

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Antonio Ivančić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Antonio Ivančić

Elektropečna prašina kao vrijedni proizvodni ostatak iz procesa proizvodnje
čelika elektropečnim postupkom

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: prof. dr. sc. Ankica Rađenović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić – predsjednik

Prof. dr. sc. Ankica Rađenović – član

Doc. dr. sc. Tahir Sofilić – član

Izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić – zamjenski član

Sisak, srpanj 2017.

ZAHVALA

Velike zahvale Doc. dr. sc. Tahiru Sofiliću na uloženom vremenu i trudu pri izradi rada te mnogim stručnim savjetima.

Također, zahvaljujem se svojoj mentorici Prof. dr. sc. Ankici Rađenović na dragocjenim savjetima i pomoći.

Hvala roditeljima i bratu na nesebičnoj podršci i razumijevanju tijekom studiranja.

Zahvaljujem se prijateljima uz koje je sve lakše, kao i Karolini koja je uvijek tu za mene.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PROIZVODNI OSTACI IZ PROCESA PROIZVODNJE ČELIKA	1
2.1 ELEKTROPEĆNA TROSKA.....	2
2.2 OGORINA	2
2.3 ISTROŠENI VATROSTALNI MATERIJALI.....	3
2.4 LOMLJENE GRAFITNE ELEKTRODE.....	3
2.5 ELEKTROPEĆNA PRAŠINA	3
3. ELEKTROPEĆNA PRAŠINA-OPASNI OTPAD	4
3.1. OPTEREĆIVANJE OKOLIŠA ELEKTROPEĆNOM PRAŠINOM	4
3.2 FIZIKALNO - KEMIJSKA SVOJSTVA ELEKTROPEĆNE PRAŠINE.....	8
4. UPORABA ELEKTROPEĆNE PRAŠINE	10
4.1 UPORABA ELEKTROPEĆNE PRAŠINE U PROCESU PROIZVODNJE ČELIKA.....	10
4.2 UPORABA ELEKTROPEĆNE PRAŠINE U METALURGIJI NEŽELJEZNIH METALA	12
4.2.1 Pirometalurški procesi obrade elektropećne prašine.....	12
4.2.2 Hidrometalurški procesi obrade elektropećne prašine	14
4.3 UPORABA ELEKTROPEĆNE PRAŠINE U DRUGIM GRANAMA INDUSTRIJE.....	17
4.3.1 Uporaba elektropećne prašine u proizvodnji cementa	17
4.3.2 Uporaba elektropećne prašine u graditeljstvu- izrada betona	18
4.3.3 Uporaba elektropećne prašine u industriji stakla i staklene keramike	19
5. ZAKLJUČAK	20
6. LITERATURA.....	21

SAŽETAK

Činjenica da je elektropečna prašina opasni proizvodni otpad kao i to da nije iz ekonomskih razloga preporučljivo njeno odlaganje na odlagalištu, ukazuje na potrebu njenog prevođenja u neopasni otpad kojeg je moguće zbrinuti bez naknadnog štetnog djelovanja u okolišu, ili pak njene uporabe.

Razvojem ekološke svijesti i unapređenjem zakonskih propisa kojima se osigurava zaštita okoliša kao i gospodarenje otpadom, pristupilo se sustavnom rješavanju problema elektropečne prašine- opasnog proizvodnog otpada i to kako s ekološkog tako i s ekonomskog stajališta što je imalo za posljedicu razvoj različitih postupaka uporabe elektropečne prašine.

Različiti stručnjaci u svijetu su odabirali različite načine rješavanja problema elektropečne prašine kao opasnog proizvodnog otpada što je rezultiralo i razvojem različitih procesa njene uporabe. Dok su jedni rješenje ovog problema vidjeli u izdvajanju teških metala, drugi su svoja istraživanja usmjerili u razvijanje procesa za njihovu ekološku inaktivaciju odnosno kemijsku imobilizaciju nakon čega se tako obrađeni otpad može odložiti na tlo bez opasnosti od negativnog utjecaja na okoliš.

Različiti su autori u iznalaženju rješenja za zbrinjavanje elektropečne prašine dosegli i različite rezultate u svojim istraživanjima pa su neki od razvijenijih procesa danas već i potpuno komercijalizirani te se više ili manje primjenjuju u svijetu, neki su na razini pilot postrojenja, ili pak u laboratorijskim razmjerima.

U ovom radu je dan pregled nekih do sada razvijenih i komercijaliziranih procesa koji se uglavnom koriste u uporabi elektropečne prašine, dok su manjim dijelom prikazani procesi njene inaktivacije, odnosno stabilizacije prije trajnog odlaganja.

Ključne riječi: elektropeč, elektropečna prašina, zbrinjavanje, uporaba

Electric arc furnace dust as a valuable production residue from the electric arc furnace steel production process

ABSTRACT

It is a well-known fact that electric arc furnace (EAF) dust is a hazardous industrial waste as it is not economically advisable to deposit it at landfills. This implies the need to transform it into non-hazardous waste that can be disposed of without any possible harmful impacts on the environment, or its reusing.

Development of the environmental consciousness and improvement of the legal acts to ensure environment protection and waste management has provided grounds for systematic problem solution, both from the environmental and economical point of view, which further induced development of different EAF dust recycling procedures.

Experts around the world took different approaches to finding a solution for disposing of EAF dust as hazardous waste, which resulted in the development of different processes. Whereas one group of experts saw the solution to this problem in the extraction of heavy metals, the others directed their research towards the environmental inactivation i.e. chemical immobilization processes, which allow the processed waste to be disposed of on the ground without any risk of adverse impact to the environment.

Some of the processes developed have been completely commercialized by now and are applied more or less around the world, whereas some processes are still in the pilot plants or laboratory research stage.

This paper provides a survey of the processes that have been developed and commercialized so far and that are mostly used in the EAF dust recycling. The processes of EAF dust inactivation i.e. stabilization prior to permanent disposal are also discussed briefly.

Key words: electric arc furnace, electric arc furnace dust, disposal, reuse

1. Uvod

Onečišćenje okoliša predstavlja jedan od najvećih ekoloških problema današnjice. Pod onečišćenjem se podrazumijeva čovjekovo izravno ili neizravno unošenje tvari ili energije u okoliš koje uzrokuje ili može prouzročiti pogubne posljedice na biljni i životinjski svijet te zdravlje ljudi. Razvojem modernog društva i tehnološkim napretkom, javlja se i problem onečišćenja okoliša te potreba za njegovim očuvanjem. Ljudi su u prošlosti smatrali kako su prirodna dobra neiscrpna i da se mogu unedogled iskorištavati, kao i da posebna briga o okolišu nije potrebna.

Razvoj industrije predstavlja veliko opterećenje za okoliš i sve njene sastavnice jer izgradnjom raznih tvornica i pogona, okoliš se počinje zagađivati velikim količinama ispušnih plinova, raznim otpadom iz proizvodnih procesa, kao i otpadnim vodama.

Značajan izvor onečišćenja je i metalurška industrija, tj. razni pogoni za proizvodnju metalurškog koksa, sinteriranja željezne rude, proizvodnje sirovog željeza i pogoni za proizvodnju čelika. Sva ta postrojenja svojim emisijama u vodu i zrak ispuštaju sumporov (IV) oksid, ugljikov (II) oksid, fluoride, amonijak, teške metale, policikličke aromatske ugljikovodike, postojeane organske spojeve, cijanide, ulja i masti te razni opasni i neopasni proizvodni otpad [1].

Tako npr. proces proizvodnje čelika u elektropeći može negativno utjecati na okoliš emisijama u zrak i vode za vrijeme odvijanja procesa proizvodnje, no jednako tako se taj utjecaj može produljiti ako se u procesu nastalim otpadima (neobrađena troska, iskorišteni vatrostalni materijal, metalne strugotine, različiti muljevi, prašine iz dimnih plinova, ogorine itd.) ne gospodari na učinkovit način.

Prašina nošena dimnim plinovima iz elektrolučne peći, koja nastaje pri procesu proizvodnje čelika u čeličanicama i ljevaonicama ozbiljan je ekološki problem s obzirom na to da sadrži teške metale zbog čega je i razvrstana u opasni otpad. Gospodarenje tom vrstom otpada i odabir rješenja za njegovo zbrinjavanje, bilo oporabom i njegovim iskorištavanjem u drugim industrijskim granama ili pak odgovarajućom obradom prije eventualnog odlaganja na odlagalištima opasnog otpada, zahtijeva uz poznavanje njegovih fizikalnih svojstava poznavanje udjela teških metala, mineraloške oblike u kojima su oni vezani u elektropečnoj prašini kao i ponašanje u interakciji s okolišem.

2. Proizvodni ostaci iz procesa proizvodnje čelika

Čelik je željezna legura s najviše 2 % masenog udjela ugljika, te drugim korisnim (mangan, silicij, krom itd.) i štetnim (fosfor, sumpor itd.) primjesama. Proizvodnja čelika može se odvijati na nekoliko načina, kao što je proizvodnja u kisikovim konvertorima, postupcima pretaljivanja i proizvodnjom u elektropečima.

Prilikom procesa proizvodnje čelika, okoliš se opterećuje različitim emisijama u zrak, vodu i tlo, kao i proizvodnim ostacima koji mogu biti otpad (opasni ili neopasni) [1]. Ne tako davno, gotovo svi proizvodni ostaci nazivali su se otpadom i kao takvi su vrlo često odlagani na vlastitim neuređenim odlagalištima u blizini čeličana. Među tim ostacima, posebno se isticala elektropečna troska (šljaka, zgura), kao i ogorina, istrošeni vatrostalni materijali, lomljene grafitne elektrode, elektropečna prašina, itd. [2].

2.1 Elektropečna troska

Tijekom proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći, kao najznačajniji proizvodni ostatak nastaje čeličanska troska, u količinama od 40 do 270 kg/t sirovog čelika [1,3]. Prema kemijskom sastavu, čeličanska troska se sastoji od oksida kalcija, željeza, silicija, aluminija, magnezija i mangana povezanih u složene spojeve kalcijevih silikata, aluminosilikata i aluminoferita [1,4].

Sadržaj pojedinih oksida kreće se u širokim granicama, što je posljedica kvalitete proizvedenog čelika, tj. kvalitete i sastava čeličnog otpada upotrebljenog kao sirovinska osnova, vrste i udjela pojedinih nemetalnih dodataka u punjenju agregata, upotrebljene vrste i količine ferolegura te ostalih tehnoloških parametara [1].

Po mineraloškom sastavu čeličanske troske iz procesa proizvodnje nelegiranih čelika (crne troske), predstavljaju mješavinu oksida kalcija i željeza te oksida magnezija, silicija i aluminija. Struktura čeličanskih troski temelji se na dvo- i tro- komponentnim sastavima tipa CaO-SiO_2 , CaO-FeO , $\text{CaO-SiO}_2\text{-MnO}$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, CaO-FeO-SiO_2 i $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-MgO}$, a najzastupljeniji minerali u troskama su silikati (dikalcijevi i trikalcijevi), kao i aluminati [1].

Troska se u većoj mjeri smatra neopasnim otpadom, iako u slučaju proizvodnje visoko legiranih čelika, kada čelični otpad sadrži teške metale, može biti klasificirana i kao opasni otpad [5]. Kao neopasni otpad, trosku je moguće odložiti na odgovarajuće odlagalište, no uzimajući u obzir njena fizikalno-kemijska svojstva, postoji niz ekološki i ekonomski prihvatljivijih i boljih rješenja. Trajno odlaganje troske je skupo i zahtijeva veliku površinu, te se vrijedni sastojci troske zauvijek gube. Zbog toga, elektropečnu trosku treba gledati kao nusproizvod, i u skladu s rezultatima analiza, koristiti ju kao vrijednu sirovinu u metalurgiji čelika ili drugim industrijskim granama, kao što je nasipavanje šumskih puteva, za proizvodnju boja, kao sipina, ili što je posebno zanimljivo, može joj se naći primjena u cestogradnji gdje uspješno zamjenjuje prirodne eruptivne agregate [1].

2.2 Ogorina

U čeličani, tijekom čišćenja odlivenih čeličnih gredica ili okruglica, te njihovom površinskom oksidacijom pri zagrijavanju, oblikovanju i toplinskoj obradi, nastaje ogorina, koja se još naziva i cunder, kovarina, kovačina ili okujina. Po kemijskom sastavu, ogorina se ne razlikuje bitno od prosječnog sastava osnovnog materijala, tj. kovarine nastale pri preradi tog čelika, osim što sadrži oko 3.5 % vlage i ima nasipnu težinu od oko 2.350 kg/m^3 [1].

Prema sadržaju ukupnog željeza, kao i sadržaju oksida silicija, aluminija, kalcija i magnezija, čeličanska ogorina je vrijedna sirovina i predstavlja kvalitetan željezonošni materijal. Ogorina se uglavnom koristi u drugim metalurškim procesima, npr. izrada mješavine pri sinteriranju željezne rude, proizvodnja ferolegura, ili se koristi u vlastitom procesu u kojem i nastaje, tj. ulaže se u elektropeč nakon miješanja s ugljenom prašinom, elektropečnom prašinom i vapnom. Osim u metalurškoj industriji, ogorina se koristi i kao donor željeza pri proizvodnji cementa, kod proizvodnje baterija, kao katalizator, za proizvodnju gnojiva, boja itd. [1,6].

2.3 Istrošeni vatrostalni materijali

Vatrostalni materijali se koriste za unutarnje oblaganje elektropeći, lonaca za transport i doradu čelične taline, razdjelnika za lijevanje taline itd. Vatrostalni materijali mogu biti magnezitni, magnezitno-kromitni, magnezitno-ugljični, silika itd., a sve ovisi o sirovini iz kojih se proizvode, kao i o njihovoj namjeni [1].

Za vrijeme procesa proizvodnje čelika, opeke od vatrostalnih materijala u elektrolučnoj peći izložene su trošenju uslijed korozije, erozije i oksidacije, što uzrokuje trošenje ovog materijala. Kako bi elektropeć radila učinkovito, potrebno je redovno održavanje i zamjena dotrajalih elemenata izrađenih od vatrostalnih materijala. Tijekom tih popravaka i zamjene, nastaje otpad kojeg čini vatrostalni materijal. Takav otpad najčešće se odlagao na tvornička odlagališta otpada ili se djelomice koristio u procesu proizvodnje čelika kao troskotvorni materijal ili za izradu mješavine za vatrostalno održavanje dijelova proizvodne linije [1].

2.4 Lomljene grafitne elektrode

Kako bi se u elektropeći talio čelični otpad, koristi se električni luk koji je postavljen između grafitnih elektroda i čeličnog otpada. Za dobivanje odgovarajućeg napona za električni luk, koriste se transformatori koji visoki napon mreže pretvaraju u napon električnog luka te grafitne elektrode kontinuirano i ujednačeno prenose električnu energiju do taline. Elektrode mogu biti promjera od 75 do 750 mm, dužine do 2800 mm, a najveće elektrode mogu biti teške i do 2 tone [7].

Izrada grafitnih elektroda obično se sastoji od mljevenja i miješanja naftnog koksa sa smolom katrana kamenog ugljena kao veziva i određenih aditiva, ekstruzije (dobiva se cilindrična sirova elektroda), pečenja (3-4 tjedna na temperaturi do 800°C pri čemu sirova elektroda postaje amorfnu), impregnacije ugljika, grafitizacije i na kraju strojne obrade grafitiziranih elektroda na određeni oblik i veličinu. Cijeli proces izrade elektroda, od ekstruzije do isporuke je prilično dug, pa tako može trajati i do 3 mjeseca [4].

Fizikalna svojstva grafitnih elektroda razlikuju se ovisno o proizvođaču, a u pogledu čvrstoće, električnog otpora i točnosti dimenzija, zahtjevi se postavljaju veoma visoko. Potrošnja elektroda može biti kontinuirana (obično više od 90% ukupne potrošnje, posljedica potrošnje vrha elektrode- sublimacija, te oksidacije bočnih stijenki) te diskontinuirana (lom elektrode, raskol vrha elektrode kao posljedica mehaničkih ili toplinski induciranih naprezanja). Ostaci istrošenih elektroda, kao i ostaci slomljenih elektroda čine vrstu otpada koja se naziva grafitni lom i značajan je u smislu utjecaja na cijenu koštanja proizvodnje čelika [4].

2.5 Elektropečna prašina

Elektropečna prašina je, odmah nakon troske, najznačajniji otpad iz procesa proizvodnje čelika, a pripisuje joj se ključni broj 10 02 07*. Ona nastaje tijekom procesa taljenja čeličnog otpada u elektrolučnim pećima i nošena dimnim plinovima skuplja se u vrećastim ili elektrostatskim filtrima [4]. Po svojim fizikalno-kemijskim svojstvima, elektropečna prašina karakterizirana je kao opasni otpad, zbog čega se se ne smije izravno odložiti na tlo već je prethodno potrebno ukloniti ili imobilizirati nositelje opasnosti, tj. teške metale, da bi se kao neopasni otpad mogla odložiti na predviđeno odlagalište. Razvojem

tehnoloških procesa, elektropečna prašina počinje se upotrebljavati za vraćanje u proces proizvodnje čelika, dobivanje teških metala, cementa, boja, keramike, itd.

3. Elektropečna prašina-opasni otpad

Jedan od najznačajnijih proizvodnih ostataka pri proizvodnji čelika svakako je čeličanska elektropečna prašina koja se s dimnim plinovima izdvaja iz tehnološkog procesa, a prema svojim fizikalno-kemijskim svojstvima svrstana je u opasan tehnološki otpad.

Elektropečna prašina sakupljena čišćenjem dimnih plinova u elektrofiltrima, predstavlja samo djelomično riješen problem glede emisija u zrak, dok njene količine koje nastaju kao i kemijski sastav pokazuju da se moraju odrediti i primijeniti cjelovita rješenja za njeno potpuno i konačno zbrinjavanje.

3.1. Opterećivanje okoliša elektropečnom prašinom

U razdoblju od 1995. do 2015. god. količine proizvedenog čelika u svijetu svim postupcima kretale su se od 750,1 mil t (1996.) do 1,7 mlrd t (2014.) dok je u istom razdoblju ukupna količina proizvedenog čelika u Europskoj uniji (EU) iznosila od 147 mil t (1996.) do 210 mil t (2007.), tablica 1.

Tablica 1: Količine proizvedenog čelika svim postupcima u razdoblju 1995.-2015. godine [8]

Godina	Proizvodnja čelika, t		
	Svijet	EU	Hrvatska
1995	752.271.000	158.800.000	45.000
1996	750.090.000	146.565.000	46.000
1997	798.944.000	159.867.000	69.000
1998	777.320.000	159.888.000	101.000
1999	788.971.000	155.209.000	74.000
2000	847.671.000	163.358.000	71.000
2001	850.413.000	158.497.000	58.000
2002	903.925.000	158.686.000	34.000
2003	969.732.000	160.975.000	41.000
2004	1.068.647.000	169.071.000	86.000
2005	1.138.786.000	165.125.000	73.000
2006	1.250.098.000	207.386.000	81.000
2007	1.348.108.000	210.260.000	75.000
2008	1.343.429.000	198.705.000	89.000
2009	1.238.755.000	139.436.000	43.000
2010	1.433.433.000	172.911.000	95.000
2011	1.538.003.000	177.791.000	96.000
2012	1.560.131.000	168.589.000	1.000
2013	1.650.354.000	166.356.000	135.000
2014	1.669.894.000	169.301.000	167.000
2015	1.620.408.000	166.115.000	122.000

S obzirom na to da elektropečna prašina nastaje u procesu proizvodnje čelika elektropečnim postupkom, nameće se pitanje koje su to količine čelika proizvedene ovim postupkom i koliko su iznosile količine prašine kojima je bio opterećen okoliš? U razdoblju od 1995. do 2015. god. u svijetu je proizvedeno od 245.3 mil t (1995.) do 454.2 mil t (2011.) čelika elektropečnim postupkom, dok su se količine u Europi kretale od 54.4 mil t (1995.) do 84.7 mil t (2007.), tablica 2.

Tablica 2: Količine proizvedenog čelika elektropečnim postupkom u razdoblju 1995.-2015. godine [8]

Godina	Proizvodnja čelika u elektropeći, t	
	Svijet	Europa
1995	245.341.000	54.428.000
1996	249.990.000	55.342.000
1997	269.753.000	63.790.000
1998	261.237.000	65.906.000
1999	264.517.000	63.664.000
2000	287.389.000	69.846.000
2001	285.110.000	69.816.000
2002	304.886.000	69.430.000
2003	324.453.000	70.231.000
2004	353.025.000	75.215.000
2005	359.969.000	72.560.000
2006	396.720.000	83.418.000
2007	431.466.000	84.708.000
2008	429.295.000	82.740.000
2009	356.541.000	61.226.000
2010	421.750.000	71.147.000
2011	454.198.000	75.825.000
2012	448.349.000	70.487.000
2013	428.808.000	66.292.000
2014	430.042.000	66.039.000
2015	408.670.000	65.497.000

S obzirom na to da ne postoje potpuni podaci o količinama nastale elektropečne prašine u navedenom razdoblju, one se mogu samo procijeniti. Naime, pođe li se od činjenice da prema Referentnom dokumentu o najboljim raspoloživim tehnikama zaštite okoliša za proizvodnju željeza i čelika (BREF) [9] po toni proizvedenog čelika elektropečnim postupkom nastaje od 10 do 30 kg prašine, to se količine elektropečne prašine nastale u procesu proizvodnje čelika u razdoblju od 1995.-2015. procjenjuju kako je prikazano u tablici 3.

Tablica 3: Količine elektropećne prašine nastale prilikom procesa proizvodnje čelika u elektropeći, razdoblje 1995.-2015. godine [8]

Godina	Elektropećna prašina, (10-30 kg prašine/t čelika)					
	Svijet (10-30 kg prašine/t čelika), t		Europa (10-30 kg prašine/t čelika) , t		Hrvatska (10-30 kg prašine/t čelika), t	
1995	2.453.410	7.360.230	544.280	1.632.840	450	1350
1996	2.499.900	7.499.700	553.420	1.660.260	460	1380
1997	2.697.530	8.092.590	637.900	1.913.700	690	2070
1998	2.612.370	7.837.110	659.060	1.977.180	1010	3030
1999	2.645.170	7.935.510	636.640	1.909.920	740	2220
2000	2.873.890	8.621.670	698.460	2.095.380	710	2130
2001	2.851.100	8.553.300	698.160	2.094.480	580	1740
2002	3.048.860	9.146.580	694.300	2.082.900	340	1020
2003	3.244.530	9.733.590	702.310	2.106.930	410	1230
2004	3.530.250	10.590.750	752.150	2.256.450	860	2580
2005	3.599.690	10.799.070	725.600	2.176.800	730	2190
2006	3.967.200	11.901.600	834.180	2.502.540	810	2430
2007	4.314.660	12.943.980	847.080	2.541.240	750	2250
2008	4.292.950	12.878.850	827.400	2.482.200	890	2670
2009	3.565.410	10.696.230	612.260	1.836.780	430	1290
2010	4.217.500	12.652.500	711.470	2.134.410	950	2850
2011	4.541.980	13.625.940	758.250	2.274.750	960	2880
2012	4.483.490	13.450.470	704.870	2.114.610	10	30
2013	4.288.080	12.864.240	662.920	1.988.760	1350	4050
2014	4.300.420	12.901.260	660.390	1.981.170	1670	5010
2015	4.086.700	12.260.100	654.970	1.964.910	1220	3660

Ako se pođe od količina prašine koje nastaju u elektropećnom procesu, a iznose od 10 do 30 kg/t čelika, procijenjene vrijednosti nastale prašine u razdoblju 1995. do 2015. godine na globalnoj razini kretale su se oko 2,5 mln t do 13,6 mln t. Istovremeno su se količine prašine u Europi kretale između 0,5 mln t i 2,5 mln t.

Prema procijenjenim vrijednostima količina prikazanih u tablici 3, može se zaključiti da su količine nastale elektropećne prašine daleko od zanemarivih, neovisno govori li se o donjoj ili gornjoj mogućoj vrijednosti. S obzirom na navedeno, od iznimne je važnosti poznavati fizikalno-kemijska svojstva elektropećne prašine i naći najpogodnije načine njena zbrinjavanja.

3.2 Fizikalno - kemijska svojstva elektropećne prašine

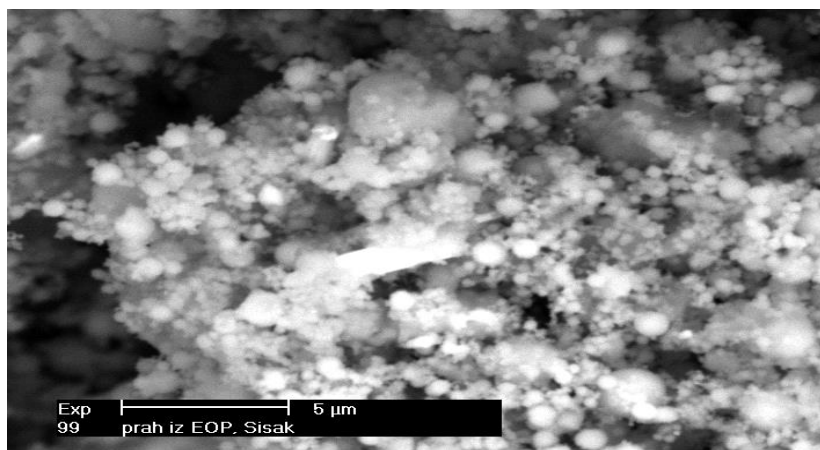
Elektropećna prašina, slika 1, nastaje tijekom procesa taljenja čeličnog otpada u elektrolučnim pećima i nošena dimnim plinovima odvođi se u sustav za pročišćavanje gdje se izdvaja i skladišti u silose, a zatim se odvozi na zbrinjavanje putem ovlaštenog sakupljača ove vrste opasnog otpada. Prašina je tamno smeđe do crne boje, a njene čestice su sferičnog oblika veličine oko 1 μm [4,10]. S obzirom na to da je elektropećna prašina opasni proizvodni otpad, prije svega zbog prisutnosti teških metala, njeno izravno odlaganje na tlo nije moguće. Naime, nepropisno odlaganje takve prašine na tlo u krugu čeličana ili na druga neuređena odlagališta ima za opasnost moguće prodiranje eluata u tlo i štetan utjecaj na okoliš. Kako bi se to spriječilo, razvijeni su različiti postupci obrade elektropećne prašine kojima se uklanjaju opasna svojstva ili se prašina koristi kao sekundarna sirovina, bilo u čeličanama ili nekim drugim industrijskim djelatnostima.



Slika 1: Izgled elektropećne prašine: a) u zdjelici; b) nepropisno odložene na tlu u krugu čeličane [1]

Pri karakterizaciji elektropećne prašine kao proizvodnog otpada, provode se različita ispitivanja (kemijski sastav, fazni sastav, granulometrijski sastav, morfološka i radiokemijska ispitivanja, itd.) kako bi se utvrdile mogućnosti njene uporabe. Ovisno o kvaliteti čeličnog otpada koji se koristio pri izradi čelika, razlikuju se i fizikalno – kemijska svojstva prašine. Na temelju analiza prašine i dobivenih rezultata, određuje se najpovoljniji način njene uporabe.

Krupnoća zrna - Elektropećna prašina pojavljuje se u obliku aglomerata sastavljenih od veoma finih pojedinačnih zrna, slika 2. Ovisno o ispitivanom uzorku prašine, krupnoća zrna može dosta varirati, pa se tako u pojedinim istraživanjima prašina sastoji od zrna promjera manjeg od 1 μm , dok su njihovi aglomerati i preko 200 μm [11]. Jedno istraživanje analizom je pokazalo da se prašina najčešće sastoji od aglomerata krupnoće 63-90 μm i 100-125 μm , dok se najmanje pojavljuje u rasponu 90-100 μm [12]. U drugom primjeru [13] neki aglomerati dosežu veličinu čak i do 1000 μm .



Slika 2: Elektronski mikrosnimak uzorka elektropećne prašine (uvećanje 6400x) [12]

Kemijski sastav - Pri karakterizaciji elektropećne prašine kao i drugih otpada, obično se polazi od utvrđivanja njenog kemijskog sastava. Nakon što se utvrdio njen kvalitativni kemijski sastav istražuju se i koncentracijska područja u kojima se pojavljuju pojedini kemijski elementi. Prema nekim istraživanjima, elektropećna prašina može sadržavati sljedeće elemente: 10-45 % Fe, 2-38 % Zn, 0.40-7.00 % Pb, 0.2-11 % Cr, 0.01-0.30 % Cd, 1-5 % Mn, 0.06-3 % Cu, 1-5 % Si, 1-25 % Ca, 1-12 % Mg, 0.1-1.5 % Al, 0.11-2.36 % C, 1.5-2.5 % S, 0.29-2.31 % Na, 0.06-2.31 % K [1,14]. Prema širokom rasponu pojedinih elemenata, vidljivo je koliko kvaliteta čeličnog otpada utječe na sastav elektropećne prašine [10].

Mineraloški sastav - S obzirom na to da se sastav elektropećne prašine razlikuje ovisno o vrsti upotrebljenog čeličnog otpada, kvalitete čelika koji se proizvodi, tehnološkim uvjetima rada, itd., i mineraloški sastav se uvelike može razlikovati. U jednom istraživanju zaključeno je da su najčešće faze u elektropećnoj prašini franklinit ($ZnFe_2O_4$), magnetit (Fe_3O_4) i cinkit (ZnO) [15], dok je u drugom utvrđeno prisustvo sljedećih faza: Fe_3O_4 , αFe_2O_3 , FeO , Fe -met., $2FeO \cdot SiO_2$, ZnO , SiO_2 (kvarc), $3CaO \cdot 2SiO_2$, $4PbO \cdot PbSO_4$ [10].

Radioaktivnost - Čelični otpad koji se koristi za proizvodnju čelika u svom kemijskom sastavu može sadržavati i radioaktivne elemente koji zagađuju čelik i čelične proizvode. Radionuklidi koji dospiju u elektropećnu prašinu djeluju radioaktivno dugo vremensko razdoblje, ovisno o vremenu poluraspada svakog pojedinog izotopa. U čeličnom otpadu pojavljuju se ^{137}Cs i ^{60}Co , a uz njih se mogu naći i ^{226}Ra , ^{192}Ir , ^{241}Am , ^{232}Th , ^{90}Sr itd.

Istraživanje provedeno na uzorcima prašine nastale u procesima proizvodnje domaćih ugljičnih čelika utvrdilo je prisutnost prirodnih izotopa ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{238}U i umjetnog izotopa ^{137}Cs u elektropećnoj prašini. Sadržaj tih radioaktivnih tvari bio je ispod graničnih vrijednosti koncentracija aktivnosti ispod kojih se pojedini radionukli izuzimaju iz nadzora, i zaključeno je da se takva prašina može koristiti kao sirovina u raznim industrijama [10].

S obzirom na veliku količinu elektropećne prašine koja nastaje pri elektropećnom procesu proizvodnje čelika (10-30kg/t čelika), treba se naći način uporabe, tj. uporabe te prašine ili njenog zbrinjavanja. U prošlosti je bila praksa odlaganja prašine na odlagališta, ali s postupnim ukidanjem broja odlagališta sve više prašine se reciklira. Odlaganjem prašine, vrijedni metali koji se u njoj nalaze zauvijek su izgubljeni pa je recikliranje puno poželjnija opcija [14].

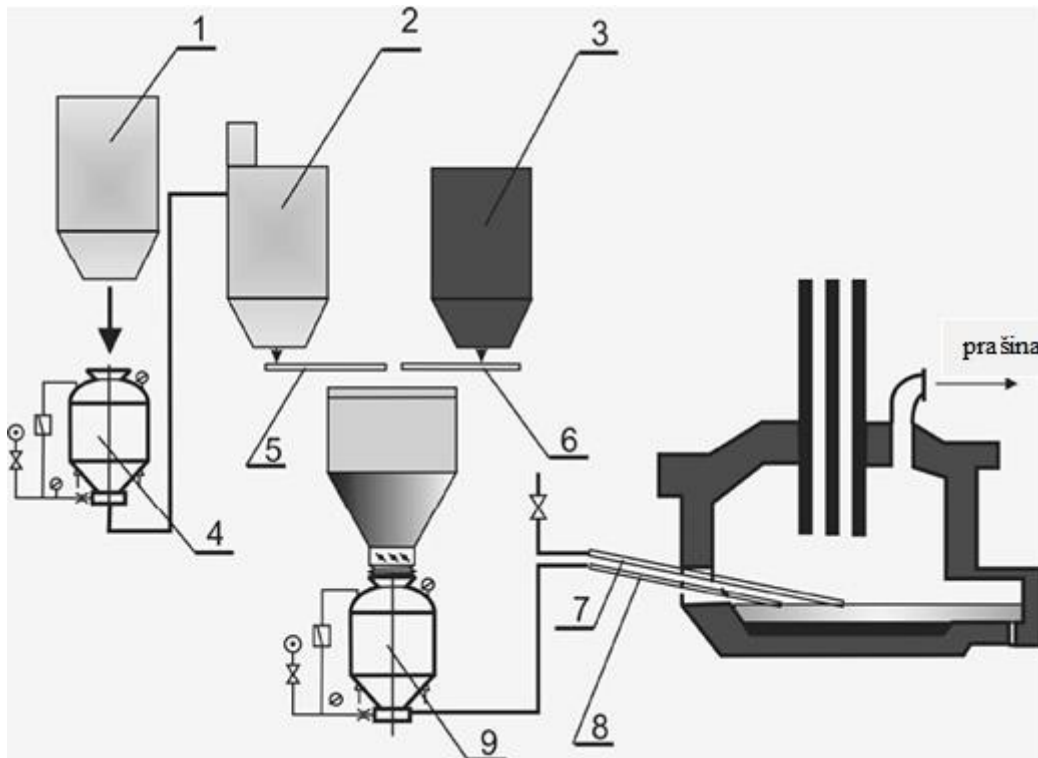
Ako je sadržaj pojedinih metala u prašini ispod udjela koji bi jamčio ekonomsku isplativost uporabe radi njihove proizvodnje, elektropečna prašina može se zbrinjavati uporabom u nekim drugim granama industrije kao što su proizvodnja boja, cementa, stakla, keramike, itd. te vraćanjem u metalurške procese (npr. visoku peć), a u krajnjem slučaju, izravnim odlaganjem na tlo. Odlaganje prašine na tlo je najnepoželjnije i tome prethodi imobilizacija ili inaktivacija teških metala čime se opasni prevodi u neopasni otpad. Pri rješavanju problema zbrinjavanja elektropečne prašine važno je poznavati sva njena fizikalno - kemijska svojstva, da bi se osiguralo prevođenje iz statusa otpada u neotpad ili sekundarnu sirovinu, neovisno radi li se o uporabi unutar čeličane ili željezare, ili u nekim drugim procesima industrijske djelatnosti [1].

4. Uporaba elektropečne prašine

Elektropečna prašina, iako je zbog prisutnosti teških metala razvrstana kao opasni otpad, može se iskoristiti u razne svrhe, što predstavlja prihvatljiviji način zbrinjavanja nego što je odlaganje na za to predviđena odlagališta čime metali prisutni u prašini ostaju neiskorišteni. Imajući u vidu fizikalno – kemijska svojstva prašine, tj. visok sadržaj željeza, veoma pogodno rješenje je njeno vraćanje u matični proces za dobivanje čelika. Osim toga, prašina se može koristiti u industriji neželjeznih metala za dobivanje teških metala kao što su cink i kadmij, te u nekim drugim industrijama (npr. za proizvodnju cementa, keramike, boja, itd.).

4.1 Uporaba elektropečne prašine u procesu proizvodnje čelika

Danas se u nekim svjetskim čeličanama prašina zbrinjava iskorištavanjem željezonosnog dijela, njenom uporabom u elektrolučnoj peći pri proizvodnji čelika. Pri tome, ostali prisutni elementi i njihovi spojevi u prašini, kao što su cink, olovo, mangan, krom, itd., nemaju negativan učinak na kvalitetu čelika, a ako je potrebno, može ih se izdvojiti putem troske. U takvim procesima elektropečna prašina se prije ulaganja u peć miješa s ogorinom koja povećava udio željeza te koksom ili ugljenom koji služe kao redukcijska sredstva [10].



Slika 3: Shematski prikaz sustava za injektiranje kopljima mješavine prašine i ugljena u elektropeć: 1-spremnik s elektropečnom prašinom, 2-prijelazni spremnik s prašinom, 3-spremnik s ugljenom u prahu, 4-pneumatski dozator prašine, 5-pužni transporter prašine, 6-pužni transporter ugljena 7-koplje za upuhivanje kisika u talinu, 8-koplje za upuhivanje mješavine, 9-pneumatski dozator smjese [16]

Jedan od postupaka obrade prašine pogodne za ulaganje u elektropeć je njeno briketiranje, korištenjem materijala poput prašine i ogorine uz upotrebu reducensa i veziva. Elektropečna prašina je veoma fin praškasti materijal, što predstavlja problem pri njenom postupanju i ulaganju u peć, jer se velik dio te prašine gubi odvođenjem s dimnim plinovima. Zbog toga se prašina briketira, čime se dobivaju briketi jednostavni za rukovanje i ulaganje u peć, a pri njihovom pretaljivanju ne dolazi do značajnog porasta potrošnje električne energije u peći tijekom proizvodnje čelika [10]. Jedan od primjera briketiranja je istraživanje u kojem je korištena prašina sastavljena od 35 % Zn, 18% Fe, 9 % Cl, 3 % Pb, 2.5 % Ca, 2 % Si, 1.5 % Mn, i 1 % C, a sitni koks je korišten kao visokougljična komponenta. Za ispitivanje, smjesa se sastojala od 67% elektropečne prašine, 27 % ogorine i 6 % koksa. Na temelju provedenih testova, zaključeno je da se smjesa u kojoj se nalaze dragocjeni metali, uključujući i cink, može koristiti za ulaganje u peć, dok se istovremeno dragocjeni metali mogu izdvojiti [17].

Uz briketiranje, primjenjuje se i metoda injektiranja prašine kopljima koja se obično uvode kroz stijenku peći na mjestu granice taline i troske, slika 3. Jedan od primjera je pogon za injektiranje prašine kopljima u elektropeć, gdje je elektropečna prašina pomiješana s ugljenom prašinom u odnosu 3:1, a noseći plin bio je osušeni zrak [16]. Krupnoća zrna korištene elektropečne prašine bila je 0.005- 0.5 mm, nasipna gustoća korištene prašine 489 kg/m³, krupnoća zrna usitnjenog ugljena 0-3mm, a nasipna gustoća 667 kg/m³. Maksimalna količina smjese koja se može injektirati u jednom punjenju bila je 1330 kg, a smjesa je sačinjena od 75 % prašine i 25 % ugljena. Tijekom istraživanja izvedeno je ukupno 278

kontroliranih punjenja koji su dali veoma dobre rezultate i potvrdili kvalitetu ove tehnike, kojom je u korištenoj prašini obogaćen udio cinka i olova, a postupak se može ponavljati dok se ne postignu željene koncentracije metala.

4.2 Uporaba elektropećne prašine u metalurgiji neželjeznih metala

S obzirom na kemijski sastav elektropećne prašine i sadržaj metala, razvijeni su tehnološki postupci kojima se metali (Zn, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni i Mo) djelomično ili potpuno mogu uporabiti, a dobiveni proizvodi su čisti metali, njihovi oksidi i/ili soli [10]. Prema tehnološkom načinu obrade prašine u svrhu dobivanja u prašini prisutnih metala (Zn, Cd, Pb, Cu itd.), koriste se najčešće različiti pirometalurški i hidrometalurški postupci, prikazani u tablici 4.

Tablica 4: Najčešće korišteni postupci uporabe elektropećne prašine [1]

Postupak	Vrsta procesa	Dobiveni proizvod
WAEELZ	Pirometalurgija	ZnO, Fe ₂ O ₃ , PbCl ₂ , CdCl ₂
Reaktor s plamenom	Pirometalurgija	ZnO
DRI	Pirometalurgija	ZnO, Fe _{met}
ALL MET	Pirometalurgija	Zn _{met} , Fe/Fe ₃ C
STAR	Pirometalurgija	Zn _{met} , Fe _{met}
ZIPP	Pirometalurgija	Zn _{met} , Fe _{met}
IBDR- ZIPP	Piro-/hidrometalurgija	ZnO, Fe _{met} , smjesa soli
MRT	Piro-/hidrometalurgija	Zn _{met} , Fe _{met} , Pb/Cd _{met}
EZINEX	Hidrometalurgija	Zn _{met} , Pb/Cd _{met}
ZINCEX	Hidrometalurgija	Zn _{met} , ZnSO ₄ , Pb, Cd- smjesa
REZEDA	Hidrometalurgija	Zn _{met} , Fe- oksidi, Pb/Cd _{met}
TERRA GAIA	Hidrometalurgija	ZnS, Fe- oksidi, Pb/Cd _{met}

DRI (engl. *Direct Reduced Iron*); STAR (engl. *Stainless-Steel Advanced Reactor*); ZIPP (engl. *Zinc Iron Plasma Project*); IBDR-ZIPP (engl. *The Iron Bearing Dust Recovery- Zinc Iron Plasma Project*); MRT (engl. *Metal-Recovery Technologies*); EZINEX (engl. *Engitec Zinc Extraction*); ZINCEX (engl. *Zinc Extraction*)

4.2.1 Pirometalurški procesi obrade elektropećne prašine

Među najčešće korištenim tehnološkim postupcima za obradu elektropećne prašine su oni koji se temelje na pirometalurškim procesima, a u kojima se mogu proizvesti metali ili njihovi oksidi poput metalnog željeza i njegovih oksida, ili metala Zn, Pb i Cd ili njihovih oksida [1].

Najznačajniji pirometalurški proces obrade elektropećne prašine je WAEELZ postupak, slika 4, koji se provodi u dugoj, uskoj rotacijskoj peći horizontalno nagnute osi. U peć se uvodi punjenje, tj. mješavina elektropećne prašine, taloga, mulja, koksne prašine i povratne troske iz procesa. Šarža se lagano kreće kroz peć zahvaljujući rotaciji i zagrijava se plinom koji izlazi iz peći u suprotnom smjeru od kretanja šarže. U redukcionskoj zoni, cinkov oksid se reducira koksom na temperaturi od oko 1100°C, a nastali cink isparava prema reakciji [18]:



a u reakciji cinkovih para i kisika nastaje cinkit:



Ako se kao topitelj koristi SiO_2 (kiseli dodatak), u reakciji sa željezom nastaje željezni silikat (fajalit):



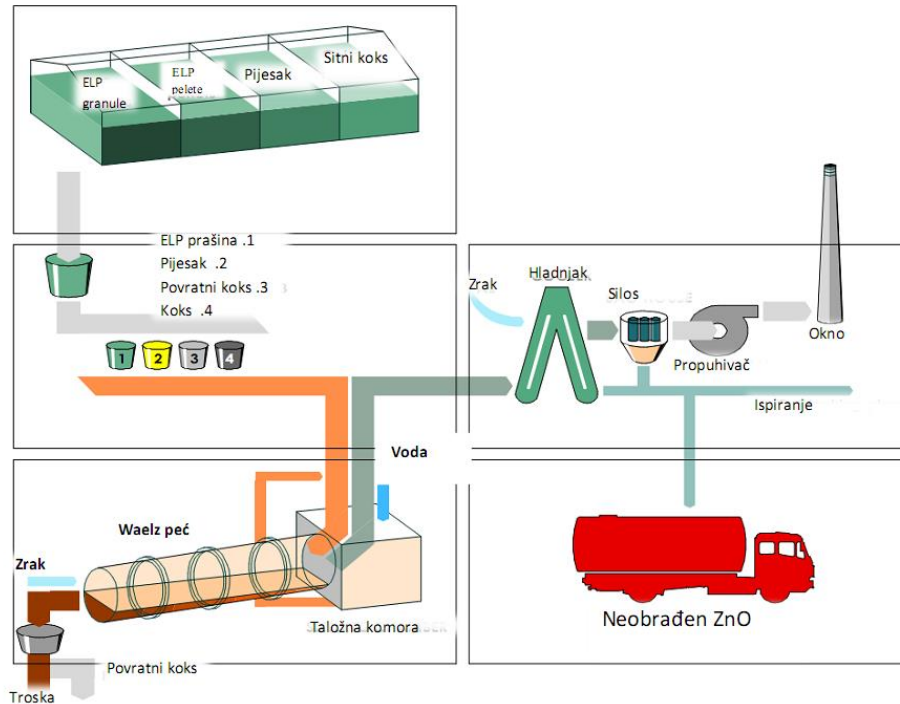
Ako se koristi bazični topitelj CaO nastao disocijacijom dodanog karbonata, tada u reakciji sa željezovim oksidima iz prašine dolazi do formiranja ferita tipa $n\text{CaO} \cdot m\text{FeO} \cdot p\text{Fe}_2\text{O}_3$.

U tehnološkim procesima kojima se elektropećna prašina obrađuje visokotemperaturnim postupcima u svrhu dobivanja metalnoga cinka, javlja se problem u obliku reoksidacije kondenziranih cinkovih para i pomicanja ravnoteže reakcije u jednadžbi (1) u lijevo.

Ova reoksidacija se sprječava dodatkom reducensa u suvišku ili se pak koks kao redukcijsko sredstvo zamjenjuje željezom te se reakcija redukcije cinkovog oksida odvija prema jednadžbi:



Nastale pare cinka se kondenziraju bez opasnosti od reoksidacijskih procesa, a samo ovako dobiven cink se odlikuje većom čistoćom dok se željezovi oksidi iz nastale troske mogu oporabiti u procesu proizvodnje željeza ili čelika [19].



Slika 4: Shematski prikaz Waelz postrojenja [20]

U taložnim komorama odvija se proces odvođenja otpadnih plinova, a glavni cilj je dobivanje cinka visoke koncentracije. U toj komori može se dodavati voda za početno hlađenje, a glavno hlađenje postiže se dovođenjem okolišnog zraka. Neobrađeni oksidni prah skuplja se u vrećastim filterima; elektrostatskim otprašivačima zbog niske efikasnosti prilikom otprašivanja [20].

Neobrađeni cinkov oksid (ZnO) dobiven Waelz postupkom može se koristiti izravno u talionicama cinka ili nekim drugim kemijskim industrijama [20]. Navedeni postupak u svijetu je 2014. godine koristilo više od 14 postrojenja [21]. Uz Waelz postupak, postoje i drugi postupci koji koriste rotacijske peći i uvelike su slični Waelz postupku, osim što se razlikuju po načinu pripreme punjenja i prerade neobrađenih oksida.

Obrada elektropećne prašine pirometalurškim postupcima u svrhu izdvajanja metala ima i svoje nedostatke. Naime, pirometalurški postupci su veoma zahtjevni u smislu potrebne toplinske energije za vođenje procesa, izgradnje sustava otprašivanja i sakupljanja nastalih produkata, kao i dodatnih postupaka za njihovo međusobno odvajanje, čišćenje od nepoželjnih primjesa i prilagođavanje postupcima konačnog dobivanja metala u čistom stanju [19]. Također, kako bi postupci u kojima se koriste rotacijske peći bili isplativi, oni uglavnom zahtijevaju velike količine elektropećne prašine [14].

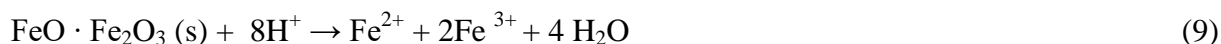
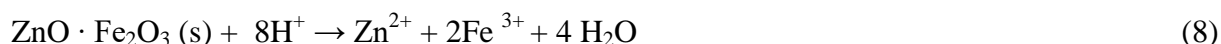
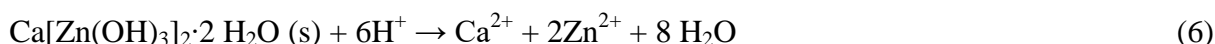
4.2.2 Hidrometalurški procesi obrade elektropećne prašine

Za razliku od pirometalurških procesa koji zahtijevaju velika postrojenja i visoku potrošnju energije, hidrometalurški procesi su pogodniji za okoliš i jeftiniji, a kao i pirometalurški, koriste se za oporabu vrijednih metala. Iako su još uvijek zastupljeniji pogoni za pirometalurgiju, ta se praksa polako mijenja [14].

Prva postrojenja izgrađena su sedamdesetih godina prošlog stoljeća, a postupak se temeljio na principu izluživanja metala iz elektropećne prašine alkalijama, nakon čega se

provodi obrada nastale otopine cinkovim prahom u cilju uklanjanja drugih teških metala, te elektroliza obrađene matične otopine bogate cinkom. Nakon toga, razvoj hidrometalurških postupaka bio je usmjeren na postupke luženja sulfatnom kiselinom, luženja amonijevim i Na- ili K- kloridom itd. Uz te, postoji i niz drugih, uglavnom modificiranih procesa u kojima se izluživanje i/ili otapanje provodi drugim sredstvima, npr. octenom kiselinom, amonijevim karbonatom, smjesom alkalijskih i zemnoalkalijskih klorida, željeznim (III) kloridom, itd [1].

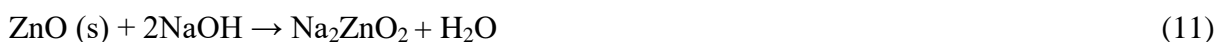
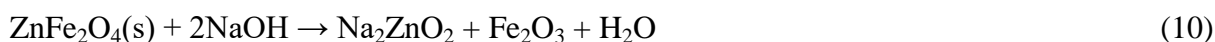
Postupak luženja sulfatnom kiselinom, na temelju prethodno određenog mineraloškog sastava elektropećne prašine i uvjeta luženja s H_2SO_4 na temperaturi od 35°C , opisan je jednadžbama:



Kalcijev sulfat, koji nastaje u ovom procesu luženja, ovisno o omjeru kruto-tekuće, može se otopiti ili ostati u neotopljenom ostatku. Ovako se otopi gotovo sav cink (oko 75%), a zaostali cink je u obliku cinkovog ferita (ZnFe_2O_4). Osim što se u navedenom procesu ne otapa sav cink, nedostatak je i to što se moraju odvojiti i Ca i Fe iz otopine, kao i prisutnost halogenida u otopini cinkovog sulfata namijenjenih elektrolitičkom izdavanju cinka [19].

U postupku izluživanja cinka alkalijama prednost je što se ne otapaju željezovi spojevi, ali se cink iz faze cinkovog ferita ne može iskoristiti ako prije luženja nije provedeno prženje. Inače, ovakvi postupci se konstantno unapređuju i njihova primjena je u porastu.

Postupak luženja s NaOH, uz prethodno prženje, prikladan je za oporabu prašine koja u sebi sadrži i natrij, kalij, klor i fluor. Navedeni postupak se sastoji od prženja smjese elektropećne prašine i NaOH na niskim temperaturama ($350\text{-}450^\circ\text{C}$) i otapanja. Elektropećna prašina se prije miješanja s lužinom opere vodom na temperaturi od 80°C da bi se uklonili u vodi topljivi halogenidi. Tijekom prženja se cinkov ferit i cinkov oksid prevode u topljivi natrijev cinkat što je prikazano jednadžbama [19]:



Neki od hidrometalurških postupaka uporabe elektropećne prašine su EZINEX, ZINCEX, REZEDA I TERRA GAIA, a svi postupci kao proizvod dobivaju cink, tj. cinkove spojeve [10].

REZEDA postupak je razvijen devedesetih godina prošlog stoljeća, a temelji se na postupcima luženja elektropećne prašine otopinom natrijevog hidroksida, uklanjanja iz otopine olova i kadmija taloženjem uz kontrolu pH i elektrolize cinkom bogate otopine. U postupku luženja, elektropećna prašina se miješa s otopinom NaOH na temperaturi od 85°C pri čemu neki teški metali i kloridi prelaze u otopinu, dok ostali elementi (željezo i kalcij u obliku oksida) zaostaju u kolaču te se nakon separacije kruto-tekuće mogu oporabiti [19].

Reakcije otapanja su prikazane jednadžbama:



Uklanjanje olova i kadmija iz otopine provodi se redukcijom i taloženjem s cinkovim prahom, kao što je prikazano jednadžbama:



Istaloženi metali odvoje se filtriranjem i otopina se podvrgava elektrolizi [19].

ZINCEX postupak je prvotno razvijen za uporabu cinka iz klorid-sulfatne otopine nastale prilikom ispiranja pržene piritne rude. Za otapanje cinkita primjenjivala se ekstrakcija tekuće-tekuće sa DEPHA-om, a metalni cink se dobivao elektrolizom iz sulfatne kisele otopine [10,22].

Kod nešto novijeg EZINEX postupka, elektropećna prašina se izlužuje u otopini amonijeva klorida kako bi se otopili cink, olovo i kadmij oksidi. Otopina za izluživanje se filtrira i tretira cinkovim prahom kako bi se cementiralo olovo i kadmij koji se kasnije mogu prodati. Cink se oporabljuje pomoću ekstrakcije elektrolizom iz pročišćene otopine. Bogati željezom, ostaci ispiranja koji sadrže cinkove ferite se suše, peletiziraju s ugljenom i

recikliraju u elektropečnu prašinu. Soli kadmijevog i natrijevog klorida zajedno se oporabljaju i mogu se prodavati kao taljivo [14].

Postoji i modificirani ZINCEX postupak, razvijen na temelju originalnog ZINCEX postupka, a sastoji se od izluživanja, ekstrakcije otapalom i ekstrakcije elektrolizom, sve s ciljem dobivanja 99.9 % čistih cinkovih katoda ili ingota [14].

Osim pirometalurških i hidrometalurških, koriste se i kombinirani postupci kao što su MRT i IBDR-ZIPP procesi. U IBDR-ZIPP postupku, elektropečna prašina se zagrijava, cink i olovo oslobađaju se u obliku plinova i skupljaju kao oksidi olova i cinka. Ti oksidi se zatim šalju na navodnjavanje, a nakon toga izluživanjem se dobije visokokvalitetni cinkov metalni prah, koji se nakon obrade u elektropečima lijeva u blokove i prodaje kao visokokvalitetni cink [23].

4.3 Uporaba elektropečne prašine u drugim granama industrije

Zbog njenih opasnih svojstava elektropečnu prašinu nije moguće jednostavno odložiti na odlagalište, već je prije toga potrebno inaktivirati ta opasna svojstva, ili dovesti udio teških metala ispod granice koja je propisana za odlaganje na odlagalištu opasnog otpada. S obzirom na to da su prisutne velike količine elektropečne prašine i razvijeni su postupci kojima se uklanjaju ekotoksična svojstva, javilo se pitanje iskorištenja te prašine, pa se tako počela iskorištavati kao dodatak u smjesama u proizvodnji cementa, za izradu betona, u industriji stakla, boja, itd.

4.3.1 Uporaba elektropečne prašine u proizvodnji cementa

Jedan od često korištenih postupaka inaktivacije teških metala u elektropečnoj prašini je njihova stabilizacija solidifikacijom čime se opasni metali iz prašine inaktiviraju, a prašina se uz upotrebu aditiva kao što je portland cement prevode u novi oblik, te se takav materijal koristi u graditeljstvu za izradu cementa, betona, itd. [1].

Portland cement, kao jedan od solidifikatora je korišten u velikom broju istraživanja stabilizacije elektropečne prašine. Jedan od primjera je mješavina portland cementa i elektropečne prašine koja sadrži 6.49 % ZnO, ima specifičnu površinu $8.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ i prosječnu krupnoću zrna $\sim 180 \mu\text{m}$. Kvaliteta takve mješavine ispitivala se mijenjajući udio prašine od 0 do 85 %, i utvrđeno je da dodaci do 15 % elektropečne prašine portland cementu ne umanjuju čvrstoću ispitivanih uzoraka, a pri ispitivanju ekotoksičnosti ovih materijala dobiveni su zadovoljavajući rezultati. Ispitivanje ekotoksičnosti provedeno je na uzorcima mješavina cementa i elektropečne prašine eluiranjem s vodom u omjeru kruto-tekuće 1:10 i vremenu kontakta 24 sata. Određivanjem sadržaja teških metala u eluatu dobivene vrijednosti su odgovarale vrijednostima propisanim za neopasni otpad. Na temelju udjela prašine u smjesi i testa ekotoksičnosti, materijali dobiveni solidifikacijom elektropečne prašine s portland cementom razvrstani su na solidifikat (udio elektropečne prašine 50-60 %) i građevinski materijal (udio elektropečne prašine 5-15 %) [19].

U nekim drugim istraživanjima, za stabilizaciju elektropečne prašine uz portland cement koriste se i pepeo ugljena, vapno, visokopećna troska i cement s visokim sadržajem aluminijskog oksida [19].

Dodatkom portland cementa elektropečna prašina očvrstne, a kvaliteta takve mješavine ispituje se testovima poput TCLP testa (engl. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*). Zbog alkalne prirode cementa u postupcima očvršćivanja nastaju uvjeti u kojima većina teških metala ostaje netopljiva [19].

U radu u kojem je također korištena mješavina elektropečne prašine i portland cementa, utvrđeno je da se takva mješavina ne može koristiti u gradnji. Međutim, prethodnim umakanjem prašine u vodu i uklanjanjem lužnatih spojeva, dobiva se cement visoke čvrstoće i poboljšanih karakteristika koji je pogodan za korištenje kao materijal u gradnji, tj. cement [24].

Salihoglu i Pinarli [25] su proučavali veziva pogodna za stabilizaciju teških metala. Ukoliko je korišteno samo vapno, cink se stabilizirao, ali stabilizacija olova nije bila moguća. Međutim, ako se uz vapno koristi i portland cement, u omjeru 1:1, rezultati stabilizacije i cinka i olova bili su puno bolji. Vrijednosti eluata i za cink i za olovo bili su niži u usporedbi sa slučajevima kada se kao vezivo koristilo samo vapno, ili samo portland cement. Korištenjem ovakve smjese veziva, može se stabilizirati do 30% elektropečne prašine. Kao idealnu, za stabilizaciju elektropečne prašine navode smjesu sastavljenu od 30% elektropečne prašine, 35 % vapna, i 35 % portland cementa. Najvažnijim faktorom kod stabilizacije elektropečne prašine smatraju se konačni pH eluata i obujam neutralizacije kiseline čime su potvrđeni zaključci iz prijašnjih radova.

Šturm i suradnici [28] proveli su istraživanje o utjecaju elektropečne prašine u cementu na okoliš. Izrađeno je nekoliko različitih mješavina u kojima je maseni udio elektropečne prašine iznosio 1; 1.5; 3 i 5 %, te je zaključeno da mješavina sa samo 1 % elektropečne prašine ima najbolja svojstva, dok one s 3 i 5% imaju značajno lošija svojstva i kao takve nisu pogodne za upotrebu. Testovi ekotoksičnosti provedeni su na mješavini s 1.5 % i dobiveni su zadovoljavajući rezultati čime je zaključeno da je smjesa s udjelom elektropečne prašine do 1.5 % pogodna za korištenje, kako u pogledu fizikalno-kemijskih svojstava, tako i u smislu utjecaja na okoliš.

4.3.2 Uporaba elektropečne prašine u graditeljstvu- izrada betona

Jedan od postupaka korištenja elektropečne prašine je u izradi betona pri čemu je djelomice zamijenjen cement, smanjena cijena novonastalog betonskog proizvoda, a neki od sastojaka industrijskog otpada dodanih u cement čak i poboljšavaju svojstva betona izrađenih od ovako modificiranog cementa [7].

Ovi i slični postupci obrade opasnog otpada kemijskom stabilizacijom tj. imobilizacijom teških metala zasnivaju se na svojstvu sličnom svojstvu pucolana da uz dodatak vapna, vode i drugih kemikalija dolazi do adsorpcije i/ili fizičkog blokiranja teških metala u osnovi ovog materijala koju čine Ca-alumosilikati. Nastali otvrdnuti materijal može poslužiti u graditeljstvu za izradu građevinskih blokova, žbuke ili se koristi za stabilizaciju nekog drugog opasnog otpada, kao što je npr. pepeo spalionice komunalnog otpada [7].

Dio cementa može se supstituirati elektropečnom prašinom, pri čemu variraju maseni udio elektropečne prašine od 0.5 do 5 %. U jednom radu, maseni udio cinka u ispitivanoj prašini iznosio je oko 10.00 %, olova 1.30 % i nikla 0.01 % [7]. Rezultati ispitivanja fizikalnih karakteristika uzoraka načinjenih iz ovakvog betona tj. s ovakvom mješavinom cementa, elektropečne prašine i kamenog agregata, pokazali su da su sve potrebne fizikalne karakteristike zadržane, a neka svojstva, kao npr. otpornost na trošenje, je čak i poboljšano.

U provedenom istraživanju ispitan je utjecaj elektropećne prašine u smjesi s cementom na vlačnu i tlačnu čvrstoću betona. Izrađeno je nekoliko različitih uzoraka, gdje je u odnosu na cement, udio prašine bio 0 %, 10 %, 15 % i 20 %. Nakon analiza, zaključeno je da sa svakim porastom udjela elektropećne prašine raste i čvrstoća betona, te je po kvaliteti takav beton jednak tradicionalnoj smjesi, ako ne i bolji. Analizom je također utvrđeno da su svi prisutni elementi u dozvoljenim granicama, te nema opasnosti po okoliš [26].

4.3.3 Uporaba elektropećne prašine u industriji stakla i staklene keramike

Pri odlaganju opasnog otpada na za to predviđena odlagališta postoji opasnost od prodiranja eluata opterećenih teškim metalima u okoliš. Ostatak nakon spaljivanja otpada također predstavlja novi problem jer često sadrži dioksine i teške metale, a samim time zahtjeva daljnju obradu. Pokazalo se da vitrifikacija ili postakljivanje predstavljaju pogodnu tehnološku opciju kojom se uspješno smanjuje volumen otpada, učinkovito razgrađuje eventualno prisutna organska komponenta, a što je najznačajnije opasan otpad se prevodi u postojan neopasan oblik [21].

Vitrifikacijom se mogu obraditi sve vrste opasnog otpada (otopine, muljevi, prašine, itd.). Produkti nastali obradom otpada vitrifikacijom imaju ekonomsku vrijednost i mogu se koristiti za izradu različitih građevinskih elemenata poput opeka, crjepova, cijevi za odvodnju, kamene vune te u industriji stakla i staklene keramike [7].

Vitrifikacija se može izvoditi miješanjem elektropećne prašine s kaolinitom ili nekim drugim materijalom visokog sadržaja SiO_2 i Al_2O_3 u rotacijskim pećima na temperaturi 1100-1200°C. Kao izvor SiO_2 može poslužiti i kvarcni pijesak kada se proces vitrifikacije izvodi kod viših temperatura, tj. 1400-1450°C [7].

U radu [28] proces vitrifikacije korišten je za dobivanje inertnih staklenih materijala, koji su kasnije toplinskom obradom prevedeni u staklenu keramiku. Elektropećna prašina pomiješana je sa SiO_2 , Na_2O i CaO i dobivena su tri različita punjenja koja su zagrijavana 2 sata na 1400°C, a zatim su naglo hlađena na sobnu temperaturu. Nakon toga, staklo je podvrgnuto testovima primjenom odgovarajućih normiranih metoda kako bi se utvrdila njegova ekotoksičnost, pH i specifična provodljivost. Dobiveni rezultati bili su unutar propisanih vrijednosti, pa su se ispitane smjese mogle koristiti za dobivanje stabilnih staklenih proizvoda.

Ispitivanjima opisanim u drugom radu [29] prašina je pomiješana sa SiO_2 , Na_2CO_3 i CaCO_3 u različitim udjelima, mješavine su kao i u prethodnom radu zagrijavane u elektropeći 2 sata na 1400°C, a zatim hlađene na sobnu temperaturu. Naknadnim testovima je pokazano da su Zn i Pb kao najopasniji metali u prašini, uspješno imobilizirani, a nastalo staklo je imalo zadovoljavajuću čvrstoću bez ikakvih oštećenja.

5. Zaključak

Imajući u vidu fizikalno-kemijska svojstva elektropećne prašine, njene vrijedne sastojke i količine u kojima se pojavljuje tijekom procesa proizvodnje čelika, postupak njenog zbrinjavanja može se zamijeniti njenom uporabom. Većina razvijenih i komercijaliziranih procesa koriste se za oporabu elektropećne prašine, dok se manji dio koristi za inaktivaciju, odnosno stabilizaciju teških metala unutar prašine, čime je sigurno njeno trajno odlaganje. Pojavom novih postupaka omogućeno je iskorištavanje takve elektropećne prašine kao dodatka u smjesama u proizvodnji cementa, za izradu betona, u industriji stakla, boja, itd.

Elektropećna prašina, zbog velikog udjela željeza, pogodna je za povratak u proces proizvodnje čelika, čemu zbog teškoća pri postupanju prethodi briketiranje prašine ili injektiranje prašine kopljima u elektropeć. U metalurgiji neželjeznih metala razvijeni su različiti pirometalurški i hidrometalurški postupci kojima se metali (Zn, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni i Mo) djelomično ili potpuno mogu oporabiti, a dobiveni proizvodi su čisti metali, njihovi oksidi i/ili soli. Vjerojatno najzastupljeniji postupak obrade je WAELZ pirometalurški postupak u rotacijskim pećima. Iako su pirometalurški postupci zastupljeniji, oni zahtijevaju znatne količine energije za vođenje procesa, a isplativi su uglavnom za velike količine elektropećne prašine, pa se postupno sve više koriste ekološki i ekonomski pogodniji hidrometalurški procesi ili kombinacija pirometalurških i hidrometalurških procesa.

Na temelju ispitanih fizikalno-kemijskih svojstava elektropećne prašine, moguće je odrediti ekološki i ekonomski najisplativiji način uporabe prašine, čime se ona prevodi iz otpada u vrijednu sirovinu pogodnu za korištenje u raznim industrijskim granama te se tako rješava problem zbrinjavanja ovog opasnog otpada.

6. Literatura

1. Sofilić T., Brnardić I. Održivo gospodarenje otpadom, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški Fakultet Sisak, 2015.
2. Selanec M., Završni rad, Troska iz procesa proizvodnje čelika elektropećnim postupkom kao mineralni agregat u cestogradnji, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2015.
3. Types of iron and steel slag, <http://www.slg.jp/e/slag/kind.html>, (3.6.2017.)
4. Gojić M. Metalurgija čelika, Zagreb, Denona d.o.o., 2005., 1-5, 241-256.
5. Zulhan F., Iron and steelmaking slags: are they hazardous waste?, Department of Metallurgical engineering Institut Teknologi Bandung (ITB), Jakarta, 2013.
6. http://www.ironconsortium.org/assets/files/sief/UsesDescription_MillScale_20140108.pdf, (25.5.2017.)
7. <http://www.graftech.com/products/graphite-electrodes/>, (28.5.2017.)
8. <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook-.html> (4.6.2017.)
9. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/I&S/IS_Published_0312.pdf, (4.6.2017)
10. Sofilić T., Prijedlog zbrinjavanja elektropećne prašine u CMC Sisak d.o.o., Sisak: CMC Sisak d.o.o., 2008.
11. Sofilić T., Rastovčan-Mioč A. , Cerjan-Stefanović Š., Postupanje s elektropećnom prašinom- opasnim metalurškim otpadom, Ljevarstvo: glasilo Hrvatskog udruženja za ljevarstvo, **46**, 4 (2004) 103- 113.
12. Sofilić T. et al., Characterization of steel mill electric- arc furnace dust, Journal of hazardous materials, **109**,(2004) 59-70.
13. Guezennec A.G., Huber J.C., Patisson F., Sessiecq P., Birat J.P., Ablitzer D. Dust formation in electric arc furnace: Birth of the particles, Powder technology, **157** (2005) 1-14.
14. Rao S.R., Resource recovery and recycling from metallurgical wastes, Montreal: McGill University, 2006., 285-315.
15. Rizescu C. et al., Characterization of steel mill electric- arc furnace dust, Department of Materials Engineering, Mechatronics and Robotics: Valahia University from Targoviste, Advances in waste management, 2010.
16. Jezierski J., Janerka K., Powder pneumatic injection as a tool for wastes utilization, Archives of Material Science and Engineering, **36**, 2 (2009) 118-124.
17. Magdziarz A., Kuznia M., Bembenek M., Gara P., Hryniewicz M. Briquetting of EAF dust for its utilisation in metallurgical processes. Chemical and Process Engineering. **36**, 2 (2015).., 263- 271.
18. Stanojević D., Filipović- Petrović L., Doprinos integrisanjoj valorizaciji metala u hidrometalurgiji cinka, Zaštita materijala. **1**, 55 (2014) 9-13.
19. Sofilić T., Rastovčan-Mioč A., Cerjan-Stefanović Š., Postupanje s elektropećnom prašinom- opasnim metalurškim otpadom, Ljevarstvo: glasilo Hrvatskog udruženja za ljevarstvo, **46**, 4 (2004) 103- 113.
20. http://www.seaisi.org/file/file_name_20140606111058_Session6%20Paper1.pdf (3.6.2017.)
21. Araujo J.A., Schalch V., Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process, Journal of Materials Research and Technology. **3**, 3 (2014).., 274-279.
22. Dutrizac J.E, Chen T.T, The role of hydrometallurgy in the recycling of zinc, copper and lead dostupno na http://www.ams.tuke.sk/data/ams_online/1998/number1/mag01/mag01.pdf, (7.6.2017.)

23. Assis G., Emerging pyrometallurgical processes for zinc and lead recovery from zinc-bearing waste materials, Pyrometallurgy Division Mintek, 1998., dostupno na <http://pyro.co.za/Mintek/Files/1998Assis.pdf>
24. Azadmehr A., Saidi A., Shamanian M., Investigation of possible usage of electric arc furnace dust in cement industry, International journal of ISSI, **6**, 1 (2009) 9-13.
25. Salihoglu G., Pinarli V., Steel foundry electric arc furnace dust management: Stabilization by using lime and Portland cement, Journal of Hazardous Materials, **153** (2008), 1110- 1116.
26. Šturm T., Milačić R., Murko S., Vahčić M., Mladenović A., Strupi Šuput J., Ščančar J., The use of EAF dust in cement composites: Assessment of environmental impact, Journal of Hazardous Materials, **166**, 1 (2008) 277-283.
27. Caldas de Souza C. A. et al., Stabilization of electric- arc furnace dust in concrete, Materials Research, **13** , 4 (2010) 513-519.
28. Kavouras P. et al, EAFD- loaded vitreous and glass- ceramic materials, Journal of the European Ceramic Society, **27** (2007) 2317- 2323.
29. Kavouras P., Kehagias T. et al, Glass-ceramic materials from electric arc furnace dust, Journal of Hazardous Materials, **139**, 3 (2007) 424-429.

ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Antonio Ivančić

Datum i mjesto rođenja: 09. studeni 1991., Sisak

Adresa: Ive Rukavine 92a

Grad: Sisak

Država: Republika Hrvatska

Obrazovanje

Osnova škola: Osnovna škola Ivana Kukuljevića

Srednja škola: Opća gimnazija Sisak

Fakultet: Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, smjer Industrijska ekologija

Vještine

Strani jezik: Engleski jezik

Rad na računalu

B kategorija

