

STUDIJA

Laboratorijska ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata



ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР
Зелени булевар 35, п.ф.152
19210 Бор, Србија



MINING AND METALLURGY INSTITUTE BOR
35 Zeleni bulevar, POB 152
19210 Bor, Serbia



Тел: +381 (0) 30-436-826 *Факс: +381 (0) 30-435-175 * E-mail:institut@irmbor.co.rs

ПИБ : 100627146 * МБ : 07130279 *Жиро рачун: 160 - 42 - 434 -38

**Laboratorijska ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa
iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana
dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i
srebra i feri-fosfata**

Bor, mart 2023. godine



Predmet: Studija o izvršenim laboratorijskim ispitivanjima procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata

Naručilac: Metal Recovery d.o.o. Beograd

ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО
И МЕТАЛУРГИЈУ БОР

Број: 407/23
14.03. 2023 год

Naziv izveštaja: Laboratorijska ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata

Izvršilac: INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR
CENTAR ZA RAZVOJNE TEHNOLOGIJE U METALURGIJI

Istraživački tim: Suzana Dragulović, dipl.ing.teh.
Dr Dragana Božić, dipl.ing.met.
Dr Vesna Conić, dipl.ing.met.
Dr Ljiljana Avramović, dipl.ing.teh.
Vanja Trifunović, dipl.ing.teh.
Miloš Janošević, dipl.ing.met.

Broj primeraka: 6

Upravnik
Centra za razvojne tehnologije
u metalurgiji

Direktor
Instituta za rudarstvo i metalurgiju

Dr Ljiljana Avramović, dipl.ing.teh.



Dr. Mile Bugarin, naučni savetnik



Naručilac, kompanija **METAL RECOVERY d.o.o.**, ul. Knjeginje Zorke br. 2, 11000 Beograd, matični broj: 21035939, PIB: 108622149, koga zastupa Samir Krak u funkciji direktora društva (u daljem tekstu: **Naručilac**)

i
Izvršilac **Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor**, Zeleni bulevar br. 35, 19210 Bor, matični broj 07130279, PIB: 100627146, koga zastupa Dr Mile Bugarin, naučni savetnik, u funkciji direktora, (u daljem tekstu: **Izvršilac**), sačinile su sledeći

АНЕКС BR.1

Ugovora o izradi Prethodne studije opravdanosti sa Generalnim projektom Postrojenja za tretman sirovine PbAg taloga Jarosita iz proizvodnje čelika zavedenog pod brojem 2426/21 od 07.12.2021. god. (u daljem tekstu: Osnovni ugovor)

ПРЕДМЕТ

Član 1.

Ugovorne strane su postigle saglasnost da će Izvršilac za potrebe Naručioca izraditi: **Laboratorijska ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i dalji tretman dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata**, a u svemu prema usvojenoj Ponudi broj 1498/22 od 12.08.2022. god., koja se daje kao **Prilog 1** ovog Aneksa i čini njegov sastavni deo.

Laboratorijska ispitivanja imaju za cilj definisanje optimalnih tehnoloških parametara postupka tretmana čvrstog ostatka - izluženog prženca jarosita u cilju selektivnog izdvajanja gvožđa i njegove valorizacije do proizvoda feri-fosfata uz istovremeno dobijanje koncentrata olova i srebra, što nije obuhvaćeno Osnovnim ugovorom.

Plan ispitivanja na tehnološkom uzorku je dat u ponudi br. 1498/22 od 12.08.2022. god i obuhvata sledeće faze i aktivnosti:

1. Ispitivanje ključnih parametara procesa rastvaranja izluženog prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini (uticaj koncentracije HCl, vreme trajanja procesa, odnos Č:T) kako bi se utvrdio maksimalni stepen rastvaranja prisutnih metala (Fe, Pb i Ag)
2. Određivanje potrebne količine natrijum-hidroksida i definisanje optimalnih parametara procesa precipitacije gvožđa, olova i srebra iz hloridnog rastvora
3. Određivanje potrebne količine sumporne kiseline i uslova procesa prevođenja metala (Fe, Pb i Ag) iz precipitata u sulfate (gvožđe u rastvorni feri-sulfat, a olovo i srebro u talog olovo-sulfata i srebro-sulfata).
4. Definisanje parametara kvantitativnog taloženja feri-fosfata (taložno sredstvo, pH rastvora, temperatura i vreme trajanja procesa)
5. Određivanje potrebne količine reagenasa za dobijanje feri-fosfata
6. Hemijska karakterizacija svih tečnih i čvrstih međuprodukata nastalih u toku procesa
7. Hemijska karakterizacija proizvoda: **koncentrata olova i srebra, feri-fosfata**
8. Hemijska karakterizacija taloga nastalog nakon rastvaranja u hlorovodoničnoj kiselini radi definisanja kojoj grupi otpada pripada (opasan ili neopasan otpad)
9. Izrada materijalnog bilansa predloženog tehnološkog procesa tretmana izluženog prženca jarosita u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata
10. Normativ sirovina i elektroenergije za definisani postupak prerade izluženog prženca jarosita

11. Предлог поступака за преčišћавање отпадних вода које настају у предложеном процесу прераде излуженог прџенца јаросита
12. Израда Finalnog извештаја

MEDUSOBNE OBAVEZE

Član 2.

Obaveze Izvršioca:

- Да предметна лабораториска испитивања изврши квалитетно у складу са планом датим у члану 1. овог Уговора
- Да испитивања заврши у уговореном року
- Да Инвеститору обезбеди увид у стање истраживања током реализације испитивања
- Да достави Finalni звештај о добијеним резултатима лабораториских испитивања
- Да чува као строгу пословну тајну све податке и информације до којих дође током реализације овог Анекса.

Obaveze Naručioca:

- Да поштује предвиђену динамiku исплате уговорене цене за реализацију посла.

ROK ZA REALIZACIJU TEHNOLOŠKIH ISPITIVANJA

Član 3.

Rok за реализацију технолошких лабораториских испитивања и израду пратећих Извештаја је 3 (три) месеци од дана потписивања Анекса.

CENA

Član 4.

Цена за реализацију лабораториских испитивања процеса растварања гвожђа из излуженог прџенца јаросита и даљег третмана добијеног раствора у циљу добијања концентрата олова и сребра и фери-фосфата по специфицираном обиму послова у члану 1. овог Анекса износи:

39.800,00 EUR (tridesetdevehtiljadaosamstotina eura) + PDV

Цена је iskazana у еврима (EUR), а обрачун вредности посла и плаћање вршиће се у динарима (RSD), по средњем курсу NBS за евро на дан фактурисања.

У цену није укључен PDV и исти ће бити посебно обрачунат приликом фактурисања у складу са законом о порезу на додату вредност.

NAČIN PLAĆANJA

Član 5.

За реализацију лабораториских испитивања процеса растварања гвожђа из излуженог прџенца јаросита и даљег третмана добијеног раствора у циљу добијања концентрата олова и сребра и фери-фосфата важи следећа динамика исплате:

- 20% од укупне цене из члана 4. овог Анекса - Наручилац ће платити у року од 7 (седам) дана од дана потписивања Анекса, према испостављеној профактури Извршиоца
- 60% од укупне цене из члана 4. овог Анекса - Наручилац ће платити у року од 15 (петнаест) дана шодно степу извршености посла, на основу испостављених месечних фактура Извршиоца
- преосталих 20% од укупне цене из члана 4. овог Анекса - Наручилац ће платити у року од 15 (петнаест) дана од дана достављања Finalnog извештаја Инвеститору, према испостављеној фактури Извршиоца

Član 6.



Ostale odredbe Osnovnog Ugovora nisu promenjene i ostaju na snazi i za ovaj Aneks.

PRELAZNE I ZAVRŠNE ODREDBE

Član 7.

Aneks stupa na snagu danom potpisivanja od strane ovlašćenih predstavnika ugovarača.

Ovaj Aneksa sastavljen je u 6 (šest) istovetnih primerka, od kojih svaka ugovorna strana zadržava po 3 (tri) za svoje potrebe.

ZA NARUČIOCA

D.O.O.

METAL
RECOVERY
BEOGRAD

Metal Recovery d.o.o Beograd

Direktor Samir Krak

02.09.2022.God

ZA IZVRŠIOCA



Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Direktor Dr Mile Bugarin, naučni savetnik

SASTAVNI DEO ANEKSA ČINI SLEDEĆI PRILOG:

- Ponuda Izvršioca broj 1498/22 od 12.08.2022. god.



Metal Recovery d.o.o. Beograd
ul.Knjeginje Zorke br. 2
11000 Beograd

Датум:
Date: 12.08.2022.

Наш знак:
Our sign: 1498/22

Ваш знак:
Your sign:

Predmet: Ponuda za izradu laboratorijskih ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata

Na osnovu Vašeg zahteva, Institut za Rudarstvo i Metalurgiju (IRM) Bor, dostavlja Ponudu za izradu laboratorijskih ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata.

Ponuda se sastoji u sledećem:

A. OBIM POSLOVA

A.1. Laboratorijska ispitivanja

Laboratorijska ispitivanja imaju za cilj definisanje optimalnih tehnoloških parametara postupka tretmana čvrstog ostatka - izluženog prženca jarosita u cilju selektivnog izdvajanja gvožđa i njegove valorizacije do proizvoda feri-fosfata uz istovremeno dobijanje koncentrata olova i srebra.

Na osnovu preliminarnih laboratorijskih ispitivanja i iskustva koje posedujemo u tretmanu sličnih sirovina predlaže se sledeći program rada:

1. Ispitivanje ključnih parametara procesa rastvaranja izluženog prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini (uticaj koncentracije HCl, vreme trajanja procesa, odnos Č:T) kako bi se utvrdio maksimalni stepen rastvaranja prisutnih metala (Fe, Pb i Ag)
2. Određivanje potrebne količine natrijum-hidroksida i definisanje optimalnih parametara procesa precipitacije gvožđa, olova i srebra iz hloridnog rastvora
3. Određivanje potrebne količine sumporne kiseline i uslova procesa prevodenja metala (Fe, Pb i Ag) iz precipitata u sulfate (gvožđe u rastvorni feri-sulfat, a olovo i srebro u talog olovo-sulfata i srebro-sulfata).
4. Definisanje parametara kvantitativnog taloženja feri-fosfata (taložno sredstvo, pH rastvora, temperatura i vreme trajanja procesa)
5. Određivanje potrebne količine reagenasa za dobijanje feri-fosfata
6. Hemijska karakterizacija svih tečnih i čvrstih međuprodukata nastalih u toku procesa
7. Hemijska karakterizacija proizvoda: **koncentrata olova i srebra, feri-fosfata**
8. Hemijska karakterizacija taloga nastalog nakon rastvaranja u hlorovodoničnoj kiselini radi definisanja kojoj grupi otpada pripada (opasan ili neopasan otpad)
9. Izrada materijalnog bilansa predloženog tehnološkog procesa tretmana izluženog prženca jarosita u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata



10. Normativ sirovina i elektroenergije za definisani postupak prerade izluženog prženca jarosita
11. Predlog postupaka za prečišćavanje otpadnih voda koje nastaju u predložеном процесу prerade izluženog prženca jarosita

A.2. Izrada izveštaja o dobijenim rezultatima ispitivanja definisanih u tački A.1.

B. MEDUSOBNE OBAVEZE

B.1. Obaveze IRM-a:

- Da predmetna ispitivanja izvrši kvalitetno;
- Da ispitivanja završi u ugovorenom roku;
- Da Investitoru obezbedi uvid u stanje istraživanja tokom realizacije ispitivanja.

B.2. Obaveze Investitora:

- Da poštuje predviđenu dinamiku isplate ugovorene cene za realizaciju posla.

C. ROK ZA REALIZACIJU TEHNOLOŠKIH ISPITIVANJA

Rok za realizaciju tehnoloških ispitivanja i izradu Izveštaja je 3 (tri) meseca.

D. CENA ZA REALIZACIJU TEHNOLOŠKIH ISPITIVANJA

Cena za realizaciju laboratorijskih ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata po specificiranom obimu poslova u Tački A iznosi:

39.800,00 EUR (tridesetdevethiljadaosamstotina eura) + PDV

Cena je iskazana u evrima (EUR), a plaćanje se vrši u RSD, shodno važećim propisima U datoj ceni nije uključen PDV i isti će se zaračunavati u okviru ispostavljenih faktura.

E. NAČIN PLAĆANJA

Za realizaciju laboratorijskih ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata važi sledeća dinamika isplate:

- 20% od ukupne cene izrade – avansna uplata u roku od 7 (sedam) dana od ispostavljanja avansnog računa
- 60% od ukupne cene izrade – shodno stepenu izvršenosti posla, na osnovu ispostavljenih mesečnih računa
- 20% od ukupne cene izrade –nakon predaje Izveštaja Investitoru u roku od 15 (petnaest) dana od ispostavljene fakture.



Direktor Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor

Dr. Mile Bugarin, naučni savetnik

SADRŽAJ

		Str.
	UVOD	1
1.	Ispitivanje ključnih parametara procesa rastvaranja izluženog prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini (uticaj koncentracije HCl, vreme procesa, odnos Č:T) kako bi se utvrdio maksimalni stepen rastvaranja prisutnih metala (Fe, Pb i Ag)	2
2.	Određivanje potrebne količine natrijum-hidroksida i definisanje optimalnih parametara procesa precipitacije gvožđa, olova i srebra iz hloridnog rastvora	5
2.1.	Hidroksidna precipitacija metala	5
3.	Određivanje potrebne količine sumporne kiseline i uslova procesa prevođenja metala (Fe, Pb i Ag) iz precipitata u sulfata (gvožđe u rastvorni feri-sulfat, a olovo i srebro u talog olovo-sulfata i srebro-sulfata)	5
4.	Definisanje parametara kvantitativnog taloženja feri-fosfata (taložno sredstvo, pH rastvora, temperatura i vreme trajanja procesa)	6
4.1.	Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka precipitacije Fe, rastvaranja precipitata u H ₂ SO ₄ , te prevođenjem feri-sulfata u feri-fosfat	6
4.2.	Ispitivanje mogućnosti direktnog prevođenja feri-hlorida u feri-sulfat i taloženja olovo-sulfata i srebro-sulfata iz feri-hlorida	7
4.3.	Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida pri različitim uslovima izvođenja eksperimenta	7
4.4.	Direktno taloženje FePO ₄ iz rastvora FeCl ₃ sa 1M Na ₃ PO ₄	8
4.5.	Direktno taloženje FePO ₄ iz rastvora FeCl ₃ sa 0,5M (NH ₄) ₃ PO ₄ pri različitim pH vrednostima	9
4.6.	Direktno taloženje FePO ₄ iz rastvora FeCl ₃ sa 0,5M (NH ₄) ₂ HPO ₄ pri različitim pH vrednostima	9
4.7.	Direktno taloženje FePO ₄ iz rastvora FeCl ₃ sa 0,5M NH ₄ H ₂ PO ₄ pri različitim pH vrednostima	10
4.8.	Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka precipitacije Fe, rastvaranja precipitata u H ₂ SO ₄ , te prevođenjem feri-sulfata u feri-fosfat	10
5.	Određivanje potrebne količine reagenasa za dobijanje feri-fosfata	13
6.	Hemijska karakterizacija svih tečnih i čvrstih međuprodukata nastalih u toku procesa	14
7.	Hemijska karakterizacija proizvoda: koncentrata olova i srebra i feri-fosfata	15
8.	Hemijska karakterizacija taloga nastalog nakon rastvaranja u HCl radi definisanja kojoj grupi otpada pripada	15



9.	Izrada materijalnog bilansa predloženog tehnološkog procesa tretmana izluženog prženca jarosita u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata	15
9.1.	Tehnološka šema procesa dobijanja $FePO_4 \cdot 2H_2O$ iz prženca Jarosita, koji je prethodno izlužen u vodi	15
9.2.	Opis tehnološkog postupka procesa dobijanja $FePO_4$ iz prženca Jarosita, koji je prethodno izlužen u vodi	17
9.3.	Materijalni bilans predloženog postupka	17
10.	Normativ sirovina i elektroenergije za definisani postupak prerade izluženog prženca jarosita	18
11.	Predlog postupaka za prečišćavanje otpadnih voda koje nastaju u predloženom procesu prerade izluženog prženca jarosita	18
	ZAKLJUČAK	19
	OPIS TEHNOLOŠKOG POSTUPKA DOBIJANJA FERI-SULFATA	20
	Dobijanje feri sulfata iz $Fe(OH)_3$	20
	Dobijanje feri sulfata iz $FeCl_3$	21
	Prilog I - Rezultati LP i TCLP testa čvrstog ostatka	27
	Prilog II - Rezultati karakterizacije otpadnih voda prema standardu za ispuštanje u recipijent	32

UVOD

U ovoj Studiji prikazana su eksperimentalna laboratorijska ispitivanja procesa rastvaranja gvožđa iz izluženog prženca jarosita i daljeg tretmana dobijenog rastvora u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata, koja su predmet Ugovora broj 1612/22 od 07.02.2022. god. zaključenog između Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor i Metal Recovery Beograd

Ispitivanja su urađena u cilju definisanja optimalnih tehnoloških parametara postupka tretmana čvrstog ostatka - izluženog prženca jarosita u cilju selektivnog izdvajanja gvožđa i njegove valorizacije do proizvoda feri-fosfata, uz istovremeno dobijanje koncentrata olova i srebra.

Na osnovu preliminarnih laboratorijskih ispitivanja i iskustva koje posedujemo u tretmanu sličnih sirovina definisan je sledeći program rada:

1. Ispitivanje ključnih parametara procesa rastvaranja izluženog prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini (uticaj koncentracije HCl, vreme procesa, odnos Č:T) kako bi se utvrdio maksimalni stepen rastvaranja prisutnih metala (Fe, Pb i Ag)
2. Određivanje potrebne količine natrijum-hidroksida i definisanje optimalnih parametara procesa precipitacije gvožđa, olova i srebra iz hloridnog rastvora
3. Određivanje potrebne količine sumporne kiseline i uslova procesa prevođenja metala (Fe, Pb i Ag) iz precipitata u sulfate (gvožđe u rastvorni feri-sulfat, a olovo i srebro u talog olovo-sulfata i srebro-sulfata).
4. Definisanje parametara kvantitativnog taloženja feri-fosfata (taložno sredstvo, pH rastvora, temperatura i vreme trajanja procesa)
5. Određivanje potrebne količine reagenasa za dobijanje feri-fosfata
6. Hemijska karakterizacija svih tečnih i čvrstih međuprodukata nastalih u toku procesa
7. Hemijska karakterizacija proizvoda: koncentrata olova i srebra, feri-fosfata
8. Hemijska karakterizacija taloga nastalog nakon rastvaranja u hlorovodoničnoj kiselini radi definisanja kojoj grupi otpada pripada (opasan ili neopasan otpad)
9. Izrada materijalnog bilansa predloženog tehnološkog procesa tretmana izluženog prženca jarosita u cilju dobijanja koncentrata olova i srebra i feri-fosfata
10. Normativ sirovina i elektroenergije za definisani postupak prerade izluženog prženca jarosita
11. Predlog postupaka za prečišćavanje otpadnih voda koje nastaju u predloženom procesu prerade izluženog prženca jarosita

1. Ispitivanje ključnih parametara procesa rastvaranja izluženog prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini (uticaj koncentracije HCl, vreme procesa, odnos Č:T) kako bi se utvrdio maksimalni stepen rastvaranja prisutnih metala (Fe, Pb i Ag)

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

- Fe : 49,39%;
- Pb : 12,07%;
- Ag : 138,8 ppm
- Cu : 0,087%
- Zn : 0,93

Laboratorijska istraživanja luženja čvrstog ostatka prženca jarosita (nakon luženja u vodi) u rastvoru sumporne kiseline koncentracije 10% i 65% H₂SO₄ i uz uvođenje oksidanasa (vazduha i ozona) su pokazala nizak stepen izluženja gvožđa. Rezultati su pokazali max. izluženje Fe 0,6 - 1%.

Iz tog razloga naredna ispitivanja luženja vršena su sa hlorovodoničnom kiselinom tehničkog kvaliteta primenom različitih uslova prikazanih u Tabeli 1.

Tabela 1-Prikaz rezultata luženja prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini, pri različitim odnosima Č:T, različitim temperaturama i pri različitim vremenima trajanja luženja

Br. Uzorka	Uslovi luženja				Izluženje (%), računato na osnovu analize čvrstog ostatka			Red.mase (%)
	Masa uzorka (g)	Vreme luženja (h)	Tem p. (°C)	Odnos faza	Ag	Pb	Fe	
1.	50	1	80	Č:T=1:2(50g uz.+100ml HCl tehn)	92.05	30.94	72.23	54.6
2.	50	1	50-60	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl tehn)	92.6	26.6	62.9	49.2
3.	50	1	80	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl tehn)	96.40		91.41	68.6
4.	50	2	80	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl tehn)	97.62		97.65	74.0
5.	50	2	sobna	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl tehn)	83.46	28.42	36.7	29.8

6.	50	2	50-60	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl tehn)	94.4	25.4	68.1	54.0
7.	50	3	sobna	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl tehn)	85.2	30.7	35.9	34.0
8.	50	4	sobna	Č:T=1:3(50g uz.+150ml HCl tehn)	86.3	30.6	48.6	38
9.	50	1	50-60	Č:T=1:4(50g uz.+ 200ml HCl tehn)	95.28	46.31	78.95	64.0
10.	50	2	50-60	Č:T=1:4(50g uz.+ 200ml HCl tehn)	96.61	48.69	82.96	68.4
11.	50	2	sobna	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl tehn)	90.4	64.7	48.84	50.8
12.	50	2	sobna	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl tehn)	89.51	54.45	57.7	49.6
13.	50	1	50-60	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl tehn)	96.3	47.2	77.0	65.2
14.	50	2	50-60	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl tehn)	98.1	51.3	85.1	69.2
15.	50	3	sobna	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl tehn)	88.8	51.8	59.3	49.4
16.	50	4	sobna	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl tehn)	91.3	51.1	64.2	54.0
17.	50	1	80	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl tehn)	Preko 99.92.	59.84	98.52	54.0

18.	50	2	80	Č:T=1:5(50g uz.+250ml HCl tehn)	Preko 99.94	72.54	98.73	54.0
19.	50	1h	50-60	Č:T=1:6(50g uz.+300ml HCl tehn)	98.01	69.41	89.51	
20.	50	2h	50-60	Č:T=1:6(50g uz.+300ml HCl tehn)	99.45	68.02	92.71	
21.	50	1h	50-60	Č:T=1:7(50g uz.+350ml HCltehn)	99.02	93.67	92.19	
22.	50	2h	50-60	Č:T=1:7(50g uz.+350ml HCltehn)	99.72	93.94	93.70	
23.	50	2	sobna	Č:T=1:10(50g uz.+ 500ml HCltehn)	93.8	98.1	69.2	69.8
24.	50	2	sobna	Č:T=1:10(50g uz.+ 500ml HCltehn)	91.35	96.0	64.8	62.2
25.	50	2	50-60	Č:T=1:10(50g uz.+ 500ml HCl1:1)	86.9	43.9	31.8	32.0
26.	50	2	sobna	Č:T=1:15(50g uz.+ 750ml HCltehn)	93.1	98.7	68.6	66.4
27.	50	2	sobna	Č:T=1:15(50g uz.+ 750ml HCltehn)	92.8	98.7	72.5	67.8
28.	50	2	sobna	Č:T=1:20(50g uz.+ 1000ml HCltehn)	93.7	98.8	79.1	73.8

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

Takođe, na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 1, može se zaključiti da je u eksperimentu broj 4 postignut još veći stepen izluženja Fe od 97,65%, ali s obzirom da je vreme trajanja luženja u ovom eksperimentu bilo 2h, pa je potrošnja energije znatno veća, za dalja eksperimentalna laboratorijska ispitivanja usvojeni su parametri luženja koji su prikazani u eksperimentu broj 3.

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

Takođe nerastvorni deo taloga (mase 160,2 g što predstavlja 32% od mase početnog uzorka) je hemijski analiziran i on predstavlja koncentrat olova. Hemijska analiza dobijenog taloga je:

Fe =47,41%; Pb=34,49%; Ag=8,1g/t.

2. Određivanje potrebne količine natrijum-hidroksida i definisanje optimalnih parametara procesa precipitacije gvožđa, olova i srebra iz hloridnog rastvora

2.1. Hidroksidna precipitacija metala

Hidroksidna precipitacija metala iz lužnog rastvora je vršena na različitim pH vrednostima prikazanim u Tabeli 2. Za eksperimente je korišćeno po 100ml lužnog rastvora, a kao neutralizaciono sredstvo je korišćen 2M NaOH. Nakon precipitacije izvršeno je filtriranje nastalog precipitata i isti je dat na hemijsku analizu. Procenat precipitiranih metala iz rastvora feri-hlorida u zavisnosti od pH vrednosti rastvora prikazan je u Tabeli 2.

Tabela 2- Procenat precipitiranih metala iz rastvora feri-hlorida

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

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 2 zaključuje se da se srebro i pri visokim pH–vrednostima (pH=10) samo delimično precipitira. Iz tabele 2 se može videti da gvožđe i olovo pri procesu precipitacije potpuno prelaze u hidroksidni talog dok srebro samo delimično (max 28,78%), a veći procenat srebra ostaje u rastvoru od precipitacije (71,22%). Za dalja istraživanja usvojeni su parametri precipitacije na pH=4.

3. Određivanje potrebne količine sumporne kiseline i uslova procesa prevođenja metala (Fe, Pb i Ag) iz precipitata u sulfate (gvožđe u rastvorni feri-sulfat, a olovo i srebro u talog olovo-sulfata i srebro-sulfata)

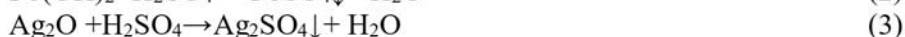
Potrebna količina sumporne kiseline za rastvaranje Fe iz precipitata i taloženje PbSO₄ i Ag₂SO₄ prikazana je u Tabeli 10.

4. Definisanje parametara kvantitativnog taloženja feri-fosfata (taložno sredstvo, pH rastvora, temperatura i vreme trajanja procesa)

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

4.1. Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka precipitacije Fe, rastvaranja precipitata u H₂SO₄, te prevođenjem feri-sulfata u feri-fosfat

Nastali hidroksidni talog iz 100ml lužnog rastvora tretiran je sa minimalnom količinom koncentrovane sumporne kiseline do potpunog rastvaranja precipitata gvožđa. Potrošnja 96% H₂SO₄ bila je 12ml. U reakciji sa sumpornom kiselinom precipitat gvožđe-hidroksida se rastvorio ,dok su olovo i srebro ostali nerastvoreni-u obliku olovo- i srebro-sulfata, prema sledećim reakcijama:



Nastali rastvor feri-sulfata je filtriran kako bi se iz njega izdvojio talog koji predstavlja mešavinu olovo- i srebro-sulfata. Izdvojeni talog se priključuje koncentratu olova, a rastvor feri-sulfata dalje tretira u cilju dobijanja feri-fosfata. Filtratu je podešavana pH vrednost sa 1M rastvorom NaOH i to na vrednosti pH=1,5, pH=2, pH=2,5 i pH=3, a zatim je dodata fosforna kiselina uvećana za 20% u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu. Pošto je pH rastvora dodatkom fosforne kiseline dostigla vrednost pH<1, ponovo je izvršena korekcija pH sa 1M NaOH do pH=1,5. Dobijeni talozi su sušeni u sušnici na 105 °C do konstantne mase. U Tabeli 3. prikazani su rezultati taloženja FePO₄ pri različitim uslovima.

Tabela 3. Sadržaj Fe u uzorcima FePO₄ koji su dobijeni pri različitim uslovima

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

Prema literaturnim podacima primenom ovog postupka dobija se FePO₄x2H₂O, dok se bezvodni FePO₄ dobija pri sušenju na temperaturi većoj od 180°C. Prema standardu dobijenog od Investitora (HG/T 4701-2021 China Chemistry Industry Standards), a koji se odnosi na potreban kvalitet feri-fosfata za proizvodnju litijumskih baterija, sadržaj gvožđa u proizvodu FePO₄ x2H₂O treba da bude od 28,5-30,0%.

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 3 može se videti da je u eksperimentu 2 dobijen proizvod zadovoljavajućeg kvaliteta koji sadrži 29,02% Fe.

Ovaj eksperiment je ponovljen i dobijeni feri fosfat je dat na hemijsku analizu kako bi bio testiran prema standardu. U Tabeli 4. dat je uporedni sadržaj primesa u dobijenom feri-fosfatu u odnosu na potreban kvalitet predviđen standardom HG/T 4701-2021 China Chemistry Industry Standards.

Tabela 4 Hemijska analiza dobijenog feri-fosfata u odnosu na kvalitet zahtevan standardom

Element, %	FePO ₄ x2H ₂ O	standard HG/T 4701-2021 za FePO ₄ x2H ₂ O
Fe	28,94	28,5-30,0
Cu	0,0047	0,005
Pb	0,025	0,01
Na	2,85	0,01
Zn	0,014	0,005
P	14,25	16,2-17,2
S	3,84	-

Iz Tabele 4 može se videti da sadržaji Fe i Cu odgovaraju standardu, sadržaj P je niži od standarda, dok su sadržaji Pb, Na i Zn povećani. Pošto traženi kvalitet nije bio zadovoljavajući vršena su dalja laboratorijska eksperimentalna istraživanja u cilju postizanja traženog kvaliteta FePO₄x2H₂O.

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

Sa rastvorom od hloridnog luženja urađeni su eksperimenti direktnog taloženja PbSO₄ i Ag₂SO₄ dodavanjem koncentrovane 96% H₂SO₄. Izvršena su dva eksperimenta i to:

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

U oba slučaja olovo je istaloženo 50% od ukupne količine prisutne u rastvoru, dok se srebro nije uopšte istaložilo. Iz tog razloga odustalo se od daljih eksperimenata dobijanja FePO₄ x2H₂O uz prethodno direktno taloženje olova i srebra iz rastvora feri-hlorida sa sumpornom kiselinom.

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

U ovim eksperimentima u lužni rastvor FeCl₃ dodavan je najpre 1M NaOH. Nastali hidroksidni talog iz 100ml lužnog rastvora tretiran je sa minimalnom količinom koncentrovane sumporne kiseline do potpunog rastvaranja precipitata gvožđa . Nastali rastvor Fe₂(SO₄)₃, zajedno sa ispirnim vodama, tretiran je na različite načine. Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 5.

Tabela 5 Uslovi izvođenja eksperimenata i dobijeni rezultati taloženja feri-fosfata pri različitim uslovima

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

Analizom dobijenog FePO₄x2H₂O iz uvećanog uzorka u eksperimentu broj 7 utvrđen je sledeći kvalitet: Fe=28,94%, Pb=0,025%, Na=2,85%, Cu=0,0047%, Zn=0,014%, P=14,25%, S=3,84%.

Može se videti da sadržaj Fe i Cu odgovaraju standardu (po standardu Fe=28,5-30,0%, Cu=0,005%), sadržaj P je niži od standarda (po standardu P=16,2-17,2%), dok su sadržaji Pb, Na, S i Zn povećani (po standardu Pb=0,01%, Na=0,01%, Zn=0,005%).

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

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4 vidi se da su u proizvodu FePO₄x2H₂O povećani sadržaji Pb, Na, Zn, S a niži sadržaji P pa su zato radjena dodatna eksperimentalna istraživanja. Napravljen je 1M rastvor Na₃PO₄ koji je direktno dodavan u hloridni rastvor. U 100mL hloridnog rastvora dodato je 180mL 1M Na₃PO₄ do pH=1. Dobijeni talog je isfiltriran i opran vrućom vodom radi uklanjanja prisutnog olovo hlorida iz taloga FePO₄. Rezultati hemijske analize prikazani su u Tabeli 6. Direktno taloženje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida sa natrijum-fosfatom dato je jednačinom:



Tabela 6 Uslovi izvođenja eksperimenta i dobijeni rezultati

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

Iz Tabele 6 može se videti da sadržaji Cu i Zn odgovaraju standardu, sadržaj Fe je niži od standarda, dok su sadržaji Pb, Na i P povećani.

4.5. Direktno taloženje FePO₄ iz rastvora FeCl₃ sa 0,5M (NH₄)₃PO₄ pri različitim pH vrednostima

Kako je u prethodnim eksperimentima u proizvodima FePO₄ x2H₂O bio povišen sadržaj Na, odlučeno je da se za dobijanje FePO₄ umesto Na₃PO₄ koristi 0,5M (NH₄)₃PO₄. Direktno taloženje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida sa amonijum-fosfatom dato je jednačinom:



Tabela 7. Uslovi izvođenja eksperimenta i dobijeni rezultati

Broj uzorka	Lužni rastvor, ml	Dodavanje 0,5M (NH ₄) ₃ PO ₄ za korekciju pH vrednosti	Fe (%)	P (%)	Pb (%)	Na (%)
1.	100	pH=2	31,42	13,12	0,36	0,0095
2.	100	pH=3,36	24,63	11,95	0,65	0,005
Standard HG/T 4701-2021			28,5-30,0	16,2-17,2	0,01	0,01

Iz Tabele 7 može se videti da sadržaji ispitivanih elemenata Fe, P, Pb ne odgovaraju standardu, dok je sadržaj Na u skladu sa standardom.

4.6. Direktno taloženje FePO₄ iz rastvora FeCl₃ sa 0,5M (NH₄)₂HPO₄ pri različitim pH vrednostima

Kako u prethodnim eksperimentima u proizvodima FePO₄ nije postignut odgovarajući sadržaj Fe i P, odlučeno je da se za taloženje FePO₄ iz hloridnog rastvora umesto 0,5M (NH₄)₃PO₄ koristi 0,5M (NH₄)₂HPO₄.

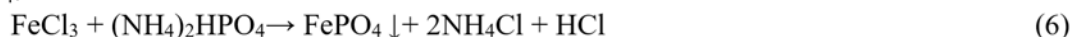


Tabela 8 Uslovi izvođenja eksperimenta i dobijeni rezultati

Broj uzorka	Lužni rastvor, ml	Dodavanje 0,5M (NH ₄) ₂ HPO ₄ za korekciju pH vrednosti	Fe (%)	P (%)	Pb (%)	Na (%)
1.	100	pH=2	23,73	16,57	0,62	0,005
2.	100	pH=3	22,81	16,64	0,61	0,005
Standard HG/T 4701-2021			28,5-30,0	16,2-17,2	0,01	0,01

Iz Tabele 8 može se videti da sadržaji P i Na odgovaraju standardu, dok sadržaji Fe i Pb nisu u skladu sa standardom.

4.7. Direktno taloženje FePO₄ iz rastvora FeCl₃ sa 0,5M NH₄H₂PO₄ pri različitim pH vrednostima

Kako u prethodnim eksperimentima u proizvodima FePO₄ nije bio odgovarajući sadržaj Fe odlučeno je da se za taloženje FePO₄ iz hloridnog rastvora umesto 0,5M (NH₄)₂HPO₄ koristi 0,5M NH₄H₂PO₄, prema sledećoj reakciji:

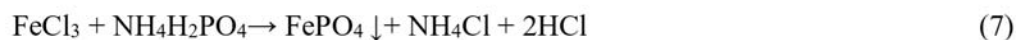


Tabela 9 Uslovi izvođenja eksperimenta i dobijeni rezultati

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

Iz Tabele 9 može se videti da je jedino sadržaj Na u skladu sa standardom.

Analizom rezultata prikazanih u tabelama 7, 8 i 9 zaključeno je da se primenom amonijum fosfata i kiselih soli amonijum-fosfata pri povećanju pH vrednosti dobija sve manji sadržaj Fe u proizvodu i nezadovoljavajući sadržaj P.

4.8. Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka precipitacije Fe, rastvaranja precipitata u H₂SO₄, te prevođenjem feri-sulfata u feri-fosfat

U cilju dobijanja feri-fosfata zahtevanih karakteristika, u skladu sa standardom HG/T 4701-2021 predviđenim za proizvodnju litijumskih baterija, urađen je veliki broj eksperimentalnih ispitivanja primene različitih taložnih reagenasa. U svakom eksperimentu analiziran je sadržaj primesa Fe, P i Pb u dobijenom proizvodu FePO₄ x 2H₂O.

U Tabeli 10 prikazani su uslovi pri kojima je vršeno taloženje FePO₄ x2H₂O i sadržaj ključnih elemenata-Fe, P, Pb u proizvodu.

Табела 10. Prikaz dobijenog kvaliteta $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pri različitim uslovima taloženja

Broj uzorka	Lužni Rastvor FeCl_3 (mL)/ FePO_4 (g)	Dodavanje 25%N H_4OH za korekciju pH vrednosti	Dodavanje H_2SO_4	Dodavanje 0,5M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Dodavanje 0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Dodavanje 0,5M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	NH_4OH	Dodavanje H_3PO_4 za korekciju pH vrednosti	Dodavanje NH_4OH za korekciju pH vrednosti	Dodavanje 1m NaOH	Fe (%)	P (%)	Pb (%)
1.	100	pH=2						12 ml do pH=0,6	pH=1.5		26,5	14,35	0,26
2.	100	pH=3						12mL do pH=1,5			29,99	14,26	0,17
1.1.	Prekristalizacija, 10g							23mL	19mL do pH=2		24,29	20,22	0,23
1.2	Prekristalizacija, 10g		1ml (za taloženje PbSO_4 i Ag_2SO_4)					23mL	25mL do pH=2		24,85	20,88	0,015
3.	100ml (Nakon dodavanja NH_4OH i H_3PO_4 , V=300 ml)	pH=3						52mL					
3.1	150mL od rastvora 3								pH=1,2		20,45	16,45	0,57
3.2.	150mL od rastvora 3		1 ml						pH=1,2		25,97	19,4	0,22
4.	50mL	pH=3	1ml					26ml	pH=0,8		22,16	17,47	1,14
5.	50mL	pH=4	1ml					20ml	pH=3		23,73	18,95	0,63
5.1	Prekristalizacija 6,7 g	pH=3	1 ml					15ml	pH=3,1		25,3	19,15	0,079
6.	50mL	pH=7	1mL					35ml	pH=3		25,04	19,05	0,65
7.	50mL	pH=4						15mL	pH=3,2		24,91	19,10	0,62
8.	50mL	pH=4	1ml					15mL	pH=3,4		23,00	18,94	0,61
9.	50mL							15mL	pH=3,2		23,17	19,19	0,61
9.1.	Prekristalizacija 7,6 g	pH=1,2	1ml					15ml	pH=3,2		24,01	18,03	0,1
10.	50mL							12mL	pH=4,1		20,57	18,15	0,58
10.1	Prekristalizacija 13,4 g		1mL					16mL	pH=4,2		18,33	18,71	0,097
11.	50ml							12ml	pH=7		20,34	17,58	0,62
12.	50ml							12ml	pH=2,2		20,51	18,06	0,60
13.	50mL							10ml	pH=7		19,76	15,17	0,55

13.1	Prekristalizacija 14,8g		1ml				23ml	pH=7		20,37	13,49	0,29
14.	50ml						12ml	pH=1,2		21,05	16,5	0,56
15.	50ml						12ml		pH=1,2	23,31	16,53	0,73
16.	50ml	pH=4					30ml	pH=1,5		19,64	18,50	0,56
17.	50ml	pH=4.	10ml				5 ml	pH=1,5		24,79	14,84	0,033
18.	50ml	pH=4	8ml			pH=2	4ml	pH=1,5		24,51	14,28	0,027
19.	50ml	pH=4	8 ml				7ml	pH=1,5		23,51	19,29	0,022
20.	50ml	pH=4	8ml				7ml	pH=1		26,14	19,25	0,045
21.	50ml	pH=4	8ml				7ml	pH=1,2		27,36	19,31	0,036
22.	50ml	pH=4	8ml			pH=2	5ml	pH=1,5		25,42	17,58	0,013
23.	50ml	pH=4	8ml			pH=1,5				31,37	15,62	0,014
24.	50ml	pH=4	6ml			pH=2				30,12	12,4	0,01
25.	50mL	pH=4	6ml			pH=3,6				31,91	15,46	0,02
26.	50mL	pH=4	6ml		pH=2					27,03	17,42	0,016
27.	600ml	pH=4	72ml			pH=2	65ml	pH=2		26,76	19,92	0,014
28.	50ml	pH=4	8ml			pH=2	5ml	pH=2,5		27,6	19,53	0,0091
29.	50mL	pH=4	8ml			pH=2	4ml	pH=2,5		28,04	16,68	0,011
30.	50mL	pH=4	8ml			pH=2	5ml	pH=3		23,75	16,74	0,0077
31.	50 mL	pH=4	6mL			pH=2	4ml	pH=2		25,78	15,15	0,014
32.	50mL	pH=4	6mL			pH=2	4mL	pH=3		24,74	15,53	0,01
33.	300mL	pH=4	36mL			pH=2	24ml	pH=2,5		28,48	17,3	0,02

Naknadnom prekristalizacijom dobijenog feri-fosfata iz rastvora HCl ili H₃PO₄, dobija se feri-fosfat sa manjim sadržajem nečistoća, što se vidi iz Tabele 10:

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

Uzorak 33 dat je na kompletnu hemijsku analizu prema standardu i rezultati su prikazani u Tabeli 11.

Tabela 11. Prikaz postignutog kvaliteta u odnosu na standard za $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Element, %	Dobijen kvalitet $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Standard HG/T 4071-2021 za $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fe	28,48	28,5-30,0
P, %	17,3	16,2-17,2
Mg, %	0,0045	0,005
Na	<0,01	0,01
K	<0,001	0,01
Cu	0,0048	0,005
Zn	0,0165	0,005
Mn	<0,0001	0,02
Al	0,22	0,03
Ti	-	0,15
Co	<0,0001	0,005
Pb	0,02	0,01
Cr	0,00183	0,005
S	5,04	-

Iz Tabele 11 se može videti da je postignut kvalitet $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji je dosta blizak standardu HG/T 4071-2021 namenjenog za proizvodnju litijumskih baterija. Naknadnom prekrizacijom dobijenog feri-fosfata iz rastvora HCl ili H_3PO_4 , verovatno bi se mogao dobiti bolji kvalitet proizvoda.

5. Određivanje potrebne količine reagenasa za dobijanje feri-fosfata

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

6. Хемијска карактеризација свих течних и чврстих међупродуката насталих у току процеса

У току процеса прераде прџенца Јаросита који је претходно лужен у води, а у циљу добијања фери-фосфата настају следећи течни и чврсти међупродукти:

1. Раствор након хлоридног лужења који је имао следећи хемијски састав:
Fe=57 g/l; Pb=1,7 g/l; Ag=23 mg/l;
2. Чврсти остатак од хлоридног лужења који је имао следећи хемијски састав:
Fe=47,41%; Pb=34,49%; Ag=8,1 mg/kg
3. Отпадни гасови у количини од 5,65 g HCl/kg произведеног фери-фосфата
4. Fe(OH)₃, који након неутрализације није сушен већ је влажан третран у циљу добијања раствора фери-сулфата
5. Филтрат од Fe(OH)₃ који иде на даљи третман-Отпадна вода I имала је следећи хемијски састав: Fe=0,95 mg/l; Pb=56 mg/l; Ag=4,2 mg/l.
6. Раствор фери-сулфата је имао следећи хемијски састав:
Fe=50,9 g/l; Pb=20,4 mg/l; Ag=0,88 mg/l
7. Талог од растваранја фери-хидроксида у сumpornoј киселини имао је следећи хемијски састав:
Fe=0,67%; Pb=66,33%; Ag=0,12%
8. Отпадна вода II имала је следећи хемијски састав:
Fe=24,2 mg/l; Pb=0,36 mg/l; Ag<0,005 mg/l
9. Отпадна вода I након неутрализације на pH=9
10. Талог од неутрализације отпадне воде I
Fe=1,4%; Pb=81,69%; Ag=1,94%
11. Отпадна вода II након неутрализације на pH=9
12. Талог од неутрализације отпадне воде II
Fe=52,08%; Pb=0,7%; Ag<0,005

За течне међупродукте наведене под бројевима 9 и 11 резултати су приказани у Прилогу 2. Пошто је количина талог од неутрализација вода I и II до pH=9 била недovolјна за хемијску анализу састав истих је обрачунат на основу разлике садржаја присутних метала у водима неутралисаним на pH=9 и водима пре неутрализације. С обзиром да отпадне воде I и II након неутрализације на pH=9 садрже високе концентрације NH₄OH исте је потребно прикључити амониачним водима које настају апсорпцијом гасова од прџенја јаросита.

Отпадне гасове наведене под тачком 3 је потребно апсорбовати у скруберу који је напуњен са 10% NaOH. Потрошња NaOH за апсорпцију HCl увећана за 60% приказана је у нормативу сировина и електроенергије.

7. Хемијска карактеризација производа: концентрата олова и сребра и фери-фосфата

1. Чврсти остатак од хлоридног лужења, који представља концентрат олова имао је следећи хемијски састав: Pb=34,49%; Fe=47,41%; Ag=8,1 mg/kg.
2. Феро-фосфат-производ ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) имао је следећи хемијски састав (Табела 11): Fe=28,48%; P=17,3%; Pb=0,020%; Mg=0,0045%; Na<0,01%; K<0,001% Cu=0,0048%; Zn=0,0165%; Mn<0,0001%; Al=0,22%, Ti=; Co<0,0001%; Cr=0,00183%; S=5,04%.

Фери-фосфат, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, је светло-жути аморфни прах нерастворан у води, а растворан у киселинама. Добива се деловањем натријум-фосфата на раствор феро хлорида. Употребљава се у фармацеутској индустрији, у производњи вештачког ђубрива, а у новије време и за производњу литијумских батерија.

8. Хемијска карактеризација талога насталог након растваранја у HCl ради дефинисања којој групи отпада припада

Узорак у тесту лузљивости показује повећану концентрацију јона антимона, арсена, бакра, кадмијума у односу на границе за одлагање отпада на депоњу за неопасан отпад, а концентрације јона олова и хлорида су у тесту лузљивости изнад граница за одлагање на депоњу за опасан отпад. С обзиром да је и у тесту токсичности повећана концентрација јона олова испитивани отпад није могуће одложити без претходног третмана. Предлаже се да се талог добијен након лужења користи као концентрат олова, с обзиром да садржи 34,5% Pb.

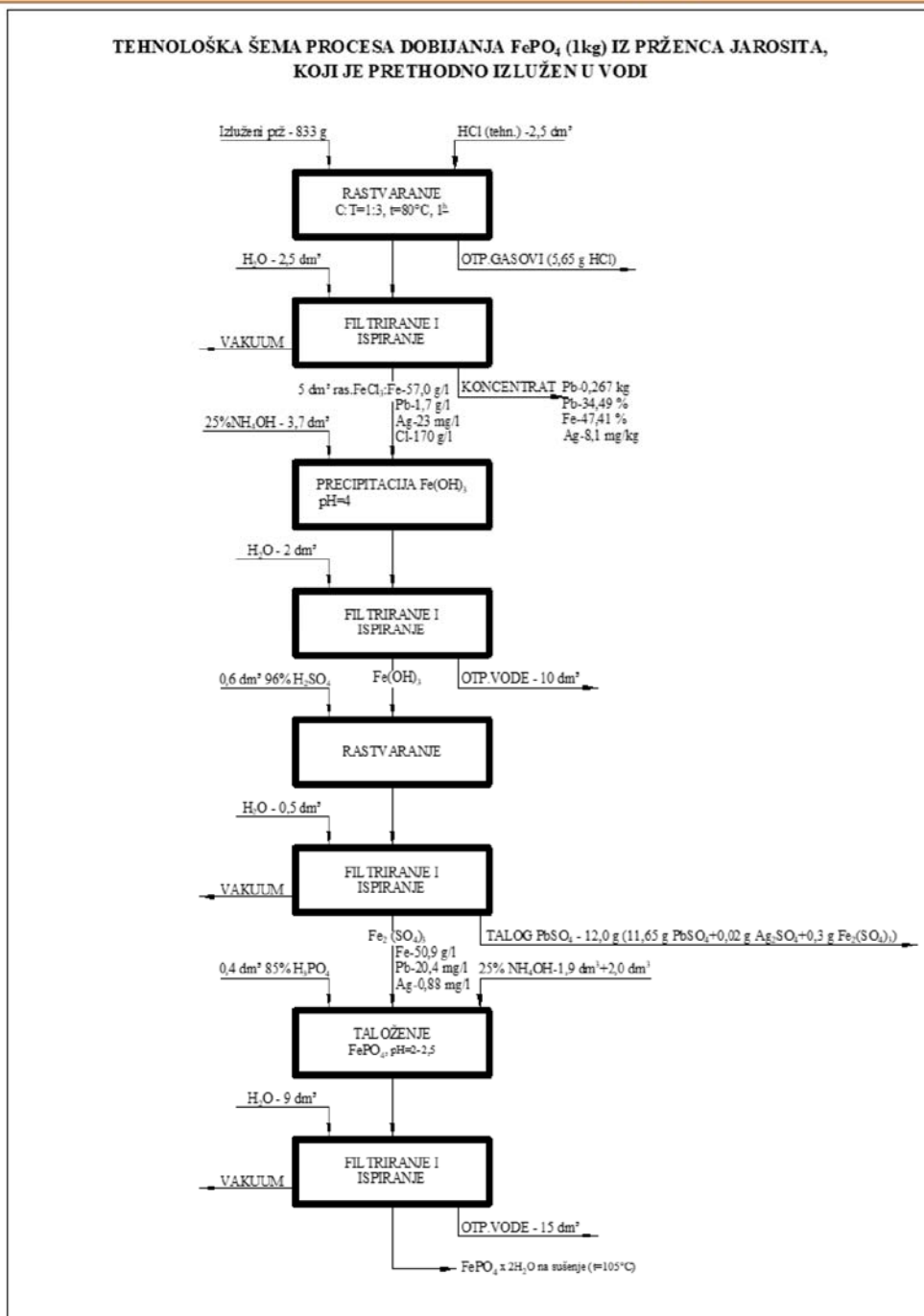
У прилогу 1. Приказани су резултати LP и TCLP теста.

9. Израда материјалног биланса предложеног технолошког процеса третмана излуженог прџенца јаросита у циљу добијања концентрата олова и сребра и феро-фосфата

Материјални биланс за добијање 1 kg производа $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ је приказан у табели 12.

9.1. Технолошка шема процеса добијања $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из прџенца Јаросита, који је претходно излужен у води

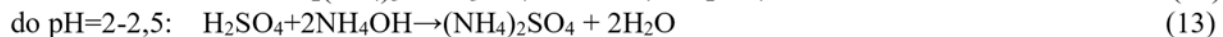
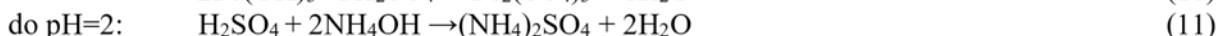
Технолошка шема процеса добијања $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из прџенца Јаросита, који је претходно излужен у води приказана је на Сlici 1.



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

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

Polazni uzorak Jarosita koji je prethodno lužen u vodi, luži se u HCl tehn. kvaliteta pri definisanim uslovima ($\dot{C}:T=1:3$, $T=80^\circ\text{C}$, vreme 1h). Nakon filtriranja i ispiranja dobija se rastvor FeCl_3 , i lužni ostatak, koji predstavlja koncentrat olova. Iz rastvora FeCl_3 vrši se precipitacija $\text{Fe}(\text{OH})_3$, na $\text{pH}=4$ sa 25% NH_4OH . Dobijeni talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se filtrira i ispira vodom, pri čemu nastaje filtrat koji predstavlja otpadnu vodu I. Precipitat $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se rastvara u 96% H_2SO_4 . Rastvor feri-sulfata koji se dobija nakon rastvaranja feri-hidroksida u sumpornoj kiselini se filtrira i ispira. Talog koji se dobija pri rastvaranju precipitata Fe u sumpornoj kiselini je mešavina olovo-sulfata i srebro-sulfata i on se priključuje koncentratu olova. Pošto rastvor feri-sulfata sadrži i slobodnu sumpornu kiselinu ($\text{pH}=0,4$), neutralizacija viška sumporne kiseline do $\text{pH}=2$, vrši se sa 25% NH_4OH . Nakon toga Fe se prevodi u feri-fosfat sa 85% fosforom kiselinom. Kako je feri-fosfat rastvoran u kiselinama da bi ga istaložili dodaje se 25% NH_4OH do $\text{pH}=2-2,5$. Dobijeni talog feri-fosfata se filtrira i ispira vodom, a zatim suši na 105°C . Ovim postupkom se dobioja amorfnu $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, prema sledećim jednačinama:



9.3. Materijalni bilans predloženog postupka

U Tabeli 12 prikazan je materijalni bilans za Fe, Pb i Ag po predloženom postupku za dobijanje $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 12 Materijalni bilans za Fe, Pb i Ag u procesu dobijanja 1 kg $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

10. Normativ sirovina i elektroenergije za definisani postupak prerade izluženog prženca jarosita

U Tabeli 13 dat je normativ sirovina i elektroenergije potrebnih za dobijanje $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 13 Normativ sirovina i elektroenergije proizvod $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

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

11. Predlog postupaka za prečišćavanje otpadnih voda koje nastaju u predloženom procesu prerade izluženog prženca Jarosita

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

1. Otpadna voda I – predstavlja otpadnu vodu nakon precipitacije i filtriranja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u količini od $10 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Ova otpadna voda je tretirana 1M NaOH do pH=9 i data na hemijsku karakterizaciju. Masa taloga dobijenog nakon neutralizacije vode iznosila je 2,2 g/kg $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. i on se može priključiti koncentratu Pb.
2. Otpadna voda II – predstavlja otpadnu vodu nakon filtriranja dobijenog gotovog proizvoda feri-fosfata u količini od $15 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Ova otpadna voda je tretirana 1M NaOH do pH=9 i data na hemijsku karakterizaciju. Masa taloga dobijenog nakon neutralizacije vode iznosila je 3,5 g/kg $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. i on se može priključiti koncentratu Pb.

U prilogu 2. Prikazani su rezultati karakterizacije otpadnih voda prema standardu za ispuštanje u recipijent.

ZAKLJUČAK

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

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

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

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

DOPUNSKA ISPITIVANJA PO ZAHTEVU INVESTITORA

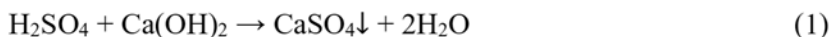
OPIS TEHNOLOŠKOG POSTUPKA DOBIJANJA FERI-SULFATA

S obzirom da definisanje tehnologije dobijanja feri-sulfata iz prženca jarosita prethodno luženog u vodi nije bio predmet ovog ugovora, urađena su preliminarna ispitivanja dobijanja feri sulfata iz rastvora feri-hidroksida i feri-hlorida. U nastavku ovog poglavlja dat je pregled ispitivanja I dobijenih rezultata koji ukazuju na mogućnos dobijanja feri-sulfata iz rastvota feri-hlorida, ali su potrebna detaljnija istraživanja radi definisanja svih ključnih parametara.

Feri-sulfat je kristalna so, u obliku žutog, svetlozelenog ili belog kristalnog praha. U hladnoj vodi je slabo rastvoran, dok se u vrućoj vodi raspada. Specifična težina feri-sulfata je 3,097. Pri zagrevanju se raspada. U obliku kristalohidrata se javlja sa devet i sa pet molekula vode. Dobija se delovanjem sumporne kiseline na feri-hidroksid. Upotrebljava se kao bojeni pigment u medicini, kao reagens u analitičkoj hemiji, kao dezinfekciono sredstvo, u industriji tekstila, kao i za dobijanje drugih jedinjenja gvožđa.

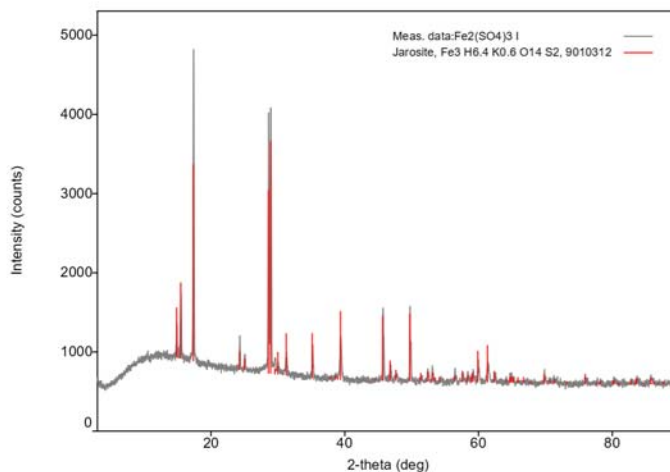
I – Dobijanje feri sulfata iz Fe(OH)₃

Polazni uzorak od 50g Jarosita koji je prethodno lužen u vodi, lužen je u 150 ml HCl, tehn. kvaliteta, pri definisanim uslovima (Č:T=1:3, T=80 0C, vreme 1h). Nakon filtriranja i ispiranja dobijeno je 300 ml rastvora FeCl₃. Dobijeni lužni ostatak, koji predstavlja koncentrat olova bio je mase 16g (32% od ulaza). Iz 300 ml rastvora vršena je precipitacija Fe(OH)₃, na pH=4 sa 222 ml 25%NH₄OH. Dobijeni talog Fe(OH)₃, nakon filtriranja i ispiranja vodom je rastvoren u 36 ml 96% H₂SO₄. Rastvor feri-sulfata dobijen nakon rastvaranja feri-hidroksida u sumpornoj kiseline je isfiltriran, jer je sadržao i mešavinu taloga olovo-sulfata i srebro-sulfata (0,72g). Pošto je dobijeni rastvor feri-sulfata bio kiseo (pH=0,4), uparavanjem takvog rastvora dobijena je gusta sirupasta masa, ali nije došlo do kristalizacije Fe₂(SO₄)₃. Iz tog razloga vršena je neutralizacija viška slobodne sumporne kiseline sa 100 ml 10% krečnog mleka do pH=2. Pri neutralizaciji viška sumporne kiseline nastao je gips, prema sledećoj reakciji:



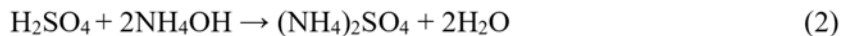
Nastali gips je odfiltriran, a rastvor je dalje vrlo malo uparavan, jer je došlo do kristalizacije. Kristali su isfiltrirani, oprani malom količinom vode i osušeni na 105⁰C. Osušeni kristali su dati na XRD analizu.

Difraktogram uzorka Fe₂(SO₄)₃ prikazan je na Slici 1. U ovom uzorku je identifikovan jarosit (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) kao jedina kristalna faza.



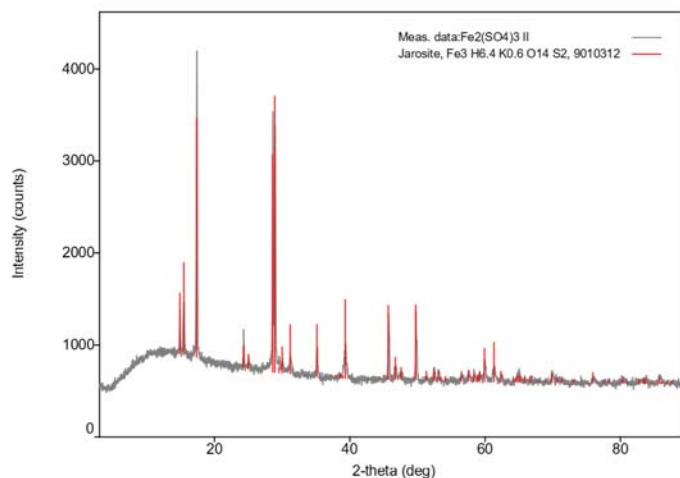
Slika 1. Difraktogram uzorka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ I

Takođe, neutralizacija viška sumporne kiseline u uzorku koji je dobijen na identičan način kao i prethodni, neutralizacija je vršena sa 25% amonijum – hidroksidom do pH 2, prema sledećoj reakciji;



Tom prilikom nije iskristalisao talog amonijum sulfata, već je neutralisani rastvor vrlo malo uparavan jer je došlo do izdvajanja taloga. Talog je isfiltriran i opran malom količinom vode i osušen na 105°C . Osušeni kristali su dati na XRD analizu.

Difraktogram uzorka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ II prikazan je na Slici 2. U ovom uzorku je identifikovan jarosit ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) kao jedina kristalna faza.



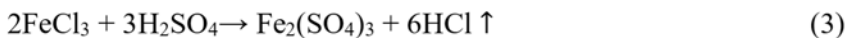
Slika 2. Difraktogram uzorka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ II

Zaključeno je da se ovim postupcima ne može dobiti feri-sulfat.

Na osnovu XRD analiza taloga dobijenih iz $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zaključeno je da pri uvođenju drugih katjona u rastvor (Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+), ne nastaje jedinjenje $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ već je isti uklpoljen u kompleksno jedinjenje-jarosit.

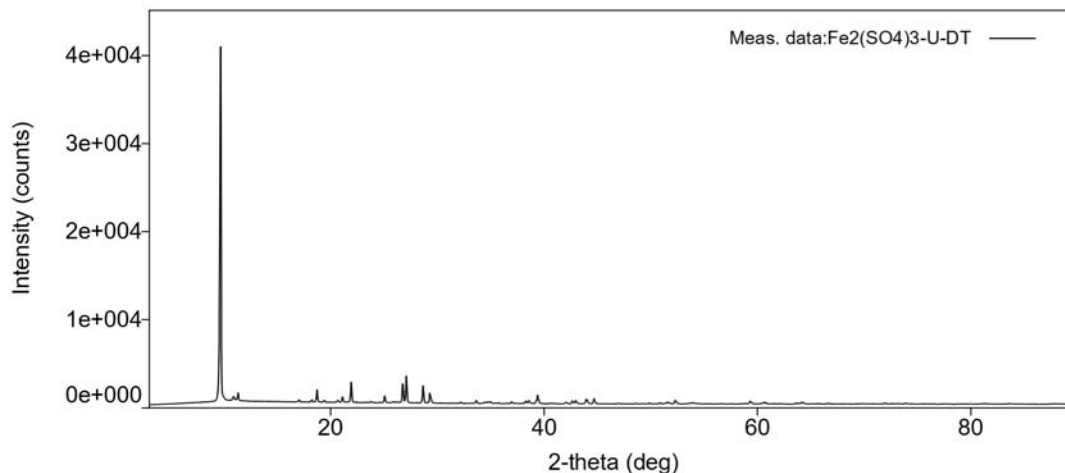
II – Dobijanje feri sulfata iz FeCl_3

Uzorak feri-hlorida je pripremljen na identičan način kako je opisano u tački I. Kako se u rastvor feri-hlorida ne bi uneli drugi katjoni vršeno je direktno prevođenje feri-hlorida, sa stehiometrijski potrebnom količinom sumporne kiseline, u feri-sulfat, prema sledećoj reakciji:

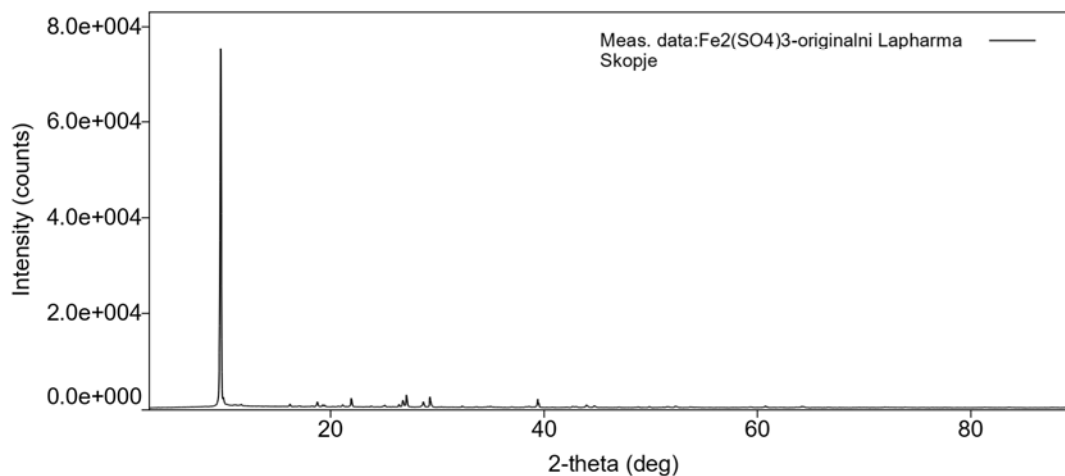


Uparavanjem i kristalizacijom dobijeni su kristali koji su dati na XRD i hemijsku analizu.

Difraktogram uzorka „ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -U-DT“ prikazan je na Slici 3, a difraktogram uzorka „ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Originalni Laphoma Skopje“ prikazan je na Slici 4. Intenziteti i uglovi na kojima se javljaju pikovi na oba difraktograma se u velikoj meri poklapaju, pa se prema tome zaključuje da je u oba uzorka prisutna ista kristalna faza.



Slika 3. Difraktogram uzorka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-U-DT}$



Slika 4. Difraktogram uzorka komercijalnog proizvoda $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Originalni Laphoma Skopje

U sledećoj tabeli prikazan je hemijski sastav dobijenog feri sulfata.

Tabela 1 Hemijski sastav dobijenog feri sulfata

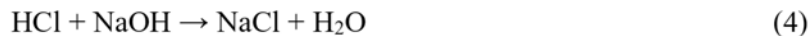
Element	Fe	S	Zn	Al	Cu	Pb	Ag
%	15,96	14,9	0,32	0,17	330 ppm	316 ppm	21 ppm

Prema stehiometriji, sadržaj gvožđa u feri-sulfatu treba da bude 19,88%, a sumpora 17,08%. Niži sadržaji gvožđa i sumpora u proizvodu može se objasniti činjenicom da su kristali bili kiseli i nedovoljno suvi. Treba napomenuti da se prilikom sušenja feri sulfat raspada na FeO i SO₃, tako da se sušenje istih treba vršiti u vakuumskoj sušnici na niskoj temperaturi. Na Slici 5 prikazan je izgled dobijenog feri-sulfata.



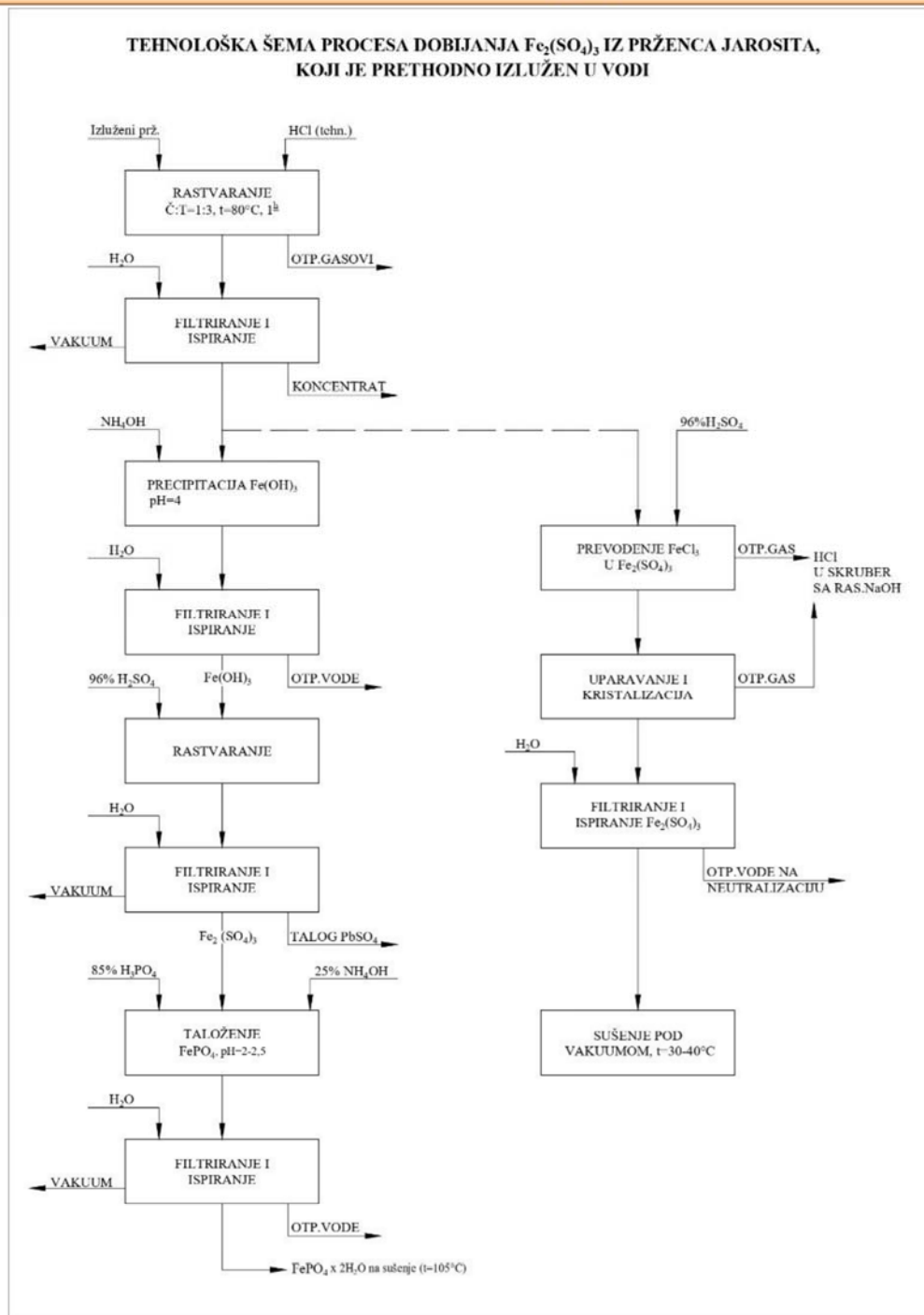
Slika 5. Feri-sulfat

Da ne bi imali otpadne gasove u kojima je velika količina HCl gasa, pre prevođenja feri-hlorida u feri-sulfat izvršena je neutralizacija slobodne HCl primenom rastvora NaOH, prema sledećoj reakciji:



Nastali NaCl se ugrađuje u kristale feri-sulfata i ne dobija se zadovoljavajući kvalitet feri-sulfata.

Na osnovu eksperimentalnog laboratorijskog istraživanja predlaže se tehnološka šema proizvodnje Fe₂(SO₄)₃ koja je prikazana na slici 6.



Slika 6. Tehnološka šema procesa dobijanja $Fe_2(SO_4)_3$ iz prženca jarosita koji je prethodno lužen u vodi

ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršenih preliminarних eksperimentalnih ispitivanja i dobijenih rezultata, predložen je tehnološki postupak za dobijanje feri-sulfata koji obuhvata sledeće faze procesa:

- 1- Luženje u HCl - Ć:T=1:3, T=80 °C, vreme 1h, pri čemu se dobija rastvor FeCl₃
- 2- Prevođenje rastvora FeCl₃ u rastvor Fe₂(SO₄)₃
- 3- Uparavanje rastvora Fe₂(SO₄)₃,uz istovremeno uklanjanje slobodne HCl
- 4- Kristalizacija Fe₂(SO₄)₃ x 9H₂O
- 5- Filtriranje i ispiranje kristala Fe₂(SO₄)₃ x 9H₂O
- 6- Sušenje kristala Fe₂(SO₄)₃ x 9H₂O na niskoj temperaturi u vakuumu

Напомена:

Treba napomenuti da faze procesa 2-6 nisu dovoljno ispitane, kako bi se definisali optimalni parametri procesa, uradio materijalni bilans i obračunao normativ proizvoda i elektroenergije. Takođe, potrebno je definisati sastav otpadnih gasova i otpadnih voda i način njihove detoksikacije. Za eventualno projektovanje postrojenja za proizvodnju feri-sulfata iz prženca Jarosita koji je prethodno izlužen vodom neophodna su dodatna ispitivanja kako bi definisali napred navedene projektne podloge.

ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР
Зелени булевар 35, п.ф.152
19210 Бор, Србија



MINING AND METALLURGY INSTITUTE BOR
35 Zeleni bulevar, POB 152
19210 Bor, Serbia



Тел: +381 (0) 30-436-826 *Факс: +381 (0) 30-435-175 * E-mail:institut@irmbor.co.rs

ПИБ : 100627146 * МБ : 07130279 *Жиро рачун: 160 - 42 - 434 -38

PRILOG I

Rezultati LP i TCLP testa čvrstog ostatka

ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР
Зелени булевар 35, п.ф.152
19210 Бор, Србија



MINING AND METALLURGY INSTITUTE BOR
35 Zeleni bulevar, POB 152
19210 Bor, Serbia



Тел: +381 (0) 30-436-826 *Факс: +381 (0) 30-435-175 * Е-mail: institut@irmbor.co.rs

ПИБ : 100627146 * МБ : 07130279 * Жиро рачун: 160 - 42 - 434 -38



ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР - ИРМ БОР

Зелени булевар 35, п.ф.152, 19210 Бор, Србија,

Тел: +381(0)30-436-826, факс: +381(0)30-435-175,

Е-mail: institut@irmbor.co.rs, ПИБ-100627146, Банка Ингresa 160-42434-38

Центар за лабораторије, Лабораторија за хемијска испитивања – ХТК,

Тел: +381 (0) 454-134 (пријем узорака), 454-140 (координатор)

Е-mail: htk@irmbor.co.rs

www.irmbor.co.rs

Датум формирања: 09.02.2023.

Бр. извештаја: интерно 02.2023.-1



ЛАБОРАТОРИЈА
ЗА ИСПИТИВАЊЕ
ISO/IEC 17025

ИЗВЕШТАЈ О ИСПИТИВАЊУ

Бр./год. ИНТЕРНО 02.2023.-1

Извештај преиспитао:

Одобрио:

Главни инжењер
Војка Гардић, дипл. инж. технол.
Главни координатор ХТК
Јелена Петровић, дипл. хем.

М.Р.

Датум резултата односи се само на испитивање узорака / Извештај се не може умножавати без одобрења управника лабораторије / Жалба и рекламације на изазиваче испитивања упућују се директно директору ИРМ Бор.

QF-957.344 Извештај о испитивању Насловна страна - Издање обр: 3
Матични документ QF.959.34 Издање: 3; Прилог: 4

Стр 1 од 4



Центар за лабораторије, Лабораторија за хемијска испитивања – ХТК,
Тел: +381 (0) 454-134 (пријем узорака), 454-140 (координатор)
Е-mail: htk@irmbor.co.rs



ЛАБОРАТОРИЈА
ЗА ИСПИТИВАЊЕ
БОР/БС 17925

Датум формирања:
09.02.2023.

Бр. извештаја:
ИНТЕРНО 02.2023.-1

www.irmbor.co.rs

ПОДАЦИ О КОРИСНИКУ
Корисник:
Адреса:
Контакт/mail/телефон:
Број понуде, уговора/датум:
Број јединица одређивања дефинисан је по важећем ценовнику: /
Извештај је достављен:
2 × Кориснику
1 × Архиви ИРМ Бор

ОПШТИ ПОДАЦИ О ПРЕДМЕТУ УЗОРКОВАЊА И ИСПИТИВАЊА
1. Датум пријема узорака: 07.02.2023.
2. Врста/шифра/порекло узорака: Остатак после лужења/ИНТЕРНО
3. Посебни услови/допуна/одступања везана за узорковање: Резултати се примењују на узорак онакав како је примљен/достављен од стране корисника
4. Допуне узимања или одступања везана за испитивања: *Методe које нису дате у оквиру обима акредитације
Напомена: Узорци се чувају десет дана након издавања Извештаја о испитивању, изузев уколико корисник другачије није уговором прописао.

ПАРАМЕТРИ, ТЕХНИКЕ, И МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА		
Параметар	Техника	Метода
Одређивање садржаја метал у ЕП екстракту	ICP	SRPS EN ISO 11885
Електрична проводљивост	Потенциометрија	EPA 120.1
pH вредност	Потенциометрија	SRPS EN ISO 10523
Садржај сулфата	Турбидиметрија	EPA 375.4
Садржај хлорида	Јонска хроматографија	VMK D.d.1
Садржај флуорида	Јонска хроматографија	VMK D.d.1
Одступања везана за испитивање: *означене су методе које нису у оквиру Обима акредитације Приликом одлучивања о усаглашености не узима се у обзир мерна несигурност. Уколико корисник није другачије дефинисао, оцену усаглашености у зависности од добијеног резултата испитивања, лабораторија исказује на основу ПРАВИЛА 1-правила подељеног ризика (дато у оквиру смерница ПАС G8 03/2019, односно Упутства за извештавање о резултатима испитивања са изјавом о усаглашености – доступно на увид на сајту https://irmbor.co.rs/laboratorije/javna_dokumenta)		



www.irmbor.co.rs

Центар за лабораторије, Лабораторија за хемијска испитивања – ХТК,
Тел: +381 (0) 454-134 (пријем узорака), 454-140 (координатор)
Е-mail: htk@irmbor.co.rs

Датум формирања:
09.02.2023.

Бр.извештаја:
ИНТЕРНО 02.2023.-1



ЛАБОРАТОРИЈА
ЗА ИСПИТИВАЊЕ
БОЛЕС 17025

Резултати физичко-хемијских испитивања елуата за L/S = 10 L/kg (SRPS EN 12457-2:2008)

Параметар	Ознака методе	Ознака узорка
		02.2023.-1
Температура (елуата) (°C)	EPA 170.1	22
Електрична проводљивост (µS/cm)	EPA 120.1	8970
pH	SRPS EN ISO 10523	2.35

Референтна вредност за pH према Правилнику (Сл.Гл. РС 56/2010, 93/2019, 39/2021), Прилог 10, износи >6. Измерена вредност pH је у дозвољеном опсегу.

Резултати хемијског испитивања отпада према SRPS EN 12457-2:2008

Параметар	Јединица	Нађена вредност	Референтна вредност за инертан отпад ¹⁾	Референтна вредност за неопасан отпад ²⁾	Референтна вредност за опасан отпад ³⁾	Ознака методе
		Ознака узорка 02.2023.-1 L/kg				
Садржај у ЕП екстракту (неутрални тест, L/S=10/1)						
Антимон, Sb	mg/kg dm	2.4	0.06	0.7	5	SRPS EN ISO 11885
Арсен, As	mg/kg dm	8.6	0.5	2	25	SRPS EN ISO 11885
Бакар, Cu	mg/kg dm	19	2	50	100	SRPS EN ISO 11885
Баријум, Ва	mg/kg dm	6.4	20	100	300	SRPS EN ISO 11885
Кадмијум, Cd	mg/kg dm	1.8	0.04	1	5	SRPS EN ISO 11885
Молибден, Мо	mg/kg dm	<0.07	0.5	10	30	SRPS EN ISO 11885
Никл, Ni	mg/kg dm	0.43	0.4	10	40	SRPS EN ISO 11885
Олово, Pb	mg/kg dm	62550	0.5	10	50	SRPS EN ISO 11885
Селен, Se	mg/kg dm	<0.04	0.1	0.5	7	SRPS EN ISO 11885
Хром, Cr	mg/kg dm	0.14	0.5	10	70	SRPS EN ISO 11885
Цинк, Zn	mg/kg dm	282	4	50	200	SRPS EN ISO 11885
Жива, Hg	mg/kg dm	<0.005	0.01	0.2	2	VMK C.h.1
SO ₄ ²⁻	mg/kg dm	85.1	1000	20000	50000	EPA 375.4
Cl ⁻	mg/kg dm	31025.4	800	15000	25000	VMK D.d.1
F ⁻	mg/kg dm	0.2	10	150	500	VMK D.d.1

^{1), 2), 3)} Прилог 10 Правилника о категоријама, испитивању и класификацији отпада (Сл гл РС 56/2010, 93/2019, 39/2021), члан 2, Параметри за испитивање отпада и процедурних вода из делоније инертног отпада¹⁾ неопасног отпада²⁾ и опасан отпада³⁾



Центар за лабораторије, Лабораторија за хемијска испитивања – ХТК,
Тел: +381 (0) 454-134 (пријем узорка), 454-140 (координатор)
Е-mail: htk@irmbor.co.rs

Датум формирања:
09.02.2023.

Бр.извештаја:
ИНТЕРНО 02.2023.-1

www.irmbor.co.rs



Резултати физичко-хемијских испитивања токсичних карактеристика отпада
намењеног одлагању-TCLP тест (ЕРА 1311)

Параметар	Јединица	Нађена вредност	Референтна вредност за неопасан отпад ⁴⁾	Ознака методе
		Ознака узорка 02.2023.-1-TCLP		
Садржај у ЕП екстракту (TCLP тест)				
Антимон, Sb	mg/L	0.22	15	SRPS EN ISO 11885
Арсен, As	mg/L	0.35	5	SRPS EN ISO 11885
Бакар, Cu	mg/L	3.8	25	SRPS EN ISO 11885
Баријум, Ba	mg/L	0.67	100	SRPS EN ISO 11885
Кадмијум, Cd	mg/L	0.36	1	SRPS EN ISO 11885
Молибден, Mo	mg/L	<0.007	350	SRPS EN ISO 11885
Никл, Ni	mg/L	0.053	20	SRPS EN ISO 11885
Олово, Pb	mg/L	3280.2	5	SRPS EN ISO 11885
Селен, Se	mg/L	<0.004	1	SRPS EN ISO 11885
Хром, Cr	mg/L	0.027	5	SRPS EN ISO 11885
Цинк, Zn	mg/L	54.6	250	SRPS EN ISO 11885
Жива, Hg	mg/L	<0.0005	0.2	SRPS EN ISO 11885
Ванадијум, V	mg/L	<0.007	24	SRPS EN ISO 11885
Сребро, Ag	mg/L	0.051	5	SRPS EN ISO 11885

⁴⁾ Прилог 10 Правилника о категоријама, испитивању и класификацији отпада (Сл гл РС 56/2010, 93/2019, 39/2021), члан 1, Параметри за испитивање токсичних карактеристика отпада намењеног одлагању

НАПОМЕНА:

Узорак ознаке 02.2023.-1 показује у тесту лужљивости повећану концентрацију јона антимоно, арсена, бакра, кадмија у односу на границе за одлагање отпада на депонију за неопасан отпада, а концентрације јона олова и хлорида су у тесту лужљивости изнад граница за одлагање на депонију за опасан отпада. С обзиром да је и у тесту токсичности повећана концентрација јона олова испитивани отпад није могуће одложити без претходног третмана.

Крај извештаја о испитивању

ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР
Зелени булевар 35, п.ф.152
19210 Бор, Србија



MINING AND METALLURGY INSTITUTE BOR
35 Zeleni bulevar, POB 152
19210 Bor, Serbia



Тел: +381 (0) 30-436-826 *Факс: +381 (0) 30-435-175 * E-mail:institut@irmbor.co.rs

ПИБ : 100627146 * МБ : 07130279 *Жиро рачун: 160 - 42 - 434 -38

PRILOG II

Rezultati karakterizacije otpadnih voda prema standardu za ispuštanje u recipijent



ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР - ИРМ БОР

Зелени Булевар 35, п.ф.152, 19210 Бор, Србија

Тел: +381(0)30-436-826, факс:+381(0)30-435-175

E-mail:institut@irmbor.co.rs, ПИБ-100627146, Банка Ингеса 160-42434-38

Центар за лабораторије, Лабораторија за хемијска испитивања – ХТК

Тел: +381 (0) 454-134 (пријем узорака), 454-140 (координатор)

E-mail: htk@irmbor.co.rs

www.irmbor.co.rs

Датум формирања: 10. 02. 2023.

Бр.извештаја: 367/23



ЛАБОРАТОРИЈА
ЗА ИСПИТИВАЊЕ
ISO/IEC 17025

ИЗВЕШТАЈ О ИСПИТИВАЊУ

бр. 367/23

Воде за испуштање у канализацију V1 и V2

Извештај припремио:

Одобрио:

Водени инжењер
др Стефан Ђорђевић, дипл. хем.,
научни сарадник

Главни координатор ХТК
Јелена Петровић, дипл. хем.



Центар за лабораторије, Лабораторија за хемијска испитивања – ХТК
Тел: +381 (0) 454-134 (пријем узорака), 454-140 (координатор)
Е-mail: htk@irmbor.co.rs

Датум формирања:
10. 02. 2023.

Бр.извештаја:
367/23

www.irmbor.co.rs



САДРЖАЈ ИЗВЕШТАЈА О ИСПИТИВАЊУ:		Датум формирања 10. 02. 2023.
1. Основни подаци о кориснику, узорцима, узорковању, испитивању		
2. Резултати испитивања		
Овлашћење:	Овлашћење за узорковање и физичко-хемијска испитивања површинских, поземних и отпадних вода, Министарство пољопривреде, шумарства и водопривреде, Републичка дирекција за воде, број овлашћења: 325-00-44212022-07, важи од 02. јуна 2022. до 04. маја 2026.	
Акредитација:	Обим акредитације број 01-308 издат од стране Акредитационог Тела Србије (АТЦ), ознака предмета 2-01-148, важи од 05. 05. 2022. до 04. 05. 2026.	
Извештај је достављен: 2 × др Весна Цонић, Центар за развојне технологије у металургији, III 194110 1 × Архиви ХТК		
Напомена: Испитивање се сматра завршеним, уколико у року од 15 дана од дана достављања Извештаја о испитивању, не добијемо технички приговор на исти. *Методе које нису дате у оквиру Обима акредитације Лабораторија се одриче одговорности за садржај текста (**) који је доставио корисник, а саставни је део извештаја о испитивању.		

**ПОДАЦИ О КОРИСНИКУ	
др Весна Цонић, Центар за развојне технологије у металургији, III 194110	
Адреса: Институт за рударство и металургију Бор, Зелени Булевар 35, 19210 Бор	Контакт лице: Весна Цонић Email: vesna.conic@irmbor.co.rs Тел: +381 61 1618224
Број понуде/уговора:	Датум:

** ПРЕДМЕТ ИСПИТИВАЊА / ТЕХНОЛОШКИ ПРОЦЕС / ПОТРОШЊА ВОДЕ / СИТУАЦИОНИ ПЛАН са местима за узорковање / подаци о ПОСТРОЈЕЊУ ЗА ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ОТПАДНИХ ВОДА / капацитети / ускладиштење
Киселе отпадне воде неутралисане амонијаком.

ОПШТИ ПОДАЦИ О ПРЕДМЕТУ ИСПИТИВАЊА:	
Рађено на основу захтева корисника Усклађеност са: • Уредбом о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање („Службени гласник РС”, бр. 67/2011, 48/2012 и 01/2016, прилог 2, III Комуналне отпадне воде, Табела 1) ¹ .	
Место узорковања: Институт за рударство и металургију Бор Координате: 44.060407, 22.102119	Датум: 26. 01. 2023.
Временски услови и количина отпадне воде током узорковања: - / 2 × 1500 mL	
Начин узорковања и руковања узорком до анализе: - Узимање узорака-Део 1: Смернице за израду програма узимања узорака и поступке узимања узорака - SRPS EN ISO 5667-1, Смернице за заштиту узорака и узимање узорака - SRPS ISO 5667-3, Смернице за узимање узорака из отпадних вода SRPS ISO 5667-10, Смернице за узимање узорака из река и потока SRPS ISO 5667-6.	



Центар за лабораторије, Лабораторија за хемијска испитивања – ХТК
Тел: +381 (0) 454-134 (пријем узорака), 454-140 (координатор)
Е-mail: htk@irmbor.co.rs

Датум формирања:
10. 02. 2023.

Бр.извештаја:
367/23

www.irmbor.co.rs



ЛАБОРАТОРИЈА
ЗА ИСПИТИВАЊЕ
ISO/IEC 17025

Узорковао: Весна Цонић		
Испитивање на терену: -		
У присуству: -		
Врста, порекло и број узорака: Отпадна вода, тренутни узорак, 2 узорка		
Област испитивања: Физичко-хемијска испитивања		
Циљ испитивања: Заштита животне и радне средине-усклађеност са законском регулативом		
Датум/-и пријема: 26. 01. 2023.		
Почетак и крај испитивања:	26. 01. 2023.	10. 02. 2023.
Допуне / датум предходног узорковања и испитивања/ одступања везана за узорковање: -		
Напомена: Узорци се чувају десет дана након издавања извештаја о испитивању.		

Испитивања / Врсте испитивања / Коришћена техника	Метода испитивања (стандард, валидована метода)
pH / Директна потенциометрија	SRPS EN ISO 10523
XПК / спектрофотометријска метода	*HACH Method LCI400
NH ₄ -N / спектрофотометријска метода	*HACH 8155
Таложне материје након 10 минута	*SMEWW 2540F
Феноли / спектрофотометријска метода	*SRPS ISO 6439:1997
Укупне соли / гравиметријска метода	APHA 2540B
F ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ / Јонска хроматографија	VMK C.d.1
Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ / Јонска хроматографија	*VMK C.d.1
Fe, Mn, As, Ba, Ag, Zn, Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, Mo Co, Sn, P / Атомска емисиона спектрометрија са индуктивно куплованом плазмом	SRPS EN ISO 11885:2011
Изјава о усаглашености: дата је према законској регулативи која се односи на испитивање вода Приликом одлучивања о усаглашености не узима се у обзир мерна несигурност. Уколико корисник није другачије дефинисао, оцену усаглашености у зависности од добијеног резултата испитивања, лабораторија исказује на основу ПРАВИЛА 1- правила подељеног ризика (дато у оквиру смерница ILAC G8 03/2019, односно Упутства за извештавање о резултатима испитивања са изјавом о усаглашености – доступно на увид на сајту https://irmbor.co.rs/laboratorije/javna_dokumenta).	
УЧЕСНИЦИ У ИСПИТИВАЊУ	
Одговорно лице за испитивање квалитета вода / Израда извештаја	др Стефан Ђорђевић, дипл. хем. научни сарадник
Заменик технички одговорног лица	др Драгана Адамовић, дипл. хем. научни сарадник др Рената Ковачевић, дипл. хем. научни сарадник Зорница Соврлић, дипл. хем.
Сарадници	Снежана Драгићевић, хем. тех. Слађана Крстић, хем. тех. Светлана Пајић, хем. тех. Бранкица Јакша, хем. тех.



Центар за лабораторије, Лабораторија за хемијска испитивања – ХТК
Тел: +381 (0) 454-134 (пријем узорака), 454-140 (координатор)
Е-mail: htk@irmbor.co.rs

Датум формирања:
10. 02. 2023.

Бр.извештаја:
367/23

www.irmbor.co.rs



ЛАБОРАТОРИЈА
ЗА ИСПИТИВАЊЕ
ISO/IEC 17025

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА				
Параметар	Јединица мере	V1	V2	Гранична вредност емисије
pH		9.81	9.73	6.5-9.5
Хемијска потрошња кисеоника ХПК	mg/L	сметње од Cl ⁻	170	1000
Таложне материје након 10 минута	mL/L	<1.0	<1.0	150
Амонијум јон, NH ₄ ⁺ -N	mg/L	12250	11750	100
Хлориди, Cl ⁻	mg/L	21048	1178	/
Сулфати, SO ₄ ²⁻	mg/L	7	34000	400
Укупне соли	mg/L	41320	60650	5000
Феноли	mg/L	<1.0	<1.0	50
Фосфор, P	mg/L	0.032	963.0	20
Гвожђе, Fe	mg/L	<0.007	4.8	200
Манган, Mn	mg/L	0.071	0.063	5
Арсен, As	mg/L	<0.020	<0.020	0.2
Баријум, Ba	mg/L	0.026	<0.009	0.5
Сребро, Ag	mg/L	2.6	0.31	0.2
Цинк, Zn	mg/L	163.0	16.5	2
Кобалт, Co	mg/L	0.036	<0.007	1
Хром, Cr	mg/L	<0.005	0.39	1
Олово, Pb	mg/L	0.067	0.10	0.2
Калај, Sn	mg/L	<0.012	<0.012	2
Бакар, Cu	mg/L	5.3	14.5	2
Никл, Ni	mg/L	0.21	0.028	1
Молибден, Mo	mg/L	<0.007	<0.007	0.5
Кадмијум, Cd	mg/L	0.98	0.046	0.1
Граничне вредности емисије за одређене групе или категорије загађујућих материја за технолошке отпадне воде пре њиховог испуштања у јавну канализацију, прописане Уредбом о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање („Службени гласник РС”, бр. 67/2011, 48/2012 и 01/2016), Ш. Комуналне отпадне воде, Табела 1.				

Крај Извештаја о испитивању.