

**UNIVERZITET CRNE GORE  
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Sanja Šćepanović, Bachelor zaštite životne sredine**

**ANALITIČKI MODEL PIROMETALURŠKOG TRETMANA  
ELEKTROPEĆNE PRAŠINE**

**MASTER RAD**

**Podgorica, septembar 2022. godine**

**UNIVERZITET CRNE GORE  
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Sanja Šćepanović, Bachelor zaštite životne sredine**

**ANALITIČKI MODEL PIROMETALURŠKOG TRETMANA  
ELEKTROPEĆNE PRAŠINE**

**MASTER RAD**

**Podgorica, septembar 2022. godine**

## **PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU**

Ime i prezime: Sanja Šćepanović  
Datum i mjesto rođenja: 16.10.1998. godine, Podgorica  
Institucija: Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore  
Osnovne studije: 2020. godine

## **INFORMACIJE O MASTER RADU:**

Naziv studija: Zaštita životne sredine  
Naziv rada: Analitički model pirometalurškog tretmana elektropećne prašine  
Fakultet: Metalurško-tehnološki

## **UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA**

UDK:  
Datum prijave rada:  
Datum prihvatanja teme:  
Mentor: Prof. dr Žarko Radović, redovni profesor

Komisija za ocjenu teme i podobnosti magistranda:

Prof. dr  
Prof. dr  
Doc dr.

Komisija za ocjenu teme i podobnosti magistranda:

Prof. dr  
Prof. dr  
Doc dr.

Komisija za odbranu rada:

Prof. dr  
Prof. dr  
Doc dr.

Lektor: Autolektura

Datum odbrane:

# SADRŽAJ

<b>1. Uvod</b> .....	5
<b>2. Postupak dobijanja čelika u elektrolučnoj peći</b> .....	6
<b>3. Formiranje i valorizacija elektropećne prašine</b> .....	11
3.1. Postupci tretmana elektropećne prašine .....	17
3.1.1. Hidrometalurški procesi.....	18
3.1.2. Pirometalurški procesi .....	19
3.1.3. Waelz proces.....	20
3.1.4. Selektivna separacija cinka mikrotalasnim zagrijavanjem .....	21
3.2. Faktori koji utiču na tretman elektropećne prašine .....	23
<b>4. Model redukcionog obogaćivanja ELPP (ROP-Zn)</b> .....	24
4.1. Struktura modela.....	24
4.2. Ulazni podaci analitičkog modela .....	26
4.3. Razrada ROP-Zn modela.....	28
4.4. Rezultati modela .....	30
4.4.1. Rezultati analize „efekta slučaja” .....	30
4.4.2. Rezultati analize uticaja „kliznih parametara” .....	45
<b>5. Zaključci</b> .....	60
<b>6. Literatura</b> .....	61

## 1. UVOD

Elektropečna prašina se klasifikuje kao opasan otpad koji nastaje kao nusproizvod prilikom proizvodnje čelika. Njena klasifikacija proizilazi iz činjenice da elektropečna prašina sadrži metale koji zbog potencijalnog izluženja mogu biti predstavljeni kao kontaminanti životne sredine.

Deponovanje elektropečne prašine, nakon stabilizacije, predstavlja neefikasno rješenje sa aspekta iskorišćenja velike količine vrijednih metala koji ostaju sadržani u njoj. Danas su razvijeni razni postupci tretmana ELPP, međutim, još uvijek ne postupak čija efikasnost je u potpunosti zadovoljavajuća. Shodno tome, kako bi se ostvarila ekonomska opravdanost postupka valorizacije elektropečne prašine, neophodno je da sadržaj olova i cinka u njoj dostiže vrijednost od 25%.

Koncept analize analitičkog modela pirometalurškog tretmana elektropečne prašine je zasnovan na redukcionom obogaćivanju ELPP. Osvrnuvši se na praktična iskustva, opažamo da gotovo sav Zn iz injektirane elektropečne prašine, nakon reakcija redukcije kao višestrukih povratnih procesa, ponovo, odlazi u prašinu, čime je ona bogatija u odnosu na primarnu.

Tokom proizvodnje čelika Zn je sadržan u troski, elektropečnoj prašini (u najvećoj količini) i u samom čeliku. Model je koncipiran na analizi parametara procesa koji su sticaj same okolnosti, odnosno, koje ne možemo prilagođavati tokom procesa, kao i parametara koji se mogu korigovati, odnosno, mijenjati tokom procesa bez ugrožavanja istog. Ispitivan je i zbirni sadržaj (Zn+Pb) koji sa stanovišta primjene „leaching“ testa za elektropečnu trosku, ne smije prelaziti graničnu vrijednost od 0,1%, kako kombinacija procesnih parametara ne bi ugrozila kvalitet tečnog čelika i eksploatacijski potencijal troske.

Cilj date analize je razmatranje mogućnosti neposrednog uticaja na proces obogaćivanja, u raznim slučajevima, u cilju dostizanja navedene vrijednosti  $Zn_{(min)}$  u što kraćem periodu i sa minimalnim brojem koraka.

## 2. POSTUPAK DOBIJANJA ČELIKA U ELEKTROLUČNOJ PEĆI

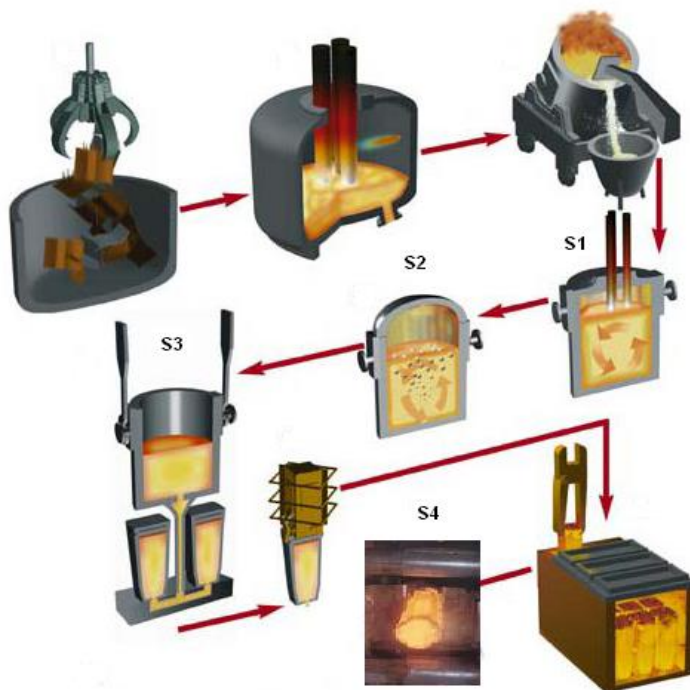
Čelik, u pogledu hemijskog sastava, predstavlja leguru gvožđa i ugljenika sa primjesama ostalih legirajućih elemenata (silicijum, mangan, hrom, nikal...), pri čemu se sadržaj ugljenika kreće do 2,14%.

U svjetskoj proizvodnji čelika, tehnologija izrade čelika u elektrolučnoj peći (ELP) je zastupljena sa oko 25%. Ovaj postupak je relativno skup i koristi se za dobijanje kvalitetnih i visokolegiranih čelika jer se na taj način opravdava korišćenje električne energije za proces topljenja metalnog uloška.

Pri proizvodnji čelika u elektrolučnoj peći (ELP), kao polazna sirovina se koristi čelični otpad. On se nakon odgovarajuće pripreme topi na račun pretvaranja električne energije u toplotnu.

Za formiranje troske dodaje se topitelj ( $\text{CaCO}_3$ ). U cilju oksidacije primjesa, direktno u peć se uduvava tehnički kiseonik. U peći se vrši topljenje i oksidacija, a na postrojenju za vanpećnu obradu legiranje i degazacija. Nakon livenja u gredice ili inglote slijedi plastična prerada ovih poluproizvoda.

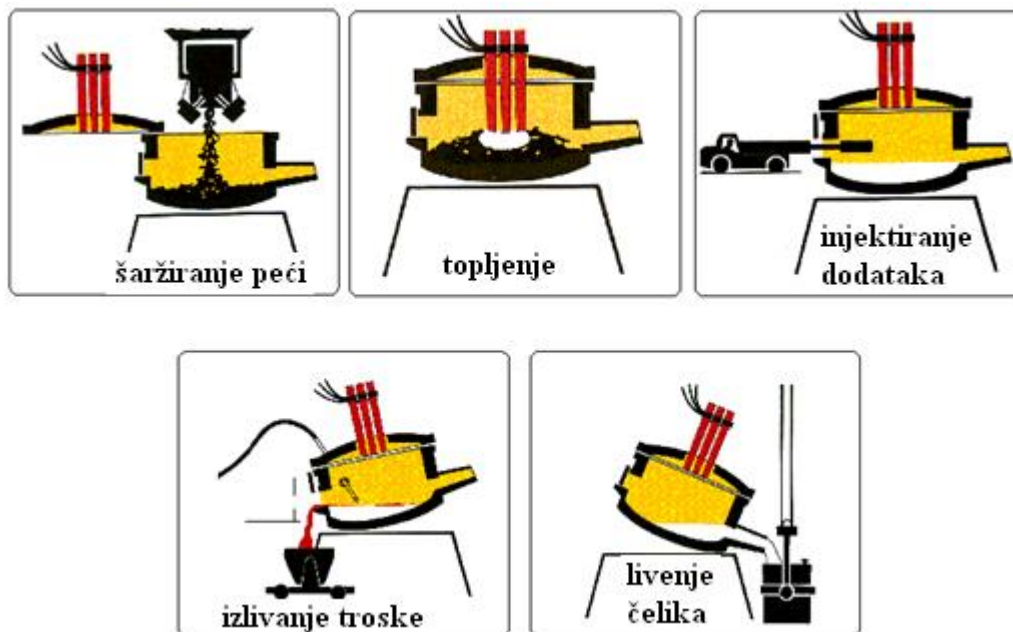
Šema dobijanja čelika na ovaj način prikazana je na slici 1.1.



Slika 1.1. Tehnološki postupak proizvodnje i livenja čelika

Sve faze proizvodnje čelika (predgrijavanje, topljenje, rafinacija i legiranje) u nekadašnjim elektrolučnim pećima provodile su se u istom agregatu. Takav konvencionalni postupak izrade čelika gotovo je nestao. Upotreba transformatora velike snage omogućava brzo topljenje uloška. Sve metalurške aktivnosti koje se mogu odvijati korišćenjem električne energije, zbog boljeg iskorištenja energije, premještene

su iz peći u lonac (sekundarna metalurgija). Time su elektrolučne peći postale isključivo agregati za topljenje čeličnog otpada. Pojednostavljeni proces izrade elektročelika sastoji se od punjenja peći, topljenja i izlivanja čelika (slika 1.2).



Slika 1.2. Šematski prikaz izrade čelika u elektrolučnoj peći

Ciklus rada elektrolučne peći podrazumijeva vrijeme od šaržiranja peći do izlivanja čelika. Cilj je da se u što kraćem vremenu (manje od 60 minuta) dobije čelik odgovarajućeg kvaliteta. Ukupno vrijeme izrade čelika iznosi 35-40 minuta.

Izrada čelika počinje ulaganjem osnovnih sirovina. Svod peći i grafitne elektrode se podignu (zaokrenu se u stranu), a zatim se kranom iznad peći dovede „korpa“ pripremljenog čeličnog otpada. Dno korpe se otvara (segmenti se razmiču) i čelični otpad se spušta u peć.

U posljednje vrijeme se, iznad kranskih staza, instalira sistem digitalnih kamera za snimanje čeličnog otpada koji se ulaže u peć. Na osnovu snimljenih i obrađenih podataka može se dobiti informacija o granulometrijskom sastavu čeličnog otpada.

Tehnologija izrade čelika u baznoj elektrolučnoj peći obuhvata sledeće faze:

- popravku peći,
- postavljanje elektroda,
- punjenje peći uloškom,
- topljenje uloška,
- oksidacionu rafinaciju,
- dezoksidacionu rafinaciju,
- izliv čelika.

Obloga, koja je sastavni dio peći koja se primijenjuje pri izradi čelika, izložena je agresivnom djelovanju električnog luka, što može za posledicu imati njegovo oštećenje. Kako bi se to spriječilo neophodan je detaljan pregled radnog prostora peći. Uložne korpe se koriste za postavljanje uloška u elektrolučnu peć. Čelični otpad koji se ulaže u peć može biti pripremljen u dvije, odnosno više korpi. Na dnu korpe se stavlja laki čelični otpad, komadi lima i drugi sitni materijal, a sve to u svrhu zaštite podloge peći od mehaničkih oštećenja od strane komada većih dimenzija. Vremenski proces ulaganja traje u prosjeku 3 do 5 minuta, dok se ulaganje sledeće korpe vrši poslije rastapanja 85 do 90% uloška prethodne korpe.

Uložak, osim osnovnih metalnih sirovina, sadrži topitelje ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ), C i ferolegure.  $\text{CaCO}_3$  i C se u peć mogu dodavati injektiranjem tokom zagrijavanja. Osnovni cilj injektiranja praškastih materijala u elektrolučnu peć je stvaranje uslova povoljnih za odvijanje metalurških reakcija.

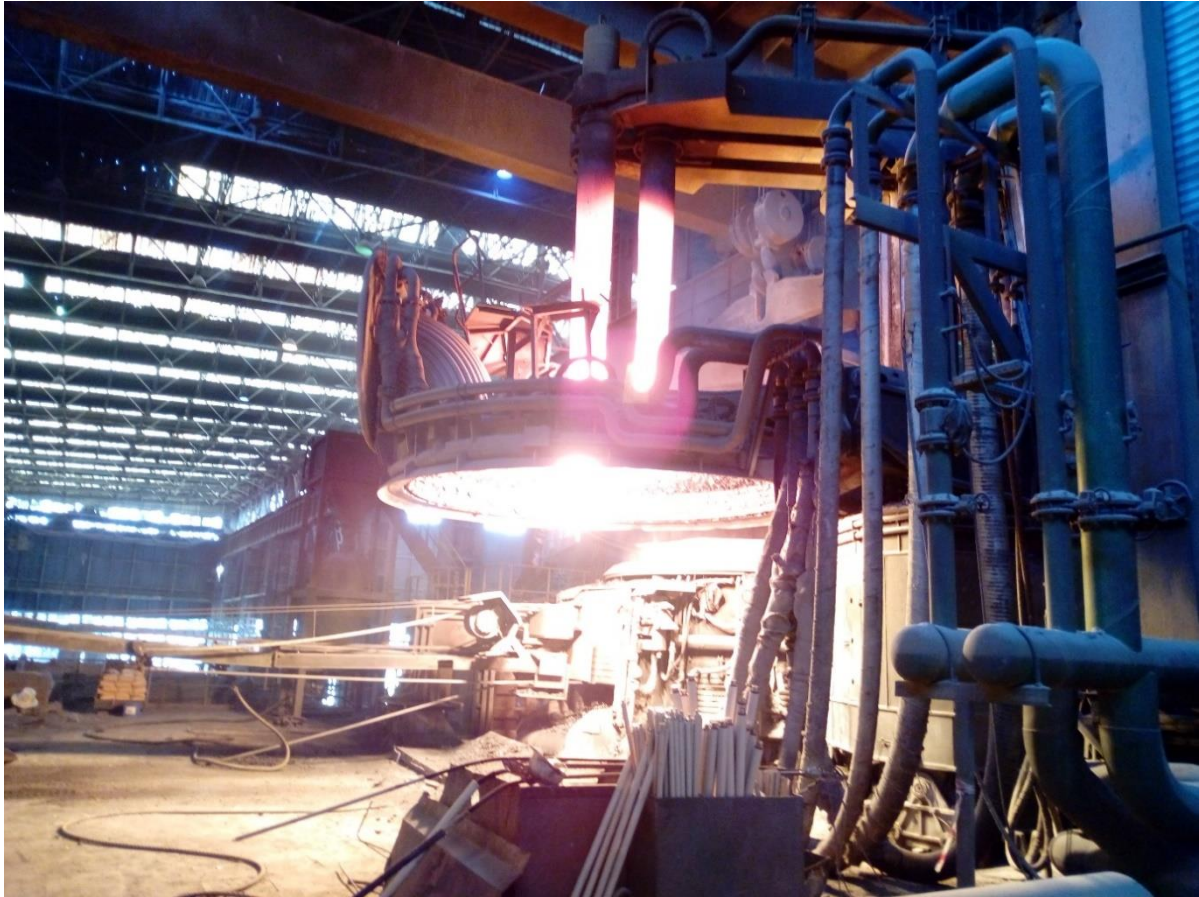
Dodatno uduvavanje kiseonika i drugog goriva (mješavina gasova) ubrzava topljenje. Do oksidacije Al, Si, Mn, P, C, Fe dolazi kada je kiseonik usmjeren u tečni čelik, pri čemu usled egzotermnih reakcija nastaje toplota za dalje topljenje. Nastali metalni oksidi prelaze u trosku, dok dobijeni gas CO izlazi iz tečnog metala u prazan prostor peći gdje može, uz dodatno dovođenje kiseonika, dodatno sagorijevati, (slika 1.3).

Srednja faza rada elektrolučne peći je period topljenja. Za topljenje se koristi električna energija (dovodi se putem grafitnih elektroda) i hemijska energija (oksidacija primjesa primjenom tehničkog kiseonika). Toplota se na čelični otpad prenosi zračenjem i konvekcijom, a unutar čeličnog otpada kondukcijom.

Na samom početku procesa topljenja, nivo uloška je visok što može dovesti do oštećenja električnog luka jer on djeluje otkriven pod svodom. Samim tim neophodno je uključiti peć na niži napon na početku. Nakon 4 do 5 minuta od početka topljenja, električni luk formira udubljenja u koja prodiru elektrode. Kao rezultat topljenja dolazi do formiranja pjenušave troske, što pospješuje iskorišćenje električne energije, uz čuvanje obloge peći. Dodatnim dovodom toplote, sagorijevanjem goriva, vrši se ubrzavanje procesa topljenja.

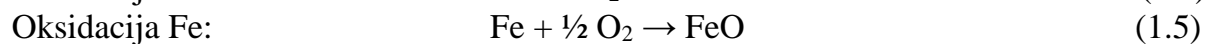
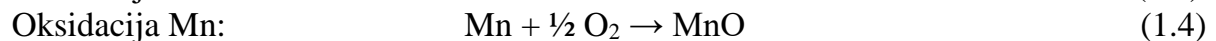
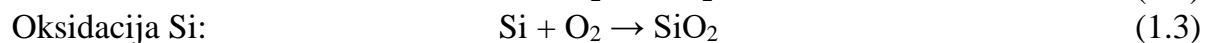
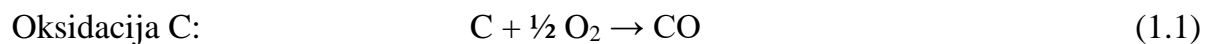
Trajanje topljenja određeno je maksimalnom količinom električne energije koja se može dobiti i toplotnim opterećenjem vatrostalne obloge. Vrijeme topljenja, kod većine modernih elektrolučnih peći, je 40-60 minuta.





*Slika 1.3. Izgled ELP u Željezari Nikšić*

Nakon završenog topljenja električno opterećenje peći se smanjuje ili se radi sa pjenušavom troskom sa ciljem da se smanji zračenje na bočne zidove peći. Nakon potpunog završetka topljenja čeličnog otpada, uzimaju se uzorci za analizu hemijskog sastava i mjeri se temperatura tečnog metala. Primjese iz tečnog čelika se oksidišu po sledecim reakcijama (1.1-1.5) :



U elektrolučnoj peći se, nekada, nakon topljenja tečnog metala vršila rafinacija (uklanjanje P, Si, S, Al, Mn i C) i uklanjanje N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>.

Današnje, moderne, elektrolučne peći nemaju za cilj odsumporavanje i odfosforavanje, već primarno služe za pretapanje. Dorada čelika sprovodi se postupcima sekundarne metalurgije.

Uduvavanje kiseonika, takođe, pospješuje proces topljenja. U procesu topljenja oksidišu se primjese: Si, Al i Ti > 95%, kao i 50% Mn. Potrebnu bazičnost troske, u ovom procesu, obezbjeđuje krečnjak ili kreč, što za rezultat ima i odfosforavanje čelika i povećanje stabilnosti električnog luka. Na kraju topljenja neophodno je da bazicitet troske bude veći od 1,6, kao da i sadržaj FeO iznosi preko 12%.

Oksidaciona rafinacija je proces koji započinje od prvog mjerenja temperature tečnog čelika, u peći, i traje do njegovog izlivanja iz iste ili do prelaska u period dezoksidacione rafinacije čelika u peći.

Cilj oksidacione rafinacije je da se izvrši:

- oksidacija ugljenika,
- odfosforavanje čelika,
- odstranjivanje gasova iz čelika,
- zagrijavanje metala i izjednačavanje temperature po cijeloj zapremini čelika.

Nakon izvršenja prve probe i djelimičnog uklanjanja troske od topljenja, započinje se uduvavanje kiseonika kako bi se izvršila oksidacija ugljenika. Tokom oksidacije ugljenika vrši se i oksidacija Mn, Cr kao i drugih primjesa. Kako bi se izvršila hemijska analiza čelika vrši se uzorkovanje i ukoliko se hemijski sastav poklapa sa dozvoljenim granicama, metal se zagrijava i izliva u livni kazan.

Nakon oksidacione rafinacije slijedi dezoksidaciona rafinacija koja se vrši na postrojenju za vanpećnu obradu.

Ukoliko se ne posjeduje postrojenje za vanpećnu obradu, nakon dobijenih rezultata hemijske analize postupak se ogleda u:

- uklanjanju oksidacione troske,
- formiranju nove troske ( dodavanjem CaO, CaF<sub>2</sub>, FeSi, sitnog karburita),
- legiranju čelika dodavanjem ferolegura,
- uzimanju dvije probe za hemijsku analizu čelika, u razmaku od 5 do 10 minuta,
- korigovanju hemijskog sastava čelika, dodavanjem ferolegura,
- zagrijavanju čelika na potrebnoj temperaturi,
- izlivanju čelika u livni kazan.

Troska pred izlivanje ne smije da sadži FeO u količini većoj od 0,5%.

Otvor peći kroz koji se vrši izlivanje mora biti čist i odgovarajuće veličine kako bi se izlivanje čelika ostvarilo u roku od 5 do 7 minuta. Temperatura čelika, u ovoj fazi, zavisi i od temperature obloge kazana za livenje, sadržaja legirajućih elemenata i načina livenja. Prilikom izlivanja, gornji dio mlaza treba biti pokriven troskom kako bi se metal zaštitio od oksidacije kiseonikom iz vazduha kao i kako bi se izvršilo odsumporavanje u kazanu.

### 3. FORMIRANJE I VALORIZACIJA ELEKTROPEĆNE PRAŠINE

Tokom proizvodnje čelika u elektropečima kao nusproizvodi nastaju elektropečna prašina i elektropečna troska. Shodno zakonskoj regulativi Crne Gore<sup>[1]</sup>, elektropečna prašina je klasifikovana kao opasan otpad. Toksičnost elektropečne prašine potiče od prisustva teških metala kao što su Zn, Pb, Cu, Cr, Mo i ostali, koji zbog potencijalnog izluženja predstavljaju opasnost od zagađenja životne sredine. S druge strane, elektropečna troska je klasifikovana kao neopasan otpad.

Najveći procenat elektropečne prašine pri proizvodnji čelika nastaje:

- u fazi punjenja peći čeličnim otpadom i dodacima kao što su kreč i karburit,
- između čeličnog otpada i elektroda, pod dejstvom električnog luka koji topi čelični otpad i formira tečnu fazu prekrivenu troskom,
- tokom rafiniranja čelika,
- tokom postupka prelivanja.

Elektropečna prašina, unutar peći, nastaje i usled sudjelovanja oksida oslobođenih iz korozijskog sloja sa površine čeličnog otpada, kao djelovima rasprsnutih kapljica koje fizičko-hemijskim transformacijama i međusobnom aglomeracijom stvaraju konačne čestice elektropečne prašine.

Karakterizacija elektropečne prašine prethodi razmatranjima postupaka valorizacije. Spektroskopskom analizom elektropečne prašine se može ukazati na prisustvo sledećih elemenata: Fe, Zn, Pb, Mn, Cu, Al, Ca, Mg, K, S, P, C, O i Cl. Gvožđe, cink, mangan, aluminijum, kalcijum, magnezijum i kiseonik se uvijek identifikuju u uzorcima prašine dok prisustvo ostalih elemenata varira u zavisnosti od analiziranih čestica. Udio gvožđa je sklon povećanju prilikom smanjenja promjera zrna granulometrijske frakcije u odnosu na udio u prosječnom uzorku, dok udio Zn, Pb i Cd opada.<sup>[2]</sup>

Sadržaj navedenih elemenata diktira kvalitet čeličnog otpada, ukoliko sadržaj navedenih elemenata manji to je kvalitet bolji. Elektropečna prašina koja sadrži visoku koncentraciju cinka, u najvećoj mjeri ga sadrži u obliku ZnO, dok je sadržaj cinka prisutnog u obliku ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, u tom slučaju, jako nizak.<sup>[3]</sup>

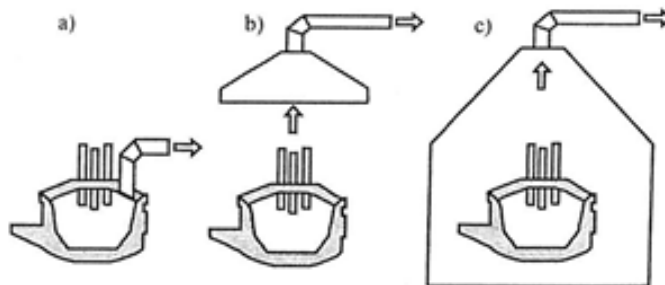
Najveći procenat elektropečne prašine čini gvožđe, dok je od teških metala najzastupljeniji cink. Kada je u pitanju mineraloški sastav elektropečne prašine, dominiraju oksidi gvožđa ( $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO), SiO<sub>2</sub>, oksidi cinka (ZnO, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), a uočeno je i prisustvo 3CaO·2SiO<sub>2</sub>, kao i 4PbO·PbSO<sub>4</sub>. Prije svega na sastav elektropečne prašine kako u hemijskom tako i u mineraloškom pogledu, utiče sastav uloška koji se koristi u proizvodnji čelika kao i tehnološki parametri pri procesu proizvodnje.

Proizvodnja jedne tone čelika za posledicu ima nastanak 15-25 kg elektropečne prašine.

Teški metali u životnom okruženju su posledica nekontrolisanih tokova u njihovom biološkom ciklusu. Naime, svi ti metali danas nalaze vrlo široku primjenu, pojavljuju

se u različitim oblicima i koriste se za različite namjene, a na kraju svog životnog vijeka bivaju odstranjeni iz upotrebe i ponekad nekontrolisano završe u čeličnom otpadu kao sirovina u proizvodnji čelika elektropečnim postupkom.

Tokom uobičajenog rada elektrolučne peći dolazi do primarne emisije (tokom rastapanja i rafinacije) i sekundarne emisije (tokom šaržiranja peći, skidanja troske i izlivanja čelika). Danas se u praksi primjenjuju tri načina prečišćavanja pećnih gasova (slika 2.1).

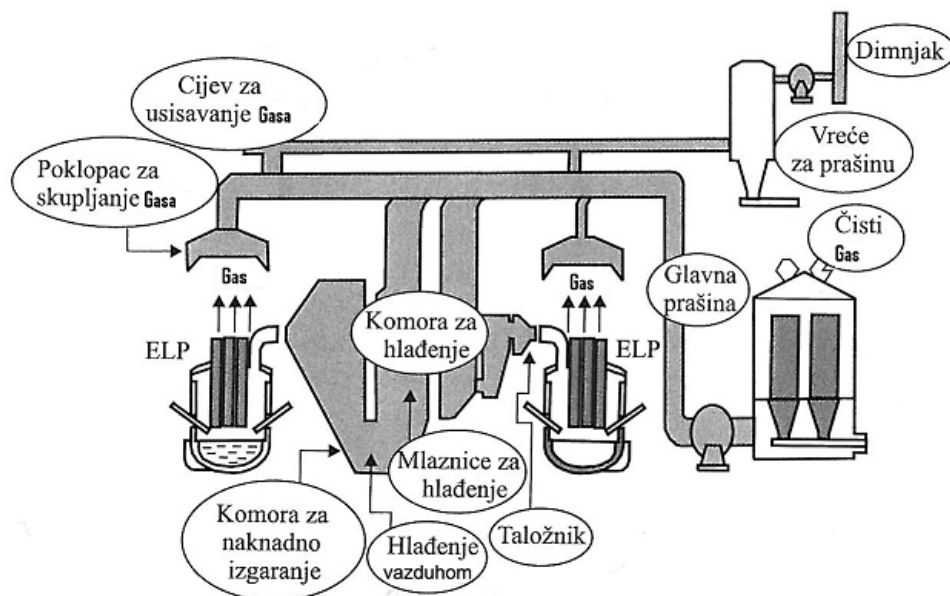


*Slika 2.1. Sistemi odvođenja gasova i prašine iz elektrolučne peći*

U slučaju koji je prikazan pod (a), kroz četvrti otvor na svodu peći tokom rastapanja uložka skuplja se samo prašina. Druga varijanta je pokretni usisni sistem (b), koji skuplja prašinu tokom izlivanja i punjenja. Sistem potpunog sakupljanja prašine, tokom svih faza izrade čelika (c) omogućava i dodatnu zaštitu od buke.

Primarna emisija kontroliše se primjenom direktnog evakuacionog sistema DES (Direct Evacuation System), a produkti sekundarne emisije nadsvodnim sistemom. Moderni DES sistemi koriste se, ne samo za prečišćavanje otpadnih gasova i skupljanje čestica, već i za kontrolu emisije CO i NO<sub>x</sub>.

U nekoliko čeličana u Evropi i SAD postavljeni su potpuno zatvoreni sistemi za kontrolu emisije tokom rada elektropeći, koji omogućavaju skupljanje oko 95% prašine i dima, a novija postrojenja sposobna su da skupe i 98% pećne prašine, (slika 2.2).



Slika 2.2 Integrirani sistem sakupljanja elektropećne prašine

Sistem za otprašivanje u Željezari Nikšić obuhvata:

- usisavanje primarnih emisija ELP, iz četvrtog otvora, koji je instaliran iznad svoda elektrolučne peći, tokom rada peći;
- odvođenje sekundarnih emisija elektrolučne peći tokom punjenja i izlivanja peći;
- usisavanje emisija iz vanpećne obrade, koja je instalirana iznad svoda kazanske peći;
- hlađenje primarnih emisija ELP pomoću prirodnog hladnjaka;
- filtriranje gasova, pomoću filter-vreća, čišćenje vreća pomoću pulsirajućih mlaznica i podpritiska;
- izduvavanje otprašenih gasova pomoću ventilatora;
- emisiju prečišćenih gasova kroz dimnjak u atmosferu.



*Slika 2.3. Filteri za otprašivanje gasova iz elektrolučne peći*

Uklanjanje čestica iz struje nosećeg gasa vrši se pomoću filterskih vreća na taj način što se čestice zadržavaju na filterskom materijalu (slika 2.3). Tokom vremena na filteru nastaju veće naslage čestica, tako da i one same postaju, odnosno počinju da djeluju kao filtrirajuća sredina. Kada ovakva naslaga postane suviše velika, potreban je veći pritisak da se gas provede kroz filter vreće, pri čemu se smanjuje protok gasa i slabi filtriranje. U ovom slučaju filter vreće treba očistiti komprimovanim vazduhom u uslovima podpritiska. Dimni gasovi, primarni i sekundarni, dovode se na postrojenje za otprašivanje cjevovodima, gdje se u postrojenju vrećastih filtera odvaja prašina. Nakon otprašivanja, ELP prašina se odlaže na propisani način i na protokolima predviđeno mjesto uz mogućnost dalje valorizacije (slika 2.4).



*Slika 2.4. Odlaganje elektropećne prašine*

Postupak deponovanja ili daljeg tretmana zavisi od hemijskog sastava elektropećne prašine (tabele 2.1 i 2.2) <sup>[2,11]</sup>

Tabela 2.1. Prosječni hemijski sastav ELP prašine pri proizvodnji raznih vrsta čelika

Uzorak	I	II	III	IV	V	VI
Komponente (%)						
Zn	28	0,44	8,5	21,4	-	-
Pb	4	4,00	0,5	2,0	-	-
Cu	-	2,50	-	-	-	-
Cl	-	0,55	-	-	-	-
C	-	-	13,4	4,2	-	-
S	-	3,00	-	-	-	-
ZnO	-	-	3,2	7,8	-	-
FeO	-	1,00	-	-	-	-
MnO	6	-	-	-	-	-
CaO	8	-	6,6	2,4	-	-
MgO	3	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	2,5	-	-	-	-	-
SO <sub>2</sub>	4	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	8,1	3,0	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	41,51	41,5	40,2	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	3,0	1,1	-	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	11,25	10,07
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	27,10	27,05
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	3,68	2,80
Ca <sub>0,15</sub> Fe <sub>2,85</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	15,60	16,67

Posebni uslovi deponovanja proizilaze iz toksičnog karaktera elektropećne prašine pa se shodno tome akcenat stavlja na njenu valorizaciju koja se prevashodno ogleda u ekstrakciji teških metala kao što su cink i olovo.

Jedan od načina valorizacije elektropećne prašine se zasniva na njenom recikliranju, odnosno obogaćivanju ponovnim vraćanjem u peć čime dolazi do povećanja sadržaja teških metala u prašini i postižu se uslovi za izdvajanje istih. Prisustvo karburita dovodi do redukcije oksida metala prisutnih u elektropećnoj prašini, pri čemu se izdvaja Fe, a neredukovani oksidi ostaju u trosici.

Kada sadržaj olova i cinka u elektropećnoj prašini dostigne 25%, ostvaruje se ekonomska opravdanost postupka valorizacije.

S druge strane, primjenom raznih piro i hidro-metalurški procesa se, takođe, može ostvariti valorizacija elektropećne prašine. Ono što karakteriše pirometalurške procese jeste velika potrošnja energija pa se samim tim često pri izdvajanju cinka koriste hidrometalurški procesi, kod kojih problem može predstavljati izbor pogodnog



rastvarača koji omogućava efikasnu ekstrakciju cinka, uz minimalno rastvaranje gvožđa.

Tabela 2.2. Sastav ELP prašine različitih frakcija pri proizvodnji legiranih čelika

Uzorak	Frakcija d/ $\mu\text{m}$	W/%	w/%			
			Fe	Zn	Pb	Cd
A	125	17,09	41,04	7,02	1,71	0,028
	125-100	28,71	41,60	7,31	1,54	0,023
	100-90	0,91	41,60	7,31	1,49	0,022
	90-63	32,56	41,88	7,15	1,49	0,022
	63-50	6,37	41,60	7,53	1,52	0,020
	<50	14,36	43,28	5,95	1,20	0,017
	Prosječni uzorak	100,00	41,88	7,45	1,42	0,021
B	>125	52,66	48,46	3,82	1,04	0,0110
	125-100	15,88	47,46	3,64	1,00	0,0100
	100-90	8,04	48,16	3,60	0,99	0,0100
	90-63	17,49	48,00	3,31	0,90	0,0100
	63-50	1,71	48,75	3,10	0,80	0,0097
	<50	4,22	49,78	2,24	0,59	0,0089
	Prosječni uzorak	100,00	48,58	3,75	1,02	0,0110
C	>125	9,869	45,37	3,90	0,86	0,012
	125-100	36,93	45,88	4,52	1,00	0,011
	100-90	2,21	46,67	4,40	0,98	0,011
	90-63	16,90	46,07	4,48	0,99	0,011
	63-50	15,79	45,39	4,58	1,00	0,011
	<50	18,31	47,78	3,68	0,79	0,009
	Prosječni uzorak	100,00	46,90	4,40	0,94	0,021

Inaktivacija teških metala prisutnih u prašini se može sprovesti njihovom stabilizacijom postupkom solidifikacije pri čemu se prašine, uz pomoć aditiva kao što je portland-cement, prevodi u novi oblik te se kao takva koristi prilikom gradnje, za izradu betona, cementa. Jedan od primjera je mješavina portland-cementa kao solidifikatora i elektropećne prašine koja sadrži 6,94% ZnO, ima specifičnu površinu  $8,7\text{m}^2\text{g}^{-1}$  i prosječnu krupnoću zrna  $\sim 180\ \mu\text{m}$ . Jedan od postupaka upotrebe elektropećne prašine je i u izradi betona pri čemu je dijelimično zamijenjen cement, smanjena cijena novonastalog betonskog proizvoda, a neki od sastojaka industrijskog otpada dodatih u cement poboljšavaju svojstva betona izrađenih od tako modificiranog cementa. Ovi kao i slični postupci obrade opasnog otpada hemijskom



stabilizacijom, to jeste imobilizacijom teških metala, zasnivaju se na svojstvu sličnom svojstvu pucolana da uz dodatak kreča, vode i drugih hemikalija dolazi do adsorpcije i/ili fizičkog blokiranja teških metala u osnovi tog materijala.<sup>[4]</sup>

Posledica navedenog jeste favorizovanje imobilizacije teških metala iz elektropećne prašine primjenom procesa stabilizacije/solidifikacije, što rezultira konvertovanje elektropećne prašine u neopasan otpad.

Imobilizacija teških metala procesom stabilizacije/solidifikacije, generalno, se vrši na tri načina:

- imobilizacija koja se bazira na odvijanju hemijske reakcije (upotrebom cementnog veziva, kreča, fosfata, aditiva),
- imobilizacija koja se zasniva na fizičkim procesima (makroenkapsulacija/mikroenkapsulacija),
- imobilizacija koja se zasniva na termičkim procesima (imobilizacija korišćenjem termoplastičnih polimera/vitrifikacija).

### **3.1. Postupci tretmana elektropećne prašine**

Elektropećna prašina se može stabilizovati i kao krajnje rješenje deponovati, međutim, u tom slučaju gubi se velika količina vrijednih metala. Trenutno su razvijeni razni pirometalurški, hidrometalurški, kao i piro-hidrometalurški procesi, koji omogućavaju izdvajanje vrijednih metala, ali još uvijek nije otkriven onaj koji je u potpunosti zadovoljavajući.

Prašina koja nastaje pri proizvodnji čelika, razlikuje se po svojim fizičkim i hemijskim karakteristikama. Samim tim, obogaćivanju i oporavku elektropećne prašine treba pristupiti individualno u skladu sa određenim fizičkim i hemijskim karakteristikama svakog uzorka prašine. Sumporna kiselina se često koristi prilikom tretiranja elektropećne prašine, jedan od glavnih razloga je taj što je ekonomski najisplativija. Sadržaj cinka u prašini je obično nizak u poređenju sa sadržajem gvožđa, zbog toga se samo mali dio cinka može ekstrahovati bez prethodnog ispiranja gvožđa, olova i drugih elemenata pa samim tim neophodne su dodatne količine sumporne kiseline.<sup>[5]</sup>

Rastvorljivost mineraloške faze, odnosno cink-ferita, je veoma ograničena kako u kiselim tako i u alkalnim rastvorima, stoga je hibridni proces poželjniji da bi se povratio sav cink prisutan u obliku cink-ferita.<sup>[6]</sup>

Osim hidrometalurških i pirometalurških, primijenjuju se i kombinovani procesi kao što su MRT i IBDR-ZIPP. Tokom postupka IBDR-ZIPP, prašina se zagrijava što dovodi do oslobađanja olova i cinka kao plinova koji se potom sakupljaju u formi oksida. Oksidi se zatim šalju na navodnjavanje, nakon čega se izluženjem dobija visokokvalitetni metalni cinkov prah koji se lije u blokove, a potom prodaje kao visokokvalitetni cink.<sup>[4]</sup>

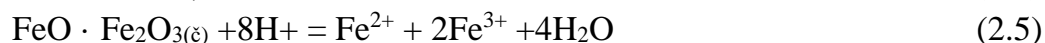
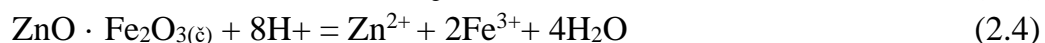
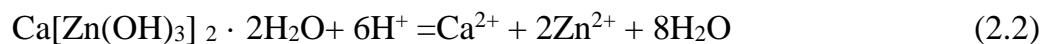
Termodinamički aspekt reciklaže elektropećne prašine u vidu poluredukovanih briketa je efikasan u pogledu ubrzanja procesa i uštede u energetskom, odnosno ekonomskom

smislu. Troska pri ovom tretmanu pokazuje odličnu pjenušavost i dobra svojstva kao i nižu bazičnost. Ovim procesom se stvara veća količina prašine, 4-5kg po toni otpada, koji je obogaćen cinkom i olovom sa 26% na 51%, odnosno sa 48% na 64%.<sup>[7]</sup>

Elektropećna prašina se može tretirati i u indukcionim pećima, uz dodatak karburita i ferosilicijuma, pri čemu se dobijaju efekti slični kao i u elektrolučnoj peći, ali uz prednost lakšeg upravljanja procesom. Eksperimentalni rezultati ukazuju na to da kada se temperatura poveća, brzina isparavanja cinka se povećava. Pri upotrebi ugljenika kao redukcionog sredstva, isparavanje cinka se dešava u opsegu od 900 do 1100°C, s druge strane, kada se kao redukциони agens koristi ferosilicijum, cink počinje da isparava na nižoj temperaturi odnosno na 800°C. Stopa isparavanja cinka na temperaturi od 1200°C pri upotrebi ferosilicijuma kao redukcionog sredstva iznosi 90,47% dok pri istoj temperaturi ta stopa iznosi približno 99,80% ukoliko se kao redukciono sredstvo koristi ugljenik. Kada se kao redukciono sredstvo koristi ferosilicijum, sa povećanjem temperature stopa metalizacije ima dinamiku rasta, pada i na kraju opet rasta što je posledica reakcija između Fe i ZnO pri čemu dolazi do komplikacija.<sup>[8]</sup>

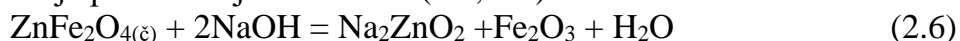
### 3.1.1. Hidrometalurški procesi

Hidrometalurški procesi za ekstrakciju metala (uglavnom cinka) iz prašine u proizvodnji čelika nijesu popularni. Uprkos tome što ih karakterišu niski troškovi opreme i rada kao i povoljniji energetski bilans, u poređenju sa pirometalurškim procesima, hidrometalurške metode zahtijevaju veću pedantnost i kontrolu parametara, kao što je kontrola koncentracije i pH rastvora kako bi se omogućila efikasnost procesa ekstrakcije metala. Ovo je karakteristično kako za kisele (sumporna kiselina) tako i za alkalne (natrijum-hidroksid) rastvore i zanemarivanje navedenog dovodi do smanjenja efikasnosti selektivnog taloženja drugih metala sadržanih u obrađenoj čeličnoj prašini. Hidrometalurški postupci se temelje na principu izlužavanja metala iz elektropećne prašine upotrebom hidroksida alkalnih metala, nakon čega se rastvori koji sadrže cink obrađuju s ciljem uklanjanja preostalih teških metala, a potom podliježu elektrolizi. Nakon ovih postupaka, većina hidrometalurških procesa je usmjereno na luženje pod dejstvom sumporne kiseline, amonijum-, natrijum- ili kalcijum-hlorida. Postupak luženja sumpornom kiselinom, na temperaturi od 35°C, prikazan je jednačinama (2.1-2.5):<sup>[4]</sup>

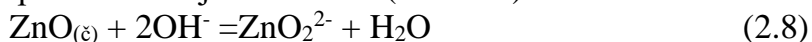


Opisanim procesom dolazi do topljenja oko 75% cinka, dok je ostatak prisutan u obliku cink-ferita.<sup>[4]</sup> Nedostaci ovog procesa jesu preostali cink, zatim potreba za odvajanjem Ca i Fe iz rastvora, kao i prisustvo halogenida u njemu.

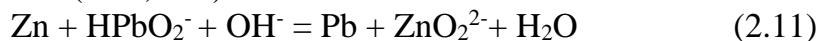
Postupak luženja upotrebom natrijum-hlorida je prikladan za oporavak prašine koja u sebi sadrži kalijum, hlor i fluor, međutim, neophodno je prethodno prženje. Prženje elektropećne prašine i natrijum-hlorida se odvija na temperaturi 350- 450°C. Prašina se, prije miješanja sa NaOH, opere vodom na temperaturi od 80°C u cilju uklanjanja topljivih halogenida. Tokom prženja cink-ferit, kao i cink-oksidi se prevode u topljivi natrijum-cinkat, što je prikazano jednačinama (2.6, 2.7): <sup>[4]</sup>



REZEDA, hidrometalurški postupak tretmana elektropećne prašine, se zasniva na luženju elektropećne prašine rastvorom natrijum-hidroksida, uklanjanju olova i kadmijuma iz rastvora taloženjem uz kontinuiranu kontrolu pH vrijednosti, kao i na elektrolizi cinkom bogatog rastvora. Pri luženju, elektropećna prašina se miješa sa rastvorom NaOH na temperaturi od 85°C, pri čemu većina teških metala, kao i hloridi, prelaze u rastvor, dok preostali elementi zaostaju pa se nakon dalje separacije mogu oporaviti. Reakcije otapanja prikazane su jednačinama (2.8-2.10): <sup>[9]</sup>



Uklanjanje kadmijuma i olova se postiže redukcijom i taloženjem uz pomoć cinkovog praha, i prikazano jednačinama (2.11,2.12): <sup>[9]</sup>



Istaloženi metali se potom izdvajaju filtriranjem, a zaostali rastvor se podvrgava elektrolizi.

### 3.1.2. Pirometalurški procesi

Kada je u pitanju proizvodnja čelika, generiše se veliki broj predloga za obradu i tretman elektropećne prašine. Akcenat se, pak, stavlja na pirometalurške procese, koji podrazumijevaju visoke temperature, pri čemu se izdvaja Waelz proces. Glavni cilj ovih procesa jeste izdvajanje gvožđa i cinka, čiji ukupni sadržaj dostiže vrijednost od 50 do 60%. <sup>[10]</sup>

Metali, u elektropećnoj prašini, u obliku u kom su prisutni ne mogu biti upotrijebljeni, shodno tome prašina se podvrgava najčešće pirometalurškim procesima pri čemu se korisni metali vraćaju u čisto stanje.

Prva značajna istraživanja u okviru pirometalurškog tretmana elektropećne prašine ukazuju na to da se sa povećanjem količine reciklirane elektropećne prašine povećava i ukupna izlazna količina prašine kao i sadržaj cinka u njoj. Ova istraživanja

metalurgije čelika i troske, kao i posmatranja prašine i cinka u dimnom gasu, bazirana su na analizi sa i bez ubrizgavanja prašine koja se reciklira u jednoj peći i sakuplja u filter rezervoarima. Na osnovu sprovedenih istraživanja uočeno je i da je ubrizgavanje prašine dovelo do povećanja oksida gvožđa u troski. Praktično, ukupna količina cinka koja ulazi u peć sa otpadnim punjenjem se prenosi u prašinu koja se uklanja sa dimnim gasovima. Ubrizgavanjem frakcija sa niskom koncentracijom cinka postiže se maksimalno rastvaranje prašine u troski kao i niska potrošnja energije. <sup>[11]</sup>

Generalno, u pirometalurškim procesima recikliranja elektropećne prašine, jedinjenja cinka i olova reaguju sa ugljen-monoksidom, koji se upotrebljava kao redukciono sredstvo, pod odgovarajućim termodinamičkim uslovima (jednačine 2.13,2.14):



U okviru pirometalurških procesa najzastupljeniji su: Waelz proces, RHF, PRIMUS, OXYCUP, ESRF, plazma-lučni proces, EMPF, proces topljenja plazme, PIZO proces, proces plamenog reaktora, mikrotalasna obrada, solarna termalna redukcija, proces kalcifikacije, proces halogeniranja. Prilikom tretmana određena količina cinka se u okviru prašine vraća u peć dok se ostatak rastvara u troski. <sup>[12]</sup>

### 3.1.3. Waelz proces

Sa aspekta minimiziranja čvrstog otpada u metalurgiji čelika postupci valorizacije smješe elektropećne prašine i ugljene prašine su jako efikasni jer se dostižu visoki ekološki standardi u pogledu uklanjanja Zn (98%) i minimalnog sadržaja teških metala (Zn+Pb+Cu) manjeg od 0,2%. <sup>[8]</sup>

Trenutno najzastupljenija tehnologija za tretman elektropećne prašine pri proizvodnji čelika jeste Waelz proces u kom se prašina tretira u rotirajućoj peći sa dodatkom koksa. Elektropećna prašina se prilikom ovog postupka tretira na temperaturi iznad 1200°C. Koks i ugljen-monoksid redukuju cink-oksidi i cink-ferit u metalni cink. Cink, prvo, prelazi u gasnu fazu gdje se oksiduje u struji gasa do ZnO, koji se sakuplja na vrećastim filterima.

Prilikom ovog procesa produkuje se troska u količinama 600-800 kg po toni elektropećne prašine, odnosno, proizvodi se preko 2 miliona tona Waelz troske na godišnjem nivou. <sup>[13]</sup>

Waelz postupak se ogleda u recikliranju elektropećne prašine u cink-oksidi (Waelz oksidi), koji se potom podvrgava, u metalurškim postrojenjima, procesu topljenja. Nakon miješanja elektropećne prašine sa koksom, kao redukcionim agensom i drugim aditivima (kreč/silicijumski pijesak), dobijena smješa se kontinuirano uvodi u rotacionu peć. Pomoću visokih temperatura omogućava se redukcija i isparavanje isparljivih metala kako bi se povratio Waelz oksidi nakon procesa kondenzacije. Rastopljeni ostaci, koji se odlikuju niskim koncentracijama cinka i olova, se potom hlade vodom na kraju rotacione peći kako bi se formirala granulirana Waelz troska. Troska iz Waelz procesa sadrži, najčešće, do 2% cinka. <sup>[13]</sup>

U Waelz rotacionoj peći se mogu identifikovati tri zone u zavisnosti od temperature:

- prva zona: temperatura dostiže približno 600°C, što omogućava uklanjanje vlage,
- druga zona: temperatura se povećava do 1100°C, hloridi počinju da ispravaju, a cink-ferit se raspada,
- treća zona: temperatura dostiže vrijednost 1300°C, cink i oksid gvožđa su redukovani, pare cinka se pomoću izduvnog dimnjaka „ usisavaju“ i kasnije oksiduju pri kontaktu sa vazduhom stvarajući Waelz oksid. <sup>[14]</sup>

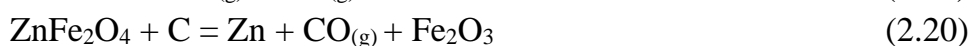
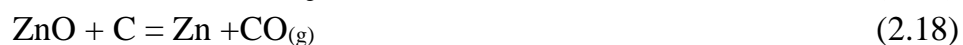
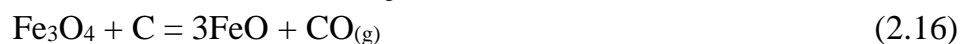
Na osnovu mješavine sastava materijala koji se dodaju u peć kao i uslova rada i načina hlađenja troske, razlikujemo dvije vrste troske: baznu i kiselu. Waelz troska se klasifikuje kao bazna ukoliko se kao sredstvo za formiranje troske dodaje kreč. Kao rezultat toga dobija se troska koja sadrži povećan sadržaj jedinjenja kalcijuma i magnezijuma i čija bazičnost se kreće u intervalu od 2,6 do 3,5. Kiselom nazivamo trosku za čiji tretman se koristi silicijumski pijesak i čija bazičnost se kreće od 0,4 do 0,5. <sup>[15]</sup>

Troska, proizvedena tokom Waelz procesa, se najčešće koristi u građevinarstvu, prilikom izgradnje puteva ( u formi agregata), za proizvodnju cementa, betona, cigle, kao drenažni sloj za deponije, materijal za sportske terene i nasipe. Međutim, ona zahtijeva prečišćavanje u cilju uklanjanja štetnih komponenti kao što su olovo, hrom, arsen i nikel, što predstavlja dodatne troškove.

#### 3.1.4. Selektivna separacija cinka mikrotalasnim zagrijavanjem

Jedan od postupaka izdvajanja metala iz mješavine metalnih oksida prisutnih u elektropečnoj prašini se zasniva na selektivnoj redukciji jednog ili više metalnih oksida koje karakteriše relativna nestabilnost. Cink-oksidi, sadržani u elektropečnoj prašini, je manje stabilan od oksida gvožđa. Tačka ključanja cinka iznosi 905°C, dok za gvožđe temperatura ključanja iznosi 2860°C i shodno tome, oksid cinka može da se redukuje, ispari, a zatim sakupi u odvojenoj fazi gasa.

Karbotermičke redukcije oksida gvožđa i cinka, prikazane su jednačinama (2.15-2.21): <sup>[16]</sup>



Redukcije cink-oksida i cink-ferita u cink postaju spontane na temperaturi 1050°C-1250°C. Shodno tome, ove temperature omogućavaju da redukovano gvožđe ostane u čvrstom stanju, dok redukovani cink prelazi u gasoviti oblik i može se odvojiti od gasne faze postupkom hlađenja.

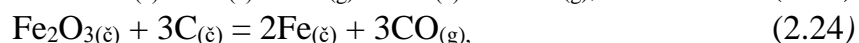
Efikasnost primjene postupka sa mikrotalasnim zagrijavanjem zavisi od strukture elektropećne prašine. Sastav elektropećne prašine se mijenja tokom mikrotalasnog zagrijavanja kao posledica termičke razgradnje karbonata, uklanjanja cinka i evolucije CO/CO<sub>2</sub> gasova.

Pospješenje mikrotalasnne obrade elektropećne prašine pripisuje se sadržaju ugljenika i gvožđa, koji su klasifikovani kao odlični apsorberi.

Unaprijeđena varijanta prethodno navedene metode predstavlja mikrotalasnno tretiranje smješe elektropećne prašine i prašine iz konvertora za dobijanje Cr. Primjenom ove metode stepen izdvajanja Zn iz CRC prašine je povećan dva puta, dok iz elektropećne prašine iznosi 25% u odnosu na konvencionalne metode.

CRC prašina sadrži okside cinka, gvožđa i hroma najčešće u obliku hromita, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, i cink-oksida, kao i oblike Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pored Fe, Zn i Cr, prašina iz konvertora za dobijanje Cr sadrži i Ca, Si, Mg i Mn.

Za 100g prašine pri ukupnom pritisku od 1 atm. i upotrebi ugljenika kao agensa, izvršeni su proračuni kako bi se procijenila pojava cinka u različitim fazama kao funkcija temperature. Reakcijama (2.22-2.24), prikazane su redukcije oksida gvožđa i cinka u elementarni oblik: <sup>[17]</sup>



Cink-oksid i cink-ferit spontano se redukuju u cink na temperaturi od 950°C i 800°C. S druge strane, hematit se spontano redukuje u gvožđe na temperaturi od 650°C. Rezultati su pokazali da se gotovo sav cink može oporaviti iz prašine hroma i elektropećne prašine mikrotalasnim zagrijavanjem na nižim temperaturama za približno oko 200°C u odnosu na konvencionalne metode termičkog grijanja. <sup>[17]</sup>

### 3.2. Faktori koji utiču tretman elektropećne prašine

Neophodne stavke koje moraju biti analizirane prilikom izbora tretmana elektropećne prašine jesu:

- sposobnost „podrške“ (unutar dozvoljenog opsega) različitog hemijskog sastava elektropećne prašine koja se tretira. Ovo je neophodno iz razloga što pored cinka i gvožđa, elektropećna prašina sadrži i druge elemente koje mogu narušiti proces tretiranja prašine, pri čemu se izdvajaju hlor, hrom i kadmijum.
- jasna razgraničenost u pogledu tokova energije i mase u cilju postizanja efikasnosti u okviru ekonomije, logistike i drugih.
- neophodna ulaganja za realizaciju tretmana elektropećne prašine u cilju ispunjavanja ekoloških aspekata kao što su kontrola emisije, stvaranje otpada, otpadnih voda.
- ekonomska konkurentnost/održivost u odnosu na druge alternative koje se uzimaju u obzir prilikom razmatranja. <sup>[18]</sup>

Prilikom postupka tretiranja elektropećne prašine neophodno je uzeti u obzir sledeće fizičke, hemijske i mineraloške karakteristike:

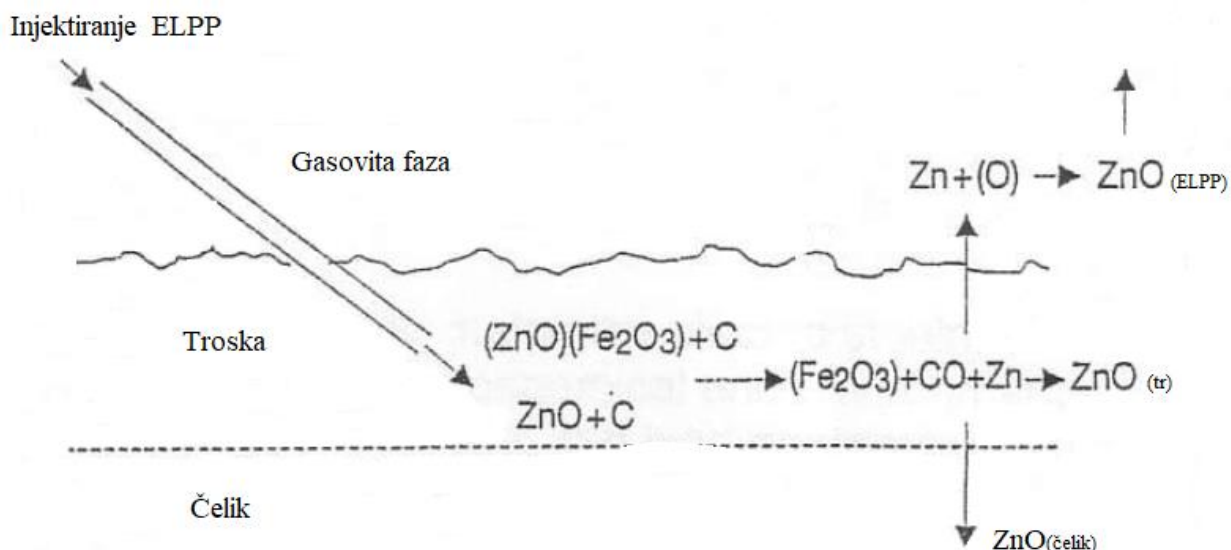
- veličina i gustina čestica: većina čestica je manja od  $10\mu\text{m}$  i sa gustinom 1,1–2,5 g/cm<sup>3</sup>. Kod čestica manje veličine, većinom, se zahtijeva aglomeracija (u formi briketa ili peleta) prije samog tretiranja elektropećne prašine u pirometalurškim procesima, kako bi se izbjegla pneumatska disperzija. S druge strane, u hidrometalurškim procesima dolazi do otežanog razdvajanja između čvrste i tečne faze što uzrokuje zadržavanje velike količine rastvora u prašini;
- sadržaj cinka: prisustvo cinka je glavni razlog za podvrgavanje elektropećne prašine tretiranju pa stoga količina ovog metala ima značajan uticaj na održivost ekonomskog procesa;
- mineralni oblik cinka: gotovo sav cink u prašini se pojavljuje u mineralnom obliku  $\text{Fe}_2\text{ZnO}_4$  i  $\text{ZnO}$ . Ovo ima značajan uticaj prije svega na hidrometalurške procese.  $\text{ZnO}$  lakše stupa u reakciju sa rastvorima, s druge strane,  $\text{Fe}_2\text{ZnO}_4$  je stabilniji oksid i zahtijeva rigoroznije termodinamičke uslove kako bi došlo do njegovog raspadanja;
- sadržaj halogenida: većina halogenida je prisutno u obliku natrijum- i kalijum-hlorida. U zavisnosti od sadržaja u kojem su prisutni kao i od primijenjenih procesa, ova jedinjenja mogu izazvati štetne uticaje;
- prisustvo metala: metali kao što su Pb, Cd, Cr, Ni i Cu, se javljaju u elektropećnoj prašini u različitim koncentracijama pa sam tim često zahtijevaju posebne korake za njihovo uklanjanje, prije ekstrakcije cinka, uglavnom u okviru hidrometalurških procesa. Na primjer, bakar može uticati na kontaminaciju gvožđa koji se pored cinka najviše izdvaja iz elektropećne prašine. <sup>[18]</sup>

## 4. MODEL REDUKCIONOG OBOGAĆIVANJA ELPP (ROP-Zn)

### 4.1. Struktura modela

Osnovni princip analize redukcionog pirometalurškog obogaćivanja elektropećne prašine zaniva se na raspodjeli Zn u tri faze: tečni čelik, tečna troska i elektropećna prašina koja je prisutna u pećnim gasovima.

Distribucija Zn na graničnim površinama navedenih faza je osnova za definisanje daljeg "toka materije" tj. povratnog topljenja ELPP. Na slici 3.1 dat je šematski prikaz raspodjele Zn (ZnO) u fazama: metal- troska- gas. Navedena šema je posledica teorijskih i empirijskih analiza oksido-redukcionih reakcija koje se odvijaju u ovoj zoni radnog prostora elektrolučne peći.

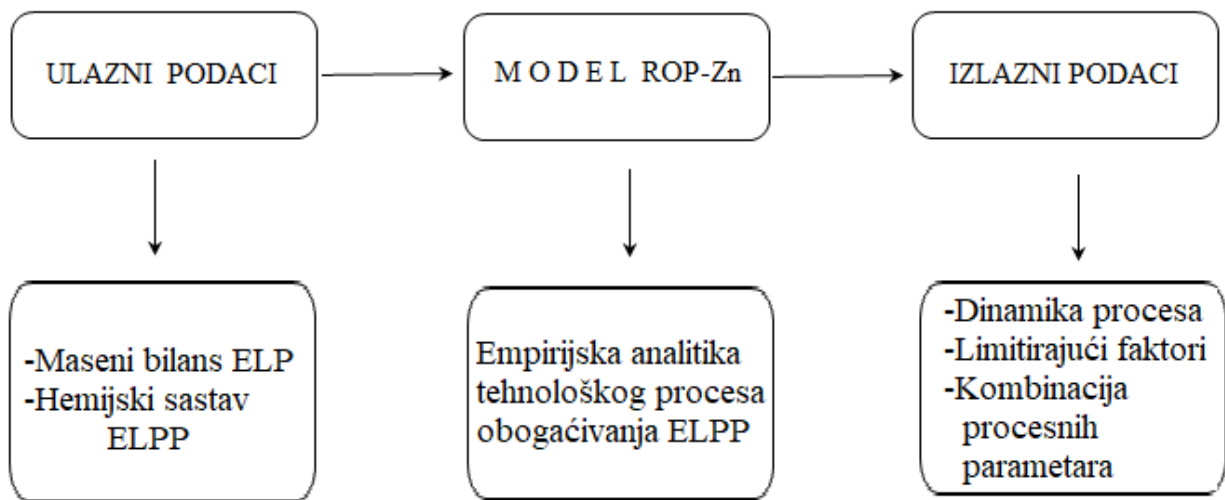


Slika 3.1. Šematski prikaz procesa na granici čelik -troska -gas

Koeficijenti raspodjele komponenata, posebno Zn i indirektno Pb su neophodni kao ulazni podaci za definisanje polaznih osnova analitičkog modela. Osim toga, raspodjela Zn u ovim fazama direktno određuje dalje postupke u tretmanu elektropećne prašine, troske i čelika.

Polazni podaci (input) analitičkog modela se na osnovu empirijskih međuzavisnosti transferišu u izlazne podatke (output) koji su determinisani u tri kategorije tehnoloških parametara, od kojih svaki može biti afirmišući ili ograničavajući sa aspekta zadovoljenja procesnih kriterijuma, ekonomske opravdanosti i zaštite životne sredine. Šema postavke analitičkog modela redukcionog obogaćivanja ELP prašine (ROP-Zn) prikazana je na slici 3.2.





*Slika 3.2. Šema postavke analitičkog modela*

Pošto se predmetni model odnosi na konkretan tehnološki proces to se kao baza ulaznih podataka koriste praktični podaci iz realnog sistema, koji su već dostupni ili se u optimalnom vremenu mogu prikupiti.

Maseni bilans elektrolučne peći je osnova za kreiranje baze ulaznih podataka jer se na osnovu kapaciteta peći i mase ulaznih komponenata kasnije mogu definisati „tokovi” pojedinih elemenata.

Sagledavajući reakcije, koje se odigravaju u procesu reduktivnog topljenja elektropećne prašine, mogu se uspostaviti analitičke zavisnosti, koje su osnova ROP-Zn modela. Matematičkom obradom navedenih uslovljenih zavisnosti, u više koraka, stvara se mogućnost formiranja izlaznih podataka.

Pošto je obogaćivanje elektropećne prašine povratni proces koji se odvija u više iteracija, jedan od prioritarnih izlaznih podataka je dinamika ukupnog procesa, tj. broj koraka ( $n$ ) koji je neophodno učiniti do postizanja donje granice obogaćenja.

Uporedo sa primarnim ciljem mora se voditi računa o pratećim efektima, tj. distribuciji elemenata u tečnom čeliku i troski. Ovo su tzv. „bočne reakcije”, koje u izvjesnim slučajevima mogu dovesti do „kontaminacije” čelika i troske teškim metalima (Zn, Pb). Da bi se izbjegle negativne posledice na kvalitet čelika, navedene veličine se postavljaju kao limitirajući faktori.

Ukoliko se zadovolje limitirajući faktori, otvara se mogućnost da se kombinacijom procesnih parametara ubrza ukupan proces, jer to predstavlja znatan iskorak u ekonomici postupka.

## 4.2. Ulazni podaci analitičkog modela

Kapacitet elektrolučnih peći može biti različit i najčešće je 60 t ili 100 t tečnog čelika. Ovo je veoma bitan podatak, jer je polazna masa ELPP direktno uslovljena masom metala i empirijski podaci ukazuju da se kreće u granicama 10-20 kg/t tečnog čelika. Za razmatranje u okviru ovog rada uzet je kapacitet peći u Željezari Nikšić od **60 t**.

Za formiranje troske, kao komponenta uloška dodaje se topitelj, koji je dominantno CaO. Nakon rastapanja metalnog otpada, formira se prva, oksidaciona troska, jer se, u cilju intenziviranja rastapanja u ELP, udvava tehnički kiseonik. Zbog svoje oksidativnosti pogodna je za uklanjanje P koji se oksidiše do  $P_2O_5$ . Neposredno nakon potpunog rastapanja i homogenizacije čelika vrši se odstranjivanje oksidacione troske, izlivanjem kroz posebni otvor na prednjoj strani peći.

Izlivanje troske se vrši naginjanjem elektrolučne peći pomoću posebnog mehanizma, preko praga peći u posebne lonce, tzv. „zvona“. Nakon izlivanja u „zvona“, troska se, nakon hlađenja, odvozi na mjesto koje je planom predviđeno za njeno deponovanje. Bazicitet troske iz elektrolučne peći je 2,5-4, zavisno od vrste čelika koji se proizvodi i vrste uloška koji se koristi.

Masa obrazovane troske obično iznosi 100-280 kg/t čelika. Osnovne komponente troske su CaO, MnO, MgO,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $CaF_2$ , FeO,  $Al_2O_3$ , a u slučaju proizvodnje legiranih čelika i Cr-oksidi. Za proračune u okviru ovog modela korišćen je podatak da je masa obrazovane troske **200 kg/t čelika**.

Imajući u vidu navedeni opseg izlazne mase ELPP iz primarnog uloška analiziraće se tri varijante i to :

- minimalistička (10kg/t)
- srednja (15 kg/t) i
- maksimalistička (20 kg/t).

Količina ELPP koja se dobija iz primarnog uloška zavisi, u najvećoj mjeri, od njegovog kvaliteta kao i stanja ferolegura koje se koriste u procesu legiranja. Ako je uložak male zapreminske mase onda je logično da ima veliku površinu, što upućuje na potencijalno veću masu površinskih materija kao što su: oksidi, zaštitni slojevi i sl. U ovom slučaju nastaje veća masa prašine (maksimalistička varijanta).

Nasuprot tome, ako se radi o masivnim komadima čeličnog uloška (gabaritne konstrukcije) onda se obrazuje znatno manja masa ELPP (minimalistička varijanta). Koja će od navedenih varijanti biti zastupljena zavisi od zahtjeva tehnološkog procesa proizvodnje, sa aspekta vrste čelika koji se proizvodi, i dominantno, od raspoloživih polaznih sirovina, tj. kvaliteta i pripremljenosti polaznog čeličnog otpada.

Hemijski sastav primarne elektropećne prašine, prvenstveno, zavisi od osobina, sastava i kvaliteta polaznog metalnog uloška. Ako su u čeličnom ulošku dominantno pocinčani limovi, onda je i sadržaj Zn u ELPP visok, i u ovom slučaju nema potrebe za obogaćivanjem prašine (tabela 3.1).<sup>[19]</sup>

*Tabela 3.1. Hemijski sastav prašine sa visokim sadržajem Zn*

<b>Element</b>	<b>%</b>
Ba	0.068
Fe	21.345
Mn	1.8555
Co	0.003
Ni	0.0385
Cu	0.351
Zn	29.333
Cd	0.098
Sb	0.032
Hg	< 0.015
Pb	3.186
As	0.017
Cr	0.417

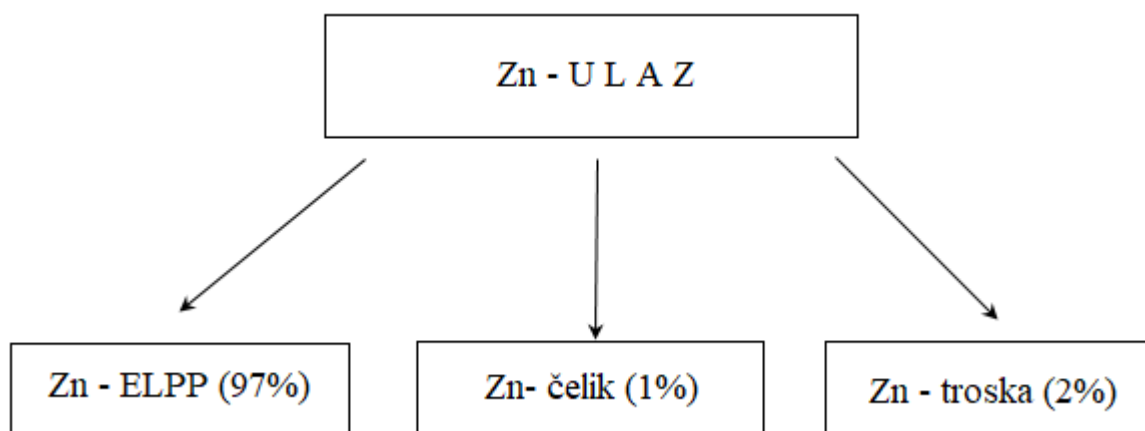
U proizvodnji kvalitetnih legiranih čelika, kao polazni uložak se koristi znatno kvalitetniji čelični otpad, tako da je sadržaj Zn i Pb u primarnoj elektropečnoj prašini relativno nizak. Reprezentativan primjer navedenih uslova je proizvodnja u Željezari Nikšić, pri čemu je prosječni hemijski sastav uzorkovane ELPP prikazan u tabeli 3.2.

*Tabela 3.2. Prosječni hemijski sastav ELPP sa niskim sadržajem Zn (Željezara Nikšić)*

<b>Komponenta</b>	<b>Krupna frakcija (%)</b>	<b>Sitna frakcija (%)</b>
C	0,1-1,2	0,3-1,2
Si	2,2-2,5	1,0-2,4
Mn	2,0-5,0	4,0-5,0
Cu	0,1-0,3	0,3-0,5
Cr	0,4-0,8	0,4-0,6
Ni	0,0-0,2	0,0-0,5
Pb	0,2-0,5	2,5-3,0
Zn	1,5-2,0	7,0-10,0
Al	1,0-1,5	0,1-1,0
Ca	7,0-12,0	5,0-8,0
Mg	1,0-4,0	3,0-6,0
Fe(uk)	50-55	42-50
Fe <sup>2+</sup>	30-35	30-50
Fe <sup>3+</sup>	19-22	38-42
FeO	40-46	4-6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27-32	55-60

### 4.3. Razrada ROP-Zn modela

Preduslov za realan proračun „tokova“ komponenata ELPP su podaci o polaznoj distribuciji elemenata između prašine, troske i tečnog čelika. Kao ulazni podaci za model uzeti su empirijski rezultati Jensena i Wolfa,<sup>[11]</sup> koji su šematski prikazani na slici 3.3.



Slika 3.3. Raspodjela Zn tokom procesa injektiranja ELPP

Na bazi praktičnih iskustava, uočava se da skoro sav Zn (97%) iz injektirane ELPP nakon reakcija redukcije, ponovo odlazi u prašinu, koja je u ovom slučaju obogaćena u odnosu na primarnu.

Koristeći empirijske podatke ispitivanja povratnog injektiranja ELPP,<sup>[11]</sup> metodom ekstrapolacije može se definisati približno linearna međuzavisnost  $P_b = f(Z_n)$  :

$$P_b = 0,1169 (\% Zn) + 0,5544 \quad (3.1)$$

Kako je već navedeno redukciono obogaćivanje ELPP je višestruki povratni proces koji se ponavlja u  $n$  koraka, neophodnih da se dostigne minimalni %Zn, (25%) neophodan za dalju ekonomičnu valorizaciju. Procentni sadržaj Zn nakon svakog koraka obogaćivanja može se prikazati opštom zavisnošću:

$$Z_{n(n)} = Z_{n(0)} + a_1 Z_{n(0)} + a_2 Z_{n(1)} + \dots + a_{(n)} Z_{n(n-1)} \quad (3.2)$$

gdje je: -  $Z_{n(0)}$  - polazni sadržaj Zn u ELPP,  
-  $n$  – broj koraka obogaćivanja  
-  $a$  – empirijski koeficijenti koji zavise od stepena raspodjele Zn.

Koristeći princip raspodjele Zn prikazan na slici 3.3, i proračune bazirane na osnovu izraza 3.1, uporedo sa Zn može se, nakon svakog povratnog injektiranja ELPP računati i sadržaj  $P_{b(n)}$  u ELPP:

$$Pb_{(n)} = b \cdot Pb_{(n-1)} \quad (3.3)$$

gdje je - b – empirijski koeficijent korekcije.

Vrlo mali dio Zn(2%) ostaje u troski, i zajedno sa pratećim Pb predstavlja, u prekomjernim količinama, potencijalno ograničavajući faktor za dalju valorizaciju čeličanske troske. Sa aspekta primjene „leaching“ testa za ocjenu upotrebljivosti troske, imperativ je da sadržaj (Zn+Pb+Cu) bude manji od 0,2%.<sup>[13]</sup>

Pošto sadržaj Cu u metalu i troski nije bio predmet analiza, kao sigurnosni prag „kontaminacije“ može se uzeti da je (Zn+Pb) manje od 0,1%. U svakoj od planiranih varijanti proračuna, paralelno će se pratiti navedeni parametar.

Zanemarljivo mali udio Zn (1%) ostaje u tečnom čeliku i, imajući u vidu da je njegova rastvorljivost u tečnom Fe neznatna a u čvrsto stanju praktično ne postoji, može, u prevelikim količinama, predstavljati problem sa aspekta kvaliteta livene strukture. Slično prethodno navedenoj metodologiji, za sve potencijalne varijante, pratiće se maseni sadržaj Zn u metalu, tj. njegova promjena tokom obogaćivanja prašine.

Model je koncipiran tako da će se analizirati uticaj:

- parametara koji se definišu kao „efekat slučaja“, tj. parametri na koje se u praksi teško može uticati (**sadržaj Zn u primarnoj prašini i masa primarne ELPP**) i
- „kliznih“ parametara, koji se lako mogu mijenjati tokom procesa bez poremećaja u upravljanju tim procesom (**masa povratne ELPP**).

U slučajevima različitog sadržaja Zn u primarnoj ELPP razmatraće se „siromašna“ (7% Zn), srednja (10% i 15% Zn) i „bogata“ prašina (20% Zn). Ove varijante će se kombinovati sa drugim „slučajnim“ parametrom : masom primarne ELPP (10, 15, 20 kg/ t čelika), čime se, u velikoj mjeri, pokrivaju realno moguće situacije u praksi.

Za razliku od navedenih parametara, koji su dominantno sticaj procesnih okolnosti, masu povratne ELPP je moguće nezavisno mijenjati i na taj način direktno uticati na dinamiku procesa obogaćivanja.

Ovaj pristup ima za cilj da se razmotre mogućnosti **neposrednog uticaja** na proces obogaćivanja, u **raznim slučajevima**, a sve u cilju dostizanja zadanog **Zn<sub>(min)</sub>**. Svaka realna primjena bilo kog proračuna u sebi mora sadržati komponentu ekonomičnosti, tako da će se za svaki tipični slučaj tražiti najkraću put do postizanja cilja.

### 3.4. Rezultati modela

#### 3.4.1. Rezultati analize „efekta slučaja“

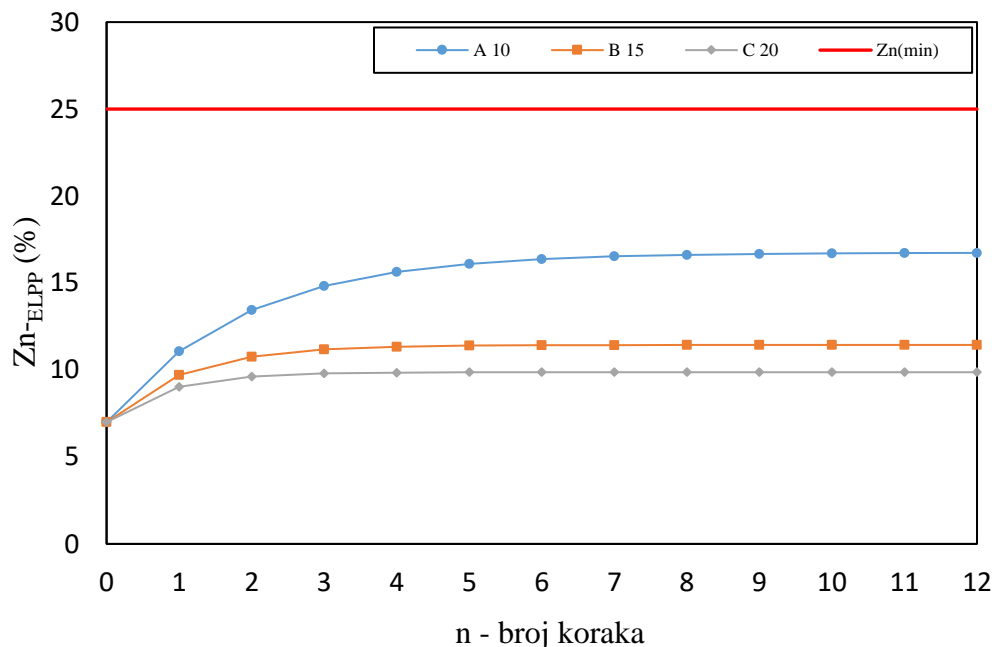
Kao što je prethodno navedeno, u ovu kategoriju parametara spadaju polazni sadržaj Zn u elektropečnoj prašini i masa primarne elektropečne prašine nakon svake šarže, pri čemu je masa povratne prašine konstantna. U tabeli 3.3. dat je pregled polaznih promjenljivih.

Tabela 3.3. Podaci za proračun pri konstantnoj masi povratne ELPP

Opšti podaci materijalnog bilansa	Masa primarne ELPP (kg/ t čelika)	Sadržaj Zn u primarnoj ELPP (%)
Masa čelika- 60 t	A= 10	7
Masa troske – 200 kg/t čelika	B= 15	10
Masa povratne ELPP – 6 kg / t. č.	C= 20	15
-	-	20

Kao polazni slučaj analizirano je obogaćivanje primarne prašine sa niskim sadržajem Zn (7%), za različite varijante mase prašine koja nastaje. Ova kombinacija je karakteristična za rad sa kvalitetnim čeličnim uloškom u kome dominiraju masivni komadi , u odnosu na pocinčane limove.

Na slici 3.4. prikazani su rezultati analitičke simulacije navedenih uslova.



Slika 3.4. Obogaćivanje ELPP u slučaju (7% - A,B,C)

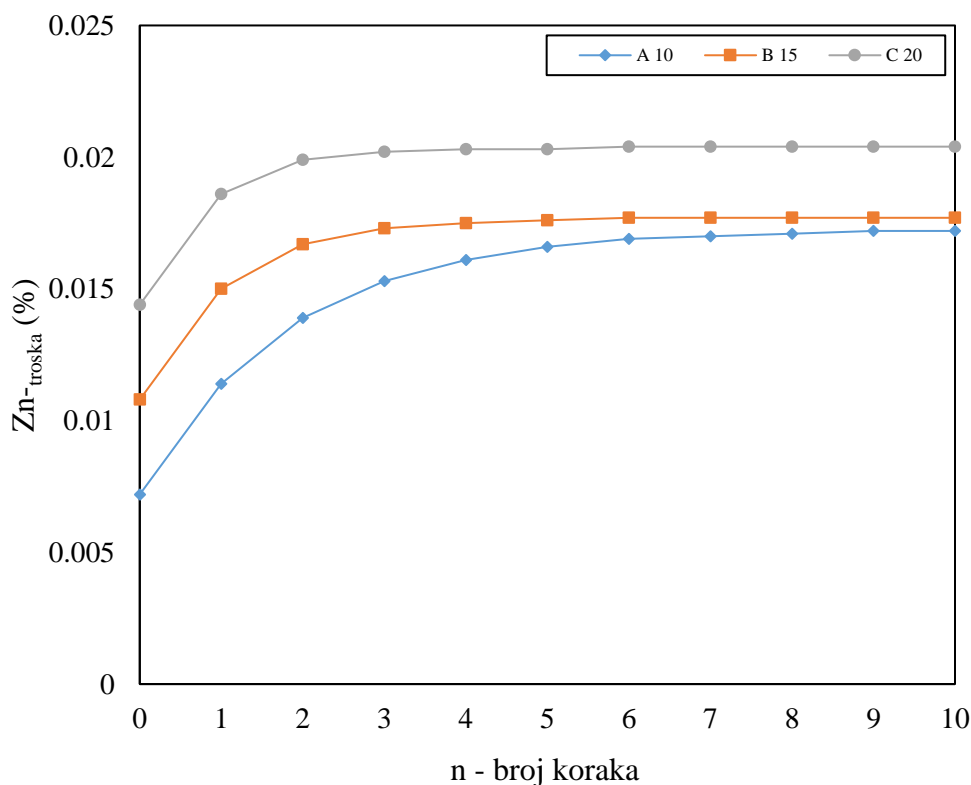
Tehnološki cilj cijelog procesa je dostizanje minimalnog sadržaja Zn u prašini, koji je neophodan za njenu dalju valorizaciju, što je na grafiku predstavljeno crvenom horizontalnom linijom Zn<sub>(min)</sub>.

U prvih 5 koraka je porast %Zn izraženiji, a nakon toga je efekat ovog procesa zanemarljiv. Objašnjenje leži (je) u činjenici da se povratnim injektiranjem „siromašne“ prašine relativni efekat obogaćivanja umanjuje.

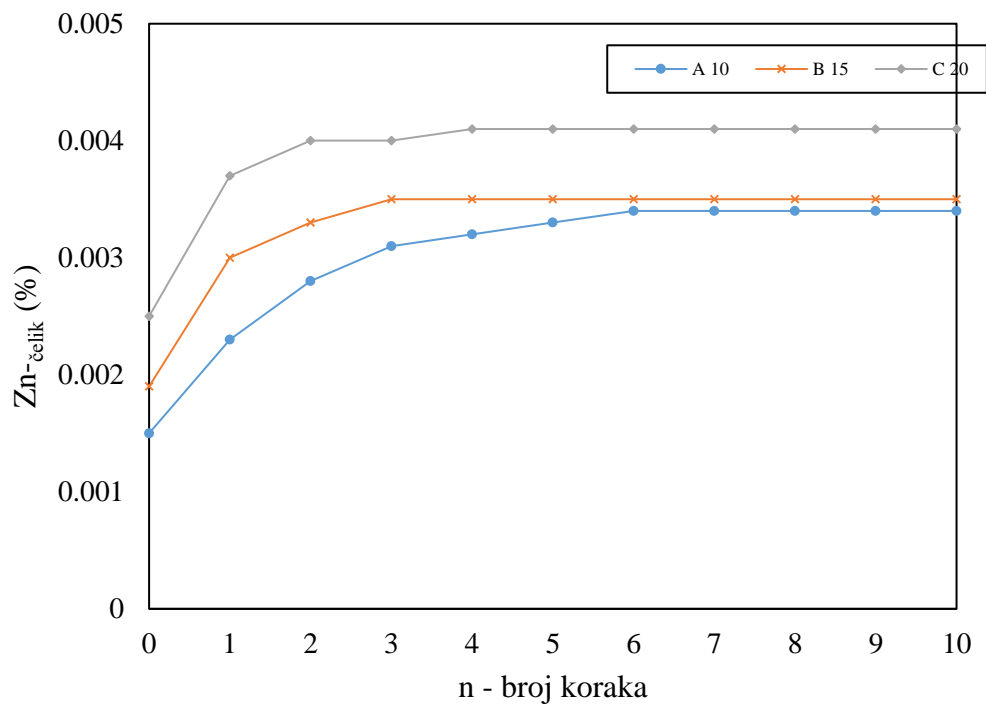
Navedeni trend je izraženiji za veće mase primarne ELPP (15, 20 kg/t), jer se na ovaj način znatno umanjuje uticaj povratne prašine, zbog njenog manjeg relativnog udjela u ukupnoj masi.

Na prethodnom grafiku se uočava da se, u svim razmatranim varijantama,  $Zn_{(min)}$  ne može dostići bez povećanja mase povratne injektirane prašine. Najveći efekat se ostvaruje pri obogaćivanju najsiromašnije prašine (7% - A), ali je i u tom slučaju dostignuto  $Zn=17\%$ , što je znatno manje od  $Zn_{(min)}$ .

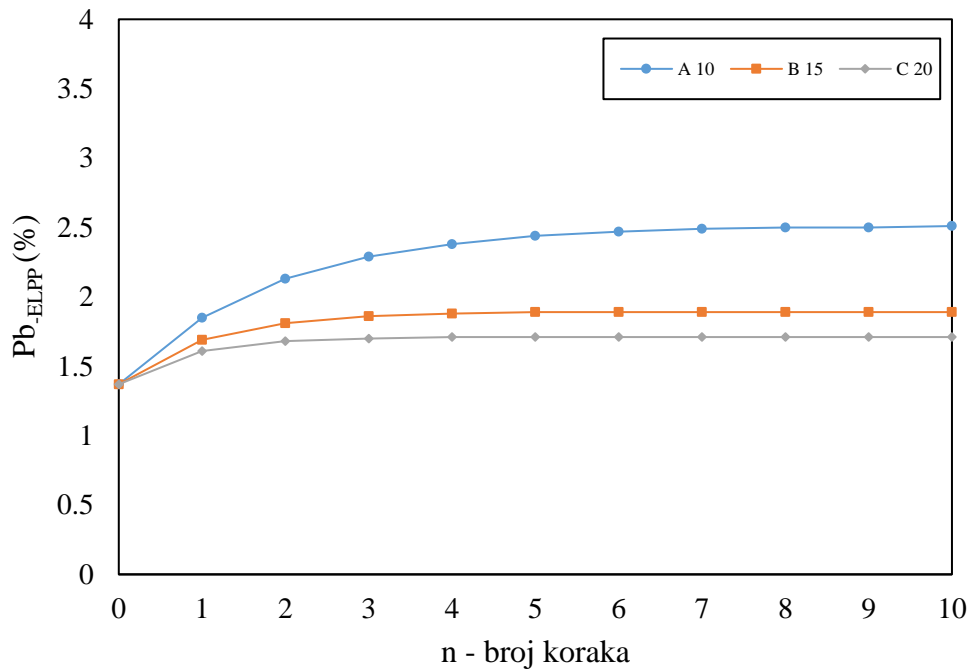
Saglasno distribuciji Zn (slika 3.3) izvršen je proračun sadržaja Zn i Pb u troski (slike 3.5 – 3.9), jer zbirni sadržaj (Zn+Pb), po empirijskim analizama ne treba da prelazi 0,1%. Navedeni podatak predstavlja kritični parametar sa stanovišta primjene „leaching“ testa za elektropećnu trosku i mogućnosti njene dalje valorizacije.



Slika 3.5. Promjena sadržaja Zn u troski (7% - A,B,C)

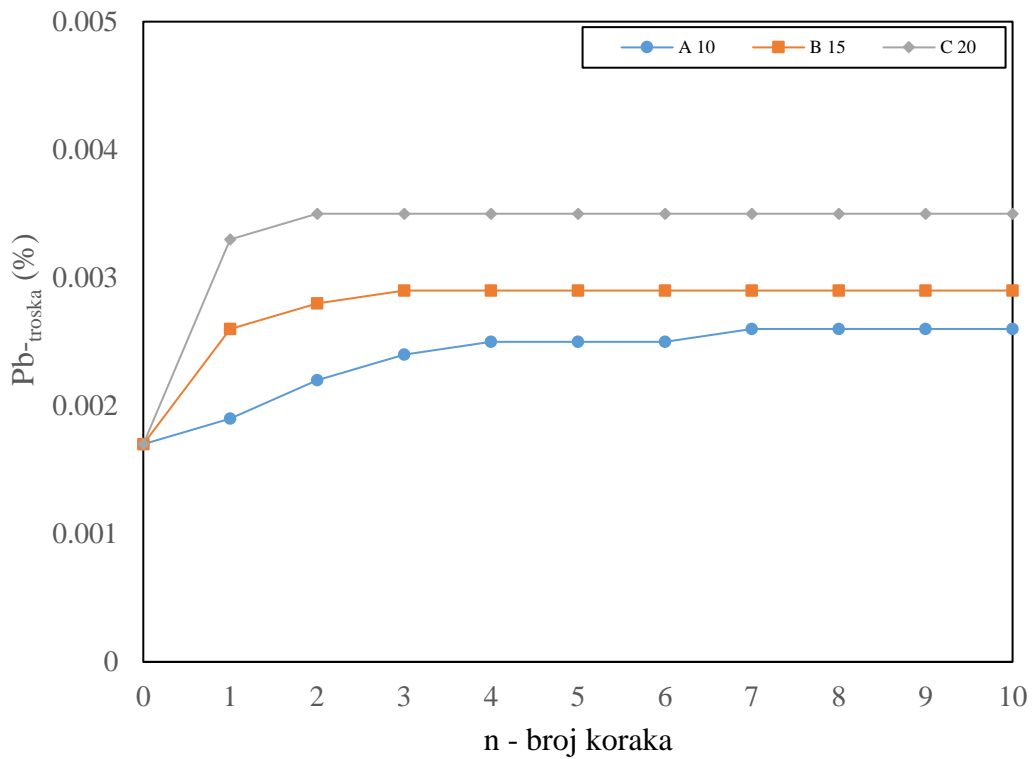


Slika 3.6. Promjena sadržaja Zn u čeliku (7% - A,B,C)

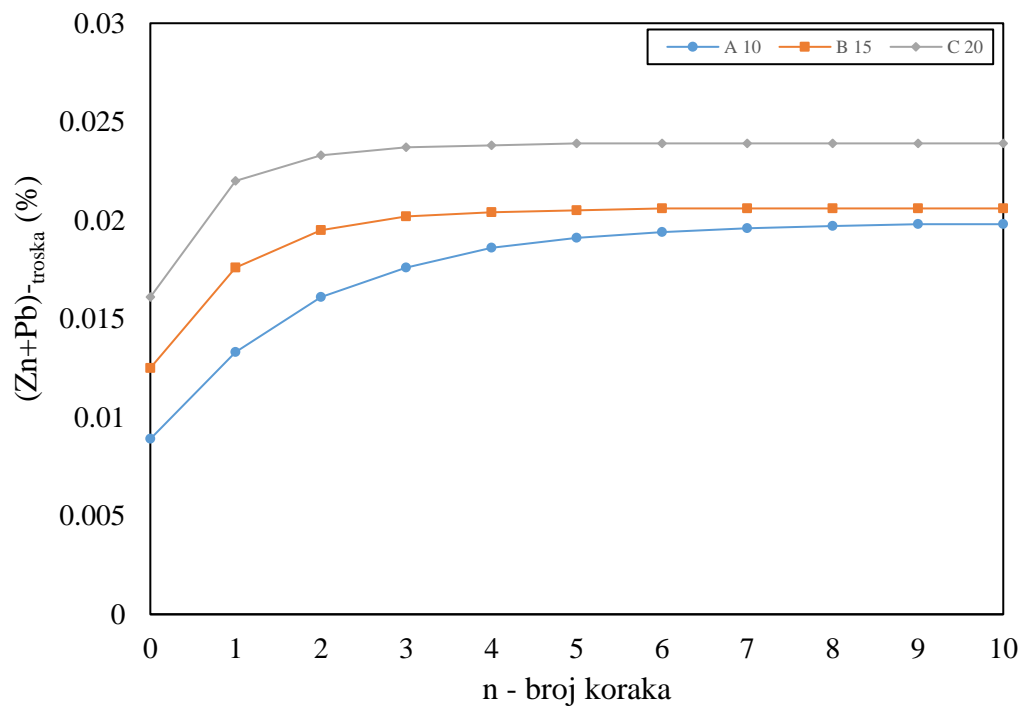


Slika 3.7. Promjena sadržaja Pb u ELPP (7% - A,B,C)





Slika 3.8. Promjena sadržaja Pb u troski (7% - A,B,C)



Slika 3.9. Promjena sadržaja (Zn+Pb) u troski (7% - A,B,C)

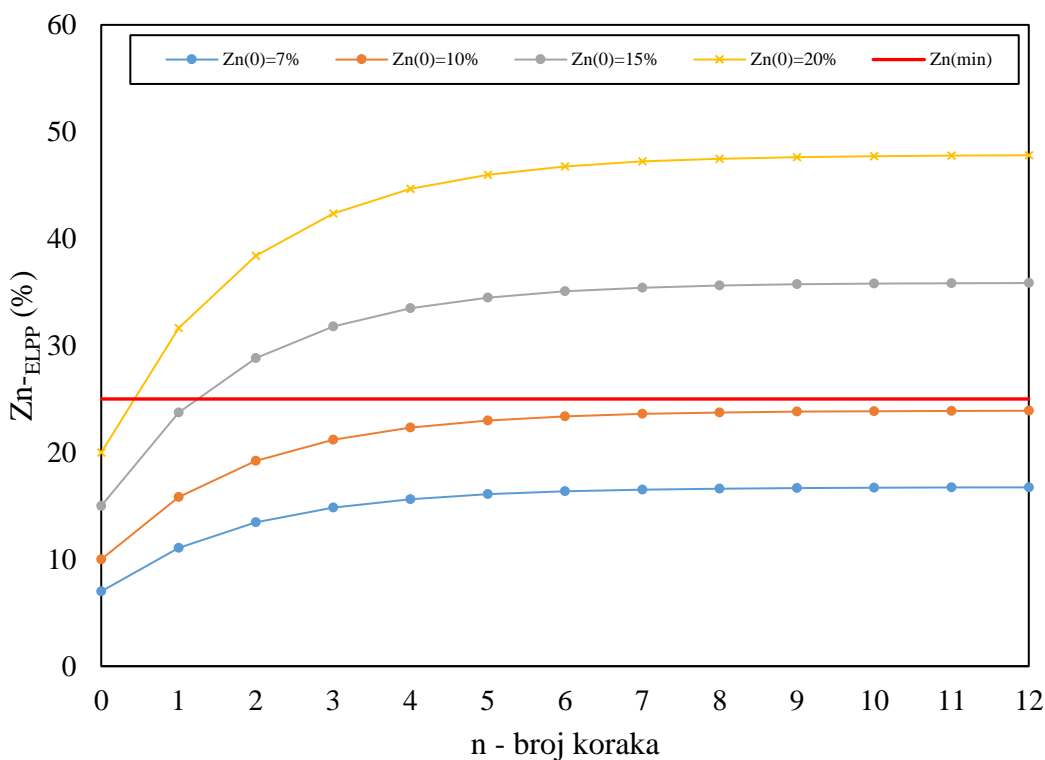
Izvrjesno je da tokom povratnog injektiranja ELPP u peć, dolazi do povećanja sadržaja Zn u čeliku maksimalno do 25 ppm, što je znatno manje od količina koje bi značajnije mogle uticati na kvalitet livene strukture.

Slično tome, raste i zbirni sadržaj (Zn+Pb) u troski do maksimalnih 0,023%, što je višestruko manje od dozvoljenih 0,1%. Sve navedeno ukazuje da razmatrana kombinacija procesnih parametara injektiranja ne može ugroziti kvalitet tečnog čelika i eksploatacijski potencijal troske.

U cilju potpunijeg uvida u simulaciju korišćenja ELPP koja je „bogatija“ cinkom (10, 15 i 20% Zn), vršena je analiza kombinacija za varijante A,B i C (slike 3.10-3.20)

Drugi slučaj se bazira na različitom sadržaju Zn u primarnoj ELPP, odnosno na „siromašnoj“ (7% Zn), „srednjoj“ (10% i 15% Zn) i „bogatoj“ prašini (20% Zn), pri čemu masa primarne ELPP iznosi 10 kg/t čelika.

Na slici 3.10. prikazani su rezultati analitičke simulacije navedenih uslova.



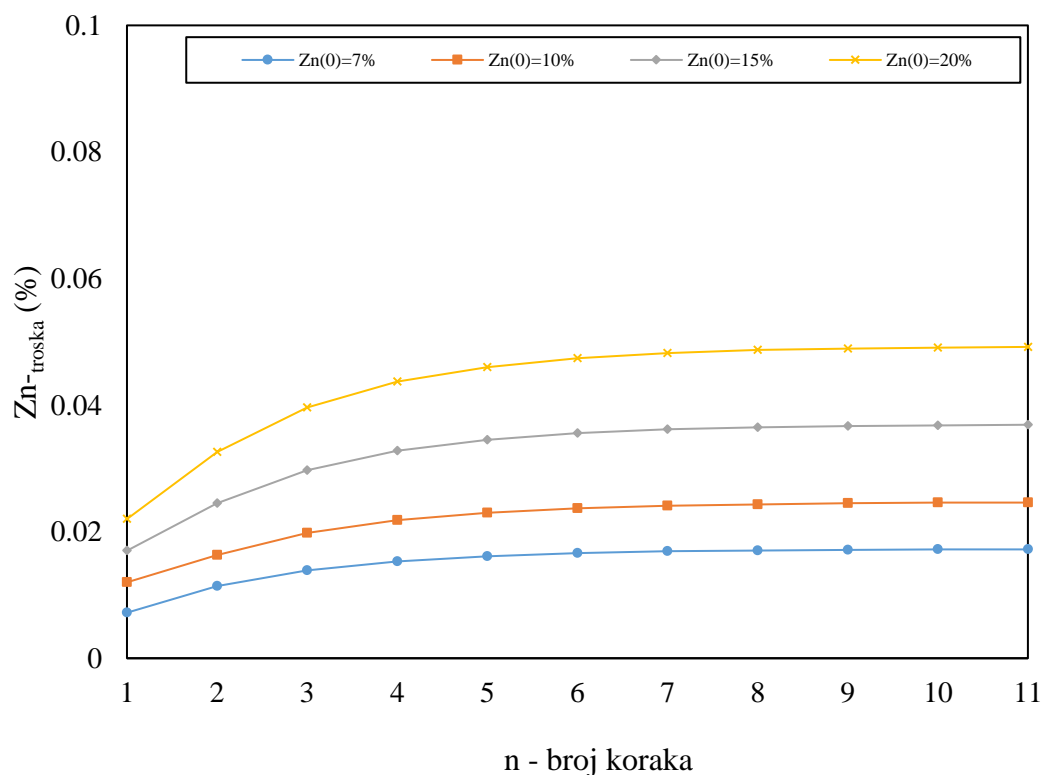
Slika 3.10. Obogaćivanje ELPP (mELPP=10 kg/t)

Kao i u prethodnom slučaju, i ovdje, tehnološki cilj predstavlja dostizanje minimalnog sadržaja Zn u prašini u cilju njene dalje valorizacije.

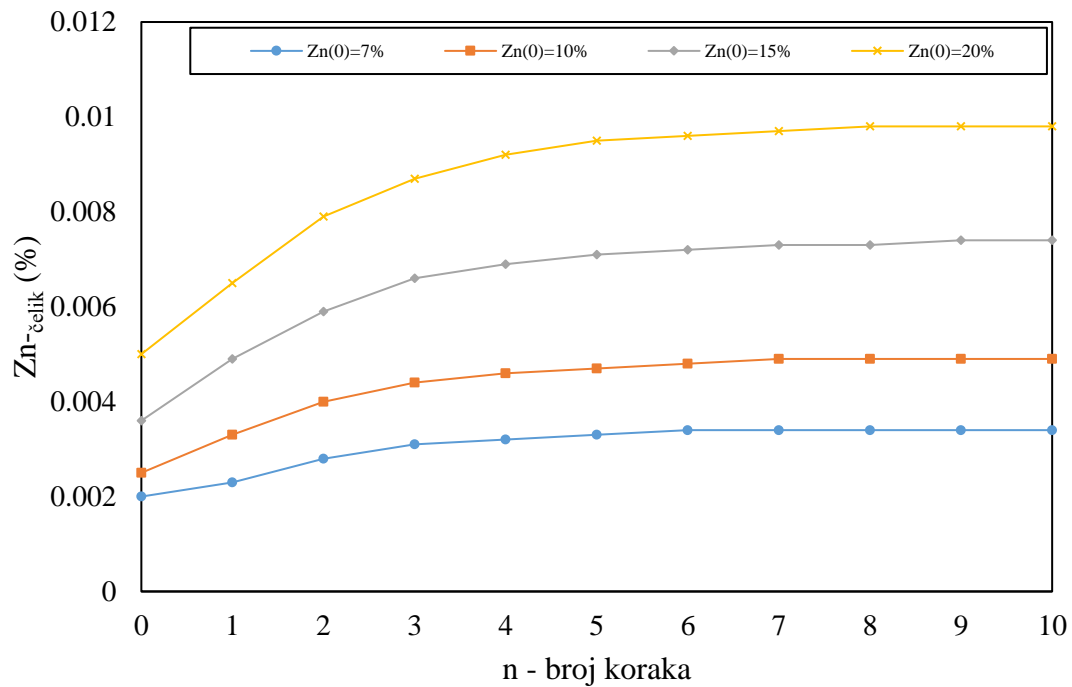
Pri povratnoj masi ELPP od 6 kg/t, uočavamo da u prvih pet koraka, kod „srednje“ (15% Zn) i „bogate“ prašine (20% Zn), je porast %Zn znatno izraženiji u odnosu na „siromašnu“ (7% Zn) i „srednju“ prašinu (10% Zn), dok u preostalim koracima %Zn počinje da stagnira što karakteriše svaki slučaj.

Na prethodnom grafiku uočavamo da se kod „srednje“ (15% Zn) i „bogate“ prašine (20% Zn), već pri drugom, odnosno prvom koraku (najveća efikasnost), ostvaruje tehnološki cilj procesa, odnosno dostiže se vrijednost  $Zn_{(min)}$ . Kod „siromašne“ i prašine čiji je sadržaj 10%Zn, tražena vrijednost se ne može dostići bez prethodnog povećanja mase povratne injektirane prašine, iako sa „srednjom“ prašinom (10% Zn) se značajno približavamo željenoj vrijednosti, ne dostižemo je zbog ostvarenog stagniranja.

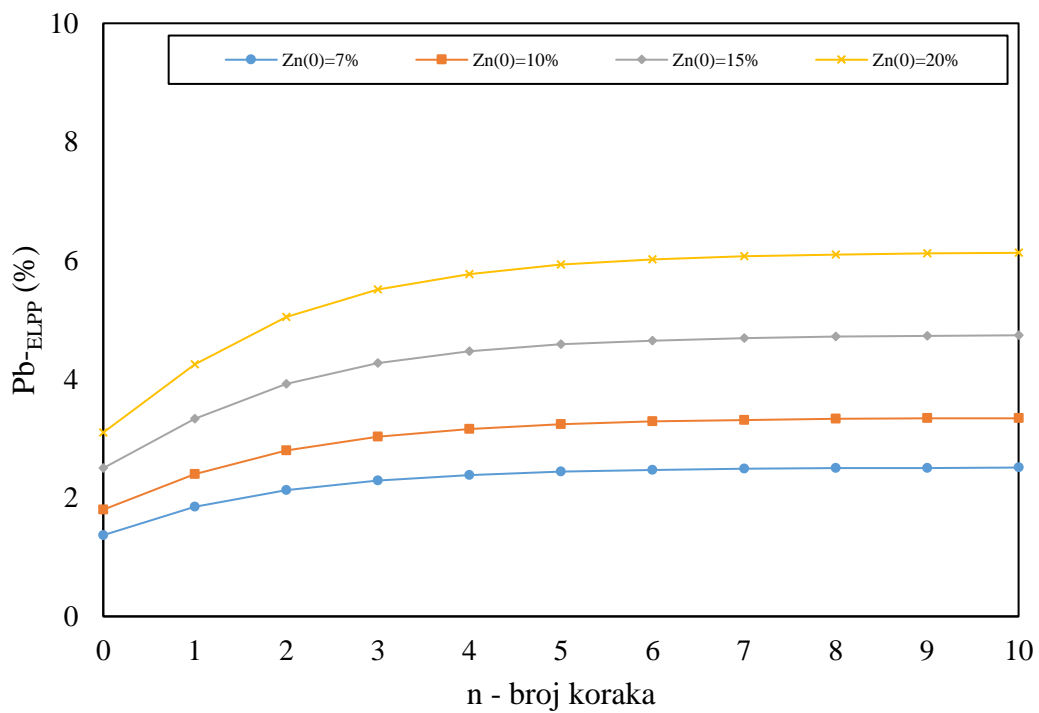
Izvršene su analize sadržaja Zn i Pb u troski (slike 3.11 - 3.15), pri čemu njihov zbirni sadžaj ne prelazi graničnu vrijednosti od 0,1%.



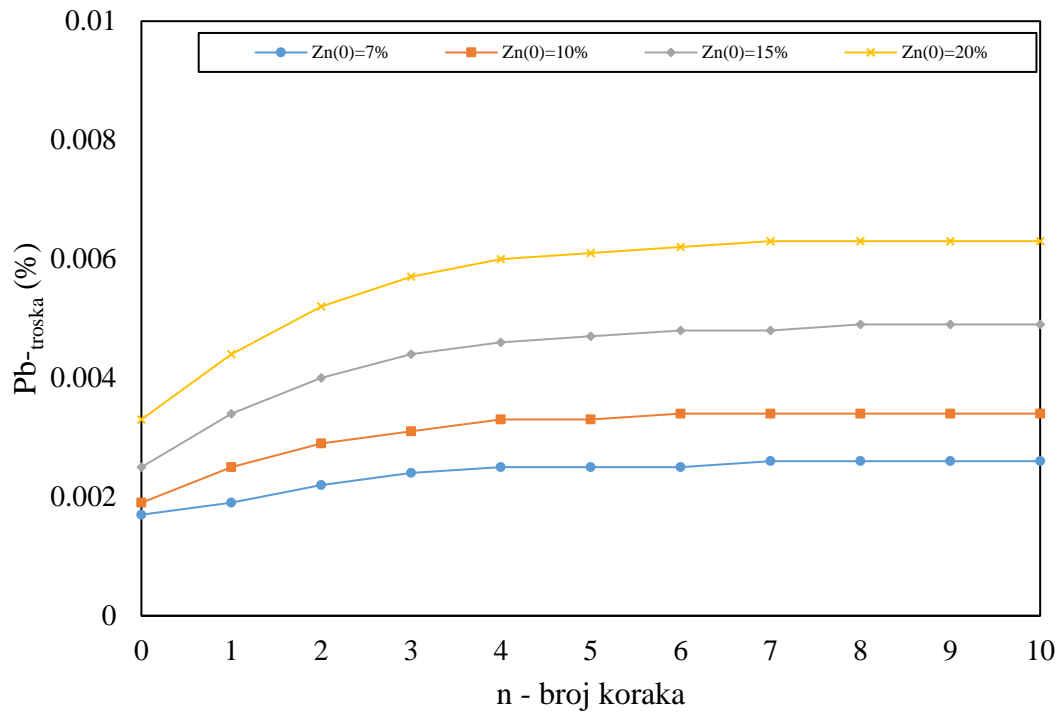
Slika 3.11. Promjena sadržaja Zn u troski ( $m_{ELPP}=10$  kg/t)



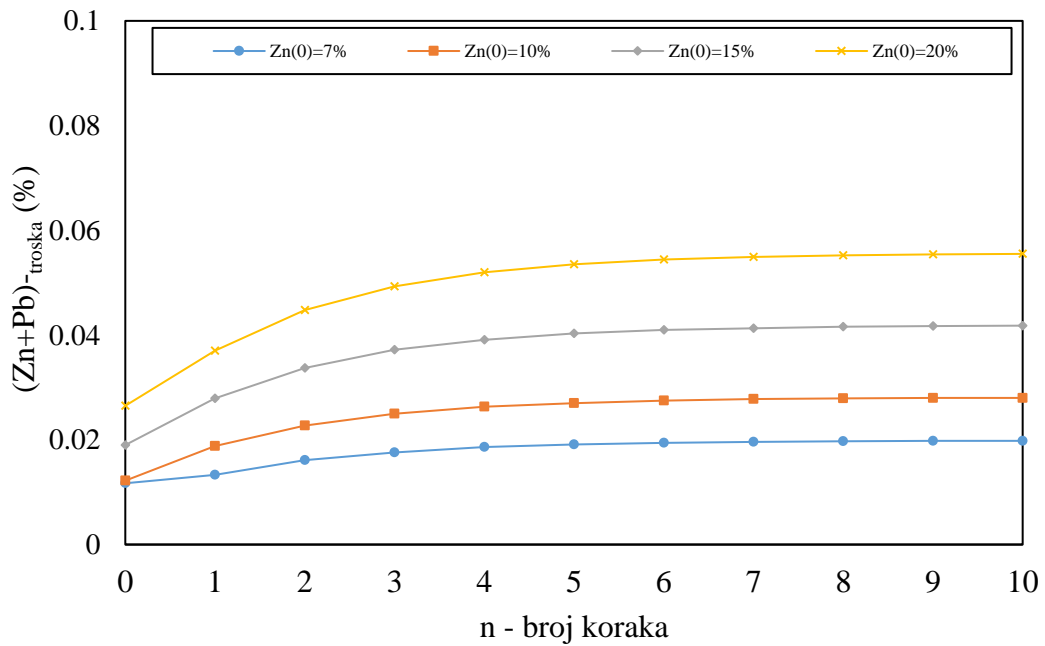
Slika 3.12. Promjena sadržaja Zn u čeliku ( $m_{ELPP}=10$  kg/t)



Slika 3.13. Promjena sadržaja Pb u ELPP ( $m_{ELPP}=10$  kg/t)



Slika 3.14. Promjena sadržaja Pb u troski (mELPP=10 kg/t)

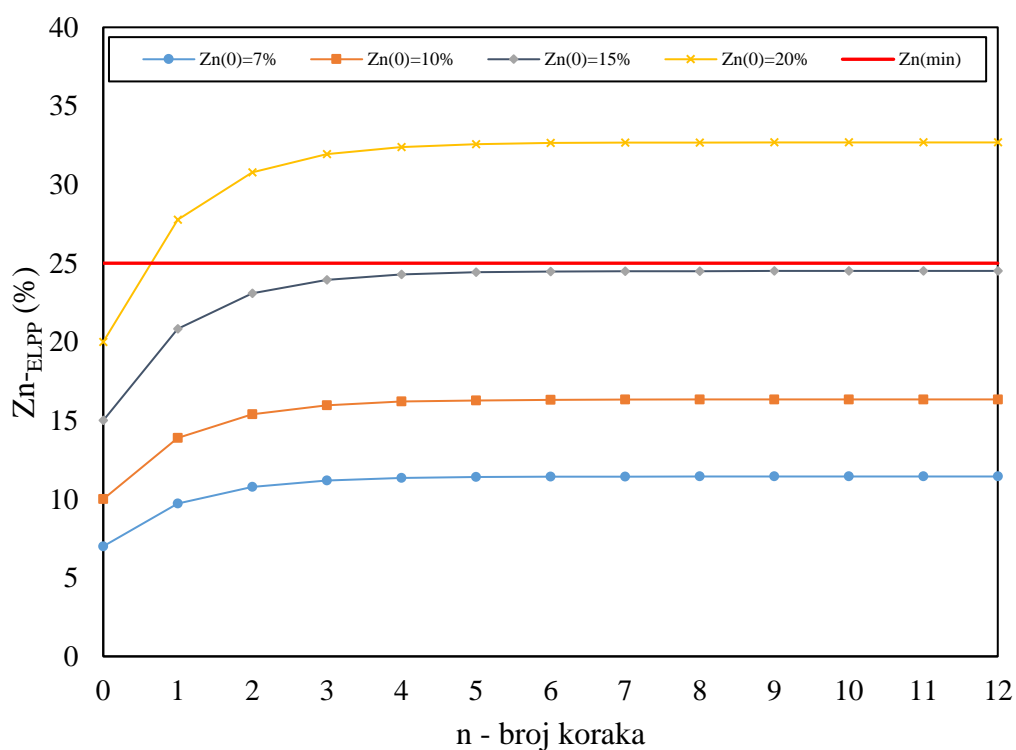


Slika 3.15. Promjena sadržaja (Zn+Pb) u troski (mELPP=10 kg/t)

Zaključak izvršene analize ukazuje na to da tokom povratnog injektiranja ELPP u peć, dolazi do znatnog povećanja sadržaja Zn u ELPP kada se radi o „srednjoj“ i „bogatoj“ prašini, koje u polaznim koracima dostižu minimalnu dozvoljenu granicu. Zbirni sadržaj Zn i Pb ne prelazi vrijednost od 0,05, što predstavlja duplo manju vrijednost od dozvoljene, te se kao takva ova prašina može podvrgnuti procesima njene dalje valorizacije. Kod „siromašne“ prašine, takođe, dolazi do povećanja sadržaja Zn u čeliku, u količinama koje su znatno manje od količina koje utiču na dalji kvalitet livene strukture.

U sledećem slučaju analizirano je obogaćivanje primarne prašine sa sadržajem cinka od: 7%, 10%, 15% i 20%, pri čemu masa primarne ELPP iznosi 15 kg/t čelika.

Na slici 3.16. prikazani su rezultati analitičke simulacije navedenih uslova.

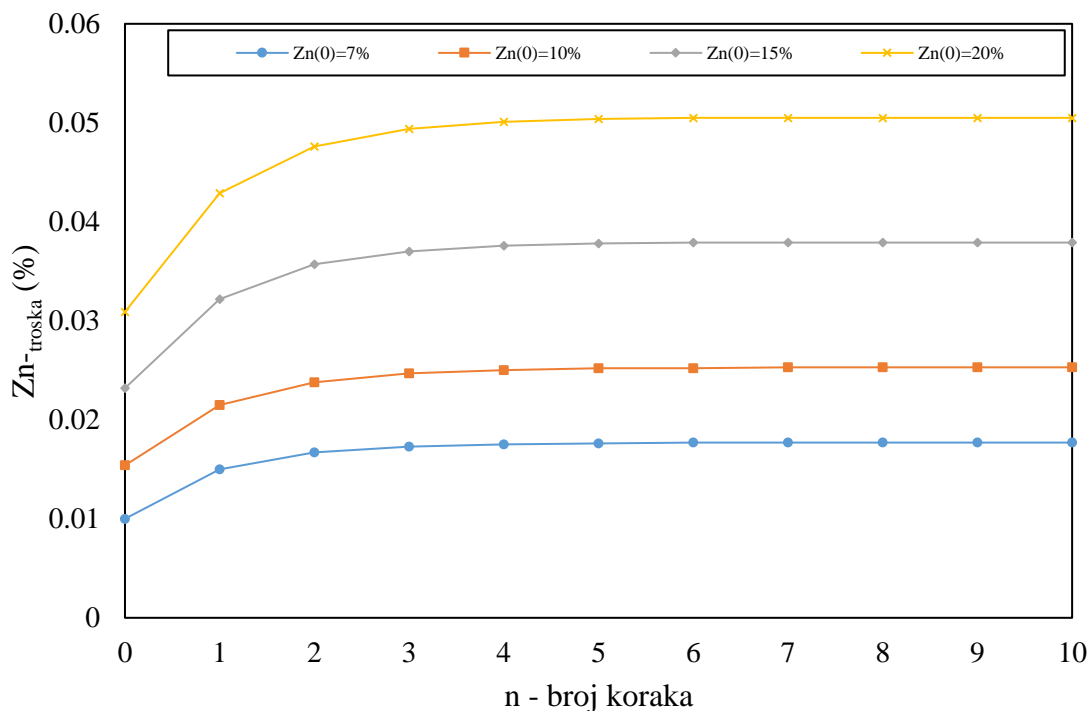


Slika 3.16. Obogaćivanje ELPP ( $m_{ELPP}=15$  kg/t)

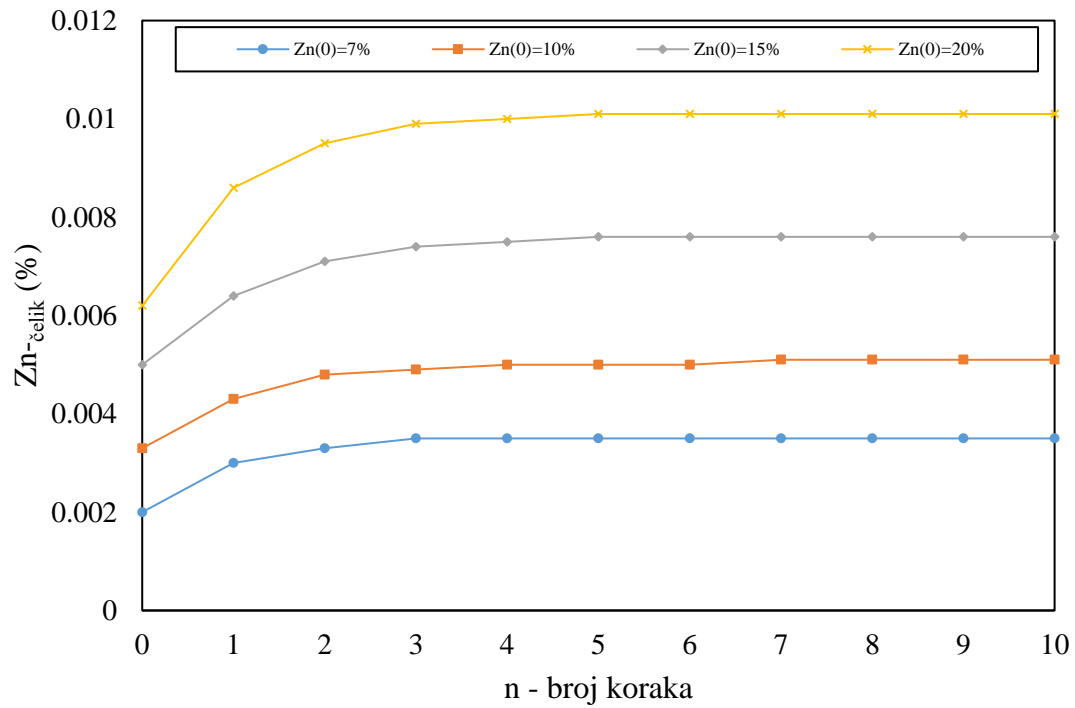
Uskladivši se sa prethodnom varijantom, i u ovoj masa povratne ELPP iznosi 6 kg/t čelika. Uporedivši, evidentno je da rast sadržaja Zn bilježi stagnaciju znatno ranije, odnosno već nakon trećeg koraka, što je, svakako, karakteristično za veće mase primarne ELPP. Konkretno u ovom slučaju, riječ je o masi koja iznosi 15 kg/t čelika. Objašnjenje leži u tome da sa povećanjem mase primarne ELPP umanjuje se uticaj povratne prašine, odnosno, njen relativni udio u ukupnoj masi se smanjuje.

Sa povećanjem primarne mase ELPP, isključivo „bogata“ prašina postiže vrijednost  $Zn_{(min)}$ , na samom početku (slika 3.16). Preostale navedene varijante ne dostižu željenu vrijednost, tačnije, ponovnim obogaćivanjem ne pokazuju značajne varijacije u sadržaju Zn.

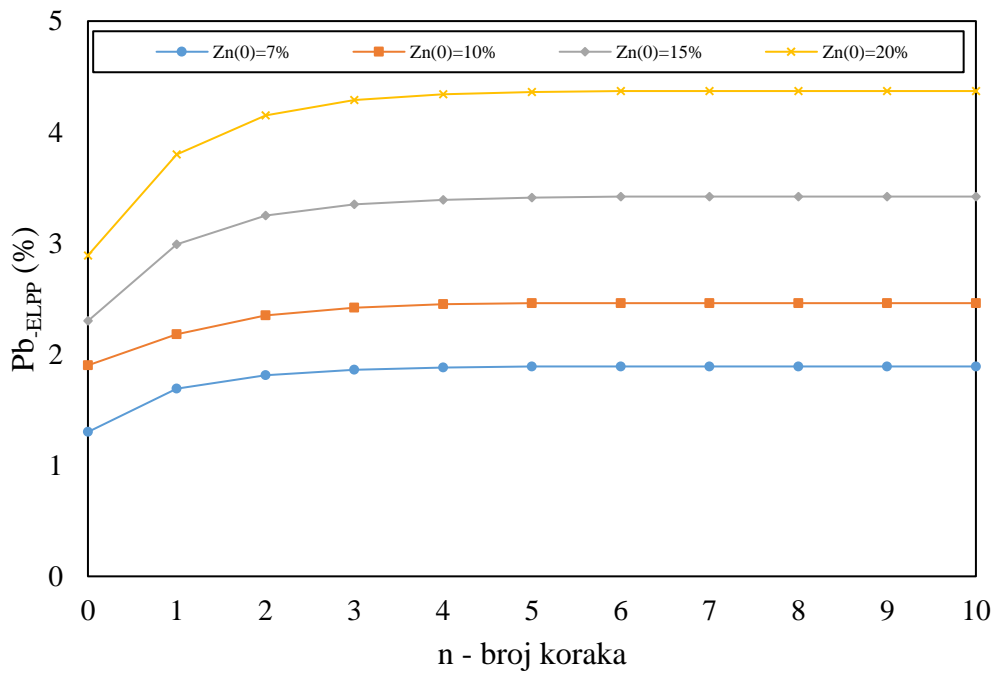
Saglasno distribuciji Zn (slika 3.3), izvršen je proračun sadržaja Zn i Pb u troski (slike 3.17 - 3.21), za navedenu varijantu, pri čemu zbirni sadržaj ova dva elementa ne prelazi graničnu vrijednost.



Slika 3.17. Promjena sadržaja Zn u troski ( $m_{ELPP}=15$  kg/t)

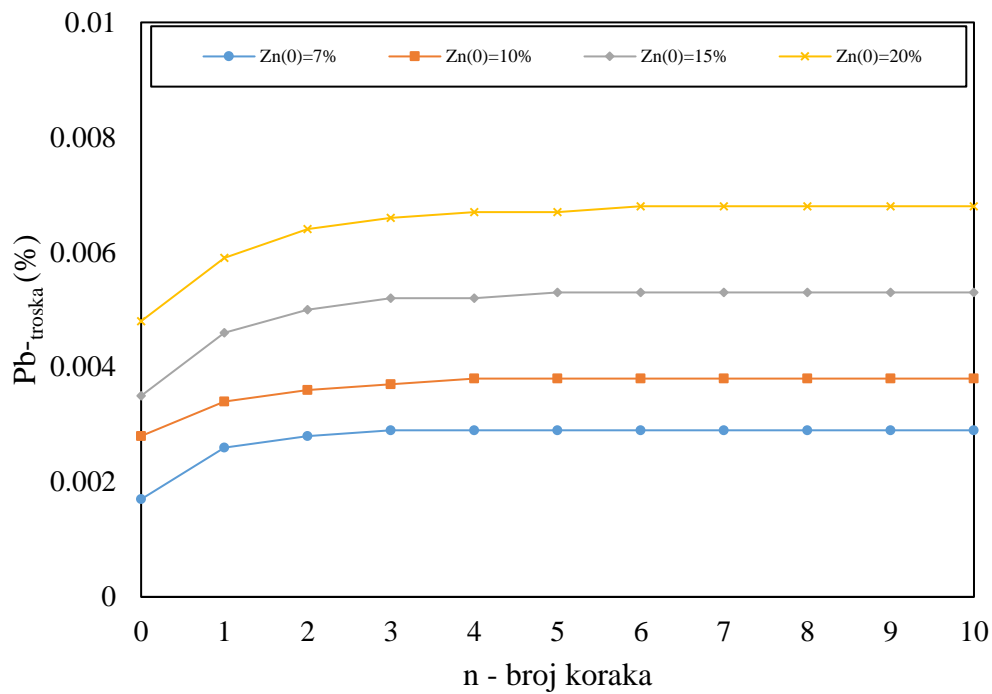


Slika 3.18. Promjena sadržaja Zn u čeliku ( $m_{ELPP}=15$  kg/t)

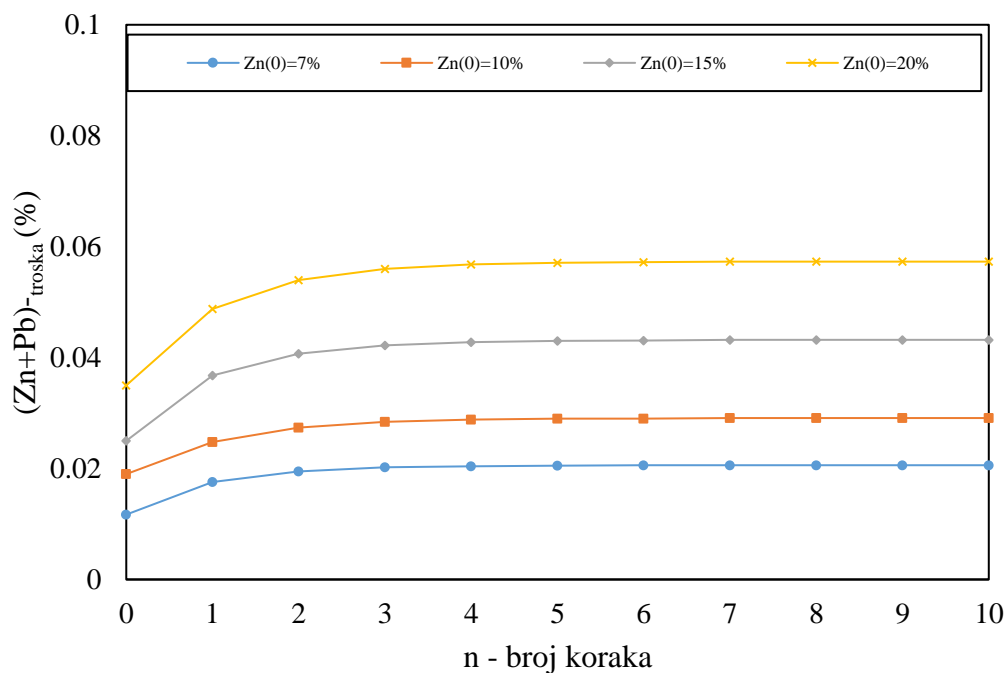


Slika 3.19. Promjena sadržaja Pb u ELPP ( $m_{ELPP}=15$  kg/t)





Slika 3.20. Promjena sadržaja Pb u troski ( $mELPP=15$  kg/t)



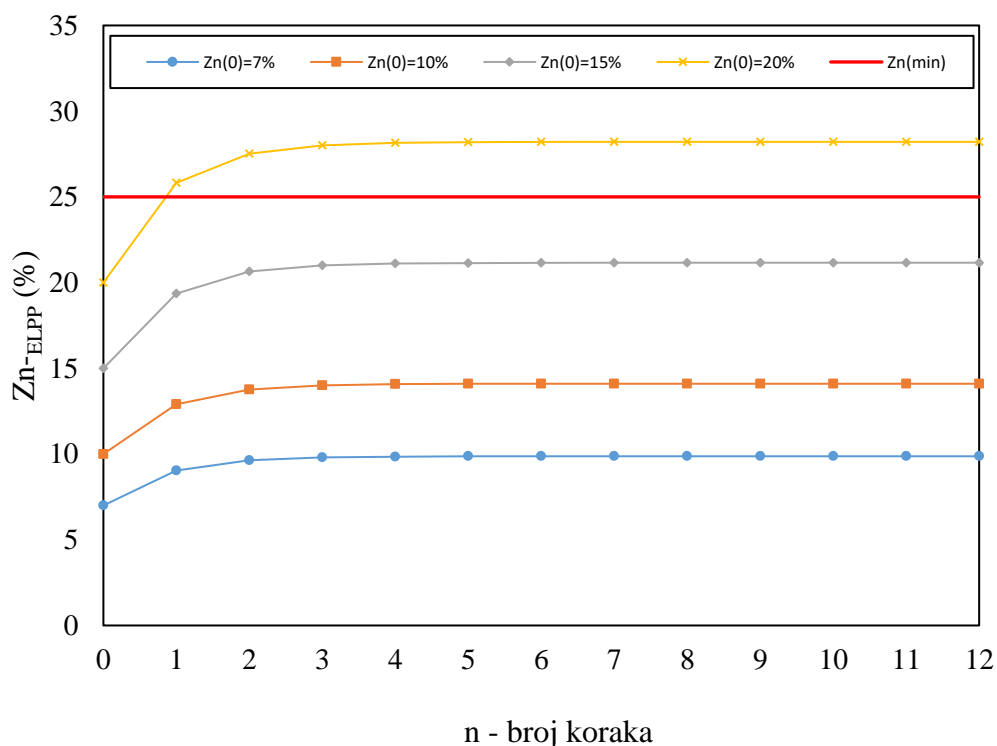
Slika 3.21. Promjena sadržaja (Zn+Pb) u troski ( $mELPP=15$  kg/t)

U ovoj varijanti je , takođe, evidentno da prilikom povratnog injektiranja prašine u peć dolazi do povećanja sadržaja cinka, međutim, i dalje nedovoljno kako bi se pospješili dalji postupci valorizacije elektropećne prašine. Podešavajući klizne parametre na vrijednosti kao što su: masa primarne elektropećne prašine - 15 kg/t čelika, masa povratne prašine - 6 kg/t, prevashodni cilj se ne dostiže kod istih izuzev kod „bogate“ prašine.

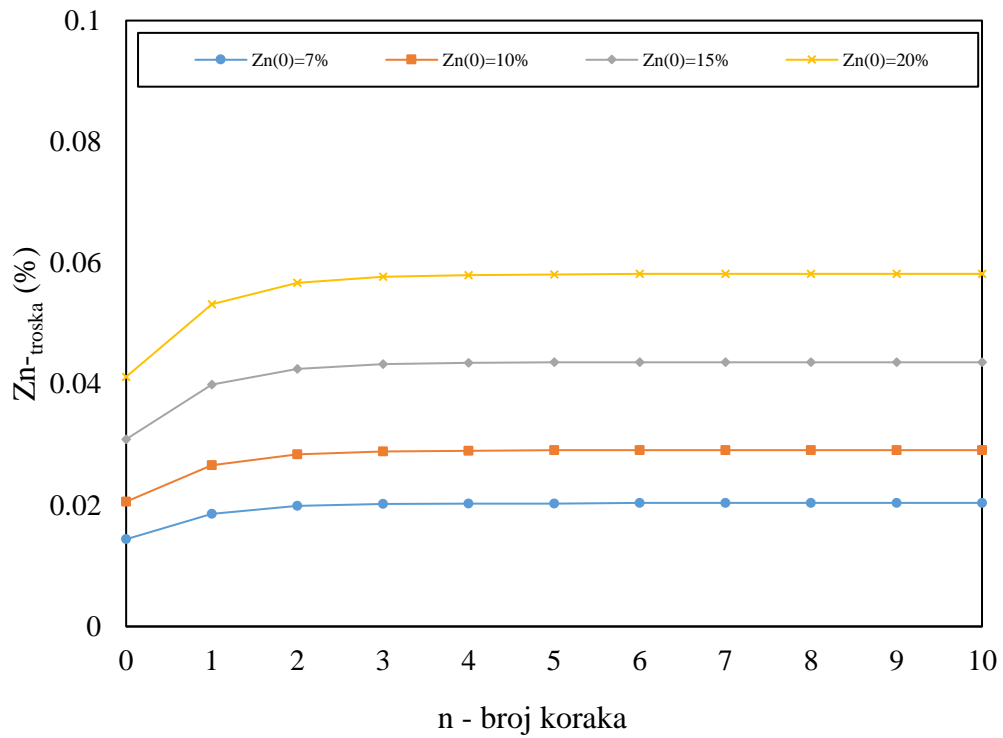
Zbirni sadržaj (Zn+Pb) u trosici dostiže vrijednost od maksimalnih 0,05, što ukazuje na to da se primarno „bogata“ ELPP može uspješno koristiti u cilju njene dalje valorizacije.

Daljim povećanjem mase primarne ELPP na 20 kg/t čelika, dobijeni rezultati se neznatno razlikuju od prethodne analize. Ovdje se, takođe, ispostavlja da sa povećanjem mase primarne ELPP uticaj povratne prašine se smanjuje, odnosno, uvećanje %Zn ne pokazuje značajne varijacije u koracima.

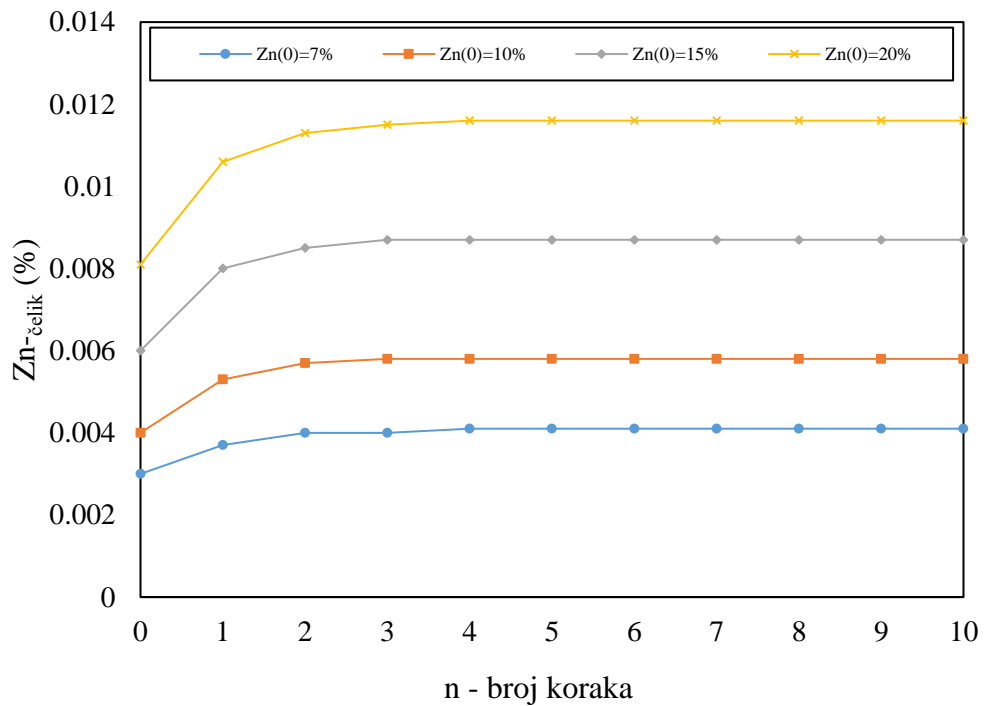
Isključivo „bogata“ prašina dostiže vrijednost  $Zn_{(min)}$  na samom početku, dok ostale varijante ne ostvaruju dostizanje željene stope ni nakon 12-og koraka injektiranja, slika 3.22. Izvršeni proračun sadržaja Zn i Pb u trosici prikazan je na slikama 3.23 - 3.27.



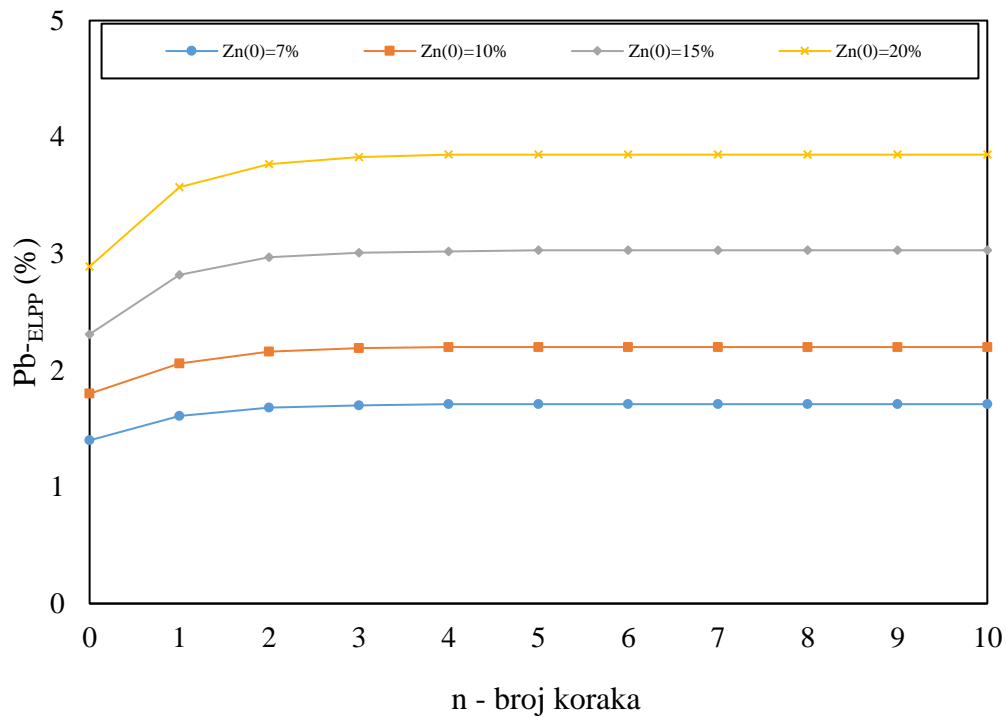
Slika 3.22. Obogaćivanje ELPP ( $m_{ELPP}=20$  kg/t)



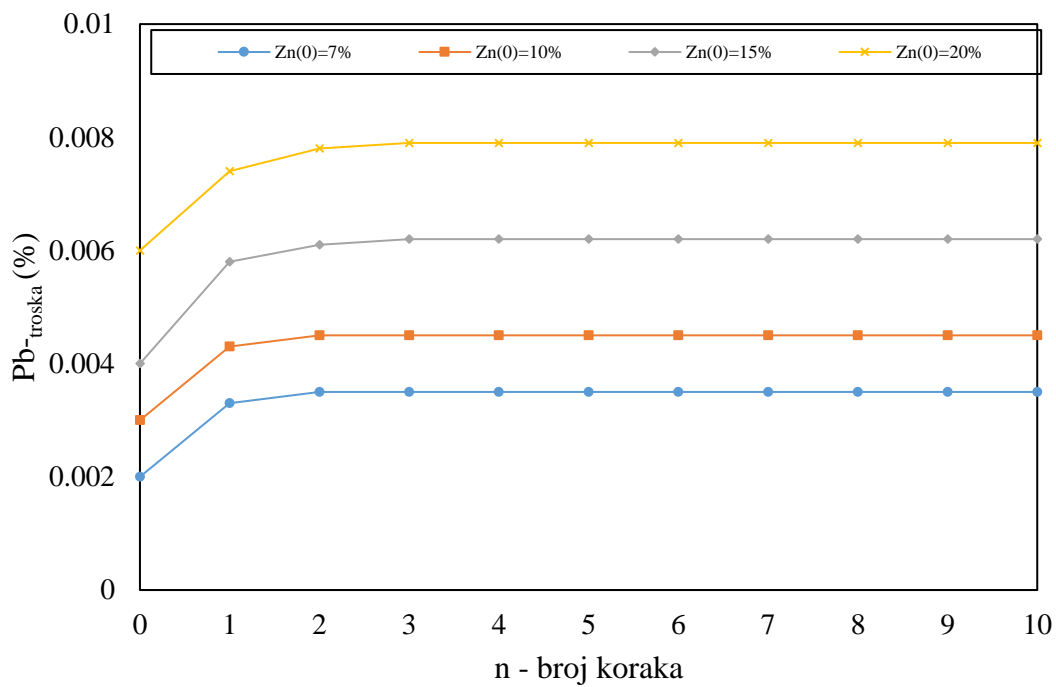
Slika 3.23. Promjena sadržaja Zn u troski ( $mELPP=20$  kg/t)



Slika 3.24. Promjena sadržaja Zn u čeliku ( $mELPP=20$  kg/t)

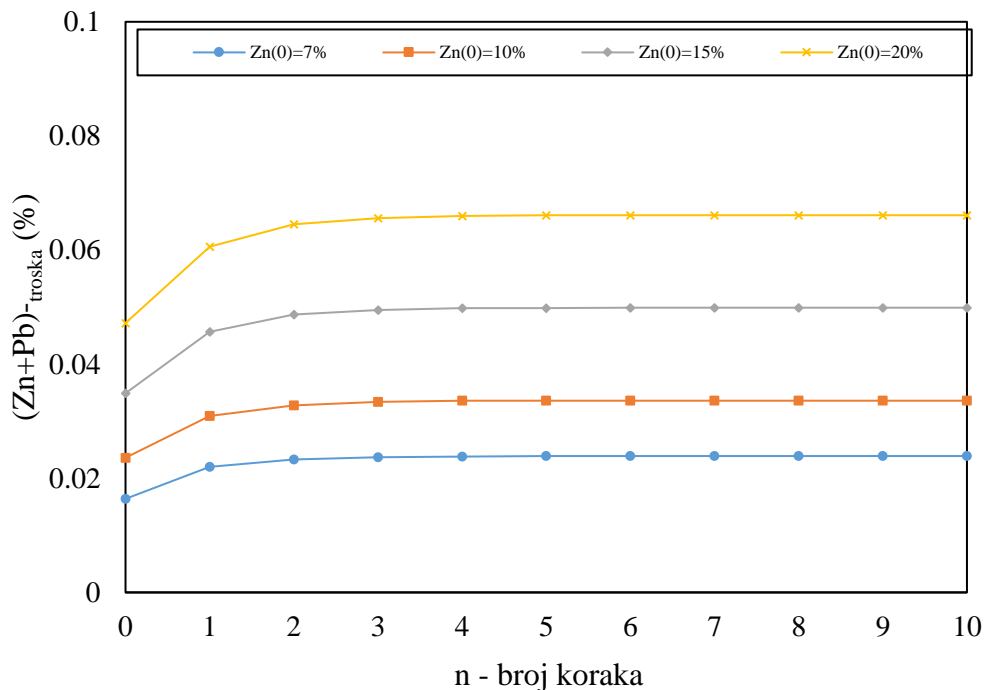


Slika 3.25. Promjena sadržaja Pb u ELPP ( $mELPP=20$  kg/t)



Slika 3.26. Promjena sadržaja Pb u troski ( $mELPP=20$  kg/t)

Zbirni sadržaj Zn i Pb dostiže maksimalnu vrijednost od 0,06, što omogućava „bogatoj“ prašini da se primjenjuje u daljim postupcima valorizacije, bez ugrožavanja kvaliteta tečnog čelika kao i eksploatacijskog potencijala troske.



Slika 3.27. Promjena sadržaja (Zn+Pb) u troski ( $m_{ELPP}=20 \text{ kg/t}$ )

### 3.4.2. Rezultati analize uticaja „kliznih parametara“

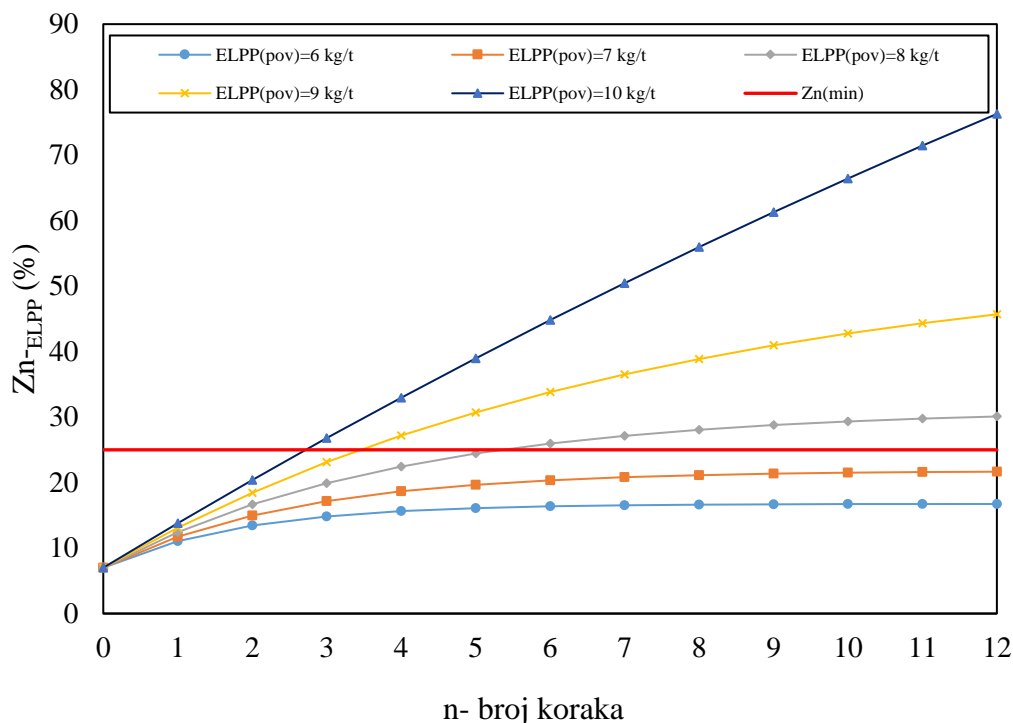
Kategorija kliznih parametara se odnosi na masu povratne ELPP koja se može uspješno mijenjati tokom procesa ne izazivajući poremećaje istog.

Analizirajući uticaje kliznih parametara razmatraće se promjena mase povratne ELPP u vrijednostima 6-10 kg/t čelika, pri masi primarne prašine u vrijednostima 10, 15 i 20 kg/t čelika. U tabeli 3.4. dat je pregled polaznih promjenljivih.

Tabela 3.4. Podaci za proračun uticaja kliznih parametara

Opšti podaci materijalnog bilansa	Masa primarne ELPP (kg/ t čelika)	Masa povratne ELPP (kg/ t čelika)
Masa čelika– 60 t	10	6
Masa troske – 200 kg/t čelika	15	7
Primarna ELPP – Zn7%	20	8
-	-	9
-	-	10

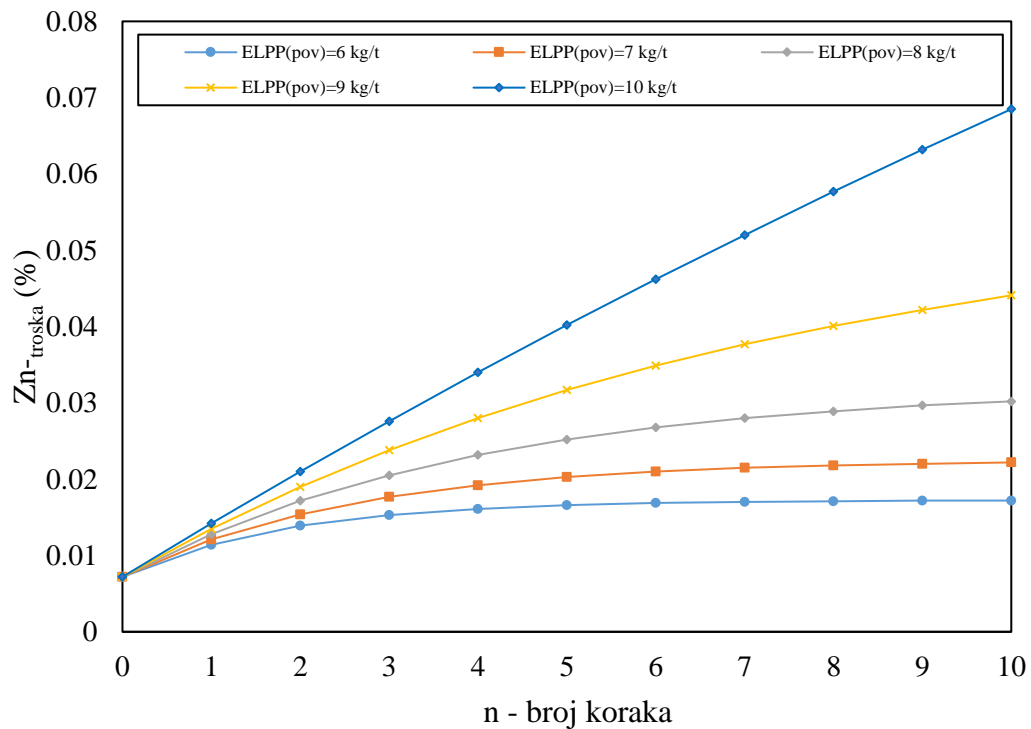
Kao polazni slučaj analizirano je obogaćivanje primarne ELPP mase 10 kg/t čelika, mijenjajući masu povratne ELPP u vrijednostima 6 - 10 kg/t čelika. Kao i kod analize efekta slučaja, tehnološki cilj jeste dostizanje minimalnog sadržaja Zn u prašini, što je neophodno za njenu dalju valorizaciju (slika 3.28).



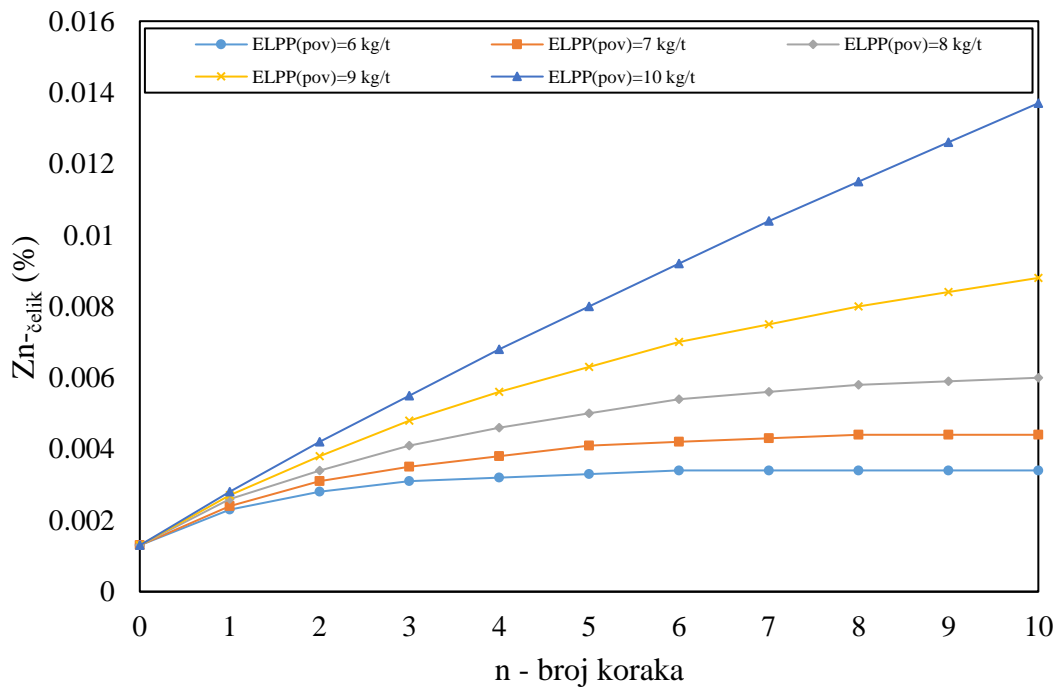
Slika 3.28. Obogaćivanje ELPP ( $m_{ELPP}=10$  kg/t)

Na prethodnom grafiku evidentno je da sadržaj Zn u prašini značajno raste u slučaju kada masa povratne ELPP iznosi 10 kg/t čelika, što je i očekivano uzimajući u obzir da se data vrijednost poklapa sa masom primarne ELPP.

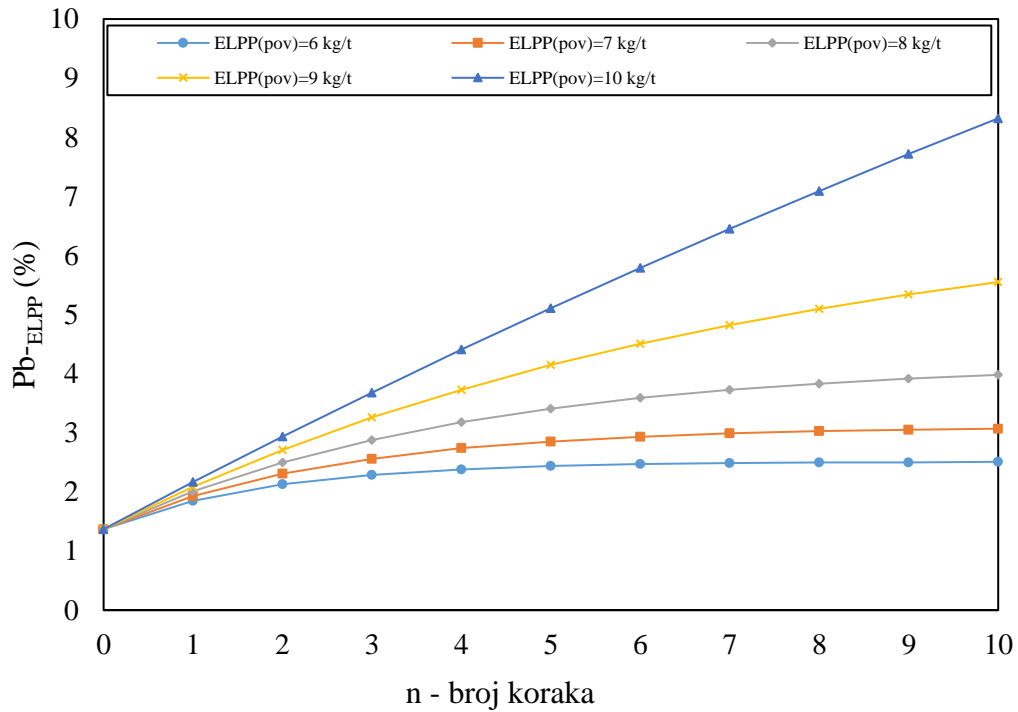
Saglasno distribuciji Zn (slika 3.3) izvršen je proračun sadržaja Zn i Pb u troski (3.29 - 3.33), kako bi se ustanovilo da li njihov zbirni sadržaj, shodno empirijskim analizama, prelazi graničnu vrijednost, odnosno vrijednost od 0,1%.



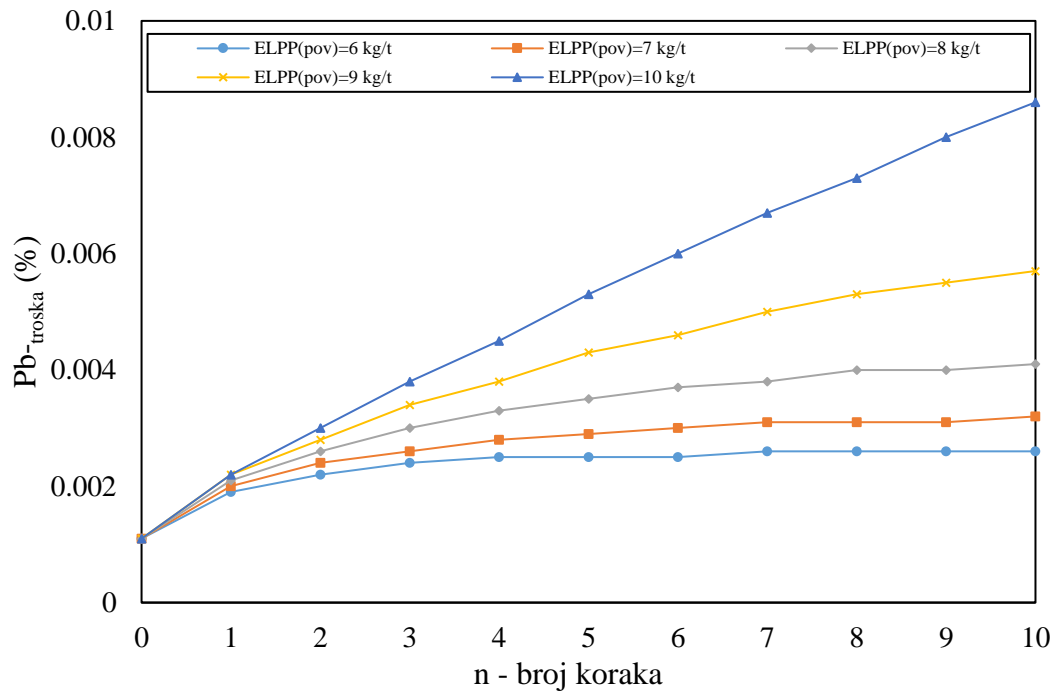
Slika 3.29. Promjena sadržaja Zn u troski ( $mELPP=10$  kg/t)



Slika 3.30. Promjena sadržaja Zn u čeliku ( $mELPP=10$  kg/t)

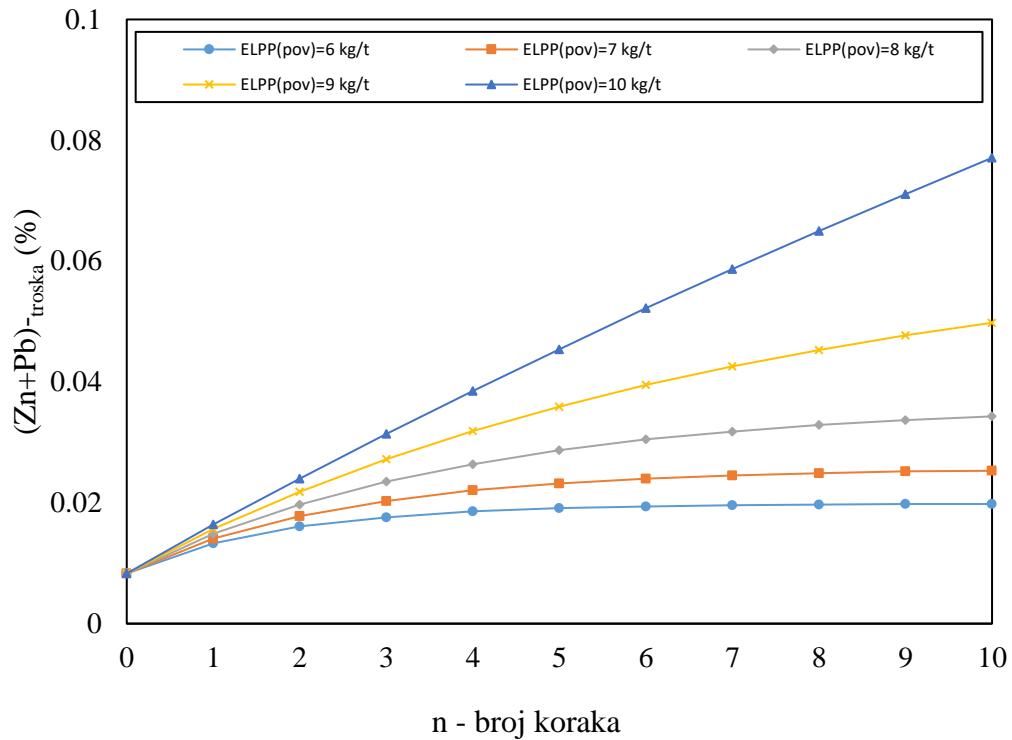


Slika 3.31. Promjena sadržaja Pb u ELPP ( $m_{ELPP}=10$  kg/t)



Slika 3.32. Promjena sadržaja Pb u troski ( $m_{ELPP}=10$  kg/t)





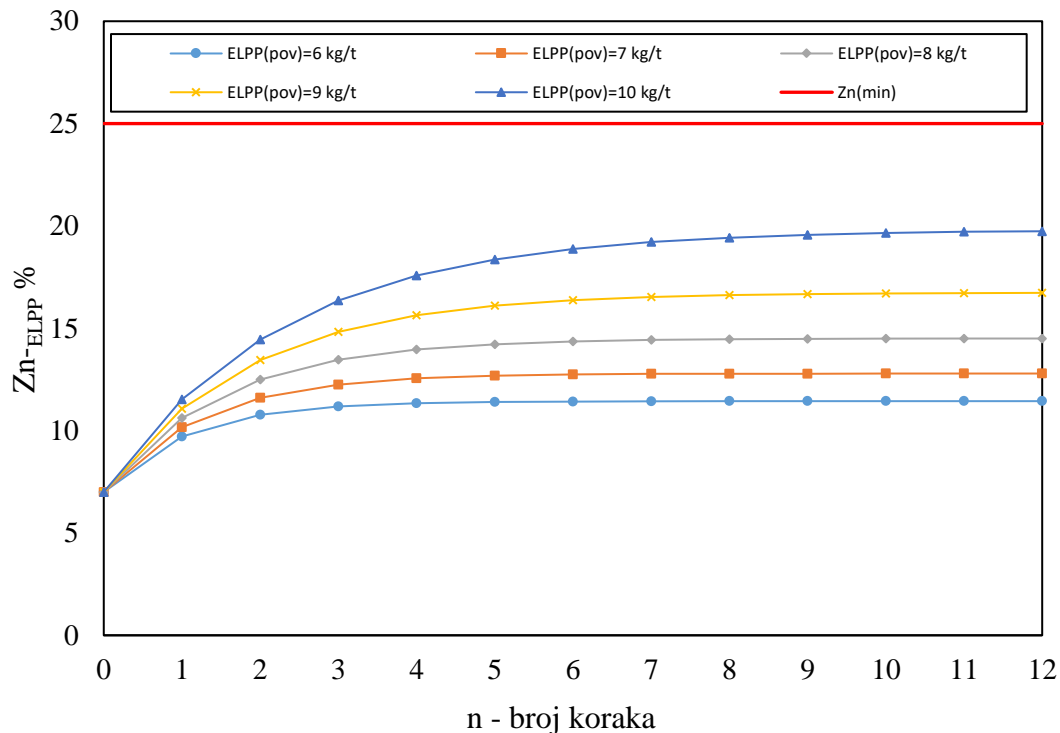
Slika 3.33. Promjena sadržaja (Zn+Pb) u troski ( $m_{ELPP}=10$  kg/t)

U datoj varijanti uočavamo da što je manja masa povratne ELPP u odnosu na masu primarne ELPP, to je sadržaj Zn u njoj manji. Navedeni trend je izraženiji kod većih primarnih masa ELPP (15, 20 kg/t). Kao i u prethodnoj analizi, rast sadržaja cinka nakon petog koraka počinje da opada dostižući stagniranje što je karakteristično za svaku od navedenih varijanti, izuzev, kada se masa primarne ELPP poklapa sa masom povratne prašine.

Zbirni sadržaj (Zn i Pb) u troski dostiže vrijednost od maksimalnih 0,07, što ukazuje na to da se prilikom injektiranja prašine povratne mase od 10 kg/t čelika (nakon drugog koraka), 9 kg/t (nakon trećeg koraka) i 8 kg/t (nakon petog koraka), data ELPP može uspješno upotrijebiti u cilju njene dalje valorizacije, bez negativnog uticaja na kvalitet tečnog čelika i eksploatacijskog potencijala troske.

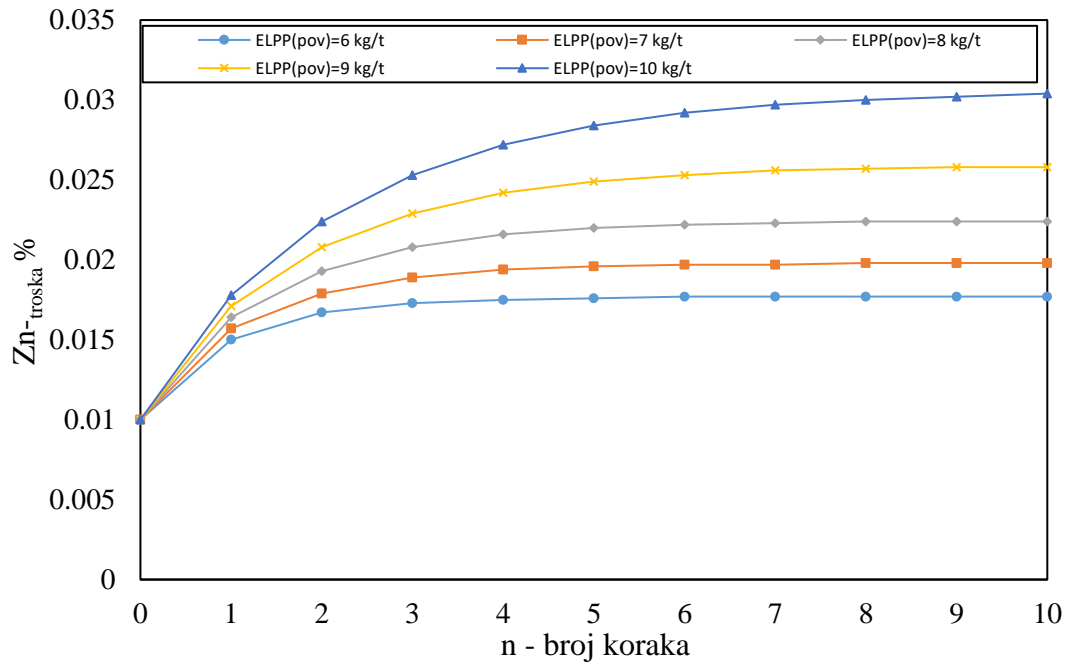
U sledećoj varijanti masa povratne ELPP iznosi 6-10 kg/t čelika, dok masa primarne ELPP jeste 15 kg/t čelika.

Na slici 3.34. prikazani su rezultati analitičke simulacije navedenih uslova.

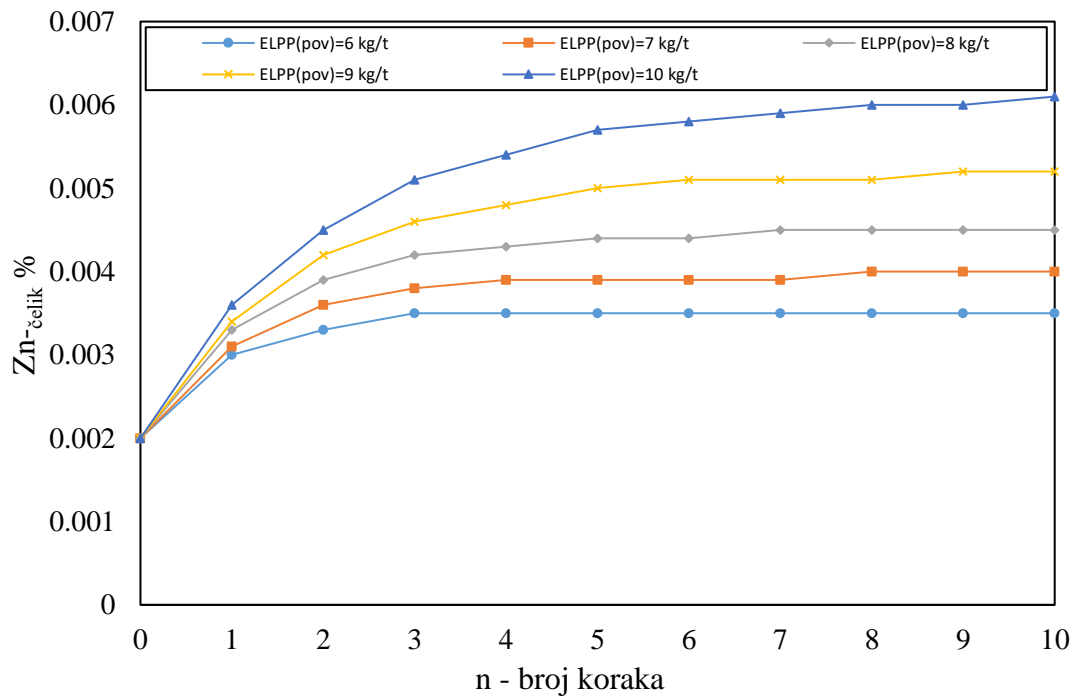


Slika 3.34. Obogaćivanje ELPP ( $m_{ELPP}=15 \text{ kg/t}$ )

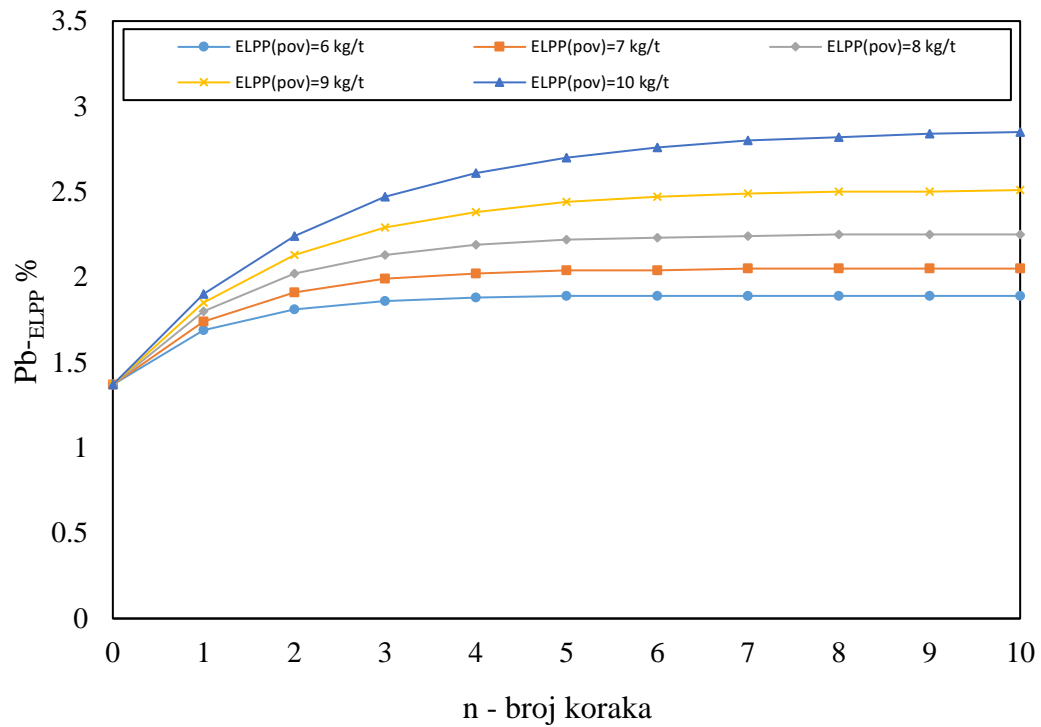
Na prethodnom grafiku uočavamo da što je veća masa povratne ELPP to je i sadržaj Zn u njoj veći. Uporedivši sa prethodnom varijantom izvjesno je da tokom povratnog injektiranja ELPP u peć dolazi do povećanja sadržaja cinka u prašini, ali u količinama znatno manjim od količina koje bi doprinijele poboljšanju kvaliteta livene strukture. Uočavamo da se u razmatranim varijantama  $Zn_{(min)}$  ne može dostići bez značajnijeg povećanja mase povratne injektirane prašine. Najveći efekat se ostvaruje kod prašine čije povratna masa iznosi 10 kg/t, ali je i u tom slučaju dostignut sadržaj Zn od 19,74%, što je i dalje nedovoljno za njenu dalju valorizaciju. Izvršen je i proračun sadržaja Zn i Pb u troski (slike 3.35 - 3.49), čiji zbirni sadržaj dostiže svega 0,03%, ali zbog „siromašnog udjela“ Zn u ELPP, data prašina se ne može uspješno koristiti u cilju njene dalje valorizacije.



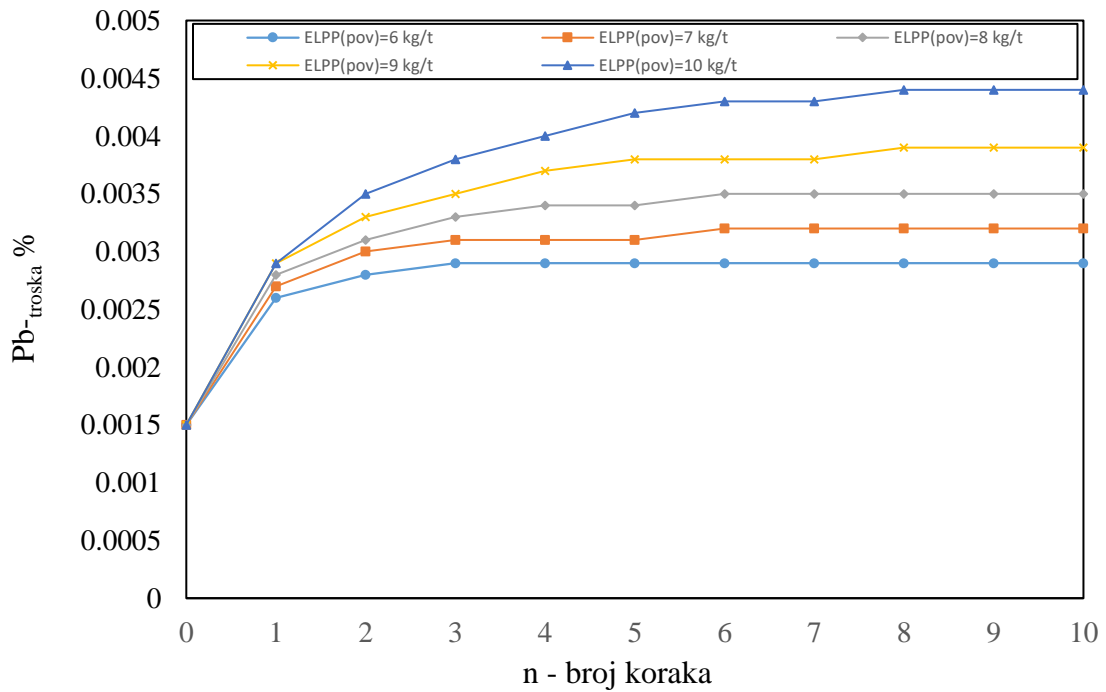
Slika 3.35. Promjena sadržaja Zn u troski ( $mELPP=15$  kg/t)



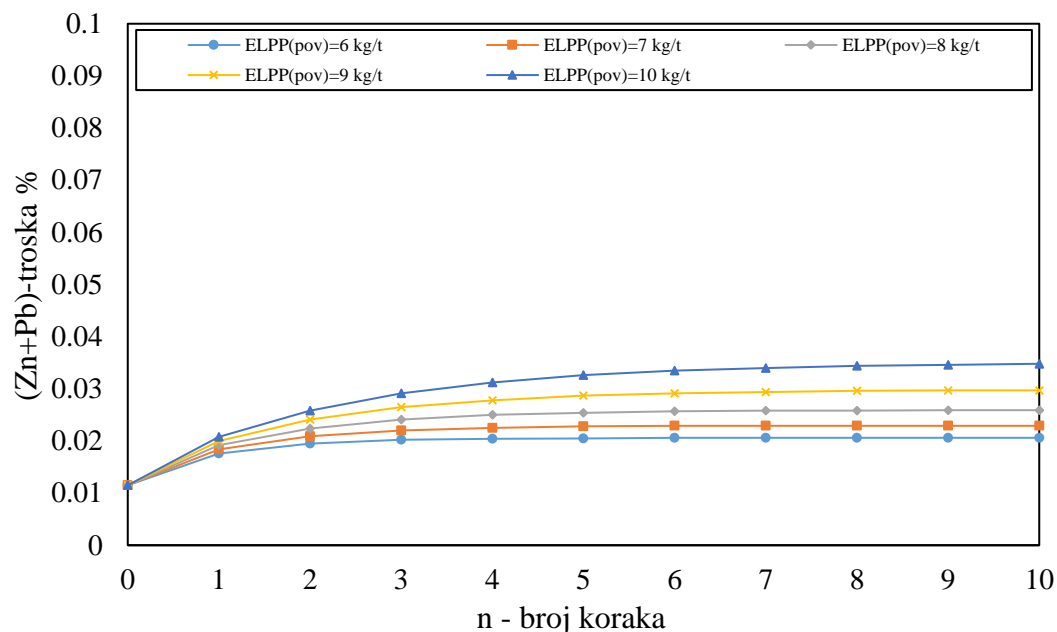
Slika 3.36. Promjena sadržaja Zn u čeliku ( $mELPP=15$  kg/t)



Slika 3.37. Promjena sadržaja Pb u ELPP ( $m_{ELPP}=15$  kg/t)

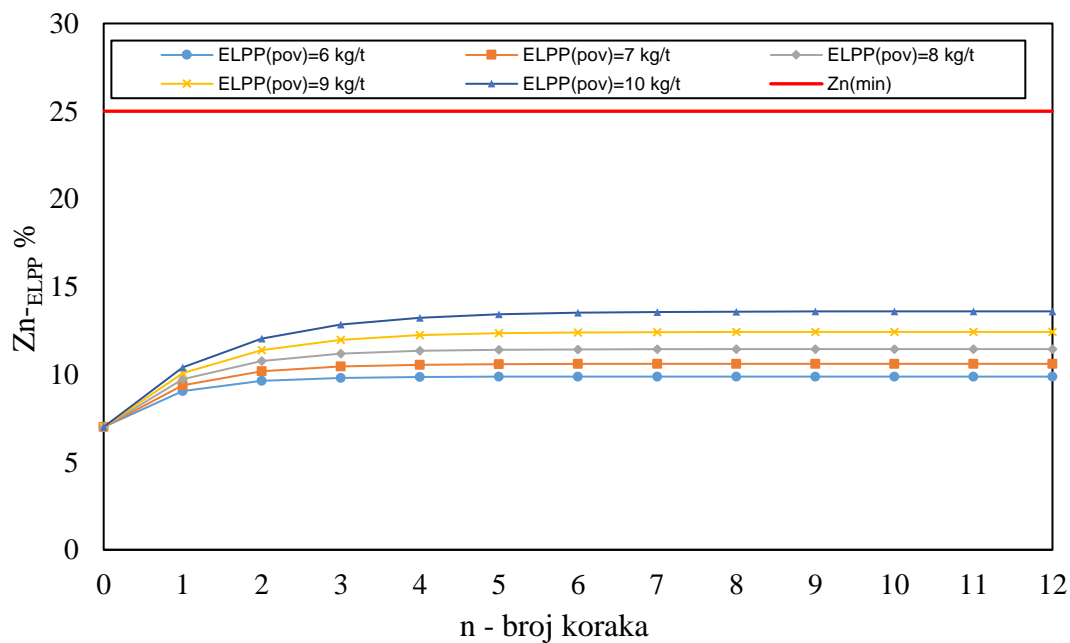


Slika 3.38. Promjena sadržaja Pb u troski ( $m_{ELPP}=15$  kg/t)



Slika 3.39. Promjena sadržaja (Zn+Pb) u troski ( $m_{ELPP}=15$  kg/t)

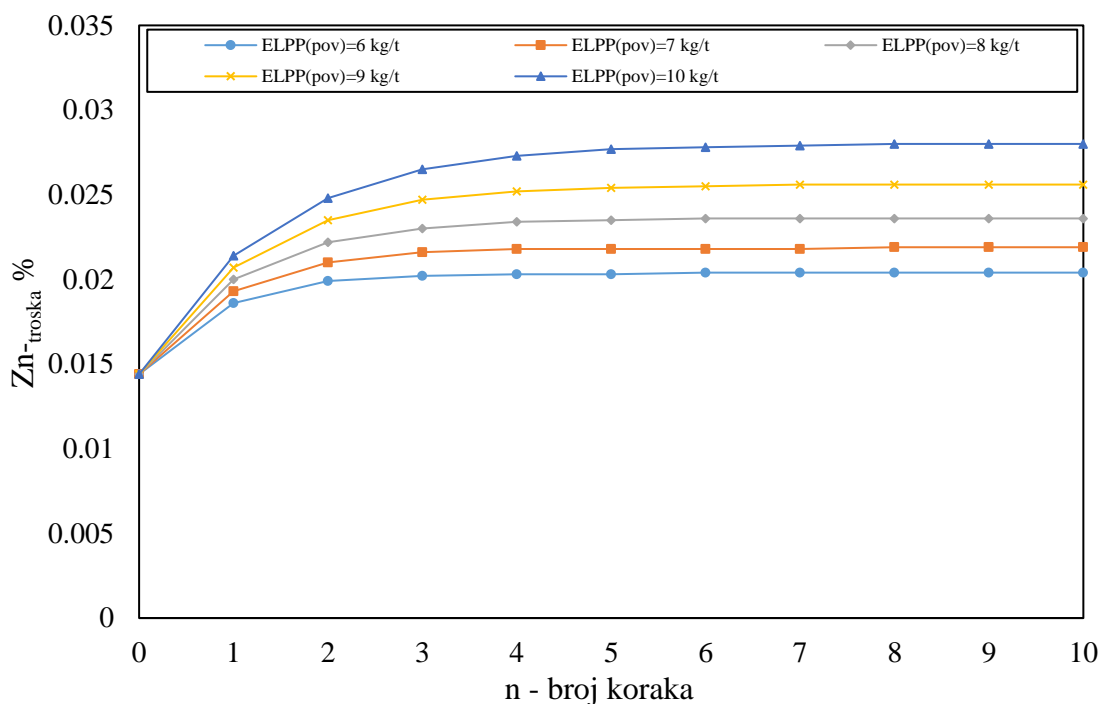
Sledeći slučaj se bazira na masi primarne ELPP od 20 kg/t čelika. Kao i u prethodnim varijantama, za obogaćivanje ELPP se izdvajaju povratne mase 6-10 kg/t čelika. Na slici 3.40. prikazani su rezultati analitičke simulacije navedenih uslova.



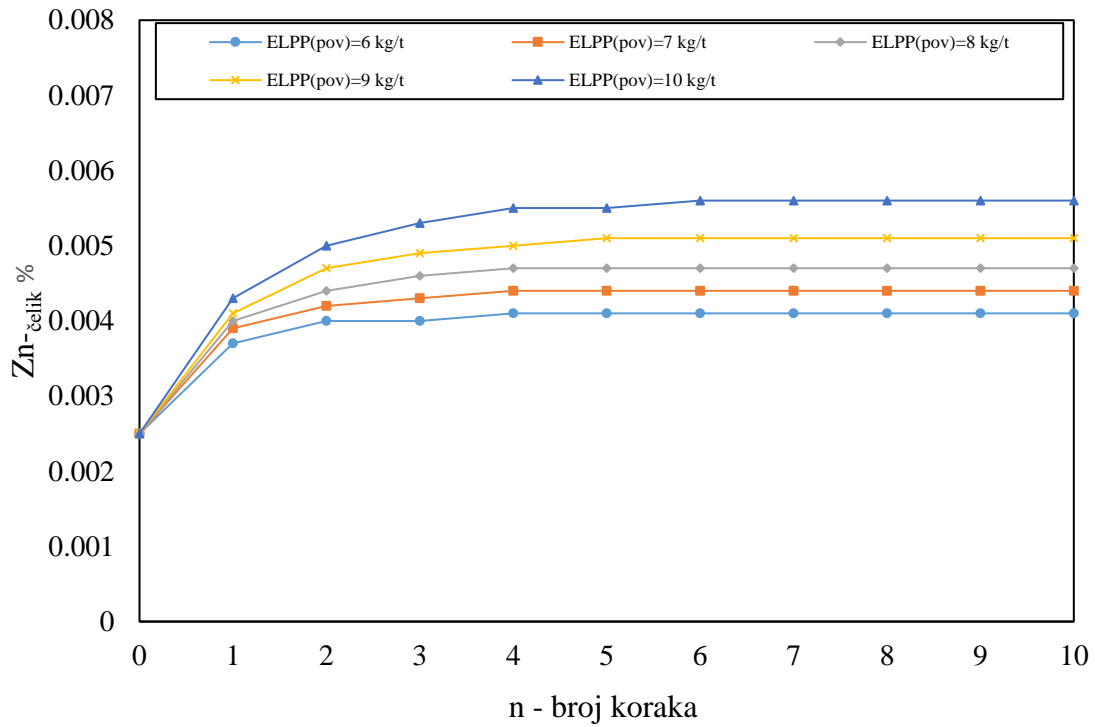
Slika 3.40. Obogaćivanje ELPP ( $m_{ELPP}=20$  kg/t)

Analiziranjem prethodnih grafika uočavamo da što je veća razlika u masama primarne i povratne ELPP, to će efikasnost dostizanja  $Zn_{(min)}$  biti manja. Na slici 3.40. zapažamo da nijedna od navedenih varijanti ne zadovoljava glavni uslov –  $Zn_{(min)}$ . Što je veća masa primarne ELPP u odnosu na masu povratne ELPP, to će sadržaj Zn u njoj prije dostići fazu stagniranja, u ovom slučaju već nakon trećeg koraka.

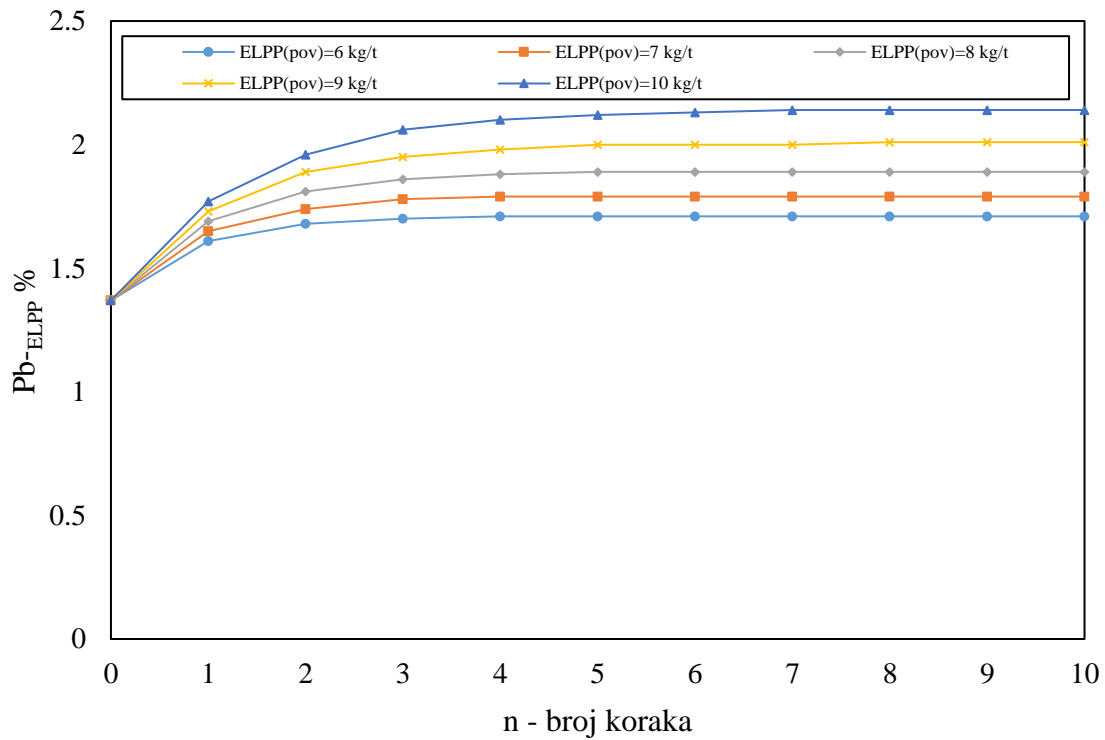
Izvršeni proračun sadržaja Zn i Pb u troski prikazan je na slikama 3.41 - 3.45.



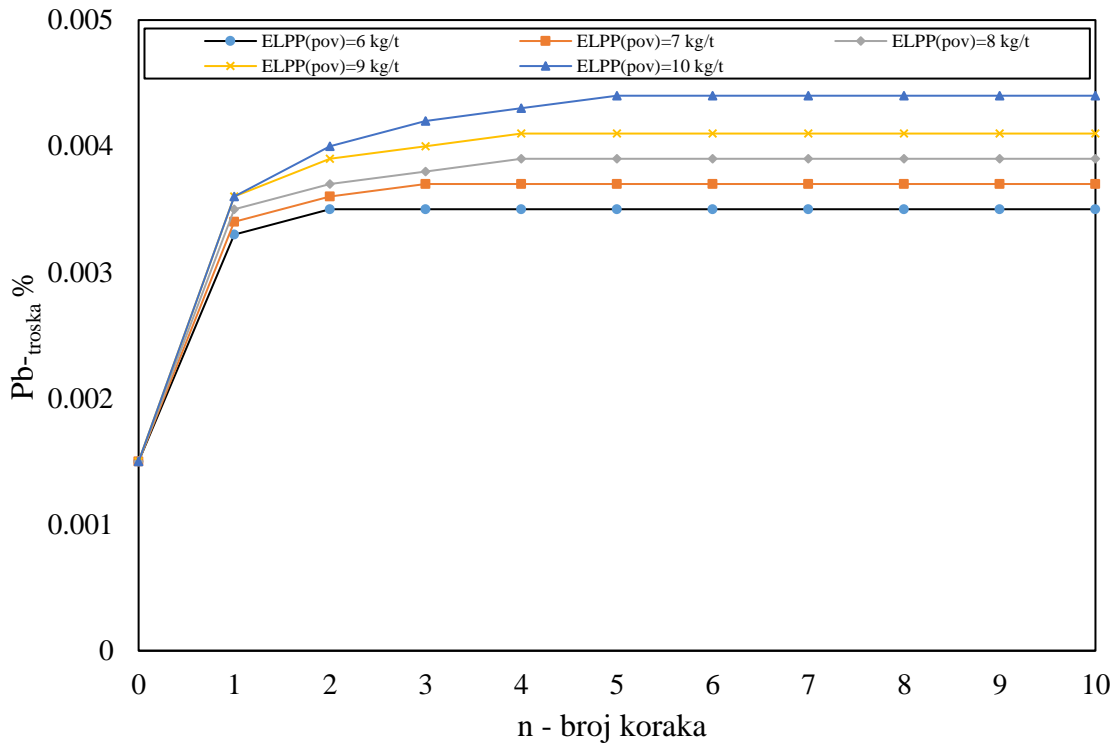
Slika 3.41. Promjena sadržaja Zn u troski ( $m_{ELPP}=20$  kg/t)



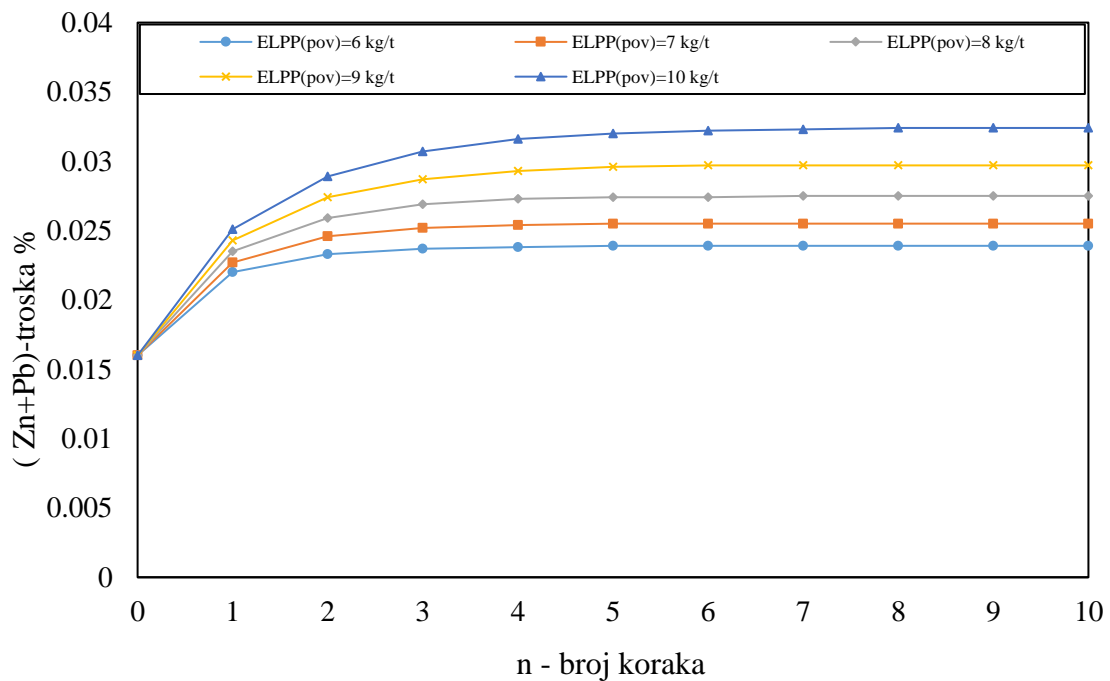
Slika 3.42. Promjena sadržaja Zn u čeliku ( $m_{ELPP}=20$  kg/t)



Slika 3.43. Promjena sadržaja Pb u ELPP ( $m_{ELPP}=20$  kg/t)



Slika 3.44. Promjena sadržaja Pb u troski ( $mELPP=20kg/t$ )

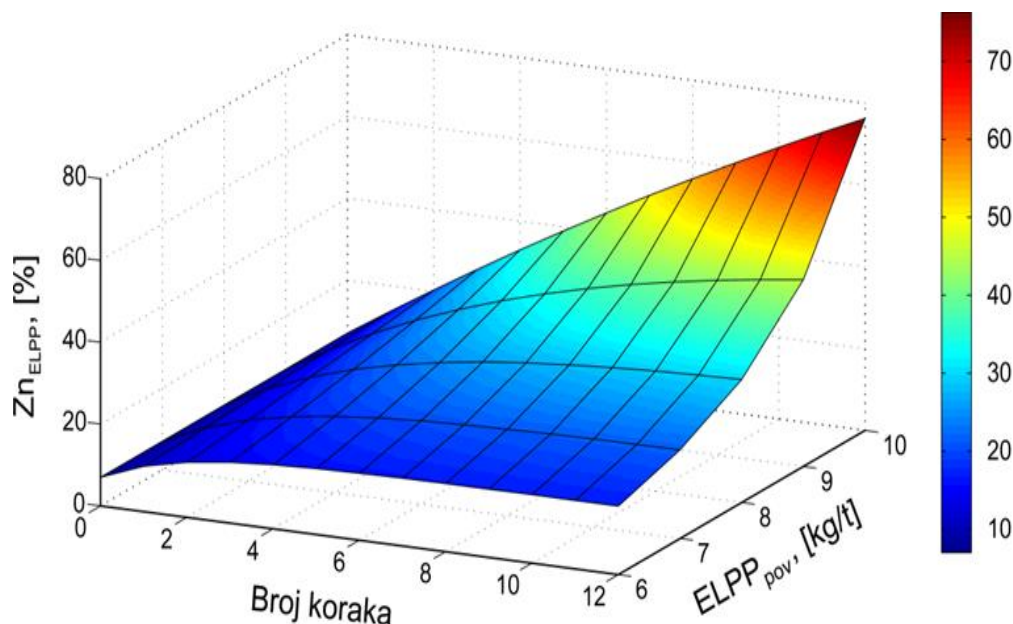


Slika 3.45. Promjena sadržaja (Zn+Pb) u troski ( $mELPP=20kg/t$ )



Zbirni sadržaj Zn i Pb ne prelazi sigurnosni prag kontaminacije od 0,1%. Sa aspekta primjene „leaching“ testa za elektropečnu prašinu i mogućnosti njene dalje valorizacije, svaka od navedenih varijanti je pogodna za dalju obradu, ukoliko je sadržaj Zn u ELPP zadovoljavajući.

Analiziranje uticaja kliznih parametara vršeno je i uz pomoć trodimenzionalnih dijagrama. Obogaćivanje ELPP primarne mase od 10 kg/t čelika, prikazano je na slici 3.46, pri čemu su za povratne mase upotrijebljene vrijednosti 6-10 kg/t.



Slika 3.46. Trodimenzionalni prikaz obogaćivanja ELPP ( $m_{ELPP}=10$  kg/t)

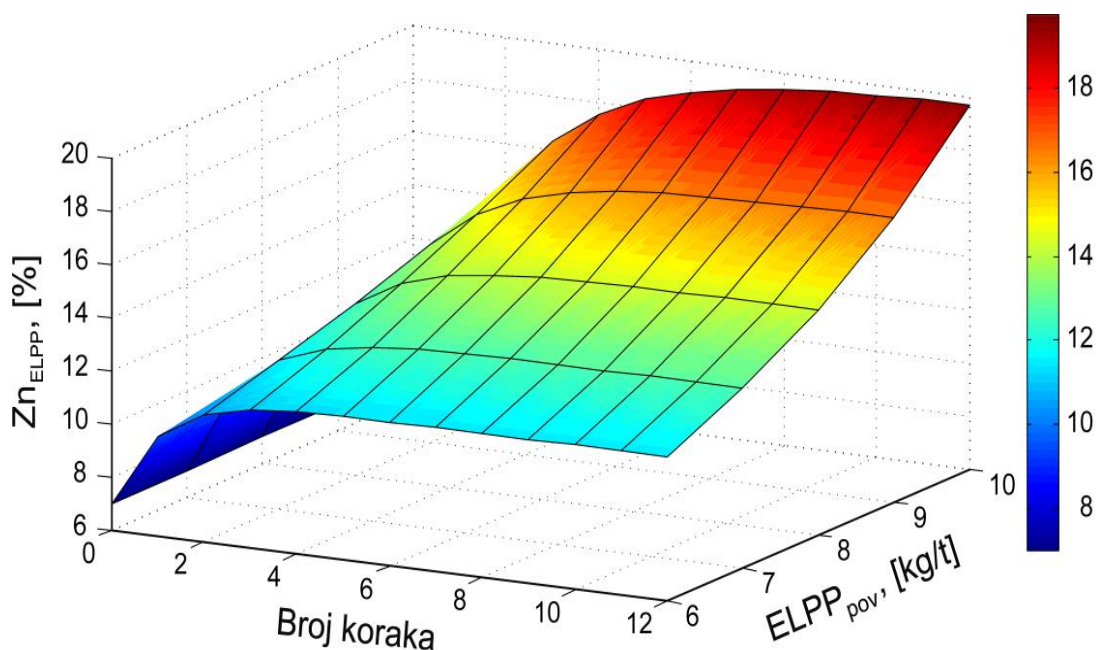
Na prethodnom grafiku, prikazane su tri veličine:

- x – masa povratne ELPP[kg/t];
- y – broj koraka;
- z – sadržaj Zn u ELPP[%].

Na osnovu date skale uočavamo da u ovoj varijanti tek pri povratnoj masi ELPP od 8 kg/t su izražene značajnije promjene u sadržaju Zn. Odnosno, kao i na slici 3.28, i ovdje je vidljivo da je najveća efikasnost postignuta pri povratnoj masi od 10 kg/t što se poklapa sa primarnom masom ELPP dok je povećanje sadržaja cinka pri manjim povratnim masama gotovo zanemarljivo.

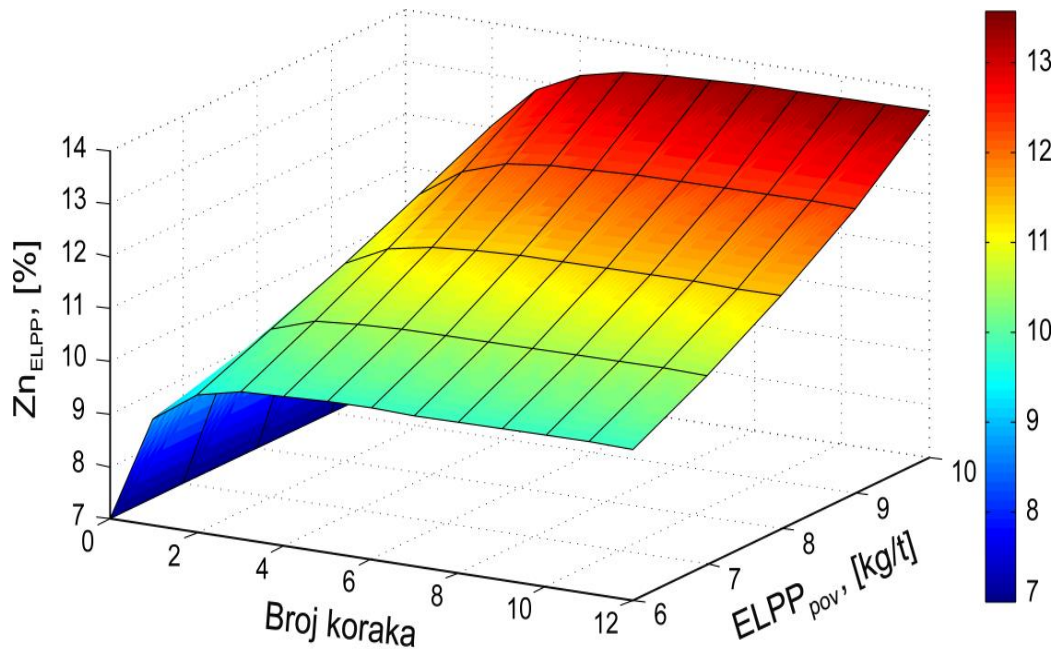
Naophodna vrijednost  $Zn_{(min)}$  se dostiže sa povratnom masom ELPP od 8 kg/t nakon šestog koraka, dok se kod većih povratnih masa data vrijednost ostvaruje ranije, odnosno za masu od 9 kg/t nakon trećeg koraka, za masu od 10 kg/t nakon drugog što ujedno predstavlja najveću efikasnost. Rast sadržaja cinka u ELPP nakon petog koraka počinje da opada dostižući stagniranje što je karakteristično za svaku od navedenih varijanti, izuzev, kada se masa primarne ELPP poklapa sa masom povratne prašine.

Na slici 3.47. prikazano je obogaćivanje ELPP primarne mase 15 kg/t čelika. Mase povratne ELPP iznosile su, kao i u prethodnoj varijanti, 6 – 10 kg/t.



Slika 3.47. Trodimenzionalni prikaz obogaćivanja ELPP ( $m_{ELPP}=15$  kg/t)

Za razliku od prethodne varijante u kojoj je prisutno poklapanje mase primarne ELPP sa masom povratne ELPP, u ovoj varijanti to nije slučaj. Izvjesno je da se sadržaj Zn povećava injektiranjem, međutim, nedovoljno za poboljšanje kvaliteta livene strukture, odnosno nijedna varijanta u ovom slučaju ne dostiže vrijednost  $Zn_{(min)}$ . Najveća efikasnost se postiže u varijanti kada povratna masa ELPP iznosi 10 kg/t, ali je i u tom slučaju dostignut sadržaj od 19,74% Zn, što je i dalje nedovoljno za njenu valorizaciju. Uporedivši date varijante jasno je da što je razlika u masama primarne i povratne ELPP veća to je povećanje sadržaja Zn u njoj putem injektiranja manje. U oba slučaja je evidentno da nakon, obično, petog koraka povećanje sadržaja Zn dostiže stagnaciju. Na slici 3.48. prikazano je obogaćivanje ELPP primarne mase 20 kg/t čelika. U svakoj od varijanti, početni sadržaj cinka iznosi 7% što ukazuje na to da se radi sa o kvalitetnom ulošku.



Slika 3.49. Trodimenzionalni prikaz obogaćivanja ELPP ( $mELPP=20 \text{ kg/t}$ )

Upoređujući sa prethodnim analizama opažamo da je obogaćivanje ELPP u ovom slučaju najmanje efikasno. To je posledica najveće razlike između primarne mase ELPP i povratne mase čija maksimalna vrijednost, konkretno, iznosi  $10 \text{ kg/t}$  čelika, što je dvostruko manje od primarne. Opažamo da nijedna od datih varijanti ne zadovoljava glavni uslov, to jeste ne dostiže neophodnu vrijednost sadržaja Zn od minimalnih 25%. Uočavamo da sadržaj cinka dostiže fazu stagniranja već nakon trećeg koraka. Efikasnost injektiranja se umanjuje usled manje mase povratne ELPP, jer samim tim ostvaruje manji relativni udio u ukupnoj masi.

## 5. ZAKLJUČCI

Kao rezultat sprovedenih istraživanja može se zaključiti da na efikasnost valorizacije ELPP utiču kako parametri na koje se ne može uticati – „efekat slučaja“, tako i klizni parametri. Razmatrajući slučajne parametre kao što su masa primarne ELPP (10, 15, 20 kg/t čelika), u slučajevima različitog sadržaja Zn u njoj, izvršena analiza „siromašne“ (7% Zn), „srednje“ (10 i 15% Zn) i „bogate“ (20% Zn) prašine ukazuje na to da se najmanja efikasnost postiže kod „siromašne“ pri čemu se tehnološki cilj ne ostvaruje. Kao i u svim varijantama, porast %Zn se pokazao značajnijim u prvim koracima, međutim, prilikom povratnog injektiranja ove vrste prašine relativni efekat obogaćivanja se umanjuje. Uporedivši sa „srednjom“ i „bogatom“ prašinom, ovaj trend postaje izraženiji s obzirom na to da se na taj način znatno umanjuje uticaj povratne prašine kao posledica njenog manjeg relativnog udjela u ukupnoj masi.

Rezultati dobijeni analizom uticaja parametara koji su dominantno sticaj procesnih okolnosti ukazuju na to da prilikom konstante povratne mase ELPP tehnološki cilj se ostvaruje kroz veći broj koraka nego što bi to bio slučaj kod prilagođavanja mase povratne prašine.

Na osnovu rezultata ispitivanja utvrđeno je i da zbirni sadržaj (Zn+Pb), ni u jednoj varijanti, ne prelazi kritičnu granicu (0,1%) sa stanovišta primjene „leaching“ testa za elektropečnu trosku, shodno tome, razmatrana kombinacija procesnih parametara injektiranja ne može ugroziti kvalitet tečnog čelika i eksploatacijskog potencijala troske.

Kada su u pitanju „klizni parametri“ postignut je direktan uticaj na tok procesa .

Najveća efikasnost je postignuta radom sa prašinom povratne mase 10 kg/t čelika što je posledica poklapanja date mase sa primarnom masom ELPP. Kako povratna masa, u izvršenoj analizi, obuhvata raspon 6-10 kg/t to data vrijednost uslovljava efikasnost postizanja željenog cilja. Što je veća masa povratne prašine to i je i sadržaj Zn u njoj veći, međutim, što je veća razlika primarne i povratne mase ELPP to je efikasnost poboljšanja kvaliteta livene strukture manja, odnosno, to je manja efikasnost dostizanja  $Zn_{(min)}$ . Kao i u prethodnoj analizi, rast sadržaja Zn nakon, prosječno, petog koraka dostiže stagniranje. Pri ovoj analizi, takođe, zbirni sadržaj (Zn+Pb) ne ugrožava kvalitet livene strukture.

Zaključuje se da se najveća efikasnost postiže direktnim uticajem na masu povratne ELPP. Ukoliko se masa primarne ELPP poklapa sa masom povratne prašine, vrijednost  $Zn_{(min)}$  će se dostići u početnim koracima.

## 6. LITERATURA

1. Pravilnik o klasifikaciji otpada i katalogu otpada („Sl. List Crne Gore“, br. 59/13, 26.12.2013).
2. T. Sofilić, Š. Cerjan et al., Teške kovine u čeličanskoj elektropećnoj prašini, *Kemija u industriji*, 54, (12), (2005), 125-136.
3. J. Goncalves, F. Andrade, Characterization study of electric arc furnace dust phases, *Materials Research, Materials Research*, 9, (1), (2006), 167-174.
4. A. Rađenović, T. Sofilić, A. Ivančić, Elektropećna prašina kao vrijedan proizvodni ostatak iz procesa proizvodnje čelika, *Kemija u industriji*, 67, (7-8), (2017), 309-317.
5. T. Havlik, B. Vidor e Souza, A. M. Bernardes, I.A.H. Schneider, A. Miskufova, Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust, *Journal of Hazardous Materials*, 135, (1-3), (2006), 311-318.
6. D. M. Lenz, B. Martins, Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solution, *Revista Matéria*, 12, (3), (2007), 503-509.
7. F. Lopez, Enhancement of EAF dust by recycling to electric arc furnace, *Journal of Environmental Engineering*, 128, (12), (2002), 1169.
8. M. Zhang, J. Li, Q. Zeng, Q. Mou, An experimental Study on the Reduction Behavior of Dust Generated from Electric Arc Furnace, *MDPI, Applied sciences*, 9, (17), (2019), 3604.
9. A. Ivančić, Elektropećna prašina kao vrijedni proizvodni ostatak iz procesa proizvodnje čelika elektropećnim postupkom, *Završni rad*, 2017.
10. P.J.W.Keglevich de Buzin, N.C. Heck, A.C.F. Vilela, EAFD- a thermodynamic analysis and classification of dust type, *45° Seminário de Aciaria - Internacional*, 45, (2014), 1-14,
11. J. Jensen, K. Wolf, Reduction of EAF dust emission by injecting it into the furnace, *Metallurgical Plant and Technology International*, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, 3, (1997), 58-62.

12. X. Lin, Z. Peng, J. Yan, Z. Li, J. Hwang, Y. Zhang, G. Li, T. Jiang, Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust, *Journal of Cleaner Production*, 149, (2017), 1079-1100.
13. S. Malecki, K. Gargul, M. Warzecha, G. Stradomski, A. Hutny, M. Madej, M. Dobrzynski, R. Prajsnar, G. Krawiec, High-Performance Method of Recovery of Metals from EAF dust Processing without Solid Waste, *MDPI, Materials*, 14, (20), (2021), 6061.
14. D. Mombelli, C. Mupelli, S. Barella, A. Gruttaduria, U. Di Landro, Laboratory Investigation of Waelz slag stabilization, *Process Safety and Environmental Protection*, 94, (2015), 227-238.
15. P. I. Grudinsky, D.V. Zinovev, V. G. Dyubanov, P. A. Kozlov, State of the Art and Prospect for Recycling of Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing, *Inorganic Materials*, 10, (5), (2019), 1220-1226.
16. M. Omran, T. Fabritius, E. Heikkinen, Selective Zinc removal from Electric Arc Furnace ( EAF) Dust by Using Microwave Heating, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 5, (2019), 331-340.
17. M. Omran, T. Fabritius, Y. Yu, E. P. Heikkinen, G. Chen, Y. Kacar, Improving Zinc recovery from Steelmaking Dust by switching from Conventional Heating to Microwave Heating, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7, (8), (2021), 15-26.
18. P.J.W. Keglecich de Buzin, N. C. Heck, A.C.F. Vilela, EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes, *Journal of Materials Research and Technology*, 6, (2), (2017), 194-202.
19. A. Drinčić, I. Nikolić, T. Zuliani, R. Milačić, J. Ščančar, Long-term environmental impacts of building composites containing waste materials: Evaluation of the leaching protocols, *Waste management* 59, 340-349, 2017.