

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Miloš D. Janošević

**TEHNOLOGIJA VALORIZACIJE KORISNIH
METALA IZ JARAZITNOG OTPADA**

Doktorska disertacija

BOR, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TEHNICAL FACULTY IN BOR

Miloš D. Janošević

**VALORIZATION TECHNOLOGY OF USEFUL
METALS FROM JAROSITE WASTE**

Doctoral dissertation

BOR, 2026.

Komisija za pregled i odbranu

Mentori: Prof. dr Saša Marjanović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Dr Vesna Conić, viši naučni saradnik
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Članovi komisije: Prof. dr Željko Kamberović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko metalurški fakultet

Dr Miroslav Sokić, naučni savetnik
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina
Beograd

Prof. dr Ljubiša Balanović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Datum odbrane:

Zahvalnost

Ova doktorska disertacija realizovana je u Centru za razvojne tehnologije u metalurgiji Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru a, u skladu sa aktivnostima definisanim sporazumom sa Tehnološko metalurškim fakultetom u Beogradu.

Tema za rad je proistekla iz opsežnog istraživanja koje je sprovedeno na uzorku koji je dobijen od kompanije Elixir – Zorke iz Šabca, kojima se zahvaljujem na odličnoj saradnji. Na istraživanjima koja su sprovedena radio je tim istraživača. Iz tih razloga zahvalan sam svim članovima tima posebno mentorima dr Saši Marjanoviću i dr Vesni Conić koji su svojim nesebičnim zalaganjem pomogli u izradi i realizaciji ove disertacije. Takođe sam zahvalan svojoj koleginici dipl.ing. Suzani Dragulović koja je svojim iskustvom doprinela postizanju efektnih eksperimentalnih rezultata i svim ostalim saradnicima koji su mi pružili podršku u istrajnosti u realizaciji disertacije.

Zahvaljujem se svojoj porodici, supruzi Branislavi koja je svojom promišlju i intuitivnošću znala put kojim bi trebalo ići ka cilju i ćerki Eleni koja je svojom ljubavlju činila da svaki zadatak bude lakši, jer su me bodrile i podržavale u svakom trenutku u životu, pre svega u ovom periodu kada je trebalo da donesem odluku o realizaciji jednog izuzetno velikog zadatka u pogledu izrade i odbrane doktorske disertacije. Zahvaljujem se i svojoj majci Kosani koja me je bodrila i podržavala kroz ceo period mog školovanja a posebno u završavanju doktorskih studija pri čemu je smatrala da nauka nije nešto što treba da živi svojim zasebnim životom i svojim naročitim interesima, već da nauka vredi onoliko koliko može doneti svome narodu i celom čovečanstvu, a koja nažalost nije dočekala dan njene odbrane.

Zahvaljujem se profesoru dr Željku Kamberoviću, dr Miroslavu Sokiću i profesoru dr Ljubiši Balanoviću koji su sve vreme bili uključeni u realizaciju eksperimentalnih istraživanja i koji su svojim iskustvom i znanjem usmeravali tok izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se i direktoru Instituta za rudarstvo i metalurgiju, kuće u kojoj radim, dr Miletu Bugarinu, na predlogu, podršci i realizaciji mog naučnog usavršavanja.

Bor, 2026.

Miloš Janošević, dipl. inž met

Tehnologija valorizacije korisnih metala iz jarozitnog otpada

Rezime

Jarozitni otpad koji potiče iz industrije ekstrakcije cinka, smatra se opasnim otpadom zbog prisustva toksičnih metala koje sadrži. Njegovo odlaganje širom sveta u mnogim jalovištima postalo je veliki ekološki problem. Korićenje jarozita može uštedeti rudarske resurse proizvodnjom vrednih proizvoda i smanjiti potencijalne opasnosti od odlaganja jarozita. Jarozitni Pb-Ag talog sadrži značajne količine Zn, Pb, Cu, Fe, retkih metala (In, Ga, Tl, Ge) i plemenitih metala (Ag, Au). Našu planetu već duži vremenski period pogađa veliki problem zagađenja životne sredine. Iz tih razloga neophodno je odnos prema prirodnim resursima vratiti iz domena intezivne eksploatacije u oblast razumne upotrebe, s obzirom da trendovi u svetu pa i kod nas idu u pravcu intezivne eksploatacije. Razumna eksploatacija se delom može postići značajnijim korišćenjem nastalog industrijskog otpada kao tehnogene sirovine. Veoma brz tehnološki razvoj je nametnuo izvesne probleme u pogledu ubrzane potrošnje i iscrpljivanja primarnih sirovina, visoke potrošnje energije kao i uznapredovalo zagađenje životne sredine. Ovi razlozi ukazuju da se u svetu sve veća pažnja posvećuje radu upravo na sakupljanju, pripremi i preradi sekundarnih (tehnogenih) sirovina sa ciljem dobijanja korisnih metala.

Preradom ruda cinka primenom hidrometalurškog postupka dolazi do stvaranja i nagomilavanja nus produkta takozvanog jarozita koji sadrži skoncentrisane vredne metale. Predloženo je dobijanje In i separacija od Cu, Zn, Fe, Pb i Ag. U radu je prikazan predlog novog tehnološkog postupka za tretman jarozitnog Pb-Ag taloga. Urađena su detaljna laboratorijska ispitivanja kombinovanog postupka koji uključuje prženje jarozit Pb-Ag taloga i luženje nastalog produkta. Nakon prženja uzorka Pb-Ag taloga u vremenu od 4h na temperaturi od 530⁰C i luženja nastalog produkta prženja sa vodom pri odnosu faza Č:T = 1:5 za vreme od 1h dobijena su visoka izluženja ispitivanih metala Cu, Zn, In i nisko izluženje Fe. Stepen izluženja metala Cu, Zn, In i Fe bio je 91,07%, 91,97%, 100,0% and 9,60% respektivno. Nakon prženja jarozita i luženja nastalog produkta prženja, filtriranjem je odvojen lužni rastvor od čvrstog ostatka. Lužni rastvor je dalje tretiran radi izdvajanja prisutnih metala Cu, Zn, Fe i In, a čvrsti ostatak radi izdvajanja Pb i Ag.

Lužni rastvor u kome se nalaze Cu, Zn, Fe i In tretiran je radi razdvajanja prisutnih metala. Izvršeno je taloženje Fe na pH=4 korišćenjem 1M NaOH. Talozjenje In počinje da se odvija već pri

pH=3,6 i on zajedno sa Fe prelazi u talog. U rastvoru je nakon taloženja ostalo 96% Cu i 100% Zn, dok je iz rastvora istaloženo 94% Fe i 98% In. Na taj način odvojeni su Fe i In u obliku taloga koji sadrži $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{In}(\text{OH})_3$, dok su u rastvoru prisutni bakar i cink u obliku sulfata.

Izdvajanjem gvožđa i indijuma u lužnom rastvoru kao makro komponente ostaju Cu i Zn. U cilju selektivnog izdvajanja bakra iz rastvora izvršena je cementacija pri pH=2 sa cinkom u prahu. Dobijen je cementni bakar sa sadržajem metala u njemu Cu=90,73%. Nakon cementacije bakra rastvor je filtriran i pripremljen za dobijanje ZnCO_3 . Taloženje Zn kao ZnCO_3 vršeno je do pH=8 dodavanjem 10% Na_2CO_3 . Karakterizacija dobijenog cink karbonata pokazala je da je sadržaj Zn=51%.

Talog $\text{In}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ je dalje rastvaran u razblaženoj H_2SO_4 . Izvršena je redukcija iz rastvora Fe^{3+} do Fe^{2+} sa SO_2 gasom a zatim cementacija In sa Al. Koriscenjem HCl kiseline uklonjen je Al nakon čega je dobijen sirovi In.

Tretirajem 100g uzorka Pb-Ag jarozita prženjem, luženjem i taloženjem dobija se oko 3g suvog taloga, što znači da se In koncentrisao 30 puta, što pokazuje da je In u talogu u količini od 0,9%. Glavni izvori za dobijanje indijuma u svetu su međuprodukti i otpadni produkti prerade ruda cinka, olova, kalaja a sadržaj In u njima je 0,001%.

Iz prethodnog se može izvesti zaključak da je tretirani uzorak daleko bogatiji na indijumu od uobičajenih sirovina iz kojih se eksploatiše.

Ključne reči: hidrometalurgija, jarozitni tretman, prženje, luženje, taloženje, regeneracija indijuma, bakar, cink, olovo, gvožđe.

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Ekstraktivna metalurgija

UDK number:

Abstract

Jarosite waste originating from the zinc extraction industry is considered hazardous waste due to the presence of toxic metals it contains. Its disposal worldwide in many tailings has become a major environmental problem. The use of jarosite can save mining resources by producing valuable products and reduce the potential costs of jarosite disposal. The jarosite Pb-Ag deposit contains significant amounts of Zn, Pb, Cu, Fe, rare metals (In, Ga, Tl, Ge) and precious metals (Ag, Au). Our planet has been affected by a big problem for a long time, and that is environmental protection. For these reasons, it is necessary to return the attitude towards natural resources from the domain of intensive exploitation to the area of reasonable use, considering that the trends in the world and in our country are going in the direction of intensive exploitation. Reasonable exploitation can partly be achieved by more significant use of industrial waste as technological raw material. Very fast and intensive technological development has imposed certain problems in terms of accelerated consumption and exhaustion of primary raw materials, high energy consumption as well as advanced environmental pollution. These reasons indicate that in the world more and more attention is being paid to the collection, preparation and processing of secondary (technogenic) raw materials with the aim of obtaining useful metals.

The processing of zinc ores using the hydrometallurgical process led to the creation and accumulation of a byproduct of the so-called jarosite, which contains concentrated valuable metals. It is proposed to obtain In and separate it from Cu, Zn, Fe, Pb and Ag. The paper presents a proposal for a new technological procedure for the treatment of jarosite Pb-Ag sediment. Detailed laboratory tests of the combined procedure involving roasting of jarosite Pb-Ag precipitate and leaching of the resulting product were performed. After roasting a sample of Pb-Ag precipitate for 4 hours at a temperature of 530⁰C and leaching the resulting roasting product with water at a phase ratio of S:L = 1:5 for 1 hour, high leaching of the tested metals Cu, Zn, In and low leaching of Fe were obtained. The degree of metal leaching of Cu, Zn, In and Fe was 91.07%, 91.97%, 100.0% and 9.60% respectively. After roasting the jarosite and leaching the resulting roasting product, the alkaline solution was separated from the solid residue by filtering. The alkaline solution is further treated in order to extract the metals Cu, Zn, Fe and In, and the solid residue to extract Pb and Ag.

The alkaline solution containing Cu, Zn, Fe and In was treated to separate the present metals. Fe precipitation was performed at pH=4 using 1M NaOH. Precipitation of In starts already at pH=3.6 and it passes into the precipitate together with Fe. After precipitation, 96% Cu and 100% Zn remained in the solution, while 94% Fe and 98% In were precipitated from the solution. In this

way, Fe and In were separated in the form of a precipitate containing $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{In}(\text{OH})_3$, while copper and zinc are present in the solution in the form of sulfate.

By extracting iron and indium in the alkaline solution, Cu and Zn remain as macro components. In order to selectively extract copper from the solution, cementation was carried out at $\text{pH}=2$ with zinc powder. Cement copper with a metal content of $\text{Cu}=90.73\%$ was obtained. After copper cementation, the solution was filtered and prepared to obtain ZnCO_3 . Precipitation of Zn as ZnCO_3 was carried out up to $\text{pH}=8$ by adding 10% Na_2CO_3 . The characterization of the obtained zinc carbonate showed that the Zn content is 51%.

The precipitate of $\text{In}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ was further dissolved in diluted H_2SO_4 . The reduction from the Fe^{3+} solution to Fe^{2+} with SO_2 gas was performed, followed by the cementation of In with Al. By using HCl acid, Al was removed, after which raw In was obtained.

By treating a 100g of a Pb-Ag jarosite sample through roasting, leaching and precipitation, about 3g of dry residue is obtained, indicating that In was concentrated 30 times, which shows that the residue contains 0.9% In. The main sources of indium production worldwide are intermediate and waste products from the processing of zinc, lead, and tin ores, in which the indium content is 0.001%.

From the above, it can be concluded that the treated sample is much richer in indium than the usual raw materials from which it is typically extracted.

Key words: hydrometallurgy, jarosite treatment, roasting, leaching, precipitation, indium recovery, copper, zinc, lead, iron.

Scientific field: Metallurgical engineering

Narrower scientific field: Extractive metallurgy

UDK number:

SADRŽAJ

1. UVOD	12
2. Teorijske postavke	16
2.1. Predložene tehnologije prerade jarozitnog otpada (Pregled literature)	16
2.2. Teorijske osnove procesa nastajanja jarozita	22
2.2.1 Tehnološki postupci proizvodnje cinka	22
2.2.2. Osnovni principi hidrometalurgije cinka	23
2.2.2.1. Tehnološka šema hidrometalurškog postupka	25
2.2.3. Prerada međuprodukata hidrometalurškog dobijanja cinka	26
2.2.3.1. Prerada cinkovog mulja Velcovanjem	26
2.2.3.2. Hidrometalurški postupci prerade mulja	27
3. Ciljevi istraživanja	31
4. Eksperimentalna tehnika	33
4.1. Plan eksperimenta	33
4.2. Metode i uređaji korišćeni u eksperimentima	34
4.2.1. Granulometrijska analiza i merenje distribucije veličine čestica	34
4.2.2. Mineraloška analiza jarozit Pb-Ag taloga	35
4.2.3. Analitička određivanja	36
4.2.3.1. Atomska apsorpciona spektrofotometrija	36
4.2.3.2. Optički emisioni spektrometar sa induktivno spregnutom plazmom	38
4.2.3.3. Elementarni analizator LECO CHN 628	39
4.2.3.4. Termogravimetrijska analiza	40
4.2.3.5. SEM-EDS analiza	41
5. Istraživanja, rezultati i diskusija	42
5.1. Materijali (formiranje tehnološkog uzorka jarozit Pb-Ag taloga)	42
5.1.1. Granulometrijski sastav uzorka	42
5.1.2. Mineraloška analiza uzorka	43
5.2. Hemijska karakterizacija uzorka jarosit Pb-Ag taloga	43
5.3. Eksperimentalna laboratorijska ispitivanja procesa luženja jarosit Pb-Ag taloga	44
5.3.1. Eksperimentalna laboratorijska ispitivanja procesa hloridnog luženja	45
5.3.1.1. Luženje u rastvoru natrijum hlorida	45
5.3.1.2. Hloridno luženje u rastvoru hlorovodonične kiseline uz uvođenje vazduha	47
5.3.1.3. Luženje u rastvoru azotne kiseline	47
5.3.2. Eksperimentalna laboratorijska ispitivanja procesa luženja u rastvoru sumporne kiseline sa uvođenjem vazduha	48
5.3.2.1. Luženje u sumpornoj kiselini uz uvođenje vazduha	48

5.3.2.1. Hemijska karakterizacija rastvora nakon luženja	49
5.3.2.2. Taloženje Fe iz sulfatnog lužnog rastvora	50
5.3.3. Izbor hemijskih metoda (cementacija, jonska izmena, solventna ekstrakcija) za izdvajanje Zn, Cu i retkih metala (In, Ga).....	51
5.3.3.1. Redukcija Fe^{3+} jona do Fe^{2+} jona sa $SnCl_2$	51
5.3.3.2. Redukcija Fe^{3+} jona do Fe^{2+} jona sa SO_2 gasom.....	53
5.3.3.3. Solventna ekstrakcija Cu.....	54
5.3.3.4. Solventna ekstrakcija In	54
5.3.3.4. Karakterizacija čvrstog ostatka nakon luženja (hemijska, mineraloška).....	55
5.4. Izdvajanje olova i srebra iz čvrstog ostatka.....	56
5.5. Eksperimentalna laboratorijska ispitivanja kombinovanog procesa koji uključuje sulfatizaciju jarosit Pb-Ag taloga i luženje nastalog produkta sulfatizacije	57
5.5.1. Ispitivanje parametara procesa sulfatizacije.....	57
5.5.2. Ispitivanje parametara luženja Cu, Zn, Fe, In i Ga iz sulfatizacionog produkta prženja.....	57
5.6. Izbor tehnološkog procesa prerade nestandardnog jarosit Pb-Ag taloga	62
5.6.1. Distribucija veličine zrna uzorka Jarozit Pb-Ag taloga	62
5.6.2. Mineraloški sastav uzorka Jarozit Pb-Ag taloga	63
5.6.3. SEM-EDS analiza.....	64
5.6.4. Hemijska analiza	67
5.6.5. Prženje jarozita	67
5.6.6. Prženje i luženje jarosit Pb-Ag taloga	67
5.6.8. TGA analiza jarozit Pb-Ag taloga	71
5.6.9. Luženje uzorka jarozit Pb-Ag taloga nakon procesa prženja	73
5.6. Tretman sulfatnog lužnog rastvora	73
5.6.1. Taloženje Fe i In	73
5.6.2. Tretman taloga $Fe(OH)_3$ i $In(OH)_3$ u cilju dobijanja indijuma	74
5.7.2.1. Tretman taloga uključivanjem postupka solventne ekstrakcije	74
5.7.2.2. Tretman taloga uključivanjem postupka solventne ekstrakcije uz prethodnu redukciju Fe^{3+} do Fe^{2+}	77
5.7.2.3. Tretman taloga uključivanjem postupka cementacije.....	77
5.8. Cementacija Cu iz rastvora nakon taloženja Fe i In	80
5.9. Taloženje $ZnCO_3$ iz rastvora nakon cementacije Cu	82
5.10. Tretman čvrstog ostatka nakon luženja radi dobijanja PbAg koncentrata.....	83
5.10.1. Hloridno luženje čvrstog ostatka sa NaCl	83
5.10.2. Hloridno luženje čvrstog ostatka sa $CaCl_2$	84
5.10.3. Sulfidizaciono prženje	85
5.11. Predlog tehnološke šeme prerade 100g jarosit Pb-Ag taloga	86
5.12. Hemijska karakterizacija dobijenih produkata iz navedenih procesa prerade 100g Jarosit Pb-Ag taloga.....	88
5.13. Postupak prerade čvrstog ostatka nakon prženja i luženja vodom jarozit Pb-Ag taloga.....	89

5.14. Ispitivanje ključnih parametara procesa rastvaranja izluženog prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini (uticaj koncentracije HCl, vreme procesa, odnos Č:T) kako bi se utvrdio maksimalni stepen rastvaranja prisutnih metala (Fe, Pb i Ag).....	90
5.15. Određivanje potrebne količine natrijum-hidroksida i definisanje optimalnih parametara procesa taloženja gvožđa, olova i srebra iz hloridnog rastvora	93
5.15.1. Hidroksidno taloženje metala	93
5.16. Određivanje potrebne količine sumporne kiseline i uslova procesa prevođenja metala (Fe, Pb i Ag) iz taloga u sulfata (gvožđe u rastvorni feri-sulfat, a olovo i srebro u talog olovo-sulfata i srebro-sulfata).	94
5.17. Definisanje parametara kvantitativnog taloženja feri-fosfata (taložno sredstvo, pH rastvora, temperaturai vreme trajanja procesa).....	94
5.17.1. Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka precipitacije Fe, rastvaranja precipitata u H ₂ SO ₄ , te prevođenjem feri-sulfata u feri-fosfat.....	94
5.17.2. Ispitivanje mogućnosti direktnog prevođenja feri-hlorida u feri-sulfat i taloženja olovo-sulfata i srebro-sulfata iz feri-hlorida	96
5.17.3. Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida pri različitim uslovima izvođenja eksperimenta.....	96
5.17.4. Direktno taloženje FePO ₄ iz rastvora FeCl ₃ sa 1M Na ₃ PO ₄	97
5.17.5. Direktno taloženje FePO ₄ iz rastvora FeCl ₃ sa 0,5M (NH ₄) ₃ PO ₄ pri različitim pH vrednostima....	98
5.17.6. Direktno taloženje FePO ₄ iz rastvora FeCl ₃ sa 0,5M (NH ₄) ₂ HPO ₄ pri različitim pH vrednostima.	98
5.17.7. Direktno taloženje FePO ₄ iz rastvora FeCl ₃ sa 0,5M NH ₄ H ₂ PO ₄ pri različitim pH vrednostima....	99
5.17.8. Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka precipitacije Fe, rastvaranja precipitata u H ₂ SO ₄ , i prevođenje feri-sulfata u feri-fosfat.....	99
5.18. Određivanje potrebne količine reagenasa za dobijanje feri-fosfata.....	104
5.19. Hemijska karakterizacija svih tečnih i čvrstih međuprodukata nastalih u toku procesa	104
5.20. Hemijska karakterizacija proizvoda: koncentrata olova i srebra i feri-fosfata	105
5.21. Hemijska karakterizacija taloga nastalog nakon rastvaranja u HCl radi definisanja kojoj grupi otpada pripada	106
5.22. Tehnološka šema procesa dobijanja FePO ₄ ·2H ₂ O iz prženca Jarosita, koji je prethodno izlužen u vodi	106
5.22.1. Opis tehnološkog postupka procesa dobijanja FePO ₄ iz prženca Jarosita, koji je prethodno izlužen u vodi.....	108
5.22.2. Materijalni bilans predloženog postupka.....	108
5.23. Normativ sirovina i elektroenergije za definisani postupak prerade izluženog prženca jarosita.....	109
5.24. Predlog postupaka za prečišćavanje otpadnih voda koje nastaju u predloženom procesu prerade izluženog prženca Jarosita	109
5.25. Tehnološki proces prerade 2kg nestandardnog jarosit Pb-Ag taloga.....	110
5.25.1. Prženje i luženje jarosit Pb-Ag taloga	110
5.25.2. Tretman lužnog rastvora	110
5.25.2.1. Talozenje Fe i In	110
5.25.2.2. Cementacija Cu iz rastvora nakon precipitacije Fe i In.....	111
5.25.2.3. Talozenje ZnCO ₃ iz rastvora nakon cementacije Cu	115
5.25.2.4. Karakterizacija rastvora nakon taloženja i izdvajanja ZnCO ₃	118
5.25.3. Tretman taloga uključivanjem postupka cementacije.....	118
5.26. Tretman čvrstog ostatka nakon luženja u vodi u cilju dobijanja PbAg koncentrata.....	119

5.26.1. Hloridno luženje čvrstog ostatka sa NaCl	119
5.26.2. Topljenje $PbCO_3$	122
5.26.3. Elektrolitička rafinacija Olovne anode.....	123
5.26.4. TCLP (test toksičnosti) i LP (test lužljivosti) čvrstog ostatka nakon luženja Pb i Ag	124
5.26.5. Tehnološka šema procesa prerade 1kg nestandardnog jarosit Pb-Ag taloga	125
5.26.6. Hemijska karakterizacija dobijenih produkata iz navedenih procesa prerade 1000g Jarosit Pb-Ag taloga.....	126
5.26.7. Materijalni bilans.....	128
6. ZAKLJUČAK	130
7. LITERATURA	138
8. BIOGRAFIJA.....	145
OBJAVLJENI RADOVI	147

1. UVOD

Konvencionalnom tehnologijom prženja koncentrata sfalerita i luženja nastalog prženca u sumpornoj kiselini nastaje nus produkt - jarozit. Ovakav otpad predstavlja veliki problem za životnu sredinu, pošto je njegovo odlaganje na jalovištima širom sveta postalo značajno ekološko pitanje i potencijalna opasnost. Međutim, korišćenje jarozita može doneti značajne koristi u ekonomičnom i ekološkom smislu, odnosno uštedeti rudarske resurse proizvodnjom vrednih proizvoda i smanjiti potencijalne opasnosti od odlaganja. Jarozitni-PbAg talog sadrži značajne količine metala kao što su **cink, olovo, bakar i gvožđe**, takođe retkih metala kao što su **indijum, galijum i germanijum** i plemenitih metala: **srebra i zlata**. Problem nagomilavanja industrijskog otpada koji ugrožava životnu sredinu prisutan je na našoj planeti već duže vreme. Iz tih razloga neophodno je prirodne resurse razumno upotrebljavati i intezivirati korišćenje otpada kao tehnogene sirovine. Veoma brz tehnološki razvoj je nametnuo izvesne probleme u pogledu: ubrzane potrošnje i iscrpljivljnja primarnih sirovina, visoke potrošnje energije kao i uznapredovalo zagađenje životne sredine. Ovi razlozi ukazuju da se u svetu sve veća pažnja posvećuje radu upravo na sakupljanju, pripremi i preradi sekundarnih (tehnogenih) sirovina sa ciljem dobijanja korisnih metala.

Predmet doktorske disertacije je primena novog tehnološkog postupka koji će omogućiti dobijanje korisnih metala sadržanih u jarozitnom otpadu. U literaturi su istraživani i predloženi različiti postupci za preradu jarozitnog otpada, kao što su stabilizacija za bezbedno odlaganje, hidrometalurška i pirometalurška prerada za valorizaciju vrednih metala. Stabilizacija se ne smatra pogodnom opcijom jer ne obezbeđuje recikliranje korisnih metala iz otpada, već oni ostaju neiskorišćeni, a sam proces je skup zbog upotrebe raznih stabilizatora i aditiva.

Povećana prerada rude i potražnja za metalima širom sveta dovela je do iscrpljivanja visokokvalitetnih ruda. Novi izazovi u smislu ekonomskog i održivog iskorišćenja složenih nisko sadržajnih rudnih ležišta predmet su istraživanja mnogih naučnika [1, 2]. Takođe, predmet istraživanja pored pomenutih sirovina su i materijali koji su prethodno predstavljali otpad iz različitih industrija a u današnje vreme se tretiraju kao tehnogena sirovina. Značajno mesto po svom sadržaju u jednoj takvoj sirovini, jarozit Pb-Ag talogu a, koji je predmet ovog istraživanja je indijum koji će u ovom radu imati svoje istaknuto mesto.

Autori koji rade na ovoj tematici su upoznati sa naporima proizvođača koji su posvećeni komercijalnoj proizvodnji metalnog indijuma. Zemlje kao što su Belgija, Kanada, Kina, Francuska, Japan, Rusija i SAD su najveći proizvođači indijuma, dok ostale zemlje daju manji doprinos

ukupnoj količini proizvedenog indijuma. Ponuda i potražnja proizvoda od čistog indijuma tokom poslednjih četrdeset godina bile su nestalne i podložne velikim fluktuacijama u ceni proizvoda.

Koncentrati cinka, pored cinka, u sebi sadrže i čitav niz komercijalno važnih metala od kojih je jedan indijum. Ovaj metal se ne nalazi u sopstveno mineralnom depozitu, već kao pratilac sa cinkom. Prilikom hidrometalurške proizvodnje cinka procesima prženja, luženja i elektrolitičke ekstrakcije, indijum se koncentriše u izlaznim sedimentima takozvanog jarozita kao nusproizvoda [3, 4]. Tako nusproizvod stvara novi resurs i formira rezervu [5, 6]. U Srbiji ovaj nusproizvod zauzima veliku površinu na kojoj se deponuje, a čijom preradom pored Cu, Zn, Pb, Ag, može da se proizvede i indijum što povoljno utiče na njegovu ukupnu ekonomsku vrednost, jer je cena ovih metala relativno visoka [7, 8]. Jarozit, kao novoformirani mineral, veoma je stabilan i slabo je rastvorljiv u razblaženoj kiselini [9]. Prateći metali cinka sakupljeni u jarozitu obično se dobijaju primenom Waelzovog pirometalurškog postupka. Pirometalurške metode prerade sekundarnih sirovina i otpadnog taloga proizvedenog u hidrometalurgijama cinka su veoma efikasne, međutim, one uključuju upotrebu skupih industrijskih postrojenja velikog kapaciteta, kako bi bile ekonomične. Ovi procesi oslobađaju štetne gasove koji mogu imati ozbiljan uticaj na životnu sredinu. Neki autori su u literaturi prikazali da se primenom pirometalurških procesa, kao što su Waelz i Ausmelt metode, troši znatna količina uglja da bi se obezbedila energija potrebna za postizanje visoke radne temperature (1100-1300⁰C) [10, 11]. Ove metode nisu ekonomski isplative u industriji, stoga se jarozit obično odlaže kao otpadni proizvod.

Postoji nekoliko studija koje predstavljaju različite postupke korisne za tretman sirovina bogatih jarozitom. Neki autori su primenili procese kiselinskog i baznog luženja za ekstrakciju Zn i Pb [12], dok su drugi autori uspešno razvili proces mešanja koristeći H₂SO₄, prženje, luženje vodom i na kraju luženje sa NaCl radi dobijanja Zn i Pb [13]. U Indiji i Italiji neki istraživači trenutno istražuju mogućnosti proizvodnje građevinskih i keramičkih materijala na bazi jarozita [14–17]. Ovakav način upotrebe jarozita stvara rizik od zagađenja životne sredine, a vredni elementi mogu biti izgubljeni u tom procesu. Ekstrakcija olova i srebra luženjem baznim rastvorom, a zatim taloženje sa Na₂S za dobijanje Pb–Ag koncentrata je takođe jedna od metoda koju predlažu autori [18]. Primenom Jarogain hidrometalurškog procesa pored Pb–Ag koncentrata moguće je proizvesti i neke druge metale; međutim, ovaj proces zahteva taloženje sulfida, rastvaranje u rastvoru NH₄ i vrućoj H₂SO₄, što ukazuje da rad u tako agresivnom okruženju nije bezbedan i može dovesti do zagađenja životne sredine.

Indijum je važan metal koji se široko koristi u oblastima elektronike, medicine i zdravstva, fotoelektronike i računara. On se pretežno nalazi u sfaleritu i prisutan je kao izomorfna nečistoća. Iz

tog razloga, sfalerit je najvažniji izvor indijuma, koji je vrlo važan za unapređenje nacionalne ekonomije [19].

Da bi se uspešno proizveo veoma čist oblik indijuma, kao što je onaj koji se koristi u industriji poluprovodnika, koriste se sledeći procesi rafinacije sirovog metala: hemijska rafinacija, elektrolitička rafinacija, vakuumska destilacija i zonalna rafinacija. U nastavku biće dat kratak opis mogućih metoda za rafinaciju indijuma, međutim, cilj ovog rada je moguća tehnologija dobijanja sirovog indijuma iz jarozit Pb-Ag taloga, ne i njegova rafinacija.

Sadržaj primesa u indijumu dobijenim procesima hemijskog prečišćavanja iznosi 10^{-3} - 10^{-4} % nečistoća. Hemijski postupci rafinacije indijuma uključuju:

- a) topljenje ispod sloja natrijum-hidroksida, gde se, na 320-350 °C, veći deo preostalog cinka, aluminijuma, olova i kalaja prisutnih kao nečistoće u indijumu prelaze u šljaku natrijum-hidroksida;
- b) topljenje ispod sloja amonijum-hlorida i glicerina gde se, na 160–170 °C, nečistoće sa afinitetima bližim hloru od indijuma (cink, kadmijum, gvožđe) pretvaraju u hloride;
- c) topljenje ispod sloja kalijum-jodida i glicerina, gde se indijum prečišćava od kadmijuma i talijuma, koji formiraju veoma stabilne jodide [20].

Uobičajeni procesi elektrolitičke rafinacije korišćenjem sirovih indijumovih anoda se uglavnom izvode u rastvorima slabo kiselih hlorida, koji obično sadrže 40–60 g/L In i 30–80 g/L NaCl. Kao katode mogu poslužiti listovi čistog indijuma, aluminijuma ili titanijuma, na koje se taloži indijum. Ovim procesom se može proizvesti indijum koji ne sadrži više od 10^{-4} % bilo kojih primesa [21].

Rafinacija korišćenjem amalgama se sprovodi u trodelnom elektrolizeru sa živinom bipolarnom elektrodom. Sirovi indijum na anodi prvo postaje elektrolit, a zatim formira amalgam na živinoj katodi. U središnjem prostoru amalgam se anodno razlaže, a zatim se indijum ponovo pretvara u elektrolit. Ove amalgamacije i rastvaranja se ponavljaju sve dok indijum ne bude očišćen od svih nečistoća, i dok konačno ne bude istaložen na platini. Ovim postupkom je dobijen proizvod koji sadrži 99,999% indijuma [22].

Proces vakuumske rafinacije sprovodi se na temperaturi 600–900 °C i pritisku od $1,3 \times 10^3$ Pa i uklanja sve isparljive nečistoće, kao što su cink, kadmijum i živa [23].

Proces zonalne rafinacije se obično koristi u završnoj fazi dobijanja indijuma visoke čistoće. Na ovaj način se nikl, srebro i bakar mogu skoro potpuno ukloniti, međutim, ova metoda nije pogodna za uklanjanje olova, kadmijuma i cinka [24].

2. TEORIJSKE POSTAVKE

2.1. PREDLOŽENE TEHNOLOGIJE PRERADE JAROZITNOG OTPADA (PREGLED LITERATURE)

Velikim količinama otpada koje su već odložene, svake godine pridoda se još oko 6 - 7 miliona tona jarozitnog otpada širom planete koji u sebi sadrži različite metale, a odlaganje takvog otpada zahteva primenu visokih standarda kako odlaganja tako i praćenja deponovanog otpada. [25].

Jarozit se kao otpad ne stvara samo u industriji cinka već i u drugim hidrometalurškim procesima u kojima je zastupljeno luženje ili bioluženje ruda [26]. Jarozit se može taložiti u procesu stvaranja kisele drenaže rudnika [27]. Jarozit se klasifikuje kao opasan otpad [28] sa velikom toksičnošću luženja, migracijom metala kao i biološkim opasnostima [29] i prisustvom toksičnih elemenata (As, Cd, Hg) i ima negativan uticaj na životnu sredinu.

Međutim, jarozit-PbAg mulj sadrži značajne količine baznih (Zn, Pb, Cu, Fe), kritičnih (In, Ga, Ge, Sb) i plemenitih metala (Ag, Au) koji bi se iz njega mogli izvući i kao takvi dobiti svoju vrednost.

a) Jedan od postupaka ekstrakcije primenjen sa zadovoljavajućim rezultatima je upotreba polimernih inkluzijskih membrana (PIM). Ove membrane su obično napravljene od polivinil hlorida (PVC) ili celuloznog triacetata kao baznog polimera i imaju ekstraktant imobilisan između polimernih lanaca. Ovaj postupak, koji ne koristi organske rastvarače, mogao bi biti zelena alternativa za odvajanje i oporavak vrednih metalnih jona niže koncentracije [30].

b) Jedno od istraživanja bila je ekstrakcija indijuma iz metalurških ostataka iz industrije prerade cinka Irankoh. Ovaj otpad sadrži 145 ppm indijuma. Optimalni uslovi za luženje indijuma i redukciju feri jona pri redukcionom luženju dobijeni su na temperaturi od 90⁰C u trajanju od 3h uz korišćenje sumporne kiseline koncentracije 100g/L i odgovarajućom količinom potrebnog natrijum sulfida za redukciju feri jona, koja je 1,5 puta veća od stehiometrijske količine gvožđa. Da bi se dobio koncentrovani rastvor indijuma, indijum je selektivno istaložen iz rastvora od luženja. pH rastvora za luženje je podešen na pH=6, rastvorom amonijaka na 90⁰C za selektivno taloženje indijuma, a vreme reakcije je 10 min. Dobijeni talog rastvoren je korišćenjem vrućeg rastvora sumporne kiseline, a rastvor je podvrgnut ekstrakciji i cementaciji korišćenjem cinkovog praha da bi se dobio indijum.

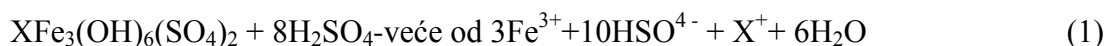
Tradicionalni proces za ekstrakciju indijuma iz In–Zn koncentrata uključuje sledeće faze. Gvožđe se uklanja jarozit-postupkom, a indijum u toku tog postupka prelazi u jarozit. Da bi se dobio indijum, ostatak jarozita se rastvara pomoću vrućeg rastvora sumporne kiseline. Po ovoj metodi, indijum se direktno ekstrahuje iz rastvora za luženje pomoću organskog reagensa D2EHPA (Shi-king i ostali., 2006). Ovaj metod nije pogodan za metalurške otpade iz prerade cinka koji sadrže niske koncentracije indijuma, jer su koncentracije indijuma niske a, koncentracije gvožđa visoke. Dakle, teško je povratiti indijum iz rastvora za luženje direktnom ekstrakcijom rastvaračem (Tomii i ostali, 1981). Zbog toga je učinjen pokušaj da se razvije novi proces za dobijanje indijuma iz otpada koji sadrže niske koncentracije indijuma. U novom procesu pokušano je prvo da se indijum obogati metodom taloženja, a zatim da se indijum iz taloga dalje dobije ekstrakcijom [31].

c) Jedno od rešenja bi moglo biti predloženi alternativni proces prevođenja jarozitnog otpada u proizvode sa dodatom vrednošću. Process koji se ovde istražuje oslanja se na hidrometalurške operacije za proizvodnju Fe-Zn legura. Poznato je da legure Fe-Zn pokazuju veću otpornost na koroziju od čistog cinka za sadržaj Zn koji se kreću u opsegu 30–90% (Jepson i ostali 1954). Posebno, premazi cink-gvožđe pokazuju visoku otpornost na koroziju i odlična mehanička svojstva (Gomez i ostali. 1999). Iako nisu zasnovane na kritičnim ili strateškim metalima, ove legure se koriste za različite primene, kao što je primena u automobilskoj industriji. Mehanizam taloženja iz mešanih soli cinka i gvožđa je opisan kao anomalan tip kodepozicije u kojoj se cink prvenstveno deponuje umesto gvožđa uprkos standardnim potencijalima parova Zn/Zn^{2+} i Fe/Fe^{2+} .

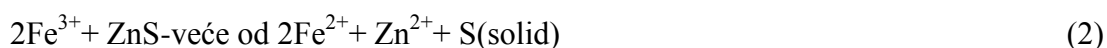
Ova strategija istraživanja je bila poželjna zbog niza različitih tipova jarozita koji se tretiraju. Konačno, hidrometalurški proces je dizajniran tako da se izbegne značajno podešavanje pH između operacija kako bi se smanjili operativni troškovi i smanjio uticaj procesa na životnu sredinu.

Razmatrani proces se sastoji od sledeća tri koraka:

(1) luženje jarozita rastvorom sumporne kiseline radi rastvaranja trovalentnog gvožđa i cinka kao Fe^{3+} i Zn^{2+} jona. Za rastvaranje čistog jarozita pri pH ispod 2, za koji hidrosulfatni joni preovlađuju u rastvorima sumporne kiseline (kao što je prikazano u specijacionoj studiji koristeći PHREEKC pomenutu u odeljku 3.1), reakcija se može napisati kao:



(2) Kiseli filtrat dobijen u koraku (1) se tretira sa datom količinom mešavine (koncentrat cinka u obliku ZnS) da se Fe^{3+} redukuje u Fe^{2+} sa sulfidom, u skladu sa reakcijom:



Ovaj korak ima dve prednosti: prvo, omogućava obogaćivanje elektrolitičke kupke cinkom; drugo, potrebna su samo dva elektrona za redukciju vrsta Fe u Fe metal u koraku galvanizacije ispod.

(3) Tečnost iz koraka (2) se koristi za galvanizaciju Fe-Zn legure. Pošto se koraci (1) i (2) izvode u kiselim uslovima, legure se proizvode pri kiselom pH. Istraživanja ovog koraka su prvenstveno bila usmerena na utvrđivanje potencijala i uskih grla u proizvodnji legure Fe-Zn, i ovo se mora smatrati samo preliminarnim radom [32].

d) Pored prethodno pomenutih istraživanja razvio se i novi pirometalurški put za dobijanje i oporavak Fe, Zn, In, Ga i S iz jarozitnog otpada na osnovu poznavanja termičke dekompozicije i odsumporavanja jarozita i značaja za naknadno dobijanje i oporavak pomenutih metala. Glavni koraci u predloženom procesu uključuju prethodno prženje jarozitnog otpada zbog dehidratacije i odsumporavanja, redukciono prženje zbog selektivne isparljivost Zn i In, i topljenje zbog proizvodnje Fe, legure koja sadrži Ga i čiste šljake. Da bi se postigao ovaj cilj, rezidualni sadržaj S u ostatku jarozita bi u principu trebalo da bude manji od 1,3%, što se obično postizalo prethodnim prženjem na visokim temperaturama iznad 1200⁰C. U ovom slučaju, više od 99% Zn i oko 85% In je isparilo redukcionim prženjem prethodno desulfurizovanog ostatka jarozita na 1200⁰C tokom 70 minuta, dok je više od 93% Fe i 90% Ga dobijeno u leguri. pri topljenju redukovanog jarozitnog ostatka na 1500⁰C u trajanju od 20 min sa binarnom baznošću šljake od 0,8. U međuvremenu, dobijena je čista šljaka za koju se predpostavlja da je bezbedna za skladištenje ili da se potencijalno koristi kao građevinski materijal [33].

e) U elektrolitičkoj proizvodnji cinka nivo gvožđa u rastvorima se kontroliše taloženjem jarozita ili getita. Ovi talozi takođe mogu povući sa sobom i neiskorišćene vredne metale (Zn, Pb, Cu, Ag) kao i elemente kao što su (As, Cd, Hg). Nakon stabilizacije, ovakvi talozi se tradicionalno odlažu na deponiju. Jedan od pirometalurških tretmana je tretman jarozitnog otpada pri kome se materijal prevodi u čistu šljaku čijom se preradom mogu dobiti korisni metali.

Pirometalurški tretman je podeljen u dva funkcionalna koraka. Prvi korak podrazumeva, da se izvrši topljenje dobjenog taloga u oksidacionoj atmosferi a, nakon topljenja se vrši redukcija oksidnog rastopa da bi se dobila inertna, čista šljaka.

U tečnoj metalnoj ili među fazi sakupljaju se vredni metali, kao što je srebro. Cilj je da se ispituju optimalni uslovi procesa za postizanje ciljnih vrednosti preostalih metala u šljaci; Pb < 0,03 tež. %, Zn < 1 tež.%. Zaključak je, da je, ograničavajući faktor u uklanjanju sumpora, olova i cinka kontakt između oksidacionog ili redukcionog gasa i rastopljenog uzorka. Prenos mase i uklanjanje

isparljivih metala su značajno poboljšani sa instalacijom koplja za uvođenje gasa. Poboljšana interakcija gas-tečnost omogućila je mogućnost optimizacije protoka gasa i obezbedila dovoljno niske krajnje koncentracije navedenih elemenata [34].

f) Jarozit je opasan otpad nastao hidrometalurškim putem proizvodnje cinka i ne može se bezbedno odložiti zbog kiselog pH i rizika od izluženja toksičnih metala. Predlažen je novi proces na laboratorijskom nivou za iskorišćavanje jarozitnog taloga, sa ciljem dobijanja livenog gvožđa i inertne šljake, korišćenjem taloga iz visokih peći kao redukcionog sredstva. Mešavine agensa za redukciju jarozita su redukovane u muflnoj peći na 1500°C tokom 15 min. Korišćena su dva redukciona sredstva: čisti grafit (kao kontrola) i šljaka iz visokih peći. Analizirane su dve koncentracije CaO (5, 15% tež. na masu jarozita) i četiri ekvivalentne koncentracije C (7.5, 15, 30, 60 tež.% na masu jarozita). Liveno gvožđe je dobijeno iz svih smeša, ali je najveći redukcioni prinos dobijen pri 15% tež. C. Šljaka dobijena iz kontrolne šarže imala je potpuno kristalnu strukturu, dok je šljaka koja se odnosi na uzorak sa visoko pećnom šljakom pokazivala početnu vitrifikovanu (brzim hlađenjem postignutu) strukturu koja može da spreči luženje opasnih elemenata. Najbolji procesni parametri za profitabilno dobijanje livenog gvožđa i staklaste šljake su 15% ekvivalentnog C, 5% CaO i šljaka iz visoke peći kao redukciono sredstvo.

Stoga se predlaže korišćenje šljake iz visokih peći za termičku redukciju jarozita u laboratorijskim uslovima sa ciljem da se definišu najbolji mogući uslovi za dobijanje gvožđa u obliku livenog gvožđa i dobijanje inertne staklaste šljake [34].

g) Jedna od obećavajućih mogućnosti za tretman otpada iz fabrika za proizvodnju cinka i čelika je Jarogain-proces [35]. Ovaj veoma složen proces generiše skoro 70% otpada u odnosu na ulazne materijale, koje treba odložiti na deponiju jalovine ili dodatno tretirati kao toksični otpad.

Različita pirometalurška postrojenja, koja rade u Kini, Južnoj Koreji, Indiji, Evropi i Australiji koristeći Ausmelt peć, Vealz peć ili Pb Smelter/ISF + fumer, predstavljaju manje-više izvodljive pravce sa industrijskom potvrdom [25,36,37]. Za sve njih, zajednički cilj je da se vredni metali, uključujući Zn, Pb, Ag, In i Cd, povrate i koriste u daljoj proizvodnji.

h) Za ArcFume proces za direktno topljenje kombinovanih ostataka (jarozit i ostatak sumpora), uprkos tome što pokazuje dobar oporavak isparljivih metala kao što su Zn, Pb, In i Ge, u pogledu Cu, Ag i retkozemnih elemenata (REE) postignuto je samo delimično iskorišćenje, [38]. Sve češćom primenom električnih peći za oporavak metala, smanjeni su negativni uticaji i potrošnja energije, a korišćenjem olova kao sakupljača metala, moguće je iskorišćenje vrednih komponenti, pa bi topljenje u električnoj peći moglo da postane održiva opcija [39]. Zastareli Vealz proces se i dalje smatra najboljom dostupnom tehnikom i tretira oko jedne trećine svih ostataka koji sadrže

cink, ali je neophodno dodati aditive kao što je MgO da bi se formirala ekološki stabilna šljaka [40]. Tokom ovog procesa distribucija vrednih komponenti je nepovoljna.

i) Takođe postoje laboratorijski pokušaji oporavka zaostalog sadržaja gvožđa iz jarozitnih taloga putem plazme sa prenosom luka (ATP). Ovakvim načinom proizvodnje na laboratorijskom nivou dobija se liveno gvožđe i staklasta inertna šljaka [41]. Dobijena šljaka je u skladu sa idejom istraživnog procesa, ali se proizvedeno belo liveno gvožđe može koristiti samo kao mali deo šarže, za dalju proizvodnju jer ima visok sadržaj S, P i Cu.

j) Nove tehnike navode hlorisanje u rotacionoj peći i metalotermni proces kao opciju koja daje dobre rezultate. Međutim, autori navode da je, pod optimalnim uslovima hlorisanja, visoka stopa isparenja Zn, Pb, Cu, In i Ag [42], ali da prisustvo visokih koncentracija hlora u otpadnim gasovima ipak deluje veoma korozivno i dovodi do čestog održavanja korozijom zahvaćene opreme. Metalotermni proces pokazuje obećavajuće rezultate kada se mešavina sekundarnog Al i Mg koristi kao redukciono sredstvo; na 1200⁰C, pri čemu veći deo Zn i Pb isparava [43].

k) Kao alternativni pirometalurški tretman, mogla bi se koristiti sulfidizacija, koja dobija sve veću pažnju kao potencijalni pristup za prevođenje metalnih oksida u sulfide, koji ima dobru flotabilnost i može se koncentrisati konvencionalnim postupkom flotacije.

Istraženi su brojni hidrometalurški, mehanohemijski i pirometalurški procesi sulfidizacije za dobijanje korisnih metala iz otpada. Ovo bi moglo biti interesantno u slučaju složenih, polimetalčnih i vatrostalnih primarnih materijala, posebno u tehnogenim sirovinama i elektronskom-otpada, pri čemu se naponi naučnika usmereni na uključivanje u već postojeće materijalne tokove.

Iz studija se može zaključiti da temperatura igra važnu ulogu u procesu sulfidizacionog prženja, posebno u formiranju i rastu kristala ZnS [44,45]. Povećanje temperature podstiče kristalizaciju i rast kristala ZnS, što je povoljno za proces flotacije, ali je rezultiralo ubrzanim isparavanjem sumpora. Dodatak 15% ugljenika doveo je do uspešno obavljene sulfidizacije jarozitnog otpada redukcionim prženjem, pri čemu je postignuta maksimalna efikasnost od 98% [46].

l) Predloženo je redukciono prženje praćeno magnetnom separacijom da bi se odvojilo gvožđe, ostavljajući nemagnetni proizvod obogaćen cinkom i olovom i pogodniji za sulfidizaciju [47]. Vang i saradnici [48,49] su istraživali dobijanje vrednih metala: olova, cinka i gvožđa, iz jarozita, koristeći separaciju magnetnim mlevenjem nakon redukcionog prženja, istovremeno fiksirajući sumpor u proizvodu prženja. Kvalitet rezultujuće magnetne frakcije bio je 90,59% Fe sa iskorišćenjem gvožđa od 50,87%. U drugom istraživanju [50] pokazano je da je proces peletiranja

pogodniji za dobijanje korisnih metala iz jarozita direktnom redukcijom. Ispitivano je razlaganje cink ferita na ZnO i Fe₃O₄ primenom smeše gasa CO i Ar kao redukcionih agenasa [51]. Magnetizacija na niskoj temperaturi (460⁰C) korišćenjem redukcionog gasa, dovela je do potpune konverzije Getita i jarozita u magnetit kroz transformaciju u čvrstom stanju [52] i iskorišćenja 93,00% magnetita magnetnom separacijom. Slično, je urađeno gasno fluidizovano magnetizaciono prženje [53], gde je većina čestica hematita i siderita uspešno prevedena u magnetit.

Kratak zaključak iz pregleda literature mogao bi se izraziti sledećom rečenicom: postojanost na povišenim temperaturama jarozit-PbAg taloga povezana je sa njegovim generičkim poreklom, složenim hemijskim sastavom i morfologijom i nemogućnošću oslobađanja vrednih komponenti bez potpune transformacije primarne matrice. Rezultati iz literature, zasnovani na čistim sistemima, nisu korisni za razumevanje pojava u realnim sistemima, posebno zbog broja nečistoća koje suštinski menjaju procesni mehanizam.

U ovoj disertaciji prezentovan je kombinovani piro-hidrometalurški postupak prženja i luženja jarozitnog otpada. U disertaciji je prikazana mogućnost razdvajanja prisutnih metala iz jarozitnog otpada i dobijanja komercijalnih proizvoda cementnog bakra, cink karbonata, olovo karbonata, sirovog indijuma i alternativno dobijanje feri-fosfata.

Element kome je data posebna pažnja pored drugih prisutnih metala u jarozit-PbAg talogu je indijum koji je selektivno izdvojen u obliku sirovog indijuma.

Veliki ekonomski značaj Indijuma je značajno povećan poslednjih godina na osnovu njegovog prepoznavanja kao strateškog elementa u razvoju novih tehnologija i čiste energije. Poslednjih nekoliko decenija potrošnja indijuma je rasla. Zbog svojih poluprovodničkih i optoelektronskih performansi, indijum se široko koristi u mnogim oblastima. Veliki deo rafinisanog indijuma se koristi za proizvodnju indijum-kalaj oksida (ITO), koji je glavna funkcionalna frakcija LCD i drugih ravnih panela, panela na dodir i elektroluminiscentnih lampi. Indijum takođe ima veoma važnu primenu u razvoju čiste energije s obzirom na njegovu važnu ulogu u proizvodnji solarnih fotonaponskih (PV) panela. Cene indijum oksida su se kretale između 300 i 800 dolara po kilogramu.

Rezerve indijuma u svetu kreću se oko 16.000 t dok je svetska ponuda indijuma u prethodnim godinama iznosila približno 1200 t, i očekuje se da će u buduće rasti. Procenjuje se da će svetske rezerve indijuma verovatno biti dovoljne da pokriju svoju potražnju nekoliko decenija, pod pretpostavkom sadašnjeg i projektovanog nivoa potrošnje.

Trenutno, oko 95% globalnog indijuma se ekstrahuje kao nusproizvod iz rafinerija cinka. Sfalerit predstavlja najvažniji mineralni izvor za minerale indijuma i sadrži samo oko 10 do 20 mg

indijuma po kg sirovine. Uzimajući u obzir prethodno rečeno, važno je istaći i druge izvore indijuma kao što su materijali koji se recikliraju i sekundarni materijali (otpad). Metodologije koje se koriste za dobijanje drugih kritičnih metala iz električne i elektronske opreme (VEEE) direktiva o otpadnoj električnoj i elektronskoj opremi, mogu se primeniti za dobijanje indijuma iz sekundarnih izvora. Međutim, razvoj tehnologije specifične za određen tip otpada je skup intenzivan i dugotrajan proces za industriju reciklaže. Dobijanje indijuma iz metalurškog otpada rude cinka predstavlja održivu alternativu zbog njegovog obogaćivanja indijumom, ali visoki troškovi postupaka i njihove niske performanse čine ih industrijski neodrživim. Međutim, s obzirom na porast cena indijuma i otpada koji sadrži indijum, kao što je jarozit, pomenute metodologije postaju obećavajuće.

Jarozit korišćen u istraživanju nije nastao prirodnim putem, već kao nusproizvod tokom proizvodnje Zn, njegova količina je bila ograničena jer je proizvodnja Zn prekinuta. Za tako ograničenu količinu sirovine, postupak ekstrakcije korišćenjem organskih ekstraktanata bio je skup, a hidrometalurški postupak koji smo koristili pokazao je dobru selektivnost i relativno visoka ikorišćenja.

Kroz ovu doktorsku disertaciju biće utvrđena hidrometalurška metoda za preradu jarozitnog Pb-Ag taloga. Ovo istraživanje će predstavljati mogućnost odvajanja metala i dobijanja komercijalnog, sirovog In. Jarozit Pb-Ag talog, dobijen u fabrici Elixir Zorka u Šapcu, Srbija, je ostatak nastao luženjem vrućom kiselinom. Proizvod se dobija tradicionalnom tehnologijom rafinacije u toku procesa dobijanje cinka, pri čemu se pored Pb–Ag taloga dobija i jarozit.

2.2. TEORIJSKE OSNOVE PROCESA NASTAJANJA JAROZITA

2.2.1 TEHNOLOŠKI POSTUPCI PROIZVODNJE CINKA

Kako bi se što bolje upoznali sa jarozit Pb-Ag talogom potrebno je u osnovnim crtama ukazati na način njegovog dobijanja odnosno gde se on generiše u procesu proizvodnje cinka.

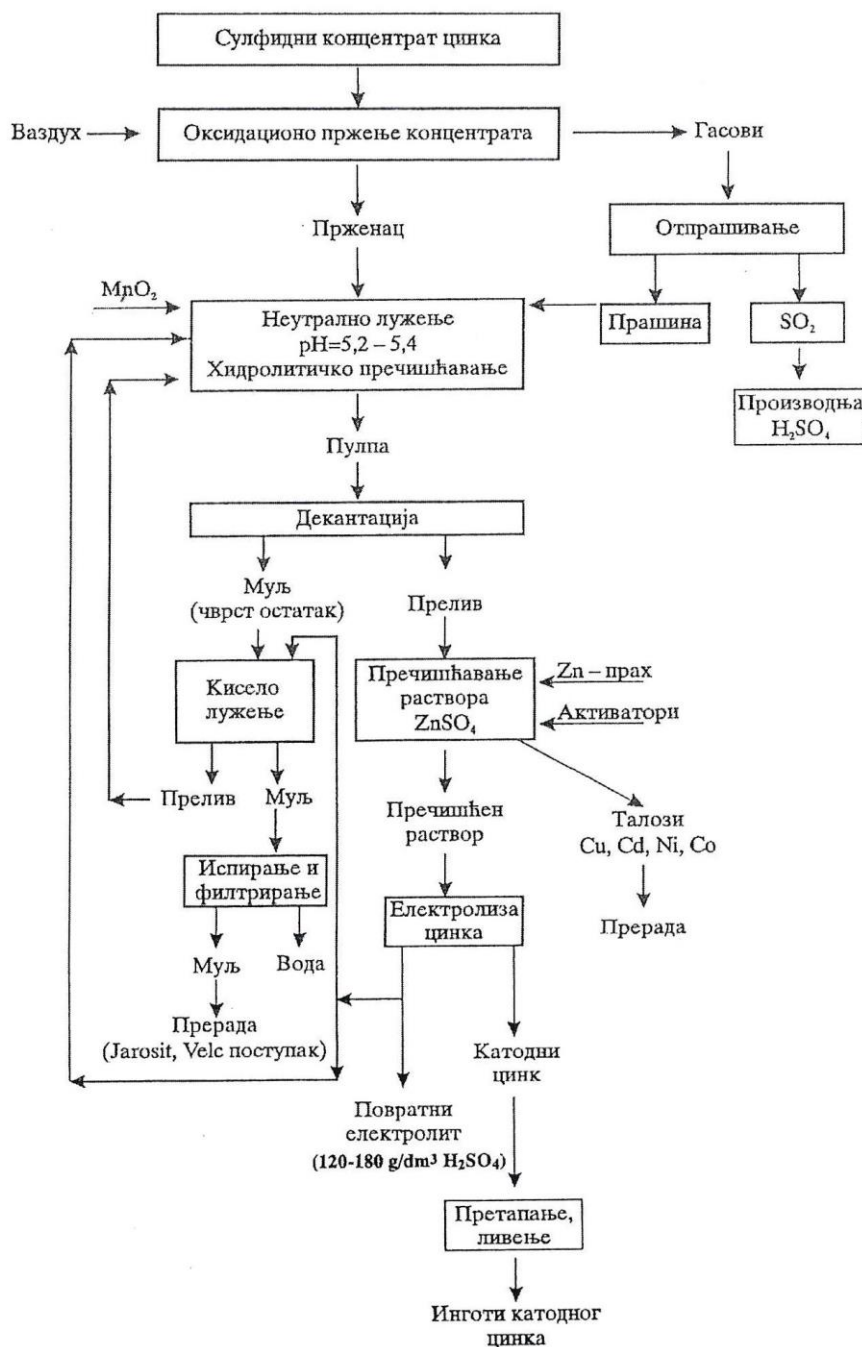
Danas su u primeni dva komercijalna postupaka proizvodnje cinka: pirometalurški postupak, koji ima više od dva veka dugu tradiciju i hidrometalurški postupak koji je razvijen u prvim decenijama XX veka. Razvoju i brzom prihvatanju hidrometalurškog procesa proizvodnje cinka pogodovalo je uspešno usavršavanje procesa flotacije cinkovih ruda i dobijanje dovoljno čistih sulfidnih koncentrata cinka koji predstavljaju vrlo fino samlevenu sirovinu sa sadržajem i do 90% frakcije sa veličinom čestica od $-0,074$ mm. Hidrometalurški postupak je omogućio niz poboljšanja: mehanizaciju i automatizaciju mnogih procesa u proizvodnji, veće iskorišćenje cinka iz sirovine, proizvodnju cinka većeg stepena čistoće, smanjenje specifičnog utroška energije po jedinici mase proizvoda, kompleksnu preradu koncentrata uz valorizovanje i drugih metala uz cink, efikasniju

zaštitu životne sredine i dr. Sve ove posebnosti hidrometalurškog procesa nisu odmah uočene i razvijene a neke od njih pre stotinu godina i nisu imale današnji značaj, ali vremenom, njihova važnost je rasla. Zahvaljujući navedenim prednostima, i posebno, u to vreme relativno jeftinoj električnoj energiji, hidrometalurški postupak je postao bitno ekonomičniji od pirometalurškog.

Naročito uspešno hidrometalurški postupak je unapređen poslednjih decenija XX veka kada je znatno povećano iskorišćenje cinka iz sirovina uz iskorišćenje i niza pratećih metala [54,55]. Zajednička za oba komercijalna postupka proizvodnje cinka je prva faza prerade koja predstavlja oksidaciono prženje koncentrata cinka radi dobijanja oksida cinka koji je pogodniji za dalju preradu. Prženjem koncentrata cinka iz sulfidnih jedinjenja, u okside prelaze i prateći metali (Cd, Cu, Pb, Fe, i dr). pri čemu nastaje prženac. Sumpor-dioksid, koji se pri tom stvara, posle prečišćavanja, troši se za proizvodnju sumporne kiseline.

2.2.2. OSNOVNI PRINCIPI HIDROMETALURGIJE CINKA

Hidrometalurški postupak proizvodnje cinka objedinjuje više faza. Posle prevođenja sulfida cinka u okside u prvoj fazi procesa, cilj naredne faze procesa je da oksidni cink, dejstvom rastvora sumporne kiseline (luženjem) prevede u rastvorljivi cink-sulfat. Tako dobijeni rastvor prečišćava se od štetnih primesa i od njega priprema elektrolit za elektrolitički proces izdavanja cinka. Druga faza postupka je najsloženiji deo hidrometalurškog procesa jer se u njemu odvija veliki broj fizičkih, hemijskih, elektrohemijskih procesa, pri čemu je od suštinskog značaja, što potpunija ekstrakcija cinka iz prženca. U ovoj fazi, u procesu se stvaraju nusproizvodi iz kojih se posebnim postupkom može dobiti indijum, a u fabrikama sa savremenijom tehnologijom, i drugi prateći metali (srebro, kobalt, nikal, antimon, bizmut, retki metali i dr.). Neki proizvođači valorizuju cink iz ovakvih nus proizvoda pirometalurški, uključujući u taj proces i druge cink-sekundare (npr. Waelz postupak). Ekonomija ukupnog procesa proizvodnje cinka najviše zavisi upravo od tehnološke koncepcije i efikasnosti odvijanja druge faze procesa.[58,59] U trećoj fazi, rastvor cink-sulfata zakišljen sumpornom kiselinom, podvrgava se elektrolizi pri čemu se na katodama taloži katodni cink, a kiseli elektrolit se vraća u drugu fazu na ponovno obogaćivanje cinkom. Sa katoda, cink se skida i pretapa, pri čemu se dobija komercijalni proizvod. Dok je prva faza procesa relativno nezavisna i može da radi sopstvenim ritmom pod uslovom da proizvodi blagovremeno dovoljne količine prženca, druga i treća faza su kontinualne i nerazdvojive zbog istovremeno usklađenog rada, a takođe i tehnoloških tokova koji se između ovih faza razmenjuju [56,57]. Na slici 2.1 prikazana je principijelna šema hidrometalurškog postupka proizvodnje cinka i formiranje jarozita kao nusprodukta,



Slika 2.1. Principijelna šema hidrometalurškog dobijanja cinka [Rajko Ž. Vračar]

Tokom jednog veka industrijskog trajanja hidrometalurški postupak proizvodnje cinka pretrpeo je značajne izmene i usavršavanja koja su išla u pravcu poboljšavanja iskorišćenja cinka, ali i metala koji prate cink u koncentratima i smanjenja specifičnog utroška električne energije po jedinici mase proizvoda [58,59]. Hidrometalurški postupak razvijao se uspešno i brzo, tako da se danas široko primenjuje i pomoću njega dobija preko 70% cinka u svetu. Brzom razvoju i širokoj primeni hidrometalurškog postupka doprinelo je uspešno usavršavanje postupka flotacije, što je omogućilo da se obogaćenjem polaznih sulfidnih ruda mogu dobiti bogati i dovoljno čisti sulfidni koncentрати cinka. Pri tome, ključ za povećavanje efikasnosti postupka je efikasnija ekstrakcija

metala iz sirovine kako postupkom flotacije tako i potpunijim rastvaranjem u sumpornoj kiselini u procesu luženja, a zatim, eliminaciji nepoželjnog ali neminovno prisutnog rastvorenog gvožđa, da bi se rastvoreni cink mogao efikasno i ekonomično elektrolitički istaložiti.

2.2.2.1. Tehnološka šema hidrometalurškog postupka

Tehnološka šema data na slici 2.1 pokazuje da se sulfidni koncentrat cinka, prvo oksidaciono prži u cilju odstranjivanja sumpora, odnosno, što potpunijeg prevođenja stabilnog ZnS u ZnO, koji je lako rastvoran u H₂SO₄. Prženjem se kao produkti stvaraju oksidni prženac i SO₂. Nakon odprašivanja u elektrofilterima gasovi se koriste za proizvodnju sumporne kiseline. Oksidni prženac i prašina iz elektrofiltera, nastala odprašivanjem gasova, potom odlaze na prvi stepen neutralnog luženja. Ono se izvodi sa viškom prženca do pH = 5,2-5,4. Istovremeno, luženje je praćeno delimičnim prečišćavanjem dobijenog rastvora i to od onih nečistoća čiji se katijoni, pri navedenoj vrednosti pH, talože do hidroksida, ili adsorbuju na njihovoj površini.

Neutralno luženje se izvodi razblaženim rastvorom H₂SO₄ u vidu povratnog elektrolita, koji sadrži približno 50 g/dm³ H₂SO₄ i 60 g/dm³ cinka, po reakciji:



Ili u jonskom obliku



Rastvor cink-sulfata iz pulpe nakon neutralnog luženja prženca odvaja se dekantacijom od čvrstog ostatka, a potom prečišćava radi uklanjanja Cu, Cd, Ni, Co i drugih nečistoća. Prečišćavanje se izvodi posebnim postupcima. Taloz (muljevi) od prečišćavanja najčešće se prerađuju i iz njih valorizuju odgovarajući metali. Prečišćeni rastvor je elektrolit koji se šalje na elektrolizu, u kojoj se cink izdvaja elektrolitičkom redukcijom na katodi dok se na anodi regeneriše H₂SO₄, a to dalje omogućava korišćenje obrađenog povratnog elektrolita za luženje prženca. Elektroliza se odvija po sledećoj zbirnoj reakciji:



Cink se zatim skida sa katode i lije u ingot, kao poluproizvod.

Čvrsti ostatak od neutralnog luženja sadrži neizlužen cink, naročito onaj koji potiče od viška oksidnog prženca. Iz tih razloga se luži povratnim elektrolitom, takozvanim kiselinsko luženje sa viškom H₂SO₄. Luženjem se rastvara potpuno sav cink koji je prisutan u obliku slobodnog ZnO,

dok cink sadržan u obliku cink-ferita ostaje neizlužen pri ovom stepenu luženja. Dobijeni rastvor kiselog luženja sa delom neiskorišćene H_2SO_4 vraća se u proces neutralnog luženja prženca. Čvrsti ostatak od kiselog luženja, mulj cinka, je međuprodukt bogat sa cink-feritima, odnosno sa cinkom a sadrži i znatne količine i drugih pratećih metala. Ovaj mulj ranije je deponovan kao otpad ili pirometalurški tretiran Wealz postupkom. U novije vreme razvijeni su i uspešno primenjeni hidrometalurški postupci za preradu ovog mulja. Ti postupci su Feritni i Jarozit postupak.

Najvažnije tri tehnologije kojim se rastvoreno gvožđe eliminiše, u zavisnosti od vrste teško rastvornih taloga u koje se u tim postupcima gvožđe prevodi, komercijano se nazivaju: jarosit, hematit i getit tehnologija. Sve tri tehnologije danas omogućuju iskorišćenje cinka iz prženca iznad 95% [60,61]. U okviru hidrometalurške proizvodnje cinka moguće su varijante eliminacije gvožđa kroz taloge jarosita, hematita ili getita, ili pirometalurškim postupcima: Waelz-postupak, odnosno, Imperial Smelting postupkom (ISP). Pirometalurški procesi primenjeni na sekundare cinka i otpadne taloge iz hidrometalurgije cinka pokazali su se veoma efikasnim, ali podrazumevaju skupa industrijska postrojenja velikog kapaciteta, da bi mogla biti ekonomična [60].

2.2.3. PRERADA MEĐUPRODUKATA HIDROMETALURŠKOG DOBIJANJA CINKA

Pod međuproduktima hidrometalurškog postupka dobijanja cinka podrazumevaju se muljevi od luženja prženca cinkovog koncentrata, koji sadrže neizluženi cink i druge korisne komponente. Njihovom preradom se obezbeđuje povećanje ekonomičnosti iskorišćenja cinka i postiže kompleksno korišćenje polimetaličnih koncentrata.

2.2.3.1. Prerada cinkovog mulja Velcovanjem

Nakon neutralnog i kiselinskog luženja prženca, ostaje čvrst ostatak, cinkov mulj, koji sadrži veliku količinu cinka koji je prisutan u obliku cink-ferita. Količina nastalog mulja zavisi od sastava polaznog koncentrata. Ovakav mulj se ranije prerađivao a, u nekim se zemljama i danas prerađuje postupkom velcovanja. Suštinu postupka velcovanja čini proces redukcionog prženja mulja i isparavanje redukcijom stvorenih metala cinka i olova.

Zahvljujući korišćenju visokog napona pare cinka moguće je pod određenim uslovima izvođenja procesa prevesti ga u stanje pare, oksidisati ga i kondenzovati van prostora prženja kao oksid, a bakar i plemenite metale zadržati u čvrstom ostatku od prženja. Može se zaključiti da ovo redukciono-destilaciono prženje omogućava razdvajanje cinka i olova od bakra i plemenitih metala i predstavlja njihovu valorizaciju na toj osnovi. Da bi se obrazovao metalni cink i preveo u stanje

pare bitan faktor je da šarža sadrži reducent, ugalj ili koks. U početnom periodu prženja odvijaju se sledeće reakcije:



Stvoreni CO i pare Zn se dalje oksidišu do CO₂ ZnO. Ove reakcije su egzotermne i njihovo odvijanje koristi se za održavanje potrebne temperature prženja. Prvom delu peći dolazi do potpunog razlaganja cink-sulfata i delimično do razlaganja cink-ferita što ima za cilj povećanje cink-sulfida i cink oksida.

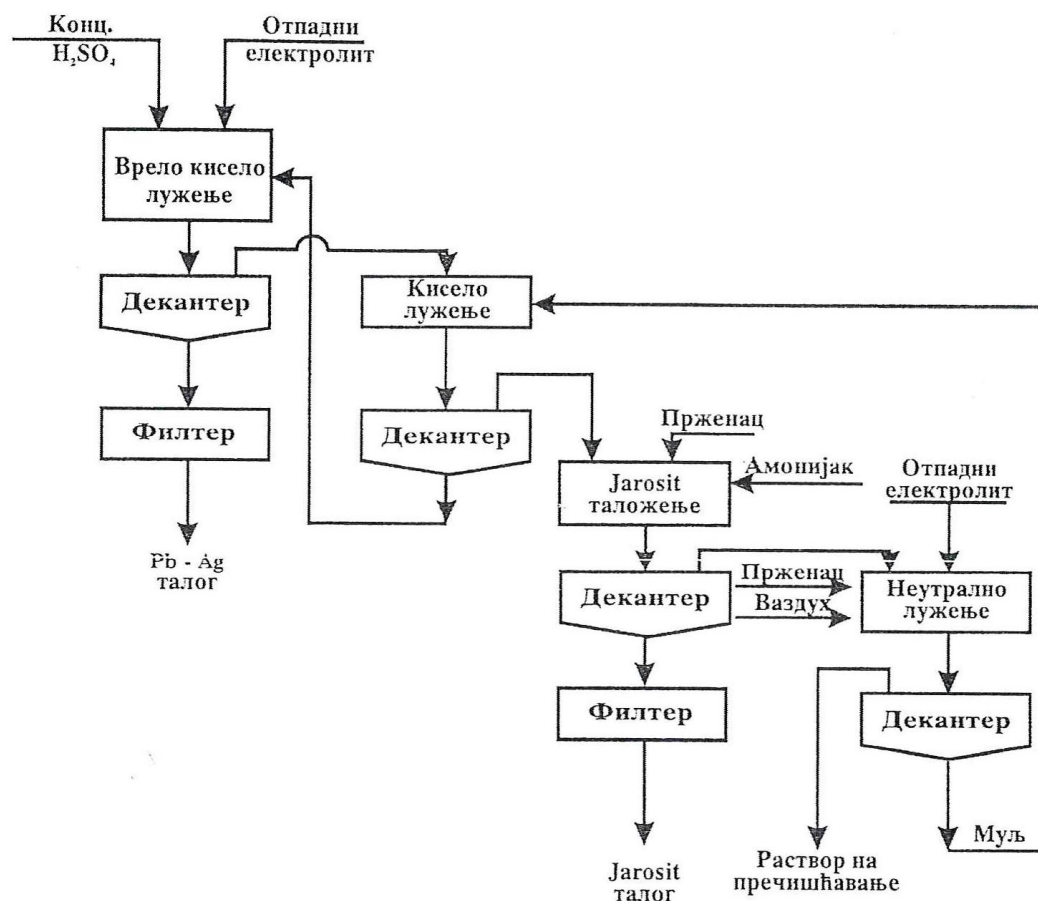
Gvožđe prisutno u cinkovom mulju je u obliku cink-ferita, magnetita i hematita. Iz ovih oksidnih jedinjenja ono se u drugom delu peći redukuje do metalnog oblika te iz tih razloga njegov sadržaj u šarži raste. Stvoreno gvožđe reaguje sa cink-sulfidom, cink-oksidom i cink-silikatom što dovodi do stvaranja metalnog cinka i njegovog isparavanja. Pri optimalnim uslovima izvođenja procesa zaostali sadržaj cinka u ostatku od prženja iznosi 0,1-1,0%.

2.2.3.2. Hidrometalurški postupci prerade mulja

Za razliku od pirometalurškog postupka prerade cinkovog mulja velcovanjem, danas se sve više primenjuju hidrometalurški postupci njegove prerade. Hidrometalurški postupci se zasnivaju na razlaganju cink-ferita koncentrovanim rastvorom H₂SO₄, primenom povišenih temperatura luženja, pri čemu se cink i gvožđe prevode u rastvorne sulfate i na naknadnom izdvajanju gvožđa iz rastvora u vidu teško rastvornih jedinjenja, koja se lako odvajaju od rastvora. Suština hidrometalurških postupaka je da se gvožđe iz rastvora posle luženja taloži, ne do hidroksida, koji se teško filtrira, nego do nerastvornih jedinjenja, koja imaju kristalnu strukturu i koja se zbog toga lako talože i mogu biti odvojena od rastvora bez teškoća. Takva jedinjenja su jarozit, getit i hematit, po kojima su odgovarajući postupci i dobili naziv.

2.2.3.2.1. Jarozitni postupak

Uprošćena tehnološka šema sa osnovnim fazama Jarozitnog postupka data je na slici 2.2. Sa ove šeme može se videti da se cinkov mulj, dobijen dvostepenim prvo, neutralnim luženjem prženca, a potom, kiselim luženjem čvrstog ostatka od neutralnog luženja, tretira takozvanim vrelinim kiselinskim luženjem.



Slika 2.2. Principijelna šema Jarozit postupka [Rajko Ž. Vračar]

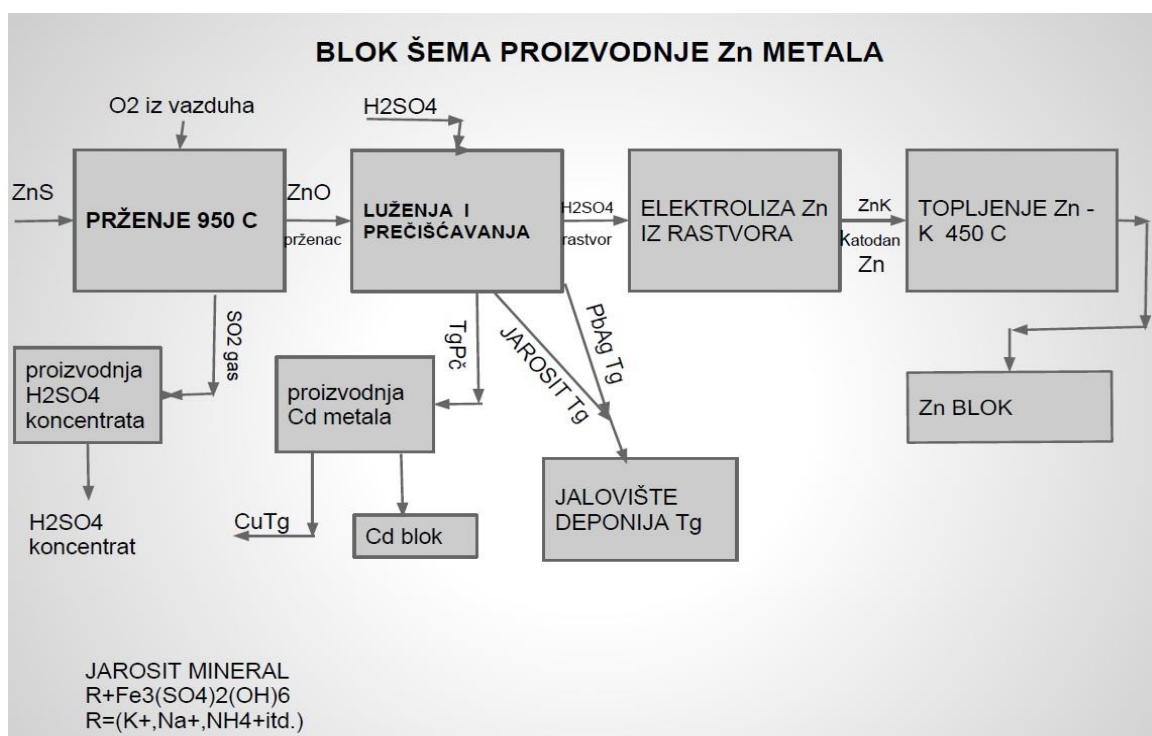
Kiselinsko luženje na povišenoj temperaturi se izvodi pri agresivnim uslovima, neophodnim za razlaganje cink-ferita i za prevođenje cinka i gvožđa u sulfatni rastvor. Uslovi luženja koji moraju biti obezbeđeni su koncentracija H_2SO_4 od 150-200 g/dm³, temperatura 90-95⁰C i vreme 4-6 časova.

Rastvor pole kiselinskog luženja na povišenoj temperaturi, koji sadrži cink, kadmijum, bakar i druge primese rastvorene u sumpornoj kiselini i 40-60 g/dm³ zaostale neutošene sumporne kiseline se, prvo, odvaja od čvrstog ostatka, a potom šalje na kiselinsko luženje mulja od neutralnog luženja prženca, radi neutralizacije H_2SO_4 viškom prženca iz mulja. Čvrsti ostatak nakon kiselinskog luženja na povišenoj temperaturi je Pb-Ag mulj. Pored olova u obliku sulfata i srebra, ovaj mulj sadrži SiO_2 i deo oksida gvožđa. Da bi se dobilo srebro i olovo ovaj mulj se posebno prerađuje, odlaze ili šalje u topionicu olova.

Rastvor nastao nakon kiselinskog luženja na povišenoj temperaturi i odvojen od Pb-Ag mulja odlazi na prečišćavanje od gvožđa. Prečišćavanje se izvodi na temperaturi od 85-95⁰C, dodavanjem rastvoru amonijaka, potaše ili sode i prženca kojim se neutrališe sumporna kiselina do pH=1-1,5. Istovremeno se prisutno dvovalentno železo oksidiše do trovalentnog, korišćenjem

vazduha obogaćenog kiseonikom ili korišćenjem MnO_2 . U navedenim uslovima, trovalentno gvožđe se taloži u obliku nerastvornog, kristalnog jarozitnog jedinjenja tipa $\text{MSO}_4 \times \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, gde M može biti NH_4^+ , Na^+ ili K^+ . U proizvodnji se kao reagens za taloženje najčešće koristi amonijak.

Nakon taloženja jarozitni talog se lako odvaja od rastvora, pere i deponuje, a rastvor sa izluženim cinkom se šalje na neutralno luženje cinkovog prženca. Korišćenjem Jarozitnog postupka za preradu cinkovog mulja od neutralnog luženja prženca, omogućeno je ukupno povećanje iskorišćenja cinka od najmanje 95% i prevođenje olova i srebra u Pb-Ag mulj od 94-97%.



Slika 2.3. Blok šema proizvodnje Zn metala

Jarozitni talog nastao na ovaj način se deponuje na jalovište. Sa blok šeme procesa proizvodnje cinka može se videti mesto nastanka jarozitnog taloga i Pb-Ag taloga i njegovo odlaganje na deponiju.

Ova dva taloga nastala na opisan način su predmet istraživanja ove doktorske disertacije.

Hidrometalurgija se bavi ekstrakcijom metala iz ruda, koncentrata i otpadnih produkata različitih procesa uz pomoć vodenih rastvora hemijskih reagenasa i naknadnim dobijanjem metala iz tih rastvora. Osnovne operacije koje hidrometalurgija primenjuje, a odnose se i na tretman sirovine koja je ispitivana u ovoj disertaciji su:

- mehanička obrade otpadnog produkta iz procesa metalurgije cinka (drobljenje, mlevenje, klasifikacija, sušenje),
- promena hemijskog sastava otpadnog produkta (prženje, kalcinacija, razlaganje hemijskom reagensima,
- luženje,
- uklanjanje vode i pranje
- bistrenje rastvora i odstranjivanje štetnih primesa,
- taloženje metala ili njihovih jedinjenja iz rastvora,
- prerada nastalih taloga.

Svi ovi procesi deo su eksperimentalnog istraživanja mogućnosti prerade jarozitnog - PbAg taloga kao otpadne sirovine.

3. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Ciljevi istraživanja na kojima bazira ova doktorska disertacija uključuje eksperimentalna ispitivanja sprovedena na uzorku jarozit Pb-Ag taloga prženja istog pod različitim uslovima i temperaturama, luženja i selektivnog razdvajanja pod različitim uslovima i primenjenim parametrima procesa.

Ciljevi kojima se teži u ovom istraživanju su sledeći:

1. Fizičko-hemijska karakterizacija uzorka jarozita Pb-Ag taloga, koja obuhvata usitnjavanje čvrstog uzoraka, granulometrijsku analizu, mineralošku analizu, SEM-EDS analizu i hemijsku karakterizaciju uzorka i karakterizaciju dobijenih proizvoda.
2. Izvršena su eksperimentalna ispitivanja procesa luženja jarozit Pb-Ag taloga. Luženje jarozita je izvršeno u cilju ekstrakcije Cu, Zn, Pb, Ag i In. Primenjene su četiri vrste luženja. Hloridno luženje korišćenjem rastvora NaCl, hloridno luženje korišćenjem rastvora HCl, luženje u rastvoru azotne kiseline i luženje u rastvoru sumporne kiseline.
3. Izvršena je termogravimetrijska analiza jarozit Pb-Ag taloga, kojom je utvrđen gubitak mase uzorka zagrevanjem do temperature od 700°C i mehanizam termalne dekompozicije i disocijacije jarozita.
4. Izvršena su eksperimentalna istraživanja kombinovanog procesa koji uključuje sulfatizaciono prženje jarozit Pb-Ag taloga i luženje nastalog produkta sulfatizacije.
 - Ispitani su parametri procesa sulfatizacije sa i bez dodatka koncentrovane sumporne kiseline.
 - Takođe su ispitivani parametri luženja Cu, Zn, Fe i In iz sulfatizacionog produkta prženca.
5. Izvršen je izbor tehnološkog procesa prerade jarozit Pb-Ag taloga.
 - Prženje i luženje jarozit Pb-Ag taloga,
 - Tretman lužnog rastvora. U okviru tretmana lužnog rastvora izvršeno je taloženje Fe i In, cementacija Cu iz rastvora nakon taloženja Fe i In, taloženje ZnCO_3 iz rastvora

nakon cementacije Cu, tretman taloga $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{In}(\text{OH})_3$ radi dobijanja sirovog indijuma,

- Tretman čvrstog ostatka nakon luženja radi dobijanja PbCO_3 i mogućnost dobijanja čistog olova.
6. Izvršen je test toksičnosti – TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) i test lužljivosti – LP (leaching procedure) čvrstih ostataka nastalih u toku valorizacije pomenutih metala iz jarozit Pb-Ag taloga radi njihovog bezbednog deponovanja.
 7. Urađena je hemijska karakterizacija dobijenih produkata iz navedenih procesa prerade jarozit Pb-Ag taloga.
 8. Urađen je materijalni bilans
 9. Izvršeno je ispitivanje u cilju definisanja optimalnih tehnoloških parametara postupka tretmana čvrstog ostatka nakon luženja prženca jarozita sa ciljem izdvajanja gvožđa i njegove valorizacije do proizvoda feri-fosfata, uz istovremeno dobijanje koncentrata olova i srebra, kao alternativnog postupka, postupku dobijanja olovo-karbonata i čistog olova iz čvrstog ostatka nakon luženja prženca jarozita.

4. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

U eksperimentalnoj tehnici date su metode kojima su izvršena potrebna merenja radi karakterizacije uzoraka i opisan je način izvođenja eksperimenata korišćenjem tih metoda. Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

4.1. PLAN EKSPERIMENTA

Eksperimenti su izvedeni prema sledećem planu istraživanja:

- Priprema uzorka jarozit Pb-Ag taloga
Jarozit Pb-Ag talog je osušen. Uzorak je samleven radi deaglomeracije. Izvršena je mineraloška, hemijska i fizička karakterizacija
Na reprezentativnom uzorku urađena je XRD analiza, hemijska analiza a od fizičkih karakteristika urađena je nasipna masa, vlaga i krupnoća čestica odnosno određen je granulometrijski sastav uzorka.
- Urađena je SEM-EDS analiza polaznog uzorka jarozit Pb-Ag taloga kao i svih dobijenih proizvoda po predloženoj tehnološkoj šemi.
- Izvršeni su eksperimentalna laboratorijska ispitivanja procesa luženja jarozit Pb-Ag taloga
 - Luženje u rastvoru natrijum-hlorida
 - Hloridno luženje u rastvoru hlorovodonične kiseline uz uvođenje vazduha
 - Luženje u rastvoru azotne kiseline
 - Luženje u sumpornoj kiselini uz uvođenje vazduha
- Urađeni su tretmani dobijenih rastvora nakon luženja odnosno izvršen je izbor metoda za izdvajanje Zn, Cu i In.
- Izvršena su eksperimentalna laboratorijska ispitivanja kombinovanog procesa koji uključuje sulfatizaciju jarozit Pb-Ag taloga i luženje nastalog produkta sulfatizacije.
- Termička dekompozicija - prženje jarozit Pb-Ag taloga, TGA analiza prženca, XRD analize prženaca i drugih taloga nastalih u pojedinim fazama eksperimenata.
U eksperimentima je korišćena cevasta Heraeus peć za prženje, XRD analiza urađena je na Rigaku MiniFlex 600 instrumentu a TGA analiza urađena je na LECO TGA701 instrumentu.
- Izvršeno je luženje vodom uz primenu odgovarajućih parametara

- Urađen je tretman lužnog rastvora
 - Taloženje Fe i In
 - Cementacija Cu iz rastvora nakon taloženja Fe i In
 - Taloženje $ZnCO_3$ iz rastvora nakon cementacije Cu
- Karakterizacija rastvora nakon taloženja i izdvajanja dobijenih proizvoda.
- Tretman taloga $Fe(OH)_3$ i $In(OH)_3$ radi dobijanj indijuma.
- Tretman čvrstog ostatka, dobijen nakon luženja u vodi, izveden je luženjem sa NaCl u cilju dobijanja rastvora $NaPbCl_3$ i $NaAgCl_2$ i prevođenja Pb i Ag u $PbCO_3$ koncentrat korišćenjem Na_2CO_3 .
- Izvršen je tretman čvrstog ostatka dobijenog nakon luženja u vodi a, izveden je u cilju dobijanja feri-fosfata i koncentrata Pb i Ag, primenom postupaka hloridnog luženja sa HCl,
- Karakterizacija svih produkata nastalih po predloženoj tehnološkoj šemi
Izvršena je hemijska, mineraloška i SEM-EDS analiza svih nastalih produkata.

4.2. METODE I UREĐAJI KORIŠĆENI U EKSPERIMENTIMA

4.2.1. Granulometrijska analiza

Jarozit Pb-Ag talog je samleven u laboratoriji Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru na Siebtechnik vibracionom prstenastom mlinu, slika 4.1.



Slika 4.1 Siebtechnik vibracioni prstenasti mlin

Nakon mlevenja izvršeno je merenje distribucije veličine čestica uzorka jarozit Pb-Ag taloga ali i ostalih dobijenih taloga odnosno proizvoda što je izvedeno pomoću optičkog laserskog analizatora veličine čestica (MASTERSIZER 2000, Hidro2000MU) proizvedenog u Ujedinjenom Kraljevstvu, koji može da odredi veličinu zrna u rasponu od 20 nanometara do 100 mikrona. Instrument je prikazan na slici 4.7



Slika 4.7. MASTERSIZER 2000, Hidro2000MU

4.2.2. Mineraloška analiza jarozit Pb-Ag taloga

Mineraloška, rendgensko difrakciona analiza (XRD) uzorka jarozit Pb-Ag taloga ali i ostalih dobijenih taloga odnosno proizvoda izvedena je na instrumentu Rigaku MiniFlex 600 proizvedenom u Japanu sa brzim detektorom D/teX Ultra 250 i rendgenskom cevi sa bakarnom anodom. Uslovi snimanja su sledeći: opseg ugla: 3° – 90° , korak: $0,02^{\circ}$ i brzina snimanja: $10^{\circ}/\text{min}$. Napon rendgenske cevi je 40 kV, a struja 15 mA. Identifikacija minerala je izvršena korišćenjem softvera PDKSL 2 Version 2.4.2.0, a difraktogrami koji su dobijeni upoređeni su sa podacima dobijenim iz ICDD baze podataka (PDF-2 Release 2015 RDB). Granica detekcije za XRD analizu je približno 1%. Instrument je prikazan na slici 4.2.



Slika 4.2 Instrumentu Rigaku MiniFlex 600 za određivanje rendgensko difrakcione analize (XRD) uzoraka

4.2.3. Analitička određivanja

4.2.3.1. Atomska apsorpciona spektrofotometrija

Atomska apsorpciona spektrofotometrija predstavlja instrumentalnu metodu analize koja nepoznatu koncentraciju analita određuje na osnovu merenja apsorpcije monohromatskog zračenja određene talasne dužine od strane slobodnih atoma analiziranog elementa.

Cink, bakar i gvožđe prisutni u rastvoru mereni su apsorpcionom spektrometrijom, a vršena su na atomskom apsorpcionom spektrofotometru (Perkin-Elmer 403) prikazanom na slici 4.3., u Institutu za Rudarstvo i Metalurgiju u Boru. Koncentracija fero i feri-jona je određena volumetrijskom titracijom permanganatom.

Rastvor ispitivanog elementa uvodi se u visokotemperaturni plamen (mešavina vazduh-acetilen) u vidu finih kapljica (aerosola) u koji se prevodi pomoću pneumatskog raspršivača. Visoka toplota plamena dovodi do pobuđivanja elektrona u atomima analita, pri čemu elektroni prelaze na viši energetski nivo. Ovi atomi apsorbuju fotone karakteristične talasne dužine, koje proizvodi lampa sa šupljom katodom, izrađena od elementa koji se analizira. Apsorpcijom fotona, pobuđeni

atomi analita vraćaju se u svoje osnovno stanje, pri čemu dolazi do smanjenja intenziteta svetlosti na karakterističnoj talasnoj dužini. Intenzitet svetlosti pre i posle prolaska kroz analizirani uzorak meri se detektorom, a razlika u intenzitetu apsorpcije direktno je proporcionalna koncentraciji analiziranog elementa.

Za određivanje tačne koncentracije analita instrument se kalibriše standardnim rastvorima koji sadrže poznate koncentracije elementa koji se analizira. Merenjem apsorbanca elementa, određuje se koncentracija analita .

Na atomskom apsorpcionom spektrofotometru PerkinElmer određene su koncentracije sledećih metala: Zn, Fe, Na, Pb, Cu, Ca, i Ag.

Parametri snimanja za navedene elemente su sledeći:

Zn ($\lambda=213.86\text{nm}$, slit=0.7nm, lamp type C-HCL, current = 15mA)

Cu ($\lambda=324.75\text{nm}$, slit=0.7nm, lamp type C-HCL, current = 15mA)

Pb ($\lambda=283.31\text{nm}$, slit=0.7nm, lamp type C-HCL, current = 10mA)

Fe ($\lambda=248.33\text{nm}$, slit=0.2nm, lamp type C-HCL, current = 30mA)

Ag ($\lambda=328.07\text{nm}$, slit=0.7nm, lamp type C-HCL, current = 10mA)

Ca ($\lambda=422.67\text{nm}$, slit=0.7nm, lamp type C-HCL, current = 10mA)



Slika 4.3. Atomski apsorpcioni spektrofotometar (Perkin-Elmer 403)

4.2.3.2. Optički emisioni spektrometar sa induktivno spregnutom plazmom

Koncentracija indijuma u rastvoru određena je korišćenjem optičkog emisionog spektrometra sa induktivno spregnutom plazmom (ICPOES; Spectro Ciros model) proizveden u Nemačkoj. Instrument je prikazan na slici 4.4

Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom je analitička tehnika koja se primenjuje u cilju određivanja elementnog sastava različitih uzoraka. Prednost ICP-OES tehnike u odnosu na AAS tehniku je mogućnost multielementne analize.

Princip rada ICP-OES tehnike zasniva se na izlaganju uzorka izuzetno visokoj temperaturi plazme (~10.000K) pri čemu dolazi do desolvatacije, a zatim do atomizacije i jonizacije atoma analiziranog uzorka. Dovođenjem dovoljne količine energije dolazi do pobuđivanja elektrona i oni prelaze na viši energetski nivo. Pri povratku na osnovi energetski nivo, elektroni emituju fotone karakterističnih talasnih dužina, koje su specifične za svaki element i na taj način se identifikuje određeni element. Intenzitet emitovane svetlosti proporcionalan je koncentraciji elementa, čime se vrši kvantitativno određivanje elemenata u uzorcima.

Plazma, kao izvor pobuđivanja, generiše se korišćenjem argona. U cilju dobijanja plazme, primenjuje se radiofrekventni signal koji uzrokuje jonizaciju gasa, nastajanje elektrona i jona u samom matriksu plazme, njihovo zagrevanje i dodatno ubrzavanje. Interakcije između plazme i molekula uzorka su od presudne važnosti za uspešnost analize, pa je sama priprema uzoraka izuzetno značajna. Zato se svaki uzorak prevodi u odgovarajući rastvor, a zatim pomoću raspršivača (nebulajzera) prevodi u aerosol.

Nakon uspešnog prevođenja u aerosol, interakcije između plazme visoke energije i uzoraka rezultuju degradacijom uzoraka na sastavne elemente, od kojih svaki poseduje karakterističan optički signal koji se može detektovati spektroskopski. Međutim, iako svaki pojedinačni element apsorbuje, a potom i emituje zračenje karakteristične talasne dužine, može se dogoditi da se signali većeg broja elementa preklapaju, što predstavlja izazov u tumačenju dobijenih rezultata. Svetlost iz spektra koji emituje izvor plazme, pada na difrakcioni element – ešelnu rešetku sa velikim brojem ureza, dok se u nekim spektrometrima kao pomoćni difrakcioni elementi nalaze difrakcione rešetke ili prizme. Odabir adekvatnog načina posmatranja plazme - aksijalni ili radijalni, od velikog je značaja i dodatno utiče na tačnost analize. Aksijalna plazma pruža mogućnost za niže granice detekcije, dok je kod radijalnog načina posmatranja manja osetljivost. Nakon razdvajanja

analitičkih linija od interesa, za obradu spektralnih informacija i određivanje konačnog sastava uzorka, neophodni su detektori – najčešće fotomultiplikatori ili, u novije vreme, uređaji sa kuplovanim naelektrisanjem, CCD detektori (eng. Charge coupled device – CCD).



Slika 4.4. Optički emisioni spektrometar sa induktivno spregnutom plazmom

4.2.3.3. Elementarni analizator LECO CHN 628

Elementarni analizator LECO CHN 628, proizveden u SAD, korišćen je za određivanje prisustva N_2 , C i H_2 u uzorku jarožit Pb-Ag taloga. Instrument koristi tehniku sagorevanja i daje rezultat u roku od 4,5 minuta za sve elemente koji se određuju. Instrument ima i prilagođeni softver za kontrolu rada sistema i upravljanje podacima. Instrument je prikazan na slici 4.5.

Prethodno izmereni i inkapsulirani uzorak postavlja se u sampler instrumenta odakle se dalje transportuje do komore za čišćenje koja se nalazi direktno iznad peći instrumenta, eliminišući atmosferske gasove iz procesa prenosa. Uzorak se zatim unosi u primarnu peć koja sadrži samo čisti kiseonik, što rezultira brzim i potpunim sagorevanjem (oksidacijom) uzorka. Ugljenik, vodonik i azot prisutni u uzorku oksiduju do ugljen-doksida (CO_2), vode (H_2O) i oksida azota (NO_x), a zatim ih noseći gas odvodi kroz sekundarnu peć za dalju oksidaciju i uklanjanje čestica. Kombinovani gasovi se zatim sakupljaju u posudu poznatu kao balast za ekvibraciju. Homogenizovani gasovi iz balasta se provlače kroz alikvotnu petlju gde zatim prolazi noseći gas. Za detekciju H_2O i CO_2 koriste se odvojene optimizovane nedisperzivne infracrvene (NDIR) ćelije koje obezbeđuju brzu analizu. Oksidi azota (NO_x) propuštaju se kroz redukcionu cev napunjenu bakrom, pri čemu dolazi do redukcije do N_2 i uklanjanja kiseonika zaostalog iz procesa sagorevanja. Alikvotni gas tada

prolazi kroz hemikalije Lecosorb i anhidron, za uklanjanje CO₂ i vode, i dolazi do TC (Thermal Conductivity) detektora, koji služi za detekciju N₂.

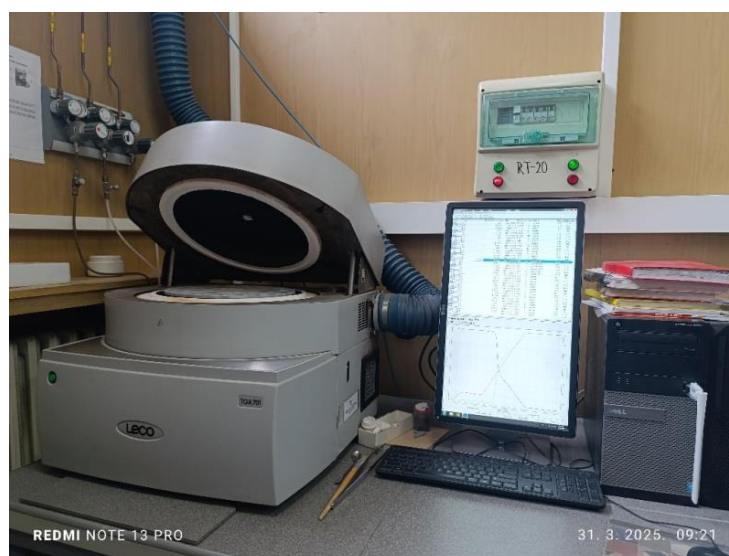
Konačni rezultati se obično izražavaju u procentima ili ppm-ima, ali se mogu prikazati i u drugim jedinicama.



Slika 4.5. Elementarni analizator LECO CHN 628

4.2.3.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza je izvršena pomoću instrumenta SDT K600 V20.9 Build 20 (Milford, MA, SAD), sa temperaturom u rasponu od 25 do 700 °C. TGA analiza je izvedena u struji azota sa brzinom protoka od 100 mL/min i vrednošću zagrevanja od 10 °C/min korišćenjem keramičke posude. Instrument je prikazan na slici 4.6.



Slika 4.6. Instrument za TG analizu SDT K600 V20.9 Build 20

4.2.3.5. SEM-EDS analiza

Za analizu uzoraka korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (JSM IT 300 LV (JEOL, Japan)) koji može da funkcioniše u uslovima niskog i visokog vakuuma, postižući visoke rezolucije slike sa uvećanjima do $300.000\times$ korišćenjem volframove niti kao izvor elektrona (katoda). Mikroskop je opremljen sa detektorom sekundarnih elektrona (SED) i povratno rasejanih elektrona (BED), i sa savremenim spektrometrom za disperziju energije (EDS). Instrument za SEM-EDS analizu prikazan je na slici 4.8

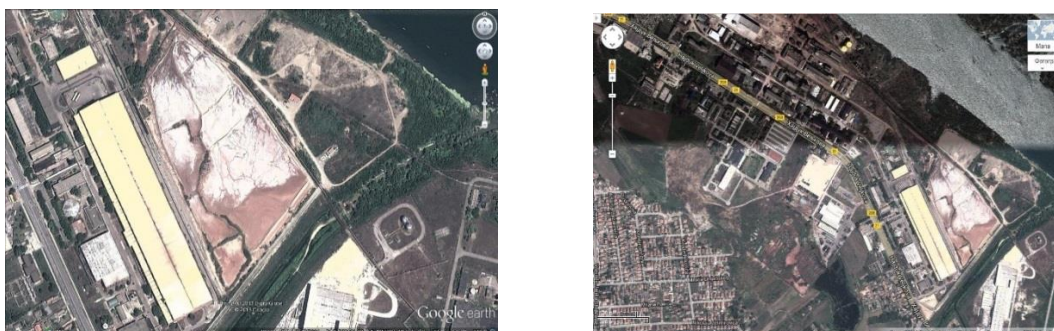


Slika 4.8. Instrument za SEM-EDS analizu JSM IT 300 LV

5. ISTRAŽIVANJA, REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. MATERIJALI (FORMIRANJE TEHNOLOŠKOG UZORKA JAROZIT Pb-Ag TALOGA)

Jarozit Pb-Ag mulj nastao iz primarne proizvodnje cinka u Srbiji deponovan je u otvorenim jalovištima u industrijskoj zoni. Jalovina ima površinu od oko 60.000 m², a jarozitni Pb-Ag talog je odlagan na ovoj lokaciji više od 50 godina. U jalovini su izbušene 354 rupe ukupne dubine od oko 2000m iz kojih je prikupljeno 3294 uzorka, koji su homogenizovani i iz kojih je formiran reprezentativni uzorak. Uzorak je osušen na 105⁰C i čuva se u polietilenskim kontejnerima. Osušeni jarozit Pb-Ag talog je samleven radi deaglomeracije a sam proces mlevenja trajao je 1h. Zapreminska gustina finalnog uzorka (nakon sušenja i mlevenja) iznosi 0,77 g/cm³. Na ovaj način pripremljeni, uzorci su prosejani do -100 μm za karakterizaciju i eksperimente.



Slika 5.1. Jalovište na koje je deponovan jarozit Pb-Ag talog u Elixir Zorka Šabac pogonu za proizvodnju cinka

5.1.1. Granulometrijski sastav uzorka

Uzorak je samleven na veličinu zrna 98,50% -20μm. Granulo sastav dat je u Tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Granulometrijski sastav materijala iz „Elixira“ (12.08.2019.)

Klasa krupnoće d(mm)	Maseno učešće m%	Kumulativno učešće po plusu R%	Kumulativno učešće po minusu D%
-0,150+0,106	0,50	0,50	100
-0,106+0,075	0,25	0,75	99,50
-0,075+0,053	0,30	1,05	99,25
-0,053+0,038	0,30	1,35	98,95
-0,038+0,020	0,15	1,50	98,65
-0,020+0,000	98,50	100	98,50

Iz tabele se može videti da je klasa krupnoće -0,020+0,000 mm najzastupljenija u analiziranom uzorku i da je njeno maseno učešće najveće a iznosi 98,5%.

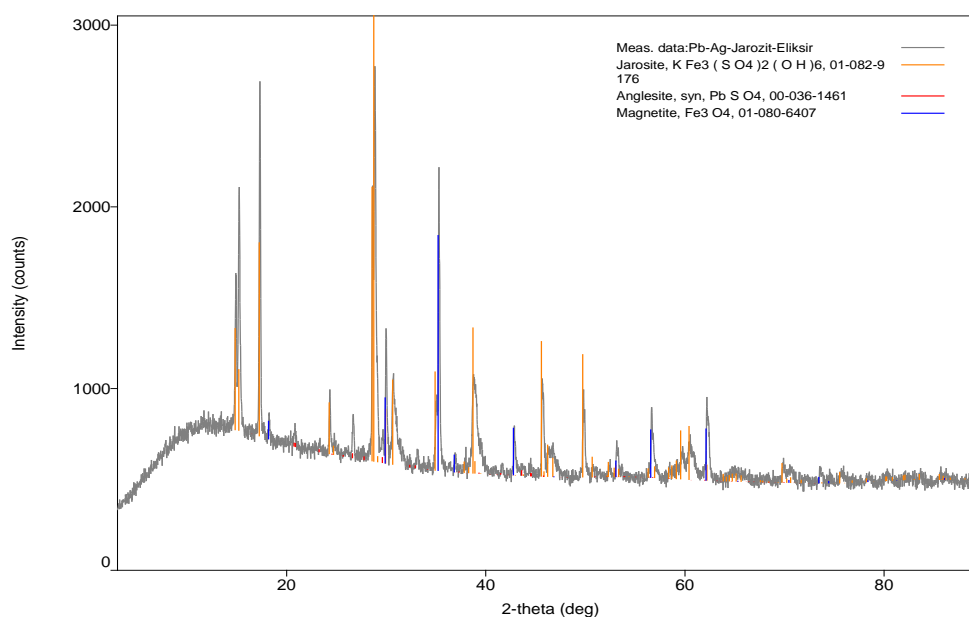
Određeni su: nasipna masa uzorka koja je iznosila $774,0 \text{ kg/m}^3$,

- pH=4,02 i
- vlaga =0,1 %.

5.1.2. Mineraloška analiza uzorka

Rendgensko-difrakciona (XRD) analiza prikazana na slici 5.2, izvršena je na instrumentu „Rigaku MiniFlex 600“.

Difraktogram dobijen XRD analizom uzorka "Jarozit Pb-Ag taloga iz Elikkira" prikazan je na slici 5.2. U uzorku "Jarozit Pb-Ag taloga iz Elikkira" identifikovani su sledeći minerali: jarozit ($\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), magnetit (Fe_3O_4) i anglezit (PbSO_4). Jarozit i magnetit su najzastupljeniji minerali u uzorku, dok je anglezit manje zastupljen.



Slika 5.2. Difraktogram uzorka Jarozit Pb-Ag mulja iz Elikkira

5.2. HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA UZORKA JAROSIT Pb-Ag TALOGA

Izvršena je homogenizacija uzorka jarozit Pb-Ag taloga, pripremljen je reprezentativni uzorak i poslat na hemijsku analizu. Hemijska analiza uzorka prikazana je u Tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Hemijska analiza uzorka jarosit - PbAg taloga

Cu (%)	Zn (%)	Pb (%)	In (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Al (%)	As (%)	Mn (%)	Sn (%)	Sb (%)	Mg (%)
0,7	5,39	5,68	343,2	101,7	11,32	0,33	0,26	0,14	0,062	0,060	0,022

Ti (%)	Ca (%)	S (%)	Fe (%)	Cr (ppm)	V (ppm)	Ni (ppm)	Mo (ppm)	Rb (ppm)	Nb (ppm)	La (ppm)	Nd (ppm)
0,018	0,066	9,61	30,61	46,7	26,9	17,8	58,4	3,6	0,85	2,4	1,9

Tl (ppm)	Cd (ppm)	Ag (g/t)	Au (g/t)
50,7	368	343	1,3

Iz tabele se može videti da su metali koji su značajni za ovo istraživanje bakar 0,7%, cink 5,39%, olovo 5,68%, indijum 343,2 ppm i gvožđe 30,61%.

5.3. EKSPERIMENTALNA LABORATORIJSKA ISPITIVANJA PROCESA LUŽENJA JAROSIT Pb-Ag TALOGA

Luženje je prva operacija u većini hidrometalurških postupaka ekstrakcije metala iz njihovih sirovina. Luženje predstavlja ekstrakciju korisne komponente iz neke čvrste sirovine (jarosit Pb-Ag taloga) i njenim prevođenjem u rastvor uz pomoć odgovarajućeg rastvarača. Ovaj postupak je zasnovan na većoj rastvorljivosti komponente koja se ekstrahuje pomoću nekog rastvarača u odnosu na rastvorljivost ostalih sastojaka tretiranog materijala.

Drugim rečima, luženje je proces selektivnog prevođenja jednog ili više metala iz čvrste sirovine u rastvor i, na taj način, njihovog odvajanja od jalovinskog dela sirovine.

Luženja jarosit Pb-Ag taloga primenjena su sa ciljem ekstrakcije metala: Cu, Zn, Pb, Ag, i In. Luženja su izvedena u staklenim čašama poklopljenim sahatnim staklima na magnetnoj mešalici sa mešanjem i grejanjem uz uvođenje vazduha za neophodne procese, slika 5.3.

Primenjene su četiri vrste luženja:

1. Hloridno luženje korišćenjem rastvora natrijum-hlorida
2. Hloridno luženje korišćenjem rastvora hlorovodonične kiseline
3. Luženje u rastvoru azotne kiseline
4. Luženje u rastvoru sumporne kiseline



Slika 5.3. Luženje jorozit Pb-Ag taloga na magnetnoj mešalici

Nakon luženja svaki uzorak je profiltriran i ispiran destilovanom vodom slika 5.4. Zapremina rastvora sa ispirnim vodama je izmerena u menzuri i od ukupne zapremine 50 ml rastvora je odmereno u normalnom sudu i dato na hemijsku analizu.



Slika 5.4. Filtriranje rastvora preko Bihnerovog levka upotrebom vakuum pumpe

5.3.1. Eksperimentalna laboratorijska ispitivanja procesa hloridnog luženja

5.3.1.1. Luženje u rastvoru natrijum hlorida

Hloridno luženje jorozita u rastvoru natrijum hlorida izvršeno je pri sledećim uslovima:

- koncentracija NaCl: 250g/L, 300g/L, 350g/L
- temperatura: 80⁰C,
- vreme luženja: 20min,
- odnos faza Č:T=1:20,

Parametri luženja izabrani su na osnovu rezultata predhodnih istraživanja baziranih na izdvajanju olova iz olovo-sulfata [1]. U Tabeli 5.3., prikazani su procenti izluženja metala.

Tabela 5.3. Rezultati hloridnog luženja jarozita pri različitim koncentracijama rastvora NaCl

Konc. Soli	Temp.	Vreme luž.	Odnos faza	Stepen izuženja					
				Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	In %	Ga %
250g/L	80 ⁰ C	20min	Č:T=1:20	1,43	7,21	24,22	10,45	1,20	0,16
300g/L	80 ⁰ C	20min	Č:T=1:20	1,48	5,57	17,48	15,71	0,90	0,65
350g/L	80 ⁰ C	20min	Č:T=1:20	1,16	7,04	18,42	12,34	0,35	0,65

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5.3. može se zaključiti da povećanje koncentracije NaCl u rastvoru nije uticalo na povećanje stepena izluženja metala.

Nakon hloridnog luženja korišćenjem parametara (250g/L NaCl, 80⁰C, vreme luženja 20 min, Č:T=1:20) dobijeni čvrsti ostatak podvrgnut je luženju u sumpornoj kiselini.

Čvrsti ostatak nakon hloridnog luženja je ispran, osušen i lužen u sumpornoj kiselini pri sledećim uslovima (ovi uslovi luženja odabrani su na osnovu prethodnih iskustava u luženju sličnih sirovina):

- koncentracija kiseline: 10% H₂SO₄,
- temperatura: 60⁰C,
- vreme luženja: 6h,
- odnos faza Č:T=1:4.

U Tabeli 5.4., prikazana su izluženja metala nakon luženja u sumpornoj kiselini, a u Tabeli 5.5., kumulativno izluženje metala nakon hloridnog i sulfatnog luženja.

Tabela 5.4. Stepenn izluženja metala nakon luženja u rastvoru H₂SO₄

Konc. Kis.	Temp.	Vreme luž.	Odnos faza	Stepen izuženja					
				Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	In %	Ga %
10%	60 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	46,57	43,48	0,06	26,00	34,70	32,21

Tabela 5.5. Kumulativno izluženje nakon hloridnog i sulfatnog luženja.

Uslovi hloridnog i sulfatnog luženja				Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	In %	Ga %
250g/L	80 ⁰ C	20min	Č:T=1:20	1,43	7,21	24,22	10,45	1,20	0,16
10%	60 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	46,57	43,48	0,06	26,00	34,72	32,20
Kumulativno izluženje				48,00	50,69	24,28	36,45	35,92	32,36

Upoređivanjem rezultata prikazanih u tabelama 5.4. i 5.5. može se zaključiti da je sulfatno luženje pokazalo značajniji procenat izluženja metala u odnosu na hloridno luženje, međutim kumulativno izluženje nije pokazalo dovoljno dobar rezultat koji bi bio prihvaćen kao mogući koncept procesa luženja ovakve sirovine. Iz tih razloga primenjen je drugi predloženi način luženja.

5.3.1.2. Hloridno luženje u rastvoru hlorovodonične kiseline uz uvođenje vazduha

S obzirom na to da luženje rastvorom natrijum-hlorida nije dalo značajne rezultate primenjeno je luženje u hlorovodoničnoj kiselinu uz promenu različitih parametara: koncentracije kiseline, temperature i vremena luženja. Rezultati izluženja metala prikazani su u Tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Stepen izluženja metala postupkom luženja u rastvorima HCl

Konc. kis.	Temp.	Vreme luž.	Odnos faza	Stepen izluženja					
				Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	In %	Ga %
10%	sobna	1h	Č:T=1:4	19,70	14,83	14,51	15,54	17,02	12,75
10%	60 ⁰ C	1h	Č:T=1:4	43,99	35,06	13,55	64,68	64,03	55,33
10%	80 ⁰ C	1h	Č:T=1:4	56,00	52,86	6,45	67,65	95,06	51,20
20%	60 ⁰ C	1h	Č:T=1:4	70,25	92,12	14,06	90,00	98,00	51,70
20%	60 ⁰ C	2h	Č:T=1:4	68,83	57,60	12,14	84,78	99,12	45,90
20%	60 ⁰ C	4h	Č:T=1:4	78,34	70,88	10,08	84,16	99,01	51,26
20%	60 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	87,24	95,20	14,18	92,16	98,50	93,62

Iz tabele 5.6., razmatranjem postignutih rezultata tokom procesa luženja može se videti da se luženjem sa 20% HCl na temperaturi 60⁰C, vremenu luženja 1h, pri odnosu faza Č:T=1:4 može postići preko 70% izluženje Cu, preko 90% izluženje Zn, preko 90% izluženje In i preko 50% izluženje Ga. Međutim, malo je izluženje olova i ono iznosi samo 14% pri pomenutim uslovima i ne povećava se sa produženjem vremena luženja.

5.3.1.3. Luženje u rastvoru azotne kiseline

Primenjeno je luženje jarozit Pb-Ag taloga u rastvoru azotne kiseline pri sledećim uslovima:

- koncentraciji kiseline 20% HNO₃,
- temperaturi 60⁰C,
- vremenu 6h i
- pri odnosu faza Č:T=1:5.

Stepeni izluženja metala prikazana su u Tabeli 5.7.

Tabela 5.7. Izluženja metala u azotnoj kiselini

Konc. kis.	Temp.	Vreme luž.	Odnos faza	Stepen izuženja					
				Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	In %	Ga %
20%	60 ⁰ C	6h	Č:T=1:5	50,79	47,41	3,68	48,36	71,20	64,50

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.7. može se zaključiti da je luženje u azotnoj kiselini pokazalo relativno dobro izluženje In i Ga, ali relativno niska izluženja Cu i Zn.

5.3.2. Eksperimentalna laboratorijska ispitivanja procesa luženja u rastvoru sumporne kiseline sa uvođenjem vazduha

5.3.2.1. Luženje u sumpornoj kiselini uz uvođenje vazduha

Proces luženje rastvorom sumporne kiseline izveden je primenom različitih koncentracija kiseline od 2% do 15%, pri različitim uslovima: temperature, vremena luženja i odnosa faza. Rezultati izluženja metala prikazani su u Tabeli 5.8.

Tabela 5.8. Stepen izluženja metala u rastvoru sumporne kiseline

Konc. kis.	Temp.	Vreme luž.	Odnos faza	Stepen izuženja					
				Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	In %	Ga %
2%	60 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	7,87	13,22	0,03	4,30	6,50	5,30
5%	60 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	23,25	31,20	0,04	14,62	19,70	19,60
10%	60 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	46,98	47,49	0,04	30,05	42,70	37,70
15%	60 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	44,87	67,93	0,04	49,36	70,04	37,50
2%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	10,15	17,81	0,04	2,39	5,13	5,40
5%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	29,47	51,28	0,04	6,81	18,95	13,62
10%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	54,15	82,97	0,04	21,85	37,10	13,00
15%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:4	55,31	76,19	0,05	44,15	52,75	27,70
2%	90 ⁰ C	1h	Č:T=1:4	12,10	22,02	0,08	3,75	6,63	5,94
5%	90 ⁰ C	1h	Č:T=1:4	23,46	33,87	0,05	11,10	14,91	13,82
10%	90 ⁰ C	1h	Č:T=1:4	44,09	30,19	0,04	46,84	37,80	26,72
10%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:5	53,17	61,46	0,03	26,77	42,96	47,33
10%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:10	75,80	84,96	0,07	59,58	77,50	42,90
10%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:15	87,85	72,08	0,08	80,79	96,80	61,81
15%	60 ⁰ C	1h	Č:T=1:4	54,54	51,18	0,05	51,65	59,90	46,10
15%	90 ⁰ C	1h	Č:T=1:4	54,85	63,96	0,04	46,66	56,12	42,67
15%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:5	68,68	73,02	0,04	43,82	68,50	36,00
15%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:10	93,76	91,64	0,08	89,01	97,59	55,60
15%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:15	93,48	80,04	0,08	91,35	98,74	69,40
20%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:5	93,34	90,88	0,06	82,51	99,07	56,30
30%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:5	93,39	88,36	0,06	89,27	98,80	60,00

U tabeli 5.8., su prikazani rezultati dobijeni sprovođenjem različitih uslovi luženja, pri kojima su dobijena različita izluženja metala. Iz rezultata prikazanih u tabeli se može zaključiti da pri luženju jarozita primenom 15% H₂SO₄, pri temperaturi od 90⁰C, vremenu luženja 6h, pri odnosu faza Č:T=1:10, izluženje za bakar Cu i Zn iznose preko 90% pojedinačno, izluženja In 98% i za Ga 55%. Iz tabele se takođe može videti da je izluženje olova izuzetno malo i da iznosi svega 0,08%.

Pri ovim uslovima izveden je eksperiment bez uvođenja vazduha. Rezultati su pokazali da je procenat izluženja metala bio isti, što znači da bi proces mogao da se izvodi bez uvođenja vazduha.

Uradjena je hemijska analiza taloga (ostatka od luženja), i bilans metala prikazan je u Tabeli 5.9.

Tabela 5.9. Bilans metala luženjem u sumpornoj kiselini

Konc. Kis.	Temp.	Vreme luž.	Odnos faza	*Procentualni sadržaj izluženih metala					
				Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	In %	Ga %
15%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:10	93,76	91,64	0,08	89,01	97,59	55,6
Konc. Kis.	Temp.	Vreme luž.	Odnos faza	* Procentualni sadržaj metala zaostalih u talogu					
				Cu %	Zn %	Pb %	Fe %	In %	Ga %
15%	90 ⁰ C	6h	Č:T=1:10	0,85	1,75	97,65	10,09	0,35	40,72

Dobijeni rastvor pri ovim uslovima tretiran je u cilju selektivnog izdvajanja metala iz rastvora.

*Sadržaj metala koji je dat u tabeli 5.9. odnosi se na procentni sadržaj metala koji je izlužen i procentni sadržaj metala koji je ostao u talogu nakon luženja u odnosu na početnu koncentraciju metala u uzorku.

5.3.2.1. Hemijska karakterizacija rastvora nakon luženja

Nakon kiselinskog luženja jarosit Pb-Ag taloga u 15% H₂SO₄ na temperaturi od 90⁰C, vremenu luženja 6h, pri odnosu faza Č:T=1:10, dobijena su najbolja izluženja metala i to: 93,76% Cu, 91,64% Zn, 89,01% Fe, 98% In i 55% Ga. U tabeli 5.10. prikazane su koncentracije metala nakon luženja.

Tabela 5.10. Koncentracija metala u rastvoru nakon luženja

Elementi	Cu	Zn	Fe	In	Ga
Koncentracija (g/L)	0,7676	5,7768	31,8695	0,04251	0,00661

Dobijeni rastvor tretiran je dalje sa ciljem taloženja (precipitacije) gvoždja, čije je prisustvo nepoželjno u rastvoru.

5.3.2.2. Taloženje Fe iz sulfatnog lužnog rastvora

Sulfatni rastvor dobijen nakon luženja koje je izvedeno po definisanim uslovima, podvrgnut je neutralizaciji pri čemu dolazi do taloženja gvoždja. Neutralizacija rastvora je izvedena na titratoru prikazanom na slici 5.5. dodavanjem 4M NaOH.



Slika 5.5. Titrator

Proces neutralizacije je vođen do različitih pH vrednosti: pH=3,0; pH=3,5; pH=4,0 i pH=4,5. Zapremina rastvora koja je tretirana u svakom eksperimentu iznosila je 100ml. Nakon izvršenog procesa neutralizacije rastvori su dati na hemijsku analizu. Koncentracije metala u rastvoru, pre i posle taloženja gvožđa, prikazane su u tabeli 5.11.

Tabela 5.11. Procentualni sadržaji metala u rastvoru pre i posle taloženja Fe sa 4M NaOH rastvorom (procentualni sadržaji metala dati su u odnosu na ulaz u čvrstoj fazi) u zavisnosti od pH vrednosti.

pH	Cu%		Zn%		Fe%		In%		Ga%	
	pre	posle	pre	posle	pre	posle	pre	posle	pre	posle
pH=3,0	91,64	60,61	80,04	75,01	89,01	0,82	97,59	9,53	55,60	1,11
pH=3,5		43,94		80,50		0,76		0,29		0,87
pH=4,0		42,07		80,44		0,71		0,33		0,93
pH=4,5		21,16		81,35		0,76		0,20		1,06

U eksperimentima, taloženje gvožđa je izvedeno na titratoru na kojem je moguće raditi samo sa NaOH. Taloženje je vršeno korišćenjem CaCO₃ koji je jeftiniji. Njegova potrošnja je proračunata na osnovu potrošnje NaOH. Reakcije koje se dešavaju pri dodavanju NaOH su sledeće:



Reakcije koje se dešavaju pri dodavanju CaCO_3 su sledeće:



Iz reakcija (11) i (12) se može zaključiti da je masa taloga koja je nastala mnogo veća u poređenju sa reakcijama (9) i (10), odakle sledi da će masa taloga biti veća, jer pored $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u talogu će se naći i CaSO_4 , a veća masa taloga će okludovati i veću količinu ostalih metala (Cu, Zn, In, Ga). Na osnovu predhodno rečenog može se zaključiti da će korišćenjem CaCO_3 gubici metala biti veći od vrednosti prikazanih u tabeli 5.10.

Nakon tretiranja rastvora ovim postupkom pored visokog izluženja korisnih metala postignuto je i visoko izluženje gvožđa. Nakon taloženja gvožđa gubici korisnih metala su visoki, a takođe bila bi potrebna velika količina sredstva za neutralizaciju slobodne sumporne kiseline.

Iz tog razloga predložen je drugačiji postupak tretmana jarozit Pb-Ag taloga postupkom sulfatizacionog prženja i luženja nastalog produkta sulfatizacije (prženca).

5.3.3. Izbor hemijskih metoda (cementacija, jonska izmena, solventna ekstrakcija) za izdvajanje Zn, Cu i retkih metala (In, Ga)

5.3.3.1. Redukcija Fe^{3+} jona do Fe^{2+} jona sa SnCl_2

Količina Jarozit Pb-Ag taloga, od 100g koja je pržena 4h na 530°C i lužena sa vodom 1h na sobnoj temperaturi pri čemu je dobijeno visoko izluženje 91,07% Cu, 91,97% Zn i 100% In a nisko izluženje Fe 9,6%, tretirana je radi redukcije Fe^{3+} jona do Fe^{2+} jona. Na taj način pripremljen je rastvor za proces solventne ekstrakcije pri kome su Fe^{3+} joni nepoželjni.

Redukcija Fe^{3+} jona do Fe^{2+} jona je izvedena sa SnCl_2 . Reakcija koja se odvija je sledeća:



Boja rastvora nakon redukcije je promenjena iz crveno-braon u zeleno-žutu, što se može videti na slici 5.6. U tabeli 5.12.. Prikazane su koncentracije Fe^{3+} i Fe^{2+} jona nakon redukcije.

Slika 5.6. Boja rastvora nakon i pre redukcije Fe^{3+} jona

Potrebna količina $SnCl_2$ za redukciju proračunata je na osnovu koncentracije prisutnog Fe^{3+} jona.

Tabela 5.12. Koncentracija Fe^{3+} jona i Fe^{2+} jona pre i posle redukcije

	Fe^{3+} (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	% Redukovanog gvožđa
Ulaz	2,30	0,38	/
Nakon 4h redukcije	0,39	1,94	67,00
Nakon 24h stajanja	0,20	2,21	79,56

Iz tabele 5.12., može se videti da je 67% Fe^{3+} redukovano nakon 4h redukcije. Nakon 24h stajanja rastvora boja rastvora je promenjena pa je izvršena analiza rastvora pri čemu je utvrđeno da je 79,56% Fe^{3+} redukovano do Fe^{2+} .

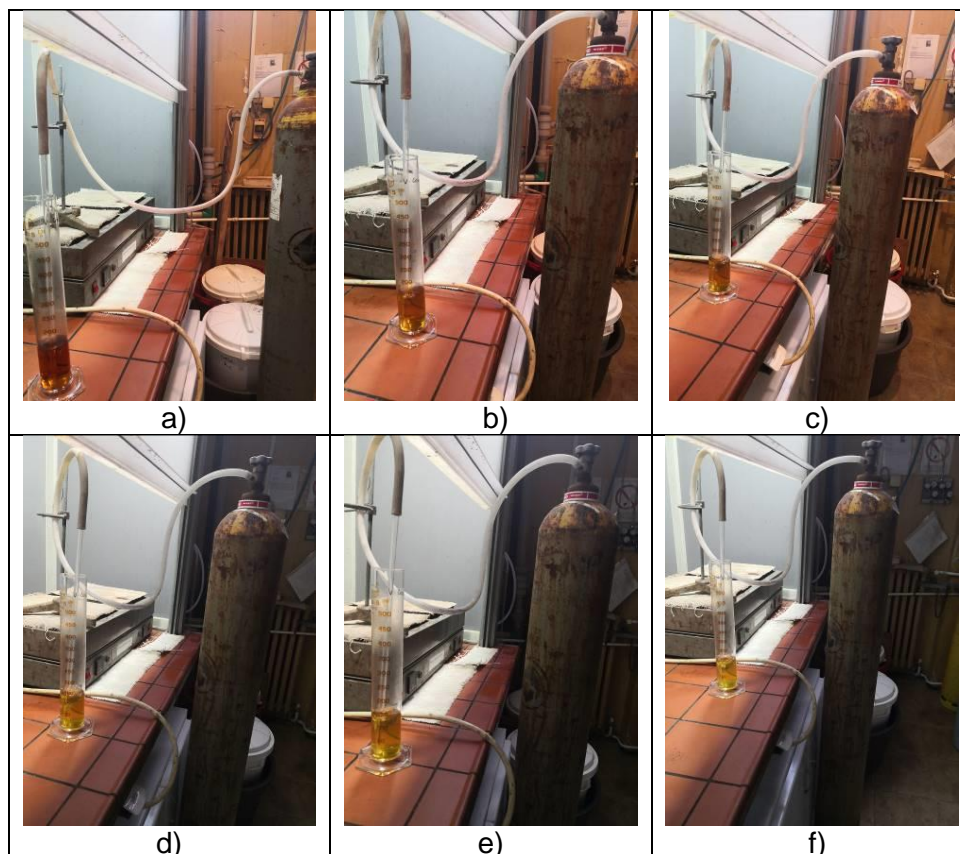
Nakon izvršene redukcije Fe^{3+} do Fe^{2+} jona, nastao je talog SnO_2 pri čemu je jedan deo ostalih metala okludovan u talogu. Procenat metala koji se nalaze u rastvoru nakon redukcije u odnosu na sadržaj metala u rastvoru pre dodatka $SnCl_2$ je prikazan u tabeli 5.13.

Tabela 5.13. Procentualna razlika metala u rastvoru nakon redukcije sa $SnCl_2$

Elementi	Ostalo u rastvoru %
Cu	82,40
Zn	83,33
Sn	0,321
In	82,28
Ga	100%

5.3.3.2. Redukcija Fe^{3+} jona do Fe^{2+} jona sa SO_2 gasom

Redukcijom sa SO_2 gasom boja rastvora je promenjena iz braonkaste u zelenu što je jedan od pokazatelja da je gvoždje redukovano, slika 5.7. Takodje redukcija je potvrđena i hemijskom analizom (tabela 5.14.)



Slika 5.7. Postepena promena boje rastvora u toku redukciji Fe^{3+} jona

Tabela 5.14. Koncentracije gvožđa (Fe^{3+} i Fe^{2+}) u rastvoru nakon redukcije sa SO_2 gasom

	Fe^{3+} (g/l)	Fe^{2+} (g/l)	% Redukovanog gvožđa
Ulaz	2,30	0,38	
Nakon 4h redukcije	<0,0001	2,31	83,91
Nakon 24h stajanja	<0,0001	2,35	85,65

Prednost ovog postupka je što ne nastaje talog pa samim tim nema gubitka metala sa talogom.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.14, može se videti da je 83,91% Fe^{3+} redukovano nakon 4h redukcije. Nakon 24h stajanja rastvora boja rastvora je promenjena. Uzet je uzorak i izvršena je analiza rastvora pri čemu je utvrđeno da je 85,65% Fe^{3+} redukovano do Fe^{2+} .

5.3.3.3. Solventna ekstrakcija Cu

Pod solventnom ekstrakcijom, ili ekstrakcijom tečno - tečno, podrazumeva se izdvajanje supstance koja se nalazi rastvorena u jednom rastvaraču pomoću drugog rastvarača koji se ne meša sa prvim. Pri ekstrakciji odvija se difuzioni proces prenosa rastvorene supstance iz jedne tečne faze u drugu dok su ove dve tečne faze u međusobnom kontaktu.

S obzirom na to da je prethodno rečeno, da se predlaže drugačiji tretman jarozit Pb-Ag taloga, odnosno da se izvrši predhodno prženje pa zatim luženje, izvršeno je prženja jarozit Pb-Ag taloga na 630⁰C a zatim luženje 1h u 1% H₂SO₄. Nakon luženja rastvor je podvrgnut redukciji gvoždja sa SO₂ gasom. Koncentracije metala u rastvoru su: 1,3 g/l Cu, 10,2 g/l Zn, 2,3 g/l Fe²⁺, 45,04 mg/l In i 0,74 mg/l Ga. Izmerena pH vrednost rastvora je pH=1,2.

Ekstrakcija

Ovako dobijeni rastvor podvrgnut je procesima ekstrakcije i reekstrakcije. Ekstrakcija je izvršena se 10% Acorga M5640 reagensom u kerozinu. Odnos vodene faze prema organskoj fazi je 1:1, vreme ekstrakcije 5 min.

Reekstrakcija

Za reekstrakciju je napravljen sintetički rastvor koji se koristi u procesu elektrolize. Rastvor sardži 30g/l Cu i 160g/l H₂SO₄. Odnos organske faze prema vodenoj je 1:1, vreme reekstrakcije 5 min.

Postignuti stepeni ekstrakcije i reekstrakcije pri navedenim uslovima su prikazani u tabeli 5.15.

Metali	Cu g/L	Cu %	Zn g/L	Zn %	Fe g/L	Fe ²⁺ %	In mg/L	In %	Ga mg/L	Ga %
Ekstrakcija	1,1808	90,83	2,2009	21,58	0,446	19,40	7,50	16,65	0,155	21,05
Reekstrakcija	0,9794	83,00	0,017	0,78	0,0006	0,12	0,0588	7,84	0,048	30,93

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.15 se može videti da se u jednom stepenu ekstrakcije i jednom stepenu reekstrakcije može postići 90,83% i 83% iskorišćenje, Cu respektivno. Pored ekstrakcije Cu dolazi do ekstrakcije i drugih metala.

5.3.3.4. Solventna ekstrakcija In

Ekstrakcija In izvedena je iz istog rastvora iz kojeg je izvedena i ekstrakcija Cu. Koncentracije metala u rastvoru su: 1,3 g/l Cu, 10,2 g/l Zn, 2,3 g/l Fe²⁺, 45,04 mg/l In i 0,74mg/l Ga. Izmerena pH vrednost rastvora je pH=1,2.

Ekstrakcija

Ekstrakcija je izvršena se 0,05M D2EHPA reagensom u kerozinu. Odnos vodene faze prema organskoj je 1:1. Vreme 5 min.

Reekstrakcija

Za reekstrakciju je korišćen 5M H₂SO₄ rastvor. Odnos organske faze prema vodenoj je 1:0,5. Vreme 5 min.

Postignuti stepeni ekstrakcije i reekstrakcije pri navedenim uslovima su prikazani u tabeli 5.16.

Tabela 5.16. Rezultati procesa ekstrakcije i reekstrakcije In

Metali	Cu g/L	Cu %	Zn g/L	Zn %	Fe g/L	Fe ²⁺ %	In mg/L	In %	Ga mg/L	Ga %
Ekstrakcija	0,235	18,08	1,0505	10,80	0,3505	11,39	43,18	95,87	0,26	35,08
Reekstrakcija	0,0061	1,30	0,0453	2,16	0,0217	3,10	51,58	59,73	0,1087	20,90

Iz rezultata prikazanih u tabeli se može videti da se u jednom stepenu ekstrakcije i jednom stepenu reekstrakcije može postići 95,87% i 59% iskorišćenje In, respektivno. Povećavanjem broja reekstrakcija, prema literaturnim podacima, povećava se i stepen reekstrakcije In. Iz tabele se takođe može videti da se pored indijuma ekstrakuju u znatnom procentu Cu-18,08%, Zn-10,80% i Fe-11,39%.

5.3.3.4. Karakterizacija čvrstog ostatka nakon luženja (hemijska, mineraloška)

5.3.3.4.1. Hemijska analiza čvrstog ostatka

U tabeli 5.17. prikazani su rezultati hemijske analize uzorka čvrstog ostatka nakon luženja.

Tabela 5.17. Sadržaj metala u čvrstom ostatku nakon luženja

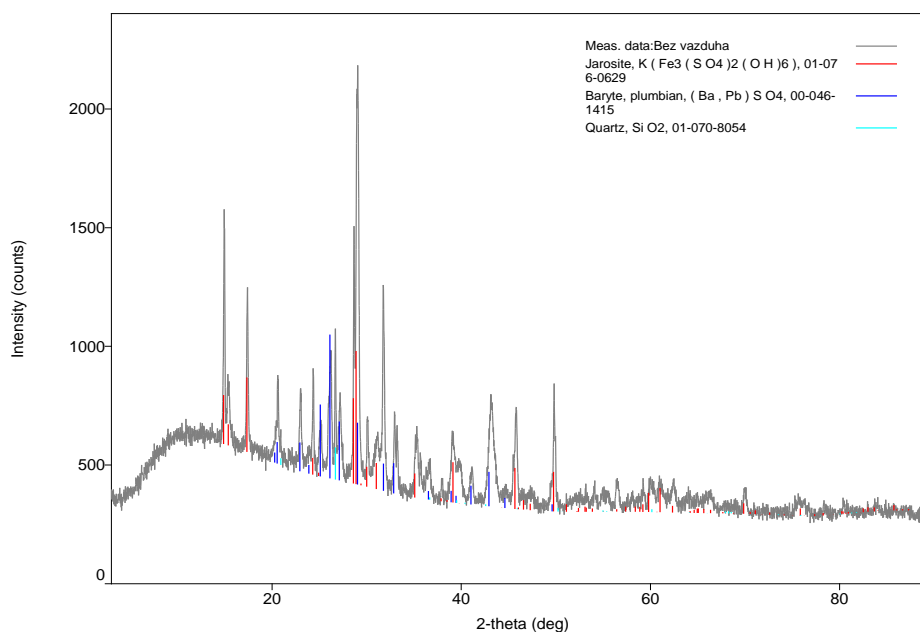
Metal	Cu	Zn	Fe	Pb	Ag	In	Ga
Koncentracija, %	0,24	0,05	6,46	16,49	0,0543	0,0004	0,004

Iz tabele 5.17 može se videti da je nakon luženja zaostala manja količina metala u čvrstom ostatku koji se nisu izlužili Cu-0,24%, Pb-16,49% i Fe-6,46%.

5.3.3.4.2. Mineraloška analiza čvrstog ostatka

Difraktogram dobijen XRD analizom čvrstog ostatka nakon kiselinskog luženja prikazan je na slici 5.8. U ovom uzorku identifikovani su minerali jarozit ($MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), olovni barit ($(Ba,Pb)SO_4$) i kvarc (SiO_2). Jarozit i olovni barit su najzastupljeniji minerali u uzorku, dok je kvarc manje zastupljen.

Napomena: olovni barit ($(Ba,Pb)SO_4$) je barit u čijoj je kristalnoj rešetki deo atoma barijuma zamenjen atomima olova.



Slika 5.8. XRD analiza čvrstog ostatka nakon sulfatnog luženja

5.4. IZDVAJANJE OLOVA I SREBRA IZ ČVRSTOG OSTATKA

Nakon luženja pri uslovima ($15\%H_2SO_4$, $T=90^0C$, $t=6h$, $\check{C}:T=1:10$) dobijen je talog koji je podvrgnut hloridnom luženju u NaCl u cilju luženja $PbSO_4$. Uslovi luženja bili su:

1. koncentracija soli: 250g/l NaCl
2. odnos faza: $\check{C}:T=1:20$
3. $t = 80^0C$

Vreme luženja je menjano od 20 min, 1h, 2h i 3h. Rezultati luženja dati su u tabeli 18.

Tabela 5.18. Stepen izluženja metala u procesu hloridnog luženja čvrstog ostatka u zavisnosti od vremena luženja.

Konc. NaCl	Temp.	Vreme luž.	Odnos faza	Stepen izuženja				
				Cu %	Zn %	Pb %	Ag %	Fe %
250g/L	80 ⁰ C	20min	Č:T=1:20	0,64	0,64	86,83	62,55	0,51
250g/L	80 ⁰ C	1h	Č:T=1:20	2,99	0,39	82,94	25,48	0,13
250g/L	80 ⁰ C	2h	Č:T=1:20	0,16	0,26	86,44	14,11	0,06
250g/L	80 ⁰ C	3h	Č:T=1:20	0,13	0,10	87,30	12,15	0,014

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.18. može se videti da je pored olova prisutno i značajno izluženje Ag. Najveći stepen izluženja iznosi 86,83% za Pb i 62,55% za Ag, što je postignuto pri sledećim uslovima luženja: 250 g/L NaCl, 80⁰C, 20 min., Č:T=1:20.

Korišćenjem natrijum–karbonata, izvršeno je taloženje srebra u obliku srebro–karbonata zajedno sa olovo–karbonatom. Ovako dobijeni talog može dalje da se komercijalizuje ili preradi postupkom topljenja i elektrolize u cilju dobijanja čistog olova, što će u daljem razvoju istraživanja biti prikazano, pri čemu srebro prelazi u anodni mulj i može dalje da se rafiniše poznatim metalurškim metodama.

5.5. EKSPERIMENTALNA LABORATORIJSKA ISPITIVANJA KOMBINOVANOG PROCESA KOJI UKLJUČUJE SULFATIZACIJU JAROSIT Pb-Ag TALOGA I LUŽENJE NASTALOG PRODUKTA SULFATIZACIJE

5.5.1. Ispitivanje parametara procesa sulfatizacije

Ispitivan je uticaj temperature i vremena prženja jarosita sa dodatkom i bez dodatka konc. H₂SO₄ (96%).

5.5.2. Ispitivanje parametara luženja Cu, Zn, Fe, In i Ga iz sulfatizacionog produkta prženja

Sulfatizaciono prženje jarosita izvršeno je u cevastoj Heraus peći prikazanoj na slici 5.9.



Slika 5.9. Cevasta peć za prženje

U eksperimentima je korišćeno 100g uzorka jarosit Pb-Ag taloga. Kiselina je dodata u prva dva eksperimenta a u narednim eksperimentima je izostavljena. Dodavanje kiseline je obustavljeno jer je sirovina prethodno tretirana u sumpornoj kiselini što se može zaključiti i nakon luženja prženca u vodi po niskim pH vrednostima prikazanim u tabeli 5.19. Voda je dodata u prva dva eksperimenta radi boljeg mešanja materijala.

Tabela 5.19. Uslovi prženja i luženja jarosit Pb-Ag taloga sa stepenima izluženja metala.

Masa uzorka (g)		1. Uslovi prženja				2. Uslovi luženja	3. pH nakon luženja	Stepen izluženja				
		Vreme prž. (h)	Temp. (°C)	V(mL) 96% H ₂ SO ₄	V(mL) H ₂ O	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	pH	Cu %	Zn %	Fe %	In %	Ga %
1.	100	2	250	65	65	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	/	90,43	97,81	89,36	89,18	77,72
		2	630									
2.	100	3	250	65	65	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	/	90,02	99,95	97,04	93,33	72,06
		4	500									
3.	100	4	500	/	/	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	2,13	98,70	99,98	16,78	98,95	10,26
4.	100	4	530	/	/	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	2,25	91,07	91,97	9,6	100	12,94

5.	100	4	550	/	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	2,41	77,14	77,89	5,08	64,55	8,80
6.	100	4	570	/	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	2,73	72,74	74,23	1,3	37,91	5,38
7.	100	4	590	/	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	3,50	92,14	88,40	1,85	51,59	2,31
8.	100	4	630	/	Č:T=1:5 Luženje sa vodom t=1h	4,97	42,87	71,10	0,51	0,08	0,10

Nakon prženja uzorka jarozit Pb-Ag taloga izvršena su luženja sa vodom pri odnosu faza Č:T=1:5 tokom 1h. Najbolja izluženja metala dobijena su nakon prženja 4h na 530⁰C, i luženja sa vodom, pri odnosu faza Č:T=1:5 i vremenu t=1h, u eksperimentu br. 4 (tabela 5.19.). Pri ovim uslovima dobijeno je relativno nisko izluženje gvoždja što je takođe jedan od preduslova za prihvatanje uslova pri kojima bi se sirovina jarozita tretirala a, ujedno bi se obezbedila selektivnost u odnosu na metale koje treba izlužiti.

Rastvori nastali nakon luženja prženca za prvih pet eksperimenata su prikazani na slici 5.10. Boja Fe³⁺ jona prisutnih u rastvoru je crvenkasto-braon. Kako raste temperatura prženja tako boja lužnog rastvora postaje bleđa sve do petog lužnog rastvora kada je rastvor obezbojen. Lužni rastvori sa oznakama 6, 7 i 8 bili su takođe obezbojeni. Ovo se poklapa i sa koncentracijom gvožđa koja opada sa povećanjem temperature prženja.

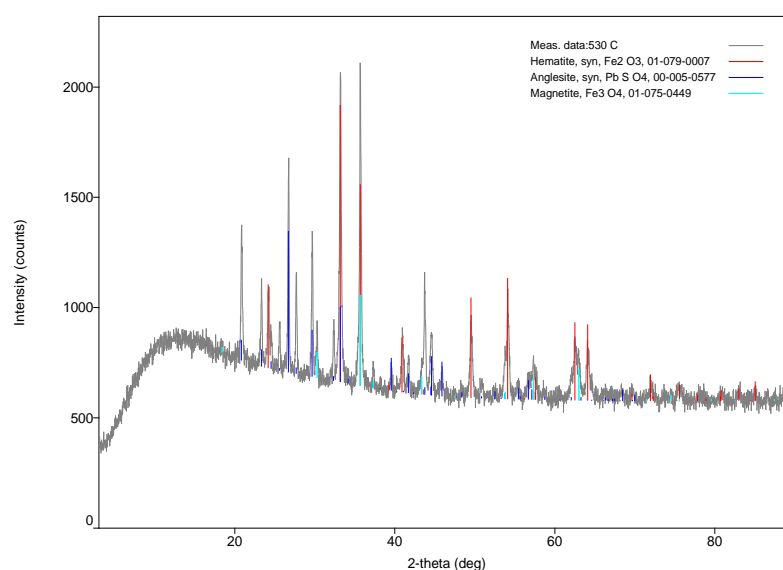


Slika 5.10. Rastvori nakon luženja, prvih pet uzoraka prženca (datih u tabeli 5.19.)

Na temperaturi iznad 480°C , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se raspada i prelazi u FeO i dalje sa povećanjem temperature u Fe_3O_4 i Fe_2O_3 , da bi na temperaturi od 630°C potpuno prešao u Fe_2O_3 , koji je nerastvoran u vodi i malo rastvoran u slaboj sumpornoj kiselini. Na taj način postignuta je separacija gvožđa od ostalih metala.

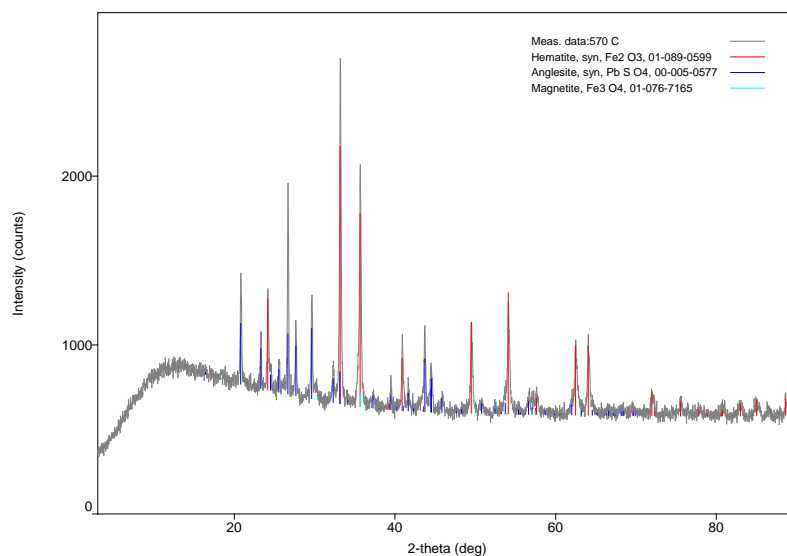
Difraktogrami dobijeni XRD analizom uzorka koji su prženi na „ 530°C “, „ 570°C “ i „ 630°C “ a potom luženi prikazani su na slikama 5.11., 5.12., 5.13.

U uzorku, koji je pržen na „ 530°C “ i lužen vodom, identifikovani su sledeći minerali: hematit (Fe_2O_3), anglezit (PbSO_4) i magnetit (Fe_3O_4), slika 5.11. Hematit je najzastupljeniji mineral u uzorku, anglezit je manje zastupljen, dok je magnetit najmanje zastupljen.



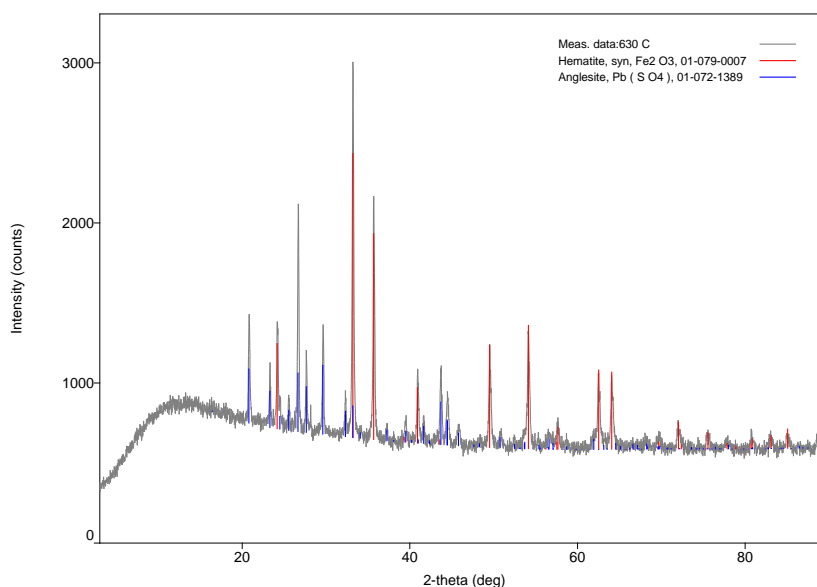
Slika 5.11. Difraktogram uzorka koji je pržen na 530°C

Difraktogram dobijen XRD analizom uzorka koji je pržen na „ 570°C “ a nakon toga lužen prikazan je na slici 5.12. U ovom uzorku identifikovani su minerali: hematit (Fe_2O_3), anglezit (PbSO_4) i magnetit (Fe_3O_4). Hematit je najzastupljeniji mineral u uzorku, anglezit je manje zastupljen, dok je magnetit najmanje zastupljen. Poređenjem inteziteta pikova magnetita na difraktogramima uzoraka koji su prženi na 530°C i 570°C utvrđeno je da je zastupljenost magnetita u uzorku koji je pržen na 570°C manja nego u uzorku prženom na 530°C .



Slika 5.12. Difraktogram uzorka koji je pržen na 570°C

Difraktogram dobijen XRD analizom uzorka koji je pržen na 630°C a potom lužen prikazan je na slici 5.13. U ovom uzorku identifikovani su minerali: hematit (Fe_2O_3) i anglezit (PbSO_4). Hematit je najzastupljeniji mineral u uzorku dok je anglezit manje zastupljen. XRD analiza je pokazala da je na 630°C gvožđe koje je bilo prisutno u obliku magnetita potpuno prešlo u hematit (Fe_2O_3).



Slika 5.13. Difraktogram uzorka koji je pržen na 630°C

Sprovedena su četiri nova eksperimenta prženja jarozit Pb-Ag taloga koja su izvedena na 630°C a zatim su izvršena luženja korišćenjem različitih koncentracija H_2SO_4 a rezultati izvedenih eksperimenata su prikazani u tabeli 5.20.

Tabela 5.20. Izluženja metala nakon prženja uzorka jarozita na 630⁰C i luženja pri različitim koncentracijama sumporne kiseline

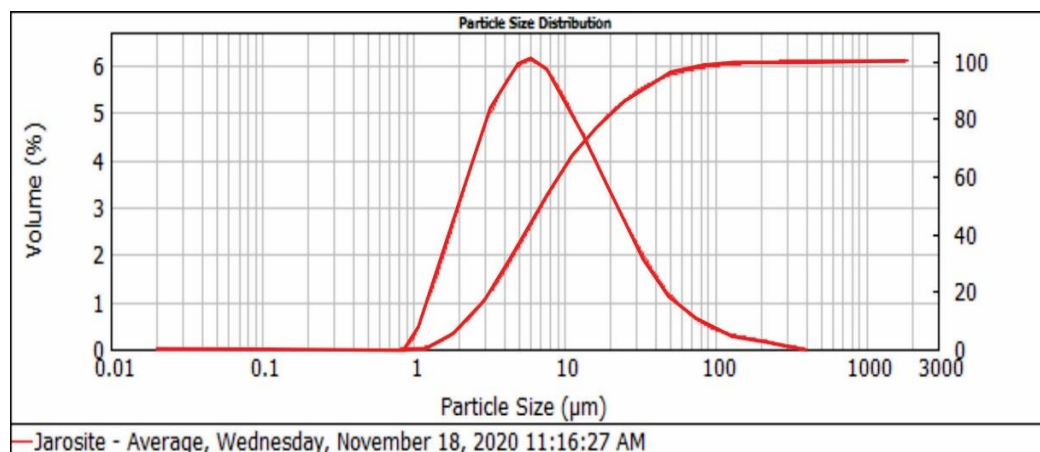
1. Uslovi prženja			2. Uslovi luženja	3. Step izuženja				
Masa uzorka (g)	Vreme prž. (h)	Temp. (°C)	Č:T=1:5 Luženje u H ₂ SO ₄ t=1h	Cu %	Zn %	Fe %	In %	Ga %
75	4	630	Č:T=1:5 Luženje u 0,5g/L H ₂ SO ₄ =pH2 t=1h	98,57	100,00	4,70	75,12	4,41
75	4	630	Č:T=1:5 Luženje u 0,5%H ₂ SO ₄ t=1h	100,00	100,00	2,97	66,51	3,08
75	4	630	Č:T=1:5 Luženje u 1%H ₂ SO ₄ t=1h	100,00	100,00	3,95	72,18	4,00
75	4	630	Č:T=1:5 Luženje u 2%H ₂ SO ₄ t=1h	96,57	100,00	2,55	65,36	2,97

Prihvatljivi uslovi luženja nakon prženja uzorka 4h na 630⁰C su: luženje u 1%H₂SO₄ za vreme od 1h, pri odnosu faza Č:T=1:5.

5.6. IZBOR TEHNOLOŠKOG PROCESA PRERADE NESTANDARDNOG JAROSIT Pb-Ag TALOGA

5.6.1. Distribucija veličine zrna uzorka Jarozit Pb-Ag taloga

Granulometrijska merenja uzorka su izvedena na „Optical-Laser Particle-Size Analizatoru. Uzorak je meren tri puta, a rezultat merenja je srednja vrednost tri uzastopna merenja. Granulometrijski sastav uzorka jarozit Pb-Ag taloga prikazan je na slici 5.14.



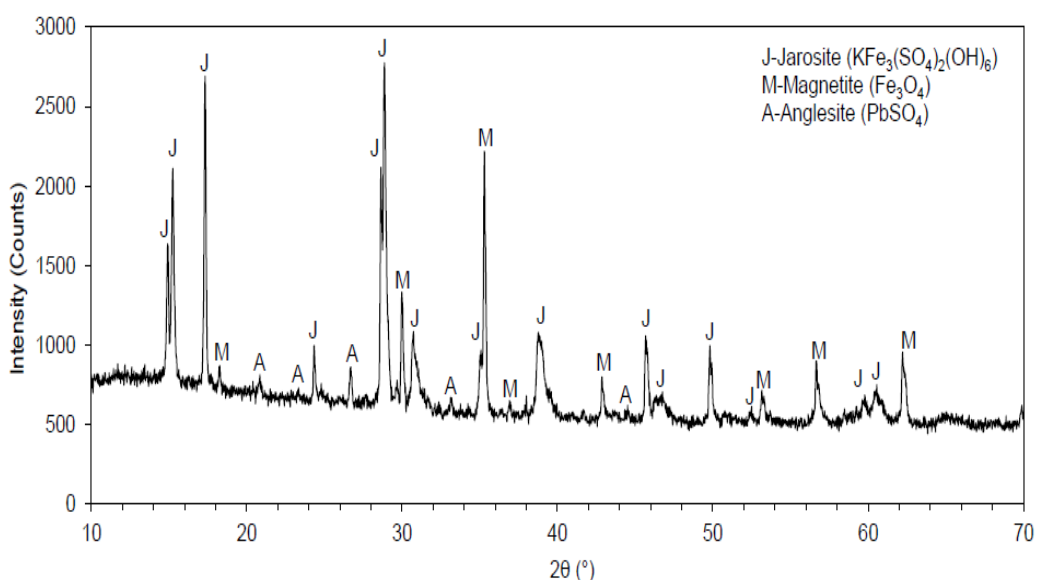
Slika 5.14. Grafički prikaz identifikovanih klasa krupnoće, distribucije veličine čestica „Uzorka Jarosit Pb-Ag taloga” - prosek

Sa grafika se može videti da je: klasa krupnoće od 31.467µm bila zastupljena 90%, klasa krupnoće od 7.258 µm bila zastupljena 30% i da je klasa krupnoće od 2.307 µm bila zastupljena 10%.

Iz rezultata se može videti da se nakon procesa prženja i luženja polazne sirovine, kao produkt dobija fina klasa slične krupnoće kao polazni jarozit. Ovako finu klasu krupnoce jarozita nije potrebno dodatno usitnjavati radi daljeg tretiranja.

5.6.2. Mineraloški sastav uzorka Jarozit Pb-Ag taloga

XRD dijagram uzorka Jarozit Pb-Ag taloga prikazan je na slici 5.15.



Slika 5.15. Difraktogram uzorka Jarozit Pb-Ag taloga

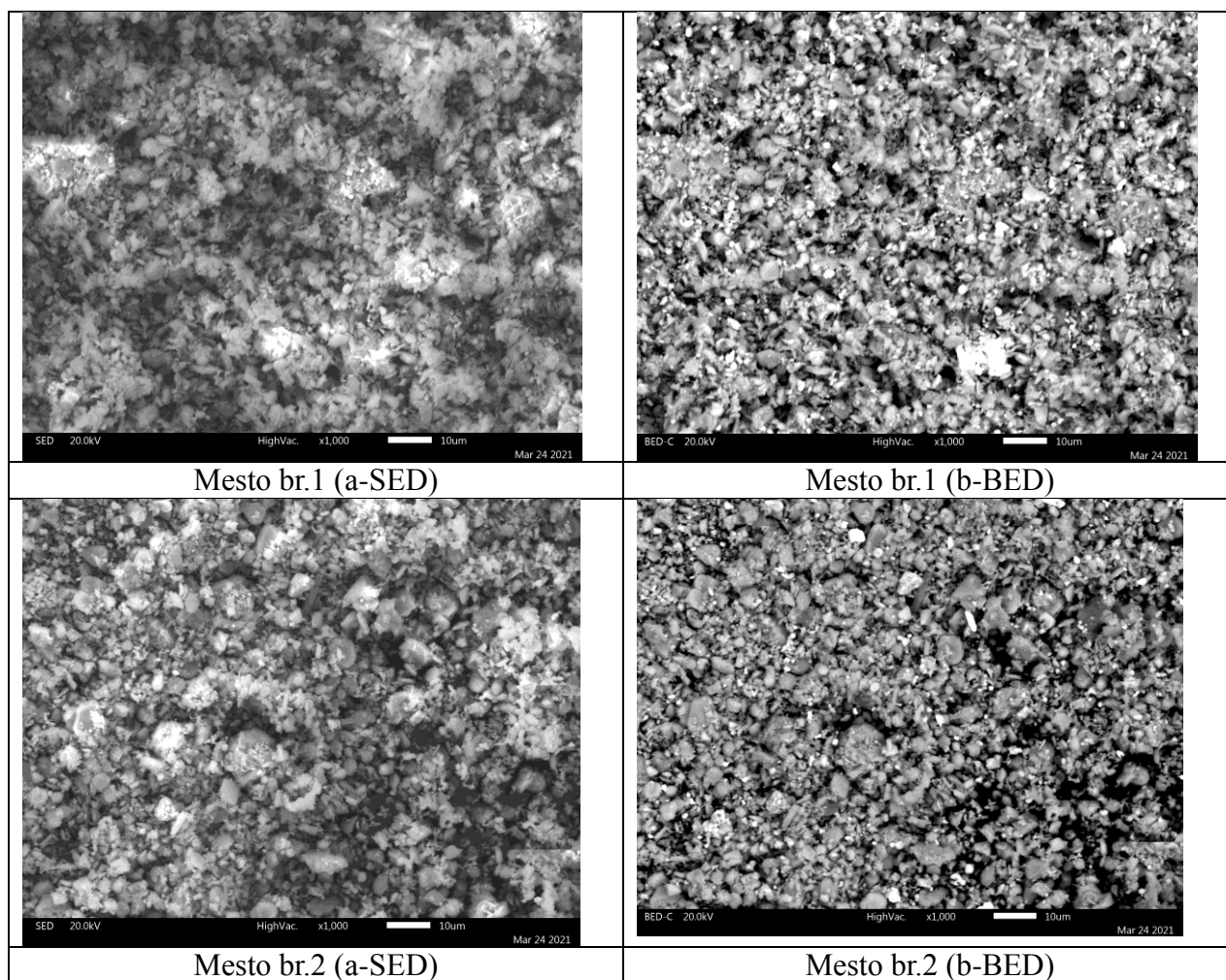
Difraktogram dobijen XRD analizom uzorka jarozit Pb-Ag taloga prikazan je na slici 5.15. U uzorku su identifikovani sledeći minerali:

- a) jarozit, u obliku $(\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ ili $(\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$;
- b) magnetit (Fe_3O_4) i
- c) anglzit (PbSO_4).

Jarozit i magnetit su najzastupljeniji minerali u uzorku, dok je anglzit manje zastupljen. Za analizirani uzorak Jarozit Pb-Ag taloga, pikovi kalijum jarozita i amonijum jarozita se poklapaju jer se i njihovi opsezi uglova poklapaju jedan sa drugim. Iz tih razloga može se konstatovati da su ovi minerali iste kristalne strukture. Naknadnom analizom došlo se do zaključka da se radi o amonijum-jarozitu.

5.6.3. SEM-EDS analiza

Za analizu uzorka korišćen je skenirajući mikroskop JSM IT 300LV (Joel, Japan) SEM EDS analiza je izvedena na uzorku jarozita koji je naparavan zlatom. Na Slici 5.16. prikazane su SEM slike (a-SED slika i b-BED) uzorka jarozita snimljene pri uvećanju od 1000x na dva različita mesta.



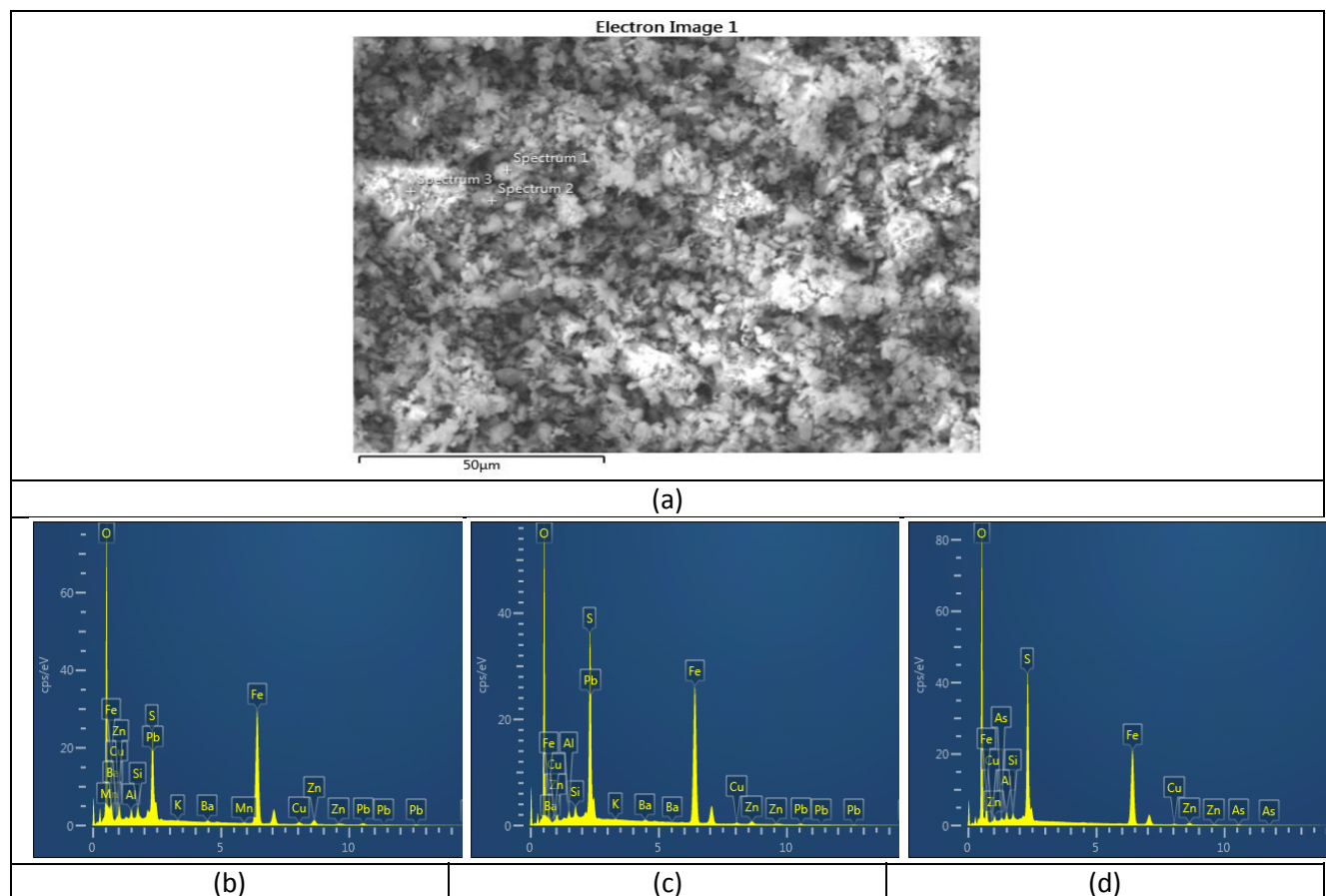
Slika 5.16. SEM (a-SED i b-BED) slike uzorka jarozita snimljene pri uvećanju od 1000x na dva različita mesta

Na SEM slikama jasno se vidi da se veličina većine čestica kreće između veličine 1 i 10 μm , a vrlo mali broj njih prelazi 10 μm . Rezultati SEM analize su u dobroj saglasnosti sa rezultatima laserske difrakcijske analize veličine zrna, kada se uzme u obzir razlika između zapreminskog udela (dobijenog metodom laserske difrakcije) i numeričke frekvencije (uočljive pri upotrebi SEM).

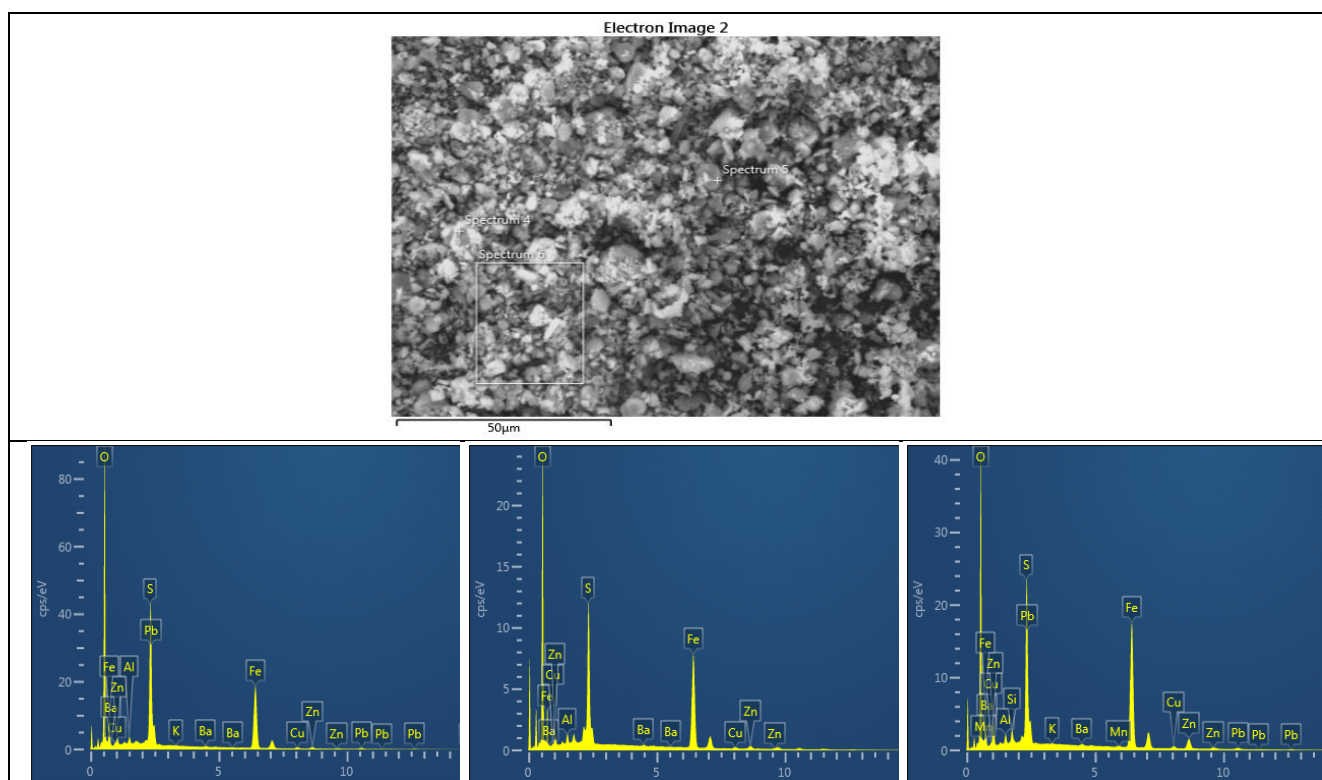
BED slike, dobijene u kompozicionom režimu, predstavljaju jasnu dominaciju jedne mineralne faze: jarozita (posmatrati EDS spektre na slikama 5.17. i 5.18. Međutim, na ovim slikama se mogu uočiti brojne svetle čestice, koje odgovaraju magnetitu i anglezitu, dve faze takođe identifikovane XRD analizom. Štaviše, nekoliko tamnih čestica je evidentno na slikama, koje odgovaraju silikatnom ostatku.

Jarozit se javlja u generalno nepravilnim, tabularnim i pseudokubičnim kristalima, neravnomerno prelomljenim i često zaobljenim. Prisustvo dobro razvijenih heksagonalnih kristala, koje otkrivaju njegovu pravu heksagonalnu skalenoedarsku simetriju, prilično je retko.

Na slikama 5.17. i 5.18. prikazane su EDS slike sa EDS spektrima uzorka jarozita snimljene pri uvećanju od 1000x.



Slika 5.17. EDS slika (a) sa EDS spektrima (b-d) uzorka jarozita snimljene pri uvećanju od 1000x



Slika 5.18. EDS slika (a) sa EDS spektrima (b-d) uzorka jarozita snimljeni pri uvećanju od 1000x.

U Tabeli 5.21. prikazane su EDS analize jarozita.

Tabela 5.21. EDS analiza uzorka jarozita snimljena pri uvećanju od 1000x (Slike 5.17. i 5.18)

	Spektar 1	Spektar 2	Spektar 3	Spektar 4	Spektar 5	Spektar 6
O (%)	28,95	34,25	39,29	35,88	36,21	32,22
Al (%)	1,14	0,66	1,11	0,94	1,38	0,86
Si (%)	1,14	0,81	0,65			0,93
S (%)	7,50	12,91	17,15	15,92	14,39	11,07
K (%)	0,11	0,07		0,12		0,10
Mn (%)	0,22					0,29
Fe (%)	45,97	42,72	38,24	33,35	42,81	38,19
Cu (%)	1,48	0,74	0,65	1,19	1,31	1,43
Zn (%)	4,22	2,09	2,08	2,04	3,15	7,44
As (%)			0,83			
Ba (%)	0,90	0,64		0,71	0,75	0,71
Pb (%)	8,37	5,11		9,85		6,76
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Na osnovu SEM EDS analize uzorka jarozita može se videti da jarozit sadrži gvožđe od 38,19% do 42,81%, bakar od 0,65% do 1,48%, olovo od 5,11% do 9,85% i cink od 2,04% do 7,44% u obliku oksida i sulfata. Indijum i srebro ovom vrstom analize nije detektovan jer je njegov sadržaj u uzorku ispod granice detekcije.

5.6.4. Hemijska analiza

Hemijska analiza jarozita prikazana je u Tabeli 5.22.

Tabela 5.22. Sadržaj elemenata (tež.% suve osnove) u uzorku jarosit Pb-Ag taloga

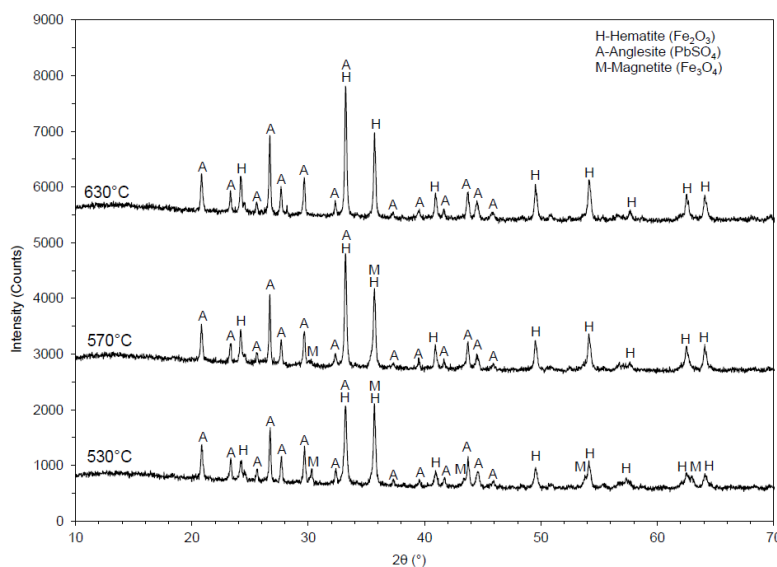
Element	Cu %	Zn %	Fe %	Ag %	Pb %	In %
Sadržaj	0,74	6,22	35,49	0,049	5,82	0,051

5.6.5. Prženje jarozita

Predhodno izvedena istraživanja su pokazala da se luženjem jarozita u 15% H_2SO_4 pri uslovima 90 $^{\circ}C$, 6h, Č:T=1:10, dobijaju najbolja izluženja metala Cu, Zn i In i to 93.76%, 91.64% i 97.59% respektivno [27]. Međutim pored ovako visokih izluženja metala koje je potrebno valorizovati, dolazi i do izluživanja Fe preko 80%. Istraživanja koja su sprovedena su takođe pokazala da taloženjem Fe sa NaOH nastaje velika masa taloga. U tako velikoj masi taloga značajan deo Cu i Zn biva okludovan i zajedno sa Fe deponovan u talog kao nepovratni gubitak. Iz tog razloga uzorak Jarozit Pb-Ag taloga je podvrgnut procesima prženja.

5.6.6. Prženje i luženje jarosit Pb-Ag taloga

XRD analize su odrađene za svaki uzorak koji je podvrgnut procesu prženja da bi se odredio relevantan efekat razlaganja. Difraktogrami, dobijeni XRD analizom uzorka koji su podvrgnuti procesu prženja na 530, 570 i 630 $^{\circ}C$, prikazani su na slici 5.19.



Slika 5.19. Difraktogram uzoraka jarozita podvrgnuti procesu prženja na 530, 570 i 630 $^{\circ}C$

Difraktogram dobijen XRD analizom uzorka jarozita prženog na 570°C prikazan je na slici 5.19. U ovom uzorku su identifikovani sledeći minerali: hematit (Fe_2O_3), anglizit (PbSO_4) i magnetit (Fe_3O_4). Hematit je najzastupljeniji mineral identifikovan u uzorku, anglezit je manje zastupljen, dok je magnetit najmanje zastupljen. Poređenja radi, intenziteti pikova magnetita predstavljeni u difraktogramima uzoraka na 530 i 570°C pokazali su da je prisustvo magnetita u uzorku jarozita prženom na 570°C bilo manje nego u uzorku prženom na 530°C.

Difraktogram dobijen XRD analizom uzorka prženog na 530°C prikazan je na slici 5.19. U ovom uzorku su identifikovani hematit (Fe_2O_3) i anglezit (PbSO_4). Hematit je zastupljeniji mineral u uzorku, dok je anglezit bio manje zastupljen. XRD analiza je pokazala da je na 630°C gvožđe potpuno transformisano u Fe_2O_3 .

Sa povećanjem temperature prženja dolazi do razgradnje sulfata pri čemu se izdvaja SO_2 koji odlazi u atmosferu i na taj način se smanjuje kiselost sredine pa samim tim su izluženja metala manja. Prema literaturnim podacima sulfati pojedinih metala se razgrađuju na sledećim temperaturama [28]:

CuSO_4	500-600°C,
ZnSO_4	740°C,
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	480°C,
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	600°C
$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	520-700°C.

Takođe, i sumporna kiselina se razgrađuje na 338°C.

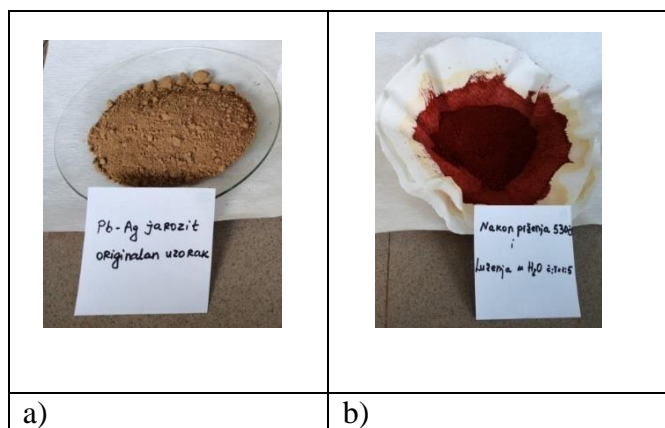
Na temperaturama višim od 480°C, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se razlaže i transformiše u FeO , a povećanjem temperature na 630°C, Fe_3O_4 i Fe_2O_3 se potpuno transformišu u Fe_2O_3 , koji je nerastvorljiv u vodi i blago rastvorljiv u slabom rastvoru sumporne kiseline. Ovde se odvajanje gvožđa od drugih metala postiže luženjem.

Nakon faze prženja, materijal je izlužen u vodi. Tabela 5.23. prikazuje uslove prženja i luženja za izvedene eksperimente, prikazujući samo one koji su obezbedili najbolji stepen izluženja metala.

Tabela 5.23. Uslovi izvođenja procesa prženja i luženja jarozita.

Uslovi prženja		Uslovi Luženja sa H ₂ O		pH nakon luženja	Stepen izuženja			
Masa uzorka (g)	Vreme prž. (h)	Temp. (0C)	Č:T=1:5 t=1h temp.=sobna	pH	Cu %	Zn %	Fe %	In %
1.	100	4	530	2,25	91,07	91,97	9,60	100,00
2.	100	4	570	2,73	72,74	74,23	1,30	37,91
3.	100	4	630	4,97	42,87	71,10	0,51	0,08

Na slici 5.20. prikazani su uzorci originalnog jarosit Pb-Ag taloga i jarosita nakon kombinovanog tretmana - prženja i luženja.



Slika 5.20. Uzorci jarosit Pb-Ag taloga a) originalan uzorak, b) uzorak nakon prženja i luženja

Iz tabele 5.23. se može zaključiti da se najbolji rezultat luženja za vredne metale koji su prisutni u uzorku dobija nakon prženja jarozita na temperaturi od 530°C uz vreme prženja od 4h i luženja prženca u vodi, pri čemu je izluženo 91,07%Cu, 91,97%Zn i 100,00%In. Iz rezultata prikazanih u tabeli se takođe može videti da je u eksperimentu 1, nakon prženja jarozita na 530°C i luženja prženca u vodi pod uslovima Č:T=1:5 i vremena luženja 1h, izmerena pH rastvora nakon ispiranja bila 2,25. U poređenju sa izmerenim pH rastvora dobijenih u eksperimentima 2 (pH = 2,73) i 3 (pH = 4,79), može se primetiti da je u eksperimentu 1 bilo dovoljno kiseline za izvođenje procesa luženja; drugim rečima, kiselina nije potrošena. Razlog većeg stepena izluženja In, Cu i Zn tokom procesa prženja na niskim temperaturama je taj što su prisutni metali ostali u obliku sulfata

koji se lako izlužuju u vodi, dok je gvožđe prešlo u hematit, koji je praktično nerastvorljiv. Dodatno, u eksperimentu 1, pored izluženog Cu, Zn i In, dobijeno je nešto veće izluženje Fe u poređenju sa eksperimentima 2 i 3. Međutim, Izluženje Fe je relativno nisko u poređenju sa direktnim luženjem sirovog jarozita u sumpornoj kiselini [27]. Kako je uzorak jarozita dobijen kao nusproizvod tokom procesa proizvodnje cinka konvencionalnim postupkom elektrolitičke rafinacije, poznato je iz literature da je struktura jarozita bazirana na sulfatnim mineralima. Sprovedena su opsežna istraživanja procesa luženja u kiselini i u vodi. Merenjem pH nakon luženja utvrđeno je da nema potrebe za izvođenjem luženja u kiselini jer je pH bio manji od 1. Iz tog razloga za proces luženja je korišćena voda. Na osnovu dosadašnjeg iskustva stečenog kroz dugogodišnja istraživanja, odabrano je da odnos Č:T bude 1:5, što je razuman odnos. Odabrano vreme luženja od 1h je dovoljno jer su sulfati lako rastvorljivi u vodi.

Stepen izluženja metala ξ (%) je izračunat prema sledećoj jednačini:

$$\xi = \frac{\sum Me_{luž.rastv.}}{Me_{prženac}} \times 100, \% \quad (14)$$

gde je $Me_{luž.rastv.}$ (g) masa metala koji je luženjem prenet u rastvor.

$$\sum Me_{luž.rastv.} = C_{Me} \text{ (g/L)} \times V \text{ (L)}, \quad (15)$$

gde je C_{Me} (g/L) koncentracija metala u rastvoru dobijena hemijskom analizom, a V (L) zapremina rastvora za luženje. $Me_{prženac}$ (g) je masa metala u polaznom pržencu, koja se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$Me_{prženac} = C_{Meprženac} \text{ (\%)} \times m_{prženac} \text{ (g)} / 100\%. \quad (16)$$

$C_{Meprženac}$ (%): koncentracija metala u pržencu.

$m_{calcine}$ (g): masa prženca za luženje

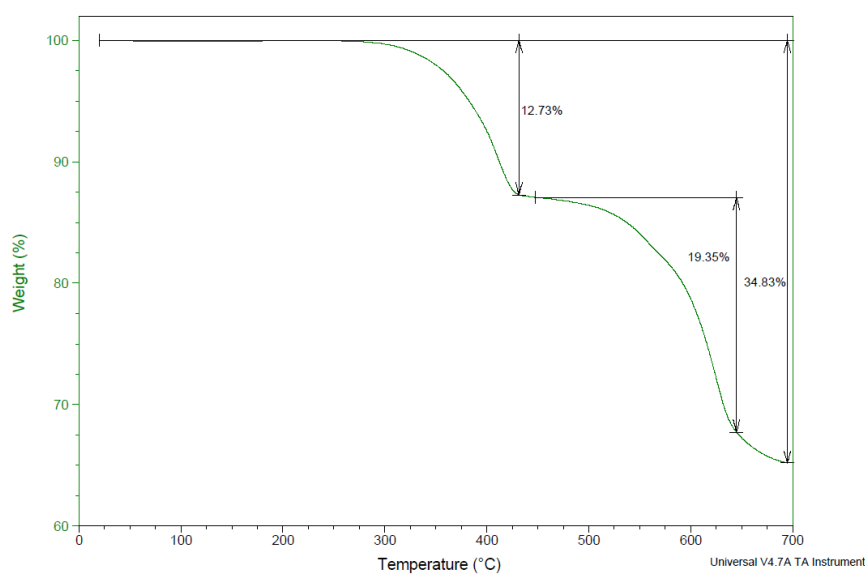
U tabeli 5.24. prikazan je sadržaj metala u rastvoru nakon luženja prženca, na osnovu čega je izračunat stepen izluženja metala.

Tabela 5.24. Koncentracije metala u lužnom rastvoru.

Element	Cu (g/L)	Zn (g/L)	Fe (g/L)	In (g/L)
Sadržaj	0,63	4,95	2,93	0,034

5.6.8. TGA analize jarozit Pb-Ag taloga

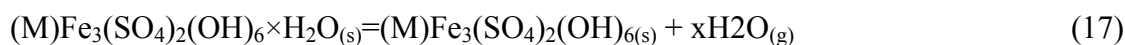
Na slici 5.21. prikazana je termogravimetrijska analiza jarozitnog Pb-Ag taloga. TGA kriva pokazuje da je uzorak termički stabilan do 260°C. U temperaturnom opsegu 260–610°C, gubitak mase u uzorku je detektovan kroz dva koraka. Može se primetiti da je značajniji gubitak mase uzorka počeo na 430°C i bio je skoro potpun na temperaturi od 610°C, i iznosio je oko 25%, a na višim temperaturama je porastao na 34,83%.



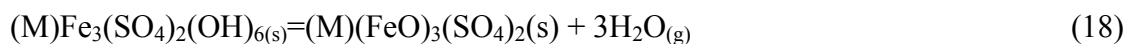
Slika 5.21. TGA kriva jarozitnog Pb-Ag taloga.

Mehanizmi termičke dekompozicije i disocijacije odvijaju se u četiri faze:

1. Do 120 °C (gubitak adsorbovane vode)

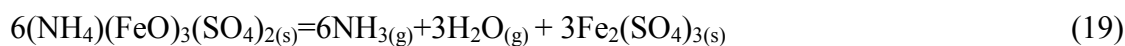


2. Na 120–260 °C (dihidroksilacija, gubitak OH)



- (M) prisutan u jarozitu može biti NH₄, K, Na, Pb.

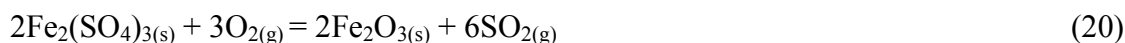
3. Na 260–389 °C (gubitak amonijaka i vode)



Ova jednačina predstavlja gubitak amonijaka i vode.

4. Na 465–610 °C (gubitak SO₂)

Ova jednačina predstavlja ukupnu jednačinu razlaganja za gvožđe sulfat.



Ova jednačina predstavlja gubitak sumpor-dioksida iz gvožđe-sulfata.

Na temperaturi do 120°C za fazu 1, vlaga prisutna u uzorku je isparila, a gubitak mase je bio skoro zanemarljiv i poklopio se sa TGA krivom.

Na 260–389°C za fazu 3, teoretski gubitak mase povezan sa gubitkom amonijaka i vode predstavljen je malim odstupanjem u odnosu na TGA krivu.

Na 465–610 °C za fazu 4, takođe su postojala određena odstupanja teoretskih vrednosti od rezultata prikazanih TGA krivom.

Amonijum jarožit je stabilan do 260°C, nakon čega dolazi do gubitka strukturno vezane vode, zatim je proces praćen gubitkom amonijaka i vode na 389°C i sumpordioksida na temperaturama višim od 465°C.

Moguće reakcije tokom prženja uključuju:



Reakcije destrukcije drugih sulfata, kao što su cink i olovno-sulfat, odvijaju se na temperaturama od 740°C i više od 1000°C, stoga nisu uzete u obzir za ovo istraživanje jer je za istraživanje prioritet imalo samo prženje sprovedeno na temperaturi od 530°C.

U uzorku amonijum-jarožita naknadnom analizom utvrđen je sadržaj N₂-1,315%, C-0,126% i H₂-1,670%, što je potvrdilo prisustvo amonijum jarožita, a time je takođe potvrđen rezultat XRD analize.

Ukupan gubitak mase do 610°C prema TGA krivoj i rezultatima dobijenim u eksperimentu tokom prženja uzorka amonijum - jarožita iznosio je približno 25%, međutim, postoji mala razlika u teorijski izračunatim vrednostima koje smo dobili na osnovu pretpostavljenih reakcija koje se odvijaju u sistemu tokom procesa prženja.

Gubitak mase pri prženju na temperaturama višim od 610°C nije bio bitan za ovo istraživanje, jer je na višim temperaturama, a kao što se vidi u fazi 4, došlo do značajnog povećanja

količine formiranog SO₂, koji ukazuje na gubitak sumpora koji je bio potreban za dodatno luženje sulfatnih jedinjenja u vodi.

5.6.9. Luženje uzorka jarozit Pb-Ag taloga nakon procesa prženja

Nakon prženja jarozit Pb-Ag taloga, izvršeno je luženje vodom. Najbolji rezultat luženja metala je postignut prženjem jarozit Pb-Ag taloga u trajanju od 4h na 530°C, a zatim luženjem, prženca vodom. U eksperimentu 1 (Tabela 5.23.) dobijen je rastvor sulfata sa relativno niskom vrednošću izluženja gvožđa od 9,6% i visokim vrednostima izluženja Cu, Zn i In, odnosno 91,07%, 91,97% i 100%, respektivno. Ovo je takođe jedan od preduslova za prihvatanje uslova pod kojima bi se tretirao jarozit Pb-Ag talog.

5.6. TRETMAN SULFATNOG LUŽNOG RASTVORA

5.6.1. Taloženje Fe i In

Sulfatni lužni rastvor koji sadrži Cu, Zn, Fe i In tretiran je u cilju selektivnog odvajanja prisutnih metala. Tokom faze taloženja, kontrolisana je pH vrednost rastvora i održavana je na vrednost pH=4. Taloženje In počinje da se odvija već pri pH=3,6 i on zajedno sa Fe prelazi u talog. Primenom ove pH vrednosti postignuta je selektivnost u pogledu odvajanja Cu i Zn od Fe i In. Fe i In su istaloženi u obliku hidroksida. Do taloženja Cu i Zn dolazi pri pH većem od 4,5. Iz tog razloga Cu i Zn su ostali u rastvoru. Bakar i cink su prisutni u rastvoru u obliku lako rastvorljivih sulfatnih soli (cink i bakar sulfat). U rastvoru nakon taloženja (tabela 5.25.) ostalo je 96% Cu i 100 % Zn. Tretiranjem rastvora u kome su prisutni metali u obliku sulfata sa NaOH dobija se indijum hidroksid, In(OH)₃, u obliku taloga. Rastvorljivost In(OH)₃ u vodi je veoma niska (6×10^{-3} g/L) [29]. Pored indijuma, gvožđe je istaloženo takođe kao hidroksid Fe(OH)₃. Proces taloženja je izveden korišćenjem 1M NaOH, pri čemu je iz rastvora istaloženo 94% Fe i 98% In. Na ovaj način su Fe i In odvojeni u obliku taloga obogaćenog indijumom, koji sadrži Fe(OH)₃ i In(OH)₃.

Tretiranjem 100g uzorka jarozit Pb-Ag taloga procesima prženja, luženja i taloženja proizvedeno je približno 3g suvog taloga, što znači da je In koncentrisan 30 puta, a to dalje ukazuje da je u talogu prisutno 0,9% In.

Sulfatni rastvor se dalje tretira u cilju valorizacije Cu i Zn, a iz čvrstog ostatka od luženja se valorizuju Pb i Ag. O ovim postupcima u nastavku istraživanja biće dat detaljan pregled.

5.6.2. Tretman taloga $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{In}(\text{OH})_3$ u cilju dobijanja indijuma

Dostupni literaturni podaci ukazuju da su glavni izvori u svetu za dobijanje In međuproducti i otpadni proizvodi prerade ruda cinka, olova, kalaja i drugih ruda. U ovim sirovinama In je prisutan u količinama od samo 0,001% [30]. Svakako se može zaključiti da je tretirani uzorak daleko bogatiji indijumom od uobičajenih sirovina iz kojih se eksploatiše i dobija. Procentualni sadržaj ispitivanih metala u rastvoru nakon procesa luženja i taloženja prikazani su u tabeli 5.25.

Tabela 5.25. Procentualni sadržaji metala u rastvoru posle luženja i taloženja.

Metali	Cu%	Zn%	Fe%	In%
Stepen izluženja	91,07	91,97	9,6	100
Procentualni sadržaj metala u rastvoru nakon precipitacije 3u odnosu na sadržaj u lužnom rastvoru	96,00	100	6,3	2,1
Procentualni sadržaj metala u rastvoru u odnosu na sadržaj istih u polaznoj sirovini	87,43	91,97	0,61	2,1

Koncentracije Fe i In u rastvoru pre taloženja, g/l, 2,93 g/l Fe i 0,034 g/l In

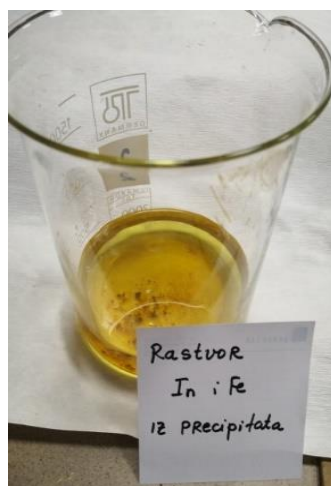
Koncentracija Fe i In u rastvoru nakon taloženja, g/l, 0,018 g/l Fe i 0,00071 g/l In

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.25. se može zaključiti da Fe i In gotovo da nisu prisutni u rastvoru nakon taloženja već potpuno bivaju istaloženi. Procentualni sadržaj metala od 87,43% bakra i 91,97% cinka u rastvoru u odnosu na sadržaj istih u polaznoj sirovini, u stvari, predstavlja iskorišćenje ovih metala. Na taj način indijum i gvožđe se odvajaju od osnovne mase bakra i cinka, koji ostaju u rastvoru.

Da bi se izdvojio indijum urađena su ispitivanja sa ciljem tretiranja taloga koja uključuju sledeće postupke: *solventna ekstrakcija, cementacija i postupak prženja i luženja.*

5.7.2.1. Tretman taloga uključivanjem postupka solventne ekstrakcije

Talog koji sadrži In i Fe rastvoren je u H_2SO_4 kiselini koncentracije 15g/l, slika 5.22. Nakon rastvaranja pH vrednost rastvora iznosila je pH=2, pri čemu je rastvor pripremljen za dalji tretman. Rastvor je dalje tretiran postupkom solventne ekstrakcije.



Slika 5.22. Rastvor nakon rastvaranja taloga

Ekperimenti solventne ekstrakcije izvedeni su sa 5%, 8% i 10 % D2EHPA ekstragensom rastvorenim u kerozinu pri odnosu vodene faze prema organskoj fazi V:O=1:1. Reekstrakcija je vršena korišćenjem različitih kiselina (10N HCl i 5M H₂SO₄), pri odnosu organske faze prema vodenoj O:V=1:0,5. Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije ekstragensa na stepen ekstrakcije indijuma i uticaja vrste i koncentracije kiseline na stepen reekstrakcije indijuma prikazani su u tabeli 5.26. za eksperimente 1, 2, 3 i 4.

Tabela 5.26. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja solventne ekstrakcije (E) i reekstrakcije (RE) In pri različitim uslovima odvijanja eksperimenata.

Eksperiment 1

Rastvaranje precipitata u 15g/l H ₂ SO ₄					
D2EHPA u Kerozinu					
Ekstrakcija			Reekstrakcija		
10% D2EHPA u Kerozinu, V:O=1:1			10N HCl O:V=1:0,5		
E1	In, %	Fe, %	RE1	In, %	Fe, %
	98,82	89,92		85,4	43,37
	98,82	89,92		85,4	43,37

Eksperiment 2

Rastvaranje precipitata u 15g/l H ₂ SO ₄						
D2EHPA u Kerozinu						
Ekstrakcija			Reekstrakcija			
8% D2EHPA u Kerozinu, V:O=1:1			5M H ₂ SO ₄ O:V=1:0,5			
E1	In, %	Fe, %			In, %	Fe, %
		99,75	99,57		RE1	19,52
				RE2	13,99	15,25
				RE3	11,05	11,45
	99,75	99,57		Σ RE	44,56	56,52

Eksperiment 3

Rastvaranje precipitata u 15g/L H ₂ SO ₄						
D2EHPA u Kerozinu						
Ekstrakcija			Reekstrakcija			
5% D2EHPA u Kerozinu, V:O=1:1			5M H ₂ SO ₄ O:V=1:0,5			
E1	In, %	Fe, %			In, %	Fe, %
		97,06	51,90		RE1	21,90
				RE2	15,80	18,88
				RE3	10,00	6,19
	97,06	51,90		Σ RE	47,70	80,89

Eksperiment 4

Rastvaranje precipitata u 15g/L H ₂ SO ₄						
D2EHPA u Kerozinu						
Ekstrakcija			Reekstrakcija			
5% D2EHPA u Kerozinu, V:O=1:1			10N HCl O:V=1:0,5			
E1	In, %	Fe, %			In, %	Fe, %
		92,12	60,74		RE1	78,56
				RE2	2,04	9,80
				RE3	0,94	2,56
	92,12	60,74		Σ RE	81,08	87,89

Na osnovu rezultata ispitivanja solventne ekstrakcije prikazanih u tabeli 5.26. može se zaključiti da je postignut visok stepen ekstrakcije i reekstrakcije In, međutim zajedno sa In i stepen ekstrakcije i reekstrakcije Fe je visok, tako da nije postignuta potrebna selektivnost In u odnosu na Fe primenom ekstragensa D2EHPA.

5.7.2.2. Tretman taloga uključivanjem postupka solventne ekstrakcije uz prethodnu redukciju Fe³⁺ do Fe²⁺

U cilju postizanja selektivnosti In u odnosu na Fe izveden je eksperiment solventne ekstrakcije iz rastvora gde je prethodno izvršena redukcija Fe³⁺ jona do Fe²⁺ jona sa SO₂ gasom. Za ekstrakciju je korišćen rastvor 10%D2EHPA u kerozinu pri odnosu faza V:O=1:1 za vreme od 10min. Za reekstrakciju je korišćen rastvor 10N HCl, sa odnosom faza O:V=1:0,2 za vreme od 10min. Stepeni ekstrakcije i reekstrakcije dati su u tabeli 5.27.

Tabela 5.27. Stepen ekstrakcije (E) i reekstrakcije (RE) In i Fe iz rastvora nakon redukcije Fe³⁺ jona sa SO₂ gasom

	In%	Fe ²⁺ %	Fe ³⁺ %
E	99,74	16,60	/
RE1	91,72	0,05	/
RE2	7,17	0,05	/

U rastvoru nakon ekstrakcije i reekstrakcije nije bilo prisutnog Fe³⁺ iz razloga što je celokupna količina Fe³⁺ izredukovana do Fe²⁺. Rezultati koji su prikazani u tabeli 5.27. pokazuju da se pri datim uslovima 99,74% In može ekstrahovati u jednom stepenu ekstrakcije. Za proces reekstrakcije dovoljna su dva stepena pri kojima se 98,89% In reekstrahuje. S obzirom da prisutnost dvovalentnog gvožđa ne smeta u procesu solventne ekstrakcije i da ne dolazi do oksidacije Fe²⁺ do Fe³⁺ problem prisutnog Fe³⁺ može na ovaj način biti prevaziđen i postupak može biti prihvaćen za tretman rastvora odnosno taloga Fe i In u cilju izdvajanja In.

5.7.2.3. Tretman taloga uključivanjem postupka cementacije

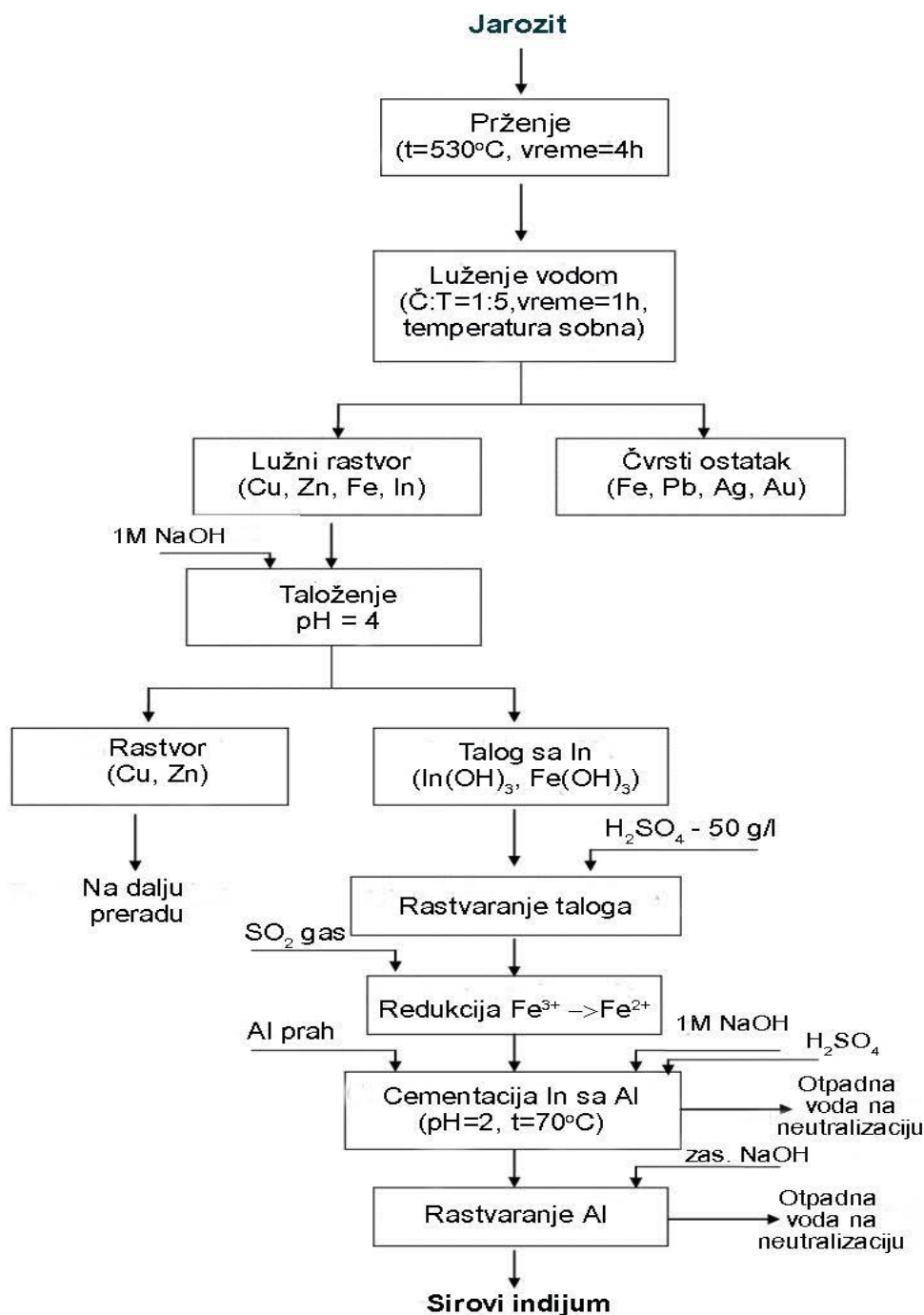
Hidroksidni talog obogaćen indijumom, koji sadrži i hidroksid gvožđa, tretiran je sa razblaženom 50g/l H₂SO₄ kiselinom na sobnoj temperaturi radi njegovog prevođenja u rastvor. Kiselina je pažljivo dodavana uz mešanje, do potpunog rastvaranja hidroksidnog taloga. Nakon rastvaranja hemijska analiza je pokazala prisustvo trovalentnog gvožđa u rastvoru. Posto u procesima cementacije Fe³⁺ nije poželjan potrebno ga je redukcijom prevesti u Fe²⁺ [29]. Iz tog razloga prisutno trovalentno gvože u rastvoru redukovano je do dvovalentnog primenom SO₂ gasa. Nakon redukcije, kiselost rastvora je porasla, a kako se proces cementacije odvija na pH=2, bilo je potrebno podesiti pH vrednost. Dodavanjem rastvora 1M NaOH podešena je pH vrednost. Indijum je iz sulfatnog rastvora tretiran postupkom cementacije, tj. procesom u kojem se elektronegativniji metal oksidiše i prelazi u rastvor, a elektropozitivniji metal se redukuje i taloži iz rastvora.

Za cementaciju indijuma obično se upotrebljava cinkov prah [30]. U ovim eksperimentima korišćen je Al-prah. Cementacija In sa Al u prahu izvršena je na povišenoj temperaturi ($t=70^{\circ}\text{C}$). Cementacija je urađena na povišenoj temperaturi, radi povećanja efikasnosti i brzine procesa cementacije. Nakon završene cementacije (što je utvrđeno analizom sadržaja In u rastvoru pre i posle cementacije), cementni talog je isfiltriran i ispran vodom. Filtrat zajedno sa ispirnim vodama je dalje neutralisan do $\text{pH}=7$. Cementacija In sa Al odvija se prema reakciji (10):



Cementacija je izvršena sa Al jer je veoma jednostavno razdvojiti Al od In. Nakon cementacije izvršeno je rastvaranje Al sa zasiceim rastvorom NaOH pri čemu je In izdvojen u talogu kao sirovi In. Dobijeni sirovi In je isfiltriran i ispran vodom. Filtrat zajedno sa ispirnim vodama je dalje neutralisan do $\text{pH}=7$. Sirovi indijum nije čist, već je to indijumov koncentrat, mešavina cementacionog mulja indijuma i drugih metala (kadmijuma, bakra). Dobijeni sirovi indijum sadrži 49.66% indijuma.

Koncept metodološkog pristupa prerade otpada, jarosit Pb-Ag taloga, (jalovine) sa ciljem oporavka In dat je na slici 5.23.



Slika 5.23. Koncept metodološkog pristupa prerade otpada, jarosit Pb-Ag taloga u cilju dobijanja sirovog indijuma

5.7.2.4. *Tretman taloga uključivanjem postupka prženja na 630⁰C*

Za ispitivanja je korišćen suvi talog mase 54,4g dobijen tretiranjem 2kg jarosit Pb-Ag taloga: prženjem, luženjem i taloženjem Fe i In. Talog koji sadrži Fe i In pržen je u vremenu od 4h na temperaturi od 630⁰C radi potpunog prevođenja Fe prisutnog u talogu do nerastvornog oblika hematita Fe₂O₃. Nakon toga vršena su luženja isprženog taloga pri različitim uslovima prikazanim u tabeli 5.28.

Tabela 5.28. Uslovi prženja i luženja taloga Fe i In i stepen izluženja In

Uslovi prženja				Uslovi luženja	Stepen Izluženja In, %
Br. Eksperimenta	Masa uzorka (g)	Vreme prž. (h)	Temp. (°C)	Č:T=1:5 Luženje u rastvoru pH=2 t=1h	
1.	54,4	4	630	m=37,6g Č:T=1:5 Luženje u 1%H ₂ SO ₄ t=1h	3,76
2.	54,4	4	630	m=37,6g Č:T=1:5 Luženje u 5%H ₂ SO ₄ t=1h	27,05
3.	54,4	4	630	m=37,6g Č:T=1:5 Luženje u 10%H ₂ SO ₄ t=1h	4,97
4.	54,4	4	630	m=37,6g Č:T=1:5 Luženje u 5%H ₂ SO ₄ vreme=1h t=60 ⁰ C	3,77
5.	54,4	4	630	m=37,6g Č:T=1:10 Luženje u 15%H ₂ SO ₄ vreme=2h t=90 ⁰ C	19,4
6.	54,4	4	630	m=37,6g Č:T=1:5 Luženje u 5M HNO ₃ vreme=1h t=60 ⁰ C	2,42

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.28., koji su dobijeni za stepen izluženja indijuma može se videti da se čak i pri rigoroznim uslovima, primenom 15% H₂SO₄ za proces luženje, u eksperimentu 5 dobija nisko izluženje In od 19,4%. Rezultat ukazuje na to da primena ovog načina tretmana taloga nije prihvatljiv s obzirom na nisko izluženje In. Takođe, urađen je i eksperiment luženja sa 5M HNO₃ u trajanju od 1h na temperaturi od 60⁰C kako bi se sagledao stepen izluženj In i pri ovim uslovima. Rezultat ukazuje da nije postignut dobar stepen izluženja i da on iznosi svega 2,42%.

5.8. CEMENTACIJA Cu IZ RASTVORA NAKON TALOŽENJA Fe i In

Cementacija je proces taloženja metala iz bakronosnih rastvora pomoću manje plemenitih metala. U slučaju bakra, cink sa elektronegativnijim potencijalom ($Zn/Zn^{2+} = -0,76$ V) prelazi u rastvor, dok elektropozitivniji bakar ($Cu/Cu^{2+} = 0,34$ V) prelazi u metalno stanje.

Proces cementacije bakra je difuziono kontrolisan proces, pri čemu aktivaciona energija procesa iznosi 20 kJ/mol, što ukazuje da proces uveliko zavisi od intenziteta kontakta reakcione površine i jona metala. Osnovne reakcije koje se odigravaju u procesu cementacije su sledeće:

cementacija bakra na cinku



rastvaranje cinka sumpornom kiselinom



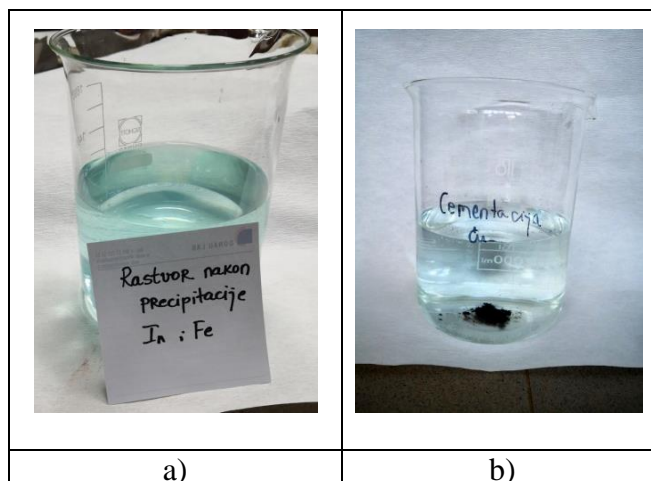
Navedene reakcije se odvijaju istovremeno. Najpovoljnija pH vrednost vodenog rastvora za odvijanje cementacije bakra je pH=2. Veća kiselost nije poželjna, jer to izaziva povećanu potrošnju cinka (reakcija 22).

Čitav proces cementacije je kontrolisan difuzijom jona. Da bi se proces cementacije odvio neophodna je difuzija jona Cu iz rastvora do reakcione površine (praha). Kako reakcija odmiče, sloj produkta (cementni mulj) je sve deblji, što otežava difuziju i smanjuje brzinu reakcije. Na difuziju pre svega utiče mešanje. Mešanjem se oslobađa kontaktna površina između praha i jona Cu i što je ta površina veća difuzioni putevi su kraći, prisnost kontakta jona Cu sa reakcionom površinom je veća, a samim tim čitav proces cementacije se ubrzava.

Nakon taloženja gvožđa i indijuma u lužnom rastvoru ostaju kao makro komponente Cu i Zn koji su u rastvoru prisutni u obliku sulfata CuSO_4 i ZnSO_4 . U cilju selektivnog izdvajanja bakra iz rastvora izvršena je cementacija pri pH=2 sa cinkom u prahu, metalom koji je elektronegativniji od bakra. Neophodna količina cinka za proces cementacije proračunata je na osnovu stehiometrijski potrebne sa 50% viška. Proces cementacije pri kome se bakar prevodi u cementni mulj odvija se po reakciji (23):



Urađena je karakterizacija dobijenog cementnog bakra koja je pokazala da je sadržaj metala u njemu sledeći: Cu=90,73%, Zn=8,73% i Fe=0,0053%. Na slici 5.24. prikazani su rastvori pre cementacije (a) i nakon završenog procesa cementacije Cu (b).



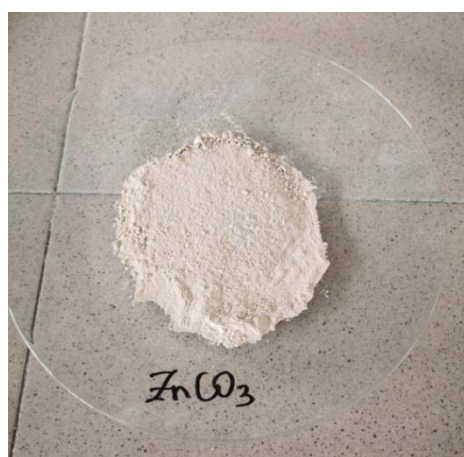
Slika 5.24. Promena boje rastvora pre i posle cementacije Cu

5.9. TALOŽENJE $ZnCO_3$ IZ RASTVORA NAKON CEMENTACIJE Cu

Nakon cementacije bakra rastvor je izfiltriran i pripremljen za dobijanje $ZnCO_3$ iz rastvora $ZnSO_4$. Izmerena je pH vrednost rastvora koja je nakon cementacije Cu iznosila $pH=2,84$. Taloženje Zn kao $ZnCO_3$ izvršeno je do $pH=8$ dodavanjem 10% Na_2CO_3 . Proces taloženja Zn kao $ZnCO_3$ odvija se prema reakciji (24).



Dobijeni cink-karbonat je opran destilovanom vodom, osušen u sušnici na $105^{\circ}C$ i dat na hemijsku analizu. Cink karbonat prikazan je na slici 5.25.



Slika 5.25. Cink – karbonat.

Karakterizacija dobijenog cink karbonata je urađena i pokazala je da je sadržaj $Zn=51\%$, $Cu=0,7\%$ i $Fe=0,8\%$.

5.10. TRETMAN ČVRSTOG OSTATKA NAKON LUŽENJA RADI DOBIJANJA Pb-Ag KONCENTRATA

5.10.1. Hloridno luženje čvrstog ostatka sa NaCl

Nakon sulfatizacionog prženja na 530⁰C i luženja u vodi pri odnosu faza Č:T=1:5 dobijen je rastvor koji je tretiran predhodno opisanim postupcima i čvrsti ostatak u obliku taloga koji sadrži olovo u obliku PbSO₄ i srebro u obliku Ag₂SO₄. Talog (čvrsti ostatak) je podvrgnut hloridnom luženju u rastvoru NaCl u cilju izluženja Pb. Uslovi luženja bili su:

Koncentracija soli: 250g/l NaCl,

Odnos faza: Č:T=1:20,

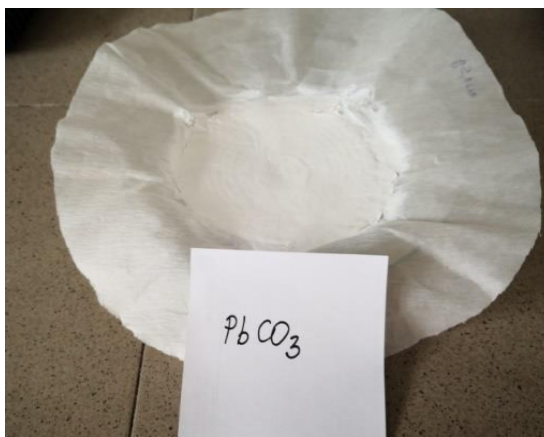
Temperatura: t = 80⁰C

Vreme luženja : 20 min,

Tabela 5.29. Procenat izluženja metala u procesu hloridnog luženja čvrstog ostatka

Izluženje metala	Pb %	Ag %	Fe%	In%	Cu%	Zn%
	85,00	43,00	0,007	13,86	3,26	2,98

Nakon hloridnog luženja dobijen je rastvor NaPbCl₃. Izmerena pH vrednost rastvora je iznosila pH=6,86. Taloženje Pb u obliku PbCO₃ izvršeno je dodavanjem 10% Na₂CO₃ do pH=8. Istaloženi PbCO₃ prikazan je na slici 5.26. Taloženje PbCO₃ odvija se prema reakciji (25).



Slika 5.26. Olovo-karbonat

Karakterizacija dobijenog olovo karbonata je urađena i pokazala je da je sadržaj Pb = 77%, Ag = 0,09%, Cu = 0,038%, Zn = 0,14% i Fe = 0,026%.

5.10.2. Hloridno luženje čvrstog ostatka sa CaCl₂

Nakon sulfatizacionog prženja na 530⁰C i luženja u vodi pri odnosu faza Č:T=1:5 dobijen je talog u kome je prisutno PbSO₄. Talog je podvrgnut hloridnom luženju u rastvoru CaCl₂ u cilju izluženja Pb. Uslovi luženja bili su:

Koncentracija soli: 6M CaCl₂ = (660g/l)

Odnos faza: Č:T=1:20,

Temperatura: t = 90⁰C

Vreme luženja : 20 min,

Tabela 5.30. Procenat izluženja metala u procesu hloridnog luženja čvrstog ostatka

Izluženje metala	Pb %	Ag %	In%	Cu%	Zn%	Fe%
	71,56	9,22	6,72	2,36	1,07	0,03

Iz rezultata dobijenih tokom procesa hloridnog luženja korišćenjem NaCl i CaCl₂ može se zaključiti da je za istu količinu tretiranog uzorka potrebna koncentracija rastvora NaCl = 250g/l, dok je koncentracija CaCl₂ = 660g/l.

Sem potrošnje ispitivanih lužnih reagenasa zaključak je takođe da je izluženje Pb korišćenjem rastvora NaCl 85%, a korišćenjem rastvora CaCl₂ je 71,56%,

Iz predhodno iznetog se može zaključiti da prednost za luženje Pb ima NaCl.

Nakon hloridnog luženja čvrstog ostka sa rastvorom NaCl, pri uslovima koncentracije soli od 250g/l NaCl, na temperaturi 80⁰C, pri odnosu čvrste faze prema tečnoj Č:T=1:20 i vremenu luženja od 20min, postignuto je izluženje 85% za Pb i 43% za Ag.

Izvršena je karakterizacija taloga Fe – čvrstog ostatka dobijenog nakon hloridnog luženja sa rastvorom NaCl pri čemu je procentualni sadržaj metala: Pb=0,48%, Mn=0,0078%, Ag=0,0038%, Sn=0,085%, Cu=0,17%, Sb=0,07%, Zn=1,46%, Mg=0,005%.

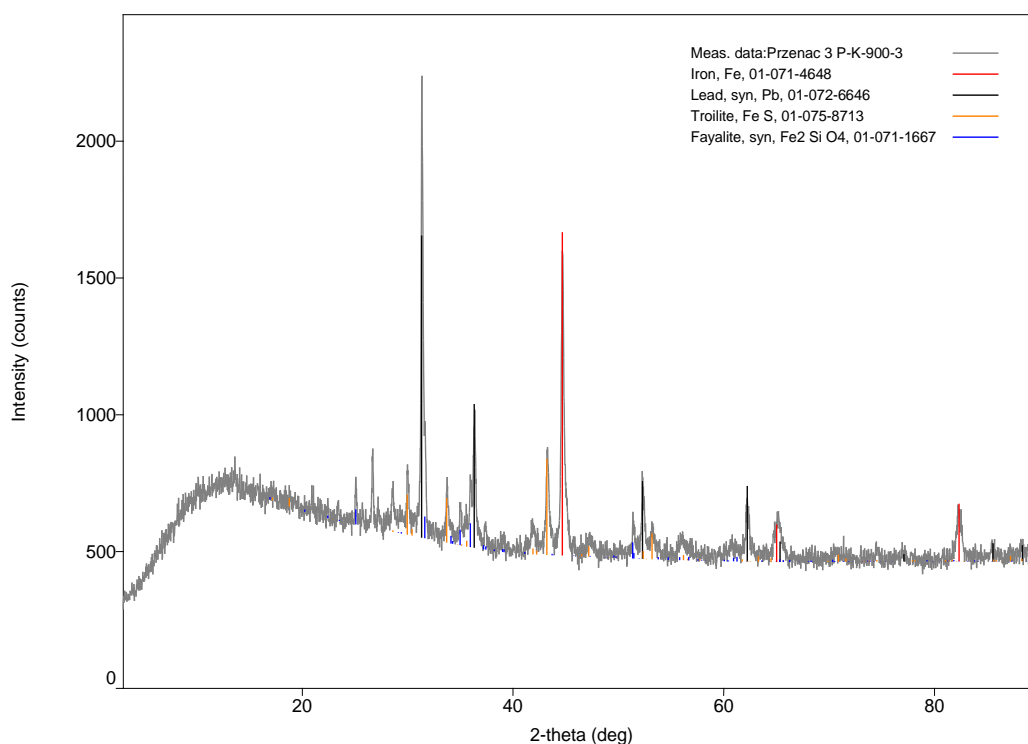
5.10.3. Sulfidizaciono prženje

Za sulfidizaciono prženje izabran je kao polazni uzorak čvrsti ostatak (talog) koji je predhodno pržen na 530°C i nakon prženja lužen vodom. Proces prženja je izveden u cevastoj peći na temperaturi od 900°C u trajanju od 4 h u struji azota:

Uzorak U-1: uzorak U (pržen na 530°C i lužen vodom) pomešan je sa jalovinom (piritom) uz dodatak ugljene prašine (50 g uzorka U + 10 g jalovine + 5 g ugljene prašine (10%))

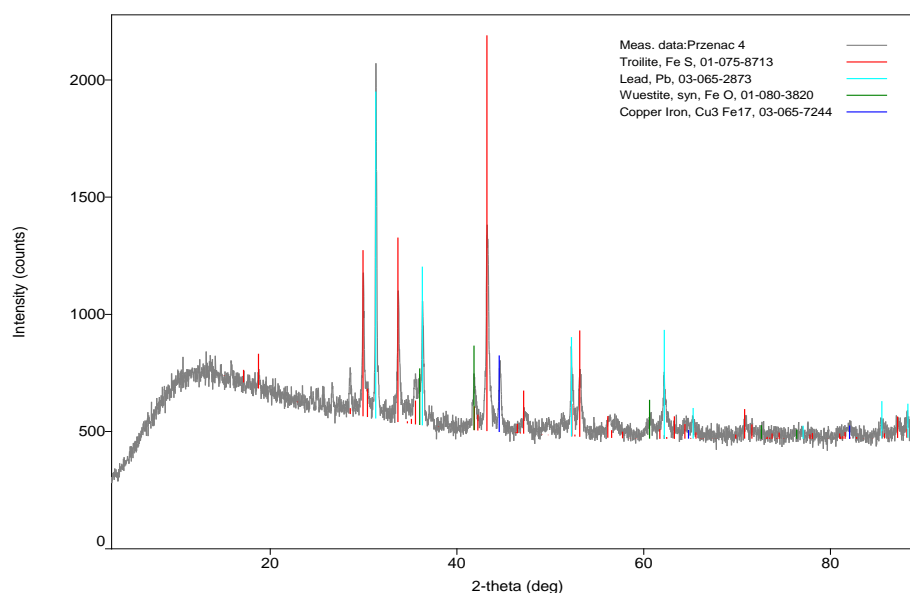
Uzorak U-2: uzorak U (pržen na 530°C i lužen vodom) pomešan je sa sumporom uz dodatak ugljene prašine (50 g uzorka U + 12,5 g sumpora (25%) + 5 g ugljene prašine (10%)).

Na slikama 5.27. - 5.28. su prikazani difraktogrami za uzorke U-1 i U-2.



Slika 5.27.. Difraktogram uzorka U-1

U uzorku U-1 (slika 5.27.) identifikovane su kristalne faze: gvožđe (Fe), olovo (Pb), troilit (FeS) i fajalit (Fe₂SiO₄). Sve identifikovane faze su relativno podjednako zastupljene u uzorku.



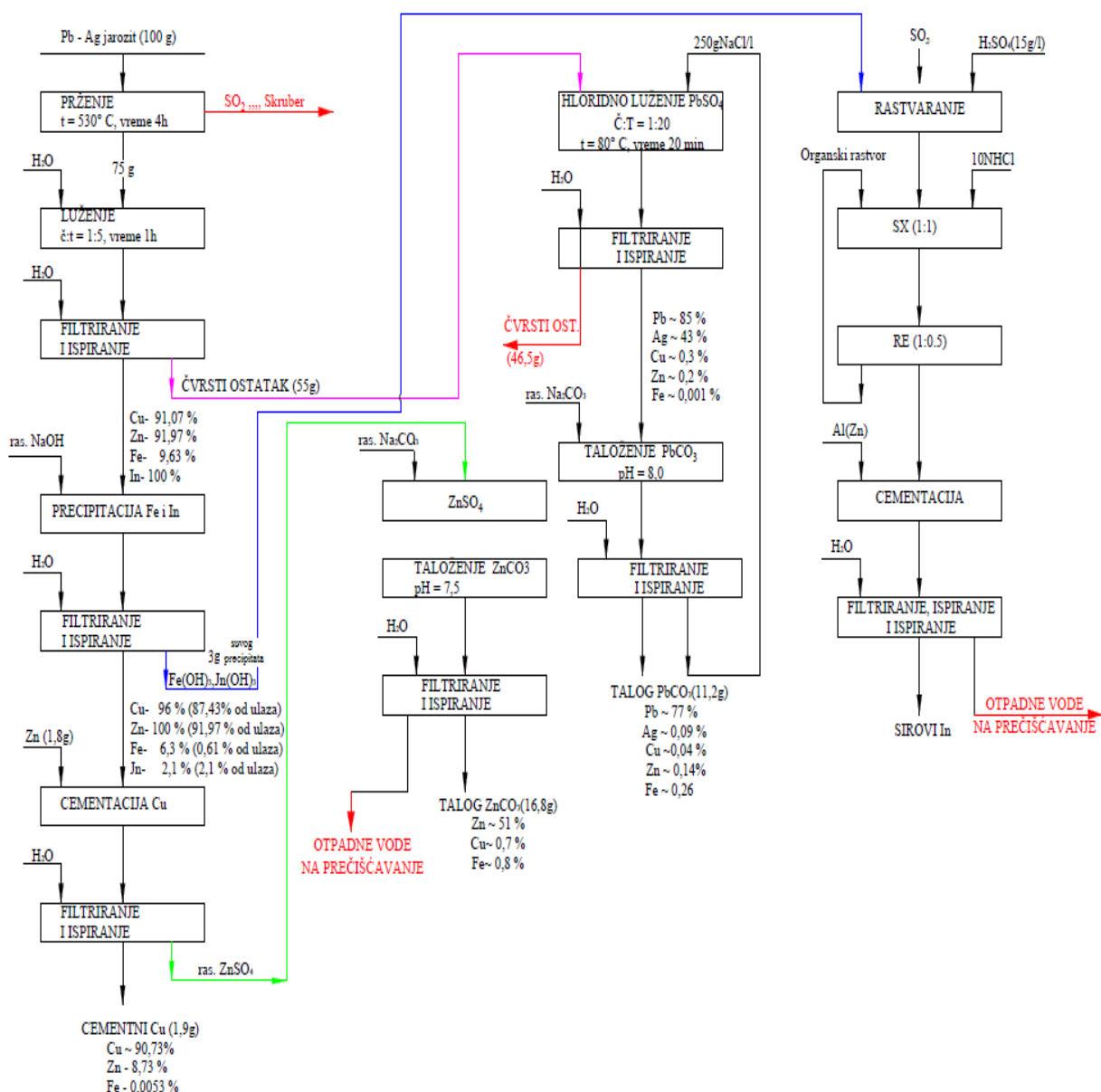
Slika 5.28. Difraktogram uzorka U-2

Izvedena su dva eksperimenta sulfidizacionog prženja u atmosferi azota, sa dodatkom ugljene prašine kao reducenta i dodatkom pirita (uzorak U-1) i dodatkom elementarnog sumpora (uzorak U-2). U oba eksperimenta dobijeni su elementarno olovo i pirit. U procesu prženja sa piritom dobijena je fajalitna šljaka i elementarno gvožđe, a u procesu prženja sa elementarnim sumporom dobijeno je intermetalno jedinjenje sastava $\text{Cu}_3\text{Fe}_{17}$.

Imajući u vidu dva izvedena eksperimenta luženja sa NaCl i CaCl_2 kao i dva eksperimenta sulfidizacionog prženja kao i rezultate ovih eksperimenata, a s obzirom na to da polazni uzorak sadrži olovo u obliku PbSO_4 predlaže se da dalji tretman čvrstog ostatka (taloga), nakon prženja na 530°C i luženja vodom, bude luženje natrijum hloridom. Ova istraživanja su pokazala dobre rezultate pri čemu su postignuti stepeni izluženja preko 80% za Pb.

5.11. PREDLOG TEHNOLOŠKE ŠEME PRERADE 100 g JAROSIT Pb-Ag TALOGA

Nakon opisanih postupaka za preradu jarosit Pb-Ag taloga redosled postupaka prerade prikazan je tehnološkom šemom na slici 5.29.



Slika 5.29. Tehnološka šema prerade jarosit Pb-Ag taloga

Na osnovu eksperimentalnih laboratorijskih istraživanja tretmana jarosit Pb-Ag taloga postupak prerade ove sirovine tekao bi sledećim redosledom:

Prženje jarosit Pb-Ag taloga 4h na 530⁰C, zatim

Luženje produkta prženja – prženca sa vodom 1h pri odnosu faza Č:T=1:5. Nakon luženja vrši se filtriranje pri čemu se dobija rastvor i čvrsti ostatak:

- Čvrsti ostatak se tretira postupkom **hloridnog luženja sa NaCl** radi dobijanja Pb i Ag
- Rastvor se dalje podvrgava postupku **taloženja sa 1MNaOH** radi dobijanja In iz taloga. Nakon taloženja dobija se rastvor i talog.

Talog koji sadrži $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{In}(\text{OH})_3$ podvrgava se rastvaranju sa H_2SO_4 . Postoje dve mogućnosti za tretman rastvora:

- **solventna ekstrakcija** uz prethodnu redukciju Fe^{3+} do Fe^{2+} sa SO_2 gasom, nakon čega se vrši cementacija In sa Al prahom iz koncentrovanog rastvora posle reekstrakcije.
- **direktna cementacija In** iz rastvora sa Al prahom.

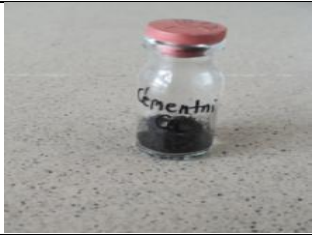



Rastvor od taloženja, nakon izdvajanja Fe i In u obliku $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{In}(\text{OH})_3$, u kome se nalaze Cu i Zn, postupkom cementacije tretira se Zn prahom pri čemu se dobija cementni Cu, nakon čega se taj rastvor profiltrira i iz njega izvrši **taloženje Zn** sa Na_2CO_3 pri čemu se **Zn** dobija **u obliku ZnCO_3** .

Nastali otpadni rastvori nakon solventne ekstrakcije i dobijanja ZnCO_3 dalje se tehnološkim postupkom neutrališu radi njihovog ispuštanja u vodotokove. Takođe čvrsti ostatak nakon hloridnog luženja olova se mora ekološki odložiti.

5.12. HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA DOBIJENIH PRODUKATA IZ NAVEDENIH PROCESA PRERADE 100 g JAROSIT Pb-Ag TALOGA

U toku opisanog postupka tretmana jarosit Pb-Ag taloga dobijeni su produkti: cementni bakar, ZnCO_3 , PbCO_3 , sirovi In, čvrsti ostatak I i čvrsti ostatak II. Karakterizacija produkata data je u tabeli 5.31.

Tabela 5.31. Hemijska karakterizacija dobijenih produkata

Cementni bakar		Cu=90.73% Zn=8.73% Fe=0.0053%
Cink karbonat, ZnCO ₃		Zn=51% Cu=0,7% Fe=0,8%
Olovo karbonat, PbCO ₃		Pb=77% Ag=0,09% Cu=0,038% Zn=0,14% Fe=0,026%
Talog, Fe-čvrsti ostatak od luženja Pb i Ag		Pb=0,48% Mn=0,0078% Ag=0,0038% Sn=0,085% Cu=0,17% Sb=0,07% Zn=1,46% Mg=0,005% Fe=50,8% In=0,016% Al=0,42% As= 0,43%

5.13. POSTUPAK PRERADE ČVRSTOG OSTATKA NAKON PRŽENJA I LUŽENJA VODOM JARAZIT Pb-Ag TALOGA

U toku formiranja tehnološke šeme valorizacije korisnih metala iz otpada ovog tipa došlo se na ideju da se gvožđe prisutno u čvrstom ostatku nakon prženja i luženja vodom iskoristi u smislu iznalaženja novih mogućnosti za njegovo dobijanje kao komercijalnog proizvoda u ovom slučaju kao feri-fosfata.

Feri-fosfat iz komercijalnih izvora sintetizovan postojećim metodama često sadrži nečistoće, na primer, sulfate, hloride i nitate, koje su štetne za litijum-jonske baterije. Šta više, različite serije komercijalno dostupnog materijala od feri-fosfata često imaju nedosledna svojstva. Stoga, ostaje

potreba za razvojem nove tehnologije za proizvodnju feri-fosfata visoke čistoće sa doslednim i poželjnim svojstvima za sintezu LFP-a za baterije (<https://patents.google.com>).

Iz tih razloga istražene su mogućnosti dobijanja feri-fosfata i predstavljeni su rezultati ispitivanja u cilju definisanja optimalnih tehnoloških parametara postupka tretmana čvrstog ostatka – izluženog prženca jarosita u cilju selektivnog izdvajanja gvožđa i njegove valorizacije do proizvoda feri-fosfata, koji je moguće koristiti za litijumske baterije.

5.14. ISPITIVANJE KLJUČNIH PARAMETARA PROCESA RASTVARANJA IZLUŽENOG PRŽENCA JAROSITA U HLOROVODONIČNOJ KISELINI (UTICAJ KONCENTRACIJE HCl, VREME PROCESA, ODNOS Č:T) KAKO BI SE UTVRDIO MAKSIMALNI STEPEN RASTVARANJA PRISUTNIH METALA (Fe, Pb i Ag)

U cilju razdvajanja Fe od Cu, Zn, In i ostalih korisnih i visoko vrednih komponenata urađena su detaljna laboratorijska ispitivanja kombinovanog postupka koji uključuje prženje jarosit Pb-Ag taloga i luženje nastalog produkta. Nakon prženja uzorka Pb-Ag jarosita u vremenu od 4h na temperaturi od 530°C i luženja nastalog produkta prženja vodom, pri odnosu faza Č:T=1:5, za vreme od 1h dobijena su visoka izluženja ispitivanih metala Cu (91,07%), Zn (91,97%), In (99,95%) i nisko izluženje Fe (9,6%). Ovi parametri su prikazani i definisani ispred kao rezultat sprovedenih opsežnih istraživanja.

Laboratorijska istraživanja luženja čvrstog ostatka prženca jarosita (nakon luženja u vodi) vršena su prvo u rastvoru sumporne kiseline koncentracije 10% i 65% H₂SO₄ i uz uvođenje oksidanasa (vazduha i ozona). Istraživanja su pokazala nizak stepen izluženja gvožđa, od 0,6-1%. Iz tog razloga naredna ispitivanja luženja vršena su sa hlorovodoničnom kiselinom tehničkog kvaliteta, pri različitim uslovima. U nastavku istraživanja biće prikazan kompletan tretman čvrstog ostatka radi dobijanja feri-fosfata.

Čvrsti ostatak prženca jarosita nakon luženja u vodi ima sledeći hemijski sastav:

- Fe: 49,39%

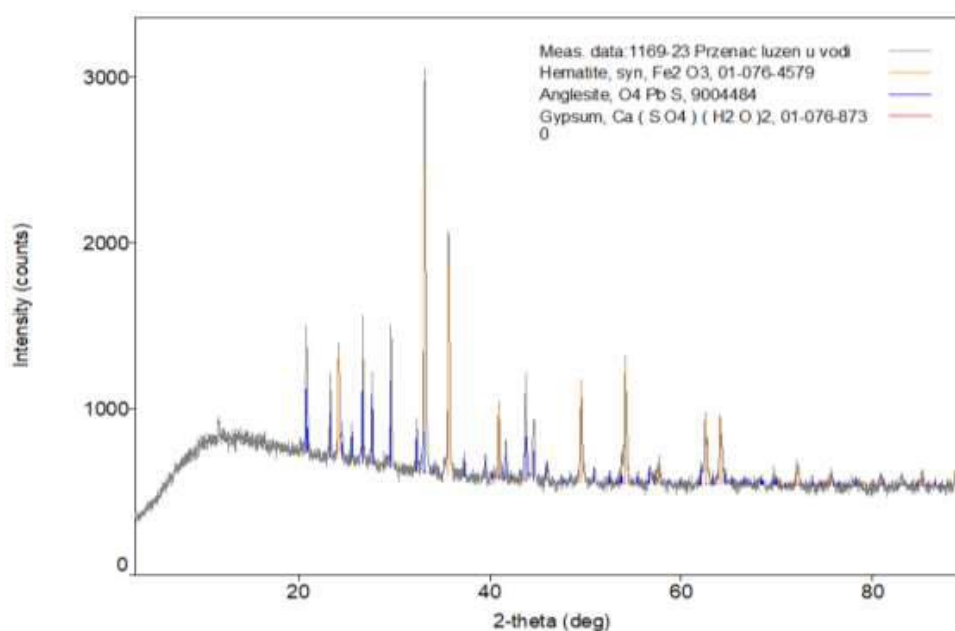
- Pb: 12,07%

- Ag: 138,8 ppm

- Cu: 0,087%

- Zn: 0,93

Mineraloška analiza čvrstog ostatka nakon prženja i luženja u vodi pokazuje da su u uzorku identifikovani minerali hematit (Fe_2O_3), anglezit (PbSO_4) i gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Najzastupljeniji mineral u uzorku je hematit, anglezit je manje zastupljen, dok je gips zastupljen najmanje.



Slika 5.30. Difraktogram uzorka prženca luženog vodom

Ispitivanja luženja izvedena su sa hlorovodoničnom kiselinom tehničkog kvaliteta primenom različitih uslova koji su prikazanih u tabeli 5.32.

Tabela 5.32. Prikaz rezultata luženja prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini, pri različitim odnosima Č:T, različitim temperaturama i pri različitim vremenima trajanja luženja.

Br. Uzorka	Uslovi luženja				Izluženje (%), računato na osnovu analize čvrstog ostatka			Red. Mase (%)
	Masa uzorka (g)	Vreme luženja (h)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Odnos faza	Ag	Pb	Fe	
1.	50	1	80	Č:T=1:2(50g uz.+100ml HCl teh.)	92,05	30,94	72,23	54,6
2.	50	1	50-60	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl teh.)	92,6	26,6	62,9	49,2
3.	50	1	80	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl teh.)	96,40		91,41	68,6
4.	50	2	80	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl teh.)	97,62		97,65	74,0
5.	50	2	sobna	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl teh.)	83,46	28,42	36,7	29,8
6.	50	2	50-60	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl teh.)	94,4	25,4	68,1	54,0

7.	50	3	sobna	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl teh.)	85,2	30,7	35,9	34,0
8.	50	4	sobna	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl teh.)	86,3	30,6	48,6	38,0
9.	50	1	50-60	Č:T=1:4(50g uz.+200ml HCl teh.)	95,28	46,31	78,95	64,0
10.	50	2	50-60	Č:T=1:4(50g uz.+200ml HCl teh.)	96,61	48,69	82,96	68,4
11.	50	2	sobna	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl teh.)	90,4	64,7	48,84	50,8
12.	50	2	sobna	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl teh.)	89,51	54,45	57,7	49,6
13.	50	1	50-60	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl teh.)	96,3	47,2	77,0	65,2
14.	50	2	50-60	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl teh.)	98,1	51,3	85,1	69,2
15.	50	3	sobna	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl teh.)	88,8	51,8	59,3	49,4
16.	50	4	sobna	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl teh.)	91,3	51,1	64,2	54,0
17.	50	1	80	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl teh.)	99,92	59,84	98,52	54,0
18.	50	2	80	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl teh.)	99,94	72,54	98,73	54,0
19.	50	1	50-60	Č:T=1:6(50g uz.+300ml HCl teh.)	98,01	69,41	89,51	56,2
20.	50	2	50-60	Č:T=1:6(50g uz.+300ml HCl teh.)	99,45	68,02	92,71	57,4
21.	50	1	50-60	Č:T=1:7(50g uz.+350ml HCl teh.)	99,02	93,67	92,19	71,5
22.	50	2	50-60	Č:T=1:7(50g uz.+350ml HCl teh.)	99,72	93,94	93,70	72,0
23.	50	2	sobna	Č:T=1:10(50g uz.+500ml HCl teh.)	93,8	98,1	69,2	69,8
24.	50	2	sobna	Č:T=1:10(50g uz.+500ml HCl teh.)	91,35	96,0	64,8	62,2
25.	50	2	50-60	Č:T=1:10(50g uz.+500ml HCl teh.)	86,9	43,9	31,8	32,0
26.	50	2	sobna	Č:T=1:15(50g uz.+750ml HCl teh.)	93,1	98,7	68,6	66,4
27.	50	2	Sobna	Č:T=1:15(50g uz.+750ml HCl teh.)	92,8	98,7	72,5	67,8
28.	50	2	sobna	Č:T=1:20(50g uz.+1000ml HCl teh.)	93,7	98,8	79,1	73,8

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5.32., može se zaključiti da je u eksperimentu broj 3 postignut stepen izluženja Fe od 91,41%, pri sledećim uslovima: odnos faza Č:T=1:3, temperatura $t=80^{\circ}\text{C}$ i vreme luženja 1h i predstavljaju optimalne uslove procesa luženja prženca u HCl.

Takođe, na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 5.32., može se zaključiti da je u eksperimentu broj 4 postignut još veći stepen izluženja Fe od 97,65%, ali s obzirom da je vreme trajanja luženja u ovom eksperimentu bilo 2h, pa je potrošnja energije znatno veća, tako da su za dalja eksperimentalna laboratorijska ispitivanja usvojeni parametri luženja koji su prikazani u tabeli u eksperimentu broj 3.

Primenom navedenih optimalnih parametara, urađen je eksperiment na uvećanom uzorku od 500 g prženca jarosita koji je prethodno lužen u vodi. Nakon luženja, dobijeno je ukupno 3000 ml rastvora feri-hlorida zajedno sa ispirnim vodama. Ovaj rastvor je dat na hemijsku analizu i korišćen je u daljim eksperimentima. Na osnovu hemijske analize rastvora izračunata su sledeća izluženja: Fe=71,78%; Pb=8,45%; Ag=99,1%.

Takođe nerastvorni deo taloga (mase 160,2 g što predstavlja 32% od mase početnog uzorka) je hemijski analiziran i on predstavlja koncentrat olova. Hemijska analiza dobijenog taloga je: Fe =47,41%; Pb=34,49%; Ag=8,1g/t.

5.15. ODREĐIVANJE POTREBNE KOLIČINE NATRIJUM-HIDROKSIDA I DEFINISANJE OPTIMALNIH PARAMETARA PROCESA TALOŽENJA GVOŽĐA, OLOVA I SREBRA IZ HLORIDNOG RASTVORA

5.15.1. Hidroksidno taloženje metala

Hidroksidno taloženje metala iz lužnog rastvora izvedeno je na različitim pH vrednostima prikazanim u tabeli 5.33. Za eksperimente je korišćeno po 100ml lužnog rastvora, a kao neutralizaciono sredstvo je korišćen 2M NaOH. Nakon taloženja izvršeno je filtriranje nastalog taloga i isti je dat na hemijsku analizu. Procenat iztaloženih metala iz rastvora feri-hlorida u zavisnosti od pH vrednosti rastvora prikazan je u tabeli 5.33.

Tabela 5.33. Procenat iztaloženih metala iz rastvora feri-hlorida

pH vrednost	Fe %	Pb%	Ag%
pH=4	100	100	15,26
pH=5	100	100	16,01
pH=6	99,99	100	16,97
pH=7	100	100	18,61
pH=8	99,99	99,91	19,14
pH=9	99,90	99,87	26,09
pH=10	99,90	99,80	28,78

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5.33. zaključuje se da se srebro i pri visokim pH-vrednostima (pH=10) samo delimično taloži. Iz tabele 5.33. se može videti da gvožđe i olovo pri procesu taloženja potpuno prelaze u hidroksidni talog dok srebro samo delimično (max 28,78%), a veći procenat srebra ostaje u rastvoru od taloženja (71,22%). Za dalja istraživanja usvojen je parametar taloženja na pH=4.

5.16. ODREĐIVANJE POTREBNE KOLIČINE SUMPORNE KISELINE I USLOVA PROCESA PREVOĐENJA METALA (Fe, Pb i Ag) IZ TALOGA U SULFATE (GVOŽĐE U RASTVORNI FERI-SULFAT, A OLOVO I SREBRO U TALOG OLOVO-SULFATA I SREBRO-SULFATA)

Potrebna količina sumporne kiseline za rastvaranje Fe iz taloga i taloženje $PbSO_4$ i Ag_2SO_4 prikazana je u tabeli 5.41.

5.17. DEFINISANJE PARAMETARA KVANTITATIVNOG TALOŽENJA FERI-FOSFATA (TALOŽNO SREDSTVO, pH RASTVORA, TEMPERATURA I VREME TRAJANJA PROCESA)

Svi eksperimenti taloženja feri-fosfata su izvedeni na sobnoj temperaturi. Vreme trajanja procesa zavisi od brzine dodavanja taložnog sredstva i ono je vrlo kratko. Svi ostali parametri su prikazani u narednim tabelama.

5.17.1. Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka taloženja Fe, rastvaranje taloga u H_2SO_4 , i prevođenje feri-sulfata u feri-fosfat

Nastali hidroksidni talog iz 100ml lužnog rastvora tretiran je sa minimalnom količinom koncentrovane sumporne kiseline do potpunog rastvaranja taloga gvožđa. Potrošnja 96% H_2SO_4

bila je 12ml. U reakciji sa sumpornom kiselinom talog gvožđe-hidroksida se rastvorio, dok su olovo i srebro ostali nerastvoreni-u obliku olovo- i srebro-sulfata, prema sledećim reakcijama:



Nastali rastvor feri-sulfata je izfiltriran kako bi se iz njega izdvojio talog koji predstavlja mešavinu olovo i srebro-sulfata. Izdvojeni talog se priključuje koncentratu olova, a rastvor feri-sulfata dalje se tretira u cilju dobijanja feri-fosfata. Nastalom filtratu je podešena pH vrednost sa 1M rastvorom NaOH i to na nekoliko različitih vrednosti pH=1,5, pH=2, pH=2,5 i pH=3, a zatim je dodata fosforna kiselina uvećana za 20% u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu. Iz razloga što je pH rastvora dodatkom fosforne kiseline dostigla vrednost pH<1, ponovo je izvršena korekcija pH sa 1M NaOH do pH=1,5. Dobijeni talozi su osušeni u sušnici na 105⁰C do konstantne mase. U tabeli 5.34. prikazani su rezultati taloženja FePO₄ pri različitim uslovima.

Tabela 5.34. Sadržaj Fe u uzorcima FePO₄ koji su dobijeni pri različitim uslovima

Red.br.	pH vrednost	Fosforna kiselina, ml	pH vrednost	Sadržaj Fe u proizvodu, %
1.	pH=1,5	2	pH=1,5	27.93
2.	pH=2	2	pH=1,5	29.02
3.	pH=2,5	2	pH=1,5	30.89
4.	pH=3	2	pH=1,5	35.31

Prema literaturnim podacima primenom ovog postupka dobija se FePO₄·2H₂O, dok se bezvodni FePO₄ dobija pri sušenju na temperaturi većoj od 180⁰C. Prema standardu (HG/T 4701-2021 China Chemistry Industry Standards), a koji se odnosi na potreban kvalitet feri-fosfata za proizvodnju litijumskih baterija, sadržaj gvožđa u proizvodu FePO₄·2H₂O treba da bude od 28,5-30,0%.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.34. može se videti da je u eksperimentu 2 dobijen proizvod zadovoljavajućeg kvaliteta koji sadrži 29,02% Fe.

Ovaj eksperiment je ponovljen, a dobijeni feri-fosfat je dat na hemijsku analizu kako bi bio testiran prema standardu. U Tabeli 5.35. dat je uporedni sadržaj primesa u dobijenom feri-fosfatu u odnosu na potreban kvalitet predviđen standardom HG/T 4701-2021 China Chemistry Industry Standards.

Tabela 5.35. Hemijska analiza dobijenog feri-fosfata u odnosu na kvalitet zahtevan standardom

Element, %	FePO ₄ ·2H ₂ O	standard HG/T 4701-2021 za FePO ₄ ·2H ₂ O
Fe	28,94	28,5-30,0
Cu	0,0047	0,005
Pb	0,025	0,01
Na	2,85	0,01
Zn	0,014	0,005
P	14,25	16,2-17,2
S	3,84	-

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.35 može se zaključiti da sadržaji Fe i Cu odgovaraju kvalitetu koji propisuje standard, sadržaj P je niži od vrednosti propisane standardom, dok su sadržaji Pb, Na i Zn povećani. Iz razloga što traženi kvalitet nije bio zadovoljavajući vršena su dalja laboratorijska eksperimentalna istraživanja u cilju postizanja traženog kvaliteta FePO₄·2H₂O.

5.17.2. Ispitivanje mogućnosti direktnog prevođenja feri-hlorida u feri-sulfat i taloženja olovo-sulfata i srebro-sulfata iz feri-hlorida

Rastvor od hloridnog luženja podvrgnut je eksperimentalnom ispitivanju u pogledu direktnog taloženja PbSO₄ i Ag₂SO₄ dodavanjem koncentrovane 96% H₂SO₄. Izvršena su dva eksperimenta i to:

- U rastvor FeCl₃ je dodata H₂SO₄ u višku od 15% u odnosu na stehiometrijski potrebnu
- U rastvor FeCl₃ je dodata H₂SO₄ u višku od 130% u odnosu na stehiometrijski potrebnu

U oba slučaja olovo je istaloženo 50% od ukupne količine prisutne u rastvoru, dok se srebro nije uopšte istaložilo. Iz tog razloga odustalo se od daljih eksperimenata dobijanja FePO₄·2H₂O uz prethodno direktno taloženje olova i srebra iz rastvora feri-hlorida sa sumpornom kiselinom.

5.17.3. Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida pri različitim uslovima izvođenja eksperimenta

U ovim eksperimentima u lužni rastvor FeCl₃ dodavan je rastvor 1M NaOH. Nastali hidroksidni talog iz 100ml lužnog rastvora tretiran je sa minimalnom količinom koncentrovane sumporne kiseline do potpunog rastvaranja taloga gvožđa. Nastali rastvor Fe₂(SO₄)₃, zajedno sa ispirnim vodama, tretiran je na različite načine. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 5.36.

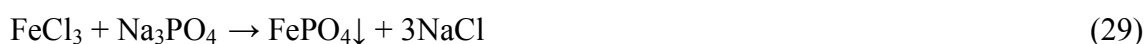
Tabela 5.36. Uslovi izvođenja eksperimenata i dobijeni rezultati taloženja feri-fosfata pri različitim uslovima

Broj uzorka	Lužni rastvor ml	Dodavanje NaOH za korekciju pH vrednosti	Dodavanje H ₃ PO ₄	Dodavanje NaOH za korekciju pH vrednosti	Fe (%)
1.	100	pH=1,5	2ml		27,93
2.	100		2ml	pH=1,2	27,37
3.	100		3ml	pH=1,5	25,49
4.	100	pH=2	3ml	pH=1,5	29,02
5.	100	pH=2,5	3ml	pH=1,5	30,89
6.	100	pH=3	3ml	pH=1,5	35,31
7.	400	pH=2	12ml	pH=1,5	28,94

Analizom dobijenog FePO₄·2H₂O iz uvećanog uzorka u eksperimentu broj 7 utvrđen je sledeći kvalitet: Fe=28,94%, Pb=0,025%, Na=2,85%, Cu=0,0047%, Zn=0,014%, P=14,25%, S=3,84%. Upoređivanjem sa kvalitetom koji je definisan standardom može se zaključiti da sadržaj Fe i Cu odgovaraju standardu (po standardu Fe=28,5-30,0%, Cu=0,005%), sadržaj P je niži od standarda (po standardu P=16,2-17,2%), dok su sadržaji Pb, Na, S i Zn povećani (po standardu Pb=0,01%, Na=0,01%, Zn=0,005%).

5.17.4. Direktno taloženje FePO₄ iz rastvora FeCl₃ sa 1M Na₃PO₄

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5.35 vidi se da su u proizvodu FePO₄·2H₂O povećani sadržaji Pb, Na, Zn, S a niži sadržaji P pa su zato izvedena dodatna eksperimentalna istraživanja. Napravljen je 1M rastvor Na₃PO₄ koji je direktno dodavan u hloridni rastvor. U 100ml hloridnog rastvora dodato je 180ml 1M Na₃PO₄ do pH=1. Dobijeni talog je isfiltriran i opran vrućom vodom radi uklanjanja prisutnog olovo-hlorida iz taloga FePO₄. Rezultati hemijske analize prikazani su u tabeli 5.37. Direktno taloženje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida sa natrijum-fosfatom dato je jednačinom:

**Tabela 5.37. Uslovi izvođenja eksperimenta i dobijeni rezultati**

Broj uzorka	Lužni rastvor, ml	Dodavanje 1M Na ₃ PO ₄ za korekciju pH vrednosti	Fe (%)	P (%)	Pb (%)	Na (%)	Cu (%)	Zn (%)
1.	100	pH=1	27,11	18,25	0,46	0,56	0,0013	0,0049
Standard HG/T 4701-2021			28,5-30,0	16,2-17,2	0,01	0,01	0,005	0,005

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.37. može se videti da sadržaji Cu i Zn odgovaraju standardu, sadržaj Fe je niži od standarda, dok su sadržaji Pb, Na i P povećani.

5.17.5. Direktno taloženje FePO_4 iz rastvora FeCl_3 sa $0,5\text{M}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ pri različitim pH vrednostima

Kako je u prethodnim eksperimentima u proizvodima $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bio povišen sadržaj Na, razmatrana je mogućnost da se za dobijanje FePO_4 umesto Na_3PO_4 upotrebi $0,5\text{M}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Direktno taloženje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida sa amonijum-fosfatom prikazano je jednačinom (30):

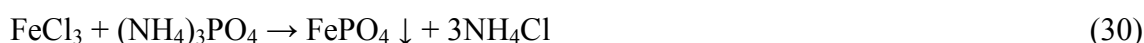


Tabela 5.38. Uslovi izvođenja eksperimenta i dobijeni rezultati

Broj uzorka	Lužni rastvor, ml	Dodavanje $0,5\text{M}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ za korekciju pH	Fe (%)	P (%)	Pb (%)	Na (%)
1.	100	pH=2	31,42	13,12	0,36	0,0095
2.	100	pH=3,36	24,63	11,95	0,65	0,005
Standard HG/T 4701-2021			28,5-30,0	16,2-17,2	0,01	0,01

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.38. može se zaključiti da sadržaji ispitivanih elemenata Fe, P, Pb ne odgovaraju propisanom standardu, dok je sadržaj Na u skladu sa standardom.

5.17.6. Direktno taloženje FePO_4 iz rastvora FeCl_3 sa $0,5\text{M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pri različitim pH vrednostima

Iz razloga što u prethodnim eksperimentima u proizvodima FePO_4 nije postignut odgovarajući sadržaj Fe i P, odlučeno je da se za taloženje FePO_4 iz hloridnog rastvora umesto $0,5\text{M}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ iskoristi $0,5\text{M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Talozenje feri-fosfata prikazano je jednačinom (31)

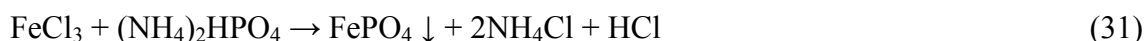


Tabela 5.39. Uslovi izvođenja eksperimenta i dobijeni rezultati

Broj uzorka	Lužni rastvor, ml	Dodavanje $0,5\text{M}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ za korekciju pH	Fe (%)	P (%)	Pb (%)	Na (%)
1.	100	pH=2	23,73	16,57	0,62	0,005
2.	100	pH=3	22,81	16,64	0,61	0,005
Standard HG/T 4701-2021			28,5-30,0	16,2-17,2	0,01	0,01

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.39. može se zaključiti da sadržaji P i Na odgovaraju standardu, dok sadržaji Fe i Pb nisu u skladu sa standardom.

5.17.7. Direktno taloženje FePO_4 iz rastvora FeCl_3 sa 0,5M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ pri različitim pH vrednostima

Kako u prethodnim eksperimentima u proizvodima FePO_4 sadržaj Fe nije odgovarajući odnosno nije u skladu sa standardom, izvršeno je taloženje FePO_4 iz hloridnog rastvora 0,5M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. To znači da je 0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zamenjen rastvorom 0,5M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Talozenje je izvršeno po sledećoj reakciji:

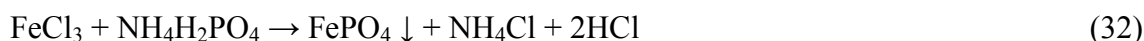


Tabela 5.40. Uslovi izvođenja eksperimenta i dobijeni rezultati

Broj uzorka	Lužni rastvor, ml	Dodavanje 0,5M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ za korekciju pH	Fe (%)	P (%)	Pb (%)	Na (%)
1.	100	pH=2	19,03	19,28	0,58	0,005
2.	100	pH=3	17,88	18,4	0,54	0,005
Standard HG/T 4701-2021			28,5-30,0	16,2-17,2	0,01	0,01

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.40. može se zaključiti da je jedino sadržaj Na u skladu sa standardom.

Analizom rezultata prikazanih u tabelama 5.38, 5.39 i 5.40 zaključeno je da se primenom amonijum fosfata i kiselih soli amonijum-fosfata pri povećanju pH vrednosti dobija sve manji sadržaj Fe u proizvodu i nezadovoljavajući sadržaj P. Iz tih razloga pribeglo se drugačijem postupku dobijanja feri-fosfata.

5.17.8. Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka taloženja Fe, rastvaranje taloga u H_2SO_4 , i prevođenje feri-sulfata u feri-fosfat

U cilju dobijanja feri-fosfata zahtevanih karakteristika, u skladu sa standardom HG/T 4701-2021 predviđenim za proizvodnju litijumskih baterija, izveden je veliki broj eksperimentalnih ispitivanja primene različitih taložnih reagenasa. U svakom eksperimentu analiziran je sadržaj primesa Fe, P i Pb u dobijenom proizvodu $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

U tabeli 5.41. prikazani su uslovi pri kojima je izvršeno taloženje $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i sadržaj ključnih elemenata Fe, P, Pb u proizvodu.

Br. uzorka	Lužni rastvor FeCl ₃ (ml) / FePO ₄ (g)	Dodavanje 25%NH ₄ OH za korekciju pH	Dodavanje H ₂ SO ₄	Dodavanje 0,5MNH ₄ H ₂ PO ₄	Dodavanje 0,5M(NH ₄) ₂ HPO ₄	Dodavanje 0,5M(NH ₄) ₃ PO ₄	NH ₄ OH	Dodavanje H ₃ PO ₄ za korek. pH	Dodavanje NH ₄ OH za korek. pH	Dodavanje 1M NaOH	Fe (%)	P (%)	Pb (%)
1.	100	pH=2						12ml do pH=6	pH=1,5		26,5	14,35	0,26
2.	100	pH=3						12ml do pH=1,5			29,99	14,26	0,17
1.1	Prekristalizacija, 10g							23ml	19ml do pH=2		24,29	20,22	0,23
1.2	Prekristalizacija, 10g		1ml za taloženje PbSO ₄ i Ag ₂ SO ₄					23ml	25ml do pH=2		24,58	20,88	0,015
3.	100ml nakon dodavanja NH ₄ OH i H ₃ PO ₄ V=300ml	pH=3						52ml					
3.1	150ml od rastvora 3								pH=1,2		20,45	16,45	0,57
3.2	150ml od rastvora 3		1ml						pH=1,2		25,97	19,4	0,22
4.	50ml	pH=3	1ml					26ml	pH=0,8		22,16	17,47	1,14
5.	50ml	pH=4	1ml					20ml	pH=3		23,73	18,95	0,63
5.1	Prekristalizacija, 6,7g	pH=3	1ml					15ml	pH=3,1		25,3	19,15	0,079
6.	50ml	pH=7	1ml					35ml	pH=3		25,04	19,05	0,65
7.	50ml	pH=4						15ml	pH=3,2		24,91	19,10	0,62
8.	50ml	pH=4	1ml					15ml	pH=3,4		23,00	18,94	0,61

9.	50ml							15ml	pH=3,2		23,17	19,19	0,61
9.1	Prekristalizacija, 7,6 g	pH=1,2	1ml					15ml	pH=3,2		24,01	18,03	0,1
10.	50ml							12ml	pH=4,1		20,57	18,15	0,58
10.1	Prekristalizacija, 13,4g		1ml					16ml	pH=4,2		18,33	18,17	0,097
11.	50ml							12ml	pH=7		20,34	17,58	0,62
12.	50ml							12ml	pH=2,2		20,51	18,06	0,60
13.	50ml							10ml	pH=7		19,76	15,17	0,55
13.1	Prekristalizacija, 14,8g		1ml					23ml	pH=7		20,37	13,49	0,29
14.	50ml							12ml	pH=1,2		21,05	16,5	0,56
15.	50ml							12ml	pH=1,2		23,31	16,53	0,73
16.	50ml	pH=4						30ml	pH=1,5		19,64	18,50	0,56
17.	50ml	pH=4	10ml					5ml	pH=1,5		24,79	14,84	0,033
18.	50ml	pH=4	8ml				pH=2	4ml	pH=1,5		24,51	14,28	0,027
19.	50ml	pH=4	8ml					7ml	pH=1,5		23,51	19,29	0,02
20.	50ml	pH=4	8ml					7ml	pH=1		26,14	19,25	0,045
21.	50ml	pH=4	8ml					7ml	pH=1,2		27,36	19,31	0,036
22.	50ml	pH=4	8ml				pH=2	5ml	pH=1,5		25,42	17,58	0,013
23.	50ml	pH=4	8ml			pH=1,5					31,37	15,62	0,014

24.	50ml	pH=4	6ml			pH=2					30,12	12,4	0,01
25.	50ml	pH=4	6ml			pH=3,6					31,91	15,46	0,02
26.	50ml	pH=4	6ml		pH=2						27,03	17,42	0,016
27.	600ml	pH=4	72ml				pH=2	65ml	pH=2		26,76	19,92	0,014
28.	50ml	pH=4	8ml				pH=2	5ml	pH=2,5		27,6	19,53	0,0091
29.	50ml	pH=4	8ml				pH=2	4ml	pH=2,5		28,04	16,68	0,011
30.	50ml	pH=4	8ml				pH=2	5ml	pH=3		23,75	16,74	0,0077
31.	50ml	pH=4	6ml				pH=2	4ml	pH=2		25,78	15,15	0,014
32.	50ml	pH=4	6ml				pH=2	4ml	pH=3		24,74	15,53	0,01
33.	300ml	pH=4	36ml				pH=2	24ml	pH=2,5		28,48	17,3	0,02

Naknadnom prekrizacijom dobijenog feri-fosfata iz rastvora HCl ili H₃PO₄, dobija se feri-fosfat sa manjim sadržajem nečistoća, što se vidi iz tabele 5.41:

- 1- U uzorku feri-fosfata pod rednim brojem 1, sadržaj olova bio je 0,26%, dok je nakon prekrizacije feri-fosfata iz rastvora fosforne kiseline u uzorku 1.2 sadržaj olova bio 0,015%
- 2- U uzorku feri-fosfata pod rednim brojem 5, sadržaj olova bio je 0,63%, dok je nakon prekrizacije feri-fosfata iz rastvora fosforne kiseline u uzorku 5.1 sadržaj olova bio 0,079%
- 3- U uzorku feri-fosfata pod rednim brojem 9, sadržaj olova bio je 0,61%, dok je nakon prekrizacije feri-fosfata iz rastvora fosforne kiseline u uzorku 9.1 sadržaj olova bio 0,1%
- 4- U uzorku feri-fosfata pod rednim brojem 10, sadržaj olova bio je 0,58%, dok je nakon prekrizacije feri-fosfata iz rastvora fosforne kiseline u uzorku 10.1 sadržaj olova bio 0,097%
- 5- U uzorku feri-fosfata pod rednim brojem 13, sadržaj olova bio je 0,55%, dok je nakon prekrizacije feri-fosfata iz rastvora fosforne kiseline u uzorku 13.1 sadržaj olova bio 0,29%

Uzorak sa rednim brojem 33 dat je na kompletnu hemijsku analizu prema standardu, a rezultati su prikazani u tabeli 5.42.

Tabela 5.42. Prikaz postignutog kvaliteta u odnosu na standard za FePO₄·2H₂O

Element, %	Dobijen kvalitet FePO ₄ ·2H ₂ O	Standard HG/T 40712021 za FePO ₄ ·2H ₂ O
Fe	28,48	28,5-30,0
P	17,3	16,2-17,2
Mg	0,0045	0,005
Na	<0,01	0,01
K	<0,001	0,01
Cu	0,0048	0,005
Zn	0,0165	0,005
Mn	<0,0001	0,02
Al	0,22	0,03
Ti	-	0,15
Co	<0,0001	0,005
Pb	0,02	0,01
Cr	0,00183	0,005
S	5,04	-

Iz rezultata prikazanih u tabeli 5.42 se može zaključiti da je postignut vrlo dobar kvalitet $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji je dosta blizak standardu HG/T 4071-2021 namenjenog za proizvodnju litijumskih baterija. Naknadnom prekrizacijom dobijenog feri-fosfata iz rastvora HCl ili H_3PO_4 , verovatno bi se mogao dobiti bolji kvalitet proizvoda.

5.18. ODREĐIVANJE POTREBNE KOLIČINE REAGENASA ZA DOBIJANJE FERI-FOSFATA

Polazni uzorak od 50g Jarosita koji je prethodno lužen u vodi, lužen je u 150 ml HCl, tehn. kvaliteta, pri definisanim uslovima (Č:T=1:3, T=80°C, vreme 1h). Nakon filtriranja i ispiranja dobijeno je 300ml rastvora FeCl_3 . Dobijeni lužni ostatak, koji predstavlja koncentrat olova bio je mase 16g (32% od ulaza). Iz 300ml rastvora izvršeno je taloženje $\text{Fe}(\text{OH})_3$, na pH=4 sa 222 ml 25% NH_4OH . Dobijeni talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$, nakon filtriranja i ispiranja vodom je rastvoren u 36 ml 96% H_2SO_4 . Rastvor feri-sulfata dobijen nakon rastvaranja feri-hidroksida u sumpornoj kiselini je isfiltriran, jer je sadržao i mešavinu taloga olovo-sulfata i srebro-sulfata (0,72g). Iz razloga što je rastvor feri-sulfata sadržao i slobodnu sumpornu kiselinu (pH=0,4), neutralizacija viška sumporne kiseline do pH=2, izvedena je sa 114ml 25% NH_4OH . Nakon toga dodato je 24ml 85% fosforne kiseline (14% višak u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu) i na taj način gvožđe prevedeno u feri-fosfat (pH=0,97). Kako je feri-fosfat rastvoran u kiselinama da bi ga istaložili dodato je 120ml 25% NH_4OH do pH=2,5. Dobijeni talog feri-fosfata je isfiltriran, opran vodom i osušen na 105°C. Masa suvog taloga feri-fosfata ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) iznosila je 60g.

5.19. HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA SVIH TEČNIH I ČVRSTIH MEĐUPRODUKATA NASTALIH U TOKU PROCESA

U toku procesa prerade prženca Jarosita koji je prethodno lužen u vodi, a u cilju dobijanja feri-fosfata nastaju sledeći tečni i čvrsti međuproducti:

- Rastvor nakon hloridnog luženja koji ima sledeći hemijski sastav: Fe=57g/l; Pb=1,7g/l; Ag=23mg/l.
- Čvrsti ostatak od hloridnog luženja koji ima sledeći hemijski sastav: Fe=47,41%; Pb=34,49%; Ag=8,1 mg/kg.
- Otpadni gasovi u količini od 5,65 g HCl/kg proizvedenog feri-fosfata.
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, koji nakon neutralizacije nije sušen već je vlažan tretiran u cilju dobijanja rastvora feri-sulfata.

- Filtrat od $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji ide na dalji tretman Otpadnih voda i ima sledeći hemijski sastav: $\text{Fe}=0,95\text{mg/l}$; $\text{Pb}=56\text{mg/l}$; $\text{Ag}=4,2\text{mg/l}$.
- Rastvor feri-sulfata ima sledeći hemijski sastav: $\text{Fe}=50,9\text{g/l}$; $\text{Pb}=20,4\text{mg/l}$; $\text{Ag}=0,88\text{mg/l}$
- Talog od rastvaranja feri-hidroksida u sumpornoj kiselini ima sledeći hemijski sastav: $\text{Fe}=0,67\%$; $\text{Pb}=66,33\%$; $\text{Ag}=0,12\%$
- Otpadna voda II ima sledeći hemijski sastav: $\text{Fe}=24,2\text{mg/l}$; $\text{Pb}=0,36\text{mg/l}$; $\text{Ag}<0,005\text{mg/l}$
- Otpadna voda I nakon neutralizacije na $\text{pH}=9$
- Talog od neutralizacije otpadne vode I: $\text{Fe}=1,4\%$; $\text{Pb}=81,69\%$; $\text{Ag}=1,94\%$
- Otpadna voda II nakon neutralizacije na $\text{pH}=9$
- Talog od neutralizacije otpadne vode II: $\text{Fe}=52,08\%$; $\text{Pb}=0,7\%$; $\text{Ag}<0,005$

Za tečne međuprodukte navedene kao Otpadna voda I i Otpadna voda II. Pošto je količina taloga od neutralizacija otpadnih voda I i II do $\text{pH}=9$ bila nedovoljna za hemijsku analizu sastav istih je obračunat na osnovu razlike sadržaja prisutnih metala u vodama neutralisanim na $\text{pH}=9$ i vodama pre neutralizacije. S obzirom da otpadne vode I i II nakon neutralizacije na $\text{pH}=9$ sadrže visoke koncentracije NH_4OH iste je potrebno priključiti amonijačnim vodama koje nastaju absorpcijom gasova od prženja jarosita.

Otpadne gasove navedene kao, Otpadni gasovi u količini od 5,65 g HCl/kg proizvedenog feri-fosfata, je potrebno absorbovati u skruberu koji je napunjen sa 10% NaOH. Potrošnja NaOH za absorpciju HCl uvećana za 60% prikazana je u normativu sirovina i elektroenergije.

5.20. HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA PROIZVODA: KONCENTRATA

OLOVA I SREBRA I FERI-FOSFATA

Čvrsti ostatak od hloridnog luženja, koji predstavlja *koncentrat olova* ima sledeći hemijski sastav: $\text{Pb}=34,49\%$; $\text{Fe}=47,41\%$; $\text{Ag}=8,1\text{ mg/kg}$.

Proizvod feri-fofat ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ima sledeći hemijski sastav i on je predhodno dat u tabeli 5.42: $\text{Fe}=28,48\%$; $\text{P}=17,3\%$; $\text{Pb}=0,020\%$; $\text{Mg}=0,0045\%$; $\text{Na}<0,01\%$; $\text{K}<0,001\%$ $\text{Cu}=0,0048\%$; $\text{Zn}=0,0165\%$; $\text{Mn}<0,0001\%$; $\text{Al}=0,22\%$, $\text{Ti}=\text{;}$ $\text{Co}<0,0001\%$; $\text{Cr}=0,00183\%$; $\text{S}=5,04\%$.

Feri-fosfat, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, je svetlo-žuti amorfni prah nerastvoran u vodi, a rastvoran u kiselinama. Dobija se delovanjem natrijum-fosfata na rastvor feri hlorida. Upotrebljava se u

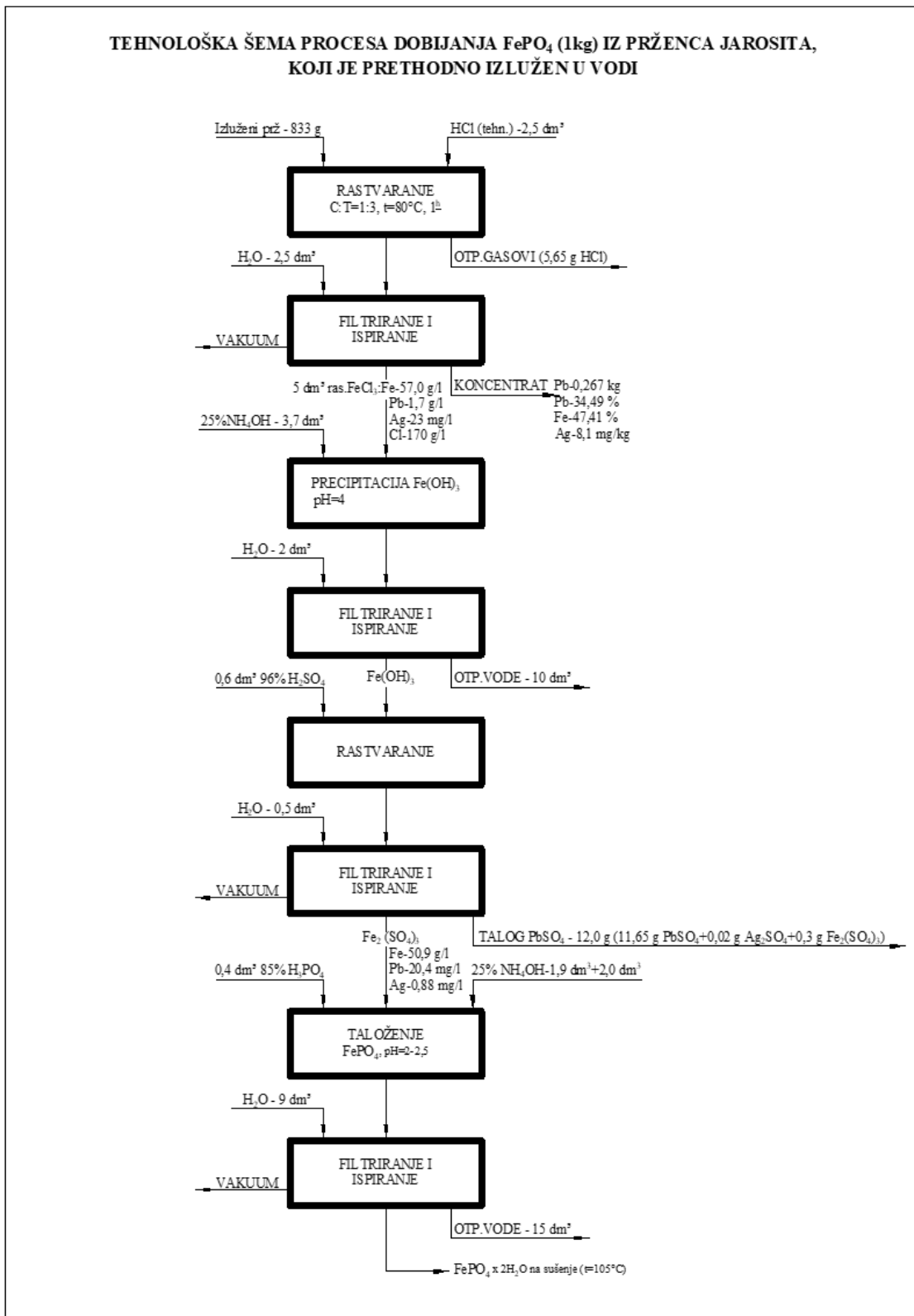
farmaceutskoj industriji, u proizvodnji veštačkog đubriva, a u novije vreme i za proizvodnju litijumskih baterija.fc

5.21. HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TALOGA NASTALOG NAKON RASTVARANJA U HCl RADI DEFINISANJA KOJOJ GRUPI OTPADA PRIPADA

Uzorak u testu lužljivosti LP pokazuje povećanu koncentraciju jona antimona, arsena, bakra, kadmijuma u odnosu na granice za odlaganje otpada na deponiju za neopasan otpad, a koncentracije jona olova i hlorida su u testu lužljivosti iznad granica za odlaganje na deponiju za opasan otpad. S obzirom da je i u testu toksičnosti TCLP povećana koncentracija jona olova ispitivani otpad nije moguće odložiti bez prethodnog tretmana. Predlaže se da se talog dobijen nakon luženja koristi kao koncentrat olova, s obzirom da sadrži 34,5% Pb.

5.22. TEHNOLOŠKA ŠEMA PROCESA DOBIJANJA $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ IZ PRŽENCA JAROSITA, KOJI JE PRETHODNO IZLUŽEN U VODI

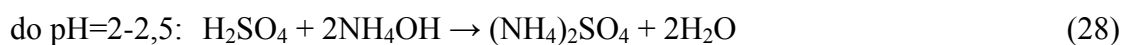
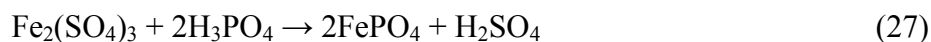
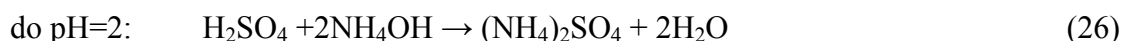
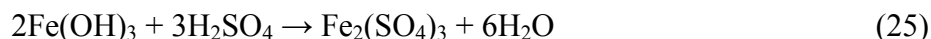
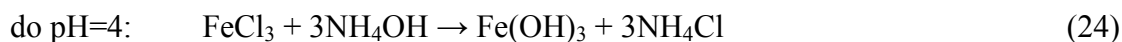
Tehnološka šema procesa dobijanja $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iz prženca Jarosita, koji je prethodno izlužen u vodi prikazana je na slici 5.31.



Slika 5.31. Tehnološka šema procesa dobijanja 1 kg feri-fosfata ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

5.22.1. Opis tehnološkog postupka procesa dobijanja FePO_4 iz prženca Jarosita, koji je prethodno izlužen u vodi

Polazni uzorak Jarosita koji je prethodno lužen u vodi, luži se u HCl tehničkog kvaliteta pri definisanim uslovima ($\text{Č:T}=1:3$, $T=80^\circ\text{C}$, vreme 1h). Nakon filtriranja i ispiranja dobija se rastvor FeCl_3 i lužni ostatak, koji predstavlja koncentrat olova. Iz rastvora FeCl_3 vrši se taloženje $\text{Fe}(\text{OH})_3$, na $\text{pH}=4$ sa $25\%\text{NH}_4\text{OH}$. Dobijeni talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se filtrira i ispira vodom, pri čemu nastaje filtrat koji predstavlja otpadnu vodu I. Precipitat $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se rastvara u $96\%\text{H}_2\text{SO}_4$. Rastvor feri-sulfata koji se dobija nakon rastvaranja feri-hidroksida u sumpornoj kiselini se filtrira i ispira. Talog koji se dobija pri rastvaranju precipitata Fe u sumpornoj kiselini je mešavina olovo-sulfata i srebro-sulfata i taj talog se priključuje koncentratu olova. Iz razloga što rastvor feri-sulfata sadrži i slobodnu sumpornu kiselinu ($\text{pH}=0,4$), neutralizacija viška sumporne kiseline do $\text{pH}=2$, vrši se sa $25\%\text{NH}_4\text{OH}$. Nakon toga Fe se prevodi u feri-fosfat sa 85% fosfornom kiselinom. Kako je feri-fosfat rastvoran u kiselinama da bi ga istaložili dodaje se $25\%\text{NH}_4\text{OH}$ do $\text{pH}=2-2,5$. Dobijeni talog feri-fosfata se filtrira i ispira vodom, a zatim suši na 105°C . Ovim postupkom se dobioja amorfni $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prema sledećim jednačinama:



5.22.2. Materijalni bilans predloženog postupka

U Tabeli 5.43. prikazan je materijalni bilans za Fe, Pb i Ag po predloženom postupku za dobijanje $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5.43. Materijalni bilans za Fe, Pb i Ag u procesu dobijanja 1 kg $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Element	Ulaz	Ras. FeCl_3	Čvrsti ostatak	Talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Otpad na voda I	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Talog PbSO_4 i Ag_2SO_4	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Otpad na voda II
Fe, g	411,42	284,89	126,53	284,88	0,006	248,88	0,08	284,8	0,13
Pb, g	100,54	8,5	92,04	8,16	0,339	0,2	7,96	0,2	0,002
Ag, g	0,116	0,115	0,001	0,02	0,095	0,005	0,015	0,005	-

5.23. NORMATIV SIROVINA I ELEKTROENERGIJE ZA DEFINISANI POSTUPAK PRERADE IZLUŽENOG PRŽENCA JAROSITA

U Tabeli 5.44. dat je normativ sirovina i elektroenergije potrebnih za dobijanje $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5.44. Normativ sirovina i elektroenergije za proizvod $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Redni broj	Sirovina	Jedinica mere	Jedinica mere po kg $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.	Izluženi prženac	kg	0,833
2.	HCl, tehn.	dm^3	2,5
3.	NH_4OH , tehn.	dm^3	7,6
4.	H_2SO_4 , 96% tehn.	dm^3	0,6
5.	H_3PO_4 , 85% obezbojena	dm^3	0,4
6.	NaOH	kg	0,01
7.	Voda	dm^3	14
8.	Elektroenergija	kWh	3,6

5.24. PREDLOG POSTUPAKA ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA KOJE NASTAJU U PREDLOŽENOM PROCESU PRERADE IZLUŽENOG PRŽENCA JAROSITA

U procesu proizvodnje feri-fosfata iz prženca Jarosita koji je prethodno izlužen u vodi nastaju dve vrste otpadnih voda.

Otpadna voda I koja predstavlja otpadnu vodu nakon taloženja i filtriranja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u količini od $10 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Ova otpadna voda je tretirana 1MNaOH do $\text{pH}=9$ i data je na hemijsku karakterizaciju. Masa taloga dobijenog nakon neutralizacije vode iznosila je $2,2 \text{ g/kg FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. i on se može priključiti koncentratu Pb.

Otpadna voda II koja predstavlja otpadnu vodu nakon filtriranja dobijenog gotovog proizvoda feri-fosfata u količini od $15 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Ova otpadna voda je tretirana 1MNaOH do $\text{pH}=9$ i

data na hemijsku karakterizaciju. Masa taloga dobijenog nakon neutralizacije vode iznosila je 3,5 g/kg $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. i on se takođe može priključiti koncentratu Pb.

Rezultati karakterizacije otpadnih voda pre neutralizacije pokazali su da su koncentracije amonijum jona, ukupnih soli srebra, cinka i bakra iznad graničnih vrednosti emisije za tehnološke otpadne vode. Te vode se, u takvom stanju, ne mogu ispuštati u javnu kanalizaciju. Nakon neutralizacije do pH 9 i procesa odvajanja nastalog taloga pri neutralizaciji, ove vode se mogu ispustiti u javnu kanalizaciju, a nastali talozi se priključuju koncentratu olova.

5.25. TEHNOLOŠKI PROCES PRERADE 2 kg NESTANDARDNOG JAROSIT Pb-Ag TALOGA

5.25.1. Prženje i luženje jarosit Pb-Ag taloga

Nakon izvedenih laboratorijskih ispitivanja procesa prerade 100g jarosit Pb-Ag taloga i utvrđenih rezultata, odnosno parametara procesa urađena su i laboratorijska ispitivanja kombinovanog postupka prženja 2kg jarosit Pb-Ag taloga i luženje nastalog produkta. Nakon prženja uzorka jarosit Pb-Ag taloga u vremenu od 4h na temperaturi od 530°C i luženja nastalog produkta prženja sa vodom, pri odnosu faza Č:T=1:5, za vreme od 1h.

Nakon prženja jarosita i luženja nastalog produkta prženja, filtriranjem je odvojen lužni rastvor od čvrstog ostatka. Lužni rastvor je dalje tretiran radi izdvajanja prisutnih metala Cu, Zn, Fe i In, a čvrsti ostatak radi izdvajanja Pb i Ag.

5.25.2. Tretman lužnog rastvora

5.25.2.1. Taloženje Fe i In

Lužni rastvor u kome se nalaze Cu, Zn, Fe i In tretiran je radi razdvajanja prisutnih metala. Prvo je urađeno taloženje Fe na pH=4 korišćenjem 1M NaOH. U rastvoru nakon taloženja (tabela 45) ostalo je 72,43% Cu i 72,96% Zn, dok je iz rastvora istaloženo 95,5% Fe i 99% In. Na taj način su odvojeni Fe i In u obliku taloga koji sadrži $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{In}(\text{OH})_3$, dok su u rastvoru ostali prisutni bakar i cink u obliku sulfata. Tretiranjem 2000g uzorka jarosit Pb-Ag taloga prženjem, luženjem i taloženjem dobijeno je 60g taloga. Procentualni sadržaj ispitivanih metala u rastvoru nakon luženja i taloženja prikazan je u tabeli 45.

Tabela 45. Procentualni sadržaj metala u rastvoru nakon luženja i precipitacije

Metali	Cu%	Zn%	Fe%	In%
Stepen izluženja	78,8	74,45	5,5	79,6
Procentualni sadržaj metala u rastvoru nakon taloženja u odnosu na sadržaj u lužnom rastvoru	91,94	98	4,55	0,73
Procentualni sadržaj metala u rastvoru u odnosu na sadržaj istih u polaznoj sirovini	72,43	72,96	0,25	0,58

Iz tabele 45 se može videti da procentualni sadržaj metala od 72,43% bakra i 72,96% cinka u rastvoru u odnosu na sadržaj istih u polaznoj sirovini, u stvari, predstavlja iskorišćenje ovih metala.

5.25.2.2. Cementacija Cu iz rastvora nakon precipitacije Fe i In

Cementacijom se naziva proces izdvajanja iz rastvora jona jednog metala drugim metalom. Pri tome metal koji se taloži prelazi iz jonskog u atomsko, a metal kojim se taloži iz atomskog u jonsko stanje. Reakcija cementacije moguća je jedino u slučaju ako je ona praćena smanjenjem Gibsove energije. Ovaj uslov je ispunjen u slučaju kada metal za taloženje M_2 ima negativniji elektrodni potencijal od metala M_1 koji se taloži. U višku metala za taloženje proces će se odvijati sve dotle dok ne nastupi ravnoteža, to jest izjednačavanje elektrodnih potencijala oba metala u rastvoru, što odgovara izjednačavanju njihovih Gibsovih energija.

Na površini cementacionog metala postoje anodne i katodne površine. Anodne površine su mesta na kojima se odigrava proces oksidacije (cementacionog metala), a katodne površine su one na kojima se odigravaju procesi redukcije. Redukuju se, pre svega joni cementnog metala, što je željena reakcija, ali su mogući i drugi procesi redukcije (na primer vodonika), koji su štetni sa aspekta iskorišćenja cementnog metala, kinetike posmatranog heterogenog procesa i drugih mogućih procesa.

Nakon precipitacije gvožđa i indijuma u lužnom rastvoru makro komponente su Cu i Zn koje su prisutne u rastvoeu u obliku sulfata $CuSO_4$ i $ZnSO_4$. U cilju selektivnog izdvajanja bakra iz rastvora predložen je proces cementacije Cu sa cinkom u prahu na $pH=2$, jer je elektronegativnost cinka veća od elektronegativnosti bakra. Za cementaciju Cu upotrebjeno je 18g cinka u prahu što je 50% veća količina od stehiometrijski potrebne. Proces cementacije u toku koga bakar iz rastvora prelazi u cementni mulj odvija se po sledećoj reakciji:



Cementni bakar je opran, a zatim osušen na 105⁰C. Iz dobijenog cementnog bakra izuzet je uzorak i dat na hemijsku analizu. Urađena je karakterizacija dobijenog cementnog bakra koja je pokazala da je sadržaj metala u njemu sledeći: Cu=75,97%, Zn=7,31%, Fe=0,005%, Ag=0,06 i In=0,05%.

U fazi luženja, bakar nije u potpunosti izlužen već je u rastvor prešlo 91,07% bakra, što znači da je gubitak u ovoj fazi iznosio 8,93%.

Gubici bakra nastali su takođe i tokom taloženja indijuma i cementacije bakra i oni iznose 11,3%. Tokom procesa taloženja, približno dve trećine od ukupno 11,3% Cu ostaje zarobljeno (okludovano) u talogu, a preostala jedna trećina od ukupnih 11,3% nije u potpunosti cementirana jer proces cementacije nikada ne teče do kraja već se na nekoj niskoj vrednosti koncentracije završava.

Proizvod cementni Cu ponuđen je Topionici ZiJin Copper Bor Srbija. Ograničavajući faktori kvaliteta proizvoda bili su: 3% sadržaj vlage, do 5% Pb, do 8% Zn i granulometrijski sastav za tretman u topionici.

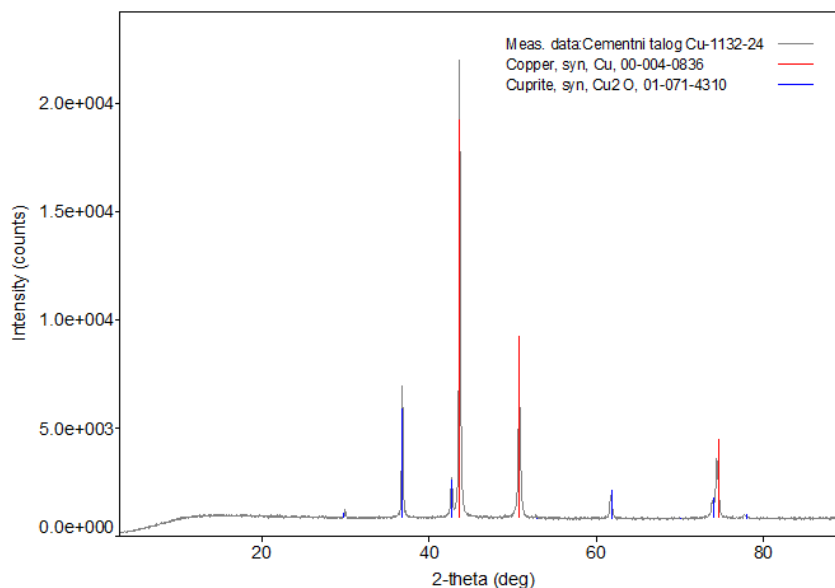
Ponuđeni proizvod preduzeće je prihvatilo na dalju preradu i dobijanje anodnog bakra.

Dobijeni cementni bakar je komercijalni proizvod koji se može ponuditi topionicama ili livnicama bakra radi daljeg tretmana i dobijanja katodnog bakra ili bakarnog liva i legura bakra. Bakar dobijen postupkom cementacije predstavlja cementni bakar i prikazan je na slici 35.



Slika 35. Cementni bakar

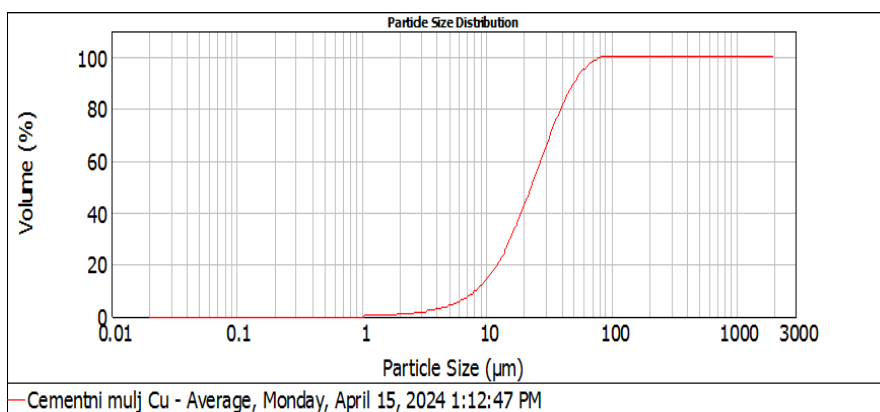
Difraktogram uzorka cementnog bakra prikazan je na slici 36. U uzorku cementnog bakra identifikovane su sledeće kristalne faze: bakra (Cu) i kuprita (Cu_2O). Bakar je prisutniji u uzorku nego kuprit.



Slika 36. Difraktogram dobijenog cementnog bakra

Granulometrijska analiza cementnog bakra

Urađena je granulometrijska analiza cementnog bakra i prikazana je na slici 37.

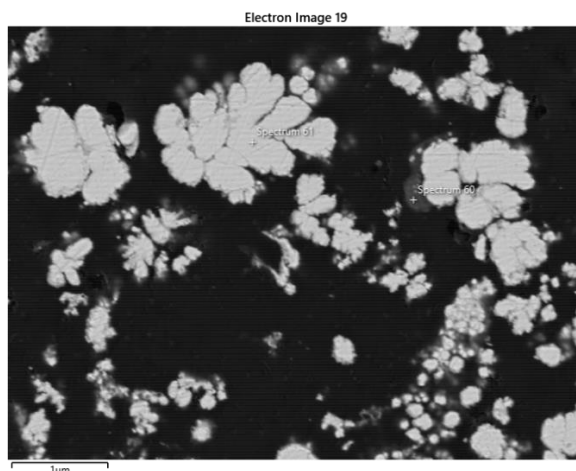


Slika 37. Grafički prikaz sadržaja identifikovanih klasa krupnoće, granulometrijski sastav u uzorku: Cem Cu-Average: vrednosti krive distribucije ispod veličine

Iz rezultata dobijenih granulometrijskom analizom uzorka može se uočiti da je klasa veličine od 50,258 mm zastupljena sa 90%, da je klasa veličine od 23,019 mm zastupljena sa 50%, a klasa veličine od 8,157 mm. predstavlja 10%.

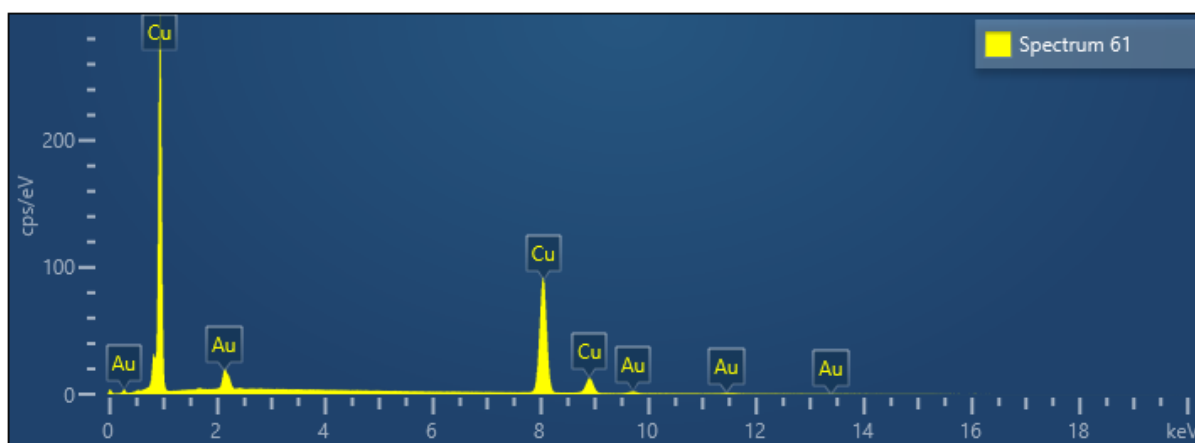
SEM-EDS analiza cementnog bakra

Mikrofotografija analiziranog uzorka data je na slici 38.



Slika 38. Mikrofotografija elementarnog bakra u uzorku cementnog bakra

Slika 39 predstavlja hemijski spektar, spektra 61 koji je mapirani na slici 38.



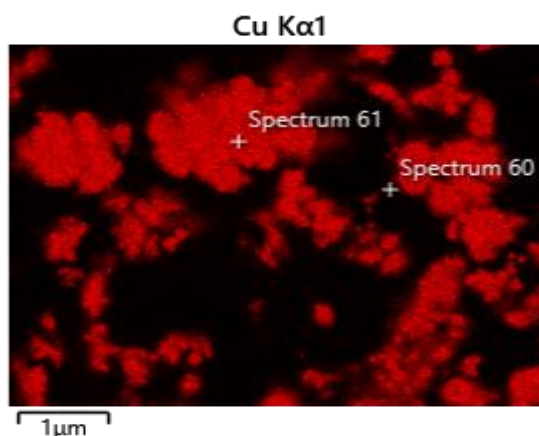
Slika 39. Hemijski spektar sa slike 38 (spektrum 61)

U tabeli 46, prikazani su rezultati hemijskih analiza za spektar prikazan na slici 38.

Tabela 46. Hemijski sastav sa slike 38 (spektrum 61)

Spectrum 61			
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma
Cu	K series	100.00	0.00
Total		100.00	

Slika 40 predstavlja mapiranje cele površine uzorka, naglašavajući raspodelu bakra.



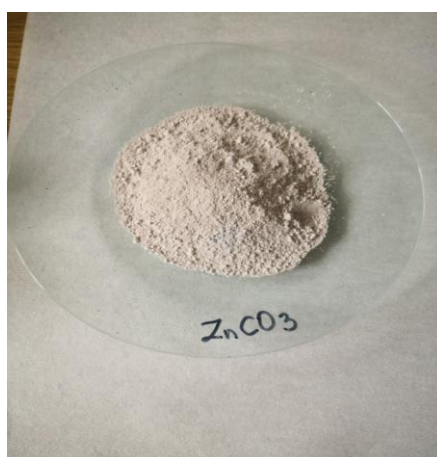
Slika 40, mapiranje na element bakar sa slike 38

5.25.2.3. Taloženje $ZnCO_3$ iz rastvora nakon cementacije Cu

Nakon cementacije bakra rastvor je isfiltriran. Zn je iz rastvora $ZnSO_4$ istaložen u obliku $ZnCO_3$. Taloženje Zn kao $ZnCO_3$ izvršeno je do pH=8 dodavanjem 180g Na_2CO_3 u obliku 10% Na_2CO_3 . Proces taloženja odvija se po reakciji:



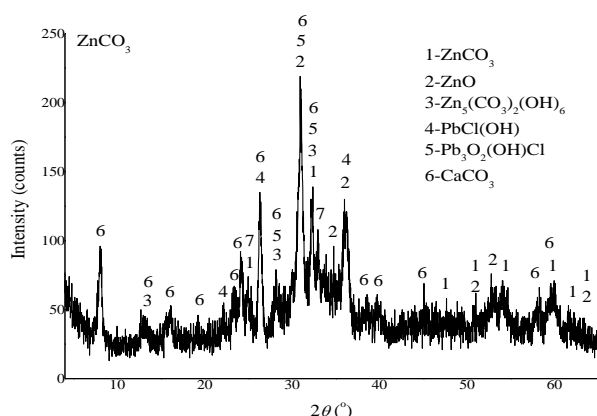
Urađena je karakterizacija dobijenog cink karbonata mase 210g i pokazala je da je sadržaj Zn=52,22%, Cu=0,26%, Fe=0,84% i Ag=0,024%. Dobijeni cink-karbonat prikazan je na slici 41.



Slika 41 Cink-karbonat

Dobijeni cink karbonat je komercijalni proizvod koji se može ponuditi topionicama cinka u cilju njegove dalje prerade i dobijanja katodnog cinka. Dobijeni proizvod $ZnCO_3$, zajedno sa prikazanom analizom, ponuđen je kompaniji KCM Bugarska. Kompanija je analizirala proizvod i utvrdila da je sadržaj metala As i Cd <0,001%, odnosno 0,14%, i da kvalitet proizvoda zadovoljava njihove potrebe. Ponuđeni proizvod preduzeće je prihvatilo na dalju preradu i dobijanje katodnog cinka.

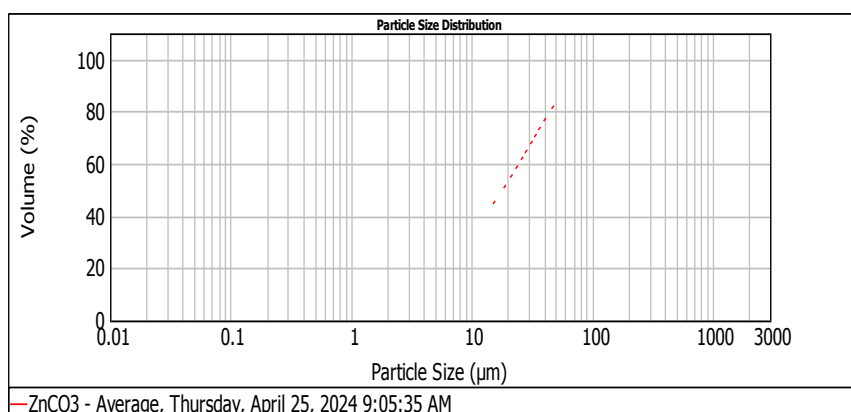
Difraktogram uzorka ZnCO_3 prikazan je na Slici 42. U uzorku ZnCO_3 identifikovane su sledeće kristalne faze ZnCO_3 , ZnO , $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, Pb-Cl-O(H) faza i CaCO_3 .



Slika 42 Difraktogram uzorka ZnCO_3

Granulometrijska analiza ZnCO_3

Granulometrijska analiza cink karbonata je urađena i prikazana je na Slici 43.

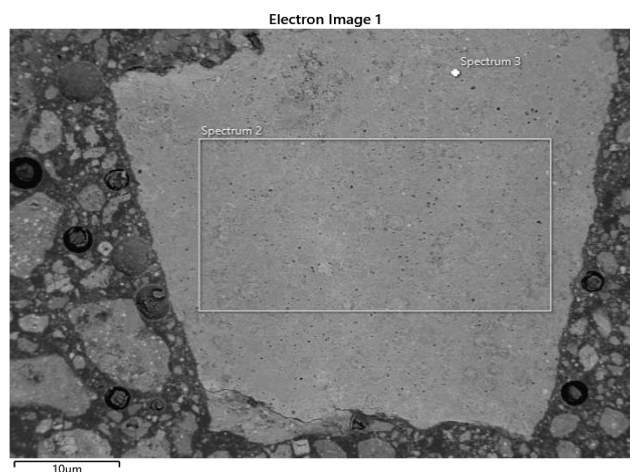


Slika 43. Grafički prikaz sadržaja identifikovanih klasa krupnoće, granulometrijski sastav u uzorku ZnCO_3 -Average: : vrednosti krive distribucije ispod veličine

Iz rezultata granulometrijskog sastava uzorka vidi se da je krupnoća zrna: 90% ispod 65,035 μm , 50% ispod 18,052 μm , 10% ispod 3,214 μm .

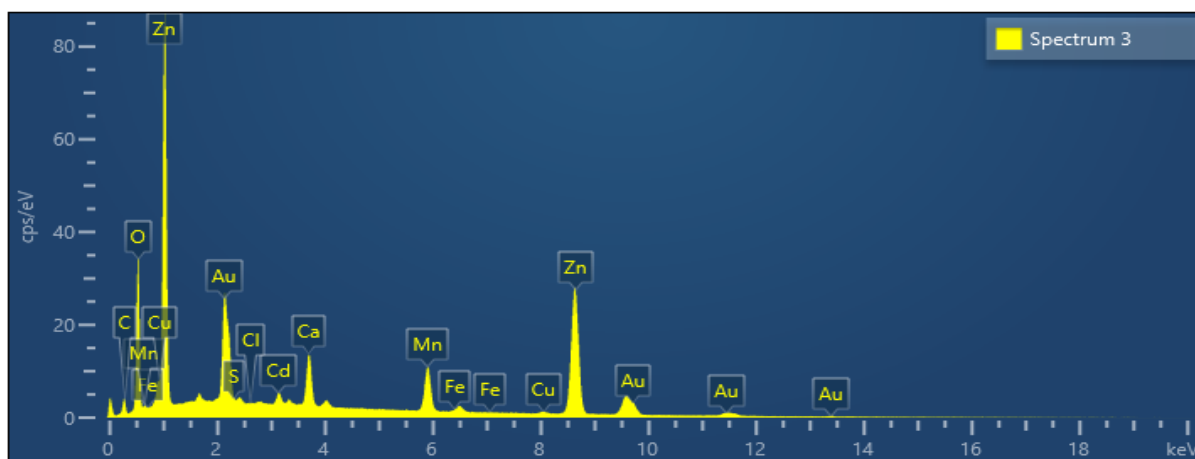
SEM-EDS Analysis of ZnCO_3

Mikrofotografija analiziranog uzorka je data na Slici 44.



Slika 44 Mikrofotografija uzorka $ZnCO_3$

Slika 45, predstavlja hemijski spektar, spektra 3 koji je mapiran na slici 44.



Slika 45. Hemijski spektar sa slike 44 (spektar 3)

U tabeli 47, prikazani su rezultati hemijskih analiza spektara uzorka cink-karbonata.

Tabela 47. Hemijski sastav sa slike 44 (spectrum 3).

Spectrum 3			
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma
C	K series	15.73	0.67
O	K series	29.15	0.28
S	K series	0.07	0.03
Cl	K series	0.02	0.02
Ca	K series	2.92	0.04
Mn	K series	5.37	0.07
Fe	K series	0.05	0.03
Cu	K series	0.51	0.05
Zn	K series	44.66	0.39
Cd	L series	1.52	0.06
Total		100.00	

5.25.2.4. Karakterizacija rastvora nakon taloženja i izdvajanja $ZnCO_3$

Karakterizacija rastvora nakon taloženja i izdvajanja $ZnCO_3$ pokazala je povećan sadržaj Mn u odnosu na maksimalno dozvoljenu koncentraciju - MDK za ispuštanje u kanalizaciju. Iz tog razloga izvršeno je naknadno taloženje Mn na pH=9.5 dodavanjem rastvora NaOH. Dobijeni $Mn(OH)_2$ može da se dalje koristi ili se može redukovati u metal. Karakterizacijom otpadnih voda koje su ostale nakon taloženja i izdvajanja Mn može se zaključiti da granične vrednosti emisije zagađujućih materija za tehnološke otpadne vode, pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju zadovoljavaju granične vrednosti.

Dobijena otpadna voda može se vratiti u proces kao tehnička povratna voda i koristi za luženje prženca.

5.25.3. Tretman taloga uključivanjem postupka cementacije

Talog mase 60g koji sadrži Fe i In rastvoren je u 56ml 96% H_2SO_4 . Nakon toga rastvor je podvrgnut redukciji Fe^{3+} u Fe^{2+} sa SO_2 gasom radi povećanja stepena cementacije i kvaliteta sirovog In. Nakon redukcije kiselost rastvora se povećava tako da je za cementaciju In potrebno podesiti pH rastvora na pH=2, pH vrednost rastvora je podešavana sa 1M NaOH. Nakon toga je izvršena cementacija In sa Al u prahu na povišenoj temperaturi ($t=70^{\circ}C$). Cementacija je rađena na povišenoj temperaturi, radi povećanja efikasnosti i brzine procesa cementacije. Nakon završene cementacije (što je utvrđeno analizom sadržaja In u rastvoru pre i posle cementacije), cementni talog je isfiltriran i hemijski analiziran, a rastvor dalje neutralisan. Rastvor je neutralisan dodavanjem rastvora NaOH može i ($CaOH_2$ ili $CaCO_3$) do pH=7,5. Pulpa koja je dobijena neutralizacijom je isfiltrirana. Dobijeni čvrsti ostatak II mase 86g, predstavlja otpad koji je ispitivan u cilju odlaganja. Otpad je ispitivan primenom testa lužljivosti LP i testa toksičnosti TCLP. Dobijeni rezultati testa lužljivosti pokazali su da je otpad neopasan i može se odložiti na deponiju za neopasan otpad.

Dobijena otpadna vode može se vratiti u proces kao tehnička povratna voda i koristiti za ponovno luženje prženca. Hemijska analiza otpadne vode prikazana je u tabeli 48.

Tabela 48. Sadržaj metala u otpadnoj void

	Cu, mg/L	Zn, mg/L	Fe, mg/L	Al, mg/L	As, mg/L	Cd, mg/L	Ag, mg/L
Koncentracija	<0,1	3,2	10,64	<0,1	<0,1	0,79	0,4

Cementni talog In dat je na hemijsku analizu pre uklanjanja viška Al, (zbog potrebne mase taloga za analizu). Visak Al uspešno je uklonjen rastvaranjem u 10% rastvoru NaOH, pri čemu se sve druge komponente iz sirovog In ne rastvaraju. Na osnovu redukcije mase obračunat je kvalitet cementnog In, a rezultati su prikazani u tabeli 49.

Tabela 49. Kvalitet cementnog In sa i bez Al.

Elementi	In	Fe	Cu	Zn	Ag	As	Al	Cd
Sa Al%	1,85	0,48	0,47	0,032	0,0027	0,35	96,28	0,54
Nakon ukljanjanja Al%	49,66	12,88	12,62	0,86	0,07	9,4	0,01	14,5

5.26. TRETMAN ČVRSTOG OSTATKA NAKON LUŽENJA U VODI U CILJU DOBIJANJA PbAg KONCENTRATA

5.26.1. Hloridno luženje čvrstog ostatka sa NaCl

Nakon sulfatizacionog prženja na 530⁰C i luženja u vodi u trajanju od jednog časa pri odnosu faza Č:T=1:5 dobijen je filtriranjem talog koji sadrži PbSO₄ i Ag₂SO₄. Radi dalje valorizacije korisnih metala ovaj talog je podvrgnut hloridnom luženju sa rastvorom NaCl u cilju luženja istih. Uslovi luženja su:

- Koncentracija soli: 250g/l NaCl,
- Odnos faza: Č:T=1:20,
- Temperatura: t = 80⁰C
- Vreme luženja: 20 min,

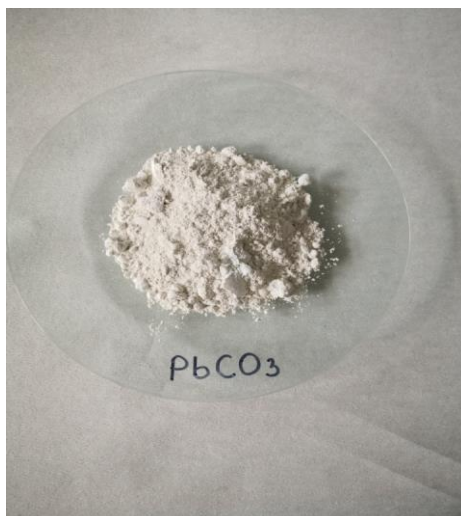
Tabela 50. Procenat izluženja metala u procesu hloridnog luženja čvrstog ostatka

Izluženje metala	Pb %	Ag %	Fe%	In%	Cu%	Zn%	As%	Cd%
	96,05	87,50	0,02	13,87	6,22	7,51	0,28	3,97

Hloridnim luženjem dobijen je rastvor NaPbCl₃ i NaAgCl₂. Taloženje Pb i Ag iz ovog rastvora u obliku karbonata vršeno je sa 60g Na₂CO₃ u obliku 10% rastvora, do pH=8. Taloženje PbCO₃ odvija se prema reakciji (31)

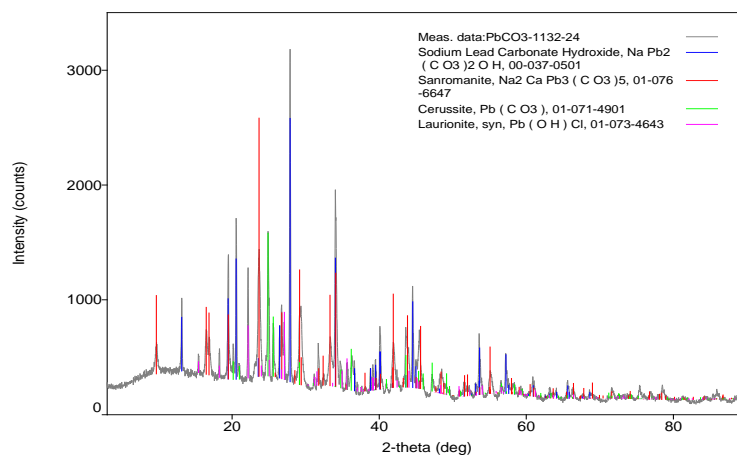


Analizom taloga PbCO_3 mase 166g određen je sadržaj sledećih metala: $\text{Pb}=67,45\%$, $\text{Ag}=0,47\%$, $\text{Cu}=0,55\%$, $\text{Zn}=5,63\%$, $\text{Fe}=0,08\%$, $\text{In}=0,086\%$, $\text{As}=0,01\%$, $\text{Cd}=0,02\%$.



Slika 46. Olovo-karbonat

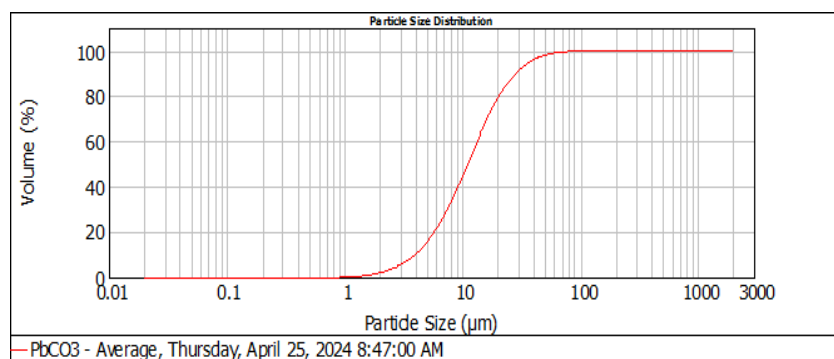
Difraktogram uzorka PbCO_3 , prikazan je na Slici 47. U uzorku PbCO_3 identifikovane su kristalne faze natrijum-olovo-karbonat-hidroksid ($\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$), sanromanit ($\text{Na}_2\text{CaPb}_3(\text{CO}_3)_5$), ceruzit (PbCO_3) i lauronit ($\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$). Natrijum-olovo-karbonat-hidroksid i sanromanit su zastupljeniji u uzorku od ceruzita i lauronita.



Slika 47. Difraktogram uzorka PbCO_3

Granulometrijska analiza PbCO_3

Urađena je granulometrijska analiza uzorka olovo-karbonata i prikazana na slici 48.

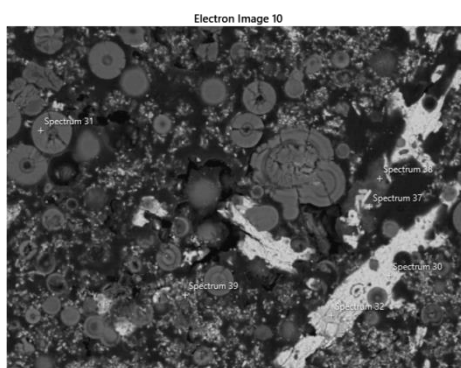


Slika 48. Grafički prikaz sadržaja identifikovanih klasa krupnoće, granulometrijski sastav u uzorku $PbCO_3$ -: vrednosti krive distribucije ispod veličine

Iz rezultata granulometrijskog sastava uzorka vidi se da je krupnoća zrna: 90% ispod 28,629 μm , 50% ispod 10,976 μm , 10% ispod 3,966 μm .

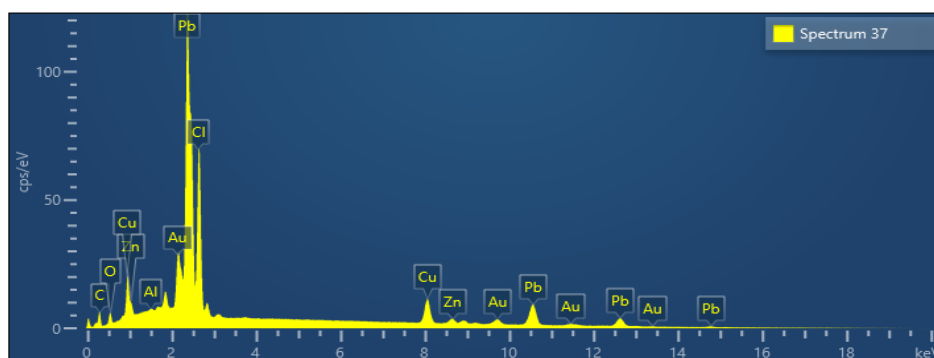
SEM-EDS analiza $PbCO_3$

Urađena je mikrofotografija analiziranog uzorka $PbCO_3$ i prikazana na slici 49.



Slika 49. Mikrofotografija $PbCO_3$

Na slici 50, prikazan je hemijski spektar spektra 37 koji su mapirani na mikrofotografiji 49 analiziranog uzorka.



Slika 50. Hemijski spektar sa slike 49 (spectar 37).

U tabeli 51, prikazani su rezultati hemijskih analiza spektara uzorka olovo-karbonata.

Tabela 51. Hemijski sastav sa slike 49 (spectrum 37).

Spectrum 30			
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma
O	K series	2.99	0.14
Cl	K series	17.58	0.09
Zn	K series	0.31	0.07
Pb	M series	79.11	0.15
Total		100.00	

Urađene su XRD analiza za sva tri proizvoda, dobijeni XRD dijagrami pokazuju kristalnu fazu proizvoda i oblik u kome su prisutni.

SEM-EDS analiza je urađena da bi se nedvosmisleno potvrdilo prisustvo cementnog bakra, $ZnCO_3$ i $PbCO_3$.

Procentualni sadržaj na spektrima ne pokazuje sadržaj metala u analiziranom uzorku; ipak, na osnovu procentualnih odnosa u spektru, on pokazuje odnos faza i pokazuje jedinjenje.

Sadržaj Zn u $ZnCO_3$ i Pb u $PbCO_3$ određen je njihovim rastvaranjem i određivanjem sadržaja metala volumetrijskom titracijom. Na osnovu proračuna određen je sadržaj metala u proizvodima. Hemijska analiza je precizna kvantitativna analiza koja pokazuje tačan sastav proizvoda.

Pojava Au u spektrima je posledica pare uzoraka koji koriste zlato tokom procesa pripreme za SEM-EDS analizu.

Praktični značaj određivanja granulometrijskog sastava dobijenih proizvoda je u tome što omogućava budućem kupcu da shvati u kom delu proizvodnog procesa se može primeniti, s obzirom da se radi o komercijalnim proizvodima.

5.26.2. Topljenje $PbCO_3$

$PbCO_3$, se može pržiti na $550^{\circ}C$ da bi se dobio PbO koji se može kao takav prodati, međutim u ovom istraživanju izvršeno je topiljenje $PbCO_3$ na $950^{\circ}C$ i pri tome je dobijen olovni odlivak od koga je naknadnim valjanjem dobijena Pb-anoda. Pb-anoda je dalje tretirana postupkom elektrolitičke rafinacije pri čemu je dobijena Pb-katoda, slika 51.



Slika 51. Topljenje olovo-karbonata i rafinacija olova: a) topljenje, b) livenje, c) pripremljena olovna anoda, d) olovna katoda

Za redukciono topljenje bila je upotrebljena smeša sledećeg sastava: 83g $PbCO_3$, 66g Na_2CO_3 , 33g boraksa, 16g ugljenika. Pri topljenju $PbCO_3$ odigravaju se sledeće hemijske reakcije:



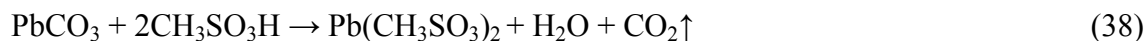
Redukcionim topljenjem olovo-oksida dobijeno je sirovo olovo (olovna anoda). Nakon topljenja sirovo olovo je izliveno i napravljena je najpre plomba koja je izvaljana u anodu. Izvaljana Pb anoda je dalje procesuirana kroz elektrolitičku rafinaciju.

5.26.3. Elektrolitička rafinacija Olovne anode

Katodno olovo se dobija elektrolizom sirovog olova, prema sledećim reakcijama:



Elektrolit za elektrolitičku rafinaciju olova se dobija rastvaranjem olovo-oksida ili olovo-karbonata u metan-sulfonskoj kiselini, prema sledećim reakcijama:



Uslovi za anodnu rafinaciju olova su: koncentracija metansulfonske kiseline - 100g/l, Pb - 200g/l, organski aditiv (polietilenglikol) - 0,25 g/l, $t=20-30^{\circ}\text{C}$, $Dk=1,5-3 \text{ A/dm}^2$. Elektrolitičkom rafinacijom olovnih anoda dobija se olovo komercijalnog kvaliteta, čistoće 99,95% Pb.

5.26.4. TCLP (test toksičnosti) i LP (test lužljivosti) čvrstog ostatka nakon luženja Pb i Ag

Nakon luženja Pb i Ag urađen je TCLP test čvrstog ostatka kao i LP test. Saglasno Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl gl RS 56/2010. I 93/2019.), čvrsti ostatak-otpad je ispitivan u cilju odlaganja. Otpad je ispitivan primenom testa lužljivosti i testa toksičnosti. Dobijeni rezultati testa lužljivosti pokazali su da je otpad neopasan i može se odložiti na deponiju za neopasan otpad. Međutim, saglasno dobijenim rezultatima prema testu toksičnosti, otpad pokazuje toksične karakteristike, odnosno koncentracija olova u eluatu je iznad granične vrednosti, što ukazuje na mogući uticaj na zdravlje ljudi i kvalitet podzemnih voda nakon odlaganja. Iz navedenih razloga, neophodno je primeniti postupak stabilizacije otpada, u cilju eliminacije toksičnih karakteristika i bezbednog odlaganja otpada na deponiju neopasnog otpada. Nakon stabilizacije otpada, ponovljeni TCLP i LP pokazali su da je otpad neopasan, da ne pokazuje toksične karakteristike i da se može odložiti na deponiju za neopasan otpad.

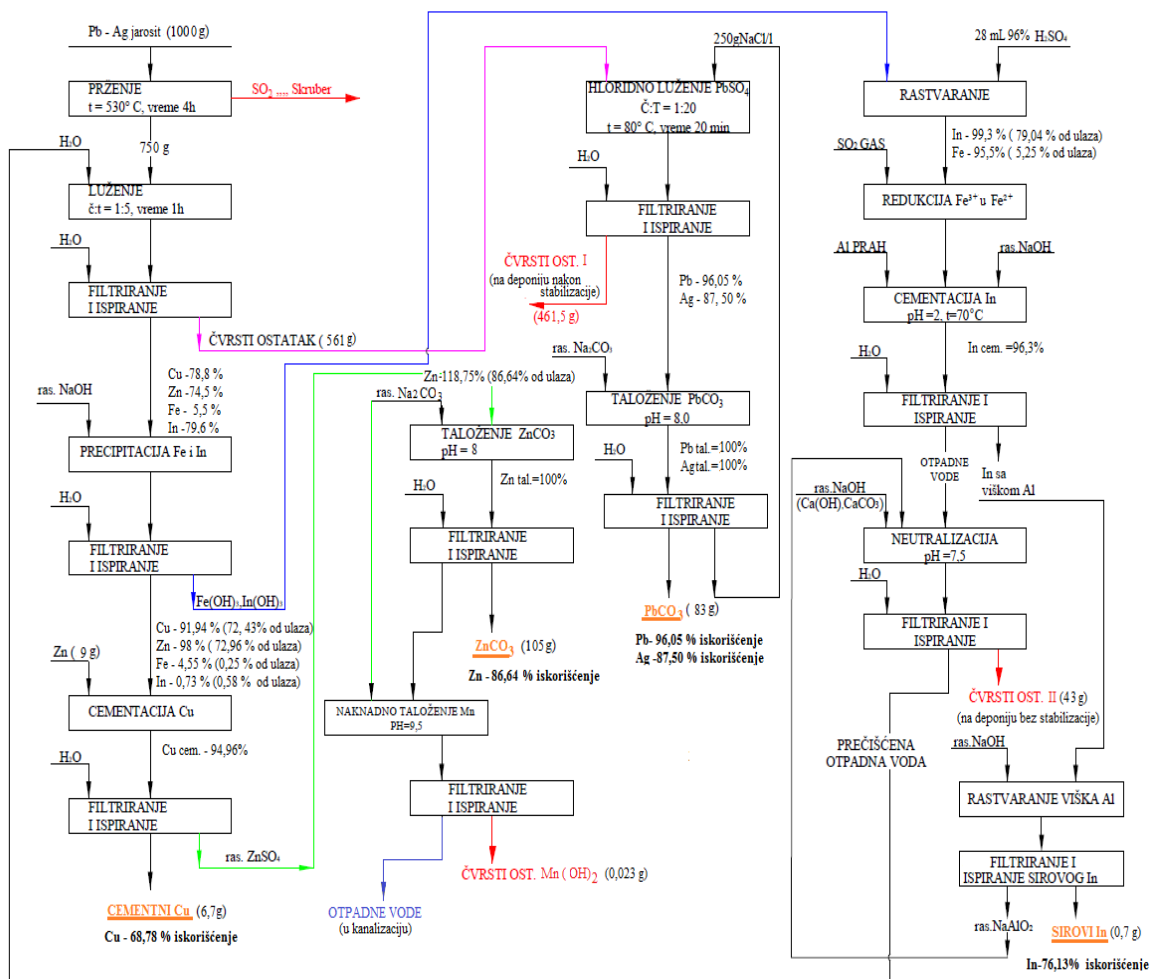
Tretman rastvora nakon taloženja PbCO_3

Nakon taloženja PbCO_3 , rastvor za taloženje je podešen na koncentraciju od 250 g/l NaCl za ponovnu upotrebu u luženju PbSO_4 .

Ako rastvor sadrži povećane koncentracije nečistoća (Fe, Cu, Zn, Ag, SO_4^{2-} , itd.), može se tretirati rastvorom NaOH dok se ne postigne pH vrednost od 10 da bi se istaložilo preostalo srebro u obliku Ag_2O . Talog Ag_2O može se dalje redukovati hidrazinom a, zatim pretopiti da bi se dobilo čisto Ag.

Filtrat je hloridna otpadna voda, koja se zatim dalje prečišćava u postrojenju za prečišćavanje hloridnih otpadnih voda.

5.26.5. Tehnološka šema procesa prerade 1kg nestandardnog jarosit Pb-Ag taloga



Slika 52. Tehnološka šema prerade jarosite Pb-Ag taloga

Na osnovu eksperimentalnih laboratorijskih istraživanja tretmana jarosit Pb-Ag taloga postupak prerade ove sirovine odvijao bi se u više faza:

Prženje jarosit Pb-Ag taloga 4h na 530°C,

Luženje produkta prženja – prženca sa vodom 1h pri odnosu faza Č:T=1:5. Nakon luženja vrši se filtriranje pri čemu se dobija rastvor i čvrsti ostatak:

- Čvrsti ostatak se tretira postupkom hlordanog luženja sa NaCl radi dobijanja Pb i Ag ili se
- Čvrsti ostatak podvrgava rastvaranju gvožđa radi daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata.
- Fe(OH)₃ i In(OH)₃ se iz lužnog rastvora talože sa 1MNaOH do pH=4 dok u rastvoru ostaju Cu i Zn.

Talog koji sadrži $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{In}(\text{OH})_3$ se rastvara sa H_2SO_4 . Fe^{3+} iz dobijenog rastvora redukuje se do Fe^{2+} primenom SO_2 gasa, nakon čega se vrši cementacija In sa Al-prahom. Cementni In sa viškom Al se tretira sa rastvorom 1MNaOH radi uklanjanja viška Al. Dobijeni talog se filtrira i ispira pri čemu se dobijaju sirovi In i povratna voda koja sadrži NaAlO_2 koja se koristi za neutralizaciju otpadne vode nakon odvajanja cementnog In. Talog koji se dobija neutralizacijom otpadne vode nakon odvajanja cementnog In je čvrsti ostatak II koji se deponuje bez prethodne stabilizacije (potvrđeno TCLP i LP testom)

Rastvor od neutralizacije (prečišćena otpadna voda) se nakon izdvajanja produkta neutralizacije ponovo koristi za proces luženja prženca.

Iz rastvora od taloženja gvožđa i indijuma, u kome se nalaze Cu i Zn, vrši se cementacija Cu sa Zn u prahu. Cementni talog Cu se profiltrira, a iz filtrata vrši taloženje Zn u obliku ZnCO_3 sa $10\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ do $\text{pH}=8$.







Nastali otpadni rastvor nakon dobijanja ZnCO_3 je dalje analiziran. Karakterizacija rastvora nakon taloženja i izdvajanja ZnCO_3 pokazala je povećan sadržaj Mn u odnosu na MDK. Iz tog razloga predloženo je naknadno taloženje Mn na $\text{pH}=9.5$ dodavanjem rastvora NaOH . Rastvor od neutralizacije se filtrira, dobijeni čvrsti ostatak $\text{Mn}(\text{OH})_2$ može se dalje redukovati u metal, a filtrat (OTPADNA VODA) se ispušta u kanalizacionu mrežu.

Takođe čvrsti ostatak - I nakon hloridnog luženja olova se odlaže kao neopasan otpad.

5.26.6. Hemijska karakterizacija dobijenih produkata iz navedenih procesa prerade 1000g Jarosit Pb-Ag taloga

U toku opisanog postupka tretmana jarosit-PbAg taloga dobijeni su produkti: cementni bakar, ZnCO_3 , PbCO_3 , sirovi In, čvrsti ostatak I i čvrsti ostatak II. Karakterizacija produkata data je u tabeli 52.

Tabela 52. Hemijska karakterizacija dobijenih produkata.

Cementni bakar Cu		Cu=75,97% Zn=7,31% Fe=0,005% Ag=0,06% In=0,05% ostalo=16,6%
Cink karbonat, ZnCO₃		Zn=52,22% Cu=0,26% Fe=0,84% Ag=0,024%
Olovo karbonat, PbCO₃		Pb=67,45% Ag=0,47% Cu=0,55% Zn=5,63% Fe=0,08% In=0,086% As=0,01% Cd=0,02%
Sirovi In		In=49,66% Cu=12,62% Fe=12,88% As=9,40% Ag=0,07% Zn=0,86% Cd=14,5%
Čvrsti ostatak I – od luženja Pb i Ag		Pb=0,5% Ag=0,0067% Cu=0,24% Zn=2,43% Fe=58,42% Al=0,36% As= 0,45% Cd=0,0094% In=0,03% S=0,84%
Čvrsti ostatak II – od neutralizacije otp. voda dobijenih pri cementaciji In		Fe=40,64% Zn=3,27% Cu=0,86% As=1,37% Ag=0,0005% In=0,035% Al=4,65% Cd=0,8%

5.26.7. Materijalni bilans

Tabela 53. Sadržaj praćenih elemenata nakon svakog primenjenog postupka za tretman 1kg sirovine

Element	Cu		Zn		Fe		Ag		As		Pb		In		Cd	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
Ulazna Sirovina	7,4	0,74	62,21	6,22	354,93	35,49	0,49	0,049	3,02	0,302	58,28	5,82	0,51	0,051	0,4228	0,04228
Sadržaj u rastvoru nakon luženja u vodi	5,83	78,78	46,32	74,45	19,52	5,5	0,03	6,17	0,66	21,91	-	-	0,40	79,6	0,361	85,39
Sadržaj u čvrstom ostatku	1,57	21,22	15,89	25,54	335,4	94,5	0,46	93,8	2,35	78,09	-	-	0,10	20,4	0,0618	14,61
Sadržaj u čvrstom ostatku od hloridnog luženja	1,11	15,00	11,22	18,02	335,33	94,48	0,03	6,31	2,035	68,71	2,30	3,95	0,03	6,53	0,045	10,64
Sadržaj u hloridnom rastvoru	0,46	6,22	4,68	7,51	0,07	0,02	0,42	87,5	0,008	0,28	55,98	96,05	0,07	13,87	0,0168	3,97
Sadržaj u talogu PbCO ₃	0,46	6,22	4,68	7,51	0,07	0,02	0,38	78,7	0,008	0,28	55,98	96,05	0,07	13,87	0,0168	3,97
Sadržaj u rastvoru od taloženja PbCO ₃	-	-	-	-	-	-	0,04	8,77	-	-						
Sadržaj u cementnom bakru	5,00	68,78	0,49	0,79	0,0003	0,00008	0,004	0,79					0,003	0,58	-	-
Sadržaj u rastvoru nakon cementacije Cu	0,27	3,65	53,9	86,64											-	-
Sadržaj u talogu ZnCO ₃	0,27	3,65	53,9	86,64	0,87	0,25	0,025	5,17					-	-	-	-
Sadržaj u otpadnoj vodi nakon taloženja ZnCO ₃	-	-	0,0008	-	0,00003	0,0000009	-	-	-	-			-	-		
Sadržaj u talogu Fe(OH) ₃ i In(OH) ₃	0,47	6,35	0,9264	1,49	18,64	5,25	0,001	0,2	0,66	21,91			0,40	79,05	0,361	85,39
Sadržaj u rastvoru nakon precipitacije Fe(OH) ₃ i In(OH) ₃	5,36	72,43	45,39	72,96	0,87	0,25	0,0254	5,17					0,003	0,58		
Sadržaj u rastvoru nakon cementacije In	0,37	5	0,9255	1,49	18,54	5,22	0,0002	0,04					0,015	2,92	0,346	81,84
Sadržaj u cementnom In	0,1	1,35	0,0009	0,0014	0,1	0,028	0,0008	0,16	0,074	2,45			0,391	76,13	0,015	3,55
Sadržaj u neutralisanoj vodi (nakon cementacije In)			-	-	1,064	0,3							-	-		
Sadržaj u talogu od neutralizacije vode (nakon cementacije i izdvajanja In)	0,37	5	0,9255	1,49	17,476	4,92	0,0002	0,04	0,5877	19,46			0,015	2,92	0,346	81,84

Tabela 54. Potrošnja normativa za preradu 1t jarosit Pb-Ag taloga.

Red.br.	Sirovina	Jed.mere	Jed.mere/t sirovine
1.	NaOH (tehn.) za taloženje Fe i In	kg	20kg
2.	H ₂ SO ₄ (96% tehn.) za rastvaranje 30kg taloga	dm ³	28
3.	Al-prah za cementaciju In	kg	2
4.	Zn-prah za cementaciju Cu	kg	9
5.	Na ₂ CO ₃ (tehn.) za taloženje ZnCO ₃	kg	90
6.	Na ₂ CO ₃ (tehn.) za taloženje PbCO ₃ i Ag ₂ CO ₃	kg	~30
7.	Voda	m ³	5
8.	Potrebna količina H ₂ SO ₄ za podešavanje pH rastvora od pH=4 na pH=2, pre cementacije Cu	L	10
9.	Potrebna količina HCl za podešavanje pH rastvora nakon izdvajanja PbCO ₃ od pH=7,5 na pH=7	L	1
10.	NaOH (tehn.) za podešavanje pH vrednosti kod precipitacije Mn od pH=8 do pH=9,5	kg	2
11.	NaOH (tehn.) za uklanjanje Al iz cementnog mulja sa In	kg	6
12.	SO ₂ – za redukciju Fe ³⁺	m ³	6,35
13.	*Potrošnja elektro energije	kWh	26000

*Električna energija proračunata je na osnovu potrošnje električne energije za prženje sirovine u električnoj komornoj peći. U potrošnju je takođe uračunata i električna energija za luženje, filtriranje i sušenje.

*Početna potrošnja NaCl za luženje PbSO₄ je 5t/t sirovine. Kako se ovaj rastvor može vratiti više puta nakon korekcije pH vrednosti i taloženja PbCO₃ može se smatrati da je normativ 0,5t/t sirovine.

Tabela 55. Količine proizvoda koji se dobijaju preradom 1t materijala

Red. br.	Proizvod	Količine
1.	Cementni bakar	6,7 kg
2.	Koncentrat cinka –ZnCO ₃	105 kg
3.	Koncentrat olova-PbCO ₃	83 kg
4.	Cementni In	0,7kg

6. ZAKLJUČAK

Aktuelna istraživanja u oblasti prerade deponovanog metalurškog ali i rudarskog otpada usmerena su na dobijanje i ispitivanje karakteristika novih materijala, o čemu svedoči veliki broj radova objavljenih u prethodnim godinama. Osnovni cilj istraživanja sprovedenih u ovoj doktorskoj disertaciji je da se ispita mogućnost dobijanja proizvoda komercijalnog kvaliteta primenom postupaka ekstraktivne metalurgije.

Nakon dobijanja komercijalnih proizvoda sprovedena su strukturalna i fizičko-hemijska ispitivanja. Ova ispitivanja izvedena su u cilju karakterizacije dobijenih komercijalnih proizvoda, novonastalog čvrstog otpada i otpadnih voda. Sprovedeni su testovi lužljivosti i testovi toksičnosti na novonastalom otpadu i na osnovu testova zaključeno je da se novonastali otpad može bezbedno deponovati. Analizom rezultata ispitivanja izvedeni su sledeći zaključci:

Nakon eksperimentalnih laboratorijskih istraživanja za tretman 100 g jarozit Pb-Ag taloga, definisani su tehnološki postupci i parametri postupaka sa izluženjima i iskorišćenjima metala nakon svakog postupka i predstavljeni su sledećim redosledom:

1. **Prženje** jarozit Pb-Ag taloga u vremenskom periodu od 4h na temperaturi 530 °C
2. **Luženje produkta prženja - prženca** sa vodom u vremenskom periodu od 1h pri odnosu faza Č:T=1:5
(Izluženja metala su: Cu=91,07 %, Zn=91,97 % i In=100 %)
3. Nakon luženja dobija se rastvor i čvrsti ostatak:
Rastvor se dalje tretira postupkom **taloženja** sa 1MNaOH radi dobijanja In. Nakon izvršenog taloženja dobijaju se rastvor u kome su sadržani Cu i Zn i talog u kome su sadržani Fe i In.
(Ukupno iskorišćenje metala nakon luženja i taloženja je: Cu=87,43 %, Zn=91,97 %)
4. Rastvor dobijen nakon postupka taloženja 1MNaOH (u kome su sadržani Cu i Zn) postupkom cementacije tretira se Zn prahom pri čemu se dobija cementni Cu
(Kvalitet cementnog bakra je: Cu=90,73 %, Zn=8,73 % i Fe=0,0053 %)
Nakon cementacije Cu rastvor se filtrira i iz njega vrši **taloženje Zn u obliku ZnCO₃** sa Na₂CO₃ kao taložnim reagensom.
(Kvalitet ZnCO₃ je: Zn=51 %, Cu=0,7 % i Fe=0,8 %)
 - Čvrsti ostatak, nastao nakon luženja prženca vodom, tretira se postupkom hloridnog luženja rastvorom NaCl u cilju dobijanja Pb i Ag.
(Iskorišćenja metala su: Pb=85 %, Ag=43 %)

- Čvrsti ostatak, nastao nakon luženja prženca vodom, može se takođe tretirati u cilju dobijanja **feri-fosfata** FePO_4 .

5. **Dobijanje indijuma iz taloga** koji sadrži Fe u obliku $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i In u obliku $\text{In}(\text{OH})_3$.

(Iskorišćenja metala koji se nalaze u talogu su: In=97,9 %, Fe=93,7 %)

- rastvaranje taloga primenom 96% H_2SO_4 .
- redukcija Fe^{3+} u Fe^{2+} primenom SO_2
- direktna cementacija In iz rastvora dodavanjem Al praha
- filtriranje i ispiranje dobijenog cementnog taloga u kome se nalaze In i višak Al
- rastvaranje viška Al pomoću rastvora NaOH
- filtriranje i ispiranje sirovog In

(Stepen cementacije In je 31,45 %)

Nakon eksperimentalnog laboratorijskog tretmana 100 g jarosit Pb-Ag taloga izvedeni su eksperimentalni postupci sa 2 kg jarosit Pb-Ag taloga koji su pokazali manja izluženja Cu, Zn i In. Usvojeni tehnološki postupci i parametri postupaka sa izluženjima i iskorišćenjima metala nakon svake faze prikazani su sledećim redosledom:

1. **Prženje** jarozit-PbAg taloga u vremenskom periodu od 4h na temperaturi $530\text{ }^\circ\text{C}$
2. **Luženje produkta prženja - prženca** sa vodom u trajanju od 1h pri odnosu faza Č:T=1:5.
(Izluženja metala su: Cu=78,8 %, Zn=74,5 % i In=79,6 %)
3. Nakon luženja vrši se filtriranje pri čemu se dobijaju rastvor i čvrsti ostatak.
Rastvor se podvrgava postupku **taloženja** sa 1MNaOH radi dobijanja In iz taloga. Nakon taloženja dobijaju se rastvor u kome se nalaze Cu i Zn i talog u kome se nalaze Fe i In.
(Iskorišćenja metala nakon taloženja: Cu=91,94 %, Zn=98 %).
(Iskorišćenja metala nakon luženja i taloženja su: Cu=72,43 %, Zn=72,96 %).
4. Izdvajanje bakra i cinka iz rastvora dobijenog nakon taloženja. Rastvor se podvrgava postupku **cementacije Cu** sa Zn prahom pri čemu se dobija cementni Cu.
(Iskorišćenje Cu pri cementaciji je 94,96 %)
(Ukupno iskorišćenje Cu nakon luženja, taloženja i cementacije je: Cu=68,78 %),
(Kvalitet cementnog bakra je: Cu=75,97 %, Zn=7,31 % i Fe=0,005 %, Ag=0,06 %, In=0,05 %)

Nakon cementacije bakra rastvor se profiltrira i iz njega izvrši **taloženje Zn u obliku $ZnCO_3$** sa Na_2CO_3 .

(Iskorišćenje Zn pri taloženju je 100 %)

(Ukupno iskorišćenje Zn nakon luženja i taloženja je: Zn=86,64 %),

(Kvalitet $ZnCO_3$ je: Zn=52,22 %, Cu=0,26 % i Fe=0,84 %, Ag=0,024 %)

Nastali otpadni rastvor nakon dobijanja $ZnCO_3$ je podvrgnut daljoj analizi. Karakterizacija rastvora nakon taloženja i izdvajanja $ZnCO_3$ pokazala je povećan sadržaj Mn u odnosu na MDK. Iz tog razloga predloženo je naknadno taloženje Mn na pH=9.5 dodavanjem rastvora NaOH. Rastvor nastao postupkom neutralizacije je filtriran. Dobijeni čvrsti ostatak $Mn(OH)_2$ može se dalje redukovati u metal, a filtrat (otpadna voda) se ispušta u kanalizacionu mrežu.

Čvrsti ostatak se tretira postupkom **hloridnog luženja sa NaCl** radi dobijanja Pb i Ag.
(Izluženja, a istovremeno i iskorišćenja metala su: Pb=96,05 %, Ag=87,5 %).

Čvrsti ostatak se takođe može iskoristiti za dobijanje feri-fosfata (korišćen je 1 kg jarozit Pb-Ag taloga u laboratorijskim uslovima).

Rastvor, koji se dobija postupkom hloridnog luženja, se dalje filtrira, a zatim se, u cilju taloženja Pb i Ag u obliku $PbCO_3$ i Ag_2CO_3 , dodaje rastvor Na_2CO_3 . Uspešnost taloženja Pb i Ag iznosi 100 %,

$PbCO_3$ je u sledećoj fazi pretopljen, pri čemu je dobijena Pb anoda, koja je postupkom elektrolitičke rafinacije prevedena u Pb katodu.

Istraživanja koja su sprovedena pokazuju da kombinacija prženja i luženja primenjena na ovoj sirovini predstavlja veoma dobar izbor u procesu dobijanja cementnog Cu, $ZnCO_3$, $PbCO_3$ i Pb u obliku komercijalnih proizvoda.

Ukupan oporavak Cu i Zn nakon prženja, luženja, taloženja Fe, cementacije i taloženja karbonata je 79,73 % i 86,64 %, respektivno. Ukupan oporavak Pb i Ag nakon luženja hloridom je 96,05 % i 87,5 %, respektivno.

Kvalitet dobijenih proizvoda je sledeći:

Kvalitet cementnog Cu je: Cu = 75,97 %, Zn = 7,31 %, Fe = 0,005 %, In < 0,095 %, S = 1,9 %, Ga < 0,002 %, Ge < 0,002 %, Ag = 0,042 % i Pb = 0,06 %.

Kvalitet ZnCO₃ je: Zn = 52,22 %, Cu = 0,26 %, Fe = 0,84 %, Pb = 0,002 %, Ag < 0,001 %, S = 2,24 % i In < 0,002 %.

Kvalitet PbCO₃ je: Pb = 67,50 %, Ag = 0,47 %, Cu = 0,55 %, Zn = 5,63 %, Fe = 0,08 %, S = 0,14 % i In < 0,06 %.

Kvalitet olovne katode je: Pb = 99,95 %.

Karakterizacija **čvrstog ostatka – I**, nakon hloridnog luženja urađena je u cilju definisanja postupka za njegovo odlaganje. Dobijeni rezultati karakterizacije pokazali su da je otpad neopasan i može se odložiti na deponiju za neopasan otpad. Međutim otpad pokazuje toksične karakteristike, pa je neophodno primeniti postupak stabilizacije otpada u cilju eliminacije toksičnih karakteristika i bezbednog odlaganja otpada na deponiju neopasnog otpada.

5. **Talog** koji sadrži Fe u obliku Fe(OH)₃ i In u obliku In(OH)₃.

(Iskorišćenja metala iz lužnog rastvora koja se nalaze u talogu su: In=99,3 %, Fe=95,45 %)

Talog se podvrgava rastvaranju sa H₂SO₄, a zatim se vrši redukciji Fe³⁺ do Fe²⁺ sa SO₂ gasom, nakon čega se vrši cementacija In sa Al-prahom.

(Iskorišćenje In nakon luženja, taloženja i rastvaranja taloga je: In=79,04 %)

Uspešnost cementacije iznosi 96,3 %. Cementni In sa viškom Al se tretira sa NaOH radi uklanjanja Al, nakon čega se filtrira i ispira, pri čemu se dobija cementni In i rastvor NaAlO₂, koji se kao povratna voda koristi za neutralizaciju u procesu dobijanja sirovog In.

(Ukupno iskorišćenje In nakon luženja, taloženja, rastvaranja i cementacije je: In=76,13 %)

(Dobijeni cementni In je kvaliteta: In=49,66 %, Cu=12,62 %, Fe=12,88 %, As=9,40 %, Ag=0,07 % i Zn=0,86 % i Cd=14,50 %).

Nakon završene cementacije cementni talog je isfiltriran i hemijski analiziran, a rastvor dalje neutralisan do pH=7,5. Neutralisana pulpa je filtrirana pri čemu je dobijen **čvrsti ostatak – II**. Karakterizacija čvrstog ostatka II pokazala je da je otpad neopasan, da ne pokazuje toksične karakteristike i da se može odložiti na deponiju za neopasan otpad.

Rastvor od neutralizacije se ponovo koristi za proces luženja prženca.

Na osnovu urađenih eksperimentalnih ispitivanja i dobijenih rezultata, predložen je tehnološki postupak za dobijanje **feri-fosfata** koji obuhvata sledeće faze procesa:

- Luženje u HCl (Č:T=1:3, T=80 °C, t=1h)
- Taloženje Fe na pH=4 sa 25 % NH₄OH
- Rastvaranje Fe(OH)₃ u 96 % H₂SO₄
- Filtriranje rastvora feri-sulfata, radi odvajanja mešavine taloga olovo-sulfata i srebro-sulfata
- Neutralizacija viška sumporne kiseline do pH=2 sa 25 % NH₄OH
- Prevođenje Fe₂(SO₄)₃ sa H₃PO₄ do feri-fosfata
- Taloženje feri-fosfata sa 25 % NH₄OH do pH=2-2,5

Prema predloženom tehnološkom postupku, dobijen je proizvod FePO₄·2H₂O koji je, u poređenju sa standardom HG/T 4701-2021, ima za nijansu povećan sadržaj Zn, Al i Pb, dok su ostali elementi Fe, P, Mg, Na, K, Cu, Mn, Co, Cr u skladu sa predviđenim standardom.

S obzirom da su eksperimentalna laboratorijska istraživanja vršena na sirovini koja nije ujednačenog hemijskog sastava i kvalitet feri-fosfata (u pogledu sadržaja nečistoća) može zavisiti od polazne sirovine.

Polazne hipoteze kojima je definisan predmet istraživanja doktorske disertacije, a koje su proizašle iz analize pregledane literature, postavljene su na osnovu realnih potreba metalurške prakse da se velike količine industrijskog otpada prevedu u korisne proizvode, zbog sve ubrzanije potrošnje primarnih sirovina, primenom najadekvatnijih tehnologija.

Osnovne hipoteze koje su definisane, a koje su stub izrade ove disertacije su:

- primena novog tehnološkog postupka niskotemperaturnog prženja jarozitnog otpada, u cilju prevođenja feri-sulfata u nerastvorni hematit u vodi,
- selektivno luženje prženca u cilju dobijanja rastvora i taloga iz kojih je, primenom odgovarajućih tretmana, moguće valorizovati korisne metale,
- kvalitet dobijenih proizvoda zadovoljava standarde za komercijalnu upotrebu, otpadni proizvodi nastali u ovom procesu (čvrsti ostaci I i II) su stabilizovani i bezopasni, za odlaganje na deponije, a otpadne vode prečišćene i pripremljene za bezbedno ispuštanje u kanalizacione sisteme.
- rešavanje ekoloških problema prevođenjem toksičnog otpada u tehnogenu sirovinu.

Predloženom tehnologijom sve pretpostavljene hipoteze su u potpunosti dokazane.

U pogledu primenljivosti rezultata dobijenih ovim istraživanjem može se reći da svi dobijeni proizvodi imaju komercijalnu vrednost, dakle primenljivi su kao gotovi proizvodi ili kao poluproizvodi, koji se mogu dalje tretirati ili kao otpad koji se može bezbedno odložiti.

Prvi u nizu dobijenih proizvoda (poluproizvod) u odnosu na predloženu tehnologiju je cementni bakar koji se sa kvalitetom $Cu = 75,97 \%$ može upotrebiti u Topionici bakra u Boru u procesu konvertovanja bakrenca. Procesom konvertovanja bakrenca u drugom periodu rada konvertora na bakar moguće je dodavati ovakav cementni bakar i zajedno sa bakrencem prevesti u blister bakar. Daljim procesima plamene i elektrolitičke rafinacije moguće je dobiti čist elektrolitički bakar. Na ovaj način dobijeni cementni bakar nalazi svoju primenljivost u Topionici bakra u Boru, ali i u ostalim topionicama u svetu.

Drugi dobijeni proizvod, odnosno poluproizvod je cink-karbonat kvaliteta $Zn = 52,22 \%$. Ovakav poluproizvod se može takođe upotrebiti u topionici cinka i olova KCM u Bugarskoj koja prihvata cink-karbonat ovog kvaliteta u svojoj topioničkoj proizvodnji.

Sledeći dobijeni poluproizvod je olovo-karbonat kvaliteta $Pb = 67,50 \%$. Olovo-karbonat kao takav nema značajnu upotrebnu vrednost, ali je u ovom istraživanju izvršeno topiljenje $PbCO_3$ na $950^{\circ}C$ i pri tome je dobijen olovni odlivak, od koga je naknadnim valjanjem dobijena Pb-anoda. Pb-anoda je dalje tretirana postupkom elektrolitičke rafinacije pri čemu je dobijena Pb-katoda. Olovna katoda kvaliteta $Pb = 99,95 \%$ ima svoju komercijalnu vrednost i svoju primenljivost u daljoj proizvodnji.

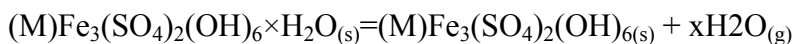
Sirovi indijum kao metal koji ima svoju komercijalnu vrednost je svakako najbitniji proizvod dobijen po predloženoj tehnologiji, jer je njegovo dobijanje zapravo definisalo ovu doktorsku disertaciju. Sirovi indijum dobijen ovom tehnologijom je kvaliteta $In=49,66 \%$ i može se složenim postupcima rafinacije prevesti u čist indijum koji danas ima široku primenu u oblastima elektronike, medicine i zdravstva, fotoelektronike i računara.

Feri-fosfat je gotov proizvod dobijen po predloženoj tehnologiji i u skladu je sa standardom HG/T 4701-2021, osim za neke elemente koji blago prelaze dozvoljenu granicu. Ovaj proizvod takođe ima veoma važnu primenu u proizvodnji litijum jonskih baterija.

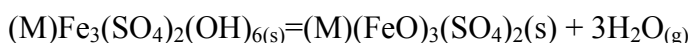
U pogledu primenljivosti rezultata ostvarena je i rentabilnost procesa jer se prečišćene otpadne vode mogu ponovo koristiti za luženje prženca.

Naučni doprinos disertacije određen je mehanizmima termičke dekompozicije i disocijacije koji se odvijaju u četiri faze i predstavljaju objašnjenje šta se događa u toku procesa prženja i šta je konačni produkt procesa, čime je obezbeđena selektivnost luženja vrednih metala u vodi.

1. Do 120 °C (gubitak adsorbovane vode)

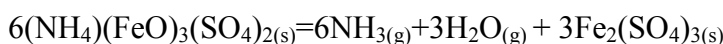


2. Na 120–260 °C (dihidroksilacija, gubitak OH)



- (M) prisutan u jarozitu je NH₄.

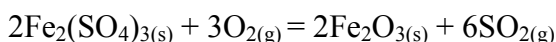
3. Na 260–389 °C (gubitak amonijaka i vode)



Ova jednačina predstavlja gubitak amonijaka i vode.

4. Na 465–610 °C (gubitak SO₂)

Ova jednačina predstavlja ukupnu jednačinu razlaganja za gvožđe sulfat.



Ova jednačina predstavlja gubitak sumpor-dioksida iz gvožđe-sulfata.

Iz predhodnog se može izvesti zaključak, a koji predstavlja i naučni doprinos disertacije, da se najbolji rezultat luženja za vredne metale koji su prisutni u uzorku jarozita dobija nakon prženja jarozita na temperaturi od 530°C u trajanju od 4h i luženja prženca u vodi, pri čemu je izluženo 91,07%Cu, 91,97%Zn i 100,00%In. Iz rezultata dobijenih tokom eksperimentalnog rada se takođe može videti da je u eksperimentu 1, nakon prženja jarozita na 530°C i luženja prženca u vodi izmerena pH vrednost rastvora nakon ispiranja taloga iznosila 2,25. U poređenju sa izmerenim pH vrednostima rastvora dobijenih u eksperimentima 2 (pH = 2,73) i 3 (pH = 4,79), može se primetiti da je u eksperimentu 1 bilo dovoljno kiseline za izvođenje procesa luženja; drugim rečima, kiselina nije potrošena. Razlog većeg stepena izluženja In, Cu i Zn tokom procesa prženja na niskim temperaturama je taj što su prisutni metali ostali u obliku sulfata koji se lako izlužuju u vodi, dok je gvožđe prešlo u hematit, koji je praktično nerastvorljiv. Ovim je obezbeđena selektivnost u pogledu odvajanja korisnih metala od prisutnog gvožđa. Dodatno, u eksperimentu 1, pored izluženog Cu,

Zn i In, dobijeno je nešto veće izluženje Fe u poređenju sa eksperimentima 2 i 3. Izluženje Fe je relativno nisko u poređenju sa direktnim luženjem sirovog jarozita u sumpornoj kiselini. Kako je uzorak jarozita dobijen kao nusproizvod tokom procesa proizvodnje cinka konvencionalnim postupkom elektrolitičke rafinacije, poznato je da je struktura jarozita bazirana na sulfatnim mineralima. Merenjem pH vrednosti nakon luženja utvrđeno je da nema potrebe za izvođenjem luženja u kiselini jer je pH vrednost manja od 1. Iz tog razloga za proces luženja se koristi voda, čime je obezbeđen jedan od ekoloških aspekata.

Radovi koji bi u buduće mogli da proisteknu iz doktorske disertacije obuhvatali bi istraživanja koja bi definisala sledeće tehnologije:

- tehnologiju dobijanja feri-sulfata, koji ima svoje mesto u industriji veštačkih đubriva
- tehnologiju dobijanja čistog srebra
- tehnologiju dobijanja galijuma.

7. LITERATURA

1. Reyes, A.I.; Patiño, F.; Flores, U.M.; Pandiyan, T.; Cruz, R.; Gutiérrez, J.E.; Reyes, M.; Flores, H.V. Dissolution rates of jarosite-type compounds in H₂SO₄ medium: A kinetic analysis and its importance on the recovery of metal values from hydrometallurgical wastes. *Hydrometallurgy* 2017, 167, 16–29.
2. Conić, V.; Rajčić Vujasinović, M.; Trujić, V.; Cvetkovski, V. Copper, Zinc, and Iron Bioleaching from a Polymetallic Sulphide Concentrate. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2014, 24, 3688–3695.
3. Zheng, Y.-X.; Lv, J.F.; Liu, W.; Qin, W.-Q.; Wen, S.-M. An innovative technology for recovery of zinc, lead and silver from zinc leaching residue. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2016, 52, 943–954.
4. Wang, Y.; Yang, H.; Zhang, W.; Song, R.; Jiang, B. Study on recovery of lead, zinc, iron from jarosite residues and simultaneous sulfur fixation by direct reduction. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2018, 54, 517–526.
5. Rashchi, F.; Dashti, A.; Arabpour-Yazdi, M.; Abdizadeh, H. Anglesite flotation: A study for lead recovery from zinc leach residue. *Miner. Eng.* 2005, 18, 205–212.
6. Lutandula, M.S.; Maloba, B. Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidized ores. *J. Environ. Chem. Eng.* 2013, 1, 1085–1090.
7. Stanojević, D.; Filipović-Petrović, L. Doprinos integrisanoj valorizaciji metala u hidrometalurgiji cinka. *Zaštita Mater.* 2014, 55, broj1.
8. Sinadinović, D.; Kamberović, Ž.; Šutić, A. Leaching Kinetics of lead from Lead(II) Sulphate in Aqueous Calcium and Magnesium Chloride Solution. *Hydrometallurgy* 1997, 47, 137–147.
9. Kerolli-Mustafa, M.; Ćurković, L.; Fajković, H.; Rončević, S. Ecological Risk Assessment of Jarosite Waste Disposal. *Croat. Chem. Acta* 2015, 88, 189–196.
10. Creedy, S.; Glinin, A.; Matusewics, R.; Hughes, S.; Reuter, M. Outotec Ausmelt Technology for Treating Zinc Residues. *World Metall.-Erzmetall* 2013, 66, 230–235.
11. Hughes, S.; Reuter, M.A.; Baxter, R.; Kaye, A.; Hughes, S.; Reuter, M.A.; Baxter, R.; Kaye, A. Ausmelt Technology for Lead and Zinc Processing. *Lead Zinc* 2008, 2008, 147–162.

12. Kamberović, Ž.; Gajić, N.; Korać, M.; Jevtić, S.; Sokić, M.; Stojanović, J. Technologically Sustainable Route for Metals Valorization from Jarosite-PbAg Sludge. *Minerals* 2021, 11, 255.
13. Rus, A.; en Sunkar, A.S.; Topkaya, Y.A. Zinc and lead extraction from Cinkur leach residues hydrometallurgical method. *Hy-drometallurgy* 2008, 93, 45–50.
14. Turan, M.D.; Altundoğan, H.S.; Tümen, F. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. *Hydrometallurgy* 2004, 75, 169–176.
15. Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S.R. Hazardous jarosite use in developing nonhazardous product for engineering application. *J. Hazard. Mater.* 2006, 137, 1589–1599.
16. Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S.R. Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues. *Mater. Charact.* 2010, 61, 1342–1355.
17. Pelino, M. Recycling of zinc-hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramic materials. *Waste Manag.* 2000, 20, 561–568.
18. Pisciella, P.; Crisucci, S.; Karamanov, A. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. *Waste Manag.* 2001, 21, 1–9.
19. Guler, E.; Seyrankaya, A.; Cöcen, I. Extraction of Lead and Silver from Zinc Leach Residue by Brine Leaching. In *Proceedings of the XIIth International Mineral Processing Symposium, Cappadocia Nevsehir, Turkey, 6–8 October 2010*.
20. Yudaev, P.; Chistyakov, E. Chelating Extractants for Metals. *Metals* 2022, 12, 1275.
21. James, S.E.; Watson, J.L.; Peter, J. Zinc Production-a Survey of Existing Smelters and Refineries. *Lead-Zinc* 2000, 2000, 205–225.
22. Xu, S.; Wang, G.; Fan, J.; Wang, Z.; Zhang, J.; Chen, J.; Zheng, L.; Pan, J.; Wang, R. Preparation of high purity indium by chemical purification: Focus on removal of Cd, Pb, Sn and removal mechanism. *Hydrometallurgy* 2020, 200, 105551.
23. Burkitbayeva, B.; Argimbayeva, A.; Rakhymbay, G.; Avchukir, K.; Tassibekov, K.; Nauryzbayev, M. Refining of Rough Indium by Method of Reactionary Electrolysis. In *Proceedings of the MATEC Web of Conferences REE-2016, Amsterdam, The Netherlands, 23–25 March 2016*.

24. Zelem, J. Application of Amalgam Metallurgy to the Extraction of Indium, Bachelors Theses and Reports, 1928–1970, Summer 6-4-1954, Montana Tech Library, Digital Commons @ Montana Tech. Available online: https://digitalcommons.mtech.edu/bach_theses (accessed on).
25. Cusano, G.; Gonzalo, M.R.; Farrell, F.; Remus, R.; Roudier, S.; Sancho, L.D. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Main Non-Ferrous Metals Industries; Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control); European Commission: Seville, Spain, 2017.
26. Komnitsas, C.; Pooley, F.D. Bacterial oxidation of an arsenical gold sulphide concentrate from Olympias, Greece. *Miner. Eng.* 1990, 3, 295–306. [CrossRef]
27. Tabelin, C.B.; Corpuz, R.D.; Igarashi, T.; Villacorte-Tabelin, M.; Alorro, R.D.; Yoo, K.; Hiroyoshi, N. Acid mine drainage formation and arsenic mobility under strongly acidic conditions: Importance of soluble phases, iron oxyhydroxides/oxides and nature of oxidation layer on pyrite. *J. Hazard. Mater.* 2020, 399, 122844. [CrossRef] [PubMed]
28. Environmental Protection Agency (EPA). European Waste Catalogue and Hazardous Waste List; Environmental Protection Agency (EPA): Washington DC, USA, 2002.
29. Wang, R.; Yan, Q.; Su, P.; Shu, J.; Chena, M.; Xiao, Z.; Han, Y.; Cheng, Z. Metal mobility and toxicity of zinc hydrometallurgical residues. *Process Saf. Environ. Prot.* 2020, 144, 366–371. [CrossRef]
30. Almeida, M.I.G.S., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., 2012. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *J. Membr. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.006>, 415e416, 9e23. C' aceres Arenas German, ' 2010. *Hidrometalurgia y Electrometalurgia*. Universidad de Atacama.
31. S.M. Javad Koleini a,* , Hossein Mehrpouya a , Kamal Saberyan b , Mahmoud Abdolahi a aDepartment of Mineral Processing, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran b Advanced Materials Research Department, Material Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Karaj, Iran.
32. Novi put za korišćenje jarozita, industrijskog otpada hidrometalurgije cinka Abd. Maihači Ahamed a,b, M.N. Pons b, K. Ricouk a, S. Issa a, F. Goettmann a, F. Lapickue b,*

33. Deqing Zhu**, Congcong Yang*, Jian Pan, Zhengqi Guo, Siwei Li New pyrometallurgical route for separation and recovery of Fe, Zn, In, Ga and S from jarosite residues School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China
34. Minna Rämä 1,*, Samu Nurmi 1, Ari Jokilaakso 1, Lassi Klemettinen 1, Pekka Taskinen 1 and Justin Salminen 2 Thermal Processing of Jarosite Leach Residue for a Safe Disposable Slag and Valuable Metals Recovery 1 Department of Chemical and Metallurgical Engineering, School of Chemical Engineering, Aalto University, Kemistintie 1, P.O. Box 16100, FI-00076 Aalto, Finland; samu.nurmi@aalto.fi (S.N.); ari.jokilaakso@aalto.fi (A.J.); lassi.klemettinen@aalto.fi (L.K.); pekka.taskinen@aalto.fi (P.T.) 2 Boliden Kokkola Oy, P.O. Box 26, 67101 Kokkola, Finland; justin.salminen@boliden.com
35. D. Mombelli, C. Mapelli, S. Barella, A. Gruttadauria, E. Spada, Jarosite wastes reduction through blast furnace sludges for cast iron production Politecnico di Milano, Dipartimento di Meccanica, Via La Masa 1, 20156 Milano, Italy
36. Kangas, P.; Nyström, M.; Orko, I.; Koukkari, P.; Saikkonen, P.; Rastas, J. The Jarogain Process for Metals Recovery from Jarosite and Electric Arc Furnace Dust—Process Design and Economics; VTT Technical Research Centre of Finland Ltd.: Espoo, Finland, 2017; p. 317.
37. Creedy, S.; Glinin, A.; Matusewics, R.; Hughes, S.; Reuter, M. Outotec Ausmelt Technology for Treating Zinc Residues. In Proceedings of the 7th European Metal Conference (EMC 2013), Weimar, Germany, 23–26 June 2013; pp. 485–493.
38. Hughes, S.; Reuter, M.A.; Baxter, R.; Kaye, A.; Hughes, S.; Reuter, M.A.; Baxter, R.; Kaye, A. Ausmelt Technology for Lead and Zinc Processing. In Proceedings of the Lead and Zinc 2008, South African Institute of Mining and Metallurgy (SAIMM), Cape Town, South Africa, 25–29 February 2008; pp. 147–162.
39. Salminen, J.; Nyberg, J.; Imris, M.; Heegaard, B.M. Smelting Jarosite and Sulphur Residue in a Plasma Furnace. In Proceedings of the 9th International Symposium on Lead and Zinc Processing (PbZn 2020), San Diego, CA, USA, 23–27 February 2020; pp. 391–403.
40. Rath, G.; Vlajcic, T.; Metelmann, O. Lead smelting in a submerged arc furnace. *JOM* 1990, 42, 39–40. [CrossRef]

41. Radovanović, D.; Kamberović, Ž.; Andjić, Z.; Ranitović, M.; Marković, B. The effect of CaO and MgO addition and cooling rate on stability of slag obtained after jarosite and neutral leaching residue treatment in the Waelz process. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2018, 54, 484–495.
42. Mombelli, D.; Mapelli, C.; Di Cecca, C.; Barella, S.; Gruttadauria, A.; Ragona, M.; Pisu, M.; Viola, A. Characterization of cast iron and slag produced by jarosite sludges reduction via Arc Transferred Plasma (ATP) reactor. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 773–783. [CrossRef]
43. Wang, H.B.; Zheng, C.Z.; Qin, S.C. Study of a Novel Chloride Volatilization Process for the Treatment of Jarosite Residue. In *Proceedings of the 9th International Symposium on Lead and Zinc Processing (PbZn 2020)*, San Diego, CA, USA, 23–27 February 2020; pp. 835–845.
44. Manojlović, V.; Kamberović, Ž.; Gajić, N. An alternative route for valorization of valuable metals from jarosite residue. *TehnikaRGM* 2019, 74, 388–393. [CrossRef]
45. Li, Y.; Wang, J.; Wei, C.; Liu, C.; Jiang, J.; Wang, F. Sulfidization roasting of low grade lead–zinc oxide ore with elemental sulfur. *Miner. Eng.* 2010, 23, 563–566. [CrossRef]
46. Zheng, Y.; Liu, W.; Qin, W.; Jiao, F.; Han, J.; Yang, K.; Luo, H. Sulfidization roasting of lead and zinc carbonate with sulphur by temperature gradient method. *J. Cent. South Univ.* 2015, 22, 1635–1642. [CrossRef]
47. Zhang, B.; Zhu, L.; Liu, W.; Han, J.; Jiao, F.; Qin, W. Sulfidization and Sulfur Fixation of Jarosite Residues During Reduction Roasting. *Metall. Mater. Trans. B* 2019, 50, 761–771. [CrossRef]
48. Wang, Y.; Yang, H.; Zhang, W.; Song, R.; Jiang, B. Study on recovery of lead, zinc, iron from jarosite residues and simultaneous sulfur fixation by direct reduction. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2018, 54, 517–526.
49. Wang, Y.; Yang, H.; Jiang, B.; Song, R.; Zhang, W. Comprehensive recovery of lead, zinc, and iron from hazardous jarosite residues using direct reduction followed by magnetic separation. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2018, 25, 123–130. [CrossRef]
50. Wang, Y.; Yang, H.; Hou, X.; Gao, W.; Gui, H.; Liu, Q. The effect of pellet technology on direct reduction of jarosite residues from zinc hydrometallurgy. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2019, 55, 802–811.

51. Peng, N.; Peng, B.; Chai, L.; Liu, W.; Li, M.; Yuan, Y.; Yan, H.; Hou, D. Decomposition of zinc ferrite in zinc leaching residue by reduction roasting. *Procedia Environ. Sci.* 2012, 16, 705–714. [CrossRef]
52. Beauchemin, S.; Gamage McEvoy, J.; Thibault, Y.; MacKinnon, T. Partitioning of transition metals during magnetization of oxidized pyrrhotite tailings. *Miner. Eng.* 2020, 156, 106495. [CrossRef]
53. Yu, J.; Han, Y.; Gao, P.; Li, Y.; Yuan, S.; Li, W. An innovative methodology for recycling iron from magnetic preconcentrate of an iron ore tailing. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2018, 54, 668–676.
54. I V Baimakov i A I Žurin, *Elektroliz v gidrometalurgii*, Moskva: Metalurgija, 1977. (273-278)
55. R. Vračar, *Ekstraktivna metalurgija cinka*, Beograd: Naučna knjiga, (1997.), 191-199
56. B. Nikolić, *Metalurgija cinka*, Beograd: Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, (1996.), 7-13
57. B. Nikolić, D. Vučurović, S. Ostojić, *Obojena metalurgija Jugoslavije na kraju 20. veka*, monografija, B. Nikolić, D. Stanojević, Poglavlje o cinku, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, (2002), 43-59
58. D. Stanojević i saradnici, *Tehnološki fakultet u Zvorniku, Ekstrakcija korisnih metala u hidrometalurškoj proizvodnji cinka iz koncentrata Srebrenica*, Projekat, 2005. god, Završni Izveštaj za Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske
59. European Commission, European IPPC Bureau, Nonferrous metals industries, Draft reference document on Best available technique, (2009). Processes to produce lead, zinc and cadmium (plus Sb, Bi, In, Ge, Ga, As, Se, Te,) 437-500
60. F. Habachi, *principles of Extractive Metallurgy*, V.2. *Hidrometallurgy*, Gordon and Breach, New York, London, 1975.
61. D. N. Klušín, I. D. Reznik, I. D. Sobolj, *Primenenie kisloroda v cvetnoi metallurgii*, "Metallurgia", Moskva, 1978.
62. Li, D.-S.; Dai, Y.-N.; Yang, B.; Liu, D.-C. Purification of indium by vacuum distillation and its analysis. *J. Cent. South Univ.* 2013, 20, 337–341.

63. Alfantazi, A.M.; Moskalyk, R.R. Processing of indium: A review. *Miner. Eng.* 2003, 16, 687–694.
64. Conić, V.; Božić, D.; Dragulović, S.; Avramović, L.J.; Jonović, R.; Bugarin, M. Research on acid leaching of Cu, Zn and In from Jarosite waste. In *Proceedings of the XIV International Mineral Processing and Recycling Conference*, Belgrade, Serbia, 12–14 May 2021.
65. Frost, R.; Wills, A.; Kloprogge, J.; Martens, W. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2006, 84, 489–496.
66. Hu, B.; Richeys, R.; Baird, J. Chemical Equilibrium and Critical Phenomena: Solubility of Indium Oxide in Isobutyric Acid Water Near the Consolute Point. *J. Chem. Eng.* 2009, 54, 1537–1540.
67. Lokanc, M.; Eggert, R.; Redlinger, M. *The Availability of Indium: The Present, Medium Term, and Long Term*; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, 2015; pp. 1–79. Available online: <https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/62409.pdf> (accessed on).
68. Kangas, P.; Lundström, M.; Orko, I.; Koukkari, P. *The Jarogain Process for Metals Recovery from Jarosite and Electric Arc Furnace Dust*; VTT Technical Research Centre of Finland Ltd.: Espoo, Finland, 2017; ISSN 2242-1211, ISBN 978-951-38-8596-0.
69. Rocchetti, L.; Amato, A.; Beolchini, F. Recovery of indium from liquid crystal displays. *J. Clean. Prod.* 2016, 116, 299–305.

8. BIOGRAFIJA

Po završetku studija zaposlio se u Rudarsko topioničarskom basenu u Boru (RTB) kao inženjer pripravnik u pogonu elektrolize, gde je nakon obavljenog pripravničkog staža prešao u pogon za dobijanje plemenitih metala (zlatara) gde je radio na svim inženjerskim pozicijama do pozicije rukovodioca. U toku rada u zlatari učestvovao je u nizu eksperimenata i naučnih istraživanja u saradnji sa Institutom za rudarstvo i metalurgiju. Neka od ovih istraživanja bila su prezentovana na naučnim konferencijama i skupovima u zemlji. Osam godina kasnije prešao je u sistem kvaliteta gde je kao rukovodilac kontrole kvaliteta bio autor svih dokumenata sistema ISO 9001:2008 za pogon proizvodnje plemenitih metala i vodio laboratoriju u pogonu elektrolize. Završetkom ovih poslova prešao je u pogon topionice bakra. Prelaskom u pogon topionice uključen je u poslove vezane za rekonstrukciju topionice i izgradnju fabrike sumporne kiseline. Od 2010. godine radi kao rukovodilac prženja i topljenja na liniji jedan. Kasnije pored ove dužnosti obavlja ujedno i dužnost tehničkog rukovodioca topionice (stara tehnologija Plamena peć). Paralelno sa ovim obavezama, učestvovao je, kao član tima za razvoj nove tehnologije, a zatim i kao saradnik, u izgradnji „Fleash smelting furnace“ (FSF) i „Sulfuric Acid Factory“ (SAF). Pohađao je teorijsku obuku u Ototecu (Finska) i prenosio svoje stečeno znanje kolegama za rad na novoj tehnologiji. Bio je glavni inženjer u timu za projektovanje i uhodavanje FSF i nove tehnologije, što je predstavljalo projekat od nacionalnog značaja. Puštanjem u rad nove tehnološke linije dobijanja bakra, postaje i upravnik topionice, gde tokom 2015. godine upravlja sa dve tehnološke linije topljenja bakra paralelno sve do kraja uhodavanja nove tehnologije. Tokom rada, stekao je i dodatna znanja, uključujući zvanje auditora sistema kvaliteta kod Lloyd Register Group 2013. godine, kao i zvanje proverivača sistema menadžmenta kvaliteta, sistema upravljanja zaštitom životne sredine i sistema upravljanja zaštitom zdravlja i bezbednosti na radu u 2014. godini. Od 2018. godine, obavlja dužnost zamenika direktora službe za plan i analizu proizvodnje u metalurškoj preradi u Generalnoj direkciji kompanije „Serbija Zijin copper doo“. A od 2021. godine radi u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru, na poslovima glavnog inženjera u Centru za razvojne tehnologije u metalurgiji.

U okviru dosadašnjeg rada stekao je sledeće reference:

Jedan rad u istaknutom međunarodnom časopisu, kategorije M21

Dva rada u istaknutim međunarodnim časopisima, kategorije M22

Četiri rada saopštena na međunarodnim skupovima u celini, kategorije M33

Jedan rad u istaknutom domaćem časopisu, kategorije M51

Jedan rad saopšten na nacionalnom skupu u celini, kategorije M63

Četiri studije u Republici, jedan idejni projekat i jedan elaborat, kategorije M110

Učesnik je na realizaciji nacionalnog projekta, **Glavnog projekta modernizacije Topionice i izgradnje Fabrike sumporne kiseline.**

Član je Društva za Istraživanje Materijala Srbije (MRS Serbia).

U periodu od 2015. godine do 2018. godine bio je član Skupštine TIR DOO BOR (Topionice i rafinacije bakra Bor), kao najviši organ upravljanja kompanijom.

OBJAVLJENI RADOVI

I Radovi objavljeni međunarodnim časopisima: (M21 u 2023. godini)

1. **Miloš Janošević**, Vesna Conić, Dragana Božić, Ljiljana Avramović, Ivana Jovanović, Željko Kamberović, Saša Marjanović: Indium Recovery from Jarosite Pb – Ag Tailings Waste (Part–1), *Minerals*, 13 (4) (2023) 540, doi: <https://doi.org/10.3390/min13040540>

II Radovi objavljeni međunarodnim časopisima: (M22 u 2023. godini)

2. Emina Požega, Nikola Vuković, Lidija Gomidželović, **Miloš Janošević**, Milenko Jovanović, Saša Marjanović, Milijana Mitrović, Improving Thermoelectric Properties of p-type (BiSb)₂(TeSe)₃ Single Crystal by Zr Doping, *Science of Sintering*, 55 (2023) 57-70, doi: <https://doi.org/10.2298/SOS2301057P>
3. Emina Požega, Saša Marjanović, Nikola Vuković, Lidija Gomidželović, Milijana Mitrović, **Miloš Janošević**, Dragana Adamović, The Bridgman Method of (BiAs)₂(TeSe)₃ Bulk Single Crystal Growth by Spontaneous Nucleation, *Science of sintering*, 55 (2023), <https://doi.org/10.2298/SOS220619012P>

III Radovi saopšteni u celini na međunarodnim skupovima: (M33)

4. Velizar Stanković, **Miloš Janošević**, Increasing the capacity off the copper smelting company in the company „Serbija Zijin copper“ – challenges and consequences to the enviroment. 52nd International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC 2021, (ISBN 978-86-6305-119-5)
5. Saša Marjanović, Milijana Mitrović, Emina Požega, Biserka Trumić, **Miloš Janošević**, Hardnes of bimetallic strip Cu-Č.4571 after the cold rolling and annealing. 53rd International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC 2022
6. Milijana Mitrović, Saša Marjanović, Biserka Trumić, Jasmina Petrović, Emina Požega, **Miloš Janošević**, Influence of thermo-mechanical processing parametars on the tensile strength of copper wire produced by „Up cast“ process. 53rd International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC 2022,

7. Milijana Mitrović, Saša Marjanović, Jasmina Petrović, Emina Požega, **Miloš Janošević**, Influence of chemical composition on the quality of castings obtained by the easy melting models, 53rd International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC 2022,

IV Radovi saopšteni u celini u nacionalnom časopisu (M51)

1. Dragana Božić, Vesna Conić, Ljiljana Avramović, Zoran Stevanović, Radmila Marković, Vanja Trifunović, **Miloš Janošević**, Razvoj nove tehnologije dobijanja feri-fosfata za primenu u proizvodnji litijumskih baterija, ECOLOGICA, Vol. 30, No 110 (2023), 291-297, <https://doi.org/10.18485/ecologica.2023.30.110.17>

V Radovi saopšteni u celini na nacionalnim skupovima (M63)

1. Emina Požega, Nikola Vuković, Danijela Simonović, Milijana Mitrović, Slavica Miletić, **Miloš Janošević**, Miomir Mikić, Karakterizacija uzorka Holovim efektom i Vander Pauvom metodom, Sample characterization by the Hall Effect and Van der Pauw method, “MINING 2022“ 13th Symposium with international participation, Sustainable development in mining and energy, Chamber of commerce and industry of Serbia, 23.-26. Jun 2022. Vrnjačka Banja, str.74-78, (ISBN 978-86-80420-25-7)

VI Studije ekspertize, u republici, regionima (M110)

1. Lj. Mladenović, D. Stanković, S. Strojčić, **M. Janošević**, G. Slavković, R. Jonović, Lj. Avramović: Studija „Dobijanje rodijuma“ Bor, mart 2009. godine, str. 1-30, IRM Bor
2. Lj. Avramović, R. Jonović, **M. Janošević**, S. Strojčić, G. Slavković, D. Stanković, Lj. Mladenović: Studija „Dobijanje telura iz šljake Dore peći“ Bor, februar 2009. godine, str. 1-74, IRM Bor
3. S. Dragulović, D. Božić, V. Conić, Lj. Avramović, V. Trifunović, **M. Janošević**: Studija „Laboratorijska ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata“, Bor, mart 2023. godine, str. 1-36, IRM Bor
4. Lj. Avramović, D. Božić, V. Conić, **M. Janošević**, V. Trifunović, A. Petrović: Studija „Eksperimentalna laboratorijska ispitivanja tretmana rafinata u cilju dobijanja monokalcijum-fosfata (MKF)“, Bor, januar 2024. godine, str. 1-97, ELIXIR Prahovo DOO Prahovo

5. R. Jonović, D. Stanković, M. Petković, **M. Janošević**, S. Strojčić, M. Stanisavljević Lj. Avramović: Idejni projekat „Idejni projekat postrojenja za hidrometalurško dobijanje plemenitih metala iz deseleniziranog anodnog mulja“ Bor, 2006. godine, str. 1-65, IRM Bor
6. I. Anđelović, Z. Mitrović, V. Spasojević, V. Janošević, **M. Janošević**: Elaborat „Prerada šljake Plamene peći iz tekuće proizvodnje“, Bor, januar 2012. godine, str. 1-29, RTB Bor

VII Projekti

Saradnik u realizaciji nacionalnog projekta

Projekat Ministarstva ekonomije, za period 2010 - 2015. godine pod nazivom: „Rekonstrukcija topionice i izgradnja fabrike sumporne kiseline“, Realizator: RTB Bor.

Prilog 1

IZJAVA O AUTORSTVU

Potpisani/a _____ Miloš Janošević _____

(ime i prezime kandidata)

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Tehnologija valorizacije korisnih metala iz Jarozitnog otpada

- rezultat spostvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

U Boru,

Dana 14. januar 2026.

Potpis kandidata

Prilog 2

**IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE
DOKTORSKOG RADA I DOZVOLA ZA OBJAVLJIVANJE LIČNIH PODATAKA**

Ime i prezime autora: ____Miloš Janošević____

Broj indeksa: 10/2018

Studijski program: __Metalurško inženjerstvo____

Naslov rada: Tehnologija valorizacije korisnih metala iz jarožitnog otpada

Mentor: __prof. dr Saša Marjanović i dr Vesna Conić____

Potpisan Miloš Janošević

Izjavljujem da je štampana verzija moje doktorske disertacije istovetna elektronskoj verziji koju sam predao za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta umetnosti u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Boru,

Dana 14. januar 2026.

Potpis kandidata

Prilog 3

IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Tehnologija valorizacije korisnih metala iz jarožitnog otpada

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la..

1. Autorstvo

2. Autorstvo – nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista.)

U Boru,

Dana 14. januar 2026

Potpis kandidata

1. Autorstvo – Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.