

## Luženje u kiselim rastvorima kao deo hidrometalurškog recikliranja bakra iz istrošenih štampanih ploča

MILOVAN V. VUKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,  
Tehnički fakultet u Boru, Bor  
NADA D. ŠTRBAC, Univerzitet u Beogradu,  
Tehnički fakultet u Boru, Bor  
MIROSLAV D. SOKIĆ, Institut ITNMS, Beograd

Stručni rad  
UDC: 622.722:669.33  
DOI: 10.5937/tehnika1906813V

*Električni i elektronski otpad sve više ugrožava životnu sredinu ali i predstavlja značajan izvor korisnih metala. To se posebno odnosi na istrošene štampane ploče. One omogućavaju dobijanje osnovnih metala na ekonomski efikasan i ekološki prihvatljiv način. Ekstrakcija metala iz štampanih ploča iziskuje kombinaciju fizičkih, pirometalurških i hidrometalurških postupaka. Predmet ovog rada je hidrometalurški postupak dobijanja bakra iz otpadnih štampanih ploča zbog prednosti u odnosu na ostale postupke. Težište rada je, pri tome, na analizi različitih mogućnosti kiselinskog luženja bakra iz elektronskog otpada – prvom koraku hidrometalurškog tretmana.*

**Ključne reči:** istrošene štampane ploče, bakar, luženje, hidrometalurški tretman

### 1. UVODNA RAZMATRANJA

Elektronski otpad i električna oprema – WEEE (Waste Electronic and Electric Equipment) – po isteku veka trajanja postaju sve izraženiji problem širom sveta. Svake godine, prema novijim procenama (od 2014. godine), nastane između 40 i 50 miliona tona ovog otpada [1-3]. U SAD nastaje približno jedna trećina, a u Evropi jedna četvrtina globalnog WEEE. Procenjena globalna količina elektronskog otpada je pre desetak godina bila upola manja – između 20 i 25 miliona tona [4].

Količine WEEE brže se uvećavaju u odnosu na sve ostale otpadne tokove zahvaljujući, ponajviše, razvoju informaciono-komunikacionih tehnologija, privrednom rastu, tehnološkim inovacijama, neprestanom skraćivanju životnog veka proizvoda, te širenju tržišta. U Evropi svake godine raste proizvodnja elektronskog otpada u granicama od 3 do 5%, što je tri puta brže od stvaranja komunalnog otpada. Elektronski otpad se još brže uvećava u Kini – po stopi od 5 do 10% godišnje [5].

Poseban problem vezan za tretman WEEE odnosi

---

Adresa autora: Milovan Vuković, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Vojske Jugoslavije 12

e-mail: m.vukovic@tfbor.ac.rs

Rad primljen: 09.10.2019.

Rad prihvaćen: 15.11.2019.

se na ugroženost lica zaposlenih na poslovima recikliranja. Radnici, angažovani na nedovoljno razvijenim postrojenjima, usled izloženosti velikom broju toksičnih supstanci obolevaju od hroničnih i akutnih bolesti. Procene govore da se od ukupne količine WEEE, u globalnim razmerama, samo 15 do 20% reciklira na ispravan način [1].

U atmosferu se tokom termičkog tretmana ovog otpada oslobađaju gasoviti polutanti (na primer, furani, dioksini ili policiklični aromatični ugljovodonici) ukoliko sistemi za prečišćavanje otpadnih gasova ne funkcionišu na odgovarajući način. Oko 80% nastalog WEEE se odlaže/reciklira u Gani, Nigeriji, Kini, Indiji, Pakistanu i Vijetnamu [6]. Među razvijenim zemljama izdvajaju se Japan, Nemačka i Švajcarska u pogledu napora koje ulažu u recikliranje elektronskog otpada.

Elektronski otpad sadrži niz korisnih metalnih komponenti. U savremenim elektronskim uređajima je utvrđeno prisustvo 60 elemenata, pri čemu nekoliko metala ima nezamenljivu ulogu: bakar, nikal, olovo, srebro, zlato i cink. Pošto se maseni udeo metala u WEEE kreće do 60%, ovaj otpad se opravdano kategorise kao sekundarni izvor za dobijanje metala. Neretko su ovi izvori metala izdašniji od prirodnih minerala. Bakar je, na primer, zastupljen sa 7% u WEEE [7].

Metali su u elektronskom otpadu sastavljenom od personalnih računara, štampanih ploča i konektora

prisutni sa približno 40%, a potom slede plastika i keramika sa po 30% učešća. Sadržaj bakra u štampanim pločama kreće se u granicama od 19,19 do 30,57%, zavisno od izvora podataka [8-10]. Štampane ploče sadrže i druge metale od kojih su značajnije prisutni Zn, Ni, Al, Fe, Pb i Sn, kao i plemeniti metali (Au, Ag, Pd i Pt). Kada je o bakru reč, sadržaj ovog metala je najveći u štampanim pločama kompjutera (20%), nešto manji u štampanim pločama mobilnih telefona (13%) a najmanji u štampanim pločama TV aparata (10%) [11]. Sadržaj bakra u ovoj vrsti otpada je ponekad i do 50 puta veći od prisustva u primarnim izvorima – rudama oksidnog ili sulfidnog tipa. Prosečan sadržaj bakra u rudnim ležištima na prostoru Kine, na primer, ne prelazi 0,8% [12].

Bakar je, u poređenju sa ostalim prisutnim metalima u elektronskom otpadu, izuzetno korisna metalna komponenta sa stanovišta primene u industriji; koristi se pretežno kao metal izrazito visokog stepena čistoće. Ono što bakar čini vitalnim za elektronske tehnologije ogleda se u tome što ga krasi dobre hemijske i fizičke osobine: dobra duktilnost, dobra električna provodljivost, visoka termička provodljivost i koroziona otpornost. Bakar je neophodan metal u proizvodnji štampanih ploča, električnih žica, tranzistora, prekidača, elektroda itd.

## 2. HIDROMETALURŠKI TRETMAN OTPADNIH ŠTAMPANIH PLOČA

Korisne metale je moguće dobiti odgovarajućim tehnološkim postupcima koji uključuju tri osnovne operacije: (1) pripremu otpada, (2) obogaćivanje i (3) dobijanje metala i njihovu rafinaciju – prečišćavanje [13]. Tokom prvog koraka u tretmanu WEEE prikupljaju se i grubo odvajaju metalni od nemetalnih delova otpada. Mehanički tretman WEEE otpada uglavnom se sastoji od operacija drobljenja i mlevenja (ponekad i ručnog rastavljanja), usitnjavanja i sortiranja koje obuhvata dva stadijuma: odvajanje nemetalnih komponenti i separaciju metalnih delova. Plastične i druge organske materije najčešće se uklanjaju spaljivanjem. Pripremom otpada osetno se smanjuje početna masa sirovine i, u izvesnom stepenu, već obogaćuje krajnji proizvod u pogledu sadržaja pojedinih metala. Tokom druge faze recikliranja obavlja se dalje odvajanje i koncentrisanje metala korišćenjem različitih metoda, odnosno postupaka kao što su: pirometalurški, hidrometalurški, elektrolitički i biotehnoški. Poslednja faza – dobijanje i rafinacija metala – realizuje se metalurškim procesima: pirometalurškim (odnosno, topljenjem), biometalurškim i hidrometalurškim. Industrijsko dobijanje korisnih metala iz WEEE uglavnom se zasniva na pirometalurškom postupku. Inače, sam hidrometalurški proces dobijanja metala uključuje tri operacije: (1) luženje, (2) obogaćivanje i prečišćavanje

lužnog rastvora (koriste se metode separacije kao što su solventna ekstrakcija, precipitacija, cementacija, jonska izmena, filtracija i destilacija) i (3) dobijanje metala. U cilju ponovnog dobijanja određenog metala koriste se elektrolitička rafinacija, hemijska redukcija ili kristalizacija.

U ovom radu se sagledavaju hidrometalurški procesi tokom recikliranja istrošenih štampanih ploča (Printed Circuit Boards, PCBs) koji se koriste za dobijanje bakra i drugih obojenih metala. Procenjeno je (2007) da otpadne štampane ploče (WPCBs) čine približno 3% ukupnog elektronskog otpada [14]. Uprkos tome što je recikliranje istrošenih štampanih ploča veoma zahtevan proces, zbog heterogenosti u pogledu sastava i kompleksnosti, istraživanje alternativnih mogućnosti njihovog tretmana ima značaj i sa ekološkog stanovišta. Plastika prisutna u PCBs obično sadrži izocijanate i fozgen od poliuretana, akrilne i fenolne smole, epokside i fenole. Moguće su štetne posledice po životnu sredinu jer spaljivanje i odlaganje još predstavljaju jedine načine za rešavanje problema sa nemetalnim komponentama PCBs.

Izraženiji interes za istraživanje hidrometalurškog tretmana elektronskog otpada u cilju dobijanja osnovnih metala, a posebno bakra, uslovljen je smanjenjem sadržaja plemenitih metala u novijim elektronskim uređajima, te strožih ekoloških zahteva koji se ispostavljaju pri recikliranju plemenitih metala iz elektronskog otpada, uključujući i otpadne štampane ploče. Bakar, zbog visokog sadržaja u štampanim pločama, čini se posebno pogodnim (sa stanovišta ekonomske isplativosti) za recikliranje hidrometalurškim postupkom. Centralno mesto u hidrometalurškom tretmanu PCBs ima luženje koje se, kada je bakar u pitanju, realizuje na različite načine. Težište razmatranja u ovom radu je na prednostima i nedostacima različitih sistema za luženje bakra iz istrošenih otpadnih ploča. Analizirani su u tom smislu brojni primeri kiselinskog luženja u cilju dobijanja bakra iz sekundarnih izvora. Iznalaženje efektivne tehnologije za luženje bakra ima veliki praktični značaj sa stanovišta smanjenja štetnih uticaja istrošenih štampanih ploča (koje se svrstavaju u opasan otpad) na životnu sredinu.

## 3. LUŽENJE BAKRA IZ OTPADNIH ŠTAMPANIH PLOČA

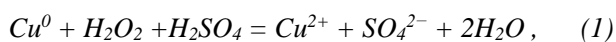
Hidrometalurški proces se obično sastoji od luženja, prečišćavanja lužnog rastvora i dobijanja metala – najčešće elektrolitičkim postupkom. Zbog velikog sadržaja bakra, kao i ostalih obojenih metala, u otpadnim štampanim pločama, luženje se pojavljuje kao prvi korak hidrometalurškog tretmana ove vrste otpada kako bi se dobio obogaćeni lužni rastvor. Najčešće se, kada je reč o izdvajanju bakra i plemenitih metala iz PCBs, pribegava luženju u koncentrovanijim kiselim

rastvorima, dok je u razblaženim rastvorima neophodno prisustvo nekog oksidansa. Kao kiseline za luženje u ove svrhe koriste se  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , carska voda (aqua regia) ( $HCl:HNO_3=3:1$ , v/v) i  $HClO$ , dok kao oksidansi služe  $H_2O_2$ , vazduh ili  $O_2$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cl_2$  itd. Preko drugog koraka hidrometalurškog postupka, solventne ekstrakcije, od početnog lužnog rastvora dobija se obogaćen rastvor sa visokim sadržajem bakra. Naposljetku, dobija se čist bakar elektrolitičkim putem (electrowinning).

Pošto je bakar najviše prisutan u istrošenim štampanim pločama, ispitivanje njegovog ponašanja prilikom luženja privlači najviše pažnje. Predmet detaljnih analiza su, pri tome, osnovni procesni parametri: temperatura, koncentracija oksidansa i brzina mešanja (agitacije) rastvora. Uglavnom se u ovom smislu ispituju uslovi luženja u kiselim rastvorima – pre svega u rastvorima  $H_2SO_4$  i  $HNO_3$  kao bi se iznašli najpovoljniji procesni parametri za kinetiku rastvaranja bakra.

### 3.1. Luženje u rastvoru sumporne kiseline

U razblaženom rastvoru sumporne kiseline ne dolazi do direktnog rastvaranja bakra iz otpadnih štampanih ploča u obliku kupri jona, odnosno stvaranja bakar-sulfata. Na to ukazuje pozitivna vrednost Gibsove energije za reakciju rastvaranja bakra u sumpornoj kiselini ( $Cu^0 + 2H^+ = Cu^{2+} + H_2$ ), čija vrednost  $\Delta G^0$  iznosi  $65,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Prisustvo oksidansa, naročito vodonik-peroksida, neophodno je kako bi se ubrzalo rastvaranje bakra (reakcija 1):



budući da vrednost Gibsove energije ( $\Delta G^0$ ) ove reakcije iznosi  $-329,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U prisustvu kiseonika rastvaranje bakra u sulfatnim rastvorima ( $Cu^0 + 1/2O_2 + 2H^+ = Cu^{2+} + H_2O$ ) odvija se nešto sporije; naime,  $\Delta G^0 = -171,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Brojna ispitivanja luženja metala iz PCBs, uglavnom u laboratorijskim uslovima, obavljena su korišćenjem rastvora sumporne kiseline u prisustvu vodonik-peroksida. Podaci prikazani u tabeli 1 ukazuju na važnost iznalaženja optimalnog odnosa između lužnog reagensa, s jedne, i oksidansa, s druge strane.

Tabela 1. Izdvajanje bakra u različitim rastvorima iz PCB:  $t=4 \text{ h}$ ;  $w/v=6,89$  [15, str. 145]

Sastav rastvora za luženje	Idvojen bakar, mg/g PCB
3,92M $H_2SO_4$ + 3,93M $H_2O_2$	250
2,0M $H_2SO_4$ + 2,0M $H_2O_2$	170
3,92M $H_2SO_4$ + 0,0M $H_2O_2$	30
0,0M $H_2SO_4$ + 3,93M $H_2O_2$	0

U odsustvu vodonik-peroksida dolazi do neznatnog izdvajanja bakra (svega 6,52% od prisutnog

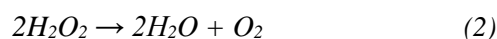
metala u otpadu) uprkos visokoj koncentraciji sumporne kiseline (3,92 M) [15]. Ovim procesnim parametrima se, razumljivo, poklanja i najviše pažnje.

Chi i Sung su ispitujući proces selektivnog dobijanja različitih metala iz štampanih ploča uspeli da postignu stepen izluženja bakra od preko 95% [16]. Materijal za luženje je dobijen prethodnim izdvajanjem nemagnetnih metala iz štampanih ploča primenom mehaničkih i fizičkih metoda. Zlato i srebro su dobijeni luženjem preostalog ostatka, tokom drugog stadijuma, u amonijačnim rastvorima i u rastvoru bakar-sulfata. Visok stepen dobijanja bakra, od 88,07%, moguće je postići ukoliko se za tretman lužnog rastvora koristi metoda elektroliza-elektrodijaliza [17].

Oh i saradnici su takođe dobili visoke stepene izluženja kada su ispitali procesne uslove selektivnog luženja metala iz štampanih ploča otpadnih kompjutera [18]. Elektrostatičkom separacijom je najpre utvrđeno prisustvo provodnih materijala od 30%, a njegova magnetna separacija je pokazala da se u uzorku (čestica manjih od 1 mm) bili prisutniji provodni materijali nemagnetnih svojstava (58%) od magnetnih komponenti (42). Za luženje nemagnetnih komponenti korišćen je rastvor sastava 2M  $H_2SO_4$  + 0,2M  $H_2O_2$ , na temperaturi od  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pokazalo se da je pod ovim uslovima moguće postići izluženje Cu, Fe, Zn, Ni i Al od 95% tokom trajanja procesa od 12 h. Za luženje zlata i srebra korišćen je rastvor sastava 0,2M  $(NH_4)_2S_2O_3$ +0,02M  $CuSO_4$ +0,4M  $NH_4OH$ , uz održavanje temperature od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pri ovim uslovima bila su potrebna dva dana da se izluži 95% zlata, odnosno 24 h za potpuno izluženje srebra. Naposljetku, tretman zaostalog materijala sa 2M NaCl, na sobnoj temperaturi, omogućio je izluženje olova tokom dva časa odvijanja procesa [18].

Na proces luženja bakra u različitim sistemima ispoljavaju uticaj faktori kao što su: veličina čestica, temperatura rastvora, početna koncentracija, te brzina mešanja rastvora. Efikasnost luženja se osetno povećava ukoliko se tretiraju čestice manje od 1 mm [19].

Povećanje brzine mešanja rastvora, s druge strane, smanjuje količinu dobijenog bakra što se može objasniti degradacijom vodonik-peroksida [10]. Ovaj oksidans se za potrebe luženja u sulfatnom rastvoru koristi u velikim količinama zbog svoje nepostojanosti na visokim temperaturama. Razgradnja vodonik-peroksida, prema reakciji (2):



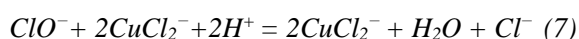
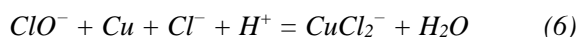
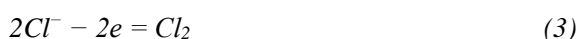
dovodi do veće adsorpcije kiseonika na površini čestica bakra. Time se smanjuje kontakt sa sumpornom kiselinom što za posledicu ima slabije izluženje bakra.

Feri jon,  $Fe^{3+}$ , smatra se alternativom vodonik-peroksidu, najviše zbog svoje niske cene i regeneracije

[20]. Prisustvo  $\text{Fe}^{3+}$  jona omogućava postizanje visokih stepena izluženja bakra i nikla, dok se povećanje temperature, koncentracije feri jona i sumporne kiseline pozitivno odražava na izdvajanje metala. Optimalan odnos feri i feri jona ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) održava se dodavanjem vodonik-peroksida ili vazduha.

Osnovna prednost luženja bakra u sulfatnim rastvorima ogleda se u tome šta proces ne traje dugo a omogućava i postizanje značajnog izluženja (do 99%). Sumporna kiselina, s druge strane, izaziva koroziju većine konstrukcionih materijala što ispostavlja dodatne zahteve vezane za reaktor. Razne nečistoće koje se pojavljuju tokom luženja, delom i zbog korozivnih procesa, otežavaju izdvajanje preostalih metala – posle ekstrakcije bakra. Posebno je, sa stanovišta praktične primene, interesantan sulfatni rastvor za luženje koji sadrži i hloridne jone –  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{NaCl}$ . S obzirom na to da kinetika luženja bakra u ovom sistemu, kao i ostalih metala, zavisi od odnosa ( $\text{Cl}^-/\text{Cu}^{2+}$ ), izostaje problem nečistoća koje se vezuju za prisustvo  $\text{Fe}^{3+}$  jona. Osetno se smanjuje i cena luženja ukoliko se kao oksidans koristi  $\text{H}_2\text{O}_2$  [21].

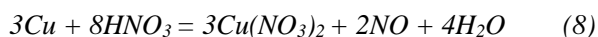
Bakar iz otpadnih štampanih ploča, u odsustvu elektro-oksizacionih procesa, podleže oksidaciji do kupri jona ( $\text{Cu}^{2+}$ ), koji, sa prisutnim jonima hlora u rastvoru ( $\text{Cl}^-$ ), obrazuje kompleks  $\text{CuCl}_2^-$ . Njegovom oksidacijom do  $\text{CuSO}_4$  u prisustvu kiseonika može se ostvariti stepen izluženja od 100% [22]. Čitav proces, zbog ograničenog pristupa rastvorenog kiseonika u rastvoru, traje 5,5 časova. Međutim, u prisustvu elektro-oksidacije, mehanizam luženja bakra opisuju sledeće reakcije (3-7).



Pod ovim uslovima vreme luženja se skraćuje sa 5,5 na tri i po časa. Kao oksidansi su prisutni joni  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{ClO}^-$ , kao i kiseonik.

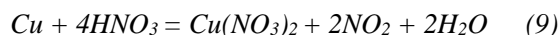
### 3.2. Luženje u rastvoru azotne kiseline

Za dobijanje bakra iz elektronskog otpada, osim sulfatnih rastvora, koriste se i druge kiseline; u prvom redu, azotna kiselina. Povoljnost ovog tipa luženja ogleda se u tome što nije neophodan dodatni oksidans. Bakar se u razblaženoj  $\text{HNO}_3$  direktno oksidiše do bakar-nitrata uz oslobađanje gasa  $\text{NO}$ . Prema reakciji (8):



Dobijeni bakar-nitrat nije pogodan za elektrodepoziciju, odnosno neophodno je dobiti čist rastvor bakar-

nitrata. Tokom luženje bakra u koncentrovanoj azotnoj kiselini, s druge strane, oslobađa se azot-dioksid [23]:



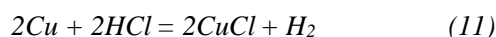
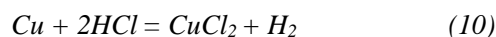
Azotna kiselina je pogodna za luženje bakra na sobnoj temperaturi. Kiseli rastvori koji sadrže azotnu kiselinu, pogodni su za selektivno rastvaranje bakra, kalaja i olova, što je posebno važno za tretman sekundarnih izvora metala poput štampanih ploča.

### 3.3. Luženje u kiselim rastvorima mešovito sastava

Kinetika luženja bakra iz otpadnih štampanih ploča je, osim  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$ , ispitivana i u drugim kiselinama: carskoj vodi i hlorovodoničnoj kiselini. Katodni bakar visokog stepena čistoće (95%), na primer, dobijen je posle luženja koncentrata u carskoj vodi. Sadržaj bakra u mehanički pripremljenom koncentratu je iznosio 60% [24].

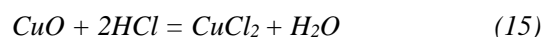
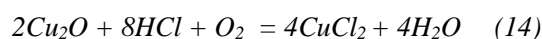
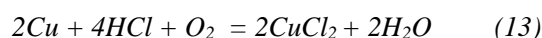
Orač i saradnici su ispitivali efikasnost luženja bakra iz koncentrata, dobijenog iz otpadnih štampanih ploča iz kompjutera ( $\approx 27\%$  Cu), u hlorovodoničnoj kiselini (2M HCl) na temperaturi od  $80^\circ\text{C}$  uz prisustvo, odnosno odsustvo oksidanasa – vazduha i kiseonika. Ispitivanjem uticaja prethodnog termičkog tretmana sagorevanjem i pirolizom (u temperaturnom opsegu od  $300$  do  $900^\circ\text{C}$ ) u trajanju od pola časa na stepen ekstrakcije bakra, dobijeni su najbolji rezultati na temperaturi od  $700^\circ\text{C}$ .

Iz uzoraka dobijenih sagorevanjem i pirolizom, postignuti su stepeni izluženja od svega 2% i 15% Cu, redosledno. Premda je poznato da se u rastvoru HCl bez prisustva oksidanasa bakar ne rastvara budući da reakcije (10) i (11):



karakterišu, na temperaturi od  $80^\circ\text{C}$ , pozitivne vrednosti Gibsove energije ( $\Delta G^\circ$ ) –  $92,58$  i  $1,68$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , redosledno – slabo rastvaranje bakra iz uzoraka nastalih sagorevanjem objašnjava se formiranjem oksida na površini čestica bakra ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ ).

U uslovima oksidacionog luženja termički pripremljenih uzoraka, uduvavanjem vazduha ili kiseonika, kompletno rastvaranje bakra traje od 60 do 90 minuta, tako da piroliza i sagorevanje imaju pozitivne efekte na kinetiku rastvaranja metala [25]. U prisustvu kiseonika mehanizam luženja bakra u rastvoru 2M HCl uključuje reakcije (12-15):



Komparativno ispitivanje luženja bakra u različitim rastvorima omogućava lakši uvid u efikasnost različitih sistema. U tabeli 2 su predočeni osnovni pokazatelji luženja bakra iz otpadnih štampanih ploča za pet različitih rastvora [26]. Ovo ispitivanje Kastra i Martinsa potvrđuje činjenicu da je kombinacija hlorovodonične i azotne kiseline najpovoljnija ne samo sa stanovišta kinetike luženja bakra već i istovremenog rastvaranja bakra i kalaja, čije luženje je takođe eksperimentalno istraživano. Najzad, prednost kiselih rastvora za luženje jeste, pored izdvajanja bakra i obojenih metala, mogućnost dobijanja plemenitih metala [27].

Pored hemijskog luženja bakra, pretežno u kiselim rastvorima, preduzimaju se i laboratorijska ispitivanja luženja bakra u prisustvu mikroorganizama. Premda se ovaj postupak – biohidrometalurgija – zbog svojih ekonomskih i ekoloških povoljnosti čini primamljivom alternativom, proces ipak duže traje a i ne mogu se postići izluženja bakra kao u slučaju luženja u čistim rastvorima. Optimalno rešenje predstavljalo bi kombinovanje hemijskog i biohemijskog luženja kako bi se iskoristile dobre strane ovih postupaka, odnosno prevazišla njihova ograničenja.

Tabela 2. Luženje bakra u različitim kiselim rastvorima [25, str. 653]

Sastav rastvora	Trajanje luženja, min	Izdvojen bakar, %
2,18N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	<0,01
	60	<0,01
	120	<0,01
2,18N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3,0N HCl (primerno luženje)	30	5,5
	60	6,4
	120	8,9
2,18N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3,0N HCl (sekundarno luženje)	30	7,1
	60	10,1
	120	12,3
3,0N HCl	30	22,3
	60	29,5
	120	33,2
3,0N HCl + 1,0N HNO <sub>3</sub>	30	79,2
	60	86,0
	120	93,2

#### 4. ZAKLJUČAK

Recikliranje je jedna od najvažnijih faza upravljanja elektronskim otpadom budući da se ovaj otpad najbrže uvećava, predstavlja opasnost po životnu sredinu ali i izuzetno bogat sekundarni izvor sirovina. Značajno prisustvo bakra u WEEE utiče na to da je recikliranje privlačna i poželjna mogućnost za tretman

ovog otpada ne samo u ekonomskom smislu već i sa stanovišta zaštite životne sredine.

Analiza hidrometalurških postupaka korišćenih u dobijanju bakra iz PCBs pokazuje da je došlo do značajnog inoviranja ovih procesa. Oni su nalik onim koji se tradicionalno koriste u procesiranju minerala – luženje, prečišćavanje i dobijanje metala. Kiselinsko luženje bakra daje najbolje rezultate pri višim koncentracijama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (najčešće od 2,0 do 4,0 M) i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (od 2,0 do 4,0 M). Uz obezbeđenje optimalnog odnosa koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i vodonik-peroksida, proces luženja na temperaturama od 80 do 90°C ne traje dugo (obično od 6 do 8 časova). Efikasnost luženja se povećava ukoliko su u rastvoru prisutne čestice odgovarajuće veličine – manje od 1 mm – i pripremljene odgovarajućim termičkim postupkom (pirolizom ili sagorevanjem). Kiselinsko luženje u različitim sistemima je najpogodnije sa stanovišta selektivnog rastvaranja različitih metala prisutnih u rastvoru; ne samo bakra. Dobijanjem bakra recikliranjem iz PCBs, nasuprot njegovom dobijanju iz primarnih izvora, uveliko se smanjuje štetan uticaj na životnu sredinu. Neophodno je, pri tome, iznaći odgovarajuće sastave kiselih rastvora koji će omogućiti veliki stepen izluženja ne samo bakra već i drugih metala poput kalaja, olova ili cinka, kako bi se utvrdili optimalni uslovi za selektivno rastvaranje metala.

Hidrometalurški postupak u odnosu na pirometalurški proces postaje sve prihvatljivija alternativa za tretman elektronskog otpada jer omogućava dobijanje bakra uz relativno male kapitalne troškove. Luženje, najosetljiviju operaciju čitavog postupka, neophodno je zbog heterogenosti sastava PCBs obaviti u dva koraka. Kod tretiranja štampanih ploča najpre se izdvaja bakar, kao i ostali obojeni metali, a zatim zlato i, eventualno, paladijum. Uprkos tome što predočeni rezultati u ovom radu potiču uglavnom iz laboratorijskih ispitivanja mogućnosti primene hidrometalurškog tretiranja PCBs, oni su ohrabrujući. Rečju, postavljena je solidna osnova za razvoj pilot postrojenja ne bi li uskoro došlo i do komercijacije nekih od razmatranih postupaka tretiranja istrošenih štampanih ploča. Jedno od mogućih rešenja ogledalo bi se u razvijanju hibridnog procesa luženja elektronskog otpada, to jest u kombinovanju hidrometalurškog i biohidrometalurškog luženja. Time bi se otklonili nedostaci, pre svega sporo odvijanje luženja u prisustvu mikroorganizama i štetnosti po životnu sredinu kiselinskog luženja, dok bi se istovremeno iskoristile prednosti biohidrometalurgije i hidrometalurgije.

#### 5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje je realizovano u okviru projekta 34023 koji je finansiran sredstvima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] Awasthi A. K, Zlamparet G. I, Zeng X. & Li J, Evaluating waste printed circuit boards recycling: Opportunities and challenges, a mini review. *Waste Management & Research*, 35(4), pp. 346-356, 2017.
- [2] Baldé C. P, Wang F, Kuehr R. & Huisman J, *The Global E-waste Monitor-2014*, United Nations University, Bonn, Germany, 2015.
- [3] Guo J, Guo J. & Xu Z, Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), pp. 567-590, 2009.
- [4] Robinson B. H, E-waste: an assessment of global production and environmental impacts, *Sci. Total Environ.*, 408, pp. 183-191, 2009.
- [5] Hischier R, Wäger P. & Gauglhofer J, Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective? The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Environment Impact Assessment*, Vol. 25, No. 5, pp. 525-539, 2005.
- [6] Sohaili J, Muniyandi S. K. & Mohamad S. S, A Review on printed circuit boards waste recycling technologies and reuse of recovered nonmetallic materials. *International Journal Science Engineering Research*, 3, pp. 1-7, 2012.
- [7] Widmer R, Oswald-Krapf H, Sinha-Khetriwal D, Schnellmann M. & Böni H, Global perspective on e-waste. *Environ. Impact Assess. Rev.*, 25, pp. 436-458, 2005.
- [8] Behnamfard A, Salarirad M. M. & Veglio F, Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasis on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Manag.*, 33, pp. 2354-2363, 2013.
- [9] Yang T, Xu Z, Wen J. & Yang L, Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 97, pp. 29-32, 2009.
- [10] Birloaga I, De Michelis I, Ferella F, Buzatu M. & Vegliò F, Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Manag.*, 33, pp. 935-941, 2013.
- [11] Cui J. & Zhang L, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), pp. 228-256, 2008.
- [12] Xua Y, Lia J. & Liua L, Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences*, 31, pp. 162-170, 2016.
- [13] Mitovski A, Sokić M, Štrbac N, Živković D, Balanović Lj, Aktuelne metode dobijanja metala iz elektronskog otpada. *Ecologica*, 19(65), pp. 30-36, 2012.
- [14] Dalrymple I, Wright N, Kellner R, Bains N, Geraghty K, Goosey M. & Lightfoot L, An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling. *Circuit World*, 33, pp. 52-58, 2007.
- [15] Isildar A, Biological versus chemical leaching of electronic waste for copper and gold recovery. Environmental Engineering. Université Paris-Est, 2016. English (Dessertation).
- [16] Chi J. O. & Sung O. L, Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. *J. Air Waste Management Assoc.*, 5, pp. 897-902, 2003.
- [17] Zhang Z. J. & Zhou L. N, Study on recovering copper from waste printed circuits plate. *Liaoning Chem. Industry*, 4(3), pp. 93-95, 2005.
- [18] Oh C. J, Lee S. O, Yang H. S, Ha T. J. & Kim M. J, Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 53, pp. 897-902, 2003.
- [19] Yang H, Liu J. & Yang J, Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *J. Hazard Mater.*, 187, pp. 393-400, 2011.
- [20] Yazici E. Y. & Deveci H, Ferric sulfate leaching of metals from waste printed circuit boards. *Int. J. Miner. Process.*, 133, pp. 39-45, 2014.
- [21] Yazici E. Y. & Deveci H, Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-NaCl solutions. *Hydrometallurgy*, 139, pp. 30-38, 2013.
- [22] Zhu P. & Gu G. B, Recovery of gold and copper from waste printed circuits. *Chinese J. Rare Metals*, 26(3), pp. 214-216, 2002.
- [23] Demir H, Özmetin C, Kocakerim Muhtar K, Yapici S. & Sopur M, Determination of semi empirical kinetic model for dissolution of metallic copper particles in HNO<sub>3</sub> solutions, *Chem. Eng. Process.*, 43(8), pp. 1095-1100, 2004.
- [24] Kasper A. C, Berselli G. B, Freitas B. D, Tenório J. A, Bernardes A. M. & Veit H. M, Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. *Waste Manag.*, 31, pp. 2536-2545, 2011.
- [25] Orac D, Havlik T, Maul A. & Berwaanger M, Acidic leaching of copper and tin from used consumer equipment. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, 51(2), pp. 153-161, 2015.

- [26]Castro L. A. & Martins A. H, Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers. *Brazilian J. of Chem. Eng.*, 36(4), pp. 649-657, 2009.
- [27]Kamberović Ž, Korać M, Ivšić D, Nikolić V. & Ranitović M, Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste – Part I: Material characterization and process option selection. *MJoM*, 15(4), pp. 231-243, 2009.

## SUMMARY

### LEACHING IN ACIDIC SOLUTIONS AS A PART OF HYDROMETALLURGICAL RECYCLING OF COPPER FROM PRINTED CIRCUIT BOARDS (PCBS)

*Electric and electronic equipment waste (WEEE) has become more and more dangerous to the environment, but it represents a significant source of valuable metals. It especially refers to the printed circuit boards (PCBs). They allow recovery of various metals by technologies that are economically effective and environmentally friendly. Extraction of base metals from PCBs requires a combination of physical, pyrometallurgical and hydrometallurgical processes. The subject of this paper deals with the hydrometallurgical recycling of copper from PCBs due its advantages compared to the other technologies. This review emphasizes the role of leaching process in the recycling of PCBs, which is the first step in the overall hydrometallurgical process. Various types of acidic leaching treatments of PCBs are discussed and compared.*

**Key words:** *printed circuit boards, copper, leaching, hydrometallurgical treatment*