

## Doprinos integrisanoj valorizaciji metala u hidrometalurgiji cinka

Cink spada u grupu obojenih metala sa širokom primenom. Posle aluminijuma i bakra, cink je treći obojeni metal po svetskoj proizvodnji koja je 2012. god. dostigla 12,7 miliona tona. Cink se danas gotovo isključivo dobija hidrometalurškim postupkom prerade sulfidnih koncentrata. Koncentrati cinka u sebi sadrže i čitav niz komercijalno značajnih metala kao što su kadmijum, olovo, srebro, bakar kobalt, nikal, germanijum, indijum, galijum i td. Proizvođači cinka preradi cinkonosnih minerala sve više pristupaju integrisano, istovremeno valorizujući iz sirovine, pored cinka, i veći broj drugih prisutnih metala što je ekonomski opravdano, a u saglasnosti je sa održivim razvojem.

U radu je pokazano kako se iz otpadnog taloga koji nastaje u hidrometalurgiji cinka, a sadrži od 0,6 do 1% kobalta, ovaj metal može efikasno valorizovati. Razvijenim hidrometalurškim postupkom u kome se kobalt u talogu prvo koncentriše, a zatim dalje prerađuje, sintetizovan je plavi keramički pigment kobalt-olivin. Laboratorijski proces sinteze kobalt-olovina potvrđen je poluindustrijski, a dobijeni pigment je uspešno primenjen u glazuri na probnim keramičkim pločicama koje su pečene u industrijskoj peći.

**Ključne reči:** hidrometalurgija cinka, valorizacija kobalta, kobalt-olivin

### UVOD

Današnje procene govore da se na planeti proizvodnja različitih metala u merljivim količinama odvija više od šest hiljada godina. Dve trećine do sada na svetu proizvedenih svih metala (16-17 milijardi tona), proizvodno je u poslednjih pedesetak godina što razvoj i napredak civilizacije direktno vezuje za proizvodnju i upotrebu metala [1].

Među značajnim metalima za kojim potražnja kontinuirano raste je i cink. Mada je dvadeset četvrti element po zastupljenosti u Zemljinoj kori (0,02%), bogata rudna ležišta cinka su retka i nalaze se u nekoliko regiona (zemalja) u svetu (Kina, Indija, Australija, Peru, Kanada, Kazahstan itd.). Najvažnija komercijalna ruda cinka je sfalerit (ZnS), dok su smitsonit (ZnCO<sub>3</sub>), vilemit (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), hemimorfit (Zn<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) i kalaminit (Zn<sub>2</sub>·SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, od manjeg značaja [2].

Cink spada u grupu obojenih metala sa širokom primenom. Već dugi niz godina, prema količinama koje su svetu proizvedu, posle aluminijuma i bakra, sledi cink a prati ga olovo, dok se ostali obojeni metali proizvode u neuporedivo manjim količinama. Na slici 1 prikazana je svetska proizvodnja najvažnijih obojenih metala u 2011. godini, u milionima tona [3].

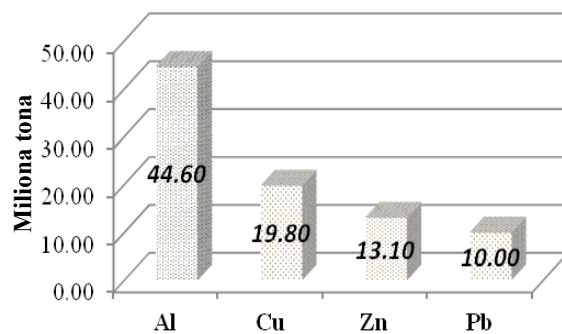
Godinama unazad, stopa rasta svetske proizvodnje cinka kretala se između 4 i 5,5% godišnje, a od početka XXI veka prosečno iznosi oko 4% što, imajući u vidu da je veliki broj najrazvijenijih svetskih ekonomija uključujući i više zemalja EU već niz godina u dubokoj recesiji, predstavlja pokazatelj stabilnog rasta potrošnje cinka [3,4].

Adrese autora: <sup>1</sup>Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, <sup>2</sup>Visoka tehnološka škola strukovnih studija Šabac

Primljeno za publikovanje: 23. 10. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 28. 12. 2013.

kih ekonomija uključujući i više zemalja EU već niz godina u dubokoj recesiji, predstavlja pokazatelj stabilnog rasta potrošnje cinka [3,4].



Slika 1 - Godišnja proizvodnja najvažnijih obojenih metala 2011. god (u milionima tona)

Godinama unazad, stopa rasta svetske proizvodnje cinka kretala se između 4 i 5,5% godišnje, a od početka XXI veka prosečno iznosi oko 4% što, imajući u vidu da je veliki broj najrazvijenijih svetskih ekonomija uključujući i više zemalja EU već niz godina u dubokoj recesiji, predstavlja pokazatelj stabilnog rasta potrošnje cinka [3,4].

Kao samostalan metal, cink je bio dugo nepoznat mada je u Indiji i Kini, još u 5. veku pre Nove ere oksidna ruda cinka topljena sa ugljem i bakrom i glinenim loncima, pri čemu se dobijao mesing. Prvi opisi proizvodnje metalnog cinka na evropskom tlu potiču od Grka, oko 60. godine pre Nove ere, a za proizvodnju cinka kao posebnog metala, zaslužni su i alhemičari u XV i XVI veku. Prva industrijska topionica cinka podignuta je u Bristolu 1743. godine a radila je po postupku sa vertikalnim retortama. Uvođenje naprednijih horizontalnih retorti

koje je usledio u topionicama u Šleziji, Ruru, Ahenu i Liježu značajno je unapredilo proizvodnju cinka. Prva primena cinka u postupku zaštite od korozije zabeležena je u Francuskoj 1836. godine, za to vreme revolucionarnim postupkom toplog pocinkovanja, što je cinku otvorilo najvažnije polje primene u kome je i danas nezamenljiv. Od prve industrijske proizvodnje pa do početka XX veka, cink se proizvodio isključivo pirometalurški, tj. redukcijom oksida, da bi od 1916. god. sa pojavom elektrolitičkog postupka, stariji postupak počeo da postepeno gubi na značaju. Danas, hidrometalurški (elektrolitički) proces sa preko 80% svetske proizvodnje, dominira u proizvodnji cinka [2].

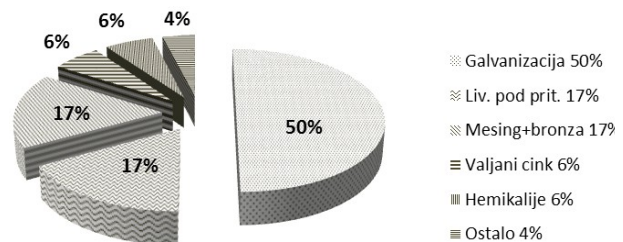
#### CINK U SVETU DANAS

Važnost cinka u savremenoj civilizaciji ogleda se u njegovoj primeni u različitim privrednim oblastima, ali i u ulozi koju igra u živim organizmima, posebno kao esencijalni element u očuvanju ljudskog zdravlja. Cink je prirodni mikro-sastojak biljnih i životinjskih organizama, i organizma čoveka. Da bi ljudski organizam normalno funkcionisao, neophodan je redovan i adekvatan dnevni unos cinka, pa se zato, kada je to potrebno, cink u pogodnom obliku dodaje u veštačka đubriva i/ili u ljudsku i stočnu hranu kao suplement. Nedostatak cinka u ljudskom organizmu nepovoljno deluje na čak tri stotine enzima koji ga koriste u svom normalnom funkcionisanju. Prema podacima Svetske zdravstvene organizacije (WHO), gotovo trećina populacije na planeti izložena je nedovoljnom unosu cinka u organizam. Posledice toga su neurološki problemi, zaostajanje dece u razvoju, reproduktivna disfunkcija, bolesti imunološkog sistema, gubitak apetita, gubitak kose i drugo [5].

Zbog značaja čelika kao najšire primenjenog metalnog konstrukcionog materijala u građevinarstvu, kod izgradnje mostova, lučkih i industrijskih

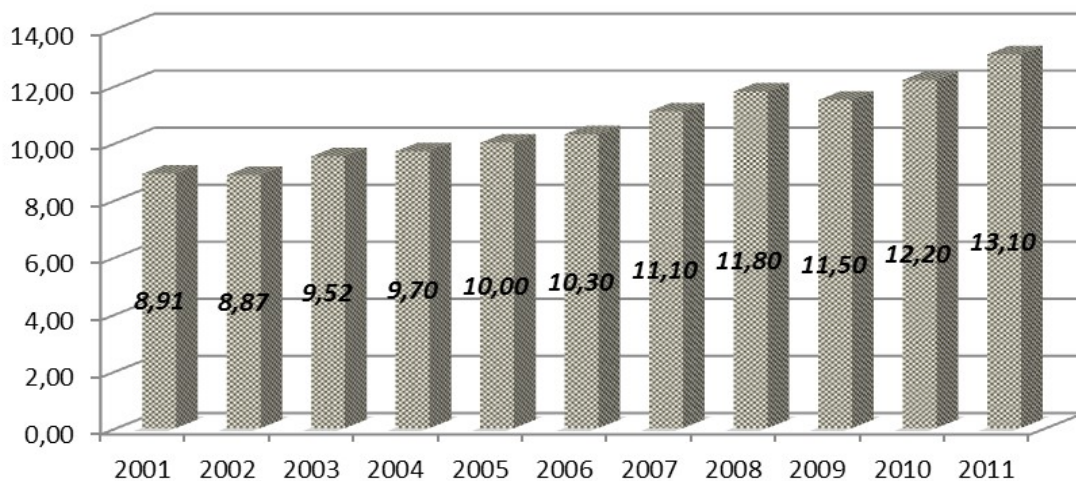
postrojenja, automobila i td., i stim u vezi, neophodne zaštite čelika od korozije, najveći deo svetske produkcije cinka troši se u ove svrhe. Značajne količine cinka apsorbuje i proizvodnja mesinga i drugih legura, kao i proizvodnja primarnih baterija. Cink-oksidi se koriste u proizvodnji auto-guma i kao pigment, dok u različite proizvode među kojim su boje - cink se dodaje u elementarnom stanju, kao cink-prah, a u obliku drugih jedinjenja cink se primenjuje u proizvodnji sredstava za zaštitu bilja, itd.

Mada su definisana i međunarodno prihvaćena četiri osnovna komercijalna kvaliteta cink-metala, danas se cink gotovo isključivo proizvodi u najvišem kvalitetu koji se obeležava SHG (super high grade), u kome je sadržaj cinka minimalno 99,995%. U cinku SHG kvaliteta zbirni sadržaj olova, kadmijuma, bakra, gvožđa, kalaja i aluminijuma mora biti manji od 0,005%. Razlog za to su veoma oštri zahtevi za čistoću u oblastima gde se cink najviše koristi, posebno u antikorozijskoj zaštiti. [2] Na slici 2 prikazana je struktura potrošnje cinka u svetu u prvoj dekadi XXI veka [6].



Slika 2 - Struktura potrošnje cinka u svetu u prvoj dekadi XXI veka

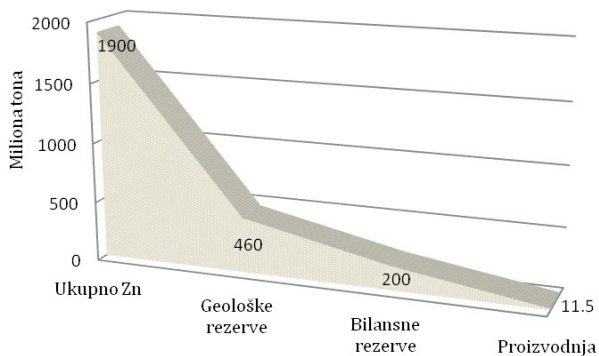
Svetska produkcija cinka od početka XX veka, od kada se može sistematski pratiti, brzo je rasla. Sa 0,48 miliona tona 1901. god., 2012. godine dospela je do 12,7 miliona tona što najbolje govori o konstantnom rastu tražnje za cinkom.



Slika 3 - Pregled proizvodnje cinka od početka XXI veka, u milionima tona

Početak novog milenijuma, neposredno pred nastupanje svetske ekonomske krize, 2006. godine, cena cinka je dostigla do tada nezabeleženih 4.500\$/t, da bi posle "pregrejanog" tržišta cinka nastupila recesija koju je pratilo smanjenje proizvodnje uz zatvaranje jednog broja velikih kapaciteta za proizvodnju cinka u svetu, i dramatičan pad cene cinka na 1.100\$/t krajem 2008. godine [3]. Poslednje analize, međutim, govore da jedan broj velikih zemalja sa vitalnom privredom kao što su Kina, Indija, Brazil, Južna Afrika i još neke, beleži značajan privredni rast. Ove zemlje, posebno Kina, povećavaju proizvodnju i potrošnju cinka (naročito industrija automobila i proizvodnja pocinkovanog čelika). Na slici 3 prikazano je kretanje svetske proizvodnje cinka od 2001. do 2011. godine [6].

Prema današnjim saznanjima, ukupna količina cinka na planeti procenjuje se na oko 1.900 miliona tona, pri čemu su geološke rezerve 2009. god. bile 460 miliona tona, a overene (bilansne) rezerve 200 miliona tona. Na slici 4 grafički je predstavljeno procenjeno stanje zaliha cinka na planeti (2009. godine) u milionima tona, u odnosu na proizvodnju cinka iste godine koja je iznosila 11,5 miliona tona [6].



Slika 4 - Procenjeno stanje zaliha cinka na planeti 2009. god., u milionima tona

Kontinuiranim istraživanjima novih nalazišta, uprkos ubrzanoj eksploataciji postojećih rudnika cinka, postiže se da bilansne rezerve cinka poslednjih decenija stagniraju ili blago rastu. Međutim, zbog očekivanog porasta cena energije u budućnosti kao posledice sve većeg iscrpljivanja obnovljivih energetskih izvora i sporog prelaska na obnovljive izvore energije, pitanje bilansnih rezervi cinka koje je uslovljeno mogućom primenom postojećih profitabilnih tehnologija eksploatacije ne može se posmatrati sa optimizmom. Pri ovakvom tempu eksploatacije bilansnih rezervi cinka, svet bi se već polovinom ovog veka mogao suočiti sa globalnim nedostatkom cinka.[1,6] Zbog ovih razloga proizvođači cinka širom sveta već dugi niz godina maksimalno su okrenuti reciklaži, što u značajnoj meri smanjuje udeo primarnog cinka u svetskoj pro-

dukaciji i time donekle relaksira pritisak na primarne izvore. Istovremeno, recikliranje cinka u punoj je saglasnosti sa svetski proklamovanim principom održivog razvoja jer štedi energiju i smanjuje devastaciju i zagađivanje životne sredine, što dodatno afirmiše ovakvu orijentaciju proizvođača kao vrlo ispravnu [7].

Mnoge države energično stimulišu sakupljanje i recikliranje različitih otpadnih materijala koji sadrže cink. Stimulacije se ostvaruju kroz različite forme ekonomskih olakšica preduzećima uključenim u taj proces pri čemu se daje prvenstvo visoko-efikasnim tehnologijama reciklaže koje malo, ili ni malo ne zagađuju okolinu, a maksimalno štede energiju i mineralne resurse. To ima veoma povoljne efekte jer, na primer, pri proizvodnji tone cinka najvišeg komercijalnog kvaliteta troši se samo 1/6 energije u odnosu na proizvodnju iste količine metala iz standardne primarne mineralne sirovine (sulfidne cinkane rude). Deo ovih napora predstavlja i integrisani pristup velikih proizvođača preradi cink-koncentrata najsavremenijim tehnologijama, pri čemu se pored cinka i kadmijuma, istovremeno valorizuje i niz drugih metala-pratilaca cinka [7].

#### RUDE CINKA I NJIHOV SASTAV

Zbog izrazito visokog afiniteta prema kiseoniku i sumporu, cink se u prirodi ne može naći u samorodnom (elementarnom) stanju. Slično nekim drugim obojenim metalima, cink ima osobinu da se lokalizovano, najčešće sa olovom i bakrom, koncentriše u vidu velikih rudnih tela, što omogućuje njegovu jednostavniju eksploataciju. Pri tome, cink ne formira samostalne rude, već se javlja u obliku složenih, polimetalnih olovo-cinkanih ili olovo-cink-bakarnih ruda sulfidnog tipa. U ovim rudama, uporedo sa sfaleritom (ZnS), prisutni su u manjoj ili većoj meri i sulfidi olova, bakra, kadmijuma, mangana, arsena, antimiona, nikla, kobalta, a od plemenitih metala, srebro i zlato u količini od 1/1000 do 1/100 dela procenta. Od jalovinskih minerala, prisutni su kvarc, (SiO<sub>2</sub>), glinica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), barit (BaSO<sub>4</sub>) i Ca-Mg-karbonati [2,4].

Sadržaj cinka u rudama na teritoriji bivše Jugoslavije u prethodnim vremenima bio je značajan, ali su tokom vremena kvalitetnije rude iscrpljene, pa se danas prerađuju siromašnije rude složenijeg sastava. Tako, poznato je da je u Rudniku „Trepča“, 1930. godine sadržaj cinka u rudi iznosio 7,5%, a olova 12,8%. U rudi iz istog rudnika 1940. godine sadržaj cinka je bio 3,7%, a olova 8,1%, da bi 1980. godine, sadržaj cinka i olova u rudi, zbirno, bio oko 5% [2].

U sulfidnim rudama cinka koje se danas eksploatišu, sadržaj cinka se kreće od 1 do 3%. Relativno nizak sadržaj cinka i velika složenost sastava zahtevaju prethodno obogaćivanje ruda selektiv-

nom flotacijom pri čemu se dobijaju koncentracije koji pored cinka, sadrže i značajnije količine kadmijuma, olova, bakra, kobalta, nikla, srebra i dr., ali takođe i neželjene primese arsena, antimona, hlora, telura, žive, itd. [2, 7]. U tabeli 1 prikazan je hemijski

sastav nekih od koncentrata cinka sa teritorije bivše Jugoslavije koji su korišćeni u Fabrici cinka u Šapcu u periodu 1977-1990. (analiza HI „Zorka“, Šabac) [8].

Tabela 1 - Hemijski sastav nekih koncentrata cinka sa tržišta bivše Jugoslavije koji su korišćeni u Fabrici cinka u Šapcu u periodu 1977-1990. godina

Korišćeni koncentracije								
„Sase“, Srebrenica	Veliki Majdan, Ljubovija	Rudnik, Gornji Milanovac	„Blagodat“, Vranje	Raška „Suva Ruda“,	„Leće“, Medveđa	„Trepča“, Kos.Mitrovica	„Mojkovac“, Mojkovac	
Sadržaj, %	1	2	3	4	5	6	7	8
Zn	47,95	48,1	45,96	47,10	51,19	52,5	48,6	45,68
Cu	0,19	0,28	1,27	1,16	0,19	0,52	0,6	1,39
Cd	0,24	0,418	0,34	0,27	0,26	0,257	0,257	0,151
Pb	1,5	1,96	0,41	3,5	4,24	1,24	2,59	1,81
Sb	0,014	0,025	0,005	0,0021	0,325	0,076	0,02	0,42
As	0,06	0,18	0,06	0,0041	0,195	0,003	0,045	0,105
Sn	0,06	0,0019	0,001	0,002	0,0106	0,007	0,00625	0,0060
Ni	0,0022	0,0011	0,0069	0,004	0,0018	0,0018	0,0027	0,0027
Co	0,0023	0,0007	0,0069	0,0035	0,001	0,0035	0,0007	0,0012
Mn	0,45	0,46	0,373	0,54	0,19	0,11	0,06	0,036
Fe	7,1	13,18	14,0	8,35	5,90	3,92	11,2	10,97
SiO <sub>2</sub>	3,04	0,50	1,0	3,95	2,70	9,0	0,60	1,45
CaO	0,27	0,43	0,94	0,6	0,32	0,24	0,62	0,60
MgO	0,06	0,32	0,766	0,9	0,18	0,50	0,28	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,020	0,11	0,53	0,056	0,05	0,030	0,10
Suk	29,65	32,4	29,65	29,2	32,06	27,57	30,77	31,73
Bi	0,0024	0,0029	0,0115	0,0033	0,0018	0,0027	0,010	0,0162
Ge	0,00075	0,0001	0,001	0,0001	0,00025	0,0003	0,0005	0,00025
Ag	0,006	0,01	0,0064	0,0038	0,0083	0,006	0,0065	0,0078
F		0,079	0,11	0,079	0,052	0,10	0,05	0,062
Cl	∅	0,027	0,017	0,017	∅	0,017	0,08	0,026
Hg	0,00027	0,00028	0,0005	0,00005	0,0014	0,00074		0,14

Pored cinka i kadmijuma koji se iz koncentrata cinka dobijaju klasičnim hidrometalurškim postupcima, u koncentratima cinka prisutni su i drugi korisni metali, među kojim su i neki retki metali kao što su: germanijum, galijum, indijum i talijum. [9] Ovi metali ne stvaraju sopstvena mineralna ležišta, ali se kao pratioci cinka, u hidrometalurškoj proizvodnji cinka koncentrišu u izlaznim (otpadnim) talozima i muljevima. Veliki, tehnološki najnapredniji proizvođači elektrolitnog cinka („Outokumpu” u Fin-

skoj, „Budelco” u Holandiji, „Teck Cominco Limited” u Kanadi, „Dowa Metals & Mining Co.” u Japanu, i mnogi drugi), po pravilu, preradom takvih sopstvenih nusprodukata proizvode čitavu paletu metala kao što su bakar, nikal, antimon, kobalt, retki i plemeniti metali i dr. što povoljno utiče na ukupnu ekonomiju osnovnog procesa jer su cene ovih metala relativno visoke [10-12]. Istovremeno, ovakav integrisani pristup hidrometalurgiji cinka predstavlja



važan korak u pravcu racionalnijeg korišćenja neobnovljivih mineralnih resursa planete.

U mešavini koncentrata cinka koja je prerađivana u Fabrici cinka u Šapcu osamdesetih i devedesetih godina prošlog veka sadržaj pomenutih retkih metala bio je sledeći: In – 40-60 g/t; Ga – 40-53 g/t; Tl – 5-6,6 g/t, Ge – 3,2-12 g/t [12]. Imajući u vidu da je u dvadesetogodišnjem posmatranom periodu prerađeno oko milion tona koncentrata, količine ovih metala, koje se nalaze u deponovanim muljevima iz proizvodnje, ne mogu se smatrati zanemarljivim imajući u vidu da je sadašnja godišnja proizvodnja retkih metala u svetu približno: 120 do 140 t germanijuma, 100 do 120 t indijuma, oko 100 t galijuma, 10 do 12 t renijuma itd. [3].

#### TEHNOLOŠKI POSTUPCI PROIZVODNJE CINKA

Danas su u primeni dva komercijalna postupka 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 pogodovale su upravo u to vreme uspešno usavršavanje procesa flotacije cinkovih ruda i dobijanje dovoljno čistih sulfidnih koncentrata cinka. 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 osobenosti hidrometalurškog procesa nisu odmah uočene i razvijene a neke od njih pre stotinu godine i nisu imale današnji značaj, ali vremenom, njihova važnost je rasla. Zahvaljujući navedenim prednostima, i posebno, tada 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 iskorišćavanje i niza pratećih metala [13,14].

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, trši se za proizvodnju sumporne kiseline.

Uobičajeni sastav prženca, dobijenog prženjem koncentrata optimalnog sastava je sledeći (%): Zn – 55-60; Cd – 0,15-0,35; Cu – 0,3-0,35; Co – 0,002-0,010; Ni – 0,002-0,010; Fe – 8-14; Mn –

0,1-0,5; Pb – 1,5-2,5; Ag – 0,005-0,01; As – 0,005-0,10; Sb – 0,001-0,005; SiO<sub>2</sub> – 1,5-2,5; CaO – 0,3-1; MgO – 0,2-0,5; S<sub>s</sub> <0,2; S<sub>SO4</sub> – 1-2 [15].

#### 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) prevedu 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, i elektrohemijskih procesa, pri čemu je od suštinskog značaja, što potpunija ekstrakcija cinka iz prženca. U ovoj fazi, u procesu se stvaraju nuz-proizvodi iz kojih se posebnim postupkom dobija kadmijum, a u fabrikama sa savremenijom tehnologijom, i drugi prateći metali (srebro, kobalt, nikel, antimon, bizmut, retki metali i dr.). Neki proizvođači valorizuju cink iz ovakvih nuz-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.[8, 9]

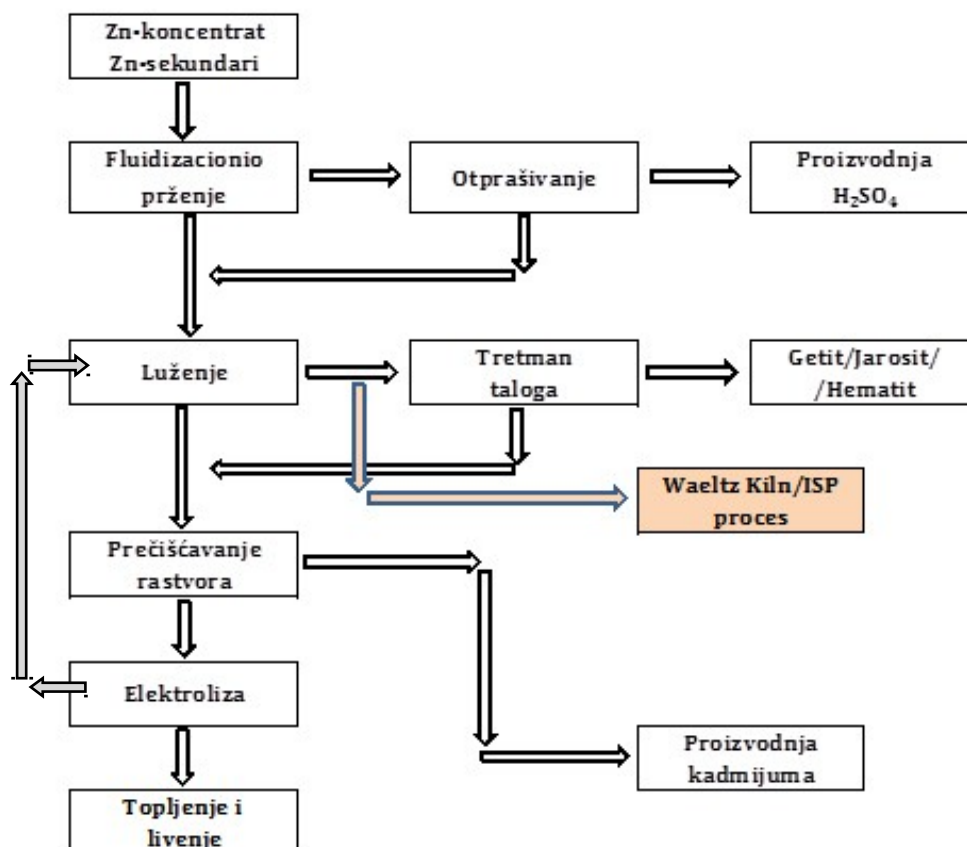
U trećoj fazi, rastvor cink-sulfata zakišljen sumpornom kiselinom, podvrgava se elektrolizi pri čemu se na katodama taloži katodni cink, a kiseli elektrolit se vraća u drugu fazu na ponovno obogaćivanje cinkom. Sa katoda, cink se skida i pretapa, pri čemu se dobija komercijalni proizvod. Dok je prva 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 [2,7].

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 [16, 17]. Pri tome, ključ za povećavanje efikasnosti postupka je efikasnija ekstrakcija metala iz sirovine što se postiže potpunijim rastvaranjem u sumpornoj kiselini u procesu luženja, i zatim, eliminaciji nepoželjnog ali neminovno prisutnog rastvorenog gvožđa, da bi se rastvoreni cink mogao efikasno i ekonomično elektrolitički istaložiti. Najvažnije tri tehnologije kojim se rastvoreno gvožđe eliminiše, u zavisnosti od vrste teško rastvornih ta-

loga 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% [9,14]. Na slici 5 prikazana je uprošćena blok šema hidrometalurške proizvodnje cinka sa naznačenim mogućim varijantama eliminacije gvožđa kroz taloge jarosita, hematita ili getita, ili pirometalurškim postupcima: Waelz-postupak, odnosno, Imperial Smelting pos-

tupkom (ISP). Pirometalurški procesi primenjeni na sekundare cinka i otpadne taloge iz hidrometalurške cinka pokazali su se veoma efikasnim, ali podrazumevaju skupa industrijska postrojenja velikog kapaciteta, da bi mogla biti ekonomična [9].

Na slici 5 prikazana je uprošćena blok-šema procesa hidrometalurške proizvodnje cinka sa naznačenim mogućim varijantama eliminacije gvožđa.



Slika 5 - Blok šema procesa hidrometalurške proizvodnje cinka sa naznačenim mogućim varijantama eliminacije gvožđa

Waelz- postupak prerade sekundara cinka je u primitivnoj formi poznat više od stotinu godina, ali je vremenom usavršavan i danas je vodeći pirometalurški proces za tretiranje široke palete sekundara koji sadrže cink. Ovim postupkom je npr. 1999. godine u svetu prerađeno preko milion tona otpadne prašine koje sadrži cink iz različitih industrijskih oblasti, odnosno, oko 80% ukupno tada raspoloživih sekundara cinka ove vrste [18-20].

Waelz-postupak se izvodi u dugoj, uskoj rotacionoj peći horizontalne nagnute ose. Peć se šaržira sekundarima cinka (prašinom iz elektrolučne peći, talozima i muljevima,..), koksom prašinom i povratnom šljakom iz procesa. Šarža se lagano kreće kroz peć zahvaljujući rotaciji pri čemu se zagreva gasom strujom koja napušta peć suprotno-

strujno u odnosu na kretanje šarže. U redukcionalnoj zoni, cink-oksidi se redukuju koksom na temperaturi od približno 1100°C a stvoreni cink isparava. Pare cinka i ugljen-monoksidi se izvode i spaljuju na uzdignutom kraju peći, pri čemu nastaju tzv. »Waelz oksidi«, dok se vazduh za reakciju uvodi sa spuštene strane peći, na kojoj peć napušta čvrsti ostatak koji se naziva Waelz-šljaka. Posle hlađenja, Waelz oksidi, koji sadrže oksid cinka, sakupljaju se u obliku prašine u taložnoj komori i filterskom postrojenju, i upućuju se na dalju (najčešće, hidrometaluršku) preradu. Iskorišćenje cinka iz sekundara u Waelz postupku prevazilazi 95% [20].

Waelz-šljaka se tretira vodom u cilju valorizacije neizreagovanog koks, a granulirana, porozna, staklasta masa koja pri tome ostaje, ekološki je ne-

toksična i može biti korišćena kao materijal za izgradnju puteva, kao komponenta bogata gvožđem u cementnoj industriji i td. Posle finog mlevenja i magnetne separacije Waelz-šljake, (u zavisnosti od porekla sekundara koji je tretiran) može se dobiti koncentrat koji sadrži gvožđe, bakar i srebro, pogodan za preradu u topionicama bakra. Mlevena, separisana šljaka se koristi se kao anti-klizajući aditiv kod izgradnje saobraćajnica [21].

Poslednjih godina u industriju ulazi novi proces prerade sekundara nekih metala plazma-tehnologijom koji se u preradi određenih sekundara metala pokazao kao visoko-efikasan i ekološki potpuno bezbedan proces, ali za sada nema potvrda da je komercijalno primenjen i u hidrometalurgiji cinka. U osnovi Plazma-postupka je generator plazme kojim se zagreva gasoviti medijum na veoma visoku temperaturu visokonaponskim električnim lukom koji se formira u cilindričnim elektrodama generatora kroz koje gas prolazi. Praškasti otpadni materijal (talog) koji sadrži okside metala uduvava u visoko zagrejavni gasoviti medijum u plazma-generatoru, pri čemu se i sam intenzivno zagreva. U redukcionalnoj atmosferi koja nastaje dodatkom prašine koksa metali se redukuju u gasovitoj fazi do elementarnog stanja, izvode iz plazma reaktora i kondenzuju ili oksidišu, što zavisi od potreba i prirode metala. Plazma - generatori danas najveće snage dostižu 10MW, a transformišu 85 do 90% električne energije u iskoristivu toplotu. Za sada, plazma-tehnologija se komercijalno primenjuje u tretmanu prašine iz visoke peći iz koje se dobija cink-oksidi i u nekim drugim postupcima valorizacije metala uglavnom u oblasti crne metalurgije, ali sva dosadašnja ispitivanja govore da bi mogla biti primenljiva i u drugim domenima, kao što je npr. tretman otpadnih taloga iz hidrometalurgije cinka [18,19].

U Fabrici cinka HI „Zorka“ u Šapcu, gde je izvedeno istraživanje kojim se bavi ovaj rad, hidrometalurška proizvodnja cinka počela je 1956. god, a od 1976. god. uveden je jarost postupak u primarnoj, relativno primitivnoj formi, zbog čega su i ostvarena iskorišćenja metala niža. Posle niza rekonstrukcija, devedestih, instalisani kapacitet postrojenja za proizvodnju cinka dostigao je 32.000 t/god. uz 110 t /god kadmijuma. Drugi metali prisutni u koncentratima cinka nisu predviđeni za industrijsku valorizaciju [15].

#### VALORIZACIJA PRATEĆIH METALA U HIDROMETALURGIJI CINKA U FABRICI CINKA U ŠAPCU

Ideja da se pored cinka i kadmijuma, valorizuju i neki od pratećih metala prisutnih u koncentratima cinka koji se prerađuju u Fabrici cinka u Šapcu, javila se devedesetih godina prošlog veka. Ideja se zasnivala na rezultatima istraživanja u kojim je luženjem, iz nuz-produkata proizvodnje, efikasno ek-

strahovano srebro i olovo u formi kompleksnih hlorida. [22-25] Mada su na bazi razvijenog laboratorijskog postupka hloridnog luženja poluindustrijski dobijeni metalno srebro i olovo visoke čistoće, ukupni rezultati pokazali su da bi proces mogao biti ekonomičan na postrojenjima nekoliko puta većeg kapaciteta od kapaciteta fabrike u Šapcu koja se u odnosu na postrojenja u svetu, svrstava u patuljasta postrojenja. Dodatno, kombinovanje novokoncipirane "hloridne" sa postojećom "sulfatnom" tehnologijom hidrometalurgije cinka zahtevalo bi izgradnju posebnog postrojenja i striktno razdvajanje tokova, što je po sebi, velika kapitalna investicija.

Istraživanja su nastavljena u cilju valorizacije drugih prisutnih metala, od koji se najperspektivni pokazao kobalt koji se u hidrometalurgiji cinka koncentriše do značajnih sadržaja u otpadnom kobaltom talogu bogatom cinkom. Ekonomija ukupnog procesa, sa jedne strane, zahteva povratak cinka iz ovakvog taloga u proces, što sa druge strane nije i tehnološki opravdano jer uzgred vraćeni kobalt izaziva tehnološke probleme u procesu i smanjenje iskorišćenja struje po cinku u elektrolizi. Na bazi ovih činjenica došlo se do zaključka da bi izdvajanjem kobalta iz ovog taloga bila ostvarena dvostruka korist, jer bi cink bilo moguće bezbedno vratiti u proces, a kobalt bi mogao biti dodatni proizvod što podržava integrisani pristup valorizaciji metala u hidrometalurgiji cinka [26].

#### INTEGRISANA VALORIZACIJA METALA PRIKAZANA KROZ PRIMER ISKORIŠĆAVANJA KOBALTA IZ OTPADNOG KOBALTNOG TALOGA

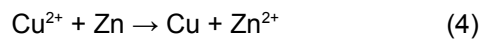
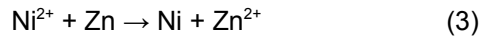
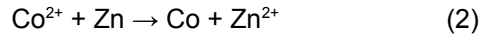
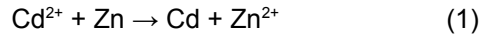
Kobalt spada u veoma tražene obojene metale širokog spektra primene: u metalurgiji za proizvodnju specijalnih legura različite namene i materijala naročitih magnetnih svojstava koje se široko koriste u aeronautici i elektrotehnici, dok se radioaktivni  $Co^{60}$  primenjuje u humanoj medicini. Važnu primenu kobalt ima i u proizvodnji pigmenta. Zbog izuzetnih estetskih svojstava i postojanosti na visokim temperaturama pigmenti na bazi kobalta spadaju u cenjene dekoracione materijale čija se boja kreće od plave do crne, a koji se primenjuju u industriji fine (dekorativne), građevinske (sanitarne) keramike, i industriji boja i lakova. Svetska godišnja produkcija kobalta premašuje 30.000t, a najznačajniji proizvodni kapaciteti su u Zairu, Zambiji i Japanu [27].

Kobalt je čest pratilac cinka u njegovim sulfidnim koncentratima, gde mu se sadržaj obično kreće između 0,001 do 0,005%. Da bi se utvrdila distribucija kobalta u hidrometalurgiji cinka, ovaj metal je analitički je praćen na 21 tehnološki karakterističnom mestu u procesu proizvodnje cinka i kadmijuma.[12] Utvrđeno je da se u okviru hidrometalurgije cinka kobalt koncentriše do značajnih vrednosti u procesu prečišćavanja rastvora od ko-

balta, pri čemu nastaje otpadni, tzv. „kobaltni talog“. Prema bilansnim analizama dugogodišnjih proizvodnih aktivnosti izvedenim u fabrici elektrolitnog cinka u Šapcu, kroz otpadne taloge iz različitih faza procesa proizvodnje cinka godišnje se gubi između 1,5 i 2,5 tona kobalta, od čega najmanje 1t kroz kobaltni talog. Godišnja produkcija ovog taloga se kreće između 70 i 100 tona [15]. Nominalno, ovaj talog bi trebalo eliminisati iz proizvodnje zbog štetnog delovanja kobalta na proces, a samo povremeno, kad bilans kobalta u procesu to dozvoljava, vraćati u proces da bi se prisutni cink valorizovao.

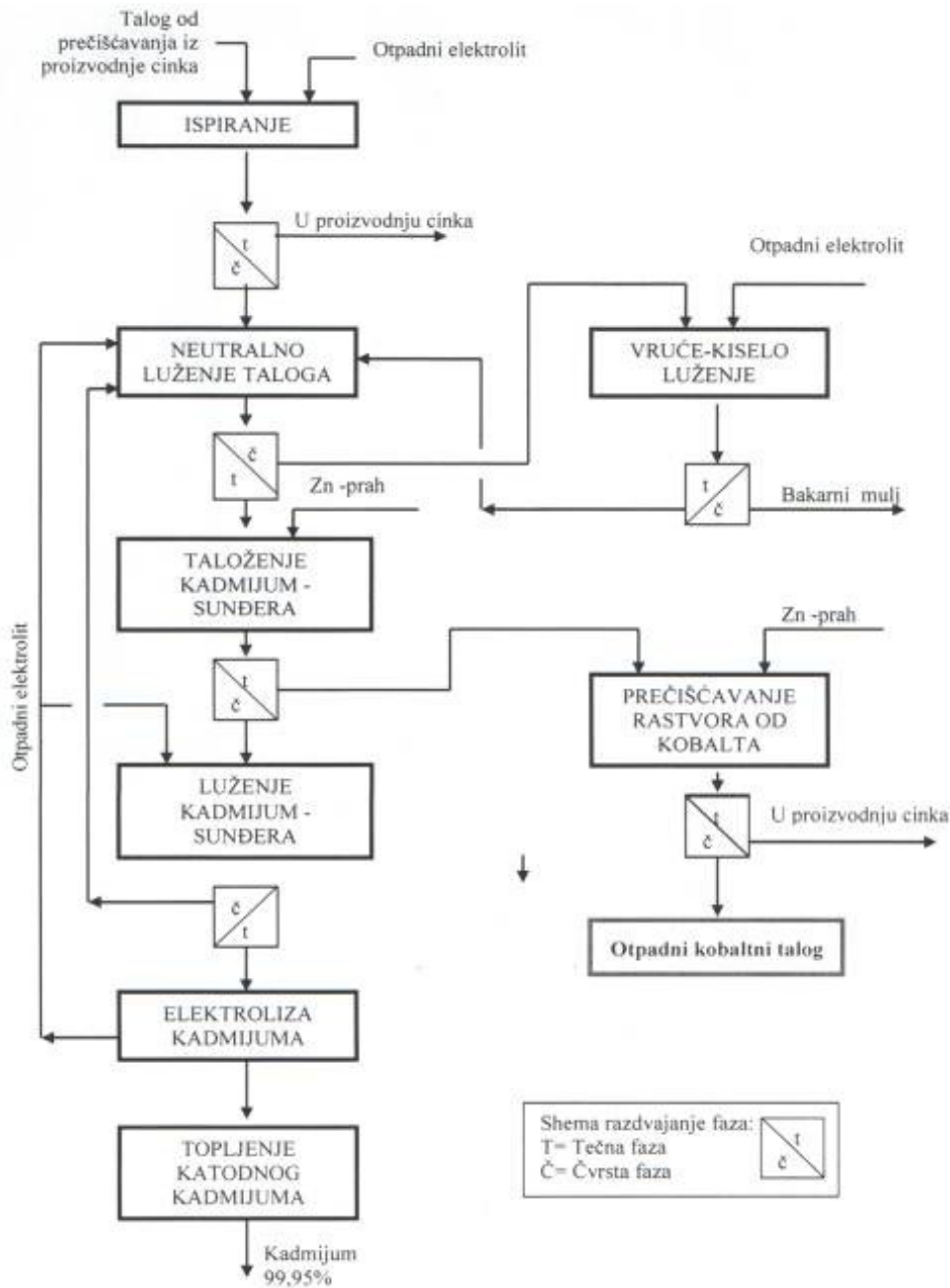
Kobaltni talog nastaje u procesu prečišćavanja rastvora u procesu proizvodnje kadmijuma, taloženjem katjona pratećih metala prisutnih u rastvoru koji ostaje pošto je kadmijum odvojen i usmeren u poseban tehnološki ciklus. Taloženje prisutnih katjona se izvodi cementacijom cink-prahom koji se dodaje u velikom stehiometrijskom višku, pri čemu

se prisutni katjoni metala elektro-pozitivniji od cinka ( $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V/NVE$ ) kao što su: bakar ( $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V/NVE$ ), kadmijum ( $E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0,44V$ ), kobalt ( $E^{\circ}_{Co^{2+}/Co} = -0,288V/NVE$ ), nikal, ( $E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -0,24V/NVE$ ), i dr., talože u formi sunđer metala prema reakcijama 1-4:



Kobaltni talog u Fabrici cinka u Šapcu predstavlja mešavinu staloženih sunđer metala i neizreagovanog viška cinka, i tipično sadrži: 0,6-1% Co, 2-6% Cd, 0,1-0,6 % Ni, 0,1-0,7% Cu, 40-50% Zn, 30-35% H<sub>2</sub>O, dok je ostatak nemetalna mineralna jalovina. Na slici 6 je prikazana blok šema proizvodnje kadmijuma u okviru hidrometalurgije cinka, na kojoj je naznačeno mesto nastanka otpadnog kobaltnog taloga [26].





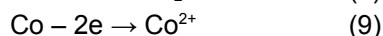
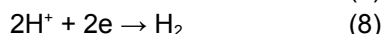
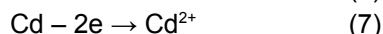
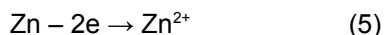
Slika 6 – Šema procesa proizvodnje kadmijuma i nastanka kobalnog taloga u hidrometalurgiji cinka (i kadmijuma)

### SELEKTIVNO RASTVARANJE PRISUTNIH METALA I KONCENTRISANJE KOBALTA U TALOGU

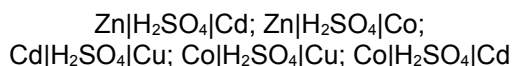
Osnovna ideja valorizacije kobalta bazirana je na elektrohemijskim osobinama metala koji čine kobaltni talog. Selektivnim udaljavanjem, pre svega cinka i kadmijuma rastvaranjem u razblaženoj sumpornoj kiselini, doći će do koncentrisanja kobalta u talogu, pod uslovom da se i sam ne rastvara u većoj meri. Bakar se u procesu selektivnog rastvaranja ponaša drugačije u odnosu na ostale prisutne metale: zbog svog standardnog elektrodnog poten-

cijala, u razblaženom rastvoru sumporne kiseline bakar se neće značajnije rastvoriti, osim ukoliko rastvor nije jako aerisan, kada bakar podleže koroziji uz utrošak kiseonika [28-30].

Sunđeri metala u kobaltnom talogu u razblaženom rastvoru sumporne kiseline rastvaraju se (podležu koroziji uz izdvajanje vodonika), što se odvija različitim brzinama, u zavisnosti od prirode metala, pri čemu se metali na kojim je prenapetost izdvajanja vodonika niska, najbrže rastvaraju. Proces rastvaranja metala mogu se prikazati sledećim parovima korozionih reakcija 5-6; 7-8 i 9-10. [28,29];

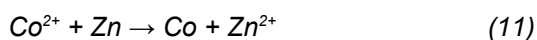


Istovremeno, neposredni međusobni kontakt sunđera prisutnih metala u kobaltnom talogu na koji deluje rastvor sumporne kiseline dovodi do formiranja niza galvanskih spregova, kao na primer:



Usled delovanja spregova odvija se dodatno rastvaranje Zn, Cd, Co i dr., tamo gde su ti metali anode u formiranim spregovima. Formiranje spregova cinka i kadmijuma sa Co, Ni, Cu veoma pogoduje ubrzavanju rastvaranja cinka i kadmijuma. Cink i kadmijum su poznati po izrazito visokoj prenapetosti izdvajanja vodonika zbog čega je brzina korozije (rastvaranja) ovih metala u kiselj sredini neoksidacionog karaktera kakav je rastvor sumporne kiseline, katodno kontrolisana (određuje je brzina redukcije vodonik-jona). U kontaktu sa metalima kao što su Co, Ni i u manjoj meri Cu, rastvaranje cinka, odnosno, kadmijuma ubrzava se saglasno efektu pozitivnog diferencijalnog efekta u uslovima kontaktne korozije [28-30].

Joni  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i dr., nastali rastvaranjem sunđera metala, zbog pozitivnijeg standardnog potencijala od cinka, biće po rastvaranju kontinualno redukovani (cementirani) prisutnim viškom cink-praha sadržanom u kobaltnom talogu. Pri tome cink prelazi u rastvor saglasno jednačinama 1-3, što pogoduje daljem cinka smanjenju sadržaja u kobaltnom talogu. Na primer, rastvoreni kobalt ( $\text{Co}^{2+}$ -jon) koji nastaje radom sprega  $\text{Co}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}$ , biće ponovo redukovano do kobalta u formi metalnog sunđera, kao što je prikazano u (11).



Na isti način, rastvoreni kadmijum i nikal ( $\text{Cd}^{2+}$ -jon i  $\text{Ni}^{2+}$ -jon) će takođe biti cementirani preostalim cinkom, i vraćeni u stanje metalnih sunđera. Reakcije cementacije jona će se odvijati u značajnoj meri sve dok ima sunđera cinka i/ili kadmijuma što prevodeći cink i kadmijum u rastvor, vodi daljem povećavanju koncentracije kobalta u talogu.

U pogledu efikasnosti opisanog koncentrisanja kobalta u talogu, od ključne je važnosti da metali u talogu ne budu prevedeni u okside (i, zatim, veoma lako, u sulfate), što se događa odstožavanjem kobaltnog taloga na vazduhu. Ukoliko se sunđeri metala, pak, prevedu u okside, svi oksidi se brzo rastvaraju i to bez izdvajanja vodonika, pa nema nastajanja galvanskih spregova, cementacija jona se

ne odvija, i prikazani mehanizam koncentrisanja kobalta ne funkcioniše [13,28].

Efikasnim selektivnim rastvaranjem cinka, koga u otpadnom kobaltnom talogu ima najviše (40 do 50%), sadržaj kobalta bi se na opisani način mogao značajnije povećati u čvrstom ostatku koji ostaje posle delovanja razblažene sumporne kiseline, što olakšava naknadni proces ekstrakcije i valorizacije samog kobalta iz takvog taloga. Značajna istraživačka iskustava i reference u hidrometalurgiji cinka, kao i dugogodišnje iskustvo u proizvodnji građevinske keramike (proizvodnja keramičkih pločica) u okviru HI "Zorka", pravac dalje valorizacije kobalta usmerili su u pravcu pigmentata. Pri tome, plavi kobaltni pigment – olivin ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ) određen je kao konačni cilj valorizacije kobalta iz kobaltnog taloga [31,32]

## EKSPERIMENTALNI RAD I REZULTATI

Imajući u vidu složenost istraživačkog procesa kojim se od otpadnog kobaltnog taloga dobija keramički pigment kobalt-olivin, i prethodna iskustva u oblasti hidrometalurgije cinka i sinteze pigmentata, istraživački proces podeljen je u pet sukcesivnih faza:

- I. Dobijanje koncentrata kobalta selektivnim rastvaranjem metala prisutnih u kobaltnom talogu;
- II. Prarada kobalt-koncentrata u cilju dobijanja kobalt-oksihidroksida;
- III. Transformacija kobalt-oksihidroksida u kobalt-oksid,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;
- IV. Sinteza pigmenta kobalt-olivina polazeći od kobalt-oksida i silicijum-dioksida;
- V. Primena pigmenta za bojenje glazure na keramičkim pločicama;

### *I faza: Dobijanje koncentrata kobalta*

Laboratorijska ispitivanja selektivnog rastvaranja metala iz kobaltnog taloga izvedena su u prikladnoj aparaturi koju čini stakleni balon zapremine  $1 \text{ dm}^3$  sa više grla na gornjoj kaloti kroz koje su uvedeni: propelerska mešalica, termometar, kapalica za kontrolisano doziranje rastvora sumporne kiseline i elektrode pH-metra.

U cilju utvrđivanja uticaja relevantnih faktora u laboratorijskom procesu selektivnog rastvaranja na efikasnost koncentrisanja kobalta izvedeno je sistematsko ispitivanje pet faktora uticaja na ovaj proces, a to su:

- Udeo čvrste faze u početnoj suspenziji taloga (odnos mase taloga i zapremine vode);
- Trajanje procesa;
- Temperatura na kojoj se proces izvodi;
- Uticaj intenziteta mešanja suspenzije, i

•Uticaj pH-vrednosti u toku odvijanja procesa.

U ispitivanju uticaja odnosa sadržaja mase čvrste faze i zapremine vode sa kojom se priprema suspenzija kobalnog taloga na efikasnost rastvaranja prisutnih metala, testiran je niz različitih odnosa Č:T, polazeći od 1:0,3, što je prema iskustvu bila donja granica za dobro mešanje reakcione smeše, pa do odnosa 1:1.

U okviru ispitivanja trajanja procesa rastvaranja metala prisutnih u kobaltnom talogu, imajući u vidu kinetiku procesa koji je veoma spor pri čemu ubrzavanje standardnim metodama donosi neželjeno rastvaranje kobalta, trajanje procesa kao faktor uticaja varirano je u veoma širokim granicama: od 4 do 24 časa.

Uticaj temperature je ispitivan preko efekata koncentrisanja kobalta pri rastvaranju prisutnih metala pri različitim temperaturama, od sobne, do 70°C.

Ispitivanja uticaja brzine mešanja na efikasnost rastvaranja prisutnih metala su izvođena tako što je regulatorom brzine na kontrolisan način menjan intenzitet mešanja, uz praćenje uticaja na efikasnost procesa luženja.

pH-vrednost može imati značajan uticaj na proces rastvaranja prisutnih metala, posebno kobalta,

iz kobalnog taloga zbog reakcije redukcije vodonik-jona i mehanizma rastvaranja metala koji ga prati. Eksperimentalno je proveren uticaj pH-vrednosti koja se održava u toku rastvaranja metala, na efekte koncentrisanja kobalta pri čemu su pH-vrednosti varirane od pH= 1, do pH=5.

U tabeli 2 prikazan je deo rezultata eksperimenata selektivnog rastvaranja prisutnih metala iz kobalnog taloga u cilju dobijanja koncentrata kobalta. Prikazani eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi, maseni odnos kobaltni talog:voda u suspenziji bio je 1:0,5; kao tečna faza primenjen je tzv. „otpadni elektrolit“, tj. procesni rastvor sumporne kiseline koncentracije 150g/dm<sup>3</sup> sa oko 50g/dm<sup>3</sup> cinka; reakciona smeša je intenzivno ali kontrolisano mešana propelerskom mešalicom, a rastvor kiseline je dodavan kroz kapalicu uz neprekidnu kontrolu pH-vrednosti. Zbog efikasnosti odvijanja reakcija rastvaranja metala prisutnih u talogu, dobro je da je intenzitet mešanja reakcione smeše što veći, ali bez turbulencija, da vazduh ne bude usisavan u reakcionu smešu jer uvodi kiseonik kao agens korozije koji onemogućuje izvođenje kontrolisanog eksperimenta. Pobrojani parametri i iskustva su utvrđeni u prethodnim serijama eksperimenata koji u ovom radu neće biti prikazani.

**Tabela 2 - Rezultati izabranih eksperimenata selektivnog rastvaranja metala prisutnih u kobaltnom talogu**

Br. exp	Trajanje, h	pH	Kobaltni talog, %						Kobalt-koncentrat, %					
			Co	Ni	Zn	Cd	Cu	Fe	Co	Ni	Zn	Cd	Cu	Fe
1	4	2,5	0,46	0,5	43,5	23,2	0,2	0,3	2,2	2,3	6,9	57,9	1,5	0,9
2	8	2,5	0,46	0,5	43,5	23,2	0,2	0,3	2,6	2,4	3,0	56,0	1,5	1,0
3	12	≥3	0,46	0,5	43,5	23,2	0,2	0,3	3,9	2,6	7,7	9,7	3,3	1,0
4	4	≥3	1,28	1,25	54,9	5,6	0,6	0,5	12,0	10,1	47,1	4,4	6,8	1,3
5	8	≥3	1,0	0,5	54,9	7,7	0,5	0,5	9,5	3,6	25,0	3,9	7,2	0,7
6	24	≥3	1,4	1,1	52,7	2,0	1,0	1,0	0,7	0,5	10,5	1,7	0,8	1,0

Uz prethodno definisane parametre procesa, rezultati prikazani u tabeli 2 pokazuju da je moguće dobiti koncentrat i sa preko 10% kobalta ukoliko je ulazni sadržaj kobalta u kobaltnom talogu oko 1%; ako pH-vrednost reakcione smeše u toku procesa ne pada ispod pH = 3, a proces ne traje duže od 4 do 6h. Rastvor koji ostaje po odvajanju kobalnog koncentrata sadrži rastvoreni cink i kadmijum, i kao takav, može se bez poteškoća uključiti u hidrometalurški proces proizvodnje cinka jer sadrži cinka oko 100g/dm<sup>3</sup>, a kobalta do 0,3g/dm, čime je otklonjen eventualni negativni uticaj kobalta na osnovni hidrometalurški proces. Procesni parametri dobijanja koncentrata kobalta su potvrđeni na uvećanom laboratorijskom postrojenju (banch scale facility) sa reaktorom zapremine od 5dm<sup>3</sup>, pri čemu je u jed-

nom eksperimentu, izborom kobalnog taloga posebno bogatog kobaltom, dobijen koncentrat sa čak 18% kobalta.

Procesi koji su opisani u fazi II i narednim fazama su bolje poznati, ranije su opisani u literaturi, pa nisu detaljno opisivani.[13,26,29]

*II faza: Dobijanje kobalt-oksihidroksida*

U drugoj fazi istraživanja valorizacije kobalta u cilju dobijanja kobalnog pigmenta tretiran je koncentrat sa 9,5% kobalta (koncentrat kobalta dobijen u eksperimentu br.5 u tabeli 2), a sama faza obuhvata sledeće operacije:

II.1 Rastvaranje kobalt-koncentrata u razblaženoj sumpornoj kiseline

Eksperimenti rastvaranja kobalt-koncentrata izvođeni su u laboratorijskim uslovima rastvorom sumporne kiseline koncentracije  $150 \text{ g/dm}^3$ , uz dodatak vodonik-peroksida kao oksidansa za oksidaciju Fe(II)-jona. U ovoj fazi, kobalt i drugi prisutni metali se izlužuju i prelaze i tečnu fazu, iz koje se gvožđe, kadmijum i bakar moraju eliminisati.

## II.2 Prečišćavanje nastalog rastvora od gvožđa

Povećavajući pH-vrednost rastvora nastalog rastvaranjem kobalt-koncentrata do  $\text{pH} = 4$  dodavanjem krečnog mleka, gvožđe(III)-jon se prevodi u slabo rastvorni hidroksid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , i filtriranjem uklanja zajedno sa zaostalim čvrstom fazom.

## II.3 Prečišćavanje nastalog rastvora od bakra

Prečišćavanje tečne faze koja sada sadrži sulfate kobalta, cinka, nikla, kadmijuma od prisutnog bakra, postiže se stehiometrijskom cementacijom cink-prahom na sobnoj temperaturi, pri čemu se zbog vrednosti standardnih potencijala prisutnih metala, dominantno taloži cementni sunđer bakra, a znatno manje sunđeri drugih metala. Dobijeni talog se odvaja filtracijom, a u tečnoj fazi ostaju kobalt, nikel i cink, uz primese kadmijuma gvožđa i bakra.

## II.4 Oksidacija Co(II) u Co(III), i taloženje kobalt-oksihidroksida

Dalja prerada dobijenog filtrata odvija se u pravcu oksidacije kobalta u Co(III) formu, pri čemu se kobalt prevodi u talog kobalt-oksihidroksida, što se postiže dodavanjem natrijum hipohlorita. Proces se izvodi na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$ , pri pH-vrednosti 4. Kobalt-oksihidroksid  $(\text{CoO})\text{OH}$  se formira kao talog sledećeg prosečnog sastava: Co – 50-56%, Ni – 0,1-1,5%, Zn – 1,7 – 4,5%, Cd – 0,005-0,05%, Fe – 0,05-2,0%, Sb – 0,0-0,4%,  $\text{Cl}^-$  – 0,04-0,5%.

### III faza: Dobijanje kobalt oksida $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### III.1 Utvrđivanje parametara žarenja kobalt oksihidroksida

Transformacija kobalt oksihidroksida u kobalt-oksidi ostvaruje se termičkom obradom (žarenjem) kobalt-oksihidroksida.

##### III.1.1 Utvrđivanje temperature žarenja

Temperatura žarenja kobalt-oksihidroksida uslovljena je izborom oksida kobalta koji se želi dobiti. Kako je cilj bio dobijanje kobalto-kobalti oksida,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , na bazi literaturnih podataka odabrane su tri temperature:  $700$ ,  $800$  i  $900^\circ\text{C}$  [31,32]. Kobalt oksihidroksid žaren je u posudama od vatroostalnog materijala u laboratorijskoj peći. Uzorci su ispitivani na difraktometru marke Philips PW 1051. Upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra i monohromator od grafita. U uzorku koji je žaren na

$800^\circ\text{C}$  je pronađena je samo jedna kristalna faza, i to željeni kobalto-kobalti oksid  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### III.1.2 Utvrđivanje dužine trajanja žarenja

Da bi se odredilo optimalno vreme žarenja na odabranoj temperaturi, uzorci su žareni u trajanju od 1, pa do 4 časa. Rezultati su pokazali da je optimalno trajanje žarenja potrebno za transformaciju kobalt-oksihidroksida u kobalto-kobalti oksid oko 2 časa.

### IV. faza: Dobijanja pigmenta kobalt-olivina

#### IV.1 Karakterizacija polaznih sirovina ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ i kvarcnog peska):

##### IV.1.1 Analitičko određivanje čistoće

Polazne sirovine za dobijanje kobalt-ortosilikata analizirane su različitim analitičkim postupcima. U kobalto-kobalti oksidu, sadržaj kobalta i sumpora određen je gravimetrijski, a sadržaji olova, nikla i gvožđa - metodom atomske apsorpcije.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dobijen sintezom iz kobalt-oksihidroksida sadržavao je oko 72% kobalta. Kobalto-kobalti oksid ovakvog sastava primenljiv je za proizvodnju keramičkih pigmenta.[31,32] Hemijski sastav kvarcnog peska ( $\text{SiO}_2$ ) određen je klasičnom silikatnom analizom, pri čemu je utvrđen sadržaj  $\text{SiO}_2$  od 98,91%.

##### IV.1.2 Infracrvena apsorpciona spektroskopija

U procesu karakterizacije polaznih sirovina korišćena je i Infracrvena apsorpciona spektroskopija. IR spektri su snimljeni na infracrvenom spektrofotometru „Perkin Elmer“-370 u intervalu od  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ . Uzorci su pripremljeni sa dodatkom KBr oko 3% i presovani u tablete pod pritiskom od 0,98 MPa. IR spektri odgovaraju literaturnim podacima čije karakteristične apsorpcione trake daju informaciju o koordinaciji prisutnih metalnih jona.

#### IV.2 Priprema reakcione smeše za sintezu pigmenta

Od polaznih sirovina pripremljena je reakciona smeša za sintezu kobaltog pigmenta olivina u molaskom odnosu koji odgovara stehimetrijskom odnosu koji reakcijom daje  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Smeša je homogenizovana na suvo u ahatnom planetarnom mlinu u trajanju od 2 sata.

#### IV.3 Određivanje parametara sinteze pigmenta

##### IV.3.1 Temperature procesa

Na osnovu literaturnih podataka i naših ranijih iskustava u sintezama drugih keramičkih pigmenta potrebna temperatura se kreće u intervalu od  $800$  do  $1200^\circ\text{C}$ . [31,32]

Da bi se odredila karakteristična temperatura sinteze, reakciona smeša je podvrgnuta diferencijalnoj termijskoj analizi i termogravimetrijskom ispitivanju. Ispitivanja su izvedena u oblasti tempera-

tura 200 -1100 °C sa brzinom zagevanja 10°C/min na aparatu „Netzsch“- tip STA 409EP, Nemačke proizvodnje. Na osnovu ovih ispitivanja moglo se zaključiti da reakcija obrazovanja kobalt ortosilikata počinje na oko 800°C. Imajući ovo u vidu odlučeno je da se eksperimenti sinteze kobalt olivina izvode na 800, 1000<sup>o</sup> i 1200°C, da bi se kroz karakterizaciju dobijenog pigmenta mogla izabrati optimalna temperatura sinteze.

#### IV.3.2 Trajanje procesa

Kod sinteze pigmenata, vreme zadržavanja reakcione smeše na odabranoj temperaturi je od velikog značaja [31,32]. Vreme zadržavanja reakcione smeše na ispitivanim temperaturama kretalo se od 1 do 5 sati.

#### IV.4 Termička obrada reakcione smeše

Pripremljene reakcione smeše su žarene u stacionarnoj atmosferi vazduha u električnoj peći tipa „Super Kantal“, proizvođač Cer-Čačak. Mogućnost regulisanja temperature je bila ±10°C. U radni prostor je postavljen termopar Pt-Pt/Rh za kontrolu temperature. Odabrane su temperature žarenja u intervalu od 800-1200°C sa brzinom zagrevanja 65°C/h i vremenom zadržavanja na maksimalnoj temperaturi u vremenu od 4 sata.

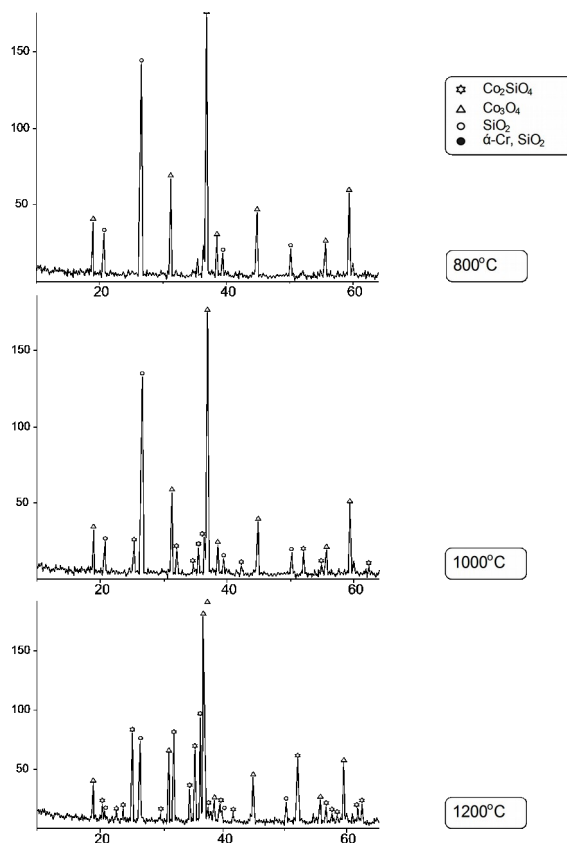
#### IV.5 Karakterizacija dobijenog pigmenta

##### IV.5.1 Difrakcija X-zraka

Posle termičke obrade, praćen je nastanak i evolucija kristalnih faza u procesu sinteze pigmenta difrakcijom X-zraka i IR-spektroskopijom.

Strukturalna ispitivanja su izvedena na automatskom difraktometru za prah („Philips“ PW-1710) na sobnoj temperaturi. Difrakcioni podaci su skupljeni u intervalu 2θ, 4<sup>o</sup>-65<sup>o</sup>. Kao standard za kalibraciju difraktometra korišćen je silicijumov prah. Za identifikaciju sintetizovanih faza korišćeni su standardni difraktogrami deponovani u JCPDS bazi podataka.

Karakterističan difraktogram na kome se može pratiti nastanak i evolucija kristalnih faza u procesu sinteze pigmenta kobalt-olivina u zavisnosti od primenjene temperature prikazan je na slici 7.



Slika 7 - Prikaz difraktograma na kome se može pratiti nastanak i evolucija kristalnih faza u procesu sinteze pigmenta kobalt-olivina u zavisnosti od primenjene temperature

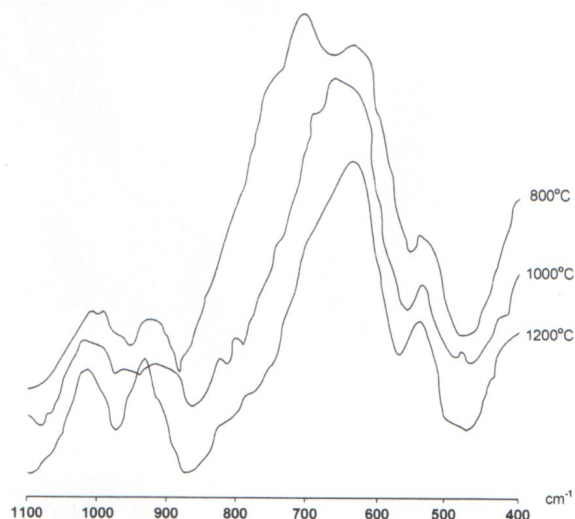
Na 800°C su uglavnom prisutni početni reaktanti. Sa povećanjem temperature, kristalizacija  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  se povećava zbog preuređenja kristalne rešetke. Početak nastajanja kobalt olivina se uočava na 1000°C. Na ovoj temperaturi pored početnih reaktanata prisustna je i faza kobalt olivina. Na 1200°C se uočava značajno prisustvo  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  i nešto polaznih reaktanata. Na osnovu ovih podataka pokazano je da je temperatura sinteze kobalt ortosilikata - pigmenta intezivne plave boje, 1200°C.

##### IV.5.2 IR-spektroskopija

Obrazovanje i razvoj  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  praćeno je i IR spektroskopijom u intervalu talasnih brojeva od 400-4000 $\text{cm}^{-1}$  na uređaju Perkin-Elmer 370. Uzorci za ispitivanje su pripremljeni mešanjem 0,1% suve mase pigmenta sa KBr i presovani u tablete pod pritiskom od 0,985 MPa.

Na slici 8 prikazan je izgled IR-spektra na kome se može pratiti nastanak i evolucija kristalnih faza u procesu sinteze pigmenta kobalt-olivina u zavisnosti od primenjene temperature.





Slika 8 - Prikaz IR-spektra na kome se može pratiti nastanak i evolucija kristalnih faza u procesu sinteze pigmenta kobalt-olivina u zavisnosti od primenjene temperature

Na prikazanom IR spektru sinteze polaznih reaktanata na 800°C, trake u oblasti talasnih brojeva od 500-800  $\text{cm}^{-1}$  su karakteristične za  $\alpha\text{-SiO}_2$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sa porastom temperature absorpcione trake karakteristične za  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  u oblasti talasnih brojeva 482, 570, 830, 880 i 960  $\text{cm}^{-1}$  postaju intenzivnije, dok trake karakteristične za  $\alpha\text{-SiO}_2$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$  izčezavaju.

#### IV.6. Poluindustrijska provera parametara sinteze

Nakon laboratorijski utvrđenih parametara sinteze kobalt ortosilikata, usledila je provera parametara sinteze u poluindustrijskim uslovima rada što je podrazumevalo dobijanje oko 1kg pigmenta iz polaznih sirovina. Sirovine su homogenizovane u planetarnom mlinu sa kuglama a sinteza je izvedena u električnoj peći tipa „Super Kantal“ čiji radni prostor omogućava dobijanje veće količine pigmenta (do 5kg). Posude za sintezu su bile od vatro-stalnog materijala. Temperatura sinteze je bila 1200°C a vreme trajanja procesa 4 sata na maksimalnoj temperaturi.

#### V. faza: Primena pigmenta za bojenje glazure za keramičke pločice

Sintetizovan pigment kobalt-olivina primenjen je za bojenje glazure za keramičke pločice u fabrici keramičkih pločica „Zorka- Keramika“, Šabac. Korišćena je standardna glazura za proizvodnju keramičkih pločica tehnologijom monopaljenja. Glazura sa 3% pigmenta naneta je na probne pločice koje su žarene u industrijskoj peći na 1150°C u trajanju 41 minut (zajedno sa pločicama iz redovne proizvodnje). Nakon žarenja vizuelno je određen kvalitet obojene glazurne površine: pigment je rav-

nomerno dispergovan u glazuri, bez defekata, dobre moći pokrivanja.

Standardna ispitivanja izvedena u laboratorijama Fabrike keramičkih pločica pokazala su da se ovako proizvedene pločice-uzorci sa glazurom od kobaltnog pigmenta ne razlikuju po mehaničkim i drugim osobinama od standardno proizvedenih keramičkih pločica dobijenih u redovnoj proizvodnji.

Na slici 9. prikazan je izgled jedne od keramičkih pločica – uzoraka dobijenih pečenjem u industrijskoj peći, na koju su naneta dva tipa glazure na bazi pigmenta kobalt-olivina: bela i transparentna.



Slika 9 - Keramička pločica proizvedena uz korišćenje sintetizovanog plavog pigmenta kobalt-olivina u beloj (B), i transparentnoj glazuri (T)

#### ZAKLJUČAK

Cink spada u grupu najvažnijih obojenih metala sa prosečnom stopom godišnjeg rasta od oko 4%.

U hidrometalurgiji cinka prerađuju se koncentracije cinka sa oko 50-55% cinka koji sadrže i mnoge druge korisne metale u znatno manjim sadržajima među kojim su kadmijum, bakar, olovo, srebro, kobalt, nikel, germanijum galijum i dr.

U toku poslednje decenije prošlog, i prve decenije ovog veka u žižu tehnoloških napora u hidrometalurgiji cinka postavljen je zahtev za bolje iskorišćenje cinka iz sirovina, uz istovremenu valorizaciju niza drugih prisutnih metala.

Mnogi veliki proizvođači cinka razvili su hidrometalurške i pirometalurške postupke kojim se pored cinka i kadmijuma dobijaju bakar, nikel, kobalt, olovo i neki od retkih metala, što predstavlja dopinos integrisanoj valorizaciji metala u procesu.

U radu je prikazan originalan postupak valorizacije dela kobalta prisutnog u otpadnim talozima

iz hidrometalurgije cinka prevođenjem u tržišno konjuktorni keramički pigment kobalt-olivin.

Postupak je zasnovan na hidrometalurškom tretmanu otpadnog taloga iz proizvodnje kadmijuma, pri čemu se kroz niz sukcesivnih procesa dolazi do pigmenta kobalt-olivina.

Dobijeni pigment kobalt olivin je isproban u glazurama za keramičke pločice u Fabrici keramičkih pločica u Šapcu, i pokazao je odlične rezultate.

Prikazanim postupkom se unapređuje tehnološki status hidrometalurgije cinka jer se u proces reciklira cink koji je bio zarobljen u otpadnom kobaltnom talogu.

Proces valorizacije kobalta moguće je u potpunosti inkorporirati u postojeći hidrometalurški proces proizvodnje cinka bez posledica po rezultate i efikasnost osnovnog procesa.

Prikazani postupak valorizacije kobalta predstavlja doprinos unapređenju integrisane valorizacije metala u hidrometalurgiji cinka, i u skladu je sa principima održivog razvoja.

## LITERATURA

- [1] N. Magdalinović, Tehnogeni sistemi za eksploataciju i preradu metalnih mineralnih sirovina kao značajan izvor sekundarnih sirovina, Grupa autora, Recikliranje otpadnog materijala i sekundarnih sirovina u funkciji zaštite životne sredine, ITNMS, Beograd (1995) 78-90.
- [2] Б. Николић, Металургија цинка, Београд: Институт за хемију, технологију и металургију, (1996.), 7-13
- [3] Londonska berza metala, LME, <http://www.lme.com/metals/non-ferrous/zinc/> (09.04.2013.)
- [4] D. Panagapko, Canadian Minerals Yearbook (CMY) – 2009, Zinc, Minerals and Metals Sector, Natural Resources Canada 2009. <http://www.nrcan.gc.ca/minerals-metals/business-market/canadian-minerals-yearbook/2009-review/4166> (05.04.2013.)
- [5] Laura E. Caulfield and Robert E. Black, WHO, Publications, Chapter V, Zinc deficiency, (2009) 264-276
- [6] International Zinc Association, Zinc is a Sustainable Resource [http://www.zinc.org/info/zinc\\_is\\_a\\_sustainable\\_resource](http://www.zinc.org/info/zinc_is_a_sustainable_resource)
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Haller, E. E. (2006). "Germanium: From Its Discovery to SiGe Devices", Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, and Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley.
- [11] Greenwood, Norman N.; Earnshaw, A., Chemistry of the Elements (2nd ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford (1997).
- [12] D. D. Stanojević, M.B. Rajković, D.V. Tošković, M.V. Tomić, (2009), Utvrđivanje distribucije geranijuma, galijuma, indijuma i talijuma u međuproduktima hidrometalurške proizvodnje cinka, Journal of Engineering And Processing Management, 1 (1) 84-96;
- [13] И В Баймаков и А И Журин, Электролиз в гидрометалургии, Москва: Металургия, 1977. (273-278)
- [14] Р. Врачар, Екстрактивна металургија цинка, Београд: Научна књига, (1997.), 191-199
- [15] Godišnji tehnološki izveštaji Fabrike cinka HI "Zorka" u Šapcu 1976-1990.
- [16] Budelse zinkfabriek, Budel, Treatment of Residues and Precipitates of Hydrometallurgical Zinc Winning by DC Electric Smelting, <http://www.expernova.com/directory/labs/Budelco-fr-ce49aff165de7b3d.html> (23.04.2013.)
- [17] Dowa Metals & Mining Co. [http://www.dowa.co.jp/en/jigyo/metalmine\\_summary.html](http://www.dowa.co.jp/en/jigyo/metalmine_summary.html) (23.04.2013.)
- [18] ScanArc Plasma technologies, Plasma Generator <http://www.scanarc.se/pages.asp?PageID=4105> (29.04.2013.)
- [19] Befesa Scandust AB, Recycle valuable metals 2012. <http://www.scandust.se/scandust.htm>
- [20] The Waelz Kiln; <http://www.valo-res.com/pdf/WaelzKilnDescription-EN.pdf>
- [21] S. Sorlini, C. Collivignarelli, G. Plizzari, M. Delle Foglie, Reuse of Waelz Slag as Recycled aggregate for Struktural Concrete; <http://congress.cimne.upc.es/rilem04/admin/Files/FilePaper/p299.pdf>
- [22] D. Stanojević, D. Sinadinović, M. Todorović, N. Vidaković: (1994), Valorizacija olova i srebra iz hidrometalurške proizvodnje cinka postupkom luženja otpadnih taloga u hloridnom rastvoru, naučni rad, "Tehnika" 8-9, oblast: Rudarstvo, geologija i metalurgija, 11-15, Beograd
- [23] D. Stanojević, M. Todorović: Valorisation of useful metals from by-products of hydrometallurgical manufacturing of zinc, 1st International Conference of Chemical Societies of the South-East European Countries: "Chemical Sciences and Industry", Solun, Greece, 1.-4. jun 1998., Vol II, PO 729
- [24] D. Stanojevic, M. B. Rajkovic and D. Toskovic, (2006), Extraction of useful metals from lead-silver cake in the process of hydrometallurgical zinc production by leaching in calcium-chloride solution, Buletin of Electrochemistry, Karaikudi (India), 22, 337-341,
- [25] D. D. Stanojević, M. B. Rajković, D. V. Toskovic, Milana A. Tomic, (2008), Lead and silver extraction

- from waste cake from hydrometallurgical zinc production, J. Serb. Chem. Soc. 73 (5), 585-593
- [26] D. Stanojević, B. Nikolić, M. Todorović: (2000) Evaluation of cobalt from cobaltic waste products from the production of electrolytic zinc and cadmium, Elsevier, Hydrometallurgy 54, 151-160
- [27] Asian metal, Statistics, <http://www.asianmetal.com/news/viewNews.am?newsId=978768>
- [28] M. Pavlović, D. Stanojević, S. Mladenović, Korozija i zaštita materijala, knjiga, 476 str., 24 cm, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, (2012) 21-28; 83-92; 114-119
- [29] F. P. Tredvel, Kvantitativna hemijska analiza, Naučna knjiga, Beograd, 1952. god.
- [30] A. Despić, D. Dražić, O. Tatić: Osnovi elektrohemije, Beograd, (1970), 303-304
- [31] L.J. Kostić-Gvozdenović, M. Penić-Mandić, B. Ivanović, S. Erić, Synthesis of Tree-component Pigments Based on Waste Mud Concentrate from Cadmium Metal Electrolysis, Material Science Monographs 66A, P Vincenzini, Elsevier, Amsterdam (1991) 245-251
- [32] L. Filipović-Petrović S. Erić-Antonić, V. Vujić, D. Stanojević, S. Despotović, Sinteza kobalt olivina klasičnim i novim postupcima, I međunarodni kongres "Inženjerstvo, materijali i menadžment u procesnoj industriji", Jahorina, 2009, Zbornik radova, 304-307

## ABSTRACT

### A CONTRIBUTION TO INTEGRATED METAL VALORISATION IN ZINC HYDROMETALLURGY

*Zinc belongs to the group of non-ferrous, widely used, metals. After aluminium and copper, zinc is the third non-ferrous metal according to the world production of 12.7 million tons in 2012. Nowadays, it is almost exclusively produced by processing sulphide concentrates in hydrometallurgical procedure. Zinc concentrates contain a series of commercially important metals, such as cadmium, lead, silver, copper, cobalt, nickel, germanium, indium, gallium, etc. Zinc producers have an integrated approach to zinc minerals processing, simultaneously valorising, from raw materials, beside zinc, a large number of present metals. This procedure has a complete economical justification, being at the same time in accordance with sustainable development doctrine.*

*This paper shows the method of effectively valorising this metal from waste sludge that is obtained in zinc hydrometallurgy and contains 0.6 to 1% of cobalt. Applying a developed procedure in which cobalt from sludge is firstly concentrated, and then treated, blue ceramic pigment cobalt-olivine is synthesized. Laboratory process of cobalt-olivine synthesis has pilot-plant confirmation and obtained pigment is successfully used on glaze test tiles baked in industrial furnace.*

**Key words:** zinc hydrometallurgy, cobalt valorisation, cobalt-olivine

Review paper

Received for Publication: 23. 10. 2013.

Accepted for Publication: 28. 12. 2013.