

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Vanja S. Trifunović

Valorizacija cinka i drugih korisnih komponenti iz
prašine elektrolučne peći

doktorska disertacija

Bor, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Vanja S. Trifunović

Valorization of zinc and other usefull components
from the electric arc furnace dust

Doctoral Dissertation

Bor, 2025

Mentor:

dr Snežana Milić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

Komisija za odbranu doktorske disertacije:

dr Milan Radovanović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

dr Maja Nujkić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

dr Dragana Medić, docent

Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru

dr Ljiljana Avramović, naučni saradnik

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

dr Radmila Marković, naučni savetnik

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Datum odbrane: _____

Zahvalnost

Najveću zahvalnost dugujem svom mentoru, prof. dr Snežani Milić, redovnom profesoru na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu, na ogromnoj stručnoj pomoći i korisnim savetima prilikom izrade ove disertacije. Zahvaljujem joj se na razumevanju, na neizmernom trudu i dragocenom vremenu koje mi je posvetila, na njenom strpljenju, permanentnoj podršci i motivaciji.

Zahvaljujem se članovima komisije, dr Milanu Radovanoviću, red. prof., dr Maji Nujkić van. prof., dr Dragani Medić, doc., dr Ljiljani Avramović, naučnom saradniku i dr Radmili Marković, naučnom savetniku, na saradnji, stručnoj pomoći, kao i na konstruktivnim komentarima, koji su unapredili ovu disertaciju.

Ekperimentalna ispitivanja iz disertacije urađena su u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, i veliku zahvalnost dugujem koleginicama i kolegama iz Instituta na pomoći pri izradi analiza u toku rada na disertaciji. Posebno se zahvaljujem koleginici Radojki Jonović na njenom prenetom stručnom znanju i bogatom iskustvu koje je sa mnom podelila u ranim fazama izrade disertacije, kao i na ohrabrenju tokom celokupnog rada.

Kolegi dr Nikoli Vukoviću iz Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina se zahvaljujem na pomoći pri izradi SEM-EDS analiza, na stručnim savetima i sugestijama pri tumačenju dobijenih rezultata.

Dr Slobodanu Radosavljeviću, profesoru u penziji, se puno zahvaljujem na pomoći pri izradi analiza na polarizacionom mikroskopu i savetima pri tumačenju rezultata.

Mojim prijateljima sam zahvalna na konstantnoj podršci i motivaciji.

Na kraju, ogromnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima Biljani i Slavku, kao i braći Darku i Radovanu, na neizmernoj ljubavi, podršci i motivaciji koju su mi pružali tokom svih ovih godina.

Posvećeno mojoj porodici Trifunović

VALORIZACIJA CINKA I DRUGIH KORISNIH KOMONENTI IZ PRAŠINE ELEKTROLUČNE PEĆI

SAŽETAK

U doktorskoj disertaciji je ispitivana mogućnost razvoja i primena efikasnog i ekološki prihvatljivog postupka za tretman prašine iz elektrolučne peći (EAF prašine), koja je klasifikovana kao opasan industrijski čvrsti otpad, u cilju valorizacije cinka i drugih korisnih komponenti. Nakon izvršene detaljne karakterizacije EAF prašine, koja je uključivala fizičko-hemijsku i mineralošku karakterizaciju, kao i procenu uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi, potvrđeno je prisustvo vrednih metala, poput cinka, ali i drugih neželjenih elemenata, olova, kadmijuma, hroma. Detaljno je proučen i razmatran tehnološki proces za tretman ove vrste otpada.

U disertaciji je izvršeno ispitivanje i definisanje optimalnih parametara dvofaznog hidrometalurškog postupka luženja EAF prašine - predtretmana vodom i kiselinskog luženja, koje je imalo za cilj selektivno izdvajanje korisnih komponenti, prevashodno cinka. U fazi predtretmana definisani su optimalni uslovi za izdvajanje vodorastvornih komponenata, dok je u drugoj fazi, fazi kiselinskog luženja, postignuto izdvajanje više od 90% cinka u lužnom rastvoru. Primenom predloženog dvofaznog hidrometalurškog postupka luženja EAF prašine dolazi do značajnog smanjenja mase ove vrste otpada, kao i smanjenja sadržaja toksičnih elemenata koji se u njemu nalaze. Time se ostvaruje mogućnost daljeg tretmana, u cilju valorizacije ostalih vrednih komponenata EAF prašine ili njihovo dalje bezbedno odlaganje.

Predloženi hidrometalurški postupak je energetski i ekonomski efikasniji od do sada industrijski primenjenih pirometalurških postupaka, a dodatna stabilizacija čvrstog ostatka nastalog u procesu luženja omogućava njegovo bezbedno odlaganje na deponiju neopasnog otpada, bez negativnog uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Takođe, predložene su mogućnosti za dalju valorizaciju izdvojenog cinka, u vidu proizvoda na bazi cinka, što otvara nova polja budućih istraživanja.

U doktorskoj disertaciji su ispitani i kinetički modeli procesa izluženja cinka iz istraživane EAF prašine. Analiza dobijenih kinetičkih parametara omogućila je utvrđivanje modela koji najbolje opisuje proces rastvaranja cinka, čime je postignuto bolje razumevanje mehanizma procesa njegovog izluženja, kao i optimizacija uslova procesa kiselinskog luženja.

Na osnovu sprovedenih ispitivanja u disertaciji, može se reći da EAF prašina ne predstavlja isključivo opasan industrijski čvrsti otpad, već da je i vredan sekundarni resurs. Primenom optimizovanog hidrometalurškog, dvostepenog tretmana, omogućena je efikasna valorizacija korisnih komponenti, uz istovremeno smanjenje negativnog uticaja istraživane EAF prašine na životnu sredinu. Rezultati dobijeni u disertaciji potvrđuju da je primenom odgovarajućeg tretmana opasnog otpada, moguće istovremeno postići i ekološke i ekonomske benefite.

Ključne reči: EAF prašina, opasan odpad, hidrometalurški tretman, valorizacija, zaštita životne sredine

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK brojevi: 669.53.054.83:621.365.2(043.3)
669.536.221(043.3)
628.54(043.3)

VALORIZATION OF ZINC AND OTHER USEFUL COMPONENTS FROM THE ELECTRIC ARC FURNACE DUST

ABSTRACT

The doctoral dissertation investigated the possibility of developing and implementing an efficient and environmentally friendly process for the treatment of electric arc furnace dust (EAF dust), which is classified as hazardous industrial solid waste, in order to valorize zinc and other useful components. After a detailed characterization of the EAF dust, which included physico-chemical and mineralogical characterization, as well as an assessment of the impact on the environment and human health, the presence of valuable metals, such as zinc, but also other undesirable elements, lead, cadmium, chromium, was confirmed. The technological process for the treatment of this type of waste was studied and discussed in detail.

The dissertation investigated and defined the parameters of a two-phase hydrometallurgical process of leaching the EAF dust – pretreatment with water and acid leaching, which aimed to selectively separate useful components, primarily zinc. In the pretreatment phase, the optimal conditions for the separation of water-soluble components were defined, while in the second phase, the acid leaching phase, the separation of more than 90% of zinc into the pregnant leaching solution was achieved. The application of the proposed two-phase hydrometallurgical process for leaching the EAF dust results in a significant reduction in the mass of this type of waste and a reduction in the content of toxic elements contained in it. This enables the possibility of further treatments to valorize other valuable components of the EAF dust or their further safe disposal.

The proposed hydrometallurgical process is more energy and economically efficient than the pyrometallurgical processes used so far in industry, and additional stabilization of the solid residue obtained in the leaching process enables its safe disposal in a non-hazardous waste landfill, without negative impact on the environment and human health. Also, the possibilities for further valorization of the separated zinc in the form of zinc-based products, are proposed, which opens up new fields of future research.

Kinetic models of the leaching process of zinc from the examined EAF dust were also investigated in the doctoral dissertation. Analysis of the obtained kinetic parameters enabled the determination of the model that best describes the zinc dissolution process, which achieved a better understanding of the leaching process mechanism, as well as optimization of the acid leaching process conditions.

Based on the research conducted in the dissertation, it can be said that the EAF dust is not only a hazardous industrial solid waste, but also a valuable secondary resource. The application of optimized hydrometallurgical, two-phase treatment, efficient valorization of useful components is enabled, while simultaneously reducing the negative impact of the investigated EAF dust on the environment. The results obtained in the dissertation confirm that by applying appropriate treatment of hazardous waste, it is possible to achieve both environmental and economic benefits.

Key words: EAF dust, hazardous waste, hydrometallurgical treatment, valorization, environmental protection

Scientific field: Technological engineering

Narrow scientific field: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDK numbers: 669.53.054.83:621.365.2(043.3)
669.536.221(043.3)
628.54(043.3)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Generisanje EAF prašine	4
2.2. Karakterizacija EAF prašine	5
2.3. Postupci prerade EAF prašine	14
2.3.1. Pirometalurški postupak	14
2.3.2. Hidrometalurški postupak	19
2.3.2.1. Proces luženja EAF prašine	21
2.3.2.2. Proces prečišćavanja lužnog rastvora	27
2.3.2.3. Proces elektrohemijskog izdvajanja cinka iz rastvora	31
2.3.3. Hibridni postupak	35
2.4. Kinetika i mehanizam procesa luženja EAF prašine	39
3. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA	44
4. EKSPERIMENTALNI DEO	46
4.1. Priprema uzorka EAF prašine	46
4.2. Metode karakterizacije uzoraka	47
4.2.1. Fizička karakterizacija	47
4.2.2. pH vrednost	48
4.2.3. Hemijska karakterizacija	49
4.2.4. Mineraloška karakterizacija	54
4.2.4.1. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)	54
4.2.4.2. Analiza na polarizacionom mikroskopu	54
4.2.4.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)	55
4.2.5. Određivanje veličine čestica EAF prašine	57
4.2.6. Korišćene hemikalije	57
4.3. Procena uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi	58
4.3.1. Test lužljivosti (LP test)	58
4.3.2. Test toksičnosti (TCLP test)	59
4.4. Hidrometalurški tretman EAF prašine	59
4.4.1. Aparatura za luženje	60
4.4.2. Predtretman EAF prašine	61
4.4.2.1. Uticaj vremena procesa luženja na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine	64
4.4.2.2. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine	64
4.4.2.3. Uticaj temperature na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine	64
4.4.3. Kiselinsko luženje čvrstog ostatka nastalog nakon predtretmana	64
4.4.3.1. Uticaj početne koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja	66
4.4.3.2. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja	67
4.4.3.3. Uticaj temperature na stepen izluženja	67
5. REZULTATI I DISKUSIJA	68
5.1. Karakterizacija reprezentativnog uzorka EAF prašine	68
5.1.1. Fizička karakterizacija	68
5.1.2. pH vrednost	68
5.1.3. Hemijska karakterizacija	68
5.1.4. Mineraloška karakterizacija	70
5.1.4.1. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)	70

5.1.4.2. Analiza na polarizacionom mikroskopu	72
5.1.4.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)	73
5.1.5. Granulometrijski sastav.....	78
5.2. Procena uticaja EAF prašine na životnu sredinu i zdravlje ljudi	80
5.2.1. Test lužljivosti (LP test).....	80
5.2.2. Test toksičnosti (TCLP test)	81
5.3. Hidrometalurški tretman EAF prašine	82
5.3.1. Predtretman EAF prašine	82
5.3.1.1. Uticaj vremena procesa luženja na stepen izluženja vodorastvornih komponenata iz EAF prašine	82
5.3.1.2. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja vodorastvornih komponenata iz EAF prašine	84
5.3.1.3. Uticaj temperature na stepen izluženja vodorastvornih komponenata iz EAF prašine	86
5.3.1.4. Karakterizacija čvrstog ostatka nastalog predtretmanom	89
5.3.2. Kiselinsko luženje čvrstog ostatka nastalog predtretmanom	97
5.3.2.1. Uticaj početne koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja	97
5.3.2.2. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja	100
5.3.2.3. Uticaj temperature na stepen izluženja	102
5.3.3. Kinetička analiza izluženja cinka iz EAF prašine.....	109
5.3.4. Karakterizacija čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja	112
5.3.5. Stabilizacija čvrstog ostatka nastalog nakon procesa kiselinskog luženja.....	125
ZAKLJUČAK.....	138
LITERATURA	140
PRILOZI.....	160

1. UVOD

Proizvodnja sirovog čelika na svetskom nivou odvija se na dva načina: preradom primarnih sirovina, prevashodno rude gvožđa, topljenjem u osnovnoj kiseoničnoj peći (*engl. - Basic Oxygen Furnace - BOF*) i preradom sekundarnih sirovina na bazi gvožđa, topljenjem u elektrolučnoj peći (*engl. - Electric Arc Furnace - EAF*) (Chen i sar., 2024; Hu i sar., 2024; Yuan i sar., 2024; Nair i sar., 2022; Murua i sar., 2021; Kim i sar., 2021; Schoeman i sar., 2021; Branca i sar., 2020; Stewart i sar., 2020; Ng i sar., 2016).

Koristeći sekundarne sirovine, tj. otpadno gvožđe, kao osnovnu sirovinu za proizvodnju čelika, i električnu energiju kao izvor energije, proizvodnja čelika u elektrolučnim pećima u svetu raste iz godine u godinu (Gamutan i sar., 2024; Chen i sar., 2022; Agnihotri i sar., 2021; Ahmadi i sar., 2021; Wang i sar., 2020a; Miki i sar., 2016; Pickles i sar., 2009; Havlík i sar., 2006). Osnovni razlog ovome je manja emisija ugljen-dioksida pri upotrebi elektrolučne peći u poređenju sa upotrebom osnovne kiseonične peći (Yubonmhat i sar., 2024; Koide i sar., 2023; Ye i sar., 2021). Kao odgovor na sve veće zahteve za proizvodnjom i primenom čelika, predviđa se, da će svetska proizvodnja čelika upotrebom EAF peći nastaviti da raste, pre svega zbog potrebe ka ispunjavanju sve strožih ekoloških propisa u industriji proizvodnje čelika (Lumongsod i sar., 2023; Nair i sar., 2022).

Osnovni izvori sekundarnih sirovina za proizvodnju čelika su otpadi građevinskog materijala, karoserije automobila, aparati i kućni otpad, što posledično dovodi do toga da ovaj otpad može da sadrži značajnu količinu metala, plastike, gume, stakla, boje, ulja, pa čak i soli (Zoraga i sar., 2022; Rudnik, 2020; Shawabkeh, 2010; Pickles i sar., 2009; Bruckard i sar., 2005). Specifični tipovi otpada, kao što su šine, karoserije starih automobila, legirani čelik i liveno gvožđe, podvrgavaju se strogom nadzoru, pri kome se vrši pažljivo odvajanje nepoželjnih komponenata, poput eksplozivnih materijala, oružja, zapečaćenih cevi, boca sa gasom, hidrauličnih cilindara i dr. (Siame i sar., 2019).

Na Slici 1.1., prikazano je odlagalište otpadnog gvožđa u Africi, koje se koristi kao šarža za elektrolučnu peć (Siame i sar., 2019).



Slika 1.1. Prikupljanje otpadnog gvožđa (Siame i sar., 2019)

Elektrolučna peć je agregat cilindričnog ili ovalnog oblika. Sastoji se od vatrostalnog dna, vatrostalnog omotača i poklopca sa otvorima za elektrode. U peć se vrši šaržiranje otpadnog gvožđa, dodataka poput krečnjaka ili kreča, reducenata (mrki ugalj ili koks) i gasa (kiseonik i/ili prirodni gas). Nakon završenog šaržiranja, tri velike vertikalno postavljene grafitne elektrode se spuštaju u peć. Između elektroda i šarže stvara se električni luk, postiže se temperatura od 1600°C, pri čemu dolazi do topljenja šarže (Abadi i sar., 2024; Gamutan i sar., 2024; Agnihotri i sar., 2021; Ahmadi i sar., 2021; Murua i sar., 2021; Youcai i sar., 2000; Ledesma i sar., 2018; Guézennec i sar., 2005; Bruckard i sar., 2005).

Tokom procesa topljenja, osnovni hemijski fenomen koji se odvija je oksidacija/redukcija gvožđa. To se postiže dodavanjem kreča (CaO) i ubrizgavanjem kiseonika (Agnihotri i sar., 2021; Murua i sar., 2021; Son i sar., 2021). Nakon oksidacije gvožđa po reakciji (1.1) (Murua i sar., 2021; Son i sar., 2021):



sledi proces redukcije, po reakciji (1.2):



Osim toga, kiseonik oksiduje višak ugljenika, fosfora, silicijuma i mangana, po reakcijama (1.3) do (1.6) (Hu i sar., 2024; Murua i sar., 2021; Son i sar., 2021):



Kao što se može videti iz reakcija, dolazi do stvaranja sloja oksida, koji čine deo šarže, čime se smanjuju gubici energije. Mehurići ugljenik(II)-oksida (CO) koji se stvaraju unutar šljake, plutaju naviše kroz rastop i kako CO ima tendenciju da izlazi u atmosferu kroz šljaku, na površini rastopa dolazi do nastanka šljake sa penom (Agnihotri i sar., 2021; Čerňan i sar., 2021; Murua i sar., 2021; Son i sar., 2021; Lin i sar., 2017; Guézennec i sar., 2005). Šljaka je jedan od međuproizvoda procesa proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći, a koji nastaje pri odvajanju rastopa čelika od nečistoća u pećima za proizvodnju čelika (Bulatbekova i sar., 2024; Menad i sar., 2024; Gobetti i sar., 2021; Jagadisha i sar., 2021; Kim i sar., 2021). Sloj šljake se kasnije uklanja, a rastop čelika se transportuje u manju peć u kojoj se odvija rafinacija dobijene legure čelika (Abadi i sar., 2024; Wei i sar., 2023; Nair i sar., 2022; Čerňan i sar., 2021; Omran i sar., 2017).

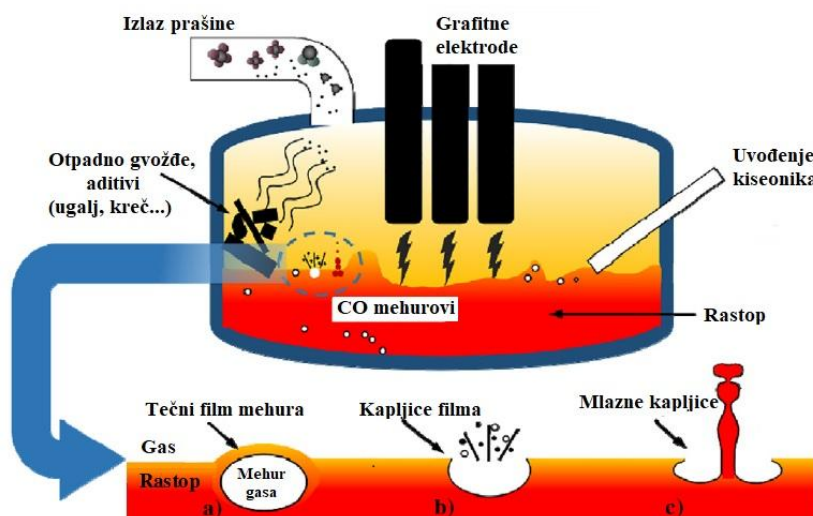
Zbog visoke temperature u elektrolučnoj peći, dolazi do isparavanja elemenata iz rastopa gvožđa i do nastajanja glavnog međuprodukta procesa - prašine iz elektrolučne peći (EAF prašine) (Khaidarov i sar., 2025; Henriques i sar., 2023; Li i sar., 2020; Silva i sar., 2019; Ledesma i sar., 2018; De Buzin i sar., 2017; Loaiza i sar., 2017; Miki i sar., 2016).

Obzirom da se u EAF prašini nalaze korisne komponente čije se izdvajanje može izvršiti primenom odgovarajuće tehnologije za njen tretman, u ovoj doktorskoj disertaciji su izvršena ispitivanja u tom cilju. Sveobuhvatnim literaturnim pregledom, eksperimentalnim istraživanjima, analizom i obradom dobijenih podataka, definisani su optimalni uslovi tretmana za izdvajanje korisnih komponenti analizirane EAF prašine u disertaciji. Takođe je, u određenoj meri postignuto i odgovarajuće zbrinjavanje nastalog čvrstog ostatka, u cilju bezbednog odlaganja na deponiju neopasnog otpada, čime je izvršen doprinos zaštiti životne sredine i održivom upravljanju otpadom.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Generisanje EAF prašine

Wang i saradnici (2021a) su u svom radu objasnili generisanje EAF prašine i ukazali na to, da je ono usko povezano sa sledećih pet operativnih procesa pri proizvodnji čelika u elektrolučnoj peći: šaržiranjem peći, topljenjem, formiranjem šljake, rafinisanjem i livenjem. Ovi autori smatraju da je osnovni uzrok nastanka EAF prašine, prskanje čestica šljake uzrokovano pucanjem mehurića CO na površini rastopa, i da se proces pucanja mehurića može podeliti u tri stepena, proizvodeći dve vrste kapljica. Na *Slici 2.1.* prikazan je presek elektrolučne peći i mehanizam formiranja EAF prašine pucanjem mehurića na površini rastopa. Kao što se može videti sa *Slike 2.1.a)*, sa mehurićima CO koji se generišu topljenjem i postepeno kreću naviše, pokriveni sloj tečne faze postaje sve tanji i sve bliži granici faza gas-tečnost. Kada film rastopa koji prekriva mehur dostigne kritičnu debljinu, mehur CO puca, što dovodi do širenja i prskanja filma rastopa i formiranja vrlo malih kapi tečnosti (*Slika 2.1.b)*). Veličina čestica EAF prašine nastalih ovim kapljicama je između 0,3 i 500 μm . Konkavno mesto koje zauzimaju mehuri koji su pukli postoji sve dok se ne napuni tečnošću, kada se stvara mlaz koji kreće naviše. Rastop na vrhu će se raspršiti u kapljice tečnosti. Ove vrste kapljica nazivaju se mlazne kapljice, kao što je prikazano na *Slici 2.1.c)*. Zbog velikih dimenzija mlaznih kapljica, one neće ući u sistem za prečišćavanje gasova. Stoga, EAF prašina uglavnom nastaje prskanjem kapljica tankog filma, što dovodi do građenja čestica ove prašine malih dimenzija.



Slika 2.1. Mehanizam formiranja EAF prašine u elektrolučnoj peći: a) mehur izlazi na površinu rastopa; b) pucanje tečnog filma; c) stvaranje mlaznih kapljica (adaptirano iz Wang i sar., 2021a)

Takođe, do generisanja EAF prašine dolazi iz razloga, što isparljivi elementi, poput cinka, olova i kadmijuma u šarži isparavaju u početnim fazama procesa topljenja, a na kraju procesa svi ovi elementi prelaze u gasnu fazu. Ostali elementi, poput gvožđa, hroma, nikla i mangana, generišu se iz gasovitih produkata tokom perioda rafinisanja, uglavnom, usled ubrizgavanja kiseonika. Nastale isparljive komponente brzo se pretvaraju u odgovarajuće okside u kontaktu sa vazduhom, posle sagorevanja i hlađenja izduvnih gasova (Abadi i sar., 2024; Hamann i sar., 2024; Li i sar., 2023; Liu i sar., 2023; Nair i sar., 2022; Bruckard i sar., 2005).

Formiranje EAF prašine vrši se preko dva mehanizma. Prvi mehanizam je taloženje heterogenom nukleacijom. Većina taloženja se vrši na ovaj način. Pod dejstvom elektrostatičkog privlačenja, manje čestice EAF prašine postepeno se sakupljaju i grade veće čestice prečnika 200 μm . Drugi mehanizam je proces homogene nukleacije sa rastom kristala. Kada nema dovoljno čvrstih čestica za aglomeraciju po prvom mehanizmu, isparljive komponente završavaju početni rast sudaranjem i prijanjanjem čestica u gasnoj fazi. Kada čestice dostignu veličinu od 0,02-100 μm , prašina nastaje mehaničkom aglomeracijom prema prvom mehanizmu. Sve interakcije koje se događaju prilikom formiranja EAF prašine, čine krajnju prašinu veoma kompleksnom u pogledu njenih hemijskih, mineraloških i fizičkih karakteristika (Kaya i sar., 2020; Pickles i sar., 2009).

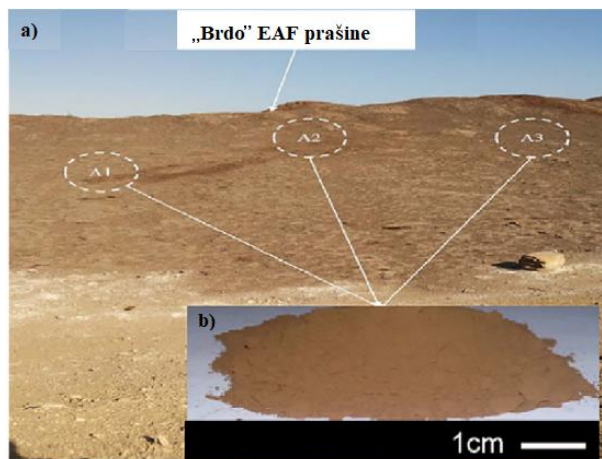
Oksidi iz šljake izvode se iz peći protokom vrućeg gasa koji ulazi u sistem za prečišćavanje gasova, vulkanizuje se ili hloriše u sistemu za sakupljanje prašine. Na kraju, formira se EAF prašina koja se sakuplja u gravitacionim ili elektrostatičkim kolektorima prašine, ili u vrećastim filterima (Karahan, 2022; Ma i sar., 2022; Saeta i sar., 2021; Silva i sar., 2019; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Miki i sar., 2016; Kul i sar., 2015; De Araújo i sar., 2014; Havlík i sar., 2006). Prečišćeni izlazni gas, koji sadrži samo male količine oksida azota i ozona, zadovoljava ekološke standarde i ispušta se u atmosferu (Karahan, 2023; Menad i sar., 2003).

Tokom proizvodnje jedne tone sirovog čelika, nastaje 10-20 kg EAF prašine (Gamutan i sar., 2024; Henriques i sar., 2023; Yang i sar., 2023; Tang i sar., 2022; Moradpour i sar., 2020; Wang i sar., 2020a; Suetens i sar., 2014; Chen i sar., 2011; Nyirenda, 1991). Na globalnom nivou, godišnje se proizvede oko 5-7 miliona tona ove prašine, pri čemu 0,5-0,9 miliona tona potiče iz čeličana u Evropi. Kako proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći raste, tako se povećava i količina generisane EAF prašine (Grudinsky i sar., 2024; Özcan i sar., 2024; Tang i sar., 2024; Hazaveh i sar., 2020; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Miki i sar., 2016; Ng i sar., 2016; Kul i sar., 2015).

2.2. Karakterizacija EAF prašine

Prašina iz elektrolučne peći javlja se u vidu vrlo finih čestica crvenkasto-smeđe ili tamno smeđe boje (Huang i sar., 2025; Lumongsod i sar., 2023; Stathopoulos i sar., 2013; Menad i sar., 2003). Na Slici 2.2. prikazano je "brdo" EAF prašine nastale u toku proizvodnje čelika u Egiptu (Wang i sar., 2021a). Slika predstavlja tipičan neadekvatan način odlaganja ove vrste otpada, obzirom da je otpad izložen atmosferskim uticajima. Takođe, obzirom da EAF prašina predstavlja materijal sa veoma sitnim česticama, koje se mogu širiti u vazduhu, ovakva izloženost joj usled delovanja vetra to i omogućava (Wang i sar., 2025; Gamea i sar., 2022; Youcai i sar., 2000; Omran i sar., 2017; Lutandula i sar., 2013; Pickles i sar., 2009). Adekvatniji način odlaganja EAF prašine bilo bi njeno pakovanje u džambo vrećama i dalje skladištenje u natkrivenim prostorima (Ledesma i sar., 2018).

Čestice ispitivane EAF prašine poreklom iz Italije, u radu Brunelli i Dabalá (2015), nisu bile veće od 15 μm , a čak 70% čestica je bilo veličine manje od 2 μm . Ovi autori su uočili postojanje dve najzastupljenije frakcije: veoma sitnozrnu frakciju sa veličinom čestica od 0,2 μm i finu frakciju, sa česticama veličine 1,8 μm . Na osnovu dobijenih rezultata u svom radu ovi autori zaključuju da metode fizičke koncentracije, poput magnetne ili gravitacione separacije, ne treba primenjivati na materijal sa česticama istraživanih veličina, ali da je proces luženja, upravo, usled postojanja ovih malih čestica, veoma pogodan za rad sa njima.



Slika 2.2. a) “Brdo” EAF prašine nastalo u proizvodnji čelika u Egiptu; b) reprezentativni uzorak EAF prašine (adaptirano iz Wang i sar., 2021a)

U velikoj meri, hemijski i mineraloški sastav EAF prašine zavisi od uslova rada elektrolučne peći, karakteristika otpadnog gvožđa šaržiranog u peć, radnog perioda peći, specifikacije proizvedenog čelika, kao i specifičnih uslova svakog postrojenja za proizvodnju čelika (Gamea i sar., 2022; Tang i sar., 2022; Fares i sar., 2021; Lee i sar., 2021; Ledesma i sar., 2018; Khattab i sar., 2017; Omran i sar., 2017; Xanthopoulos i sar., 2017; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Miki i sar., 2016; Suetens i sar., 2014; Havlík i sar., 2005). Sastav EAF prašine može biti široko promenljiv i može se menjati ne samo iz dana u dan, već i u zavisnosti od temperaturnih režima rada čeličana i drugih parametara (Ye i sar., 2020; Simonyan i sar., 2019; Menad i sar., 2003; Nyirenda, 1991).

EAF prašina predstavlja rezultat niza fizičkih i hemijskih procesa kroz koje prolaze supstance koje je formiraju. Ovi fenomeni, koji počinju u elektrolučnoj peći i odvijaju se u različitim sredinama duž gasne putanje, definišu njen fizički izgled, hemijski i mineraloški sastav. Iako bi EAF prašina u osnovi trebalo da se sastoji u najvećoj meri od oksida gvožđa, prisustvo različitog sastava i sadržaja sekundarnih otpadnih sirovina gvožđa, čini njen sastav veoma složenim (Hamann i sar., 2024; Nair i sar., 2022).

Prašina iz elektrolučne peći sadrži značajne količine cinka i gvožđa, kao i promenljive količine olova, kalcijuma, mangana, nikla, bakra, kadmijuma, magnezijuma, silicijuma, hroma, fluora, hlora i drugih elemenata (Omran i sar., 2025; Wan i sar., 2024; Yang i sar., 2023; Ma i sar., 2022; Hazaveh i sar., 2020; Prasetyo i sar., 2020; Wang i sar., 2020a; Al-Harabsheh i sar., 2019; Halli i sar., 2018; Lin i sar., 2017; Xanthopoulos i sar., 2017; Miki i sar., 2016; Kul i sar., 2015; Li i sar., 2014; Jarupisitthorn i sar., 2002; Youcai i sar., 2000). Sadržaj cinka u EAF prašini varira od 2% do 40% (Tang i sar., 2024; Chen i sar., 2022; Ye i sar., 2020; Al-Harabsheh i sar., 2019; Lanzerstorfer, 2018). Cink je u EAF prašini često prisutan u većim koncentracijama, najčešće zbog njegove široke upotrebe u zaštiti čelika od korozije u vidu prevlaka ili pak potiče iz otpadnog mesinga (Huang i sar., 2025; Ollonqvist i sar., 2022; Lanzerstorfer, 2018; Palimaka i sar., 2018; Orhan, 2005). U odnosu na koncentraciju cinka, EAF prašina se može klasifikovati u tri grupe, i to na: prašinu sa niskim sadržajem cinka ($Zn < 8\%$), prašinu sa srednjim sadržajem cinka ($8\% < Zn < 20\%$) i prašinu sa visokim sadržajem cinka ($Zn > 20\%$) (Huang i sar., 2025; Nair i sar., 2022; Lin i sar., 2017). U cilju ispitivanja hemijskog sastava EAF prašine, sproveden je veliki broj istraživanja. Hemijski sastavi EAF prašina nastalih u različitim čeličanama širom sveta, prikazani su u Tabeli

2.1. Iz rezultata prikazanih u ovoj tabeli može se žaključiti da postoje značajne varijacije u sadržaju cinka u analiziranim uzorcima EAF prašina.

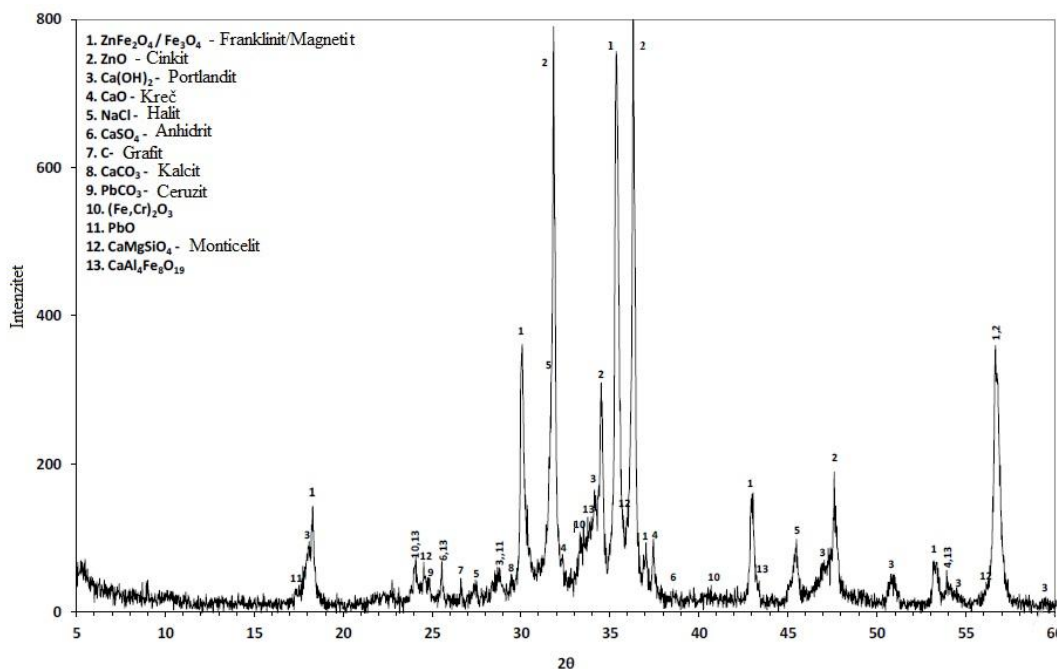
Tabela 2.1. Hemijski sastav EAF prašina

Komponenta (%)														Zemlja porekla	Ref.
Zn	Fe	Pb	Ca	Cd	Na	K	Cl	S	Mn	Si	Cr	Cu	Al		
11,10	41,20	-	6,40	-	2,30	-	-	-	1,90	1,30	-	-	-	Kina	Chen i sar., 2024
16,07	23,22	-	2,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Japan	Gamutan i sar., 2024
29,90	24,60	1,63	2,30	0,355	-	-	1,88	-	2,40	0,81	-	0,19	-	Nemačka	Hamann i sar., 2024
35,50	15,00	1,57	4,84	-	-	-	6,50	0,83	1,66	1,60	-	-	0,40	Kina	Yang i sar., 2024
46,71	28,88	-	8,78	-	-	2,23	4,45	-	2,65	1,34	-	0,14	-	Kina	Jia i sar., 2023
9,01	40,38	0,10	5,71	-	-	-	-	-	0,16	0,68	0,11	-	-	Kina	Wu i sar., 2023
30,20	19,81	1,48	5,44	-	-	4,30	7,10	1,19	1,34	1,41	-	-	0,36	Kina	Yang i sar., 2023
11,11	41,15	0,14	6,38	-	2,33	1,34	0,87	-	1,91	1,33	0,20	-	0,42	Kina	Chen i sar., 2022
4,10	45,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Egipat	Gamea i sar., 2022
31,66	21,7	0,37	4,45	-	-	-	-	0,68	-	2,11	-	-	0,67	Kina	Ma i sar., 2022
30,50	27,61	0,37	2,11	-	-	1,02	2,60	0,37	1,85	1,35	0,12	-	0,43	-	Tang i saradnici, 2022
23,95	36,69	1,24	4,35	-	-	-	0,87	-	4,44	1,74	0,30	0,18	-	Poljska	Małecki i sar., 2021
18,83	23,12	0,80	4,78	0,06	2,52	1,42	3,93	0,32	1,18	2,06	0,19	0,19	0,75	Španija	Saeta i sar., 2021
1,63	22,46	0,06	21,03	0,002	1,19	0,31	0,18	0,71	3,50	3,86	0,23	-	5,60	Kina	Wang i sar., 2021b
7,79	37,29	1,16	5,33	-	2,78	3,11	2,63	0,70	1,18	2,21	0,16	-	0,44	Kina	Wang i sar., 2020a
12,00	24,90	2,10	4,30	-	1,10	-	-	1,60	2,30	-	0,23	-	0,57	Rusija	Simonyan i sar., 2019
33,16	17,89	1,64	3,59	-	1,75	2,39	-	1,05	2,52	0,83	0,23	0,20	0,36	Finska	Halli i sar., 2018
17,80	4,20	2,34	0,80	-	-	-	1,60	-	0,62	8,14	-	-	0,73	-	Dvořák i sar., 2017
19,84	23,70	0,62	-	-	-	-	1,25	-	-	-	3,19	0,30	-	Finska	Omran i sar., 2017
24,24	34,38	1,76	2,27	-	-	-	4,72	-	-	-	-	-	-	Japan	Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016
23,60	31,11	1,76	1,45	-	-	-	4,72	-	-	-	-	-	-	Japan	Miki i sar., 2016
22,73	14,40	4,22	13,32	0,09	1,25	1,61	4,75	-	1,00	1,45	-	-	-	Grčka	Montenegro i sar., 2016
26,95	27,39	3,75	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Kul i sar., 2015
70,74	0,84	9,11	-	-	-	-	-	-	-	1,60	-	0,12	-	Kongo	Lutandula i sar., 2013
20,32	-	5,58	-	0,039	-	-	3,62	-	-	-	0,13	-	-	Grčka	Oustadakis i sar., 2010
23,50	20,00	-	<4,0	-	-	-	-	-	<4,0	-	-	0,3	-	Slovenija	Šturm i sar., 2009
29,00	25,00	4,00	-	0,07	-	-	4,00	-	-	-	-	0,30	-	Španija	Ruiz i sar., 2007
33,00	26,50	2,17	0,90	-	-	-	-	2,69	2,30	-	0,20	0,20	-	Brazil	Havlík i sar., 2006
13,60	29,80	0,69	-	0,02	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	Tajland	Jarupisitthorn i sar., 2002
12,20	37,08	1,72	2,19	0,01	-	-	-	-	-	-	0,22	0,17	0,41	Brazil	Dutra i sar., 2000

Zbog visokih temperatura reakcionih procesa, metali koji se nalaze u sastavu EAF prašine su najčešće prisutni u obliku oksida (Saeta i sar., 2021). Cink se javlja kao cink-oksidi (cinkit, ZnO) i cink-ferit (franklinit, ZnFe_2O_4), dok se gvožđe uglavnom nalazi u obliku magnetita (Fe_3O_4) i hematita (Fe_2O_3) (Jia i sar., 2023; Al-Harabsheh i sar., 2022; Chen i sar., 2022; Tang i sar., 2022; Lv i sar., 2019; Tang i sar., 2017; De Araújo i sar., 2014; Stathopoulos i sar., 2013; Havlík i sar., 2005; Fernández i sar., 2003). Sadržaj cinka u prašini raste sa smanjenjem sadržaja gvožđa, što se pripisuje reakcijama između cink-oksida i oksida gvožđa u elektrolučnoj peći, koje povećavaju sadržaj gvožđa formiranjem ferita. Poslednjih godina koncentracija hlora u EAF prašini raste usled povećanog prisustva nečistoća u otpadnom gvožđu koje sadrže hlor, kao što su gume, polimeri i boje. Termičkim delovanjem električnog luka na ove nečistoće, deo hlora prelazi u EAF prašinu u obliku hlorida alkalnih metala, a ostatak u izlazne gasove, pretežno kao HCl i Cl_2 . Takođe, mogu se formirati i isparljiva organska jedinjenja, a mala količina hlora može dovesti i do formiranja dioksina i furana. Zbog svega navedenog, hlor je često jedan od najzastupljenijih elemenata u EAF prašini, pored gvožđa, cinka i kiseonika (Ollonqvist i sar., 2022; Silva i sar., 2019; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Miki i sar., 2016; Wu i sar., 2014; Chen i sar., 2011; Havlík i sar., 2005; Nyirenda, 1991).

Kalcijum je u prašini prisutan u obliku kreča, kalcijum-karbonata, kalcijum-silikata ili kalcijum-alumosilikata. Kalcijum i magnezijum su u EAF prašini prisutni u obliku oksida, jer se dodaju u peć kao sredstva za odsumporavanje u završnoj fazi proizvodnje čelika. Olovo može biti prisutno u obliku oksida, hlorida, sulfida ili sulfata. Metali poput bakra, hroma i nikla su najčešće zastupljeni u oksidnom obliku, ali i u obliku sulfata, sulfida ili hlorida. Natrijum i kalijum se mogu javiti u obliku oksida i hlorida (Hamann i sar., 2024; Al-harabsheh i sar., 2017; Lin i sar., 2017; Pickles i sar., 2009; Nyirenda, 1991). Glavni izvori fluora u EAF prašini su fluoridi olova i cinka, koji nastaju reakcijama između olova, cinka i silikata, kao i CaF_2 (Menad i sar., 2003).

Mineraloški sastav EAF prašine može se utvrditi rendgensko-difrakcionom analizom (XRD) (Tang i sar., 2024; Wan i sar., 2024; Yang i sar., 2023; Lee i sar., 2021; Ye i sar., 2020; Zhang i sar., 2019; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) (Pei i sar., 2024; Bui i sar., 2022; Małecki i sar., 2021; Wang i sar., 2021b; Hazaveh i sar., 2020; Prasetyo i sar., 2020; Loaiza i sar., 2017; Laforest i sar., 2006; Bruckard i sar., 2005; Guézennec i sar., 2005; Sofilić i sar., 2004). XRD analiza prikazana na Slici 2.3. potvrđuje složen mineraloški sastav EAF prašine iz čeličane u Atini, Grčka (Montenegro i sar., 2016). Minimalni sadržaj kristalne faze koji se može detektovati XRD analizom je 1% (Wang i sar., 2021a).



Slika 2.3. XRD analiza uzorka prašine iz fabrike čelika Halvourgiki u Elefsini, Atina, Grčka (Montenegro i sar., 2016)

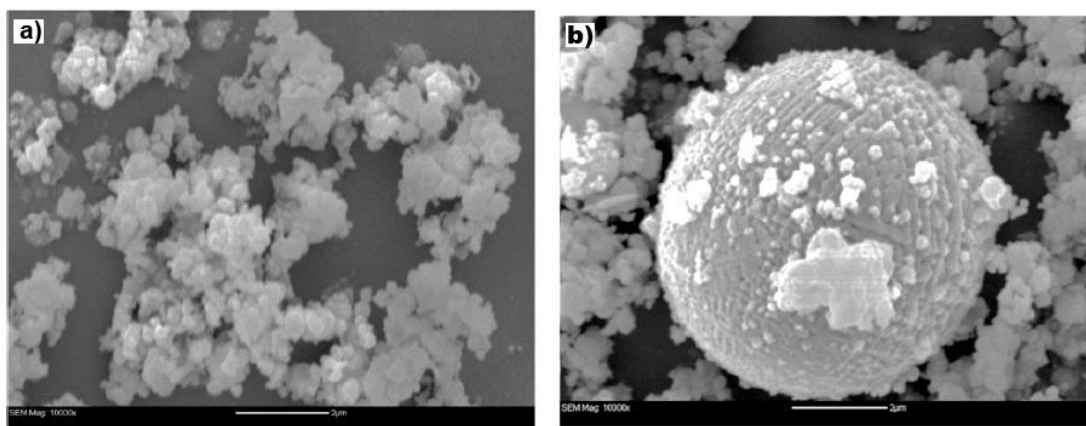
Na osnovu mineraloške XRD analize EAF prašine autora [Montenegro i saradnika \(2016\)](#), u istraživanjima je utvrđeno prisustvo sledećih makro komponenata: cinkita (ZnO), metalnog cinka (Zn), magnetita (Fe_3O_4), cink-ferita (ZnFe_2O_4) (franklinita), magnezioferita (MgFe_2O_4), hematita (Fe_2O_3), vistita (FeO), kalcijum-ferita (spinel CaFe_2O_4), kreča (CaO), ceruzita (PbCO_3) i slabo iskristalisalog grafita (C).

[Hamann i saradnici \(2024\)](#) su XRD analizom istraživaniog uzorka EAF prašine utvrdili prisustvo ZnO i ZnFe_2O_4 kao glavnih mineraloških faza u EAF prašini, dok su halit (NaCl), laurionit (PbOHCl), kvarc (SiO_2), silvit (KCl), kalcit (CaCO_3), olovo-oksidi (PbO) i hematit (Fe_2O_3) detektovani u tragovima. XRD analizom EAF prašine, [Santos i saradnici \(2021\)](#) su utvrdili prisustvo sledećih mineralnih faza: Fe_3O_4 , ZnO, CaSiO_3 , MgO i Fe_2O_3 .

[Małecki i saradnici \(2021\)](#) su XRD analizom EAF prašine detektovali ZnFe_2O_4 i ZnO kao osnovne mineralne faze. Prisustvo KCl i Ca_2SiO_4 faza je takođe detektovano, ali njihova zastupljenost u ispitivanom uzorku je bila znatno manja. Pored oksida gvožđa: Fe_2O_3 i Fe_3O_4 , u ispitivanju [Rudnik \(2020\)](#), mineraloške faze utvrđene XRD analizom su i faze ZnO, ZnFe_2O_4 i FeMnO_3 .

Fizičke karakteristike EAF prašine, uključujući veličinu čestica, variraju u zavisnosti od samog procesa proizvodnje čelika i metoda sakupljanja prašine. Na primer, veličina čestica EAF prašine pokazuje očigledne razlike u zavisnosti od korišćenih metoda sakupljanja. Javlja se tri intervala veličine čestica: čestice manje od $10\ \mu\text{m}$ koje čine 85% uzorka, čestice manje od $50\ \mu\text{m}$ koje čine 90% uzorka, i čestice manje od $100\ \mu\text{m}$ koje čine više od 90% uzorka EAF prašine. Generalno, prosečna veličina čestica EAF prašine sakupljenih gravitacionim kolektorom prašine je najveća, sledi ona sakupljena u filter vrećama, a prosečna veličina EAF prašine sakupljene u elektrostatičkom kolektoru je najmanja ([Wang i sar., 2021a](#)).

Slika 2.4. daje prikaz čestica EAF prašine snimljenih skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Na slici se može uočiti da se EAF prašina sastoji od aglomerata vrlo finih, nepravilnih i sfernih čestica (Slika 2.4.a)) i sfernih čestica većih dimenzija (Slika 2.4.b)), najverovatnije rastopljenih, a koje u svom radu nalaze [Pickles i saradnici \(2019\)](#). Morfologija ovih čestica odražava različite mehanizme stvaranja EAF prašine. [Xue i saradnici \(2022\)](#) takođe u svojim istraživanjima EAF prašine nalaze aglomerate veoma finih čestica različitih oblika, kao i rastopljenih, većih sfernih čestica.



Slika 2.4. SEM mikrofotografija čestica EAF prašine:
a) aglomerati vrlo finih nepravilnih i sfernih čestica; b) sferne čestice većih dimenzija
([Pickles i sar., 2019](#))

Čestice EAF prašine ispitivane u radu [Omran i saradnika \(2017\)](#) su okarakterisane fenomenom inkapsulacije, pri čemu su čestice minerala franklinita “zatvorene” unutar čestice kalcijum-gvožđe silikatnog stakla. U radu ovih autora nađeno je da u EAF prašini dominira sferni oblik čestica i da se kod većih čestica ($>3\ \mu\text{m}$) franklinit nalazi unutar čestica stakla, dok u sitnijim česticama ($<1\ \mu\text{m}$) i cinkit i franklinit postoje kao odvojeni, samostalni sferni oblici.

[Kaya i saradnici \(2020\)](#) su mišljenja da se cinkit u EAF prašini javlja u obliku nepravilnih čestica, dok se franklinit javlja u vidu krupnijih sfernih čestica za koje su pilepljene čestice cinkita.

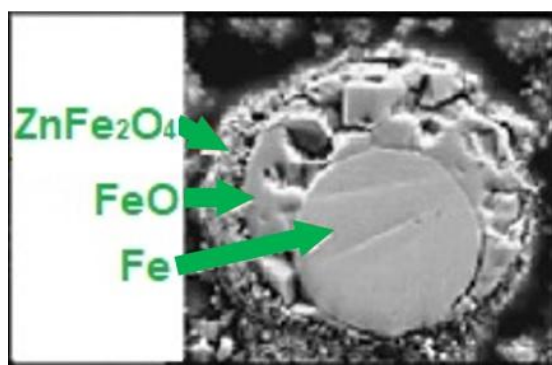
Prisustvo aglomeriranih čestica u reprezentativnom uzorku EAF prašine uočavaju u svom radu i [Huang i saradnici \(2025\)](#). Na osnovu SEM-EDS analize izvršene u njihovom radu, autori zaključuju da se cink u obliku ZnFe_2O_4 javlja u vidu sfernih čestica, dok čestice nepravilnog oblika pokazuju veći sadržaj Zn i ukazuju na prisustvo ZnO .

[Brunelli i Dabalá \(2015\)](#) su nakon urađene SEM analize analiziranog uzorka EAF prašine zaključili da je većina manjih sfernih čestica bogata gvožđem, cinkom i manganom, dok su veće čestice, osim navedenih elemenata, sadržale i kalcijum i hrom. Sve sferne čestice pripisali su prisustvu franklinita, koji definišu kao veoma složenu fazu prašine. Ovi autori smatraju da se u EAF prašini franklinit može naći u obliku ZnFe_2O_4 , ali i kao franklinit sa izomorfno supstituisanim metalima $(\text{Zn}_x\text{Me}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, gde Me može biti: Mn, Ni, Cr, Ca ili Co. [Zoraga i sar. \(2022\)](#), [Wang i sar. \(2020a\)](#), [Al-Harashsheh i sar. \(2019\)](#), kao i [Havlik i sar. \(2006\)](#), takođe dolaze do sličnih zaključaka u svojim istraživanjima.

[Khattab i saradnici \(2017\)](#) su nakon detaljno urađenih SEM i TEM (transmisiona elektronska mikroskopija) analiza zaključili, da morfološki sastav EAF prašine čine čestice u najvećoj meri sfernog oblika, veličine između 20 nm i 2 µm. U ispitivanom uzorku EAF prašine oni uočavaju i druge, nasumično raspoređene čestice nepravilnog oblika.

Da postoji bliska veza između hemijskog sastava čestice i njenog oblika, zaključili su [Kukurugya i saradnici \(2015\)](#) u svojim istraživanjima. Autori navode da pravougane čestice sadrže značajne količine kalcijuma, dok su sferne čestice uglavnom sa visokim sadržajem cinka i gvožđa. Mišljenje ovih autora je da je do formiranja sfernih čestica došlo mehanizmom pucanja mehurića, dok pravougaone čestice, bogate kalcijumom, dospevaju u EAF prašinu uglavnom direktno, strujom izlaznog gasa iz peći.

Presek čestice EAF prašine u radu [Wang i saradnika \(2021a\)](#) prikazan na *Slici 2.5.*, pokazuje da čestice većih dimenzija imaju složenu strukturu. One se sastoje od unutrašnjeg jezgra gvožđa, srednjeg sloja oksida gvožđa i spoljnog sloja cink-ferita, što je u skladu sa pretpostavkom o heterogenoj nukleaciji. Takođe, autori ukazuju da može doći do privlačenja između čestica i formiranja većih aglomerata. Veličina čestica EAF prašine usko je povezana i sa sadržajem vlage u okruženju, kada čestice prašine mogu da aglomeriraju u prisustvu vode ([Almeida i sar., 2023](#); [Lin i sar., 2017](#); [Wang i sar., 2021a](#)).



Slika 2.5. Poprečni presek sferne čestice prašine (adaptirano iz [Wang i sar., 2021a](#))

Kada se EAF prašina iz procesa proizvodnje čelika sakupi, treba je usmeriti na odgovarajuće odredište. Moguće je više opcija: (1) odlaganje na deponiju industrijskog otpada, (2) tretman ili implementiranje u druge procese ili proizvode i (3) povraćaj u proces proizvodnje čelika ([Yubonmhat i sar., 2024](#); [De Buzin i sar., 2017](#); [Khattab i sar., 2017](#)).

Prisustvo teških metala, poput olova i kadmijuma, u EAF prašini, može predstavljati pretnju za životnu sredinu i ljudsko zdravlje, a usled njihove visoke toksičnosti i mobilnosti. Mobilnost teških metala u životnoj sredini zavisi od uticaja različitih parametara. Parametri poput temperature, pH vrednosti i redoks potencijala, pojedinačno, ili u kombinaciji, i često podstaknuti bakterijskim procesima, utiču na mobilnost, rastvorljivost i taloženje potencijalno teških metala iz EAF prašine u životnoj sredini. Složene reakcije koje se dešavaju pod uticajem ovih parametara određuju hemijsku specijaciju metala koje se mogu uneti u životnu sredinu ([Wang i sar., 2024](#); [Sebag i sar., 2009](#)).

Iz navedenih razloga, EAF prašina se u mnogim zemljama smatra opasnim industrijskim čvrstim otpadom ([Pei i sar., 2024](#); [Jia i sar., 2023](#); [Gamea i sar., 2022](#); [Ye i sar., 2021](#); [Hazaveh i sar.,](#)

2020; Aromaa i sar., 2016; Miki i sar., 2016; Zabett i sar., 2008). Prema Agenciji za zaštitu životne sredine (EPA) u Sjedinjenim Američkim Državama, EAF prašina se definiše kao opasan čvrsti industrijski otpad sa oznakom K061 (Zabett i sar., 2025; Koide i sar., 2023; Karahan, 2022; Al-Harashsheh i sar., 2021a; Wang i sar., 2020a; Stathopoulos i sar., 2013; Havlík i sar., 2005; Menad i sar., 2003; Youcai i sar., 2000). U Brazilu, prema standardu ABNT 10004:2004, ova prašina je klasifikovana kao opasan otpad iz određenog izvora, takođe označen kao K061 (Almeida i sar., 2023; Santos i sar., 2021; Silva i sar., 2019; Khattab i sar., 2017; De Araújo i sar., 2014). Na Tajlandu, prema Ministarstvu industrije, EAF prašina se nalazi na listi opasnih supstanci B.E. 2556 (2013) (Yubonmhat i sar., 2024). Ministarstvo životne sredine u Japanu karakteriše EAF prašinu kao industrijski otpad koji je potrebno posebno kontrolisati (Koide i sar., 2023). U katalogu otpada Evropske unije (Review of the European List of Waste https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/low_review_oekopol.pdf), EAF prašina se svrstava u opasne materije sa oznakom “10 02 13 - muljevi i filter kolači koji sadrže opasne supstance nastali pri tretmanu gasa” (Khattab i sar., 2017), dok je prema Evropskom katalogu otpada (<https://www.scribd.com/doc/26038172/Evropski-katalog-otpada>; Özcan i sar., 2024; Tang i sar., 2022; Rudnik, 2020; Xanthopoulos i sar., 2017; Suetens i sar., 2014), klasifikovana kao opasan otpad kategorije 10 02 07, odnosno kao čvrsti otpad od tretmana gasa koji sadrži opasne materije (Saeta i sar., 2021; Lozano-Lunar i sar., 2019; Ledesma i sar., 2018). U Republici Srbiji, prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Sl. gl. RS, br. 56/2010, 93/2019, 39/2021 i 65/2024, klasifikovana je kao čvrsti otpad iz procesa tretmana gasa koji sadrže opasne supstance i ima oznaku 10 02 07 ([https://pravno-informacioni-sistem.rs/eli/rep/sgrs/ministarstva/pravilnik/2010/56/1/reg, Prilog 1](https://pravno-informacioni-sistem.rs/eli/rep/sgrs/ministarstva/pravilnik/2010/56/1/reg,Prilog 1)).

Potencijalno zagađenje koje može proizaći usled prisustva EAF prašine, rezultat je mogućeg izluživanja teških metala kao što su: cink, kadmijum, bakar, hrom, nikl, olovo, ali i drugih elemenata (hlor i fluor) (Wang i sar., 2025; Zabett i sar., 2025; Wang i sar., 2024; Liu i sar., 2023; Wu i sar., 2023; Xue i sar., 2022; Halli i sar., 2018; Alsheyab i sar., 2017; Laforest i sar., 2006; Orhan, 2005). Neodgovarajući način odlaganja EAF prašine može imati štetan uticaj na životnu sredinu (Gamutan i sar., 2024; Rudnik, 2020; Silva i sar., 2019; Nyirenda, 1991). Podrazumeva se da zbog svoje prirode EAF prašina mora biti odložena na posebne i sigurne deponije, odnosno deponije opasnog otpada. Kako bi se sprečilo stvaranje zagađenih procednih voda, koje bi mogle kontaminirati okolna područja, osnovna mera zaštite pri odlaganju EAF prašine je da ona bude zaštićena od delovanja atmosferilija (Wang i sar., 2021a; Ledesma i sar., 2018; Nyirenda, 1991). Međutim, troškovi odlaganja EAF prašine na deponijama opasnog otpada poslednjih godina se povećavaju, a usled strožih zahteva procesa odlaganja i kontrola deponija (Zabett i sar., 2025; Yubonmhat i sar., 2024; Lumongsod i sar., 2023; Kaya i sar., 2020; De Buzin i sar., 2017; Youcai i sar., 2000). Visoka cena odlaganja takođe predstavlja jedan od motivacionih faktora za tretman EAF prašine i njenu reciklažu (Maschio i sar., 2024; Yubonmhat i sar., 2024; Pickles i sar., 2009; Laforest i sar., 2006). U Sjedinjenim Američkim Državama, na godišnjem nivou, cena odlaganja EAF prašine na deponije iznosi 200 miliona dolara (Gamea i sar., 2022; Al-harashsheh i sar., 2017; Oustadakis i sar., 2010).

U razvijenim zemljama skladištenje EAF prašine je strogo zabranjeno i zakoni nalažu njen obavezan tretman. Određene zemlje izvoze ovu prašinu u druge zemlje u kojima se vrši njen tretman (Maschio i sar., 2024; Lumongsod i sar., 2023; Moradpour i sar., 2020; Montenegro i sar., 2016; Suetens i sar., 2014; Tsakiridis i sar., 2010; Šturm i sar., 2009). Tretman ove vrste otpada i izdvajanje vrednih metala iz njega smatra se dobrim primerima za reciklažu tipa “od otpada do sirovine” (Lumongsod i sar., 2023; Orhan, 2005).

- Uprkos toksičnoj prirodi EAF prašine, postoji nekoliko osnovnih razloga za njen dalji tretman:
- izdvajanje cinka - cink se iz EAF prašine može izdvojiti i koristiti za komercijalne proizvode;
 - iskorišćenje gvožđa - prašina može sadržati veće koncentracije gvožđa, koje je vredno kao sirovina u proizvodnji čelika ili sirovog gvožđa;
 - smanjenje opasnog otpada - različitim tretmanima se može smanjiti količina opasnog otpada i/ili se transformisati u neopasan otpad, što rezultira uštedom troškova odlaganja (Liu i sar., 2023; Hazaveh i sar., 2020; Kaya i sar., 2020; Aromaa i sar., 2016; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Miki i sar., 2016).

Iako EAF prašina sadrži visok udeo gvožđa, nije moguće direktno reciklirati ovu prašinu u procesu proizvodnje čelika zbog visokog sadržaja cinka, koji negativno utiče na elektrolučnu peć na više načina (Liu i sar., 2023; Wei i sar., 2023; Xue i sar., 2022; Siame i sar., 2019; Halli i sar., 2018; Omran i sar., 2017; Nyirenda, 1991). Visoka koncentracija cinka u materijalu koji se topi u elektrolučnoj peći može izazvati povećanu emisiju štetnih gasova i dovesti do korozije opreme i njenog oštećenja. Cink u kontaktu sa kiseonikom u peći formira cink-oksidi koji mogu izazvati stvaranje dima i prašine i time uticati na kvalitet vazduha u radnom okruženju. Takođe, prekomerna količina cinka može uticati na čvrstoću i otpornost gotovog proizvoda (čelika), a proces sagorevanja u peći može biti manje efikasan zbog reakcije cinka sa drugim komponentama, što može dovesti do povećanja potrošnje energije. Iako hrom i olovo nisu problematični za sam proces proizvodnje čelika i često se koriste kao aditivi u industriji čelika, oni su toksični za ljude i njihov sadržaj se reguliše Pravilnicima. Iako je odlaganje EAF prašine još uvek jedina opcija u mnogim delovima sveta, zbog njene klasifikacije kao opasnog otpada, ovo rešenje posledično dovodi do velikih troškova. Takođe, razvijene zemlje imaju stroge zakonske regulative, koje će verovatno učiniti ovu opciju neodrživom u budućnosti. Iz tog razloga, izdvajanje metala i drugih komponent iz EAF prašine, postaje sve poželjnije. Cink u prašini predstavlja približno 7% svetske proizvodnje cinka, koji bi se inače odbacio prilikom odlaganja prašine na deponijama. Sa stalnim porastom potražnje za cinkom i iscrpljivanjem njegovih primarnih izvora, potreba za sekundarnim izvorima cinka postaje sve veća. Postupkom prerade EAF prašine neophodno je izdvojiti cink, a odložiti metale kompatibilne sa gvožđem, omogućavajući reciklažu materijala u proizvodnji čelika ili pak obezbediti odlaganje čvrstog ostatka kao neopasnog otpada (Pei i sar., 2024; Li i sar., 2023; Wu i sar., 2023; Kamali i sar., 2022; Al-Harabsheh i sar., 2021b; Halli i sar., 2020; Lv i sar., 2019; Rudnik, 2019b; Halli i sar., 2018; Wang i sar., 2016; Safarzadeh i sar., 2009). Efikasno izdvajanje cinka iz sekundarnih izvora ima brojne prednosti, uključujući uštedu neiskorišćenih i fosilnih resursa korišćenih za primarne rudarske procese, povećanu efikasnost resursa, smanjenje količine otpada na odlagalištima, smanjenje gubitaka na cinku, sanaciju otpada i ublažavanje uticaja na životnu sredinu (Huang i sar., 2025; Özcan i sar., 2024; Wan i sar., 2024; Rinne i sar., 2022; Lozano-Lunar i sar., 2019; Rudnik, 2019a; Song i sar., 2019).

S obzirom na potencijalne ekonomske i ekološke benefite EAF prašine, neophodno je razviti odgovarajuće metode za njen tretman. Generalno, tretman EAF prašine se zasniva na tri osnovna postupka prerade, i to na:

1. **Pirometalurški postupak** - ovim postupkom se na visokim vrednostima temperature vrši tretman EAF prašine, omogućavajući ekstrakciju metala mnogobrojnim hemijskim reakcijama;
2. **Hidrometalurški postupak** - ovim postupkom se u prisustvu rastvarača, hemijskim reakcijama u vodenim rastvorima, izdvajaju metali prisutni u EAF prašini;
3. **Hibridni/kombinovani postupak** - ovaj pristup kombinuje elemente oba prethodna postupka, kako bi se optimizovao proces i povećala efikasnost ekstrakcije metala iz prašine.

Razvoj i primena ovih postupaka nisu nimalo jednostavni, jer moraju uzeti u obzir sve specifične karakteristike EAF prašine, kako bi se postigli maksimalni ekonomski i ekološki benefiti (Khaidarov i sar., 2025; Altarawneh i sar., 2024; Nikolić, 2022; Ma i sar., 2022; Zoraga i sar., 2022; Fares i sar., 2021; Wang i sar., 2021a; Siame i sar., 2019; Song i sar., 2019; De Buzin i sar., 2017; Lin i sar., 2017; Kukurugya i sar., 2015; De Araújo i sar., 2014; Pickles i sar., 2009; Guillaume i sar., 2008; Zabet i sar., 2008; Havlík i sar., 2005).

Karakteristike EAF prašine, uključujući njen hemijski i mineraloški sastav, kao i veličinu čestica, omogućavaju i određuju donošenje odgovarajuće odluke o najefikasnijem održivom postupku za izdvajanje konkretnog metala (Prasetyo i sar., 2020; Dutra i sar., 2006; Menad i sar., 2003). Iz tih razloga, detaljna karakterizacija EAF prašine predstavlja osnovu za određivanje najprikladnijeg postupka za njenu reciklažu. Da bi reciklaža EAF prašine bila ekonomski isplativa, potrebno je da sadrži koncentracije cinka veće od 15% (Nair i sar., 2022; Fares i sar., 2021; Halli i sar., 2017; Miki i sar., 2016; De Araújo i sar., 2014; Pickles i sar., 2009; Nyirenda, 1991), kao i odgovarajuće koncentracije drugih komponenata, a u zavisnosti od uslova njihove dalje obrade i primene.

2.3. Postupci prerade EAF prašine

2.3.1. Pirometalurški postupak

Pirometalurški postupci uključuju termičko izdvajanje frakcija metala, u cilju odvajanja jedinjenja gvožđa od isparljivih elemenata (Zn, Cd, Pb i drugih), koji formiraju isparenja koja se kondenzuju. Ovaj kondenzat se potom hidrometalurški tretira kako bi se izdvojio cink i eventualno, neki drugi metali. Ovi procesi su posebno dizajnirani za tretman materijala sa visokom koncentracijom metala i odvijaju se u temperaturnom opsegu od 600°C do iznad 1000°C (Al-Harashsheh i sar., 2021a; Wang i sar., 2021a; Lin i sar., 2017; Pickles i sar., 2009; Menad i sar., 2003). Međutim, pirometalurški postupci su skupi usled velike potrošnje energije i potrebe za redukcionim sredstvima za proizvodnju cink-oksida sa niskom komercijalnom vrednošću. Osim toga, kod ove metode prerade EAF prašine postoji mogućnost nastajanja ekoloških problema zbog emisije prašine i gasova (Wan i sar., 2024; Guo i sar., 2023). Jedan od glavnih nedostataka postojećih pirometalurških postupaka je nemogućnost izdvajanja Ni i Cu. Ovi metali imaju tačke ključanja koje su više od radne temperature procesa, što uzorkuje njihovo koncentrisanje ili u oksidnom ostatku ili u fazi bogatoj metalnim gvožđem, iz kojih se ne mogu izdvojiti. Bakar je posebno sporan kao nečistoća, budući da se često smatra štetnim elementom u čeliku. Ne postoji održiva metoda za efikasno izdvajanje Cu iz prašine, oksidnog ostatka ili bilo kog proizvoda od gvožđa, niti iz čelika proizvedenog upotrebom ovih materijala kao dela sirovine. Da bi se rešio problem povećanog

sadržaja bakra u čeliku, obično se šarža sa povećanim sadržajem bakra meša sa šaržom gvožđa sa znatno nižim sadržajem bakra (Pickles i sar., 2009).

U svetu se za preradu prašina nastalih topljenjem sekundarnog gvožđa u elektrolučnoj peći, koriste sledeći pirometalurški procesi: Velc (WAE LZ), proces rotacione peći (RHF), PRIMUS, OXYCUP, AUSMELT, PIZO, ESRF i drugi (Gamutan i sar., 2024; Yang i sar., 2024; Chen i sar., 2022; Nikolić, 2022; Rinne i sar., 2022; Maćecki i sar., 2021; Wang i sar., 2021a; Lin i sar., 2017; Li i sar., 2014; Suetens i sar., 2014; Havlík i sar., 2005).

Jedan od najčešće korišćenih postupaka za tretman EAF prašine širom sveta je pirometalurški **Velc proces** (Grudinsky i sar., 2024; Hamann i sar., 2024; Dvořák i sar., 2017; Lin i sar., 2017; Aromaa i sar., 2016; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Miki i sar., 2016; Suetens i sar., 2014; Quijorna i sar., 2014; Menad i sar., 2003). Od svih pirometalurških postupaka, samo je Velc proces komercijalizovan (Pei i sar., 2024; Ma i sar., 2022; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Havlík i sar., 2006). Više fabrika u svetu koriste ovaj proces za tretman EAF prašine (Tang i sar., 2022; Maćecki i sar., 2021; De Araújo i sar., 2014). Kod ovog procesa se koriste reducenti koji sadrže ugljenik (NaCO_3 , koks ili ugalj) za redukciju cink-ferita, na temperaturama od 1000-1300°C. Na visokim temperaturama dolazi do isparavanja Zn, Pb, Cd i njihovog odvajanja od gvožđa. U gornjem delu peći, cink se ponovo oksiduje vazduhom. Nakon hlađenja izlaznog gasa, prašina (poznata kao Velc-oksidi) se odvaja u filteru i ima sadržaj cinka od 55% do 58%. Velc-oksidi, koji je u stvari ZnO, ima malu komercijalnu vrednost zbog prisustva drugih metala. Preostali materijal, poznat kao Velcova šljaka, sadrži gvožđe, kao i značajne količine cinka i drugih teških metala poput Cr i Ni. Zbog prisustva ovih teških metala, Velcova šljaka se klasifikuje kao opasan materijal (Grudinsky i sar., 2024; Özcan i sar., 2024; Ollonqvist i sar., 2022; Dvořák i sar., 2017; Lin i sar., 2017; Suetens i sar., 2014; Quijorna i sar., 2014).

Nedostaci Velcovog procesa su sledeći:

- cink i olovo u Velcovoj šljaci - Velc proces ne uspeva dovoljno da uveća sadržaj gvožđa nakon odvajanja cinka u obliku pare, što rezultira otpadnim gvožđem; ovaj problem postaje ozbiljniji kada se u procesu proizvede velika količina otpadnog gvožđa, odnosno šljake, i to od 700-800 kg po toni EAF prašine;
- sadržaj cinka u EAF prašini - da bi proces bio ekonomski isplativ, sadržaj cinka u EAF prašini mora biti veći od 15%; ovo može ograničiti primenu procesa u slučajevima kada koncentracija cinka nije dovoljno visoka;
- kapacitet postrojenja - proces nije preporučljiv za postrojenja sa kapacitetom manjim od 50000 tona godišnje, posebno kada je prosečan sadržaj cinka u EAF prašini oko 15%;
- visoka potrošnja energije - Velc proces zahteva visoke temperature, što rezultira velikim energetske troškovima; takođe, s obzirom na to, da se proces obično izvodi van lokacije na kojoj se nalazi EAF prašina, ukupnim troškovima se dodaju i troškovi transporta i opreme, koji mogu iznositi i do 140 € po toni prašine;
- dalja prerada Velc-oksida - Velc-oksidi se sakuplja u obliku prašine u taložnoj komori i filterskom postrojenju, i mora se uputiti na dalji tretman, obično hidrometalurški, kako bi se dobio metalni cink visoke čistoće (Grudinsky i sar., 2024; Hamann i sar., 2024; Yang i sar., 2024; Nikolić, 2022; Al-Harashseh i sar., 2021a; Anzulevich i sar., 2021; Lin i sar., 2017; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Miki i sar., 2016; De Araújo i sar., 2014; Menad i sar., 2003).

Tretman EAF prašine primenom Velc procesa izveden je u pilot-postrojenju u cilju dobijanja cink-oksida, u istraživanjima koja su sprovedi [Menad i saradnici \(2003\)](#). Glavni cilj njihovog rada bio je minimizirati prisustvo hlorida i fluorida sadržanih u isparljivim i recikliranim frakcijama. Autori su najpre izvršili pranje EAF prašine, a zatim izvršili njenu peletizaciju i prženje sa 10% naftnog koksa, na 1200°C, u vremenu od 2 sata. Dobijeni Velc-oksidi (ZnO) sadržao je 61% Zn, 7% Pb, 7,5% halogenida i 3,4% Fe. Ovaj materijal je prikladan za dalju preradu u konvencionalnim topionicama cinka, ali visoka koncentracija halogenida predstavlja nepovoljnost u procesu elektrohemijskog izdvajanja cinka iz elektrolita, jer se tada ne može dobiti katodni depozit cinka visokog kvaliteta. Kako bi se rešio ovaj problem, razvijen je novi postupak dvostrukog luženja Velc-oksida (DLWO), koji je patentiran od strane ASER.SA iz Španije. Prvi stadijum ovog postupka je luženje Velc-oksida rastvorom NaOH, pri pH vrednosti suspenzije od 9, tokom 90 minuta, na temperaturi između 60 i 80°C. Pri pH vrednosti većoj od 9, rastvaranje oksida cinka i olova bilo je minimalno. Drugi stadijum uključuje luženje čvrstog ostatka dobijenog iz prvog stadijuma industrijskom vodom, na temperaturi između 40 i 45°C, u vremenu od jednog sata. Lužni rastvor je sadržao hloride, sulfate, tragove fluorida i male količine metala. Hemijska analiza pokazala je da je sadržaj Zn u Velc-oksidu povećan sa 61% na 65%, dok je sadržaj Pb i Fe ostao isti. Koncentracija halogenih elemenata je smanjena na oko 100 ppm za Cl⁻ i 700 ppm za F⁻, pa ih je samim tim bilo teško detektovati XRD analizom. Takođe, fluor je bilo teško detektovati korišćenjem SEM i TEM tehnika, dok je CaF₂ detektovan analizom raspodele Ca korišćenjem TEM analize ([Menad i sar., 2003](#)).

Neki od pirometalurških procesa koji koriste koks ili ugalj za redukciju cinka, primenjuju se u komercijalnim razmerama i zasnivaju se na karbotermičkoj redukciji. Karbotermička redukcija se izvodi u različitim tipovima peći: rotacionoj peći (RHF proces), višestrukoj ložišnoj peći (PRIMUS), kupolastoj peći (OKSYCUP), indukcionoj peći (PIZO) i drugim. Zbog različitih izazova u ovim procesima, i pored različitih pristupa u dizajnu peći, karbotermički procesi za redukciju cinka iz EAF prašine nisu našli široku primenu u industriji. Prema autorima, glavni razlozi su potreba za velikom količinom energije i nizak kvalitet dobijenih proizvoda ([Wang i sar., 2021a](#); [Lanzerstorfer, 2018](#); [Lin i sar., 2017](#)).

Reciklaža EAF prašine **Procesom Rotacione Peći (RHF)** koristi sličnu reakciju karbotermičke redukcije kao i Velc proces, ali na temperaturi višoj od 1300°C ([Pei i sar., 2024](#); [Stewart i sar., 2022](#); [Lin i sar., 2017](#); [Suetens i sar., 2014](#); [Wu i sar., 2014](#); [Havlík i sar., 2005](#)), koristeći ugalj umesto koksa kao redukciono sredstvo. Ovaj postupak ima više ključnih prednosti i nedostataka.

Prednosti RHF procesa:

- visok kapacitet obrade - RHF proces može da obradi do 300 000 tona EAF prašine godišnje, što omogućava značajnu stopu prerade u kratkom vremenskom periodu;
- mehanička jednostavnost - proces rotacione peći je mehanički jednostavan i pouzdan, što ga čini lakšim za upotrebu u poređenju sa Velc procesom;
- bolje uklanjanje kontaminacija - uklanjanjem finih čestica koje se slobodno kreću u peći, smanjuje se kontaminacija proizvoda cinka gvožđem, u poređenju sa Velc procesom;
- efikasnije izdvajanje cinka - viša temperatura procesa omogućava bržu i potpuniju reakciju, što rezultira efikasnijim izdvajanjem cinka;
- kvalitet proizvoda - dobijeni proizvodi se uglavnom sastoje od direktno redukovano i sirovog gvožđa, sa sadržajem Fe iznad 70% (maksimalno 95,8%); sadržaj cinka u proizvodima je veoma nizak (ne veći od 0,004%), a Pb, S, C i P gotovo da nema;

- mogućnost prodaje ZnO u prahu - ZnO u prahu sadrži manje gvožđa u poređenju sa Velc-oksdom, može se prodati topionicama cinka ([Wang i sar., 2021a](#); [Xue i sar., 2022](#); [Lanzerstorfer, 2018](#); [Lin i sar., 2017](#)).

Nedostaci RHF procesa:

- strogi zahtevi za sirovinama - RHF proces je pogodniji za tretman EAF prašine sa nižim sadržajem cinka (<5%); ako je sadržaj cinka previsok, može doći do smanjenja efikasnosti procesa;
- problemi sa čvrstoćom peleta - ako čvrstoća sirovina na pritisak nije dovoljna, dolazi do velikog broja slomljenih peleta i finih čestica koje se vraćaju u proces granulacije, što može smanjiti produktivnost procesa;
- visoki troškovi početnog ulaganja - veliki početni troškovi opreme mogu umanjiti ekonomsku dobit celokupnog procesa, iako se neki od nedostataka uklanjaju tokom vremena ([Wang i sar., 2021a](#); [Lin i sar., 2017](#); [Suetens i sar., 2014](#));
- veća potrošnja energije - RHF proces, iako efikasniji u nekim aspektima, ima veću potrošnju energije po kilogramu EAF prašine u poređenju sa Velc procesom ([Xue i sar., 2022](#); [Suetens i sar., 2014](#)).

Za razliku od procesa RHF, **Primus** proces je posebno dizajniran za tretman metalurškog čvrstog otpada koji sadrži više od 5% cinka. Ovaj proces je poznat po mogućnosti proizvodnje visokokvalitetnog sirovog gvožđa, cink-oksida i inertne šljake. Glavna karakteristika ovog procesa je upotreba tehnologije više ognjišta (*engl. multy-heart technology*). Primus peć se sastoji od cilindričnih komora sa više prstenastih odeljaka, čineći višestepenu peć. Ovaj dizajn omogućava efikasnu redukciju i razdvajanje materijala ([Nikolić, 2022](#); [Wang i sar., 2021a](#); [Dvořák i sar., 2017](#); [Lin i sar., 2017](#)).

Prednosti Primus procesa su sledeće:

- temperatura procesa - proces se odvija pri relativno malim vrednostima temperatura u poređenju sa drugim metodama, odnosno, na temperaturama između 1000°C i 1100°C, što doprinosi smanjenju energetske troškova;
- kvalitet proizvoda - kvalitet sirovog gvožđa proizvedenog Primus procesom sličan je kvalitetu gvožđa proizvedenog u visokoj peći; prašina bogata cinkom koja se dobija tokom procesa sadrži više od 55% ZnO, dok se inertna šljaka može koristiti u građevinskoj industriji za izgradnju puteva;
- efikasnost - ovim procesom se postižu visoke stope izdvajanja: cinka od 90-96%, olova >90%, hlora >90% i gvožđa >98%;
- niski troškovi - direktnim mešanjem EAF prašine i ugljenika eliminiše se potreba za prethodnom granulacijom, što smanjuje proizvodne troškove;
- fleksibilnost - zapremina peći i broj slojeva mogu se prilagoditi različitim materijalima, što čini proces fleksibilnijim za različite vrste otpadnog materijala/prašine ([Wang i sar., 2021a](#); [Lin i sar., 2017](#)).

Nedostaci Primus procesa:

- korozija peći - brzo isparavanje alkalnih jedinjenja tokom procesa mešanja i redukcije može dovesti do značajne korozije unutrašnjosti peći;
- ograničenja u veličini peći - veličina višestepenog ognjišta je ograničena kako bi se očuvali dobri dinamički uslovi za šaržiranje, što može smanjiti produktivnost;
- kompleksnost operacije - iako su proizvodni troškovi niski, potreba za stalnim održavanjem i upravljanjem složenim proizvodnim sistemom može biti izazovna ([Wang i sar., 2021a](#); [Lin i sar., 2017](#); [Dvořák i sar., 2017](#)).

Proces redukcione električne peći za topljenje (ESRF) je proces koji su razvili tajvanska kompanija KATEC R&D i japanska kompanija JP Steel Plantech, za izdvajanje metala od interesa iz metalurškog čvrstog otpada. Osnovna oprema procesa je elektrolučna peć kojoj nisu potrebna fosilna goriva da bi obezbedila toplotnu energiju u kojoj se vrši topljenje EAF prašine na izuzetno visokim temperaturama. U peć se šaržira granulirana mešavina sinterovane EAF prašine, koksa i krečnjaka. Iznad materijala se uduvava vazduh, a protokom vazduha unose se CO i cink u komoru za sagorevanje. Oksidaciona atmosfera u komori za sagorevanje kontroliše se uvođenjem sekundarnog vazduha, kako bi se osiguralo da metalni cink u gasnoj fazi bude potpuno oksidisan. Veće čestice oksida gvožđa i ugljenika nataloženog na dnu komore za sagorevanje recikliraju se ESRF procesom. Veliki broj sirovih čestica ZnO i hlorida ispušta se iz komore za sagorevanje zajedno sa vrućim otpadnim gasovima i brzo se hlade pomoću višecevnog hladnjaka za gas. Dobijeni ZnO (65-82%) se sakuplja u vrećastim filterima. Metali poput Zn se redukuju, a zatim uklanjaju sa jedne strane otvora za otpadni gas zajedno sa gasom iz peći. Metalno gvožđe se redukuje i istopi, a zatim prekriva slojem šljake na visokoj temperaturi. Prikupljeno sirovo Fe sa visokim sadržajem ugljenika (oko 3,44 %) vraća se u čeličanu, a šljaka koja sadrži 0,44% Zn i 0,03% Pb se hladi u rezervoaru za šljaku, kako bi formirala kristalnu strukturu. Sadržaj Pb, Cd i drugih teških metala u ovoj šljaci je veoma nizak, što ga čini ne samo pogodnim za direktno odlaganje na deponiju, već se može koristiti i kao građevinski materijal ([Wang i sar., 2021a](#); [Lin i sar., 2017](#)).

Prednosti ESRF procesa:

- odvijaju se bez fosilnih goriva - proces ne zahteva fosilna goriva za proizvodnju toplote, što smanjuje troškove i uticaj procesa na životnu sredinu;
- visoka efikasnost - visoke temperature omogućavaju efikasnu redukciju i izdvajanje korisnih metala, kao što su cink i gvožđe;
- kvalitetni proizvodi - dobijeni ZnO je visoke čistoće i može se dalje koristiti u industriji cinka; šljaka ima nizak sadržaj teških metala, što je čini pogodnom za direktno odlaganje na deponiju ili upotrebu u građevinskim materijalima;
- reciklaža - ovaj proces omogućava reciklažu velikih količina metalurškog čvrstog otpada, smanjujući potrebu za odlaganjem i pružajući korisne materijale za upotrebu u industriji ([Wang i sar., 2021a](#)).

Nedostaci ESRF procesa:

- visoki troškovi početnog ulaganja - iako je efikasan, početno ulaganje u opremu može biti visoko;
- kompleksnost kontrole procesa - kontrola oksidacione atmosfere i procesa hlađenja može biti složena i zahtevati veliku preciznost u upravljanju;
- ograničenja kapaciteta - efikasnost procesa može biti ograničena kapacitetom peći i vrstom otpadnog materijala ([Lin i sar., 2017](#)).

2.3.2. Hidrometalurški postupak

Hidrometalurški postupci za tretman EAF prašine imaju značajne prednosti u odnosu na pirometalurške postupke, posebno u smislu ekonomičnosti i fleksibilnosti ([Gamutan i sar., 2024](#); [Wan i sar., 2024](#); [Karahan, 2023](#); [Chen i sar., 2022](#); [Kaya i sar., 2020](#); [Stanojević i sar., 2014](#)), što su osnovni razlozi njihove sve veće primene.

Prednosti hidrometalurških postupaka:

- niski kapitalni i operativni troškovi - hidrometalurški postupci zahtevaju manje kapitalno ulaganje u opremu u poređenju sa pirometalurškim postupcima, koji često zahtevaju specijalizovane visokotemperaturne peći; hidrometalurški postupci se odvijaju pri nižim temperaturama i uz manji utrošak energije, što smanjuje ukupne operativne troškove;
- fleksibilnost u kapacitetima - hidrometalurški postupci su ekonomični i za manje kapacitete, što ih čini pogodnim kako za mala postrojenja, tako i postrojenja srednjih veličina; ovi postupci su fleksibilni obzirom da se njima mogu tretirati različite vrste prašina i metalurškog otpada;
- kvalitet proizvoda - hidrometalurški postupci omogućavaju izdvajanje metala visoke čistoće, što je korisno za dalje proizvodne procese i plasiranje kvalitetnih proizvoda na tržište; dobijeni međuproizvodi, kao što su koncentracije metala ili čisti oksidi metala, mogu se koristiti za proizvodnju metala ili kao sirovine u drugim industrijskim procesima.
- smanjen ekološki uticaj - u poređenju sa pirometalurškim postupcima, hidrometalurški postupci često imaju manju emisiju gasova i prašine, što doprinosi smanjenju negativnog uticaja na životnu sredinu; mnogi hidrometalurški postupci omogućavaju reciklažu korišćenih hemikalija i međuprodukata, čime se smanjuje količina proizvedenog otpada i potreba za nabavkom dodatnih količina reaktiva ([Gamutan i sar., 2024](#); [Wan i sar., 2024](#); [Chen i sar., 2022](#); [Ollonqvist i sar., 2022](#); [Saeta i sar., 2021](#); [Aromaa i sar., 2016](#); [Herrero i sar., 2010](#); [Sayilgan i sar., 2009](#)).

Nedostaci hidrometalurških postupaka su:

- upotreba hemikalija - hemikalije kao što su kiseline mogu biti skupe, kao i procesi koji se koriste za njihovu reciklažu ili neutralizaciju; takođe, hemikalije koje se koriste u hidrometalurškim postupcima mogu dovesti do korozije opreme;
- problemi pri procesu filtriranja - obzirom na veličinu čestica EAF prašine, proces filtracije može biti otežan;
- ekološki rizik - upotreba kiselina i drugih hemikalija može dovesti do stvaranja zagađenih otpadnih voda koje sadrže štetne materije, kao što su teški metali; teški metali u otpadnim vodama mogu imati negativan uticaj na životnu sredinu ukoliko se te vode ne tretiraju pravilno; takođe, moguće je oslobađanje opasnih gasova u toku procesa, što može predstavljati rizik za ljudsko zdravlje i životnu sredinu, posebno u industrijskim uslovima;
- otpad nakon hidrometalurških postupaka (proces luženja) - velika količina metalnog gvožđa u čvrstim ostacima nastalim nakon luženja ne može se u potpunosti regenerisati i iskoristiti; čvrsti ostatak nastao nakon procesa luženja ponekad zahteva dodatni tretman u cilju njegovog bezbednog odlaganja, jer može sadržati toksične komponente ([Altarawneh i sar., 2024](#); [De Xue i sar., 2022](#); [Saeta i sar., 2021](#); [Schoeman i sar., 2021](#); [Buzin i sar., 2017](#)).

Iako su pirometalurški postupci još uvek u širokoj upotrebi, hidrometalurški pristupi predstavljaju odgovarajuće alternative, posebno za postrojenja sa manjim kapacitetima i za tretman kompleksnijih materijala, tako da oni u sve većoj meri zamenjuju pirometalurške postupke ([Wan i sar., 2024](#); [Prasetyo i sar., 2020](#)).

Hidrometalurški postupak za preradu sekundarnih i otpadnih materijala predstavlja ekonomičnu metodu za valorizaciju metala od interesa, čak i kada su njihove koncentracije u sirovinama male. Ovaj postupak se izvodi na relativno malim vrednostima temperatura (ispod 100°C), koristeći vodene rastvore jeftinih hemikalija, čime se smanjuje proizvodnja toksičnih i isparljivih čestica ili gasova. Postupak obuhvata tri osnovna stadijuma: luženje (kiselinsko ([Saeta i sar., 2021](#); [Hazaveh i sar., 2020](#); [Rudnik, 2019a](#); [Montenegro i sar., 2016](#); [Herrero i sar., 2010](#); [Langová i sar., 2009](#); [Havlík i sar., 2006](#); [Strobos i sar., 2004](#)), alkalno ([Palimaka i sar., 2018](#); [Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016](#); [Li i sar., 2012](#); [Dutra i sar., 2006](#); [Youcai i sar., 2000](#)) ili amonijačno ([Miki i sar., 2016](#); [Ruiz i sar., 2007](#))), prečišćavanje rastvora ([Halli i sar., 2020](#); [Williamson i sar., 2020](#); [Neira i sar., 1992](#)) i izdvajanje metala ili njihovih jedinjenja ([Williamson i sar., 2020](#); [Rudnik, 2019a](#); [Xanthopoulos i sar., 2017](#); [Antuñano i sar., 2013](#); [Huang i sar., 2010](#); [Mureşan i sar., 1996a](#)).

[De Buzin i saradnici \(2016\)](#) smatraju da EAF prašina, kao jedan od nusproizvoda proizvodnje čelika, sa značajnim sadržajem cinka, i rastući troškovi za odlaganje otpada, jesu motivacioni faktori za reciklažu EAF prašine, i da stoga količina ovog metala u prašini ima važan uticaj na ekonomsku održivost procesa. Ovi autori tvrde da primena različitih hidrometalurških postupaka za tretman EAF prašine, prevashodno rastvaranje/izluženje cinka iz EAF prašine, rezultira nižim troškovima transporta i investicija. Takođe, oni smatraju, da najzastupljenije mineralne vrste cinka prisutnog u prašini, cinkit i franklinit, imaju značajan uticaj na odvijanje hidrometalurških postupaka, jer cinkit lakše reaguje sa rastvorima za luženje, dok je franklinit stabilnije jedinjenje i zahteva ekstremnije uslove za svoju razgradnju. Takođe, isti autori smatraju da se hidrometalurškim tretmanima mogu generisati međuprodukti koji mogu uzrokovati sekundarno zagađenje životne sredine.

Istraživači [De Araújo i saradnici \(2014\)](#) smatraju da su problemi povezani sa međuproduktima u hidrometalurškim procesima rešivi i da ova metoda predstavlja najekonomičniji način za dobijanje neopasnog otpada kao produkta procesa luženja. [Halli i saradnici \(2017\)](#) su mišljenja da su hidrometalurške metode lako prilagodljive, i da je primena hidrometalurškog tretmana, odnosno procesa selektivnog luženja EAF prašine, veoma pogodna za rad. Autori smatraju da hidrometalurški tretman može učiniti tretirani materijal pogodnim za bezbedno odlaganje na deponiju, nakon što vredni i toksični metali budu uklonjeni iz čvrstih ostataka ovih procesa ili pak toksične komponente prevedene u oblike koji predstavljaju neopasan otpad.

2.3.2.1. Proces luženja EAF prašine

Luženjem EAF prašine, cink iz prašine prelazi u lužni rastvor zajedno sa nepoželjnim elementima prisutnim u prašini (Lin i sar., 2017; Miki i sar., 2016; Kukurugya i sar., 2015). Ove nečistoće (Cd, Fe, Cu, Co, Ni, i dr.) mogu se ukloniti iz lužnog rastvora primenom nekih od metoda prečišćavanja, poput selektivnog taloženja, cementacije, solventne ekstrakcije ili jonske izmene. Nakon prečišćavanja lužnog rastvora, izdvajanje metalnog cinka vrši se primenom elektrohemijskog postupka (Williamson i sar., 2020; Rudnik, 2019a; Zhu i sar., 2019; Neira i sar., 1992).

Kiselinsko luženje ne zahteva tako visoke koncentracije rastvora kao alkalno luženje, ali može dovesti do delimičnog rastvaranja prisutnog gvožđa (Rinne i sar., 2022; Oustadakis i sar., 2010; Youcai i sar., 2000). Takođe, efikasnost luženja može biti smanjena zbog prisustva vatrostalnih minerala, poput franklinita u EAF prašini. Alkalni rastvori vrlo slabo reaguju sa ZnFe_2O_4 , što ograničava stepen izluženja cinka iz ovog jedinjenja (Wan i sar., 2024; Hazaveh i sar., 2020; Siame i sar., 2019). Obzirom da je cink iz oblika ZnFe_2O_4 teško izlužiti, u tom slučaju su potrebni ekstremniji uslovi luženja, odnosno, povišena temperatura, povišen pritisak i veća koncentracija kiseline (Rinne i sar., 2022; Kaya i sar., 2020; Siame i sar., 2019; Halli i sar., 2017; Dutra i sar., 2006).

Sa ekstremnijim uslovima luženja cink-ferita sumpornom kiselinom iz EAF prašine, osim cinka, doći će do izluženja i velike količine gvožđa i brojnih drugih metala, Cu i/ili drugih štetnih elemenata (As, Cd i Pb), koji često dominiraju u ovoj vrsti otpada. Manje zahtevnim uslovima hidrometalurških tretmana mogu se takođe izlužiti ovi navedeni nepoželjni elementi, ali u manjoj meri (Hazaveh i sar., 2020; Li i sar., 2012). Prisustvo slobodnog kreča u EAF prašini dovodi do nastanka lužnih rastvora sa visokom pH vrednošću (oko pH 12), a prisustvo kalcijum-karbonata može uzrokovati veliku potrošnju kiseline u procesu. Optimalno je da pH vrednost lužnog rastvora bude oko 7, kako ne bi dolazilo do korozije opreme i njenog ubrzanog habanja i trošenja (Wang i sar., 2021a).

Većina jedinjenja cinka može se lako rastvoriti u kiselim i alkalnim/amonijačnim rastvorima zbog njihovog amfoternog karaktera. Takođe, joni cinka mogu formirati razne rastvorljive komplekse. Zbog toga se sumporna (Xanthopoulos i sar., 2017; Montenegro i sar., 2016; Kukurugya i sar., 2015; Lutandula i sar., 2013; Oustadakis i sar., 2010; Langová i sar., 2010; Strobos i sar., 2004), azotna (Zoraga i sar., 2022; Halli i sar., 2017), hlorovodonična (Lumongsod i sar., 2023; Halli i sar., 2017; Langová i sar., 2009), limunska kiselina (Halli i sar., 2020; Halli i sar., 2018), natrijum-hidroksid (Zhang i sar., 2019; Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Li i sar., 2012; Yu i sar., 2011; Dutra i sar., 2006; Orhan, 2005; Jarupisitthorn i sar., 2002; Youcai i sar., 2000) ili amonijum-karbonat (Ruiz i sar., 2007), najčešće koriste kao agensi za izluženje cinka iz EAF prašine (Karahana, 2023; Ollonqvist i sar., 2022; Casaroli i sar., 2005). Oblik u kome je cink prisutan ima ključnu ulogu u odabiru odgovarajućih reagenasa za luženje i posledično, na efikasnost prerade EAF prašine. Proučavanje karakteristika i ponašanja osnovnih, konstitucionih jedinjenja u EAF prašini, predstavlja osnovni preduslov za odabir odgovarajućih parametara procesa hidrometalurškog tretmana (Rudnik, 2019a; Kukurugya i sar., 2015).

Literaturni prikaz stepena izluženja cinka iz EAF prašine, u zavisnosti od korišćenog reagensa za luženje, prikazani su u *Tabeli 2.2*.

Tabela 2.2. Uporedni rezultati procesa izluženja cinka iz EAF prašine

Reagens za luženje	Stepen izluženja cinka (%)	Referenca
ultrazvučno luženje sa 140 g/l H ₂ SO ₄	91,2	Zheng i sar., 2022
1,0 M H ₂ SO ₄	>99,0	Saeta i sar., 2021
20,0 % H ₂ SO ₄	60,0	Rudnik, 2020
3,0 M H ₂ SO ₄	98,6	Hazaveh i sar., 2020
25% H ₂ SO ₄	89,0–99,0	Rudnik, 2019a
1,0 M H ₂ SO ₄	97,0	Xanthopoulos i sar., 2017
I stepen 1,0 M H ₂ SO ₄ II stepen 1,5 M H ₂ SO ₄	97,0	Montenegro i sar., 2016
1,0 M H ₂ SO ₄	87,0	Kukurugya i sar., 2015
1,0 M H ₂ SO ₄	74,3	Shawabkeh, 2010
3,43 M H ₂ SO ₄	71,2	Strobos i sar., 2004
8,0 M NaOH	70,0	Siame i sar., 2019
6,0 M NaOH	88,0	Palimaka i sar., 2018
6,0 M NaOH	74,0	Dutra i sar., 2006
10 M NaOH	85,0	Orhan, 2005
5,0 M NaOH	95,0	Youcai i sar., 2000
0,4 M C ₆ H ₈ O ₇	78,0	Halli i sar., 2018
100 g/l (NH ₄) ₂ CO ₃	45,0	Ruiz i sar., 2007
1,0 M C ₅ H ₈ NNaO ₄	99,0	Prasetyo i sar., 2020
ultrazvučno luženje smešom kiselina 0,08 M C ₆ H ₈ O ₆ 2,0 M H ₂ SO ₄	98,96	Wan i sar., 2024
1,5 M HNO ₃ ili 1,2 M HCl	>75,0	Halli i sar., 2017

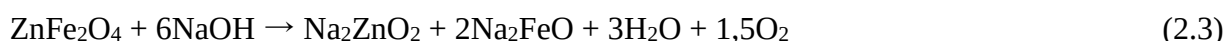
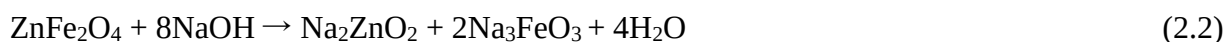
Dutra i saradnici (2006) su sproveli ispitivanja luženja EAF prašine upotrebom 6,0 M rastvora NaOH kao reagensa za luženje, pri čemu je dobijen stepen izluženja Zn od 74%. Ovi autori smatraju da bazni uslovi procesa luženja imaju određene prednosti u odnosu na procese u kiseloj sredini ili pak, na pirometalurške metode, a usled toga što su čvrsti ostaci nakon procesa luženja pri ovim uslovima manje toksični u poređenju sa EAF prašinom, budući da većina teških metala (Cd, Pb) prelazi u lužni rastvor, a odvojena čvrsta faza postaje bogata oksidima gvožđa i kvarcom.

U radu Jarupisitthorn i saradnika (2002) izvršeno je detaljno ispitivanje uticaja temperature, brzine mešanja, masenog udela čvrste faze, vremena luženja, kao i koncentracije NaOH, na stepen izluženja cinka iz EAF prašine. Rezultati su pokazali da se pri koncentraciji NaOH od 2,5 M, brzini mešanja od 850 o/min, temperaturi od 95°C, vremenu od 60 min i pri masenom udelu od 0,2 % čvrste materije, postiže stepen izluženja cinka iz EAF prašine od 77%.

Ispitivanje uticaja različitih parametara na stepen izluženja cinka i olova u rastvoru NaOH, izvršio je i Orhan (2005). U njegovim ispitivanjima postignuta su izluženja cinka od 85% i olova od 90%, pri koncentraciji NaOH od 10 M, odnosu čvrste i tečne faze 1:7, na temperaturi od 95°C, a za vreme luženja od 2h.

U poređenju sa kiselinskim luženjem, alkalno luženje pokazuje veću selektivnost prema različitim metalima. Međutim, nedostatak alkalnog luženja EAF prašine se ogleda u tome što može dovesti do neželjenog izluženja olova i time, manjih stepena izluženja cinka (Siame i sar., 2019; Lin i sar., 2017; Orhan, 2005; Nyirenda, 1991).

U procesu luženja EAF prašine natrijum-hidroksidom (Kaya i sar., 2020; Siame i sar., 2019; Nyirenda, 1991), odvijaju se sledeće reakcije:

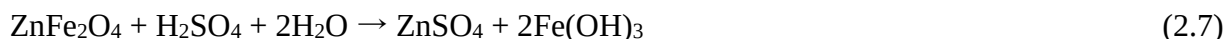
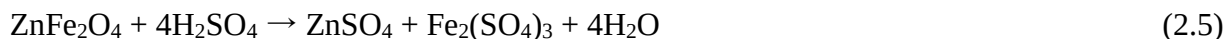


Prema literaturnim podacima, stepen izluženja cinka iz EAF prašine rastvorom NaOH varira između 9 i 85%. Nasuprot tome, luženje EAF prašine sumpornom kiselinom omogućava stepen izluženja cinka u opsegu od 75% do 97% (Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016; Montenegro i sar., 2016; Herrero i sar., 2010; Orhan, 2005; Jarupisitthorn i sar., 2002).

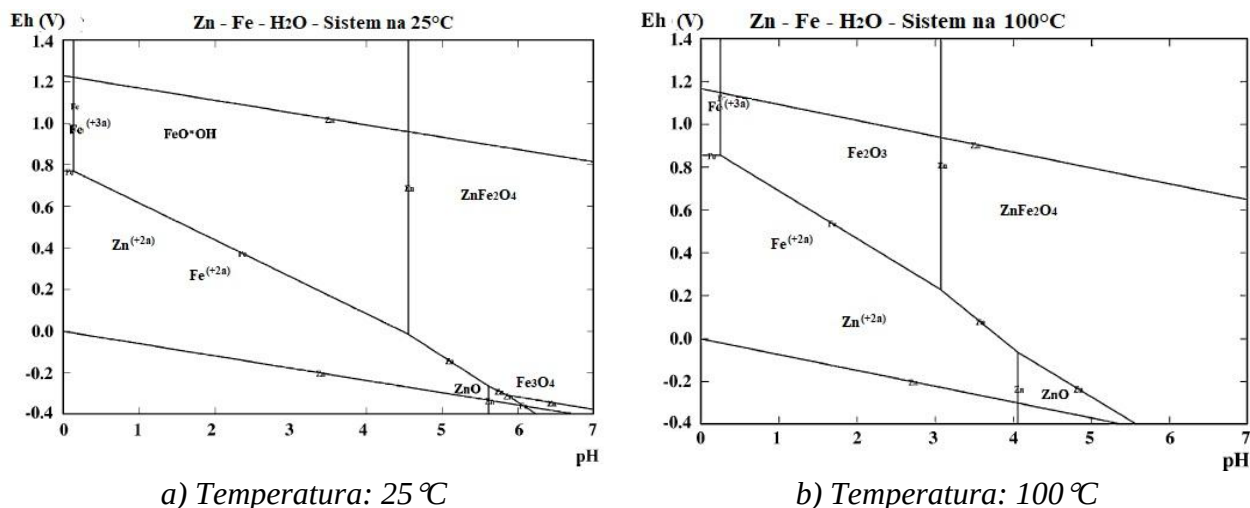
U istraživanju Halli i saradnika (2018), EAF prašina je lužena limunskom kiselinom. Proces direktnog luženja EAF prašine izveden je upotrebom rastvora limunske kiseline koncentracija 0,05-0,8 M. Utvrđeno je da koncentracija kiseline značajno utiče na efikasnost direktnog luženja EAF prašine, ali samo do koncentracije od 0,4 M. Povećanje koncentracije iznad ove vrednosti ne povećava stepen izluženja, a može imati i negativan uticaj na luženje metala od interesa. Najviši stepen izluženja Zn od 78% postignut je sa rastvorom limunske kiseline u koncentraciji od 0,4 M. Autori pripisuju nizak stepen izluženja cinka prisustvu ZnFe_2O_4 u EAF prašini, koji pri primenjenim uslovima eksperimenata ostaje nerastvoran. Iz tog razloga, uvedena je faza predtretmana EAF prašine, koja uključuje prženje sa NaOH na 450°C, a zatim luženje 0,8 M rastvorom limunske kiseline, na 40°C, uz uvođenje kiseonika tokom vremena od jednog sata. Ovaj predtretman je omogućio transformaciju ZnFe_2O_4 u natrijum-cinkat (Na_2ZnO_2) i natrijum-ferat (NaFeO_2). Natrijum-cinkat predstavlja jedinjenje Zn koje se lako izlužuje. Autori su zaključili da je luženje limunskom kiselinom, prethodno tretirane EAF prašine, omogućilo visoku selektivnost za cink, obzirom da je uz samo 8% izdvojenog Fe, izdvojeno 100% Zn i 80% Pb. Međutim, troškovi ovog procesa bili su veći u poređenju sa procesom direktnog luženja EAF prašine limunskom kiselinom.

Dvořák i saradnici (2017) istraživali su luženje EAF prašine u rastvorima H_2SO_4 u koncentracijama od 0,5 do 1,0 M, pri čemu je luženje sa 1,0 M rastvorom H_2SO_4 omogućilo skoro potpuno izluženje cinka, od oko 100%. Uklanjanje prisutnog gvožđa iz dobijenih lužnih rastvora izvršeno je precipitacijom na vrednosti pH 4,0-4,5. Iz prečišćenih rastvora elektrohemijskim izdvajanjem je dobijen metalni cink čistoće >99%. Kao alternativni postupak za izdvajanje cinka iz lužnih rastvora, ispitana je precipitacija ZnCO_3 . Cink-karbonat je precipitiran iz prečišćenih lužnih rastvora dodavanjem Na_2CO_3 , do pH=7,5, na ambijentalnoj temperaturi. Dobijeni precipitat je sadržao zanemarljivu količinu Cl^- , ali takođe i više od 1% Mn. Ova količina Mn je sprečavala upotrebu ZnCO_3 za proizvodnju čistog ZnO. Za uklanjanje Mn, neophodno bi bilo uvesti dodatni stepen prečišćavanja, a koji bi se odvijao pri višim pH vrednostima, a što dovodi do smanjenja ekonomičnosti celokupnog procesa.

U procesu luženja EAF prašine sumpornom kiselinom, odvijaju se sledeće reakcije (Kukurugya i sar., 2015; Lutandula i sar., 2013; Havlík i sar., 2006; Havlík i sar., 2005):



Reakcija (2.5) je termodinamički verovatnija u odnosu na reakcije (2.6) i (2.7), pri povišenim temperaturama, koje se odvijaju tokom procesa luženja, što je prikazano i na E-pH dijagramima (Kukurugya i sar., 2015; Havlík i sar., 2006) (Slike 2.6.a) i 2.6.b)). Rudnik (2019) u svom radu nalazi, da termodinamički proračuni zasnovani na standardnim slobodnim energijama, potvrđuju odvijanje reakcije (2.4), odnosno, da oksid cinka i sumporna kiselina spontano reaguju na sobnoj temperaturi. Takođe, ovaj autor u daljim istraživanjima (Rudnik (2020)) tvrdi, da je prisustvo vatrostalnog franklinita uzrok nepotpunog izluženja cinka, uprkos prisustvu slobodne sumporne kiseline u konačnom filtratu i da su reakcije (2.5), (2.6) i (2.7) termodinamički moguće, ali manje poželjne. Rudnik (2020) u ovom radu kaže i da termodinamička razmatranja nisu isključivi faktor koji određuje tok reakcija, već i da drugi faktori, poput kinetike reakcija, mogu upravljati određenim procesima.



Slika 2.6. E-pH dijagrami sistema Zn-Fe-H₂O (Havlík i sar., 2006)

Na osnovu prikazanih E-pH dijagrama, može se primetiti da postoji oblast u kojoj su $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ i $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ joni stabilni. U veoma kiselim području (pH ~ 0) postoji i područje stabilnosti feri jona, koji deluju kao oksidacioni agensi tokom procesa luženja. Nakon što se kiselina potroši u procesu luženja i pH vrednost rastvora poraste, ovi joni će se istaložiti iz rastvora kao FeOOH. Kako temperatura raste, područje stabilnosti $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ se povećava. Granica za taloženje $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ se pomera ka nižim pH vrednostima, sa pH 4,55 na temperaturi od 25°C, do oko pH 4,0 kod temperature od 100°C. Međutim,

ta vrednost pH i dalje ostaje dovoljno visoka u poređenju sa granicom taloženja jona gvožđa (Havlík i sar., 2006).

Stepen izluženja cinka iz tri otpadna materijala (dve filterske prašine i cinkovog pepela sa simonkoleitom) sa visokim sadržajem cinka, korišćenjem 25% rastvora sumporne kiseline, kako je navedeno u radu Rudnik (2019a), iznosio je između 89% i 99%.

Podaci iz literature pokazuju da je H_2SO_4 najčešće korišćen reagens za luženje EAF prašine. Ovaj reagens je relativno jeftin, lako dostupan i efikasan u reakciji sa mnogim supstancama, čak i u malim koncentracijama. Sumporna kiselina sa cinkom formira rastvorljive soli, ali ne i sa olovom, što omogućava selektivno luženje (Kaya i sar., 2020; Rudnik, 2019b). Međutim, primena ovog lužnog reagensa može izazvati problem, kao što je filtriranje i visoka koncentracija gvožđa u rastvoru (20-22 g/l). Takođe, prisustvo hlora u polaznoj sirovini, EAF prašini, i u lužnom rastvoru, može dovesti do korozije anoda tokom kasnijeg procesa elektrohemijaskog izdvajanja cinka. Da bi se prevazišli ovi problemi, predloženi su različiti pristupi, uključujući pranje EAF prašine, taloženje cink-karbonata ili korišćenje specijalnih anoda otpornih na hloride (Rudnik, 2019b; Dvořák i sar., 2017; Menad i sar., 2003).

Montenegro i saradnici (2016) istraživali su četvorostepeni proces za tretman EAF prašine. Pored gvožđa i cinka, EAF prašina sadrži i jedinjenja kalcijuma, magnezijuma, kalijuma, natrijuma i hlorida, koja tokom procesa luženja reaguju sa sumpornom kiselinom i kontaminiraju lužni rastvor iz kog bi se kasnije mogao dobijati, na primer, cink-sulfat kao finalni proizvod. Obzirom da je većina tih jedinjenja rastvorna u vodi, kao prvi stadijum u luženju EAF prašine, u ovom radu predloženo je luženje vodom. Ovaj stadijum se pokazao korisnim i u istraživanjima drugih autora (Wang i sar., 2022; Wang i sar., 2016; Yu i sar., 2011; Ruiz i sar., 2007; Bruckard i sar., 2005). U sledećem, drugom stadijumu, vršeno je luženje EAF prašine rastvorima sumporne kiseline različitih koncentracija (0,25 do 1,0 M), na 25°C, kako bi se izlužio lako rastvoran cink-oksidi. Treći i četvrti stadijum tretmana EAF prašine u radu Montenegro i saradnika (2016) predstavljali su luženje čvrstog ostatka nastalog nakon drugog stadijuma, na povišenoj temperaturi, u dve faze, u cilju rastvaranja teško rastvorljivog cink-ferita. Stepem izluženja cinka primenom ovog četvorostepenog procesa luženja iznosio je 97%.

Primena hlorovodonične kiseline za izdvajanje cinka iz EAF prašine može biti opravdana obzirom na prisutvo hlora u EAF prašini. Cl^- joni, koji potiču iz HCl stvaraju rastvorljiva jedinjenja sa Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Hg_2^{2+} . Prednosti luženja hlorovodoničnom kiselinom jesu te, što se kod ovih procesa luženja upotrebljavaju rastvori nižih koncentracija, za razliku od visokih koncentracija koje su neophodne za luženje EAF prašine sumpornom kiselinom. Proces odvajanja faza vrši se mnogo lakše nego kod luženja sumpornom kiselinom i može se izbeći formiranje jarozita. Međutim, luženjem prašine rastvorima HCl, nema selektivnosti između Zn, Pb, Fe, Al i Cu (Lumongsod i sar., 2023; Kaya i sar., 2020). Takođe, dodatni troškovi za uklanjanje gvožđa su neizbežni kada se HCl upotrebljava kao reagens za luženje. Pored toga, hloridni rastvori nisu pogodni za dalji proces elektrohemijaskog izdvajanja cinka, jer mogu izazvati koroziju anoda i katoda usled oslobađanja Cl_2 gasa tokom procesa. Hlorovodonična kiselina takođe zahteva specijalne radne uslove zbog svoje isparljivosti, agresivnog hemijskog delovanja i sklonosti ka koroziji opreme (Rudnik, 2019a).

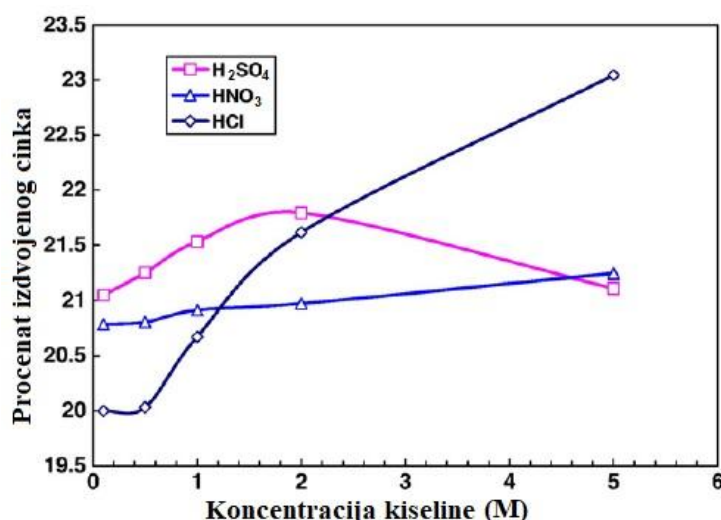
Reakcije luženja EAF prašine hlorovodoničnom kiselinom su po autorima (Hamann i sar., 2024; Al-Harabsheh i sar., 2021a; Langová i sar., 2009) sledeće:



Cink se izdvaja iz rastvora primenom solventne ekstrakcije, koristeći alkil-fosforu ili alkil-fosfonsku kiselinu kao ekstraktante. Nakon reekstrakcije, cink se dobija elektrohemijskim izdvajanjem, iz elektrolita prema sledećoj reakciji:



Shawabkeh (2010) je istraživao uticaj različitih kiselina na ekstrakciju cinka iz EAF prašine proizvedene u Jordan Steel Industry. Sadržaj cinka u EAF prašini iznosio je oko 29%, od čega je 50% cinka bilo u obliku cink-oksida, a ostatak, u obliku cink-ferita. Serije eksperimenata sprovedene su korišćenjem rastvora tri kiseline: hlorovodonične, azotne i sumporne kiseline. Slika 2.7. ilustruje procenat izdvojenog cinka koji se dobija upotrebom ovih kiselina različitih koncentracija. Sve tri kiseline su se pokazale kao efikasne u procesu ekstrakcije cinka. Pri malim, do srednjim koncentracijama (0,1 do 2,1 M), sumporna kiselina je pokazivala bolje rezultate u procesu izdvajanju cinka u poređenju sa drugim kiselinama. Međutim, pri većim koncentracijama, hlorovodonična kiselina je pokazala bolje rezultate u odnosu na sumpornu kiselinu. Kada su obe kiseline korišćene u koncentraciji od 2,2 M, postignuto je potpuno rastvaranje slobodnog ZnO iz ispitivanog uzorka. Autor Shawabkeh (2010) pretpostavlja da hlorovodonična i azotna kiselina poseduju snažne aktivatore, posebno Cl^- i NO_3^- , koji mogu rastvoriti cink i gvožđe iz čestica prašine. Međutim, luženje upotrebom ovih kiselina autor takođe smatra skupim i kompleksnim, iz razloga što dolazi do rastvaranja velikih količina gvožđa, što komplikuje dalji proces izdvajanja cinka iz lužnog rastvora.



Slika 2.7. Uticaj vrste i koncentracije kiseline na izdvajanje cinka iz EAF prašine (adaptirano iz Shawabkeh, 2010)

U ovom istraživanju, autor je zaključio i da je za luženje cinka iz cink-ferita potrebno nekoliko koraka ekstrakcije, koristeći rastvor sumporne kiseline veće koncentracije, na temperaturi oko 100°C. Međutim, luženje ovog materijala na povišenoj temperaturi, rastvorima sumporne kiseline, može dovesti i do neželjenog procesa rastvaranja gvožđa. Glavna prednost korišćenja sumporne kiseline u ekstrakciji cinka je ta, što drugi neželjeni metali, poput olova, ostaju nerastvorni (Shawabkeh, 2010).

Ruiz i saradnici (2007) su amonijum-karbonatnim luženjem u svom radu dobili ZnO, kao krajnji proizvod prilikom tretmana EAF prašine. Autori opisuju svoj predloženi postupak na sledeći način: primenom predtretmana (luženja EAF prašine vodom) vrši se uklanjanje hlorida, a kada je cink rastvoren sa drugim nečistoćama (kadmijumom, bakrom) u procesu luženja rastvorom amonijum-karbonata, eliminacija nečistoća iz rastvora cinka vrši se cementacijom sa metalnim cinkom. Nakon toga, prečišćeni rastvor cinka su uparavali, do taloženja cink-karbonata, koji je zatim kalcinisan u cilju dobijanja ZnO visoke čistoće (>99,5%).

U istraživanju Halli i saradnika (2017) ispitano je 16 različitih reagenasa za luženje EAF prašine (kiseline, baze i drugi reagensi). Od kiselina, ispitane su: azotna, sumporna, hlorovodonična, carska voda ($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$), limunska, sirćetna, mravlja, fosforna i oksalna. Ispitivanja baza uključivala su: natrijum-hidroksid, kalijum-hidroksid i amonijum-hidroksid. Među drugim reagensima korišćenim u ispitivanju ovih autora nalazili su se: destilovana voda, etanol, etilen glikol i aceton. Rezultati su pokazali da su 10% rastvor carske vode, 1,2 M rastvor hlorovodonične kiseline, 0,94 M rastvor limunske kiseline i 1,5 M rastvor azotne kiseline, doveli do visokog stepena izluženja cinka, i to >75%, uz dobru selektivnost u odnosu na gvožđe. Luženjem EAF prašine sa 10% rastvorom carske vode i 1,2 M rastvorom HCl, postignut je stepen izluženja Fe <6%, dok je luženjem sa 0,94 M rastvorom $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ i sa 1,5 M rastvorom HNO_3 , postignut stepen izluženja Fe manji od 15%. Ova četiri reagensa za luženje pokazala su delimično rastvaranje mangana (21-35%), hroma (36-65%) i olova (18-60%), dok je najveće izluženje olova postignuto sa 1,75 M rastvorom sirćetne kiseline. U pogledu selektivnosti za cink, utvrđeno je da je amonijum-hidroksid selektivniji u odnosu na natrijum-hidroksid i kalijum-hidroksid u procesu luženja istraživane EAF prašine.

2.3.2.2. Proces prečišćavanja lužnog rastvora

U cilju uklanjanja nepoželjnih metala, do nivoa pogodnih za proces elektrohemijskog izdvajanja cinka iz rastvora, potrebno je izvršiti prečišćavanje lužnog rastvora (Deen i sar., 2020; Kaya i sar., 2020; Xu i sar., 2020a; Rudnik, 2019a; Rudnik, 2019b; Song i sar., 2019; Stanojević i sar., 2014; Antuñano i sar., 2013; Herrero i sar., 2010; Tsakiridis i sar., 2010; Mureşan i sar., 1996a; Neira i sar., 1992). Potpuno uklanjanje nečistoća, posebno onih koje su elektropozitivnije od Zn i onih koje imaju nizak nadpotencijal za izdvajanje H_2 u procesu elektrohemijskog izdvajanja cinka, je od suštinske važnosti. Nečistoće u lužnom rastvoru mogu umanjiti efikasnost procesa, kvalitet depozita i povećati potrebu za energijom u toku procesa elektrohemijskog izdvajanja (Deen i sar., 2020; Kaya i sar., 2020; Song i sar., 2019; Mureşan i sar., 1996b).

Pre procesa prečišćavanja lužnog rastvora od gvožđa, čije se uklanjanje prvo vrši i uklanja iz rastvora precipitacijom, vrši se oksidacija jona Fe^{2+} u Fe^{3+} dodavanjem stehiometrijskih količina oksidansa, poput H_2O_2 , MnO_2 , O_2 ili vazduha (Rudnik, 2019a; Song i sar., 2019; Antuñano i sar., 2013; Herrero i sar., 2011; Herrero i sar., 2010). Uklanjanje gvožđa iz lužnog rastvora vrši se hemijskom precipitacijom, uz korekciju pH vrednosti lužnog rastvora (3,5 do 4,2) upotrebom natrijum-hidroksida, kalcijum-karbonata, amonijum-hidroksida i dr. (Kaya i sar., 2020; Rudnik,

2019a; Carranza i sar., 2016; Tsakiridis i sar., 2010). Proces se može izvoditi pri nižim i višim temperaturama (Song i sar., 2019; Strobos i sar., 2004). Hemijskom precipitacijom gvožđa dobija se precipitat u obliku hidroksida ili jarosita (Hazaveh i sar., 2020; Rudnik, 2019a; Tsakiridis i sar., 2010; Zeydabadi i sar., 1997).

Tsakiridis i saradnici (2010) su u svojim istraživanjima, vršili uklanjanje gvožđa iz lužnog rastvora dobijenog luženjem EAF prašine rastvorom sumporne kiseline. Autori su izvršili precipitaciju gvožđa u obliku jarosita, uz korekciju pH vrednosti na pH=3,5 dodavanjem 20% rastvora CaO, na temperaturi od 95°C i uspeali da izdvoje 99,9% Fe. Gubitak na cinku koji je ostao “zarobljen” u dobijenom precipitatu, odnosno jarositu, iznosio je 5%.

U procesu uklanjanja gvožđa iz lužnog rastvora, Song i saradnici (2019) su ispitali uticaj koncentracije oksidansa H₂O₂, vremena mešanja rastvora, temperature i pH vrednosti rastvora na stepen izluženja gvožđa. Uklanjanje gvožđa u iznosu od 99% postignuto je pri koncentraciji oksidansa od 3 mas.%, na temperaturi od 80°C, pri pH vrednosti rastvora od pH=5, a za vreme od 1,5h.

Solventna ekstrakcija kao metoda prečišćavanja lužnog rastvora, ispitana je u radu Neira i saradnici (1992). U njihovim istraživanjima kao ekstragens za višestepeni proces ekstrakcije korišćeni su 15% i 20% rastvori D2EHPA (di-2-etilheksil fosforne kiseline) u kerozinu, a za višestepeni proces reekstrakcije, korišćen je osiromašeni elektrolit iz prethodnog ispitivanja elektrohemijuskog izdvajanja cinka, sa koncentracijom H₂SO₄ od približno 160 g/l i cinka od 38 g/l. Ovi autori tvrde, da su datim procesom uspešno selektivno izvršili transfer željenih jona metala iz organske faze u elektrolit željenog kvaliteta, pogodan za dalji proces elektrohemijuskog izdvajanja cinka.

Proces solventne ekstrakcije za prečišćavanje lužnog rastvora uspešno su primenili i Tanong i saradnici (2017). Kao ekstragens za uklanjanje Cd i Mn iz rastvora, koristili su smešu 30% rastvora D2EHPA i 5% rastvora TBP (tributil-fosfat) u kerozinu, a za uklanjanje Co i drugih nečistoća koristili su smešu 10% rastvora Cyanex 272 i 2% rastvora TBP u kerozinu.

Još jedan od procesa prečišćavanja lužnog rastvora, dobijenog luženjem opasnog otpada koji sadrži cink, je proces cementacije (Song i sar., 2019; Carranza i sar., 2016; Stanojević i sar., 2014; Safarzadeh i sar., 2009; Moghaddam i sar., 2006; Orhan, 2005). Ovaj proces uključuje upotrebu cinka u prahu, koji se dodaje u velikom stehiometrijskom višku u odnosu na ukupnu količinu nečistoća. Katjoni metala elektropozitivnijih od cinka ($E_{\text{O Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$), kao što su: bakar ($E_{\text{O Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{V}$), kadmijum ($E_{\text{O Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,44\text{V}$), kobalt ($E_{\text{O Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,288\text{V}$), nikel, ($E_{\text{O Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,24\text{V}$) i drugi, talože se u pahuljastom obliku, prema reakcijama (2.12-2.15) (Song i sar., 2019; Stanojević i sar., 2014). Cementacija se može vršiti i cinkom u obliku pločica (Stanojević i sar., 2014; Safarzadeh i sar., 2009).

Cementacija sa cinkom u prahu odvija se prema sledećim reakcijama (Stanojević i sar., 2014):



Cilj procesa cementacije je smanjiti koncentraciju nečistoća do vrlo niskih nivoa (<1 mg/l) kako bi se omogućilo stvaranje visokokvalitetnih depozita Zn i poboljšala efikasnost procesa elektrohemijskog izdvajanja cinka. Mnogobrojni faktori utiču na efikasnost procesa cementacije. Neki od njih su: količina i reaktivnost cinka u prahu koji se koristi, koncentracija prisutnih jona metala, agitacija, pH vrednost rastvora, temperatura tretiranog rastvora i dr. (Casaroli i sar., 2005).

Nakon luženja otpadne šljake sumpornom kiselinom, Song i saradnici (2019) su iz dobijenog lužnog rastvora uklonili gvožđe, a zatim izvršili cementaciju kadmijuma i bakra, dodavanjem cinka u prahu u višku u odnosu na ukupnu količinu Cd^{2+} i Cu^{2+} jona u rastvoru. U radu ovih autora istraženi su uticaji različitih faktora, kao što su: količina cinka u prahu, pH vrednost rastvora, temperatura rastvora i vreme trajanja procesa cementacije. Optimalni uslovi za uklanjanje bakra i kadmijuma u ovom istraživanju bili su sledeći: višak cinka u odnosu na ukupne nečistoće od 50%, pH vrednost rastvora u opsegu od pH=2 do pH=5, temperatura 50°C i vreme trajanja procesa 30 minuta. Pri ovim uslovima, 99% bakra i kadmijuma su uklonjeni iz lužnog rastvora.

Casaroli i saradnici (2005) su u svom istraživanju detaljno ispitali proces cementacije koristeći cink u prahu. Utvrdili su da je prečišćavanje lužnog rastvora od Cu, Pb, Cd, Co i Ni primenom procesa cementacije izvodljivo, pod uslovom da se koristi dovoljan višak cinka u prahu i da se njegovo dodavanje vrši u više "porcija". Dodavanje cinka u prahu u većem broju "porcija" smanjuje brzinu izdvajanja vodonika, čime se omogućava da cink dostigne potrebne potencijale za cementaciju ostalih metala.

U ispitivanju optimalnih uslova prečišćavanja baznog rastvora cinka, primenom procesa cementacije cinkom u prahu, u radu Orhan (2005) praćene su koncentracije Fe, Cu, Cr, Cd i Pb. Pri primeni 20% veće količine cinka u prahu u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu, na temperaturi procesa od 50°C, pri brzini mešanja od 300 o/min, a u vremenu od 3h, koncentracije praćenih elemenata iznosile su: manje od 0,01 g/l za Fe, Cu i Cr, < 0,001 g/l za Cd i oko 0,1 g/l za Pb. U cilju smanjenja koncentracije Pb na ispod 50 ppm, autor predlaže ponavljanje procesa cementacije pri istim eksperimentalnim uslovima.

Moghaddam i saradnici (2006) su istraživali optimalne uslove za prečišćavanje lužnog rastvora dobijenog amonijačnim luženjem ruda cinka, koristeći amonijum-karbonat. Optimalni parametri prečišćavanja rastvora cementacijom utvrđeni u njihovom istraživanju bili su: temperatura 35°C, vreme 45 min, dodatak cinka u prahu od 1,6 g/l rastvora i brzina mešanja 450 o/min. Primenom navedenih parametara procesa, sve nečistoće (Cd, Pb, Ni i Co) su potpuno uklonjene iz lužnog rastvora.

U elektrohemijском процесу izdvajanja cinka iz lužnog rastvora, prisustvo kobalta u elektrolitu može dovesti do intenzivnog, ponovnog rastvaranja cinka, što rezultira oštećenjem oksidnog sloja aluminijumske katode i oštećenja deponovanog cinka. Ovo može uzrokovati pojavu crnih tačaka, pora i konusnih rupa na unutrašnjoj strani depozita u kontaktu sa elektrodom. Nikl i cink u elektrolitu mogu formirati aktivne parove mikroelektroda, koje se šire po celoj površini katodnog cinka, uzrokujući njegovo rastvaranje. Čak i male koncentracije Co i Ni, mogu izazvati ponovno rastvaranje deponovanog cinka (Boyanov i sar., 2004). Neke studije su pokazale da prisustvo i veoma malih količina kadmijuma i arsena u lužnom rastvoru, mogu značajno smanjiti efikasnost procesa (Yu i sar., 2010; Zeydabadi i sar., 1997).

Da bi se efikasno izvršila cementacija Co i Ni koristeći cink u prahu, često se dodaju aktivatori. Cementacija uz dodatak aktivatora se naziva aktivirana cementacija i izvodi se na povišenoj temperaturi. Kao aktivatori koriste se antimon i njegova jedinjenja, jedinjenja arsena, legure Zn–Al, Zn–Ca, Zn–Sb–grafit, Cd–Cu–Sb itd. Iako se različite vrste aktivirane cementacije primenjuju u praksi, svaka ima svoje specifične karakteristike i nije uvek primenljiva na sve procese proizvodnje cinka (Boyanov i sar., 2004).

Kako bi se hidrometalurškim metodama u procesu elektrohemijскоg izdvajanja cinka iz EAF prašine on uspešno izdvojio, koncentracije halida (jona Cl^- i F^-) moraju biti kontrolisane i manje od 100 ppm. U industrijskoj praksi, visoke koncentracije fluorida predstavljaju ozbiljan problem za pojedine procese, ozbiljniji nego prisustvo drugih nečistoća, poput bakra, nikla i kobalta. Visoke koncentracije hlorida mogu prouzrokovati koroziju anoda u toku oksidacije. Da bi se sprečilo značajno smanjenje efikasnosti procesa i negativan uticaj na proces pasivizacije Pb–Ag anode, preporučuje se održavanje nivoa fluorida ispod 50 mg/l (Nicol i sar., 2017a; Nicol i sar., 2017b; Rudnik, 2019a; Antuñano i sar., 2016; Antuñano i sar., 2013; Menad i sar., 2003). Na proces pasivizacije Pb–Ag anode ne bi uticala koncentracija $\text{F}^- < 42$ mg/l i $\text{Cl}^- < 13$ mg/l (Liu i sar., 2011). Antuñano i saradnici (2016) su na osnovu svojih ispitivanja zaključili, da se deo fluora sadržanog u EAF prašini može ukloniti na temperaturi od 60°C, pH vrednosti od 2, koristeći sumpornu kiselinu, uz dodatak 240 g/l dvostruko luženog Velc-oksida i 70 g/l aluminijum-sulfata. Za selektivno taloženje F^- iz rastvora, optimalni uslovi su bili: pH 4,6 (koristeći rastvor NaOH, NH_3 ili drugi izvor alkalnosti kao sredstvo za taloženje) i temperatura od 60°C. Ovaj postupak je omogućio uklanjanje oko 92% fluorida iz rastvora.

Sastav rastvora može uticati na vrednosti potencijala pri kojima se odvija polureakcija, a konkurentne reakcije, kao što su precipitacija i formiranje kompleksa, mogu uzrokovati nepotpuno uklanjanje nečistoća tokom procesa cementacije. Dodatna prednost upotrebe cinka u prahu za cementaciju, zbog njegovog visokog redukcionog potencijala je ta, što sva količina cinka koja se dodaje u rastvor može biti ponovo izdvojena procesom elektrohemijскоg izdvajanja cinka (Casaroli i sar., 2005).

2.3.2.3. Proces elektrohemijškog izdvajanja cinka iz rastvora

Većina dostupnih istraživanja fokusira se na luženje cinka kao glavne komponente otpadnog materijala koji sadrži cink, dok je konkretno izdvajanje metala iz dobijenih lužnih rastvora manje istraženo (Rudnik, 2019b).

Proces elektrohemijškog izdvajanja (*engl. Electrowinning - EW*) cinka jedan je od najstarijih industrijskih procesa i predstavlja ključni korak u hidrometalurškom tretmanu, kako iz primarnih, tako i iz sekundarnih izvora cinka. Ovom tehnikom se vrši oko 80% svetske proizvodnje cinka. Najčešće se elektrohemijško izdvajanje cinka vrši iz rastvora cink-sulfata (Zhang i sar., 2024; Shen i sar., 2023; He i sar., 2020; Xu i sar., 2020a; Wu i sar., 2014; Herrero i sar., 2011; Huang i sar., 2010; Guillaume i sar., 2008; Murešan i sar., 1996a). Proces je omogućen velikim nadpotencijalom stvaranja vodonika na sloju cinka koji prekriva katodu izrađenu od aluminijuma. Da bi se postigao ovaj nadpotencijal, temperatura elektrolita treba da bude mala, a elektrolit mora biti skoro potpuno čist. Ključni parametri za uspešan proces EW uključuju koncentraciju metala, koncentraciju kiseline, gustinu struje, temperaturu, elektrodni potencijal i predtretman elektroda. Sastav elektrolita u procesu elektrohemijškog izdvajanja je najčešće sledeći: 50–90 g/l Zn^{2+} i 120–200 g/l H_2SO_4 . Proces se odvija pri velikim gustinama struje, u opsegu od 400–700 A/m² (He i sar., 2020; Tsakiridis i sar., 2010).

Kao katoda, najčešće se koristi aluminijum, jer ne formira legure sa cinkom, ali se može koristiti i bakar (Deen i sar., 2020; Dušek i sar., 2020; Xu i sar., 2020a; Karbasi i sar., 2019; Yu i sar., 2010; Murešan i sar., 1996a). U toku EW procesa, materijal od koga je izrađena anoda treba da bude upotrebljiv u jako kiselom okruženju, pri jakim oksidacionim uslovima i velikoj gustini struje. Takođe, anoda mora da ima visoku provodljivost, dobru otpornost na koroziju, da je dugotrajna (He i sar., 2020; Xu i sar., 2020b; Karbasi i sar., 2019; Zhan i sar., 2012; Xu i sar., 2012; Huang i sar., 2010). Iz tih razloga, pronalaženje pogodnog materijala koji se može prilagoditi tako zahtevnoj radnoj sredini je vrlo izazovno. Trenutno se najpogodnijim materijalom za izradu anoda smatra legura Pb-Ag u kojoj se sadržaj Ag kreće u rasponu od 0,5% do 1,0% (Wang i sar., 2020b; Xu i sar., 2020a; Xu i sar., 2020b; Nicol i sar., 2017b; Zhan i sar., 2012; Huang i sar., 2010; Wu i sar., 2014). Ova legura u toku EW procesa na površini formira sloj PbO_2 koji ima značajnu ulogu u zaštiti anode od delovanja agresivne sredine. Međutim, zaštitni PbO_2 film formiran u toku EW procesa, često pokazuje lošu adheziju i može doći do njegovog odvajanja od anode, da padne u elektrolit i na taj način poveća otpornost rastvora i smanji kvalitet katodnog depozita cinka (He i sar., 2020). Anode mogu biti izrađene i od čistog olova (De Souza i sar., 2004; Murešan i sar., 1996a), legure Pt-Ag, legure Co-Pb (Karbasi i sar., 2019), ili od čiste platine (Dušek i sar., 2020; Antuñano i sar., 2013), polianilina (Zhan i sar., 2012; Huang i sar., 2010), čelika (Xing i sar., 2018) i dr. Redosled anoda i katoda u ćeliji za elektrohemijško izdvajanje mora biti naizmeničan, ali takav da se na početku i na kraju ćelije nalaze anode. Cirkulacija elektrolita vrši se pomoću pumpe, a struja je jednosmerna. Temperatura elektrolita održava se konstantnom izmenjivačem toplote.

Organski aditivi se široko koriste u procesu elektrohemijškog izdvajanja cinka. Većina aditiva deluje kao inhibitor vodonika ili modifikator rasta kristala i može smanjiti stvaranje neželjenih nečistoća ili ograničiti njihovo delovanje. Kao aditivi se mogu koristiti: želatin (Saba i sar., 2000; Xing i sar., 2018; Wu i sar., 2014; Huang i sar., 2010), polivinilpirolidon (PVP) (Xing i sar., 2018), etilendiamintetraacetatna kiselina (EDTA) (Xing i sar., 2018), aluminijum-sulfat (Wu i sar., 2014; Murešan i sar., 1996a), tiourea (Saba i sar., 2000; Xu i sar., 2020a), anjonski surfaktanti (SDS ili SDBS) (Xu i sar., 2020a), katjonski surfaktanti (CTABr ili CTACl) (Xu i sar., 2020a), borna kiselina

(Wu i sar., 2014), tutkalo (Wu i sar., 2014; Murešan i sar., 1996a), limunska kiselina (Wu i sar., 2014) i dr.

Osnovni nedostatak koji se javlja tokom procesa elektrohemijskog izdvajanja cinka, posebno kada je sirovina otpadni proizvod, jeste negativan uticaj metalnih nečistoća. Ove nečistoće mogu smanjiti efikasnost procesa i smanjiti čistoću deponovanog cinka (Tsakiridis i sar., 2010). Prisustvo hlora u sirovini, a samim tim i u lužnom rastvoru, može izazvati koroziju anoda tokom procesa elektrohemijskog taloženja cinka. Do sličnih problema može doći ukoliko su u elektrolitu prisutni fluoridi (Shen i sar., 2023; Rudnik, 2019a; Antuñano i sar., 2016; Wu i sar., 2014; Antuñano i sar., 2013; Liu i sar., 2011).

Nakon dobijanja elektrolita, mogu se optimizovati različiti ključni parametri procesa EW, čime se povećava kvalitet i čistoća deponovanog cinka. Proizvodnja metalnog cinka u procesu EW odvija se po reakcijama (2.16) i (2.17). Cink-sulfat prisutan u rastvoru razlaže se primenom električne struje. Tokom ove razgradnje, metalni cink se taloži na katodi, dok sulfatni joni reaguju sa vodonikom koji se oslobađa tokom razgradnje vode, stvarajući rastvor sumporne kiseline. Istovremeno, na anodi se proizvodi kiseonik (Xing i sar., 2018; Antuñano i sar., 2013).



Stepen iskorišćenja struje izračunava se na sledeći način:

$$\eta = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{I \cdot T \cdot q} \cdot 100\% \quad (2.18)$$

gde je:

- η - stepen iskorišćenja struje (%);
- C_0 - koncentracija cinka u rastvoru pre procesa EW (g/l);
- C - koncentracija cinka u rastvoru posle procesa EW (g/l);
- V - zapremina rastvora elektrolita (l);
- I - jačina struje (A);
- T - vreme procesa EW (h);
- q - elektrohemijski ekvivalent cinka (1,22 g/Ah) (Xing i sar., 2018).

Potrošnja energije se izračunava po sledećoj formuli:

$$W = U \cdot 1000 / (q \cdot \eta) \quad (2.19)$$

gde je:

- W - potrošnja energije (kWh/t);
- U - napon u ćeliji (V);
- η - stepen iskorišćenja struje (%);
- q - elektrohemijski ekvivalent cinka (1,22 g/Ah) (Xing i sar., 2018).

[Rudnik \(2019a\)](#) je u svojim istraživanjima potvrdila da prisustvo hloridnih jona u elektrolitu utiče na izgled katodnog cinka. Pri niskoj koncentraciji hloridnih jona, naslage su bile poroznije, pri većoj gustini struje. S druge strane, pri visokoj koncentraciji hlorida u elektrolitu, naslage su imale hrapavu površinu, ali su bile kompaktne.

Za proces EW cinka iz rastvora cink-sulfata dobijenog luženjem EAF prašine, korišćene su aluminijumska katoda i olovna anoda u istraživanju [Tsakiridisa i saradnika \(2010\)](#). Koncentracija kiseline u elektrolitu bila je podešena na 180 g/l H_2SO_4 , koncentracija Zn^{2+} je iznosila 80,37 g/l, gustina struje održavana je konstantnom na 500 A/m², temperatura je iznosila 38°C, a vreme trajanja procesa bilo je 4 sata. Pri ovim uslovima, dobijeni su ravni, svetli i glatki depoziti cinka, dok je stepen iskorišćenja struje iznosio 92%.

U radu [Antuñano i saradnika \(2013\)](#), lužni rastvor sa sadržajem cinka od oko 49 g/l i sadržajem nečistoća manjim od 375 mg/l, dobijen je dvostrukim luženjem Velc-oksida rastvorom sumporne kiseline. Proučavani su parametri procesa elektrohemijskog izdvajanja cinka, uključujući napon, vreme trajanja procesa i izbor materijala od koga je izrađena anoda. Napon koji je utvrđen kao optimalan iznosio je 4,5 V, dok je gustina struje ćelije održavana konstantnom na 370 A/m². Čistoća deponovanog cinka bila je vrlo visoka, iznad 99,5% bez obzira na to da li su korišćene platinske ili olovne anode. Prednost primene platinskih anoda bila je u većoj količini nastalog depozita cinka. Utvrđeno je, da je 15-20% cinka prisutnog u dvostruko luženom Velc-oksidu, deponovano kao metalni cink.

Aluminijum-sulfat, tutkalo i alkoholni ekstrakt divljeg kestena su korišćeni kao aditivi u sulfatnom elektrolitu, u procesu elektrohemijskog izdvajanja cinka u radu [Mureşan i saradnika \(1996a\)](#). Ovi aditivi su primenjivani pojedinačno ili u smeši. Rezultati istraživanja su pokazali da testirani aditivi imaju povoljno dejstvo na kvalitet depozita cinka, povećavajući katodnu polarizaciju. Aluminijum-sulfat utiče na redukciju cinkovih jona, povećavajući nukleacioni potencijal i brzinu taloženja cinka na katodi. Kada je u istraživanjima ovih autora korišćena smeša sva tri aditiva, dobijeni depoziti cinka su bili glatki i blago svetli, što je ukazalo na povoljno dejstvo ove smeše aditiva na proces elektrohemijskog izdvajanja cinka.

U studiji [Lin i saradnika \(2020\)](#), ispitivano je delovanje taninske kiseline i želatina kao aditiva u procesu elektrohemijskog izdvajanja cinka. Rezultati su pokazali da dodavanje 10 mg/l želatina, pozitivno utiče na proces elektrohemijskog izdvajanja cinka, povećavajući stepen iskorišćenja struje sa 89,55% na 91,8%. Međutim, kada je koncentracija želatina u elektrolitu povećana na 50 mg/l, stepen iskorišćenja struje opao je na 77,47%. S druge strane, kada je u istraživanjima koncentracija taninske kiseline u elektrolitu povećana sa 10 mg/l na 400 mg/l, stepen iskorišćenja struje se smanjio sa 85,73% na 72,09%.

Za eksperimentalna ispitivanja EW procesa, [Neira i saradnici \(1992\)](#) su u lužni rastvor, nakon njegovog prečišćavanja procesom solventne ekstrakcije dodali sumpornu kiselinu, kako bi koncentracija H_2SO_4 bila 150 g/l, dok je koncentracija cinka iznosila oko 50 g/l. Ovi autori su za istraživanja koristili katode od aluminijuma i Pb-Ag anode, a rastojanje između elektroda bilo je 2,5 cm. Proces je izveden pri gustini struje od 50 mA/cm², u ćeliji sa stalnom temperaturom od 35°C. U ovom istraživanju, cilj je bio ispitati uticaj zaostale organske faze u rastvoru na proces EW. Rezultati su pokazali, da organski ekstragens prisutan u osiromašenom elektrolitu ima štetan uticaj na EW proces, što se odrazilo na smanjenje stepena iskorišćenja struje sa 93,4% na 82,8%. Takođe, primećene su promene u morfologiji i orijentaciji depozita cinka.

Eksperimentalna ispitivanja elektrohemijskog izdvajanja ultra finog praha cinka u prisustvu Sn, Pb i Al, sprovedena su iz rastvora dobijenog luženjem EAF prašine sa NaOH, od strane [Li i saradnika \(2012\)](#). Optimalni uslovi utvrđeni tokom njihovih ispitivanja uključivali su gustinu struje od 800-1000 A/m² i temperaturu između 30-40°C. Autori u ovom radu zaključuju, da se uklonjene nečistoće metala iz lužnog rastvora (Pb, Al i Sn) mogu smatrati potencijalno korisnim materijalima u procesu elektrohemijskog izdvajanja ultra finog praha cinka. Oni pokazuju da dodaci poput Pb i Al utiču na smanjenje veličine zrna, dok Sn kao dodatak utiče na čistoću zrna.

[Youcai i saradnici \(2000\)](#) su u svojim istraživanjima potvrdili da se cink može elektrohemijski deponovati direktno iz alkalnog rastvora dobijenog luženjem EAF prašine, koristeći elektrode od nerđajućeg čelika. Potrošnja električne energije za proizvodnju 1 kg metalnog cinka iz alkalnog lužnog rastvora iznosi između 2,4 i 2,7 kWh, dok iz kiselog rastvora iznosi 3,3–3,4 kWh. Iz ovih podataka se vidi da je moguće uštedeti oko 20% električne energije, onda kada se proces EW vrši iz alkalnog medijuma. Dobijen metalni cink, deponovan na katodi bio je sive boje, sa blagim metalnim sjajem i čistoće 99,95%.

Uporedni, literaturni prikaz parametara procesa elektrohemijskog izdvajanja cinka iz rastvora, dat je u *Tabeli 2.3*.

Tabela 2.3. Parametri procesa elektrohemijskog izdvajanja cinka

Reagens korišćen za luženje	Početna konc. cinka u lužnom rastvoru (g/l)	Konc. H ₂ SO ₄ / NaOH u elektrolitu (g/l)	Vrsta elektroda	Gustina struje (A/m ²)	Temp. (°C)	Vreme (h)	Stepen iskorišćenja struje (%)	Čistoća katodnog cinka (%)	Ref.
H ₂ SO ₄	50,00	75,00	K: Al A: Pb-Ag-Ca-Sr	500	40	8	89,55-91,80	-	Lin i sar., 2020
H ₂ SO ₄	20-25	-	-	4	-	-	41,0	-	Rudnik, 2020
H ₂ SO ₄	-	-	K: Al A: Pb	1–5	25	-	92,00	99,50	Rudnik, 2019b
H ₂ SO ₄	65,00	-	K: Al A: Pb-Ag	5	-	-	91,00	-	Rácz i sar., 2013
H ₂ SO ₄	65,00	150,00	A: polanilin	500	40	-	97,38	-	Huang i sar., 2010
H ₂ SO ₄	80,37	180,00	K: Al A: Pb	500	38	4	92,00	-	Tsakiridis i sar., 2010
H ₂ SO ₄	50,00	150,00	K: Al A: Pb-Ag	500	35	-	82-93	-	Neira i sar., 1992
NaOH	38,30	-	Nerđajući čelik	200	-	-	92,70	99,80	Xing i sar., 2018
NaOH	-	-	K: Mg A: Nerđajući čelik	800-1000	30-40	-	-	-	Li i sar., 2012

2.3.3. Hibridni postupak

Hibridni postupak tretmana EAF prašine predstavlja kombinaciju pirometalurških i hidrometalurških postupaka u cilju povećanja efikasnosti izdvajanja metala. Implementiranje EAF prašine u druge materijale, takođe se smatra hibridnim postupkom njenog tretmana, jer kombinuje različite tehnologije u cilju efikasnog tretmana ove vrste otpada. Prilikom implementiranja EAF prašine u neki drugi materijal, smatra se da se vrši njena efikasna reciklaža, stabilizacija i stvaranje novih korisnih proizvoda. Na ovaj način se EAF prašina koristi kao sirovina, a takođe se vrši izolovanje opasnih elemenata koji se u njoj nalaze i sprečava njihovo štetno delovanje na životnu sredinu (Chen i sar., 2024; Maschio i sar., 2024; Chen i sar., 2022; Nair i sar., 2022; Nikolić, 2022; Al-Harabsheh i sar., 2021a; Siame i sar., 2019; Cholake i sar., 2018; Nazari i sar., 2018; Stathopoulos i sar., 2013; Vieira i sar., 2013).

Siame i saradnici (2019) ispitali su kombinovani, odnosno hibridni postupak tretmana EAF prašine. U prvom stepenu, EAF prašina je tretirana hidrometalurški, upotrebom rastvora NaOH kao reagensa za luženje, pri sledećim uslovima: koncentracija NaOH 8M, temperatura 80°C, brzina mešanja 800 o/min, vreme luženja 110 min, odnos tečno:čvrsto 10 ml/g. Nakon završenog procesa luženja i odvajanja faza filtriranjem, čvrsti ostatak je sušen u sušnici na 50°C, tokom 30 minuta, a zatim pomešan sa 35,27% mlevenog uglja i tretiran pirometalurški, na temperaturi prženja od 1200°C, u vremenu od 36 h. Hibridnim procesom prerade EAF prašine u njihovim istraživanjima, gvožđe izdvojeno iz prašine je reciklirano i korišćeno u novoj šarži za elektrolučnu peć, a gubici nastali tokom samog procesa, kao i količina otpada koji je nastajao, bili su smanjeni.

Chen i saradnici (2022) su takođe istraživali hibridni postupak tretmana EAF prašine u svom radu. Oni su pokazali efikasno i selektivno izdvajanje cinka i gvožđa iz EAF prašine prethodno pomešane sa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Mešanje je izvršeno u masenom odnosu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{EAF}=1,5$. Homogenizovan materijal je pržen u mufolnoj peći, 3h na temperaturi od 675°C. Nakon prženja, materijal je lužen vodom pri šemu je postignuto izdvajanje cinka od 98,79% i gvožđa od 0,11%. Takođe, ovi autori nalaze, da je većina jona (Ca, Mg i Mn) prešla u lužni rastvor, obzirom da su se u toku prženja transformisali u odgovarajuće sulfate. Primenom ovog postupka, dobijen je čvrsti ostatak sa 63,9% Fe, koji se može direktno primeniti kao sirovina u industriji gvožđa.

U sledećem radu Chen i saradnika (2024), predložena je nova metoda za izdvajanje cinka i gvožđa iz EAF prašine. EAF prašina pomešana je sa gvožđe-sulfidom (FeS) u odnosu 1:3, a zatim pržena 3h, na temperaturi od 650°C. Dobijeni prženac dalje je lužen 1M H_2SO_4 , pri odnosu tečno:čvrsto 25 ml/g, u vremenu od 30 min, uz konstantno mešanje. Pri ovim uslovima, postignut stepen izluženja cinka iznosio je 95,33%, a gvožđa 0,17%.

I u radu Chairaksa-Fujimoto i saradnika (2016) predložen je novi, efikasniji tretman za prevođenje ZnFe_2O_4 u lužljiv oblik cinka, koji se zasniva na predtretmanu EAF prašine uz dodatak CaO. Predtretman se odvija na temperaturi od 900-1100°C, u vremenu od 3 sata. Ovaj tretman ne samo da omogućava efikasno uklanjanje cinka, već i uklanjanje hlorida, fluorida i teških metala tokom prženja, bez značajnih gubitaka cinka i gvožđa isparavanjem. Dobijeni zadovoljavajući rezultati ovog pristupa rezultat su konverzije ZnFe_2O_4 u ZnO , što rešava problem nerastvornog ZnFe_2O_4 u hidrometalurškom procesu tretmana. Nakon predtretmana sa CaO, EAF prašina je lužena sa 2,0 M rastvorom NaOH, na temperaturi od 70°C, pri odnosu čvrsto-tečno od 1:300 i vremenu luženja od 2 sata. Ovim postupkom je izluženo 100% cinka, dok je čvrsti ostatak nastao nakon luženja sadržao $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ i $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$.

Miki i saradnici (2016) ispitali su selektivno luženje Zn u odnosu na Fe i Ca, u EAF prašini prethodno tretiranoj sa CaO i rastvorom NH_4Cl . Oni su ispitali uticaj temperature, vremena luženja i koncentracije rastvora NH_4Cl na stepen izluženja cinka. Rezultati su pokazali, da se najveći deo cinka izluži nakon 2 sata, na 70°C , sa 2,0 M rastvorom NH_4Cl , a da se Ca izluži samo oko 20%. Međutim, autori u svojim istraživanjima nalaze da se gvožđe nije rastvorilo i da je ostalo prisutno u obliku $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ u čvrstom ostatku.

Zbog male veličine čestica, EAF prašina se može implementirati u građevinske materijale, kao što su: cement (Yubonmhat i sar., 2024; Ledesma i sar., 2018; Šturm i sar., 2009), beton (Fares i sar., 2021; Lozano-Lunar i sar., 2019), asfalt (Alsheyab i sar., 2017; Loaiza i sar., 2017), keramika (Saeta i sar., 2021; Silva i sar., 2019; Nazari i sar., 2018; Khattab i sar., 2017; Stathopoulos i sar., 2013; Vieira i sar., 2013) i dr. Kada se vrši uključivanje EAF prašine u druge materijale, na proces prerade i kvalitet krajnjih proizvoda mogu različito uticati elementi poput olova i kadmijuma, kao i jedinjenja cinka i hlora. Prisustvo oksida metala može postaći hemijske reakcije prilikom kombinovanja EAF prašine sa glinom. Međutim, prisustvo olova i kadmijuma deluje nepovoljno na procese implementiranja EAF prašine u keramičke materijale, a zbog mogućnosti isparavanja ovih metala ili njihovih jedinjenja na visokim temperaturama, pri čemu dolazi do emisije gasova u koncentracijama koje prevazilaze zakonski dozvoljene granice (De Buzin i sar., 2017).

Pri implementiranju EAF prašine u cement, prisustvo ZnO produžava vreme vezivanja cementa, dok sama prašina smanjuje njegovu poroznost (Nair i sar., 2022; De Buzin i sar., 2017). S druge strane, prisustvo hlorida u cementu nije poželjno, jer izaziva koroziju čeličnih armatura. Iz svih navedenih razloga, neophodna je stalna kontrola procesa implementiranja EAF prašine u druge materijale, kao i redovno praćenje kvaliteta dobijenih proizvoda (De Buzin i sar., 2017).

Ledesma i saradnici (2018) smatraju da se kombinacijom maltera na bazi cementa i EAF prašine mogu dobiti odgovarajuća mehanička svojstva proizvoda i da se može postići imobilizacija potencionalno zagađujućih elemenata iz EAF prašine. Međutim, rezultati testa lužljivosti usitnjenog proizvoda u njihovim istraživanjima pokazali su da se Se, Mo i Cd nalaze u lužnom rastvoru, ali u manjim koncentracijama nego pri istom testiranju originalnog uzorka EAF prašine. Takođe, ni jedan od usitnjenih proizvoda nije mogao da se klasifikuje kao neopasan otpad, a usled prisustva visokih koncentracija olova u lužnom rastvoru. Autori su zaključili, da primenjeni uslovi procesa nisu bili povoljni za imobilizaciju ovog metala i da je pH vrednost jedan od ključnih faktora čiji se uticaj mora detaljnije ispitati.

Šturm i saradnici (2009) su sprovedli istraživanja kako bi procenili upotrebu EAF prašine kao aditiva za cement, kao i primenu dobijenog materijala u građevinarstvu i kao balansne mase u mašinama za pranje veša. Rezultati ispitivanja su pokazali da se EAF prašina može dodati u cement u maksimalnom masenom odnosu od 1,5%, kako bi dobijeni proizvod imao zadovoljavajuća mehanička i fizička svojstva. Autori su zaključili, da se ovaj proizvod može koristiti u građevinarstvu za sve namene, da je pogodan za primenu u spoljašnjem okruženju i da se može primeniti kao balansna masa u mašinama za pranje veša, i da se nakon upotrebe mogu odložiti na deponije.

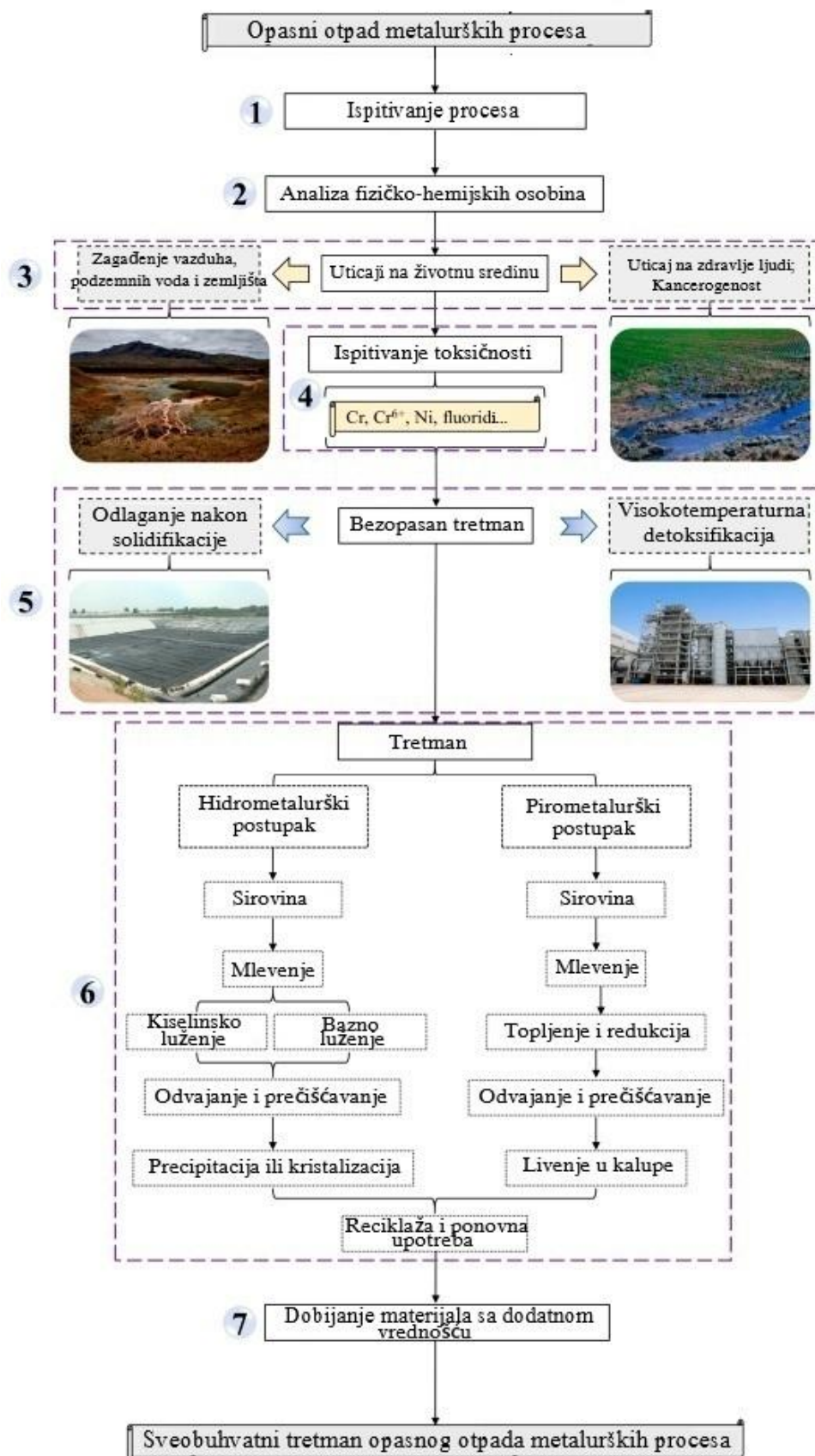
Loaiza i saradnici (2017) u svom radu navode, da je EAF prašina veoma složen, opasan otpad keramičkog tipa, koji generiše metalurška industrija širom sveta. Osnovne komponente istraživane EAF prašine bili su oksidi Fe_2O_3 (21,5%) i ZnO (50,4%). U eksperimentima je korišćena EAF prašina (do 50% mas.) kao dodatak asfaltu. Mešanje ovih dveju komponenti sprovedeno je u mehaničkoj

mešalici, u vremenu od jednog sata, na 155°C, sa 200 o/min, kako bi došlo do dobre impregnacije asfalta sa česticama prašine. Autori svojim istraživanjima potvrđuju, da ova dva veoma složena, multikompozitna materijala interaguju, i da analizirane mešavine ovih materijala, dovode do stabilizacije toksičnosti EAF prašine sa asfaltom, čime se omogućava široka upotreba dobijenog kompleksnog materijala u infrastrukturi.

[Saeta i saradnici \(2021\)](#) ispitivali su mogućnost primene hidrometalurškog postupka za tretman EAF prašine, nakon čega su ispitali mogućnost daljeg implementiranja dobijenog čvrstog ostatka u keramiku. Za proces luženja, na ambijentalnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, koristili su 1,0 M rastvor sumporne kiseline, pri odnosu čvrste i tečne faze od 1:20, uz konstantno mešanje, u toku 36 sati. Pri ovim parametrima procesa postignuto je potpuno izluženje cinka. Dobijeni čvrsti ostatak pomešan je sa glinom. Nakon detaljne analize dobijenog proizvoda, ovi autori su zaključili da sa masenim udelom EAF prašine do 40% nastaje keramički proizvod koji se može koristiti kao cigla, jer su karakteristike dobijenog proizvoda bile u skladu sa evropskim propisima.

[Lanzerstorfer \(2018\)](#) je mišljenja, da se primenom hibridnih postupaka, u smislu implementiranja EAF prašine u neki drugi materijal, Zn sadržan u EAF prašini “razbacuje” u životnoj sredini i da se na taj način gubi vredan materijal koji bi se mogao drugim procesima reciklirati. Autor takođe smatra, da su primena pirometalurškog ili hidrometalurškog tretmana EAF prašine, izdvajanje korisnih komponenti, cinka i gvožđa, i njihova ponovna upotreba u industriji, ekološki prihvatljiviji postupci.

[Wang i saradnici \(2024\)](#) navode da se upravljanje otpadom poreklom iz metalurških procesa može sprovesti kroz više faza. Oni kažu da je u prvoj fazi neophodno identifikovati mesto nastanka otpada i proceniti njegove osobine. Zatim slede analiza fizičko-hemijskih karakteristika otpada i procena uticaja na životnu sredinu. U sledećem koraku se vrši procena toksičnosti radi identifikacije i karakterizacije štetnih elemenata, nakon čega se primenjuju metode za njihovo uklanjanje. U sledećoj fazi se vredni metali mogu izdvojiti hidrometalurškim ili pirometalurškim postupcima. Autori navode da ovaj otpad može biti i sirovina za izradu materijala sa dodatnom vrednošću, poput građevinskih i vatrostalnih materijala, čime se ostvaruje celovita upotreba otpada. Sama studija [Wanga i saradnika \(2024\)](#) daje sistemski pristup postizanju bezbednog odlaganja i održivog korišćenja opasnog metalurškog otpada, pri čemu su faze upravljanja ovim otpadom prikazane na *Slici 2.8*.



Slika 2.8. Faze upravljanja opasnim otpadom metalurgije (adaptirano iz Wang i saradnici, 2024)

2.4. Kinetika i mehanizam procesa luženja EAF prašine

U cilju određivanja kinetike i mehanizma ma kog procesa, potrebno je da se pored ocene mogućnosti odvijanja samog procesa, koje definiše termodinamika, odrede brzina i mehanizam njegovog odvijanja. Ova pitanja definiše hemijska kinetika, koja proučava brzinu hemijske reakcije, kao i zavisnost brzine reakcije od mnogobrojnih parametara. Naime, vreme je veoma važan faktor za svaku reakciju i bez kinetičke analize ne bi bilo moguće razumevanje ma koje pojave, pa i procesa luženja, u ovom radu, procesa izluženja cinka iz EAF prašine.

Razumevanje kinetike i mehanizma procesa luženja EAF prašine i izluženja cinka iz nje, važno je ne samo sa teoretskog, već i sa praktičnog, inženjerskog aspekta, a u cilju optimizacije, kontrole i vođenja profitabilnih, ekonomski i ekološki isplativih procesa. Generalno, kinetička istraživanja su kompleksna, jer pretpostavljaju veliki broj eksperimenata, obradu i analizu dobijenih rezultata različitim matematičkim modelima, ali najčešće uz postojanje određenih ograničenja i pretpostavki.

Proces luženja EAF prašine sumpornom kiselinom može se smatrati heterogenom reakcijom, koja se odvija na granici faza čvrsto-tečno. Jedna od osnovnih karakteristika heterogenih reakcija je postojanje površine deobe između ovih faza. Brzina odvijanja heterogenih reakcija, pa i procesa izluženja cinka iz EAF prašine, zavisi od velikog broja različitih faktora, i to: od osobina površine deobe faza, strukture, veličine i geometrijskog oblika čestica, prisustva primesa, uslova kontakta između faza, procesa adsorpcije i mnogih drugih ([Rajčić Vujasinović i sar., 2017](#); [Antić i sar., 1983](#)).

U toku odvijanja heterogenih reakcija mogu se identifikovati i pratiti sledeći stadijumi reakcija:

- difuzija jednog ili više reaktanata ka površini deobe faza;
- adsorpcija jednog ili više reaktanata na površini;
- reakcija jednog ili više reaktanata na površini;
- desorpcija jednog ili više produkata sa površine i
- difuzija jednog ili više produkata sa reakcione površine.

Svaki od ovih stadijuma ponaosob može da kontroliše brzinu heterogene reakcije. Uticaj prvog i zadnjeg stadijuma na brzinu reakcije može se značajno smanjiti intenzivnim mešanjem. Kako bi se smanjio uticaj drugog stadijuma, neophodno je da se poveća reakciona površina, ili pak, da se poveća koncentracija reaktanata. Uticaj trećeg stadijuma može se smanjiti povećanjem temperature odvijanja reakcije. Definisanje stadijuma heterogenih reakcija koji određuje/kontroliše brzinu reakcije je relativno složeno i zahteva detaljnu i kompleksnu analizu. Energija aktivacije pruža dobre i korisne podatke za identifikaciju stadijuma reakcije koji kontroliše brzinu reakcije ([Wang i sar., 2025](#); [Gamutan i sar., 2024](#); [Zoraga i sar., 2020](#); [Havlík i sar., 2018](#)).

Za određivanje mehanizma odvijanja procesa luženja i limitirajućeg stadijuma, postoji značajan broj kinetičkih jednačina/modela na osnovu kojih se mogu definisati osnovne karakteristike ispitivanog procesa. Neke od kinetičkih jednačina koje mogu opisati proces luženja, odnosno, koje se koriste za obradu eksperimentalnih podataka ovih procesa, prikazane su u *Tabeli 2.4*.

Tabela 2.4. Kinetičke jednačine za proces luženja (Gamutan i sar., 2024; Wan i sar., 2024; Guo i sar., 2023; Wang i sar., 2023; Zheng i sar., 2022; Prasetyo i sar., 2020; Rajčić Vujasinović i sar., 2017; Jarupisiththorn i sar., 2002)

Jednačina	Proces koji određuje brzinu reakcije
$x^2 = k \cdot t$	Jednodimenzionalna difuzija; Dvodimenzionalna difuzija
$(1-x) \cdot \ln(1-x) + x = k \cdot t$	Cilindrična simetrija
$(1-(1-x)^{1/3})^2 = k \cdot t$	Trodimenzionalna difuzija; Sferna simetrija; Janderova jednačina
$(1-2/3 \cdot x) - (1-x)^{2/3} = k \cdot t$	Trodimenzionalna difuzija; Sferna simetrija; Ginstling-Braunštajnova jednačina
$-\ln(1-x) = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze; jedan centar za jednu česticu; Jednačina Avrami
$(-\ln(1-x))^{1/2} = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze; Jednačina Avrami I
$(-\ln(1-x))^{1/3} = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze; Jednačina Avrami II
$1-(1-x)^{1/2} = k \cdot t$	Reakcija na granici deobe faza; Cilindrična simetrija
$1-(1-x)^{1/3} = k \cdot t$	Reakcija na granici deobe faza; Sferna simetrija

gde je: x - stepen izluženja; k - konstanta brzine luženja (min^{-1}); t - vreme luženja (min).

Brzina procesa izluženja cinka u kiseljoj sredini zavisi od više parametara, među kojima su najznačajniji: početna koncentracija kiseline, odnos čvrste i tečne faze, temperatura procesa, vreme trajanja procesa, brzina mešanja, priroda reaktanata i dr. Kako bi se odredio stadijum koji kontroliše ukupnu brzinu procesa, neophodno je uvrstiti eksperimentalne podatke u odgovarajuće kinetičke jednačine/modele. Stadijum koji u istraživanom procesu određuje brzinu reakcije, biće onaj stadijum, sa najvećom vrednošću koeficijenta korelacije (R^2). Wang i saradnici (2025) u svom radu tvrde, da kada koeficijent R^2 za primenjeni kinetički model prelazi vrednost od 0,95, tada se funkcija mehanizma (kontrolisana difuzijom ili kontrolisana hemijskom reakcijom) koja odgovara tom modelu, statistički identifikuje kao stadijum koji ograničava/definiše brzinu. Za tačnost predloženog, potrebno je izračunati i vrednost energije aktivacije (E_a) primenom Arenijusove jednačine (Wang i sar., 2025; Gamutan i sar., 2024; Wan i sar., 2024; Wang i sar., 2023; Zheng i sar., 2022; Hazaveh i sar., 2020; Prasetyo i sar., 2020; Zhu i sar., 2019):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.20)$$

Za praktičnu primenu, najčešće se koristi integralni oblik Arenijusove jednačine:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.21)$$

gde je:

- E_a - energija aktivacije ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- R - univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$);
- T - temperatura (K);
- k - konstanta brzine reakcije i
- A - predeksponencijalni faktor.

Vrednosti energije aktivacije manje od 20 kJ/mol ukazuju na stadijum difuzije kao limitirajući stadijum procesa luženja, vrednosti veće od 40 kJ/mol odgovaraju hemijskoj reakciji kao određujućem stadijumu procesa luženja, dok vrednosti energije aktivacije između ove dve brojčane vrednosti, podrazumevaju mešoviti, hibridni mehanizam procesa (Wan i sar., 2024; Zheng i sar., 2022; Faraji i sar., 2020; Lampinen i sar., 2017). Ove vrednosti energije aktivacije se koriste samo za proveru tačnosti predloženih mehanizama, ali se razlikuju od slučaja do slučaja, uz dosta izuzetaka, ali i primenu drugih brojčanih vrednosti u literaturi (Zheng i sar., 2022; Faraji i sar., 2020; Kim i sar., 2014).

Fariborz Faraji i saradnici (2020), u svom revijalnom radu posvećenom kinetici procesa luženja, kažu da kinetika ima veliki značaj u procesima luženja i da predstavlja osnovu svih inženjerskih istraživanja i industrijskih aktivnosti. Oni navode, da iako postoje mnogobrojna istraživanja u ovoj oblasti, ne postoji jasno definisano “uputstvo” za ispitivanje kinetike procesa luženja, tako da istraživači u svojim radovima koriste različite postavke i principe. Može se reći, da ne postoji jedinstvena metodologija u oblasti istraživanja kinetike luženja, tako da istraživači često rade i po procedurama koje ne dovode do tačnih i realnih rezultata i zaključaka.

Uopšteno, kinetička istraživanja su kompleksna, jer podrazumevaju višestruko prikupljanje podataka, pri čemu su procesi najčešće složeni, sa dosta neprepoznatljivih i nedefinisanih faza, a koje treba uprostiti i opisati različitim, ali odgovarajućim matematičkim modelima. Kako konvencionalne tehnike istraživanja podrazumevaju mnogo proračuna, grafičkih prikaza, ali i nemogućnost nalaženja uzroka i tačnog vremena kada dolazi do promena u mehanizmima procesa luženja, Faraji i saradnici (2020), u svom preglednom radu daju osnovne matematičke modele luženja.

Kao što je rečeno, proces izluženja cinka iz EAF prašine sumpornom kiselinom može se smatrati heterogenom reakcijom, i kao takav, pretpostavlja njegovo odvijanje kroz nekoliko stadijuma. Imajući u vidu uzastopnost stadijuma, najsporiji stadijum procesa luženja kontrolisaće ukupnu brzinu reakcije. U prvom stadijumu luženja sredstvo za luženje difunduje iz mase/zapremine, kroz tečni film, kako bi došlo do površine čestice. Ukoliko postoji određena barijera na površini čestice, u vidu čvrstog proizvoda, agens luženja će morati da difunduje i kroz ovaj čvrsti sloj. Konačno, sredstvo za luženje će reagovati na površini neizreagovalog jezgra čestice, rastvarajući ciljane komponente i formirajući produkte luženja. Istraživači u svojim radovima pretpostavljaju više načina u tumačenjima procesa luženja, sa odgovarajućim matematičkim proračunima i modelima za razumevanje kinetike procesa luženja. Po prvom, pretpostavlja se da dolazi do nastajanja proizvoda luženja kao gustog sloja čvrstog produkta, koji pokriva neizreagovalo jezgro, kroz koji prolazi tečni agens luženja (Li i saradnici, 2013). Po drugom načinu, proizvod luženja se ne lepi za neizreagovalo jezgro (ili je rastvoren), čestica se luži, postaje sve manja sa vremenom, do konačnog izluženja (Faraji i saradnici, 2018). Treći način odvijanja procesa luženja se nalazi između prethodno navedenih mogućnosti. Ovim načinom, čvrsta čestica, uz postojanje sloja čvrstog proizvoda koji je pokriva, tokom procesa luženja postaje sve manja (Safari i saradnici, 2009).

Opisane kinetičke modele [Faraji i saradnici \(2020\)](#) definišu postojanjem više modela, i to kao: model progresivne konverzije - PCM (*engl. - progressive conversion model*), model smanjenja jezgra čestice - SCM (*engl. - shrinking core model*) i model smanjenja čestica - SPM (*engl. - shrinking particle model*). Kod modela progresivne konverzije veličina čestica ostaje nepromenjena tokom procesa luženja, a poroznost čvrstih čestica omogućava tečnoj fazi prodiranje u čestice bez otpora. U odnosu na brzinu reakcije, brzina difuzije kroz pore čestica je značajno veća. Kao rezultat navedenog, može se reći da je hemijska reakcija jedini stadijum procesa luženja koji kontroliše brzinu kod PCM modela. Takođe, PCM model podrazumeva da je koncentracija reagensa za luženje veoma visoka i da ostaje nepromenjena tokom svog vremena procesa luženja.

SCM model, model smanjenja jezgra čestice, je model koji se najčešće koristi za opisivanje kinetike procesa luženja ([Chen i sar., 2024](#); [Borda i sar., 2022](#); [Zoraga i sar., 2020](#); [Hosseini i sar., 2017](#); [Kim i sar., 2014](#); [Wang i sar., 2013](#); [Gharabaghi i sar., 2013](#); [Souza i sar., 2007](#)), i to za slučajeve luženja neporoznih čestica, onda, kada se hemijska reakcija odvija na njihovoj površini. Ovaj model pretpostavlja sledeće: oblik i veličina čestica ne menjaju se tokom vremena procesa luženja, koncentracija reagensa za luženje ostaje konstantna tokom luženja, hemijska reakcija na površini neizreagovanog jezgra je prvog reda i koeficijent difuzije tečne faze kroz sloj proizvoda je konstantan. Kod SCM modela mogu se identifikovati sledeći stadijumi procesa luženja: difuzija sredstva za luženje kroz sloj tečnog filma koji okružuje česticu, difuzija sredstva za luženje kroz sloj čvrstog proizvoda i hemijska reakcija na površini neizreagovanog jezgra ([Chen i saradnici, 2024](#)). Kada je jedan od navedenih stadijuma sporiji od preostala dva, on postaje limitirajući stadijum u procesu luženja i brzina luženja postaje ista kao i brzina datog stadijuma ([Faraji i saradnici, 2020](#)).

Model smanjenja jezgra čestice, SCM, pretpostavlja dve mogućnosti, odnosno, može se primenjivati kod čestica sa konstantnom veličinom tokom luženja, ali i kod čestica čija se veličina tokom procesa luženja smanjuje. Do druge varijante SCM modela dolazi onda, kada tokom procesa luženja dolazi i do permanentnog smanjenja sloja čvrstih produkata. Sažimanje ovog spoljašnjeg pokrivnog sloja može se dešavati usled toga što su produkt/i reakcije luženja kompaktniji od reaktanata ([Faraji i sar., 2020](#); [Ju i sar., 2015](#)), usled nedovoljno jake veze između novog proizvoda luženja i neizreagovanog jezgra ([Faraji i sar., 2020](#); [Yoon i sar., 2017](#)), ali i mogućnosti reagovanja neke komponente iz tečne faze sa slojem proizvoda i dr.

Model smanjenja čestica, SPM model, opisuje procese luženja kod kojih dolazi do smanjenja dimenzija čvrstofaznih čestica, ali kada nema sloja čvrstog proizvoda koji pokriva površinu čestice. Drugim rečima, kod SPM modela, proizvod/i reakcije luženja su ili u tečnoj fazi, ili pak u obliku čvrstog proizvoda koji se ne vezuje za površinu čestice ([Faraji i saradnici, 2018](#)).

Procesi izluženja cinka i drugih komponenti iz EAF prašine, kao heterogene reakcije, odvijaju se na granici faza čvrsto-tečno. Može se pretpostaviti i da su čvrste čestice EAF prašine neporozne, prvobitno okružene fluidnim filmom koji omogućava prenos mase između čvrste čestice i fluida, a da se tokom procesa luženja, oko neizreagovanog jezgra čestica, formira sloj proizvoda ([Chen i sar., 2024](#); [Zheng i sar., 2022](#)). Kako je SCM model, model smanjenja jezgra čestice, model koji se najčešće koristi za opisivanje kinetike procesa luženja, može se očekivati da će on, ili njegovi modifikovani oblici, odgovarati eksperimentalnim podacima u disertaciji.

PCM, SCM i SPM su osnovni modeli koji se koriste za kinetičku analizu procesa luženja, ali postoje i procesi kod kojih oni nisu validni i kod kojih se ne mogu primeniti. Onda, kada se ovi osnovni, konvencionalni modeli ne uklapaju dobro sa eksperimentalnim podacima istraživanja, mogu se koristiti alternativni modeli, i to: pseudo-homogeni model, Avramijev model ([Lin i sar., 2018a](#)), empirijski model, elektrohemijski model i drugi jednostavni, uprošćeni modeli ([Faraji i saradnici, 2020](#)). Model Avramija je prvobitno korišćen za opisivanje procesa kristalizacije (inveržno, luženja) i prikazuje se jednačinom:

$$-\ln(1-x) = k_A \cdot t^n \quad (2.22)$$

U jednačini (5.3) k_A je konstanta brzine za jednačinu Avramija, eksponent “n” je konstanta, t - vreme procesa i x - zapreminski udeo materijala koji je iskristalisao / koji se izlužio. Prilagođavanjem eksperimentalnih podataka jednačini (2.22) može se odrediti Avramijeva konstanta brzine kristalizacije/luženja, k_A , i ona kasnije iskoristiti za određivanje vrednosti energije aktivacije. Vrednost eksponenta “n” u jednačini (2.22) ukazuje na kontrolni stadijum mehanizma istraživane reakcije. Kada kinetikom procesa kristalizacije/luženja upravlja difuzija kroz sloj proizvoda, vrednost eksponenta “n” manja je od 0,5. U suprotnom, kontrolni stadijum procesa kristalizacije/luženja postaje hemijska reakcija ([Faraji i sar., 2020](#); [Meng i sar., 2018](#); [Li i sar., 2013](#)).

3. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

Predmet i cilj ove doktorske disertacije, u širem smislu, predstavlja karakterizaciju, a zatim i valorizaciju, jednog od međuprodukata procesa dobijanja čelika topljenjem sekundarnih sirovina na bazi gvožđa, u elektrolučnoj peći, tj. prašine iz elektrolučne peći (EAF prašine) poreklom iz čeličane u Republici Srbiji. Iz razloga, što su u EAF prašini prisutni metali poput Zn, Pb, Cu, Ni, Cr i Cd, ona predstavlja pretnju za životnu sredinu i ljudsko zdravlje, a zbog pokretljivosti ovih toksičnih elemenata, pripada kategoriji opasnog industrijskog otpada, što je u saglasnosti sa kategorizacijom otpada i u drugim zemljama sveta.

Obzirom na visok sadržaj cinka i drugih elemenata u EAF prašini, u doktorskoj disertaciji će se ispitati mogućnost valorizacije cinka, kao i ostalih korisnih komponenti prašine primenom hidrometalurških procesa. U cilju zaštite životne sredine i ljudskog zdravlja, istražiće se i mogućnost prevođenja ovog opasnog industrijskog otpada u kategoriju neopasnog otpada.

Problemi nastali usled povećanih sadržaja teških metala, kao posledica rudarskih i metalurških aktivnosti, prisutni su na svetskom nivou. Količina EAF prašine koja nastaje u toku proizvodnje jedne tone sirovog čelika iznosi oko 10-20 kg. Neodgovarajući način odlaganja EAF prašine predstavlja ozbiljan problem, jer usled dejstva atmosferilija dolazi do procesa samoizluženja teških metala iz prašine, a time i do značajnog zagađenja životne sredine. Odgovarajućim tretmanom ove vrste opasnog otpada, istovremeno se može postići i ekološki efekat u cilju zaštite životne sredine i zdravlja ljudi, ali i ekonomski efekat valorizacijom cinka i drugih komponenti iz tretirane prašine. Obzirom na visok sadržaj cinka u EAF prašini, ona može predstavljati sekundarni izvor za dobijanje ovog metala. Primenom različitih postupaka za tretman EAF prašine, može se postići koncentrisanje i izdvajanje vrednih metala koji se u ovom otpadu nalaze, a u doktorskoj disertaciji prevashodno cinka, koji je u njemu najzastupljeniji, ali i drugih prisutnih komponenata.

Obzirom na iznete činjenice, cilj ove doktorske disertacije u užem smislu biće ispitivanje mogućnosti valorizacije cinka, kao i drugih korisnih komponenti, primenom hidrometalurških procesa, kao i prevođenje ove vrste opasnog industrijskog otpada u neopasni otpad, u cilju zaštite životne sredine. Procesima luženja EAF prašine vodom i rastvorima sumporne kiseline, izvršiće se selektivno izdvajanje komponenata od interesa, kao i dobijanje finalnog čvrstog otpada koji pripada kategoriji neopasnog, sa mogućnošću njegove dalje primene ili odlaganja.

Pri ispitivanjima hidrometalurškog tretmana, analiziraće se uticaj različitih parametara procesa luženja EAF prašine vodom (prva faza luženja) na stepen izluženja željenih komponenata (vremena trajanja procesa luženja, odnosa čvrste i tečne faze, temperature). Uticaj parametara procesa luženja EAF prašine rastvorima sumporne kiseline (uticaj vremena trajanja procesa luženja, koncentracije sumporne kiseline, odnosa čvrste i tečne faze, temperature), u drugoj fazi luženja, takođe će se istraživati u disertaciji.

Hemijski sastav svih tečnih i čvrstih međuprodukata i produkata nastalih u toku ispitivanja određivaće se sledećim hemijskim metodama: atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS), volumetrijom (V), atomskom emisionom spektrometrijom sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-AES), masenom spektrometrijom sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-MS), analizatorom ugljenika i sumpora (CSA), plamenom analizom plemenitih metala (kupelacijom) (FA), spektrofotometrijom (SF) i jon selektivnom elektrodom (ISE).

Mineraloški sastav čvrstih međuprodukata i produkata nastalih u toku istraživanja u doktorskoj disertaciji biće određivan primenom rendgenske difrakcije (XRD), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) sa energetske disperzivnom spektrometrijom (EDS), kao i na polarizacionom mikroskopu. Granulometrijska analiza, odnosno, veličina čestica određivaće se na uređaju Malvern Mastersizer 2000 (MALVERN Instruments, UK).

Procena uticaja na životnu sredinu reprezentativnog uzorka EAF prašine, kao i čvrstih ostataka nastalih nakon procesa luženja, međuprodukata i produkata procesa obe faze luženja, izvršiće se primenom testova toksičnosti (TCLP) i lužljivosti (LP).

Sva laboratorijska ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji, karakterizacija polazne sirovine, međuprodukata i produkata reakcija nastalih nakon predtretmana vodom i posle tretmana sumpornom kiselinom, pri različitim eksperimentalnim uslovima, kao sve ostale prateće analize, sprovodiće se u laboratorijama Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

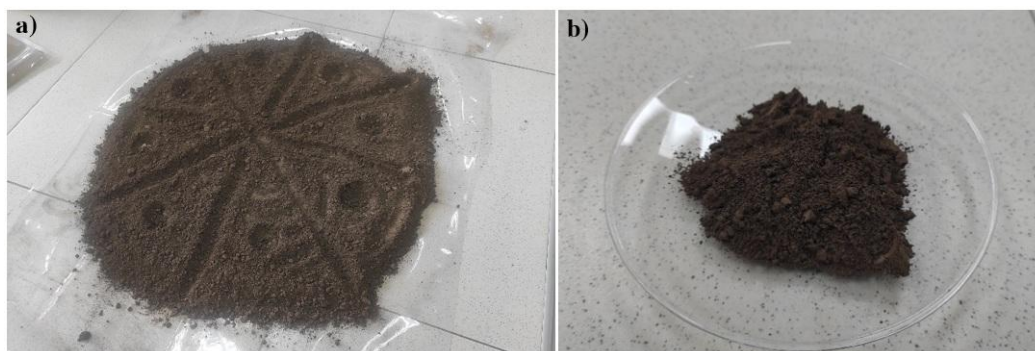
Za eksperimentalna ispitivanja, uzorak EAF prašine u količini od 30 kg preuzet je iz procesa proizvodnje čelika u Republici Srbiji. Uzorkovanje EAF prašine izvršeno je sa odlagališta u krugu čeličane, nasumično, iz džambo vreća prikazanih na *Slici 4.1.* u kojima je prašina odložena.



Slika 4.1. Odlagalište EAF prašine u džambo vrećama u krugu čeličane

4.1. Priprema uzorka EAF prašine

Mešanjem uzorka na foliji izvršena je homogenizacija uzorka EAF prašine, a zatim je izvršeno izdvajanje reprezentativnog uzorka prašine metodom skraćivanja, na način kao što je prikazano na *Slici 4.2.*



*Slika 4.2. Priprema reprezentativnog uzorka EAF prašine:
a) metoda skraćivanja; b) reprezentativni uzorak*

Za fizičku i hemijsku karakterizaciju, reprezentativni uzorak EAF prašine je uzet u triplikatu, u količinama od 0,5; 1,0 i 2,0 kg. Uzorci su zatim sušeni u sušnici, na temperaturi od 105°C, do konstantne mase.

Za ispitivanje morfologije polaznog uzorka EAF prašine, dva suva reprezentativna uzorka u količinama od po 5,0 g pripremljena su potapanjem u epoksidnu smolu, nakon čega su brušeni i polirani silicijum-karbidom, a zatim polirani dijamantskom suspenzijom dimenzija 6, 3 i 1 μm . Uzorci su nakon naparavanja zlatom u komori za naparavanje, analizirani skenirajućim elektronskim mikroskopom sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS, JSM-7001F, JOEL, Japan).

Dva suva reprezentativna uzorka u količini od po 1,0 g pripremljena su usitnjavanjem u ahatnom avanu sa tučkom, u cilju određivanja i praćenja faznog sastava reprezentativnog uzorka EAF prašine, primenom rendgenske difrakcione analize (XRD, RigakuMiniFlex 600, Japan).

U cilju određivanja distribucije veličine čestica reprezentativnog uzorka EAF prašine, bez ikakve prethodne pripreme uzorka, izvršeno je snimanje na laserskom aparatu Malvern Instruments Mastersizer 2000 (UK), povezanim sa odgovarajućim softverom.

4.2. Metode karakterizacije uzoraka

4.2.1. Fizička karakterizacija

Fizičke karakteristike početnog reprezentativnog uzorka EAF prašine uključile su određivanje nasipne mase, vlage i gustine polaznog uzorka, kako bi se stekao sveobuhvatan uvid u fizičke karakteristike istraživane prašine. Sva ispitivanja fizičkih karakteristika urađena su u triplikatu.

Nasipna masa uzorka predstavlja masu određene zapremine supstance kada je ona nasuta, odnosno kada nije kompresovana. Kod određivanja nasipne mase u zapreminu ulazi zapremina čistog uzorka, zapremina pora i zapremina prostora između zrna i komada uzorka. Za precizno određivanje nasipne mase ispitivanog uzorka EAF prašine, korišćena je menzura poznate mase i zapremine od 250 ml, iznad koje je na držaču fiksiran levak. Preko levka je vršeno lagano doziranje uzorka EAF prašine u posudu. Nakon što je menzura napunjena do vrha, višak uzorka koji se nalazio iznad ruba menzure je uklonjen lopaticom, ravnim horizontalnim pokretom lopatice. Menzura sa uzorkom je zatim izmerena na laboratorijskoj vagi. Nasipna masa je izračunata prema sledećoj formuli:

$$\text{Nasipna masa} = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

gde je:

m - masa uzorka (g);

V - zapremina menzure (cm^3).

Ukupna vlaga u uzorku određena je neposredno po uzimanju uzorka. U cilju određivanja sadržaja vlage u reprezentativnom uzorku EAF prašine, odmereno je 10,0 g originalnog uzorka. Odmerena količina uzorka je razvučena u monosloj i osušena u sušnici na temperaturi od 105°C do konstantne mase. Sadržaj vlage u uzorku je izračunat prema formuli (4.2):

$$W = \frac{m_o - m}{m_o} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

gde je:

W - sadržaj vlage (%);

m_0 - početna masa uzorka (g);

m - masa uzorka nakon sušenja (g).

Gustina uzorka EAF prašine određena je staklenim piknometrom. Uzorak u količini od 20 g je usitnjen do krupnoće -0,1 mm (100%) i osušen u sušnici, na temperaturi od 105°C. Iz suvog uzorka izuzet je manji uzorak mase 10,0 g. Izmerena je masa praznog piknometra, a zatim je u piknometar sipan uzorak i izmerena masa piknometra zajedno sa uzorkom. Nakon toga, u piknometar je sipana prokuvana destilovana voda, u količini koja omogućava prekrivanje uzorka i vršeno je uklanjanje vazduha koji se nalazio između zrna i u sitnim porama i naprslinama zrna. Uklanjanje vazduha izvršeno je zagrevanjem piknometra u posudi sa vrelom vodom, u trajanju od 30 min. Nakon uklanjanja vazduha, piknometar je dopunjen destilovanom vodom do crte i nakon izjednačavanja temperature piknometra sa temperaturom okoline, izmerena je masa piknometra sa vodom. Gustina uzorka izračunata je prema sledećoj jednačini:

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \rho_F^t \quad (4.3)$$

gde je:

ρ - gustina uzorka (kg/m^3);

m_1 - masa praznog piknometra (kg);

m_2 - masa piknometra sa uzorkom (kg);

m_3 - masa piknometra sa uzorkom i vodom (kg);

m_4 - masa piknometra sa vodom (kg);

ρ_F^t - gustina fluida (vode) pri temperaturi merenja (kg/m^3).

4.2.2. pH vrednost

Merenje pH vrednosti reprezentativnog uzorka EAF prašine izvršeno je po metodi 9045D, koja se koristi za merenje pH vrednosti zemljišta i otpada. U staklenoj čaši, zapremine 50 ml, pomešano je 20 g reprezentativnog uzorka EAF prašine i 20 mL destilovane vode. Čaša je poklopljena i suspenzija neprekidno mešana 5 min, na ambijentalnoj temperaturi. Izvršeno je odvajanje faza filtriranjem, a zatim je izmerena pH vrednost vodene faze. Vrednost pH reprezentativnog uzorka EAF prašine merena je pH metrom marke WTW inoLab, model pH 7310 (Nemačka). Na isti način, izvršeno je i merenje pH vrednosti čvrstog ostatka nastalog nakon luženja vodom i kiselinskog luženja.

Sva ostala merenja pH vrednosti suspenzija i rastvora u toku eksperimentalnih ispitivanja izvršena su na digitalnom pH/ORP-metru, marke Hanna Instruments, model HI 9125 (Italija), na ambijentalnoj ili povišenoj temperaturi (u zavisnosti od uslova izvođenja eksperimenata).

4.2.3. Hemijska karakterizacija

Za određivanje sadržaja metala, reprezentativni uzorak EAF prašine, kao i drugi uzorci dobijeni eksperimentalnim radom u disertaciji, rastvaraju se u četiri kiseline (HCl, HClO₄, HNO₃ i HF), a zatim dobijeni rastvori analiziraju metodama datim u daljem tekstu disertacije.

4.2.3.1. Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS)

Koncentracije metala sa relativno velikim vrednostima, kao što su: Zn, Fe, Pb, Cu, Ca, Mg, određene su korišćenjem atomskog apsorpcionog spektrofotometra, marke Perkin Elmer PinAAcle 900F (SAD).

Atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS) predstavlja instrumentalnu metodu analize koja nepoznatu koncentraciju analita (komponente) određuje na osnovu merenja apsorpcije monohromatskog zračenja, određene talasne dužine, od strane slobodnih atoma analiziranog elementa.

Rastvor ispitivanog elementa uvodi se u visokotemperaturni plamen (mešavina vazduh-acetilen), u vidu finih kapljica (aerosola), u koji se prevodi pomoću pneumatskog raspršivača. Toplota plamena dovodi do atomizacije uzorka. Atomi uzorka apsorbuju fotone karakteristične talasne dužine koje proizvodi lampica sa šupljom katodom, izrađena od elementa koji se analizira. Apsorpcijom fotona dolazi do pobuđivanja atoma analita, pri čemu dolazi do smanjenja intenziteta svetlosti na karakterističnoj talasnoj dužini. Intenzitet svetlosti pre i posle prolaska kroz analizirani uzorak meri se detektorom, a razlika u intenzitetu apsorpcije direktno je proporcionalna koncentraciji analiziranog elementa.

Za određivanje tačne koncentracije analita, instrument se kalibriše standardnim rastvorima koji sadrže poznate koncentracije elementa koji se analizira. Merenjem apsorbanse elementa, određuje se koncentracija analita.

Ispitivani elementi određivani su pri sledećim parametrima:

Zn: $\lambda = 213,86$ nm, slit= 0,7 nm, tip lampe C-HCL, struja = 15 mA;

Fe: $\lambda = 248,33$ nm, slit= 0,2 nm, tip lampe C-HCL, struja = 30 mA;

Pb: $\lambda = 283,31$ nm, slit= 0,7 nm, tip lampe C-HCL, struja = 10 mA;

Cu: $\lambda = 324,75$ nm, slit= 0,7 nm, tip lampe C-HCL, struja = 15 mA;

Ca: $\lambda = 422,67$ nm, slit= 0,7 nm, tip lampe C-HCL, struja = 10 mA;

Mg: $\lambda = 285,21$ nm, slit= 0,7 nm, tip lampe C-HCL, struja = 6 mA.

Obzirom na dobijene male vrednosti koncentracija Pb, Cu, Ca, Mg, određenih AAS metodom, određivanje ovih elemenata urađeno je i ICP-AES metodom, u cilju provere ili preciznijeg određivanja njihovih koncentracija. ICP-AES metoda je odabrana zbog mogućnosti detekcije nižih koncentracija elemenata u odnosu na AAS metodu. S druge strane, obzirom na dobijenu visoku vrednost koncentracije cinka AAS metodom, i njegova koncentracija je ponovo utvrđena primenom druge metode.

4.2.3.2. Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP–AES)

Tehnikom atomske emisije spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-AES) određene su koncentracije elemenata prisutnih u reprezentativnom uzorku EAF prašine. Sadržaj analiziranih hemijskih elemenata (Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb i Sn) kretao se u opsegu od 0,001-3,0%.

Sva merenja koncentracija odabranih elemenata izvedena su na optičkom emisionom spektrometru sa induktivno kuplovanom plazmom, marke Spectro Ciros CCD/Vision (Nemačka). ICP-AES uređaj je simultani spektrometar sa radijalno postavljenom plazmom, Paschen-Runge optičkim sistemom, free-running plazmom na 27,12 MHz i sa 22 linearno postavljena CCD detektora na Rolandovom krugu. Ovim uređajem obuhvaćena je spektralna oblast od 125-770 nm. Čitav spektar uzoraka se dobija za 3s. Za uvođenje uzoraka, korišćen je raspršivač sa unakrsnim protokom i Skotova komora za raspršivanje. Radni parametri, kao što su, protoci gasova, pozicioniranje baklje, primenjena snaga i dr., kontrolisani su i menjani pomoću softverskog paketa Smart Analyser Vision.

Izbor radnih parametara tokom snimanja hemijskih elemenata, zastupljenih u reprezentativnom uzorku EAF prašine na ICP-AES uređaju, prikazan je u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Izbor radnih parametara na ICP-AES uređaju

Parametar	Vrednost
Snaga	1450 W
Protok gasa za hlađenje	12,00 l/min
Protok pomoćnog gasa	0,80 l/min
Protok nosećeg gasa	0,80 l/min
Baklja	Kvarcna cev za ubrizgavanje; 2,0 mm
Raspršivač	Raspršivač sa unakrsnim protokom
Brzina usisavanja uzorka	2 ml/min

Preciznost i tačnost ICP-AES metode kojom je analiziran sadržaj navedenih hemijskih elemenata proverena je analizom sertifikovanog referentnog materijala CRM NIST 1648a - urban particulate matter (NIST, Gaithersburg, MD, USA). Dobijene vrednosti za sadržaj prisutnih elemenata u CRM-u nalaze se u dozvoljenom koncentracionom opsegu što potvrđuje validnost metode.

Izbor talasnih dužina izvršen je prema preporuci Nölte (2003) za analizu uzoraka iz metalurgije, kao i prema preporukama proizvođača (Spectro ICP report Nr. ICP-32, 2001) i prikazan je u Tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Izbor korišćenih talasnih dužina na ICP-AES uređaju tokom snimanja uzorka EAF prašine

Element	Talasna dužina (nm)
Al	396,152
As	189,042
Bi	190,241
Ca	315,887
Cd	228,802
Co	228,616
Cr	267,716
Cu	324,754
Hg	194,227
K	766,491
Mg	285,213
Mn	257,611
Mo	202,095
Na	589,592
Ni	231,604
Pb	220,353
Sb	217,581
Sn	189,927

Dodatno, zbog specifičnosti uzorka EAF prašine, a radi utvrđivanja uticaja osnove uzorka na sadržaj detektovanih elemenata, urađena je kontrola kvaliteta rezultata, analizom sertifikovanog referentnog materijala i izračunavanjem “recovery testa” nakon “spajkovanja” uzorka EAF prašine. U alikvot uzorka dodaje se poznata koncentracija analiziranih elemenata (“spajkovan” uzorak), i tako kompletiran uzorak se ponovo snima. Na osnovu rezultata snimanja, izračunava se vrednost “recovery testa” za svaki element. Vrednosti dodatnih koncentracija elemenata iznosile su 50-100% u odnosu na vrednost dobijenu prethodnim snimanjem uzoraka, bez dodatka poznate koncentracije. Rezultati “recovery testa” bili su u intervalu od 77,8% do 118,8% odstupanja, na osnovu čega je zaključeno da metoda nije opterećena greškom usled matriks efekta.

4.2.3.3. Volumetrija (V)

Kako je, u odnosu na sve ostale elemente u EAF prašini, koncentracija Zn u reprezentativnom uzorku EAF prašine bila najviša kod AAS primenjene metode, za određivanje preciznije koncentracije cinka primenjena je volumetrijska analiza, odnosno metoda titracije. Izvršena je kompleksometrijska titracija rastvorenog čvrstog uzorka kompleksom III, uz upotrebu eriohrom crnog T kao indikatora. Titracioni rastvor je dodavan iz birete, do postizanja završne tačke titracije. Primenom ove metode dolazi do građenja kompleksa sa ispitivanim analitom i titracija se vrši sve dok ne izreaguje sav cink koji se nalazi u ispitivanom rastvoru. Završna tačka titracije se određuje kada se boja indikatora promeni iz ljubičaste u indigo plavu.

4.2.3.4. Analizator ugljenika i sumpora (CSA)

Sadržaji sumpora i ugljenika u reprezentativnom uzorku EAF prašine su određeni upotrebom analizatora ugljenika i sumpora marke Horiba EMIA-920V2 (Japan). Korišćeni instrument radi na principu NDIR detekcije emitovanog zračenja. Priprema uzorka vrši se dodavanjem akceleratora (gvožđe, kalaj i volfram), nakon čega se uzorak postavlja u uređaj u kome se spaljuje na temperaturi od oko 1300°C. Prilikom spaljivanja uzorka, sumpor i ugljenik iz uzorka transformišu se u gasove SO₂ i CO₂, čija se detekcija vrši infracrvenim detektorom i na taj način se određuju koncentracije sumpora i ugljenika.

4.2.3.5. Spektrofotometrija (SF)

Za određivanje prisustva hlorida u uzorcima, rastvori za analizu su dobijeni suspendovanjem reprezentativnog uzorka EAF prašine u demineralizovanoj vodi, u odnosu 1:10. Suspenzija je promućkana i profiltrirana. Iz dobijenog filtrata izvršeno je merenje koncentracije hlorida. Koncentracije hlorida u vodenim ekstraktima uzoraka merene su na vis-spektrofotometru, model Hach DR3900 (Nemačka). Korišćena je automatizovana metoda, sa fabrički pripremljenim reagensima. Hloridi u uzorku reaguju sa živa(II)-tiocijanatom, dolazi do formiranja živa(II)-hlorida i oslobađanja tiocijanatnog jona. Tiocijanatni joni reaguju sa feri jonima i formiraju narandžasti kompleks feri-tiocijanata. Količina ovog kompleksa je proporcionalna koncentraciji hlorida. Merenja su vršena u kivetama zapremine 10 ml, na talasnoj dužini od 455 nm. Opseg merenja bio je od 0,1 do 25,0 mg/l Cl⁻. U okviru kontrole kvaliteta, merena je "slepa" proba, kao i kontrolni uzorak sa koncentracijom Cl⁻ od 10 mg/l.

Iz rastvora nastalih u toku eksperimentalnih ispitivanja, koncentracije hlorida su određene direktno iz rastvora, na spektrofotometru, na isti način.

4.2.3.6. Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF)

XRF analiza je analitička tehnika koja koristi interakciju rendgenskih zraka sa čvrstim uzorkom, kako bi se odredio njegov elementarni sastav. Ova metoda nije destruktivna, jer se analiza vrši na originalnom uzorku, bez ikakvog razaranja. Priprema uzorka za analizu vrši se presovanjem u posebnoj posudi za tu namenu, a zatim se vrši snimanje uzorka. U toku analize, pobuđivanje ispitivanih elemenata vrši se zračenjem. U toku zračenja, elementi emituju određenu količinu zračenja koja je u srazmeri sa njihovom koncentracijom u ispitivanom uzorku. Ove analize su rađene na instrumentu marke Thermo Scientific Niton XL3t-950 (SAD).

4.2.3.7. Jon selektivna elektroda (ISE)

Jon selektivna elektroda za ispitivanja fluoridnih jona funkcioniše uspostavljanjem elektromotorne sile između fluoridnih jona i elektrolita u elektrodi. Na površini elektrode se nalazi membrana koja je osetljiva na fluoridne jone i u tu membranu se ugrađuju joni fluorida. Prethodno rastvoren uzorak se odmeri i doda rastvor kojim se stabilizuje jonska sila ispitivanog rastvora, uklone joni koji ometaju i određuje elektromotorna sila koja je u vezi sa koncentracijom ispitivanih fluorida. Elektroda na kojoj je vršeno ispitivanje je proizvođača Mettler Toledo (Švajcarska), a jonmetar je EcoScan ION 6 (Singapur).

4.2.3.8. Plamena analiza plemenitih metala / kupelacija (FA)

Plamena analiza plemenitih metala, poznata kao kupelacija, je metoda kojom se vrši određivanje zlata i srebra. Ova analiza obuhvata niz operacija, kako bi se prevashodno odvojili plemeniti metali od najvećeg dela pratećih metala, a zatim sledi odvajanje zlata od srebra i drugih metala predkoncentrisanih u leguri plemenitih metala. Primenom ove metode određuje se sadržaj zlata u EAF prašini. Topi se 10 g uzorka EAF prašine u peći za kupelaciju, zajedno sa dodatkom čija je osnova olovo-oksidi, na temperaturi od 900°C. Olovo-oksidi pod redukcionim uslovima, sakuplja plemenite metale u plumbu (regulus) metalnog olova. Osnovni metali prisutni u olovnom regulusu odvajaju se od plemenitih metala oksidacionim topljenjem. Kupelacijom se dobija zrno, koje se u najvećoj meri sastoji od legure srebro-zlato sa malim primesama drugih metala. Srebro se zatim odvaja iz dobijenog zrna tretiranjem azotnom kiselinom, nakon čega se dobija zrno zlata, kome se meri masa. Zrno zlata mase manje od 50 µg rastvara se u carskoj vodi, a zatim se koncentracija zlata određuje iz nastalog rastvora, metodom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS).

4.2.3.9. Masena spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-MS)

Masena spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-MS) je veoma precizna tehnika za određivanje jako malih koncentracija elemenata (ppm, ppb) iz različitih vrsta uzoraka. Sadržaj srebra u reprezentativnom uzorku EAF prašine analiziran je upotrebom tehnike masene spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-MS) zbog nižeg detekcionog limita ICP-MS tehnike u odnosu na ICP-AES tehniku. Analiza srebra je urađena na ICP-MS uređaju marke Agilent Technologies 7700 (Japan), sa standardnim sistemom za uvođenje uzoraka, koji se sastoji od koncentričnog raspršivača (Burgener) i Skotove komore za raspršivanje. Kao kolizionni gas za uklanjanje smetnji korišćen je helijum. Uobičajeni parametri rada instrumenta su prikazani u *Tabeli 4.3*. Samojoj analizi i izradi kalibracione krive prethodi potpuno podešavanje instrumenta korišćenjem rastvora za tjuniranje (1 mg/l Ce, Co, Li, Mg, Tl i Y u 2% HNO₃). Rodijum i renijum su korišćeni kao unutrašnji standardi.

Tabela 4.3. Operativni parametri instrumenta Agilent Technologies 7700

Parametar	Vrednost
RF snaga	1550 W
Dubina uzorka	8,0 mm
Protok nosećeg gasa	0,95 l/min
Protok pomoćnog gasa	0,20 l/min
Temperatura komore za raspršivanje	2°C
Ekstrakti 1, 2	-12; -200 V
Napon elektroda, sočiva	-95; 8,3 V
Skretanje, napon elektroda	2,2; -60 V
Napon na ulazu i izlazu iz ćelije	-38; -68 V
Napon u oktopolu	-18,0; 200 V
Protok kolizionnog gasa (He)	3,4 ml/min

4.2.4. Mineraloška karakterizacija

Mineraloška karakterizacija suvog reprezentativnog uzorka istraživane EAF prašine i drugih uzoraka dobijenih eksperimentalnim radom u disertaciji obuhvata:

- rendgensku difrakcionu analizu (XRD);
- analizu na polarizacionom mikroskopu i
- analizu skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS).

4.2.4.1. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Za određivanje faznih sastava reprezentativnog uzorka EAF prašine i čvrstih ostataka dobijenih nakon primenjenih hidrometalurških tretmana, kao polikristalnih uzoraka (prahova), primenjena je XRD analiza korišćenjem rendgenskog difraktometra (RigakuMiniFlex 600, Japan), sa „D/teXUltra 250“ detektorom visoke brzine i rendgenskom cevi sa bakarnom anodom. Merenja su izvršena u opsegu difrakcionih uglova 2θ , od $3-90^\circ$, sa korakom od $0,02^\circ$ i brzinom snimanja od $10^\circ/\text{min}$. Napon rendgenske cevi iznosio je 40 kV, a jačina struje 15 mA. Identifikacija minerala vršena je softverom PDXL 2 Version 2.4.2.0., a dobijeni difraktogrami su upoređivani sa podacima iz baze podataka COD. Granica detekcije XRD analize je iznosila oko 1%.

4.2.4.2. Analiza na polarizacionom mikroskopu

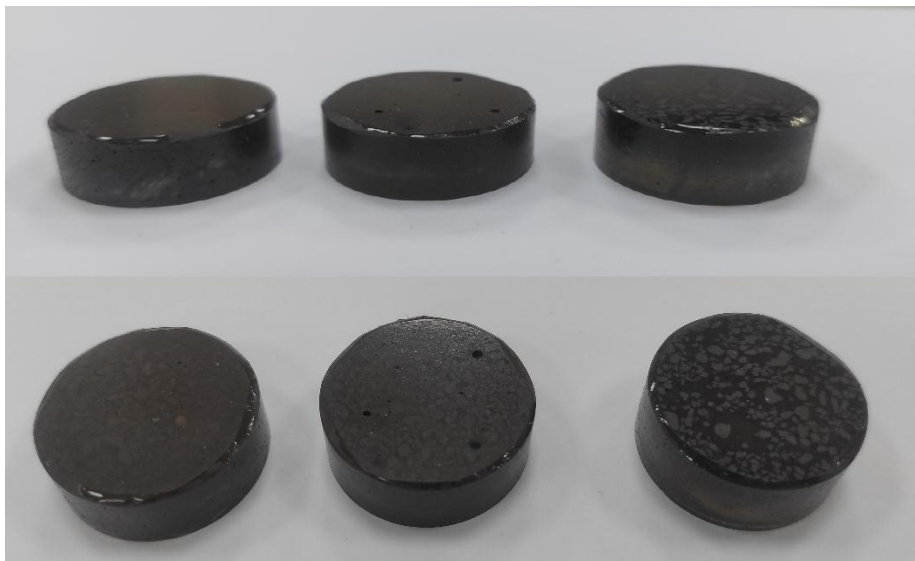
Za analizu reprezentativnog uzorka EAF prašine i drugih uzoraka, korišćen je polarizacioni mikroskop za reflektovanu i propuštenu svetlost model “Axioscope 5”, kompanije Carl Zeiss-Jena, Nemačka, sa mernim uređajem, kao i komplet za mikrofotografiju sa programom: Image Acquisition Zeiss - AxioCam 105 color system.

Za pripremu preparata, odnosno uzoraka za ispitivanje (jedan za ispitivanje, drugi kao rezervni), odvojene su manje količine uzoraka (oko 5 g) koje su utopljene u epoksidnu smolu (*Slika 4.3.*). Pripremljeni preparati su ostavljeni u kalupu 48h da očvrstnu.



Slika 4.3. Priprema preparata za ispitivanja na polarizacionom mikroskopu

Dobijeni preparati (površine $\approx 10 \text{ cm}^2$), brušeni su silicijum-karbidom, granulacije od 38, 20 i $15 \mu\text{m}$ i završno polirani dijamantskom suspenzijom, granulacije 6, 3 i $1 \mu\text{m}$. Izgledi preparata pripremljenih za analizu, prikazani su na *Slici 4.4.*



Slika 4.4. Izgled preparata za analizu na polarizacionom mikroskopu

4.2.4.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS) primenjena je za karakterizaciju i ispitivanje morfologije i elementarnog mapiranja reprezentativnog uzorka EAF prašine, kao i za karakterizaciju i ispitivanje morfologije uzoraka čvrstih ostataka nastalih nakon primenjenih hidrometalurških tretmana na prašini.

Uzorci su analizirani na SEM-EDS mikroskopu, oznake JSM-7001F, povezanog sa Oxford Instruments Xplore 15 energo-disperzionim rendgenskim spektrometrom, model JOEL, Japan, u režimu visokog vakuuma, od 10^{-4} Pa. Za analize su primenjeni: akcelerator napona 20 kV, struja sonde od oko 10 nA, radna udaljenost od 10 mm i vreme snimanja od 50 s.

Preparati koji su pripremani za analizu na polarizacionom mikroskopu dodatno su pripremani za ispitivanja na SEM-EDS mikroskopu. Preparati su postavljani u staklenu čašu u koju je naliven petrol-etar u količini neophodnoj da se prekriju preparati, a zatim je čaša postavljena u uređaj za ultrazvučno čišćenje. Primenom ovog postupka izvršeno je uklanjanje masnoća sa površina uzoraka. Korišćeni uređaj za ultrazvučno čišćenje bio je model Sonis 3, proizvođača Iskra PIO doo, Slovenija, prikazan na *Slici 4.5*.



Slika 4.5. Odmašćivanje uzoraka u uređaju za ultrazvučno čišćenje

Odmašćeni preparati su dalje napareni zlatom, u komori za naparavanje zlatom JEOL JFC-1300 Auto Fine Coater (Slika 4.6.), a zatim je izvršeno njihovo snimanje na SEM mikroskopu.



Slika 4.6. Komora za naparavanje zlatom

SEM-EDS analize su izvršene uz upotrebu standarda, a sadržaji elemenata su normalizovani na 100%. Granica detekcije sadržaja analiziranih elemenata iznosi oko 0,1 mas.%. Laki elementi (od H do C, kao i Au) nisu mereni, što je moglo dovesti do odstupanja sadržaja prisutnih elemenata koji je normalizovan na 100%. Pomenuta ograničenja nisu uticala za osnovnu svrhu analiza. Za svaki dobijeni spektar, izvršena je diskusija, a rezultati analiza su prikazani u masenim procentima.

4.2.5. Određivanje veličine čestica EAF prašine

Laserski uređaj Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, UK), prikazan na Slici 4.7., korišćen je za određivanje veličine čestica EAF prašine, kao i drugih čestica dobijenih čvrstih ostataka u disertaciji. Početna ispitivanja granulometrijskog sastava uzorka su izvršena na reprezentativnom uzorku EAF prašine, bez ikakve prethodne pripreme uzorka. Uređajem Malvern Mastersizer 2000 određena je raspodela veličine čestica na osnovu zapremine pojedinačnih čestica. Dobijeni rezultati su rezultati softverske obrade i procene koja se automatski izračunava, a pri unošenju svakog novog podatka i radnog parametara u rezultat analize. U odnosu na standardno laboratorijsko određivanje raspodele čestica sejanjem na sitima, zbog veoma fine prirode čestica EAF prašine, za analizu je odabrana ova laserska metoda. Merenja na uzorku EAF prašine su vršena tri puta, a kao krajnji rezultat korišćena je prosečna vrednost ova tri merenja.



Slika 4.7. Laserski uređaj Malvern Mastersizer 2000
(za određivanje veličine čestica)

4.2.6. Korišćene hemikalije

U procesu karakterizacije reprezentativnog uzorka EAF prašine, za hemijsku analizu i ostale hemijske analize, međuprodukata i produkata procesa, korišćeni su sledeći reagensi:

- HCl (Zorka Pharma, Šabac) (p.a.),
- HClO₄ (Centrohem, Stara Pazova) (p.a.),
- HNO₃ (Zorka Pharma, Šabac) (p.a.),
- HF (Centrohem, Stara Pazova) (p.a.).

U procesu predtretmana EAF prašine korišćena je destilovana voda.

U procesu kiselinskog luženja korišćena je H₂SO₄ (Zorka Pharma, Šabac) p.a. kvaliteta.

U procesu stabilizacije čvrstog ostatka nastalog nakon kiselinskog luženja korišćen je CaO (CHEM-LAB) kvaliteta iznad 95% CaO.

Sve hemikalije koje su korišćene tokom istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji, bile su analitičke čistoće (p.a.).

4.3. Procena uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi

Reprezentativni uzorak EAF prašine ispitivan je u cilju procene uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi nakon odlaganja, saglasno Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024). Prema akreditovanim standardnim metodama: SRPS EN 12457-2 za ispitivanje lužljivosti materijala (*engl. Leachability test - LP test*), i EPA 1311 za ispitivanje toksičnosti materijala (*engl. Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP test*), urađeni su laboratorijski testovi. Uzorci EAF prašine i čvrstih produkata luženja za oba testa nisu prethodno dodatno pripremani, a ispitivanja su obavljana u duplikatu.

4.3.1. Test lužljivosti (LP test)

Za ispitivanje testa lužljivosti, LP testa, nakon određivanja sadržaja vlage u uzorku, uzorak EAF prašine (ili čvrsti ostatak nakon procesa luženja) u količini od 0,09 kg (preračunato na suhu masu) je pomešan sa destilovanom vodom, u odnosu tečno:čvrsto = 10 L : 1 kg $\pm$ 2 %, u staklenoj boci. Boca je postavljena na rotacioni šejker, kao što je prikazano na *Slici 4.8.*, na kome je rotirana sa 30 o/min, u toku 24 sata.



Slika 4.8. Rotacioni šejker korišćen za LP i TCLP testove

Suspenzija je zatim profiltrirana, izmerena je pH vrednost i provodljivost filtrata i izvršena je njegova hemijska analiza. Na osnovu suve mase originalnog EAF uzorka prašine, izračunata je količina elemenata koji su izluženi iz njega. Dobijeni rezultati su upoređeni sa zakonskom regulativom Republike Srbije, na osnovu čega je određena lužljivost ispitivanog uzorka.

4.3.2. Test toksičnosti (TCLP test)

Da bi se izvršio test toksičnosti, TCLP test, prvo je potrebno izvršiti odabir reagensa za ekstrakciju. Odabir reagensa za ekstrakciju vrši se na sledeći način: u staklenu čašu zapremine 500 ml odmeri se 5,0 g uzorka čije se ispitivanje vrši (preračunato na suvo) i pomeša sa 96,5 ml vode. Čaša se zatim postavi na magnetnu mešalicu, gde se suspenzija meša narednih 5 min. Nakon 5 min, vrši se merenje pH vrednosti suspenzije. U zavisnosti od pH vrednosti, vrši se odabir reagensa za ekstrakciju u TCLP testu.

Ukoliko je pH vrednost suspenzije manja od 5, koristi se reagens br. 1. Ukoliko je pH vrednost suspenzije veća od 5, dodaje se 3,5 ml 0,5 M HCl, čaša se pokrije sahatnim staklom i postavlja na laboratorijski rešo gde se zagreva na 50°C. Na temperaturi od 50°C suspenzija u čaši se zagreva narednih 10 min, a zatim se ostavlja da se ohladi do ambijentalne temperature. Kada suspenzija dostigne vrednost ambijentalne temperature, ponovo se vrši merenje njene pH vrednosti. Ukoliko pH vrednost tada iznosi <5, za ekstrakciju se upotrebljava reagens br. 1, a ukoliko je vrednost pH >5, za ekstrakciju se upotrebljava reagens br. 2.

Reagens br. 1 priprema se tako što se 5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline pomeša sa 500 ml vode, u taj rastvor se doda još 64,3 ml 0,5 M NaOH, a zatim se sve to razblaži vodom do zapremine od 1 dm³. Ukoliko je pripremljen na pravi način, pH vrednost ovog reagensa za ekstrakciju iznosiće 4,93±0,05.

Priprema reagensa broj 2 vrši se na taj način što se 5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline razblaži vodom do 1 dm³. Vrednost pH reagensa za ekstrakciju broj 2 treba da iznosi 2,88±0,05.

Nakon izvršenog odabira reagensa za ekstrakciju, uzorak od 100 g EAF prašine (ili drugi) se pomeša sa 2 dm³ reagensa za ekstrakciju, u ovom slučaju reagensa br. 1, u staklenoj boci. Staklena boca se postavlja na rotacioni šejker, sa 30 o/min, u vremenu od 18 sati. Posle filtriranja suspenzije, vrši se alikvotna i hemijska analiza ekstrakta.

Dobijeni rezultati se upoređuju sa zakonskom regulativom Republike Srbije, a na osnovu njih određuje toksičnost istraživanog uzorka.

4.4. Hidrometalurški tretman EAF prašine

Hemijski i mineraloški sastav EAF prašine, koja potiče iz procesa proizvodnje čelika, je individualan, što zahteva da se tehnologije njenog tretmana moraju posebno ispitati ([Menad i sar., 2003](#); [Brunelli i sar., 2015](#)), a u zavisnosti od ciljeva koji se žele postići. U ovoj doktorskoj disertaciji, tehnologija prerade EAF prašine zasniva se na hidrometalurškom tretmanu koji uključuje dve tehnološke faze:

- **Prva faza** - jednostavan i jeftin proces selektivnog luženja vodorastvornih komponenti; ova faza služi kao predtretman za sledeću tehnološku fazu, omogućavajući efikasnije izdvajanje korisnih komponentata;
- **Druga faza** - ova faza uključuje kiselinsko luženje čvrstog ostatka nastalog nakon primenjene prve faze, predtretmana polazne sirovine; kiselinsko luženje omogućava dalje izdvajanje komponenti koje nisu bile potpuno ili uopšte nisu bile izdvojene u prvoj fazi, čime se povećava ukupna efikasnost procesa luženja.

Pored jedinjenja cinka, u EAF prašini su prisutna i jedinjenja kalcijuma, magnezijuma, kalijuma, natrijuma i hlora. Ova jedinjenja mogu povećati potrošnju sumporne kiseline tokom kiselinskog luženja, ali i uzrokovati kontaminaciju lužnog rastvora (rastvora cink-sulfata), što može otežati kasnije dobijanje proizvoda na bazi cinka ([Montenegro i sar., 2016](#); [Chen i sar., 2011](#); [Pickles i sar., 2009](#); [Menad i sar., 2003](#)). Sadržaj hlora u EAF prašini je od posebnog značaja i zahteva detaljnu analizu, jer hloridi kao nečistoće mogu značajno ometati procese tretmana, kako hidrometalurške, tako i pirometalurške procese, kao i procese implementiranja EAF prašine u neke druge vrste otpada ili materijala ([De Buzin i sar., 2017](#); [Pickles i sar., 2009](#); [Menad i sar., 2003](#)). U ovoj doktorskoj disertaciji, kao prva faza hidrometalurškog tretmana EAF prašine, ispitivan je proces selektivnog luženja EAF prašine. Obzirom, da je značajan broj jedinjenja rastvoran u vodi, proces selektivnog luženja EAF prašine ispitan je koristeći destilovanu vodu. Selektivnost procesa luženja destilovanom vodom ogleda se u tome, što ovim procesom luženja dolazi do uklanjanja vodorastvornih jedinjenja (kalcijuma, natrijuma, kalijuma, hlora, kadmijuma, fluora), bez rastvaranja drugih metala prisutnih u EAF prašini ([De Buzin i sar., 2017](#); [Xanthopoulos i sar., 2017](#); [Montenegro i sar., 2016](#); [Wang i sar., 2016](#); [Chen i sar., 2011](#); [Menad i sar., 2003](#)).

Imajući u vidu, da se cink u EAF prašini javlja uglavnom u oblicima ZnO i $ZnFe_2O_4$, u drugoj fazi hidrometalurškog tretmana, izvršena su ispitivanja kiselinskog luženja čvrstog ostatka dobijenog nakon procesa predtretmana - luženja vodom, a sve u cilju efikasnijeg izdvajanja cinka i drugih korisnih komponenti iz EAF prašine. Dok se cink iz ZnO može lako izdvojiti procesom luženja, i u alkalnom i u kiselom medijumu, cink prisutan kao $ZnFe_2O_4$ u EAF prašini, može se izlužiti u značajnijoj meri samo u kiselom medijumu. Ovaj proces zahteva primenu ekstremnijih uslova procesa luženja, uključujući rastvore kiselina većih koncentracija, ali i većih temperatura procesa ([Wan i sar., 2024](#); [Chen i sar., 2022](#); [Chairaksa-Fujimoto i sar., 2016](#); [Havlík i sar., 2005](#); [Leclerc i sar., 2003](#)), zbog čega su ispitivanja procesa luženja EAF prašine u disertaciji, usmerena na primenu sumporne kiseline.

4.4.1. Aparatura za luženje

Za eksperimentalna ispitivanja procesa luženja EAF prašine u dve faze, korišćen je stakleni reaktor zapremine 2L, prikazan na *Slici 4.9*. Reaktor je opremljen kondenzatorom radi sprečavanja isparavanja lužnog rastvora pri višim temperaturama, a povezan je i sa sistemom za prečišćavanje gasova, kako bi svi gasovi koji nastanu u toku procesa luženja bili prečišćeni pre ispuštanja u atmosferu. Takođe, reaktor je opremljen električnim grejačima, koji se nalaze oko tela reaktora (u takozvanom "gnezdu"), pomoću kojih je vršeno zagrevanje rastvora/suspenzije u određenim eksperimentima. Reaktor poseduje i mešalicu sa dva propelera, koju pokreće motor sa kontrolisanom brzinom obrtaja, kako bi se tokom procesa održao dobar kontakt između rastvora i čvrstih čestica i time obezbedio što bolji kontakt faza. U toku eksperimentalnih ispitivanja vršena je automatska kontrola vrednosti temperature i broja obrtaja mešalice. Elektroda za merenje pH vrednosti suspenzije ubačena je kroz mali otvor na poklopcu reaktora.



Slika 4.9. Aparatura za luženje: 1 - telo staklenog reaktora; 2 - električni grejači; 3 – kondenzator; 4 - posuda za šaržiranje tečne faze; 5 - otvor za šaržiranje čvrste faze; 6 – mešalica; 7 – termopar; 8 - automatska kontrola temperature i broja obrtaja; 9 - otvor za elektrodu za merenje pH; 10 - otvor za dešaržiranje

4.4.2. Predtretman EAF prašine

U eksperimentalnim laboratorijskim ispitivanjima, za utvrđivanje stepena izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine, analizirani su različiti faktori koji mogu uticati na efikasnost procesa luženja. Ključni faktori ove prve faze procesa luženja, a koji su istraživani u ovoj disertaciji, su:

- **vreme procesa luženja** - istraživan je uticaj različitih vremena procesa luženja na stepen izluženja korisnih komponenti EAF prašine; duže vreme procesa luženja može povećati količinu izluženih komponenti, ali može dovesti i do neželjenih reakcija ili prekomernog rastvaranja nekih komponenata;
- **odnos čvrste i tečne faze (Č:T)** - ovaj parametar je ključan za optimizaciju procesa, jer odnos čvrstog materijala (EAF prašine) i tečnosti (destilovana voda) može uticati na brzinu rastvaranja i efikasnost procesa luženja; različiti odnosi faza mogu ukazati na optimalne uslove za postizanje većih stepena izluženja željenih komponenti;

- **temperatura** - temperatura reagensa za luženje može značajno uticati na brzinu i stepen izluženja; veće vrednosti temperatura često ubrzavaju hemijske reakcije i povećavaju brzinu izluženja, ali prekomerne vrednosti temperatura mogu uzrokovati odvijanje nepoželjnih hemijskih reakcija i nastajanje neželjenih produkata.

Eksperimentalna laboratorijska ispitivanja sprovedena su na uzorcima EAF prašine u količinama od po 50,0 g. Kod eksperimenata izvedenih na ambijentalnoj temperaturi, nakon šaržiranja potrebne količine destilovane vode (u odgovarajućim odnosima Č:T) u stakleni reaktor, izvršeno je dodavanje uzoraka EAF prašine. Kod eksperimenata kod kojih je ispitivan uticaj temperature, nakon što je izvršeno šaržiranje destilovane vode, izvršeno je termostatiranje rastvora do željene temperature, a zatim su dodavani uzorci EAF prašine. Nakon šaržiranja tečne i čvrste faze u reakcionu sud, podešena je brzina obrtaja mešalice i sve vreme odvijanja procesa luženja kontrolisana automatski. U momentu početka mešanja, počinje se i sa merenjem vremena trajanja eksperimenata. Vrednosti pH na početku i na kraju eksperimenata, merene su uranjanjem elektrode za merenje pH u suspenziju u reaktoru, kroz mali otvor na poklopcu reaktora. Taj otvor se nakon završenih merenja pH zatvara poklopcem, kako bi se obezbedio zatvoren sistem u reaktoru.

Nakon završetka eksperimenata, dobijena suspenzija je filtrirana pomoću vakuuma. Čvrsti ostaci su potom isprani destilovanom vodom i sušeni u sušnici 24h, na 80°C. Nakon merenja zapremine dobijenih lužnih rastvora zajedno sa ispirom vodama, rastvori su hemijski analizirani na sadržaj Na, Cl, K, Cd, Ca, F, Zn, Fe, Cu, Ni i Pb. Sva eksperimentalna ispitivanja uticaja različitih parametara na stepen izluženja vodorastvornih komponenti/jedinjenja navedenih elemenata sprovedena su u triplicatu, kako bi se obezbedila što veća tačnost i ponovljivost rezultata.

Nakon utvđivanja i definisanja optimalnih uslova prve faze luženja - predtretmana EAF prašine, sprovedena su tri eksperimenta predtretmana na uzorcima u količini od po 4,5 kg EAF prašine, u staklenom reaktoru zapremine 50 L. Reaktor prikazan na *Slici 4.10.* je sličnih karakteristika, kao i reaktor korišćen za laboratorijska eksperimentalna ispitivanja predtretmana EAF prašine koji je prikazan na *Slici 4.9.*, ali odgovarajućih, većih dimenzija.



*Slika 4.10. Šaržni reaktor zapremine 50L
(za prvu fazu luženja - predtretman većih količina EAF prašine)*

Čvrsti ostaci dobijeni pri optimalnim uslovima predtretmana, su nakon sušenja spojeni i izmereni, a zatim usitnjeni u ahatnom avanu, nakon čega je izvršena homogenizacija na foliji. Izuzeta je odeđena količina uzorka za XRD i hemijsku analizu, a preostala količina čvrstog ostatka nakon procesa predtretmana je dalje korišćena u drugoj fazi tretmana EAF prašine, odnosno u ispitivanjima procesa kiselinskog luženja.

4.4.2.1. Uticaj vremena procesa luženja na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine

Vršeno je istraživanje uticaja raličitih vremena (10, 15, 30, 45 i 60 min) na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine u destilovanoj vodi. Eksperimenti su izvedeni pri sledećim procesnim parametrima: odnos čvrste i tečne faze = 1:5, brzina mešanja - 500 o/min i na ambijentalnoj temperaturi (~25°C).

4.4.2.2. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine

Ispitivanje uticaja odnosa čvrste i tečne faze (1:5, 1:10, 1:15 i 1:20) na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine u destilovanoj vodi, vršeno je pri sledećim konstantnim procesnim parametrima: vreme procesa luženja - 30 min, brzina mešanja - 500 o/min, temperatura - ambijentalna (~25°C).

4.4.2.3. Uticaj temperature na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine

Uticaj temperature na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine u destilovanoj vodi, vršen je pri sledećim procesnim parametrima: vreme procesa luženja - 30 min, brzina mešanja - 500 o/min, odnos čvrste i tečne faze = 1:10. Stepni izluženja vodorastvornih komponenti/jedinjenja eksperimentalno su utvrđivani kod sledećih vrednosti temperatura: ~25°C (ambijentalna), 30°C, 40°C, 50°C i 60°C.

4.4.3. Kiselinsko luženje čvrstog ostatka nastalog nakon predtretmana

S obzirom na to, da se cink u EAF prašini javlja ne samo u obliku ZnO, već i u obliku ZnFe₂O₄, za razaranje ovih kristalnih struktura i izdvajanje cinka, sprovedeno je luženje čvrstog ostatka nastalog nakon primenjenog predtretmana, agresivnijim lužnim reagensom, odnosno sumpornom kiselinom. Istraživanje literature je pokazalo, da se rastvori H₂SO₄, generalno, najčešće i koriste za kiselinsko luženje cinka iz EAF prašine ([Xanthopoulos i sar., 2017](#); [Montenegro i sar., 2016](#); [Shawabkeh, 2010](#); [Havlík i sar., 2006](#); [Havlík i sar., 2005](#)), što je prikazano u *Tabeli 4.4*.

Tabela 4.4. Optimalni uslovi i uporedni rezultati procesa luženja EAF prašine sumpornom kiselinom

Koncentracija H ₂ SO ₄ (M)	Vreme (min)	Temperatura (°C)	Odnos Č:T	Brzina mešanja (o/min)	Stepen izluženja cinka (%)	Ref.
1,0	36 h	ambijentalna	1:20	/	>99,0	Saeta i sar., 2021
3,0	120	90	1:10	700	98,6	Hazaveh i sar., 2020
2,0	60	80	1:5	/	60,0	Rudnik, 2020
1,0	60	40	1:5	400	>90,0	Dvořák i sar., 2017
1,8	168 h	25	1:20	400	>80,0	Halli i sar., 2017
1,0	/	25	/	/	97,0	Xanthopoulos i sar., 2017
I stepen 1,0 II stepen 1,5	I stepen 20 II stepen 120	I stepen 25 II i III stepen 95	1:5	500	97,0	Montenegro i sar., 2016
1,0	90	80	1:50	300	87,0	Kukurugya i sar., 2015
1,5	90	60	1:10	700	80,0	Oustadakis i sar., 2010
0,1	10-20	50	3 g/l	900	72,0	Shawabkeh, 2010
0,5	2	70	1:25	300	100,0	Havlík i sar., 2006
0,4	60	80	1:15	/	67,0	Havlík i sar., 2005
3,4	20	98	1:1,12	/	71,2	Strobos i sar., 2004
1,0	180	18 (ambijentalna)	1:10	/	90,0	Cruells i sar., 1992

Nakon primenjenog predtretmana, u eksperimentalnim laboratorijskim istraživanjima, ispitivan je uticaj četiri različita parametra procesa luženja na stepen izluženja komponenti EAF prašine u procesu kiselinog luženja. Ispitivani parametri su uključivali: vreme procesa kiselinog luženja, koncentraciju sumporne kiseline, odnos čvrste i tečne faze i temperaturu procesa.

Rastvor za luženje pripremljen je korišćenjem destilovane vode i H₂SO₄ analitičkog kvaliteta u odgovarajućim koncentracijama, pri čemu je količina rastvora određena na osnovu željenog odnosa čvrste i tečne faze.

Svi eksperimenti sprovedeni su u triplicatu, na uzorku čvrstog ostatka EAF prašine nastalog nakon izvedenog predtretmana, prve faze - luženja vodom, pri definisanim optimalnim uslovima. Mase uzoraka čvrstog ostatka korišćenih za eksperimentalna ispitivanja procesa kiselinog luženja iznosile su 50,0 g. Sva eksperimentalna laboratorijska ispitivanja procesa kiselinog luženja izvršena su korišćenjem iste aparature i istog principa rada reaktora, kao i za ispitivanja procesa luženja vodom, tj. predtretmana. Nakon završenog procesa kiselinog luženja, odvajanje faza izvršeno je

filtracijom. Čvrsti ostaci su isprani destilovanom vodom, nakon čega su osušeni u sušnici na 65°C. Dobijeni lužni rastvori i osušeni čvrsti ostaci su hemijski analizirani na sadržaj Zn, Fe, Pb, Cd, Na, K, Ca, Cu i Ni.

Nakon definisanih optimalnih uslova procesa kiselinskog luženja, sproveden je eksperiment kiselinskog luženja na uzorku čvrstog ostatka dobijenog nakon predtretmana, u količini od 1 kg. Eksperiment je izveden u staklenom reaktoru zapremine 10 L prikazanom na *Slici 4.11*. Ovaj reaktor ima iste komponente kao reaktor zapremine 2L koji je korišćen za laboratorijska eksperimentalna ispitivanja prve i druge faze luženja EAF prašine, predtretmana - luženja vodom i kiselinskog luženja.



Slika 4.11. Reaktor zapremine 10 L za izvođenje eksperimenata kiselinskog luženja

Čvrsti ostatak dobijen pri optimalnim uslovima kiselinskog luženja je ispran destilovanom vodom, a zatim su urađene hemijska i mineraloška karakterizacija (XRD i SEM-EDS), kao i TCLP i LP testovi, a sve u cilju procene njegovog uticaja na životnu sredinu. Za hemijsku i mineralošku karakterizaciju čvrsti ostatak je osušen u sušnici, dok je za TCLP i LP testove korišćen vlažan uzorak.

4.4.3.1. Uticaj početne koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja

Ispitivanje uticaja početne koncentracije sumporne kiseline (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 i 1,50M) na stepen izluženja praćenih elemenata, a prvenstveno cinka, vršeno je u zavisnosti od vremena trajanja procesa kiselinskog luženja (5, 10, 15, 20, 30 i 60 min), pri sledećim konstantnim parametrima procesa: odnos čvrste i tečne faze = 1:4, temperatura - ambijentalna (~25°C), brzina mešanja - 500 o/min.

4.4.3.2. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja

Uticaj odnosa čvrste i tečne faze (1:2, 1:4, 1:10 i 1:20), na stepen izluženja praćenih elemenata, ispitivan je u zavisnosti od vremena procesa kiselinskog luženja (5, 10, 15, 20, 30 i 60 min). Ostali parametri procesa bili su konstantni: temperatura - ambijentalna (~25°C), koncentracija sumporne kiseline - 1,5 M, brzina mešanja - 500 o/min.

4.4.3.3. Uticaj temperature na stepen izluženja

Kod procesa kiselinskog luženja čvrstog ostatka nastalog nakon predtretmana EAF prašine, ispitivan je i uticaj temperature kiseline i vremena trajanja procesa na stepen izluženja praćenih elemenata. Rastvor sumporne kiseline zagrejan je na željenu temperaturu, izvršeno je dodavanje čvrste faze uz mešanje suspenzije, a zatim je temperatura suspenzije održavana na zadatoj vrednosti temperature, sve do završetka procesa luženja. Proces luženja vršen je sa kiselinom zagrejanom do sledećih vrednosti temperatura: ambijentalna (25°C), 40°C, 55°C, 70°C i 85°C. Stepem izluženja praćenih elemenata ispitivan je kod vremena od 5, 10, 15, 20, 30 i 60 min. Sledeći parametri procesa luženja EAF prašine su bili konstantni: koncentracija sumporne kiseline - 1,5M, odnos čvrste i tečne faze = 1:4 i brzina mešanja - 500 o/min.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakterizacija reprezentativnog uzorka EAF prašine

5.1.1. Fizička karakterizacija

Rezultati fizičke karakterizacije reprezentativnog uzorka istraživane EAF prašine su sledeći:

- a) Nasipna masa: 1284 kg/m³;
- b) Sadržaj vlage: 1,00 %;
- c) Gustina: 3,871 g/cm³.

Nizak sadržaj vlage u reprezentativnom uzorku EAF prašine (1 mas. %) sugeriše da je njeno odlaganje u krugu čeličane u natkirvenim prostorima izvršeno na adekvatan način.

5.1.2. pH vrednost

Vrednost pH reprezentativnog uzorka EAF prašine iznosi 7,63, što ukazuje na činjenicu da je istraživana EAF prašina, materijal neznatno baznih karakteristika.

5.1.3. Hemijska karakterizacija

Rezultati hemijske karakterizacije reprezentativnog uzorka EAF prašine, kao i korišćene analitičke metode, prikazane su u *Tabeli 5.1*.

Tabela 5.1. Hemijska analiza reprezentativnog uzorka EAF prašine

Element	Sadržaj (%)	Analitička metoda
Zn	36,40	V
Fe	21,58	AAS
Al	0,70	ICP-AES
Ca	3,02	
Mg	0,76	
K	0,99	
Na	1,18	
Mn	2,12	
Cu	0,19	
Pb	1,86	
Cr	0,31	
P	0,11	
Bi	0,012	
Ni	0,012	
Sb	0,014	
Sn	0,046	
Cd	0,050	
Co	0,0016	
As	0,0047	
Mo	0,0027	
Hg	0,001	
Si	1,69	XRF
C	0,62	CSA
S	0,55	CSA
F	0,05	ISE
Cl	2,90	SF
Au	0,00001	FA/AAS
Ag	0,0072	ICP-MS

V – Volumetrija;

ICP-AES - Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom;

XRF - Rendgensko fluorescentna analiza;

CSA - Analizator ugljenika i sumpora;

ISE - Jon selektivna elektroda;

FA - Plamena analiza plemenitih metala/kupelacija;

AAS - Atomska apsorpciona spektrofotometrija;

SF – Spektrofotometrija;

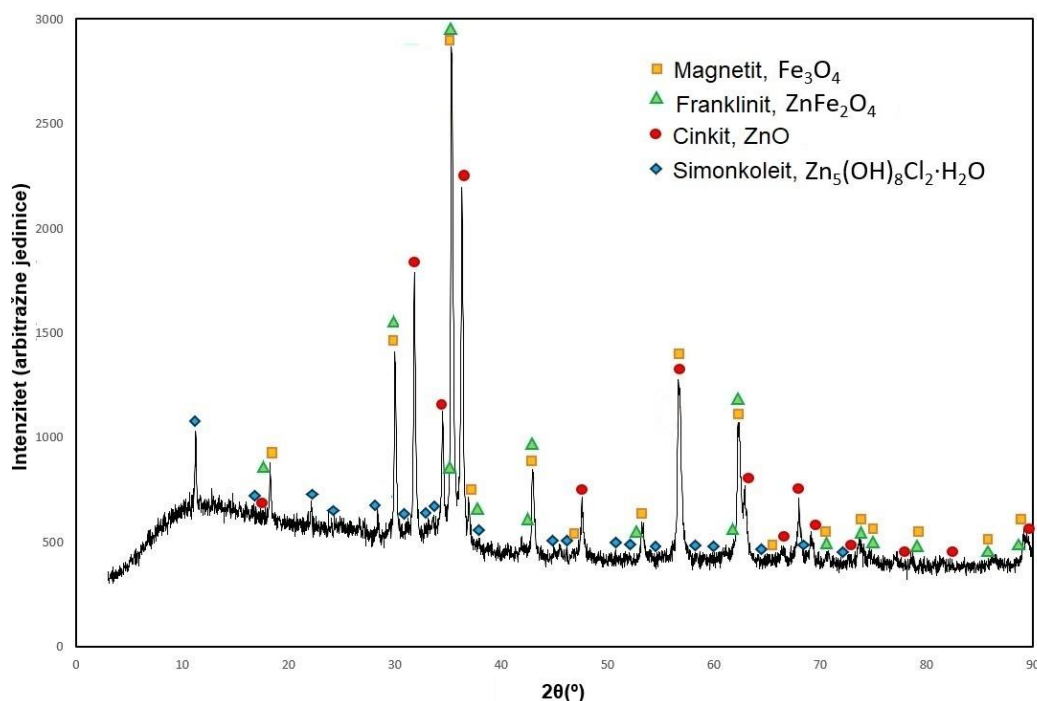
ICP-MS - Masena spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom.

Na osnovu rezultata hemijske analize prikazanih u Tabeli 5.1., može se zaključiti da ispitivani uzorak EAF prašine sadrži širok spektar elemenata, što potvrđuje kompleksnost ovog materijala. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim navodima (Miki i sar., 2016; Menad i sar., 2003; Jarupisitthorn i sar., 2002), što ukazuje na sličnost hemijskog sastava istraživane EAF prašine u disertaciji sa analiziranim prašinama u radovima ovih autora. Iz Tabele 5.1., se vidi da najveću zastupljenost u uzorku ima cink, sa sadržajem od 36,40%, dok je gvožđe prisutno u količini od 21,58%. Sadržaj elemenata u opsegu od 0,5-3,0% u ispitivanom uzorku čine: Ca, Mn, Pb, Cl, Na, K, Si, Al, Mg, C i S, dok sadržaji ostalih elemenata, poput: Cu, Cr, Cd, Co, As, Sn, F i dr., iznose <0,5% u istraživanoj EAF prašini.

5.1.4. Mineraloška karakterizacija

5.1.4.1. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Rendgensko difrakcionom analizom, čiji su rezultati prikazani na *Slici 5.1.*, u reprezentativnom uzorku EAF prašine identifikovano je nekoliko kristalnih faza. Identifikovane su tri faze sa sadržajem cinka: cinkit (ZnO), franklinit (ZnFe_2O_4) i simonkoleit ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), i kao četvrta kristalna faza - magnetit (Fe_3O_4), kao faza gvožđa (Trifunović i sar., 2024). Magnetit i cinkit su bile dominantne faze u reprezentativnom uzorku EAF prašine. Do sličnih rezultata XRD analiza uzoraka došlo je i više istraživača u svojim radovima, uključujući Bui i saradnici (2022), Silva i saradnici (2019), Halli i saradnici (2017), Miki i saradnici (2016), Oustadakis i saradnici (2010), Pickles (2009) i Ruiz i saradnici (2007). Franklinit je u ispitivanom reprezentativnom uzorku EAF prašine, u poređenju sa magnetitom i cinkitom, bio manje zastupljen, dok je simonkoleita kao kristalne faze bilo najmanje.



Slika 5.1. Difraktogram reprezentativnog uzorka EAF prašine

Cink se u EAF prašini nalazi u značajnim koncentracijama, najčešće zbog njegove široke upotrebe za zaštitu čelika od korozije ili pak, potiče iz otpadnog mesinga (Yang i sar., 2024; Nair i sar., 2022; Al-Harabsheh i sar., 2021a). Prisutnost cinka u obliku simonkoleita može se objasniti upotrebom zaštitnih boja na otpadnim materijalima koji služe kao sirovine za proizvodnju čelika, ili pak, može biti prisutan kao produkt korozije. Zbog kompleksnog hemijskog sastava EAF prašine (Tabela 5.1.), moguće je postojanje i drugih, manje zastupljenih kristalnih faza u uzorku. Međutim, one nisu jasno identifikovane, jer su prisutne u količinama manjim od 1 mas. % i ne mogu se detektovati rendgenskom difrakcionom analizom.

Glavne kristalne faze identifikovane u uzorku EAF prašine u disertaciji, u saglasnosti su sa rezultatima mnogih istraživača (Yang i sar., 2024; Bui i sar., 2022; Wang i sar., 2021a; Hazaveh i sar., 2020; Omran i sar., 2017; Montenegro i sar., 2016; Havlík i sar., 2006; Bruckard i sar., 2005). Tako, u radu Yang i saradnika (2024) XRD analizom je utvrđeno da se u ispitivanom uzorku EAF prašine poreklom iz Kine, kao najzastupljenije mineraloške faze javljaju cinkit, franklinit i magnetit, dok se kao manje zastupljene faze javljaju NaCl i KCl.

Rezultati XRD analize u radu Wu i saradnika (2023), ukazali su na prisustvo ZnFe_2O_4 i Fe_3O_4 kao glavnih faza u ispitivanom uzorku EAF prašine preuzete iz čeličane u Kini, ali i na prisustvo ZnO , Fe_2O_3 , CaCO_3 i SiO_2 , kao manje zastupljenih mineraloških faza u analiziranom uzorku. Wang i saradnici (2025) su u svojim istraživanjima EAF prašine XRD analizom utvrdili prisustvo ZnFe_2O_4 , ZnO i Fe_3O_4 kao najzastupljenijih faza u ispitivanom uzorku prašine. Druge identifikovane mineraloške faze u radu ovih autora bile su: KCl, NaCl, CaSiO_2 i SiO_2 .

U istraživanju Khaidarova i saradnika (2025), XRD analizom su detektovani ZnFe_2O_4 i ZnO kao glavne mineraloške faze, dok su kao manje zastupljene faze detektovani Fe_2O_3 i ugljenik. U radu Bruckard i saradnika (2005), XRD analizom ispitivane EAF prašine identifikovana je najveća zastupljenost ZnO i spinelnih faza gvožđa, poput Fe_3O_4 i franklinita $((\text{Zn},\text{Fe},\text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_3)$. Od srednje zastupljenih mineraloških faza ovi autori nalaze: Fe_2O_3 , SiO_2 i CaCO_3 , dok kao najmanje zastupljene faze identifikuju: NaCl, KCl i CaO .

Wang i saradnici (2021a) su na osnovu urađene XRD analize zaključili, da glavne faze EAF prašine ispitivane u njihovom radu čine komponente gvožđa, cinka i mangana, uglavnom prisutne u obliku spinela, odnosno kao: Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 i MnFe_2O_4 . Ostale identifikovane, a manje zastupljene, mineraloške faze u ovom radu su bile: CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 i SiO_2 . Ovi autori u svom radu tvrde, da iako mineraloške faze koje sadrže olovo i hrom nisu detektovane, a usled niskog sadržaja olova i hroma u EAF prašini, da se one u prašini uglavnom javljaju kao PbO i FeCr_2O_4 .

Autori Omran i saradnici (2017) u svom istraživanju ukazuju na mogućnost da u XRD analizi u izvesnoj meri može doći do preklapanja pikova mineraloških faza hromita (FeCr_2O_4), magnetita (Fe_3O_4) i franklinita (ZnFe_2O_4). Shodno tome, autori ukazuju na činjenicu, da se prisustvo ovih faza ne može tačno utvrditi XRD analizom, te je za dodatnu potvrdu prisutnih faza u ispitivanom uzorku potrebno uraditi i SEM-EDS analizu. Brunelli i Dabalá (2015) u svom radu napominju, da se u XRD analizi pikovi franklinitne faze mogu poklopiti sa fazom kalcijum-ferita, i da je stoga otežano precizno određivanje sadržaja franklinita u EAF prašini. Kukurugya i saradnici (2015) u svojim istraživanjima nalaze da Mn i Cr mogu biti prisutni u EAF prašini u obliku ferita, ali da XRD analizom može doći do podudaranja njihovih pikova sa pikovima faza magnetita i franklinita, tako da njom nije moguće potpuno precizno izvršiti njihovu detekciju.

5.1.4.2. Analiza na polarizacionom mikroskopu

U *Tabeli 5.2.* prikazana je semi-kvantitativna mineraloška analiza reprezentativnog uzorka EAF prašine.

Tabela 5.2. Semi-kvantitativna mineraloška analiza reprezentativnog uzorka EAF prašine

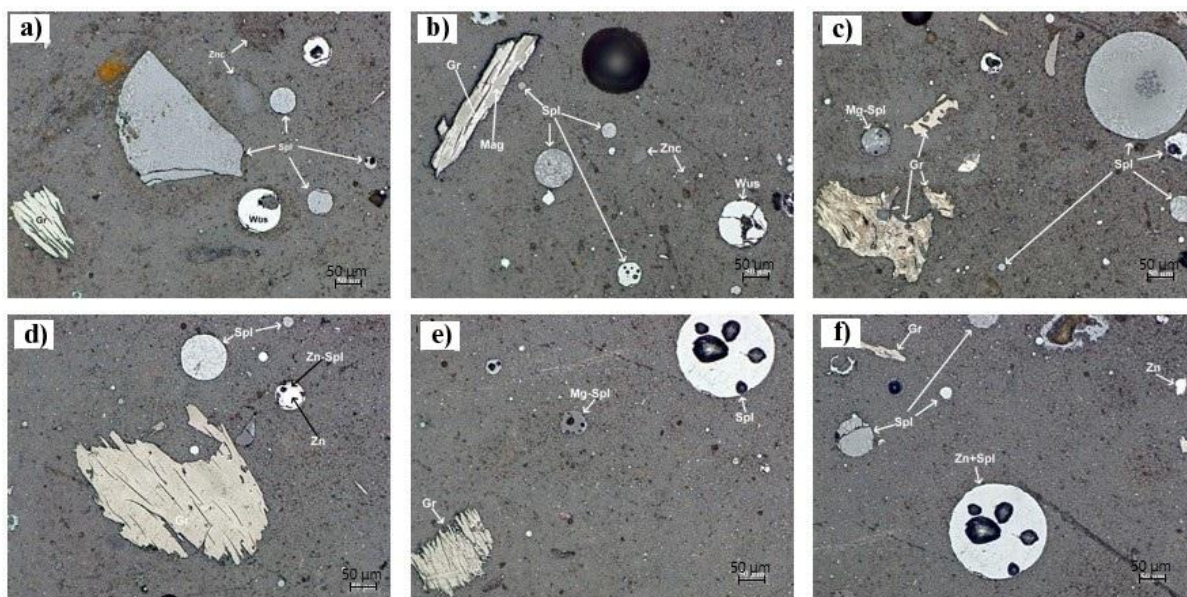
Minerali	Formula/Simbol	Zastupljenost
Metalni cink	Zn	mineral se javlja u tragu
Cinkit	ZnO	mineral je dosta zastupljen
Magnetit	Fe ₃ O ₄	mineral je dosta zastupljen
Franklinit	ZnFe ₂ O ₄	mineral je dosta zastupljen
Magnezioferit	MgFe ₂ O ₄	mineral je malo zastupljen
Hematit	Fe ₂ O ₃	mineral se javlja u tragu
Vistit	FeO	mineral je malo zastupljen
Kristalasti koks	C	mineral je malo zastupljen

Na osnovu dobijenih kvalitativnih mikroskopskih analiza u odbijenoj svetlosti, u reprezentativnom uzorku EAF prašine u disertaciji, utvrđen je sledeći sastav faza: metalni cink, cinkit, magnetit, franklinit, Mg-spineli, hematit, vistit, kristalasti koks (grafit) i staklo ([Trifunović i sar., 2022](#)).

Strukturno-teksturni sklop zrna sa mineralima cinka i gvožđa prikazan je u *Tabeli 5.2.* i na mikrofotografijama na *Slici 5.2.* Glavne mineralne faze jedinjenja cinka u uzorku su cinkit (ZnO) i Fe-Zn spineli. Svi agregati sa cinkitom su ovalnih preseka, koji se javljaju u vidu sitnih belih „oblačastih“ zamućenih preseka (*Slika 5.2.a-b*). Metalni cink je slabo zastupljen. On se najvećim delom javlja u slobodnim zrnima, koja su sfernog oblika, sa kružnim presecima (*Slika 5.2.d i f*). Pojedina zrna sa metalnim cinkom ponekad su okružena prstenastim franklinitom (ZnFe₂O₄) ili su centralni delovi ispunjeni Fe-Mg spinelima i njihovim eutekticima (*Slika 5.2.f*).

Od osnovnih minerala gvožđa u uzorku zastupljeni su magnetit (Fe₃O₄) (*Slika 5.2.b*) i razni (Fe-Mg)-spinelima (*Slika 5.2.a-f*), koji se redovno javljaju u slobodnim zrnima sfernog oblika (do 50 µm), sa kružnim presecima. Ostale mineraloške faze gvožđa su manje zastupljene.

Od ugljeničkih faza, utvrđeno je primetno prisustvo kristalastog, polukristalastog i amornog koksa (*Slika 5.2.a-e*). Svi agregati koksa (grafita) su tabličastog ili pritkastog oblika, sa pojavom tamnih traka duž njihove folijacije (magnetit).

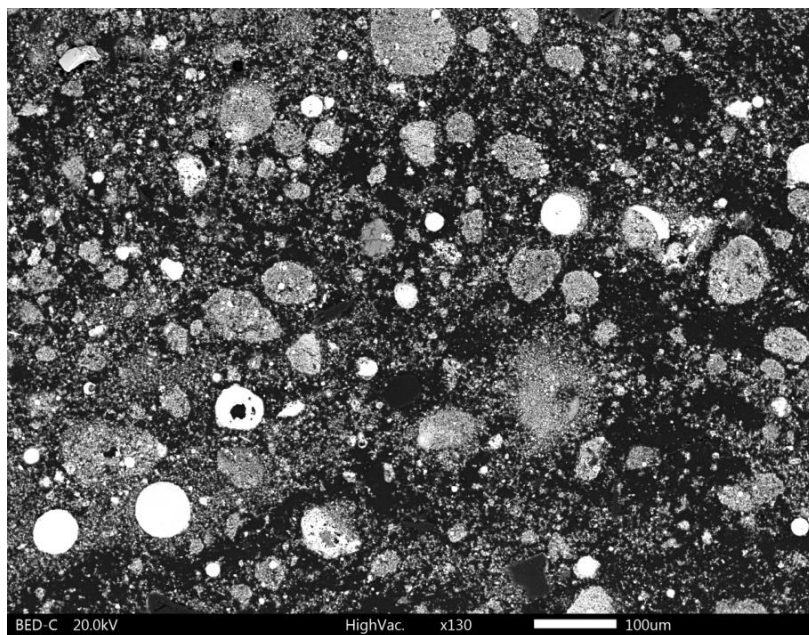


Slika 5.2.(a-f) Mikrofotografije reprezentativnog uzorka EAF prašine (Gr – kristalasti koks (grafit); Mag – magnetit (Fe_3O_4); Wus – vjistit (FeO); Zn – metalni cink; Znc – cinkit (ZnO); Zn-Spl – franklinit (ZnFe_2O_4); Spl – spineli različitog sastava; Mg-Spl – magnezioferit)

5.1.4.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetska disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)

Morfološke osobine reprezentativnog uzorka EAF prašine ispitane su SEM-EDS analizom. Ispitivanja SEM analizom su pokazala da u uzorku dominiraju sferne čestice koje se razlikuju po veličini, a da su manje dominantni aglomerati nepravilnih oblika (Slika 5.3.) (Trifunović i sar., 2024; Trifunović i sar., 2022). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Khattab i saradnika (2017) i Oustadakis i saradnika (2010), koji u svojim radovima dolaze do zaključka da se čestice EAF prašine u najvećoj meri javljaju u sfernim oblicima, ali i kao čestice nepravilnih oblika.

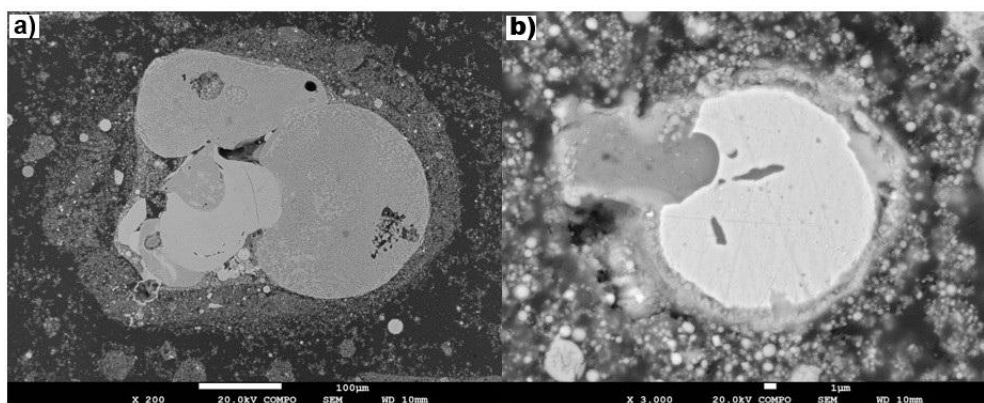
Topljenjem otpadnog gvožđa u elektrolučnoj peći dolazi do isparavanja metala iz šarže, pri čemu nastaje EAF prašina heterogenom ili homogenom nukleacijom. U zavisnosti od toga na koji način dolazi do nastanka EAF prašine, čestice prašine mogu biti krupnije ili sitnije (Wang i sar., 2021a; Kaya i sar., 2020; Pickles i sar., 2019; Pickles i sar., 2009). U radu autora Oustadakis i saradnika (2010), SEM-EDS analizom EAF prašine utvrđeno je prisustvo sitnozrnih sfernih čestica, ali i čestica izduženog oblika. U ispitivanom uzorku, u radu ovih autora, preovlađuje morfologija finih čestica koje formiraju agregate, ili pak, prekrivaju krupnije čestice. Na osnovu navedenih saznanja autori zaključuju, da su čestice sfernog oblika EAF prašine posledica formiranja šljake i pucanja CO mehura na površini rastopa u elektrolučnoj peći.



Slika 5.3. SEM mikrofotografija reprezentativnog uzorka EAF prašine (Trifunović i sar., 2024)

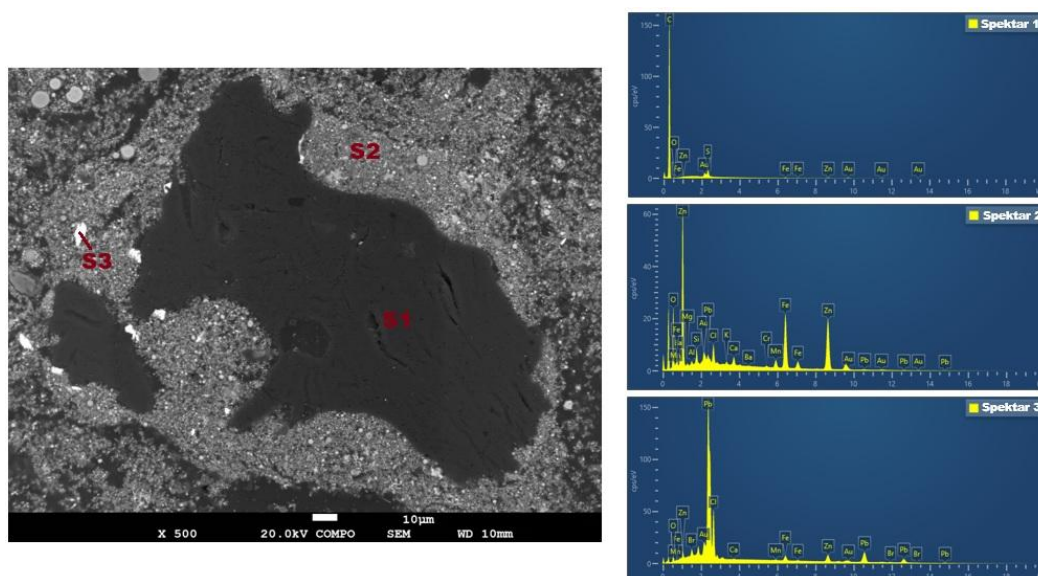
SEM-EDS analizom ispitivanog uzorka EAF prašine u disertaciji uočen je fenomen inkapsulacije, kada se čestice metalnog cinka nalaze “zarobljene” unutar sfere magnetita i različitih vrsta stakala. Ovi rezultati potvrđuju rezultate dobijene analizom na polarizacionom mikroskopu. Kao što su Wang i saradnici (2021a) objasnili, ovako velike čestice mogu nastati usled oksidacije tečnih kapljica izbačenih iz rastopa i šljake u procesu topljenja. One predstavljaju jezgro koje prekriva metal iz gasne faze, što dovodi do formiranja velikih čestica prašine mehanizmom heterogene nukleacije.

Preseci čestica EAF prašine, prikazani na Slici 5.4., pokazuju da krupnije čestice imaju kompleksniju građu. Na Slici 5.4.a) je prikazan aglomerat formiran od više čestica različitih veličina i sastava. Krupnije čestice nepravilnog oblika koje se nalaze u centralnom delu aglomerata identifikovane su kao čestice spinela gvožđa obogaćenih Mn i Ca, čestice stakla, oksida gvožđa ($\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$), franklinita (ZnFe_2O_4) i čestice $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Veoma sitne sferne čestice okružuju krupnije čestice sa svih strana i sa njima formiraju aglomerat nepravilnog oblika. Sferne čestice manjih dimenzija identifikovane su kao cinkit (ZnO), franklinit (ZnFe_2O_4), franklinit obogaćen manganom ($\text{ZnMnFe}_2\text{O}_4$), simonkoleit ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i olovo u hloridnim oblicima (PbCl_2 i PbOHCl). Čestice sfernog oblika, a većih dimenzija, identifikovane su kao oksidi gvožđa i staklo. Na Slici 5.4.b), elementarno gvožđe je identifikovano kao čestica nepravilnog oblika i “zarobljeno” unutar čestice takođe nepravilnog oblika koju čine čestice oksida gvožđa, kao i čestice Pb, Zn i K u hloridnom obliku (PbOHCl , KCl i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Navedeni rezultati SEM analize su u skladu sa pretpostavkom o heterogenoj nukleaciji krupnijih čestica EAF prašine.



Slika 5.4. SEM mikrofotografije poprečnih preseka čestica EAF prašine nepravilnog oblika

SEM-EDS analizom reprezentativnog uzorka EAF prašine (Slika 5.5.) identificirano je prisustvo grafita/koksa u vidu čestica nepravilnog oblika različitih veličina. Čestica grafita (S1) na ovoj slici je veličine oko 150 μm . Okružena je jako sitnim sfernim česticama cinkita (ZnO), metalnog Zn, franklinita (ZnFe_2O_4) (S2), simonkoleita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), oksidnih i hloridnog oblika olova (PbO , PbO_2 i PbOHCl), kao i oksidima gvožđa ($\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$) (S3). Grafit u EAF prašinu dospeva kao posledica trošenja grafitnih elektroda (Hall i saradnici, 2017), korišćenih tokom procesa topljenja šarže u elektrolučnoj peći.

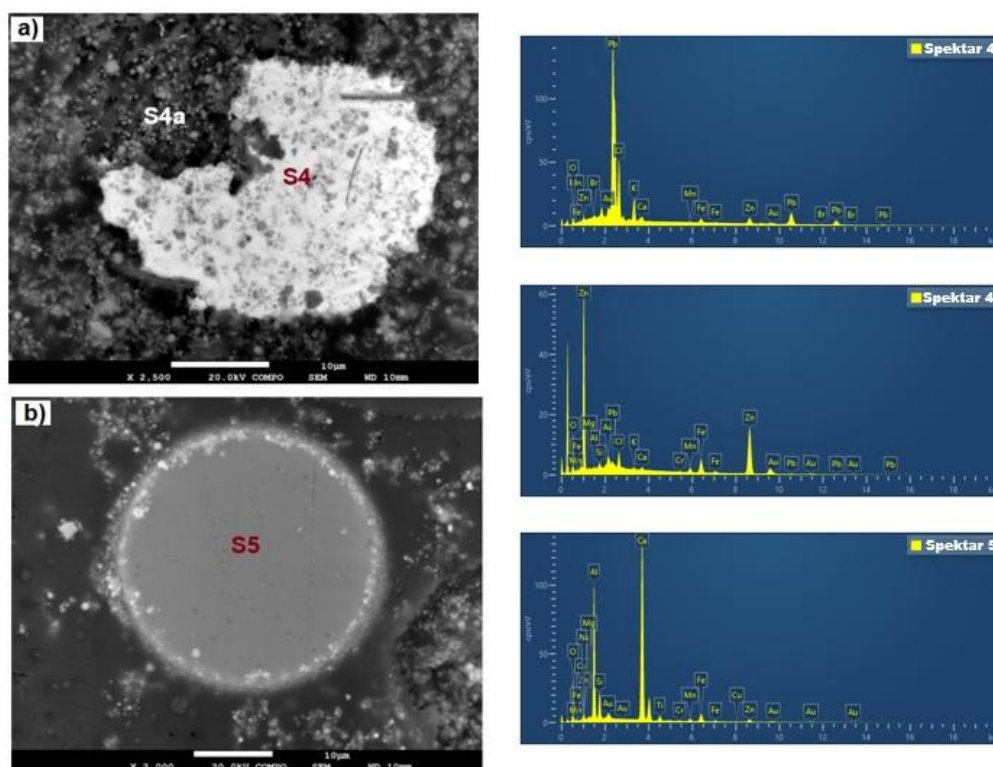


Slika 5.5. SEM mikrofotografija sa EDS spektrima reprezentativnog uzorka EAF prašine

Tabela 5.3. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.5.

	Element (mas. %)															Ukupno
	C	O	S	Fe	Zn	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Ba	Pb	
Spektar 1	98,13	0,69	0,70	0,13	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00
Spektar 2	-	23,91	-	18,72	44,28	0,67	0,58	1,87	2,34	0,38	1,14	0,31	2,28	0,20	3,31	100,00
Spektar 3	-	6,69	-	2,30	6,75	-	-	-	9,45	-	0,10	-	0,25	1,87	72,59	100,00

Slika 5.6. prikazuje uvećane SEM-EDS mikrofotografije čestica EAF prašine istraživane u disertaciji. Na *Slici 5.6.a*) prikazana je čestica veličine 35 μm , nepravilnog oblika, bogata oksidom olova (PbO/PbO_2) i hloridnim fazama, poput PbOHCl , KCl , NaCl i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (S4). Nepravilna čestica okružena je česticama metalnog cinka, cinkita (ZnO), franklinita (ZnFe_2O_4), oksida i spinela gvožđa, hloridnih faza olova i cinka, kao i česticama stakla, koje se javljaju u vidu sitnih sfernih čestica (S4a). *Slika 5.6.b*) prikazuje sfernu česticu, veličine od oko 30 μm , koja se sastoji od spinelnih faza gvožđa (ZnFe_2O_4 , CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4), kreča (CaO) i portlanidita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) “zarobljenim” u aluminosilikatnom staklu (S5).

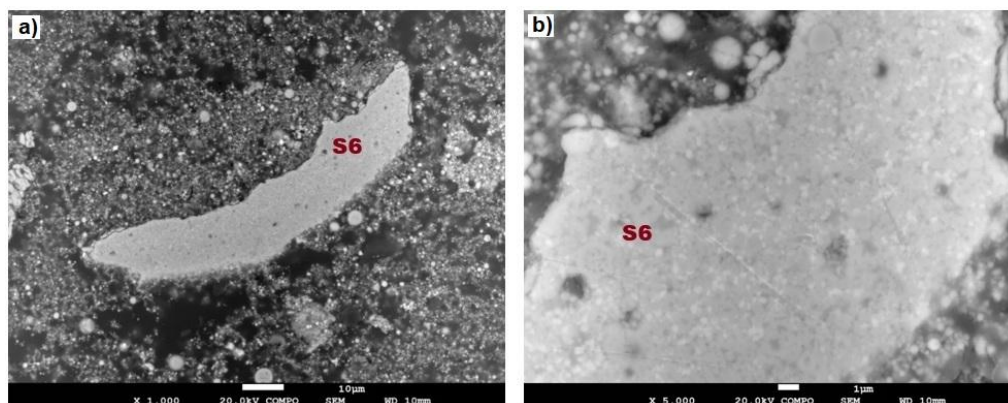


Slika 5.6. SEM mikrofotografije čestica EAF prašine sa EDS spektrima

Tabela 5.4. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.6.

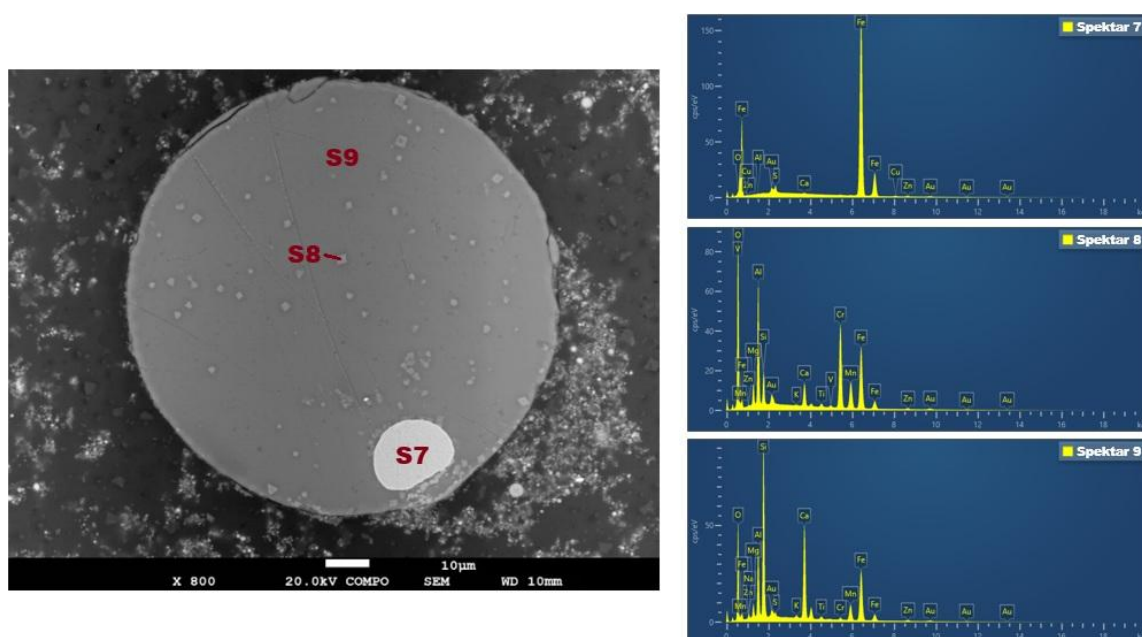
	Element (mas. %)																Ukupno
	Cl	O	Na	Fe	Zn	Mg	Al	Si	Ti	K	Ca	Cr	Mn	Br	Pb	Cu	
Spektar 4	10,01	7,35	-	1,57	4,96	-	-	-	-	4,75	0,90	-	0,17	0,60	69,69	-	100,00
Spektar 4a	3,03	22,74	-	6,45	59,23	0,82	0,29	0,97	-	0,40	0,53	0,28	1,85	-	3,42	-	100,00
Spektar 5	-	41,92	0,34	3,55	2,47	0,25	15,20	3,06	1,29	-	30,63	0,23	0,94	-	-	0,11	100,00

Aglomerat nepravilnog oblika prikazan na *Slici 5.7.*, sačinjen je od čestica cinkita, franklinita, spinela i oksida gvožđa, stakla, i oksida olova (S6). Na *Slici 5.7.a*) prikazan je deo čestice sa uvećanjem x1000, a na *Slici 5.7.b*) je prikazan deo iste čestice sa uvećanjem x5000.



Slika 5.7. SEM mikrofotografije čestice nepravilnog oblika:
a) uvećanje x1000; b) uvećanje dela čestice x5000

Nepravilna čestica elementarnog gvožđa (Slika 5.8) (S7), “zarobljena” je u čestici sfernog oblika u kojoj su identifikovane mineraloške faze albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), spinelne faze Fe (ferita obogaćenog Zn, Mn, Mg i Cr) (S9), oksidne faze gvožđa i portlanidita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) “zarobljene” u alumosilikatnom staklu (S8).



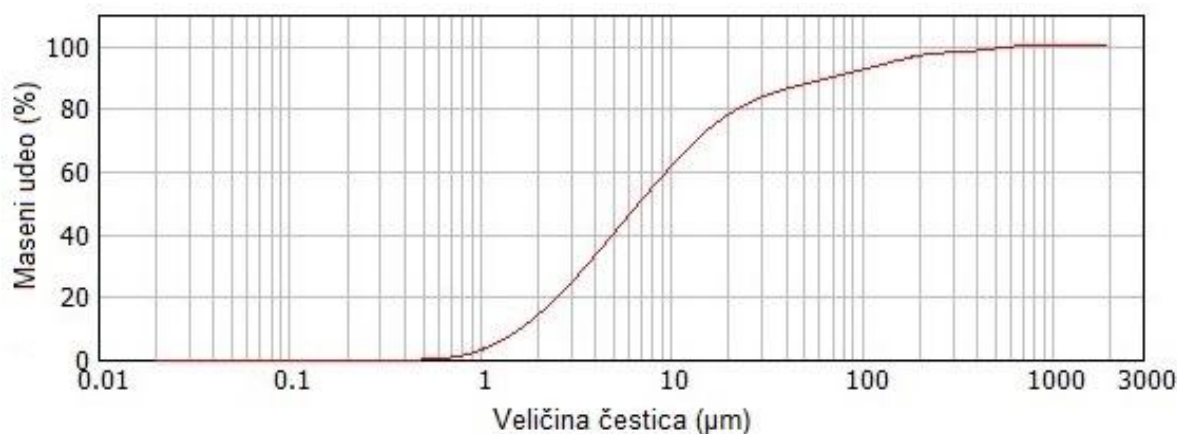
Slika 5.8. SEM mikrofotografija sa EDS spektrima čestice reprezentativnog uzorka EAF prašine

Tabela 5.5. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.8.

	Element (mas. %)															Ukupno
	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	Cu	Na	Mg	K	Ti	V	Cr	Mn	
Spektar 7	0,72	0,11	-	1,25	0,15	96,27	0,87	0,65	-	-	-	-	-	-	-	100,00
Spektar 8	39,98	10,97	2,76	-	2,47	18,27	0,73	-	-	2,64	0,07	0,47	0,26	16,84	0,47	100,00
Spektar 9	41,98	6,41	14,58	0,43	11,45	16,51	0,76	-	0,73	1,50	0,27	0,43	-	4,55	4,48	100,00

5.1.5. Granulometrijski sastav

Na Slici 5.9. prikazana je raspodela veličina čestica istraživnog u disertaciji, originalnog, reprezentativnog uzorka EAF prašine. Analiza je pokazala heterogenu raspodelu čestica EAF prašine, koja se sastoji od dve frakcije. Prvu frakciju čine fine, sitne čestice veličine od 0,02-1,0 μm , dok drugu frakciju čine krupnije čestice veličine od 1,0-2000 μm . Takođe, granulometrijskom analizom je utvrđeno da 80% čestica ima veličinu manju od 23 μm . Sitnozrna raspodela čestica istraživane EAF prašine ukazuje na to, da metode fizičke koncentracije, poput magnetnog ili gravitacionog odvajanja, nisu efikasne za tretman ovog materijala. Takođe, ova veličina čestica sugerise, da bi rukovanje ovim suvim materijalom moglo biti otežano, osim ako se prethodno ne izvrši njegova aglomeracija. S druge strane, kinetika reakcija tokom tretmana prašine mora biti brza, s obzirom na to da preovlađuju sitne čestice, što dalje hidrometalurški postupak čini pogodnim rešenjem za tretman ovog materijala (Dutra i sar., 2006). Međutim, prisustvo finih čestica može prouzrokovati teškoće u procesu filtriranja tokom hidrometalurškog tretmana istraživnog materijala (Trifunović i sar., 2024; De Buzin i sar., 2017), što je i tokom eksperimentalnog rada u disertaciji i potvrđeno.



Slika 5.9. Granulometrijski sastav reprezentativnog uzorka EAF prašine

Autori Wang i saradnici (2025) i Halli i saradnici (2018) su u svojim istraživanjima koristili sličnu metodu za određivanje raspodele veličine čestica, odnosno laserski uređaj Malvern Mastersizer 3000. Halli i saradnici (2018) su određivanje raspodele veličine čestica izvršili na suvim uzorcima EAF prašine, pod pritiskom od 0,35 MPa. Autori su utvrdili da je 80% čestica ispitivanog uzorka EAF prašine bilo veličine 4,03 μm , a da je srednja veličina čestica iznosila 1,3 μm . U radu autora Wang i saradnika (2025) utvrđeno je da 90% čestica EAF prašine čine čestice veličine manje od 9,77 μm , 50% čestice veličine manje od 4,07 μm i 10% čine čestice manje od 2,12 μm .

U ovoj doktorskoj disertaciji, EAF prašina čije je ispitivanje vršeno, sakupljana je u filter vrećama, a dobijeni rezultati raspodele veličine čestica EAF prašine su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u disertaciji, kao i rezultatima Wang i sar., 2021a, odnosno sa činjenicom da 90% čestica EAF prašine sakupljane u filter vrećama čine čestice veličine manje od 50 μm .

Laforest i saradnici (2006) su raspodelu veličine čestica analizirane EAF prašine odredili Sedigraph analizatorom veličine čestica (SediGraph 5000ET od Micromeritics) i zaključili da se EAF prašina sastoji od dve glavne frakcije, tj. od dela sa veoma sitnim zrnima i od dela sa krupnijim česticama. Čestice veličine 5,5 μm sačinjavale su 94% čestica ispitivanog uzorka. Ispitivanje raspodele veličine čestica EAF prašine u radu Suetens i saradnika (2015) vršeno je primenom uređaja

Mastersizer Microplus (Malvern Instruments). Na osnovu dobijenih rezultata, autori su došli do zaključka da 50% ispitivanog uzorka čine čestice veličine do 0,5 μm , a ostalih 50% čine čestice veličine u opsegu od 1-250 μm .

Tang i saradnici (2017) su primenom uređaja Malvern Mastersizer 2000 odredili raspodelu veličine čestica EAF prašine u svom radu. Autori potvrđuju zaključke Laforest i sar. (2006) i Menad i sar. (2003), da EAF prašina sadrži dve osnovne frakcije čestica. Veoma sitna zrna čine čestice veličine od 30 nm do 1 μm , dok je frakcija krupnijih čestica u granicama od 1–200 μm . Rezultati urađene granulometrijske analize ovih autora pokazali su da je 28,6% čestica EAF prašine bilo ispod 900 nm i 50% ispod 2 μm , dok je 90% čestica bilo veličina manjih od 50 μm . Oustadakis i sar. (2010) u svom radu takođe potvrđuju prisustvo dve frakcije čestica EAF prašine, i to frakcije čestica u opsegu od 0,1-1 μm i druge frakcije od 1-100 μm .

5.2. Procena uticaja EAF prašine na životnu sredinu i zdravlje ljudi

5.2.1. Test lužljivosti (LP test)

Rezultati ispitivanja testa lužljivosti reprezentativnog uzorka EAF prašine prema SRPS EN 12457-2:2008, prikazani su u Tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Test lužljivosti - LP test reprezentativnog uzorka EAF prašine

Parametar	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za inertan otpad ¹⁾	Referentna vrednost za neopasan otpad ²⁾	Referentna vrednost za opasan otpad ³⁾
pH	-	8,28	-	6-13 ⁴⁾	-
Provodljivost	μS/cm	2975	-	-	-
Antimon, Sb	mg/kg dm	<0,06	0,06	0,7	5
Arsen, As	mg/kg dm	<0,20	0,50	2	25
Barijum, Ba	mg/kg dm	2,5	20	100	300
Bakar, Cu	mg/kg dm	<0,05	2	50	100
Kadmijum, Cd	mg/kg dm	10	0,04	1	5
Molibden, Mo	mg/kg dm	0,81	0,5	10	30
Nikl, Ni	mg/kg dm	<0,07	0,4	10	40
Olovo, Pb	mg/kg dm	1,7	0,5	10	50
Selen, Se	mg/kg dm	0,09	0,1	0,5	7
Hrom, Cr	mg/kg dm	<0,05	0,5	10	70
Cink, Zn	mg/kg dm	8	4	50	200
Živa, Hg	mg/kg dm	<0,005	0,01	0,2	2
SO ₄ ²⁻	mg/kg dm	7600	1000	20000	50000
Cl⁻	mg/kg dm	29700	800	15000	25000
F ⁻	mg/kg dm	107	10	150	500

^{1), 2), 3)} Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 2, Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponije inertnog otpada¹⁾, neopasnog otpada²⁾ i opasnog otpada³⁾

Temperatura okoline 21°C, vlažnost 52%, pritisak 970 hPa

⁴⁾Referentna vrednost za pH prema Pravilniku 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024 Prilog 7, H15- Otpad koji ima svojstvo da na svaki način nakon odlaganja proizvede drugu supstancu npr. izlučevinu koja ima neku od navedenih karakteristika (H1-H14), iznosi 6-13. Izmerena vrednost pH je u dozvoljenom opsegu.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja lužljivosti reprezentativnog uzorka EAF prašine u disertaciji, uzorak se kategoriše kao opasan otpad u smislu deponovanja, zbog povećanog sadržaja hlorida i kadmijuma u LP eluatu (lužnom rastvoru), koji je iznad granica dozvoljenih, čak i za odlaganje otpada na deponiju za opasan otpad, što ukazuje na obavezu da se isti podvrgne prethodnom tretmanu pre konačnog zbrinjavanja deponovanjem.

5.2.2. Test toksičnosti (TCLP test)

Rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja toksičnih karakteristika reprezentativnog uzorka istraživane EAF prašine u disertaciji, namenjenog odlaganju - TCLP test (EPA 1311), prikazani su u Tabeli 5.7.

Tabela 5.7. Test toksičnosti reprezentativnog uzorka EAF prašine - TCLP test

Element	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za toksičnost otpada ⁵⁾
Antimon, Sb	mg/l	<0,006	15
Arsen, As	mg/l	<0,020	5
Barijum, Ba	mg/l	0,60	100
Bakar, Cu	mg/l	0,61	25
Kadmijum, Cd	mg/l	17,7	1
Molibden, Mo	mg/l	0,009	350
Nikl, Ni	mg/l	0,070	20
Olovo, Pb	mg/l	14,1	5
Selen, Se	mg/l	0,011	1
Hrom, Cr	mg/l	<0,005	5
Cink, Zn	mg/l	1560,2	250
Vanadijum, V	mg/l	0,003	24
Živa, Hg	mg/l	<0,0005	0,2

⁵⁾ Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 1, Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju

Dobijeni rezultati TCLP testa pokazuju da je uzorak analizirane EAF prašine, zbog povećanog sadržaja kadmijuma, olova i cinka u TCLP eluatu (lužnom rastvoru), koji su iznad dozvoljenih granica propisanih pravilnikom, pokazao toksične karakteristike. Ova vrsta opasnog otpada zahteva dodatnu pažnju i primenu odgovarajućeg tretmana u cilju zaštite životne sredine i ljudskog zdravlja i stoga se ne može odložiti na deponiju bez prethodnog tretmana i uklanjanja prisutnih teških metala.

Wang i saradnici (2020a) su nakon urađenog TCLP testa na uzorku ispitivane EAF prašine utvrdili da su koncentracije Zn, Pb i Cr⁶⁺ u eluatu bile 43,9 mg/l, 131,0 mg/l i 4,8 mg/l, respektivno. Po kineskom standardu GB/31574-2015, granična vrednost za Zn iznosi 1,0 mg/l, za Pb 0,2 mg/l, i za Cr⁶⁺ 0,5 mg/l. Nakon dobijenih rezultata, autori su zaključili da je EAF prašina toksičan čvrsti otpad, obzirom da su sve koncentracije u eluatu iznad vrednosti limitiranih standardom. Dobijeni rezultati su ukazali da se istraživana EAF prašina ne može direktno odložiti na deponije, već mora biti tretirana odgovarajućim tehnologijama pre konačnog odlaganja.

Stathopoulos i saradnici (2013) su takođe u svojim istraživanjima uradili testove toksičnosti i lužljivosti EAF prašine poreklom iz Grčke, po Evropskom standardu EN12457-2:2002. Njihovi rezultati su ukazali na sadržaj toksičnih elemenata u eluatu, i to iznad granica regulisanih standardom, čak i za opasan otpad. Autori su zaključili da se ispitivana EAF prašina ne može odložiti ni na deponiju opasnog otpada, već je potrebno uraditi njen dalji tretman ili stabilizaciju, tako da ona zadovolji limite, bar do granica kada može da se odloži na deponiju opasnog otpada.

Ispitivanje toksičnih karakteristika EAF prašine ispitali su i [Laforest i saradnici \(2006\)](#) na svom uzorku EAF prašine. Autori su ustanovili, da se zbog koncentracija ukupnog hroma i Cr^{6+} u eluatu, koje prevazilaze limitirane vrednosti, EAF prašina karakteriše kao opasan otpad koji je dalje neophodno tretirati, pre odlaganja na deponiju. U ovom radu autori predlažu proces stabilizacije ili solidifikacije za tretman istraživane EAF prašine pre odlaganja.

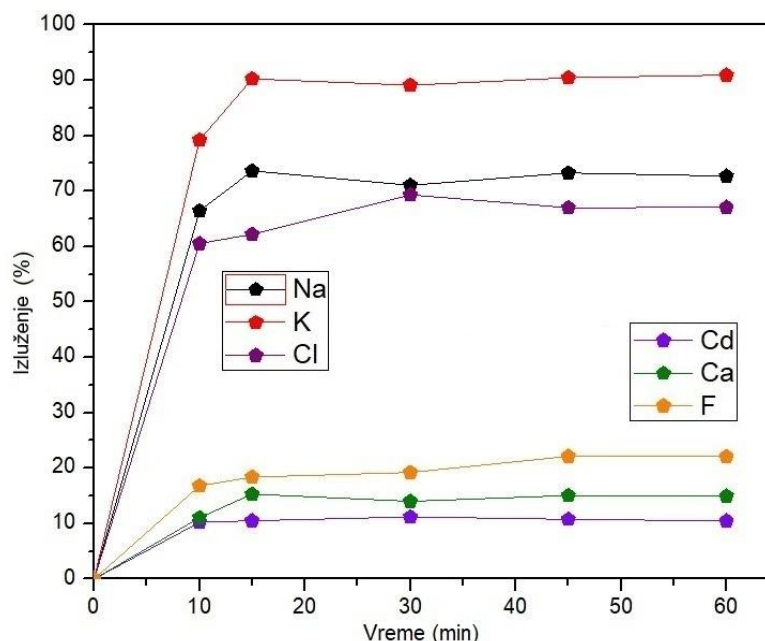
5.3. Hidrometalurški tretman EAF prašine

5.3.1. Predtretman EAF prašine

5.3.1.1. Uticaj vremena procesa luženja na stepen izluženja vodorastvornih komponenata iz EAF prašine

U prvoj fazi hidrometalurškog tretmana EAF prašine u disertaciji izvršena su ispitivanja uticaja vremena (10, 15, 30, 45 i 60 min) na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz istraživane prašine. Eksperimenti su izvedeni pri sledećim konstantnim uslovima rada: odnos Č:T=1:5, brzina mešanja - 500 o/min, temperatura - ambijentalna ($\sim 20^{\circ}\text{C}$).

Na osnovu analize dobijenih rezultata uočeno je da vreme trajanja procesa luženja u fazi predtretmana - luženja vodom, nema značajan uticaj na izluženje vodorastvornih komponenata EAF prašine, i to nakon 15 minuta od početka procesa. Kao optimalni parametar predloženo je vreme trajanja procesa luženja vodom (predtretman) od 30 min, obzirom da stepen izluženja hlorida kao osnovnih vodorastvornih komponenti (sadržaj Cl u početnom uzorku u odnosu na druge komponente EAF prašine je najviši i iznosi 2,9%) ima vrednost 69,31%. Stepni izluženja natrijuma i kalijuma se nakon 15 minuta trajanja procesa luženja vodom ne menjaju značajno i iznose od 71,06% do 73,26% za natrijum i 89,12% do 90,92% za kalijum (*Slika 5.10.*). Stepni izluženja Cd, Ca i F kreću se od 10-22%, i to, Cd: 10,23-11,21%; Ca: 11,06-15,32% i F: 16,81-22,15% (*Slika 5.10.*) ([Trifunović i sar., 2024](#)).



Slika 5.10. Uticaj vremena luženja na efikasnost luženja EAF prašine vodom (uslovi: odnos Č:T=1:5; brzina mešanja - 500 o/min; temperatura - ambijentalna)

Stepeni izluženja ostalih praćenih elemenata (Zn, Fe, Pb, Cu i Ni) u zavisnosti od vremena luženja EAF prašine vodom nisu prikazani na Slici 5.10., mogu se smatrati zanemarljivim, obzirom da su njihove vrednosti iznosile manje od 0,1%.

Chen i saradnici (2011) su u svom radu istraživali uticaj vremena luženja EAF prašine na stepen izluženja hlora pri odnosu Č:T od 1:10, a za vreme procesa luženja od 60 minuta. Oni u svojim istraživanjima nalaze, da je za vreme od 40 minuta postignuto izluženje hlora iz EAF prašine u iznosu od 74%. Ova vrednost ukazuje na relativno dobru saglasnost sa stepenom izluženja hlora dobijenim u disertaciji (69,31%), uzimajući u obzir različitost sastava i fizčko-hemijskih karakteristika polaznih EAF prašina.

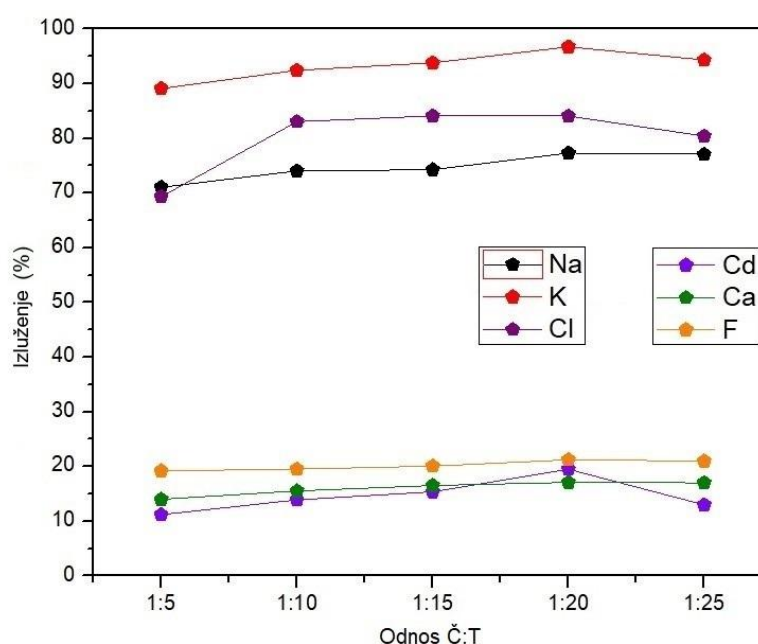
Na osnovu rezultata dobijenih eksperimentalnim ispitivanjima uticaja vremena i ostalih parametara na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine, može se zaključiti, da se stepen izluženja vodorastvornih primesa može klasifikovati u tri grupe. Stepene izluženja Na, K i Cl (prva grupa) sugerišu da su ovi elementi prisutni uglavnom u jedinjenjima rastvorljivim u vodi, na koje ukazuju rezultati SEM-EDS analize reprezentativnog uzorka EAF prašine u disertaciji. U slučaju Cd, Ca i F (druga grupa) uočeni su slični trendovi u stepenima izluženja, ali značajno manjih vrednosti (maksimalno 22%) u odnosu na stepene izluženja Na, K i Cl (maksimalno 91%). U treću grupu mogu se klasifikovati Zn, Fe, Pb, Cu i Ni, kao komponente prašine koje su nerastvorne, a što ukazuje da se jedinjenja ovih elemenata u istraživanoj EAF prašini nalaze u oblicima nerastvornim u vodi (Trifunović i sar., 2024).

5.3.1.2. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja vodorastvornih komponenata iz EAF prašine

Rezultati ispitivanja uticaja odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja vodorastvornih komponenata EAF prašine u disertaciji, u prvoj fazi luženja, luženja vodom, prikazani su na *Slici 5.11*.

Ispitivanje uticaja odnosa čvrste i tečne faze (1:5, 1:10, 1:15 i 1:20), na stepen izluženja rastvornih komponenata EAF prašine u vodi, vršeno je pri sledećim konstantnim uslovima rada reaktora: vreme procesa luženja - 30 min, brzina mešanja - 500 o/min, temperatura - ambijentalna ($\sim 20^{\circ}\text{C}$).

Na *Slici 5.11*. se vidi, da se sa povećanjem odnosa Č:T iznad 1:5, postiže neznatno veći stepen izluženja kod svih prisutnih komponenata u EAF prašini ([Trifunović i sar., 2024](#)).



Slika 5.11. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na efikasnost luženja EAF prašine vodom (uslovi: vreme - 30 min; brzina mešanja - 500 o/min; temperatura - ambijentalna)

Odnosi Č:T od 1:10 do 1:20 nemaju značajnijeg uticaja na stepen izluženja hlora koji iznosi 83-84%, natrijuma 74-77% i kalijuma 92-97%, dok sa daljim povećanjem odnosa Č:T, na 1:25, dolazi do neznatnog smanjenja stepena izluženja, i to: kalijuma na 94%, hlora na 80%, dok stepen izluženja natrijuma ostaje 77%. Sa *Slike 5.11*. se može uočiti i da su stepeni izluženja Cd, Ca i F znatno nižih vrednosti u odnosu na stepene izluženja prethodno analiziranih elemenata (Na, K, Cl) i da se kreću od 10-20%, i to: za Cd: 10,23-19,51%; za Ca: 14,02-17,11% i za F: 19,22-21,24% ([Trifunović i sar., 2024](#)).

Potpuno izluženje hlora nije postignuto iz razloga što je deo hlora prisutan u EAF prašini u obliku minerala simonkoleita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (potvrđeno XRD analizom reprezentativnog uzorka, *Slika 5.1.*), jedinjenja koje nije rastvorno u vodi. Takođe, na nepotpuno izluženje hlora moguće je da je uticalo i to, što je on u EAF prašini verovatno prisutan i u vidu nekog drugog jedinjenja, nerastvornog u vodi, poput PbOHCl ili $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$. Do sličnih zaključaka su došli [Chen i saradnici \(2011\)](#) u svojim istraživanjima. Kako je i sadržaj navedenih jedinjenja u ispitivanom reprezentativnom uzorku EAF prašine u disertaciji bio manji od 1%, posledično je bilo nemoguće potvrditi njihovo prisustvo XRD analizom.

[Al-Harahshes i saradnici \(2021b\)](#) su pre daljeg termičkog tretmana EAF prašine poreklom iz Jordana, primenili luženje vodom, u cilju uklanjanja vodorastvornih komponenata iz njenog sastava. Originalna EAF prašina i prašina nakon luženja vodom analizirane su hemijski, a takođe je određen i njihov mineraloški sastav XDR analizom. Mineraloškom analizom originalnog uzorka EAF prašine detektovane su sledeće faze: Fe_3O_4 , ZnO , ZnFe_2O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, PbO_2 , NaCl , KCl , $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{OH}$, PbOHCl i $\text{KPbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Autori su na osnovu dobijenih rezultata istraživanja zaključili da su luženjem EAF prašine vodom uklonjena jedinjenja poput NaCl i KCl , dok se sadržaj ostalih elemenata u ispitivanom uzorku EAF prašine ili povećao, ili skoro da nije ni došlo do promena u sastavu. U originalnom uzorku EAF prašine hemijskom analizom je utvrđen sadržaj Cl^- od 8,32%, a nakon luženja vodom prisustvo hlorida nije detektovano u ovom uzorku. XRD analizom je u prašini luženoj vodom utvrđeno prisustvo mineralnih faza ZnO , ZnFe_2O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ i PbO_2 . Hidroksihloridi olova detektovani u originalnom uzorku takođe nisu detektovani nakon luženja vodom.

U radu [Montenegro i saradnika \(2016\)](#), vršena su ispitivanja uticaja gustine pulpe i uticaja pH vrednosti suspenzije na proces predtretmana EAF prašine, odnosno, proces luženja prašine vodom, na ambijentalnoj temperaturi. Ovi naučnici su predtretman EAF prašine vršili u opsegu gustine pulpe od 1-20%. Došli su do rezultata koji pokazuju, da gustina pulpe od 20% daje najpovoljnije rezultate u procesu luženja vodom. Takođe, ovi autori u svojim istraživanjima tvrde, da su došli do potpune eliminacije hlorida i većeg dela kalcijum-oksida iz analizirane EAF prašine. Kako u radu naglašavaju, oblici kalcijuma zaostali u čvrstom ostatku su identifikovani kao kalcijum-hidroksid i kalcijum-sulfat.

Obzirom, da stepen izluženja kalcijuma u izvršenim eksperimentalnim ispitivanjima procesa predtretmana EAF prašine u ovoj doktorskoj disertaciji iznosi maksimalno 17%, možemo reći da se ostatak kalcijuma u istraživanoj EAF prašini nalazi u obliku jedinjenja nerastvornih u vodi, odnosno, kao kalcijum-hidroksid i kalcijum-sulfat.

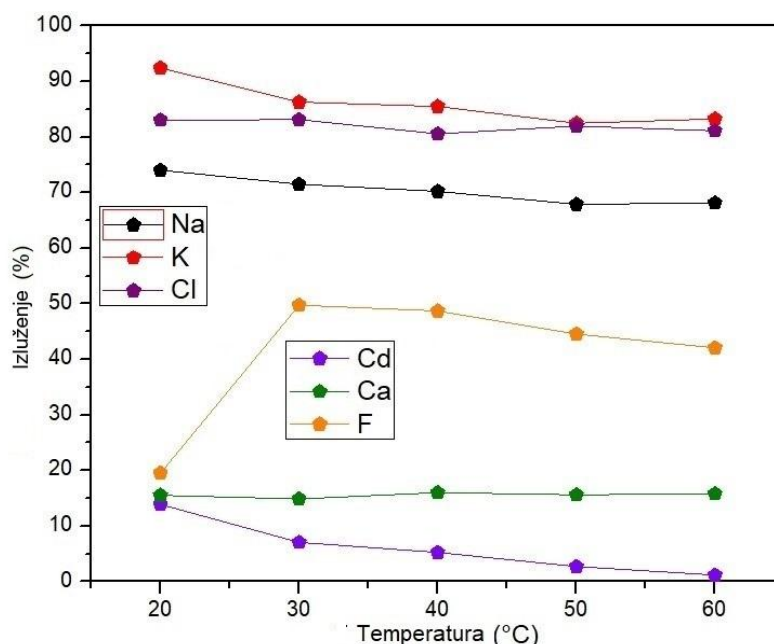
Kako su eksperimentima dobijene jako male vrednosti stepena izluženja ostalih praćenih elemenata: Zn, Fe, Pb, Cu i Ni (max 0,1%) u procesu luženja vodom, a kod različitih odnosa čvrste i tečne faze i istih ostalih parametara luženja kao i kod drugih analiziranih elemenata (vreme - 30 min; brzina mešanja: 500 o/min; temperatura - ambijentalna), oni nisu prikazani na *Slici 5.11*.

Zbog svega napred navedenog, kao optimalni parametar za dalja eksperimentalna ispitivanja procesa luženja EAF prašine vodom u disertaciji, utvrđen je odnos čvrste i tečne faze 1:10.

5.3.1.3. Uticaj temperature na stepen izluženja vodorastvornih komponenata iz EAF prašine

Uticaj temperature na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine u prvoj fazi luženja, luženja vodom, vršen je pri sledećim eksperimentalnim uslovima: vreme procesa luženja - 30 min, brzina mešanja - 500 o/min, odnos Č:T=1:10, dok su temperature bile sledeće: ~20°C (ambijentalna), 30°C, 40°C, 50°C i 60 °C.

Rezultati istraživanja su pokazali da se stepen izluženja u zavisnosti od temperature u procesu predtretmana EAF prašine, sa porastom temperature neznatno smanjuje u slučaju rezultata dobijenih za natrijum, hlor i kalijum, kod kojih stepeni izluženja opadaju, sa 74% na 68% za Na, sa 83% na 81% za Cl i sa 92% na 83% za K (Slika 5.12.). Na osnovu prikazanih rezultata na ovoj slici, vidi se, da sa porastom temperature, od ambijentalne do 30°C, dolazi do povećanja stepena izluženja fluora, od 19% na 50%, a da sa daljim povećanjem temperature njegov stepen izluženja opada do 42%. Stepenn izluženja kalcijuma od oko 15%, ostaje skoro konstantan kod svih ispitivanih temperatura, a stepen izluženja kadmijuma sa porastom temperature permanentno opada (Trifunović i sar., 2024).



Slika 5.12. Uticaj temperature na efikasnost luženja EAF prašine vodom (uslovi: odnos Č:T=1:10; vreme - 30 min; brzina mešanja - 500 o/min)

Kao što je poznato, rastvorljivost čvrstih supstanci zavisi od njihove prirode, prirode rastvarača i temperature. Za većinu čvrstih materija, rastvorljivost raste s povećanjem temperature, neke supstance blago menjaju rastvorljivost, dok rastvorljivost određenih čvrstih materija opada sa porastom temperature. Stepenn izluženja, odnosno rastvaranja praćenih elemenata EAF prašine u vodi, zavisi od oblika u kojem su prisutni u EAF prašini (Hamann i sar., 2024; Menad i sar., 2003). Na primer, olovo, gvožđe, cink i bakar u sulfidnim i sulfatnim oblicima su uglavnom nerastvorljivi ili slabo rastvorljivi u vodi, dok su natrijum i kalijum u obliku hlorida rastvorljivi, ali hlor sa cinkom, u jedinjenju poput $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nije rastvorljiv u vodi. Rezultati istraživanja prikazani na Slici

5.12. pokazali su da se jonske vrste prisutne u uzorku analizirane EAF prašine bolje rastvaraju u vodi na nižim temperaturama.

Uklanjanje skoro celokupnih količina Cl, K i S iz EAF prašine, oko 50% Na, 20% Pb i 10% Ca, u eksperimentalnim ispitivanjima postigli su [Bruckard i saradnici \(2005\)](#) u svom radu, u kome su vršili ispitivanja luženja EAF prašine vodom. Optimalni uslovi za postizanje izluženja hlora od 99% u njihovom ispitivanju bili su: su ambijentalna temperatura, odnos Č:T=1:3, pH vrednost suspenzije 12 (bez ikakve korekcije pH vrednosti) i vreme trajanja procesa luženja, u intervalu od 30 do 60 min.

U cilju uklanjanja Cl, K, Na i Ca, [Karahana \(2023\)](#) je u svom radu takođe primenio proces luženja EAF prašine vodom, kao predtretman za dalji hidrometalurški tretman prašine. Autor je primenio sledeće uslove luženja vodom: temperatura 60°C, odnos čvrste i tečne faze = 1:10, brzina mešanja od 450 o/min i vreme od 30 h. Obzirom da je karakterizaciju ispitivanog uzorka EAF prašine autor u svom radu prikazao nakon procesa luženja vodom, ali ne i originalnog uzorka, nije bilo moguće izvršiti poređenje rezultata i odrediti efikasnost primenjenog predtretmana u njegovom radu.

Na elemente kao što su: Zn, Fe, Pb, Cu i Ni, temperatura nema uticaja na proces luženja istraživane EAF prašine vodom. Maksimalne vrednosti njihovih stepena izluženja su bile oko 0,1% i niže, tako da one na *Slici 5.12.*, na kojoj je prikazan uticaj temperature na efikasnost luženja EAF prašine vodom, nisu grafički prikazane.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja uticaja temperature na stepen izluženja vodorastvornih komponenti iz EAF prašine, kao optimalni parametar može se predložiti ambijentalna temperatura, tačnije temperatura od ~25°C.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja parametara selektivnog procesa luženja EAF prašine, u cilju uklanjanja vodorastvornih komponenti, mogu se, kao optimalni parametri za predtretman EAF prašine u disertaciji, predložiti sledeći parametri: vreme - 30 min, odnos čvrste i tečne faze - 1:10, temperatura - ambijentalna i brzina mešanja - 500 o/min. Nastali čvrsti ostatak i lužni rastvor, kao produkti procesa luženja vodom - predtretmana, pri optimalnim parametrima procesa, prikazani su na *Slici 5.13.*



Slika 5.13. Čvrsti ostatak i lužni rastvor nastali predtretmanom EAF prašine, pri optimalnim parametrima procesa

Lužni rastvor nastao u procesu predtretmana EAF prašine u disertaciji sadrži značajne količine hlora, natrijuma i kalijuma, tako da se iz njega može izvršiti izdvajanje ovih elemenata. Nakon izdvajanja pomenutih elemenata iz rastvora, rastvor se može ponovo upotrebiti u procesu predtretmana EAF prašine. Takođe, moguće je izvršiti prečišćavanje lužnog rastvora nastalog predtretmanom EAF prašine, nakon čega se u zavisnosti od koncentracija određenih parametara definisanih važećom Zakonskom regulativom Republike Srbije, može ispustiti u recipijent ili u sistem za odvođenje otpadnih voda. Dalji tretman ovog lužnog rastvora nije bio predmet istraživanja u disertaciji.

[Horváthová i saradnici \(2025\)](#) su u svom radu ispitali tretman lužnog rastvora (otpadnih voda) nastalog nakon luženja EAF prašine vodom. Autori su ispitali mogućnost sorpcije više vrsta materijala za sorpciju jona hlora i kalcijuma iz lužnog rastvora. Ispitivanja su vršena uz upotrebu sintetizovanog hidrotalkita, prirodnog zeolita klinoptilolita, sintetizovanog zeolita A, sodijana (LTA) i otpadnog mulja aluminijuma. Najbolje rezultate kao sorbent pokazao je sintetizovani hidrotalkit, sa kapacitetom sorpcije Ca^{2+} od 37 mg/l Ca^{2+} /g za vreme od 10 min, dok je kapacitet sorpcije Cl^- iznosio 50,3 mg Cl^- /g za vreme od 360 min. Pored jona hlora i kalcijuma, sintetizovani hidrotalkit je nakon 24h pokazao i efikasno uklanjanje jona olova i hroma (82-91%), kao i 40% sulfatnog jona iz tretiranog lužnog rastvora.

U radu [Remeteiová i saradnika \(2023\)](#) takođe su vršena ispitivanja tretmana lužnog rastvora nastalog nakon predtretmana EAF prašine vodom. Rastvor čiji je tretman bilo potrebno izvršiti imao je jako visoku pH vrednost: 11,9-12,7. Autori su imali za cilj definisanje parametara procesa kojim će se postići prečišćavanje rastvora do te mere da se on može ponovo koristiti u procesu predtretmana EAF prašine, ili da njegove karakteristike zadovoljavaju zakonsku regulativu i da se rastvor kao takav, bez negativnog uticaja na životnu sredinu može ispustiti u recipijent. Ispitivanja su bila usmerena na tretman kojim će se izvršiti smanjenje pH vrednosti rastvora i uklanjanje precipitata ili metala koji formiraju precipitate iz rastvora. Primenjen je NaHCO_3 kao reagens za neutralizaciju, a zatim proces jonske izmene. Vrednost pH rastvora nakon primenjenog tretmana iznosila je 8,5 i nije dolazilo do nastanka precipitata, međutim, potpuno uklanjanje jona hlora nije bilo moguće.

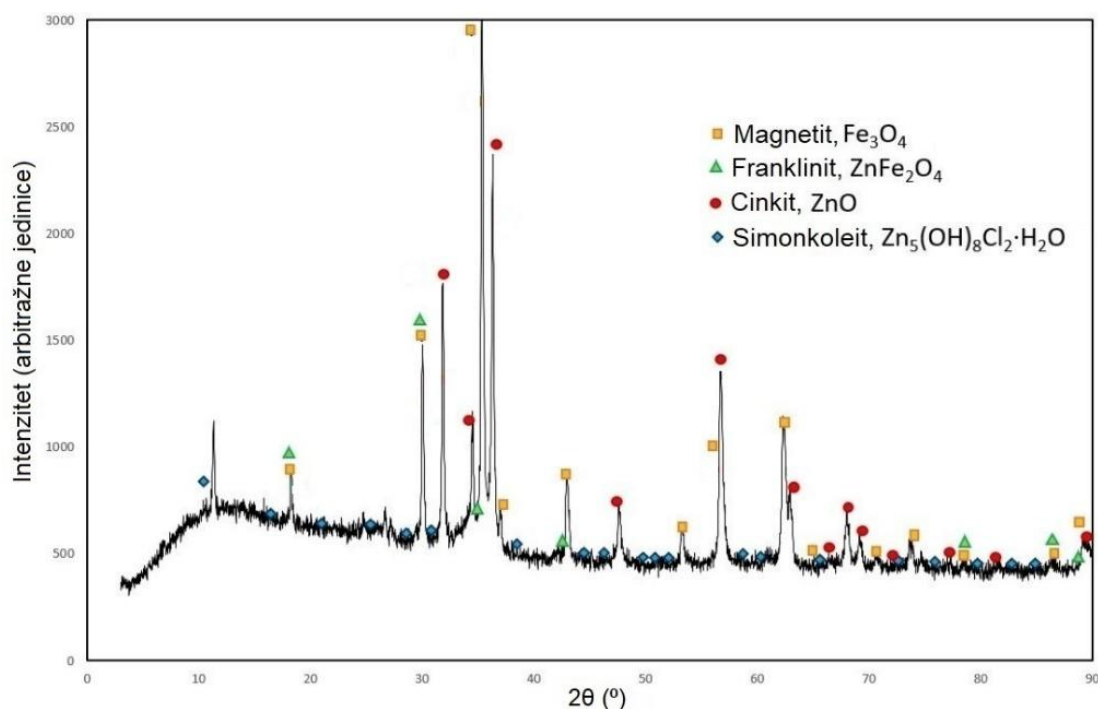
Nakon sagledavanja i analize dobijenih eksperimentalnih rezultata, može se reći da luženje EAF prašine vodom predstavlja pogodnost za dalji proces kiselinskog luženja. Primenom predtretmana EAF prašine postiže se i smanjenje mase čvrstog ostatka nakon luženja destilovanom vodom za oko 6% u odnosu na početnu masu uzorka EAF prašine. Predtretman kao prvi stadijum procesa hidrometalurškog tretmana ispitivane EAF prašine, ne samo da smanjuje sadržaj određenih komponenata u EAF prašini i na taj način olakšava odvijanje sledećeg stadijuma procesa - kiselinsko luženje, već dovodi do redukcije u njenoj masi. Redukcija mase takođe predstavlja pogodnost za dalji tretman EAF prašine, jer time i količina potrebnih hemikalija za valorizaciju korisnih komponenata u daljem tretmanu postaje manja. Još jedna od prednosti primene predtretmana je ta, što je odvajanje faza filtriranjem suspenzije nakon završenog procesa luženja znatno olakšano, što nije slučaj sa filtriranjem suspenzije nastale direktnim luženjem EAF prašine rastvorom sumporne kiseline.

5.3.1.4. Karakterizacija čvrstog ostatka nastalog predtretmanom

Čvrsti ostatak dobijen nakon predtretmana EAF prašine - luženja vodom, pri optimalnim uslovima, hemijski je analiziran. Takođe, urađena je i njegova mineraloška karakterizacija XRD analizom, analizom na polarizacionom mikroskopu i SEM-EDS analizom.

Hemijska karakterizacija čvrstog ostatka nastalog nakon faze luženja vodom, istraživane EAF prašine u disertaciji, pokazala je smanjen sadržaj vodorastvornih komponenata, odnosno, sadržaj: 0,38% Cl; 0,04% F; 2,7% Ca; 0,15% K; 0,27% Na i 0,047% Cd.

Difraktogram dobijenog čvrstog ostatka, nastalog nakon primenjenog predtretmana na istraživanoj EAF prašini u disertaciji, prikazan je na *Slici 5.14.* (Trifunović i sar., 2024).



Slika 5.14. Difraktogram čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine

Poređenjem XRD analize čvrstog ostatka dobijenog nakon predtretmana, pri optimalnim parametrima luženja (prikazanoj na *Slici 5.14.*) i XRD analize reprezentativnog uzorka EAF prašine (*Slika 5.1.*), može se zaključiti da nakon prve faze luženja, luženja vodom reprezentativnog uzorka EAF prašine, ne dolazi do promene sadržaja osnovnih mineraloških faza u uzorku EAF prašine, tj. cinkita, franklinita, magnetita i simonkoleita. Upoređujući XRD difraktograme na *Slikama 5.1.* i *5.14.*, može se videti da nije došlo do promena kristalnih faza, tj. do razaranja kristalnih struktura magnetita, franklinita, cinkita i simonkoleita. Stoga se može pretpostaviti, da će osnovne komponente ovih kristalnih struktura, prikazanih pre i nakon predtretmana, ispitane u ovom poglavlju (pre svega Zn i Fe), moći da se izluže u drugoj fazi hidrometalurškog tretmana EAF prašine upotrebom agresivnog sredstva za luženje - sumpornom kiselinom.

Rezultati hemijske analize dobijenog čvrstog ostatka potvrdili su visoke stepene izluženja: Na - 74%, K - 92% i Cl - 83%, manje stepene izluženja: Cd - 14%, Ca - 15% i F - 19% i beznačajne stepene izluženja: Zn, Fe, Pb, Ni i Cu (manje od 0,1%), nakon primenjenog predtretmana, što je bilo i očekivano. Takođe, rezultati hemijskih analiza ukazuju na značajan stepen izluženja toksičnih i hemijski agresivnih elemenata: kadmijuma, fluora i hlora, što predstavlja jednu od prednosti primenjenog predtretmana, luženja istraživane EAF prašine vodom, obzirom da je sa smanjenjem sadržaja ovih elemenata u čvrstom ostatku, međuproduktu u ukupnom hidrometalurškom tretmanu ispitivane EAF prašine u disertaciji, smanjen njihov mogući negativan uticaj na životnu i radnu sredinu.

Autori Wang i saradnici (2022) u svom istraživanju primenili su proces luženja EAF prašine vodom, kao predtretman procesa redukcionog prženja, na ambijentalnoj temperaturi, kod odnosa Č:T=1:10, za vreme luženja od 2h. Nakon primenjenog predtretmana, u njihovom radu je izvršeno poređenje rezultata XRD analiza originalnog uzorka EAF prašine i uzorka čvrstog ostatka nastalog nakon primenjenog predtretmana. Prisustvo mineraloških faza ZnSO_4 i NaCl utvrđenih u početnom uzorku, nije detektovano u ispitivanom uzorku nastalom nakon primenjenog tretmana vodom, što je bilo potvrda da se primenom predtretmana postiže uklanjanje ovih vodorastvornih komponenti iz ispitivane EAF prašine. Faza ZnFe_2O_4 detektovana u početnom uzorku, detektovana je i u uzorku čvrstog ostatka nastalog nakon luženja vodom. U uzorku čvrstog ostatka detektovane su i faze ZnO , PbSO_4 i ZnS čiji je sadržaj nakon luženja vodom usled redukcije mase početnog uzorka dostigao opseg detekcije metode.

Semi-kvantitativna mineraloška analiza čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine prikazana je u Tabeli 5.8.

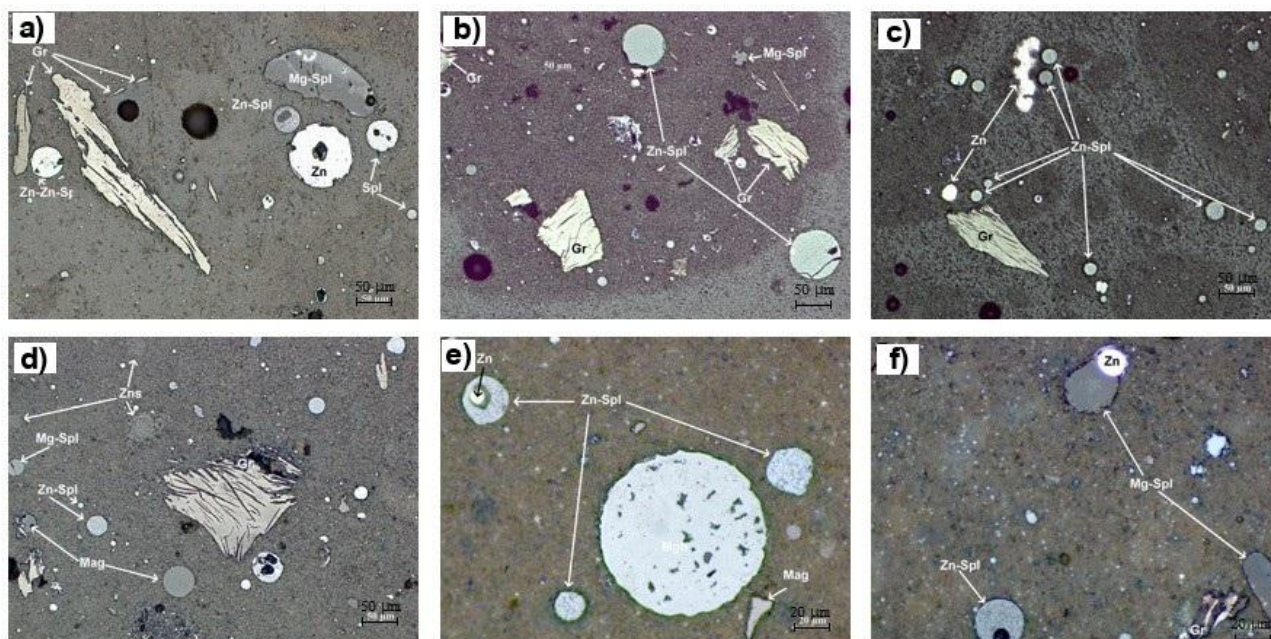
Tabela 5.8. Semi-kvantitativna mineraloška analiza čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine

Minerali	Formula/Simbol	Zastupljenost
Metalni cink	Zn	mineral se javlja u tragu
Cinkit	ZnO	mineral je dosta zastupljen
Magnetit	Fe_3O_4	mineral je dosta zastupljen
Franklinit	ZnFe_2O_4	mineral je dosta zastupljen
Magnezioferit	MgFe_2O_4	mineral se javlja u tragu
Hematit	Fe_2O_3	mineral se javlja u tragu
Vistit	FeO	mineral je malo zastupljen
Kristalasti koks	C	mineral je malo zastupljen

Analizom rezultata kvalitativnih mikroskopskih analiza u odbijenoj svetlosti, u uzorku čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine utvrđene su sledeće mineraloške faze: cinkit, magnetit, franklinit, Mg-spineli, metalni cink, hematit, vistit i kristalasti koks (grafit). Mikrofotografije čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine prikazane su na Slici 5.15.

Cink je u ispitivanom uzorku prisutan u obliku jedinjenja cinkita (ZnO) i Fe-Zn spinela. Agregati sa cinkitom su ovalnih preseka i javljaju u vidu sitnih belih „oblačastih“ zamućenih preseka. Zastupljenost metalnog cinka je jako mala. On se najvećim delom javlja u slobodnim zrnima sfernog oblika sa kružnim presecima (Slika 5.15.a,e,f)). Ponekad, pojedina zrna sa metalnim cinkom mogu

biti okružena prstenastim franklinitom (ZnFe_2O_4) (Slika 5.15.e)) ili se mogu naći kao centralni delovi čestice ispunjeni Fe-Mg spinelima i njihovim eutekticima (Slika 5.15.a,f)).



Slika 5.15.(a-f) Mikrofotografije čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine (Gr – kristalasti koks (grafit); Mag – magnetit (Fe_3O_4); Zn – metalni cink; Znc – cinkit (ZnO); Zn-Spl – franklinit (ZnFe_2O_4); Spl – spineli različitog sastava; Mg-Spl – magnezioferit)

Osnovni minerali gvožđa u uzorku javljaju se kao faze magnetita (Fe_3O_4) i raznih (Fe-Mg)-spinel. Ove faze se javljaju u slobodnim zrnima sfernog oblika, veličine do 50 μm , sa kružnim presecima. Ostale mineralne faze sa gvožđem su manje zastupljene u ispitivanom uzorku.

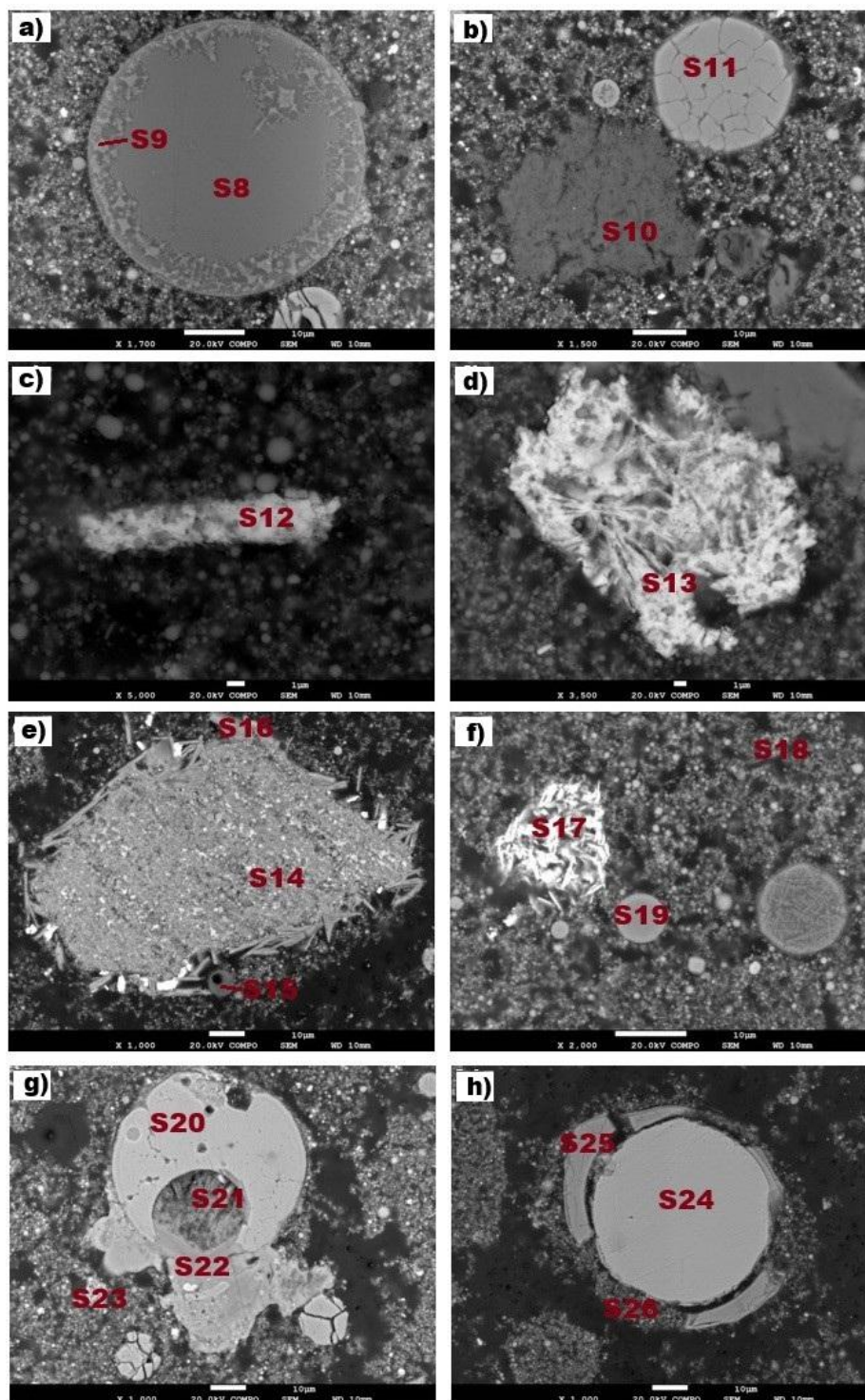
Daljom analizom na polarizacionom mikroskopu, utvrđeno je prisustvo koksa (kristalastog, polukristalastog i amorfno). Faze koksa (grafita) javljaju se kao tabličasti ili pritkasti oblici (Slika 5.15.a-d)), na kojima se duž njihove folijacije pojavljuju tamne trake, što se pripisuje prisustvu magnetita.

Slika 5.16.(a-h) prikazuje SEM mikrofotografije čestica čvrstog ostatka (podaci EDS analiza su dati u Prilogu 1. disertacije), nastalog nakon prve faze luženja, luženja vodom (predtretman), pri optimalnim uslovima. Na Slici 5.16.a) prikazana je sferna čestica oksidnih i spinelnih faza Fe (ferita obogaćenog Zn i Mn) “zarobljenih” u alumosilikatnom staklu (S8). Po obodu čestice identifikovane su faze portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) (S9) što ukazuje na to da stepeni izluženja kalcijuma i natrijuma tokom predtretmana EAF prašine nisu bili potpuni. Ovakav rezultat može se pripisati ograničenoj rastvorljivosti ovih faza u vodi. Slična zapažanja odnose se i na hlor, čije prisustvo u formi simonkoleita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ukazuje na nepotpuno izluženje tokom predtretmana, što se može objasniti ograničenom rastvorljivošću ovog jedinjenja u vodi i njegovom složenom strukturom kristalne rešetke. Nepravilan oblik čestice portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) koja sadrži uključke hloridnih jedinjenja olova i cinka (PbOHCl i $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), prikazan je na Slici 5.16.b) (S10), dok se kao sferne čestice veličine oko 25 μm javljaju faze oksida gvožđa i franklinita (ZnFe_2O_4) (S11).

Na *Slikama 5.16.(c-f)* identifikovane su različite faze hlorida i oksida olova i cinka. Na *Slici 5.16.c)* prikazana je dendritna čestica laurionita (PbOHCl) veličine oko $30\text{ }\mu\text{m}$, sa prilepljenim jako finim česticama cinkita (ZnO) i franklinita (ZnFe_2O_4) manjim od $1\text{ }\mu\text{m}$ (S12). *Sliku 5.16.d)* karakteriše aglomerat nepravilnog oblika, sastavljen od različitih faza olova, poput PbO , PbO_2 , PbCO_3 , PbCO_3Cl , PbCl_2 (S13). Nepravilna čestica sačinjena od jako sitnih sfernih čestica na čijem rubu se nalaze dendritne čestice i čestice nepravilne forme, prikazana je na *Slici 5.16.e)*. Sferne čestice identifikovane su kao metalni cink, franklinit, hloridne i oksidne faze olova i cinka, spineli gvožđa bogati Mg, Mn i Ca (S14) i spineli gvožđa “zarobljeni” u staklu (S15), dok dendritne čestice (S16) predstavljaju simonkoleit i faze olova u oksidnom, hloridnom i sulfatnom obliku.

Dendritne čestice litargita (PbO) (S17) (*Slika 5.16.f)*) veličine oko $20\text{ }\mu\text{m}$ okružene sfernim česticama različitih veličina. Čestice veličine manje od $1\text{ }\mu\text{m}$ identifikovane su kao faze franklinita (ZnFe_2O_4), simonkoleita, oksida gvožđa i olova (S18), dok su one veće od $1\text{ }\mu\text{m}$ identifikovane kao oksidi i spineli gvožđa (S19).

Čestice formirane mehanizmom heterogene nukleacije prikazane su na *Slikama 5.16.(g-h)*. Usled visokih temperatura u procesu topljenja sekundarnih sirovina u elektrolučnoj peći, pri kojoj dolazi do nastanka EAF prašine, a zatim njenog hlađenja u protoku izlaznog gasa, može doći do pucanja čestica ([Trifunović i sar., 2024](#)), što je vidljivo na navedenim slikama. Na *Slici 5.16.g)* prikazan je aglomerat sastavljen od čestica različitih oblika, u kome je najkrupnija identifikovana kao vistit (FeO) (S20). U središnjem delu čestice detektovane su faze simonkoleita i oksida gvožđa (S21), kao i oksida gvožđa, olova i cinka (S22). Aglomerat okružuju sitne sferne čestice metalnog cinka, cinkita, franklinita, olovo-dioksida, stakla i spinela gvožđa (S23). Na *Slici 5.16.h)* prikazana je sfera elementarnog gvožđa (S24) unutar napukle čestice oksida gvožđa (FeO) (S25). Jako fine čestice (S26) cinkita (ZnO), franklinita (ZnFe_2O_4) i magnetita (Fe_3O_4) okružuju napuklu česticu i zajedno formiraju aglomerat nepravilnog oblika. Obzirom na to, da tokom faze predtretmana nije bilo uslova za pucanje čestica EAF prašine, pretpostavlja se da su ove strukture rezultat izluženja vodorastvornih komponenti koje su prethodno bile vezane za čestice i prekrivale napuklu površinu.

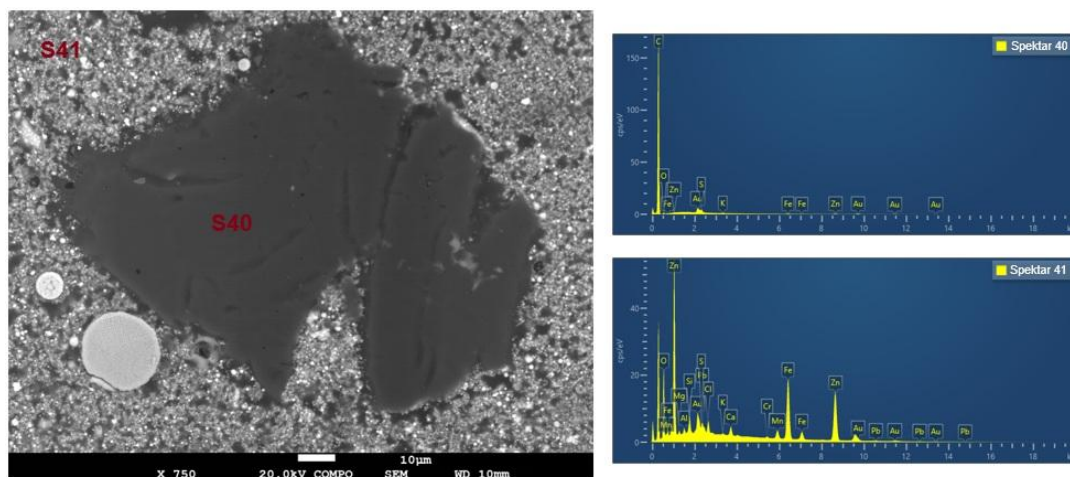


Slika 5.16.(a-h) SEM mikrofotografije čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine

Autori [Lin i saradnici \(2017\)](#) u svom radu nalaze da unutar čestica sfernog oblika, poput čestice prikazane na *Slici 5.16. a)*, mogu postojati čestice dendritnog oblika, koje se sastoje od Fe-Cr spinela i matrice šljake, sastavljene od silicijuma, gvožđa, aluminijuma, kalcijuma, magnezijuma i kiseonika. U istraživanjima [Bruckard i saradnika \(2005\)](#) urađena je uporedna SEM analiza originalnog uzorka EAF prašine i uzorka nakon luženja vodom. Ovi autori zaključuju, da prašina

posle procesa luženja vodom nema uključaka soli, ranije uočenih u originalnom uzorku. Osim uklonjenih vodorastvornih soli, [Bruckard i saradnici \(2005\)](#) nalaze da su osnovne identifikovane mineraloške faze početnog uzorka EAF prašine ostale nepromenjene nakon procesa luženja vodom, što je uočeno i kod uzorka EAF prašine ispitivanog u ovoj doktorskoj disertaciji.

Na *Slici 5.17.* prikazana je SEM-EDS mikrofotografija čestice čvrstog ostatka nastalog predtretmanom istraživane EAF prašine u disertaciji. Na njoj se uočava prisustvo grafita/koksa, u vidu čestice nepravilnog oblika, okruženog jako sitnim sfernim česticama cinkita (ZnO), metalnog Zn, franklinita (ZnFe_2O_4), simonkoleita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), oksidnog i hloridnog oblika olova (PbO/PbO_2 i PbOHCl), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kao i oksidima gvožđa ($\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$).



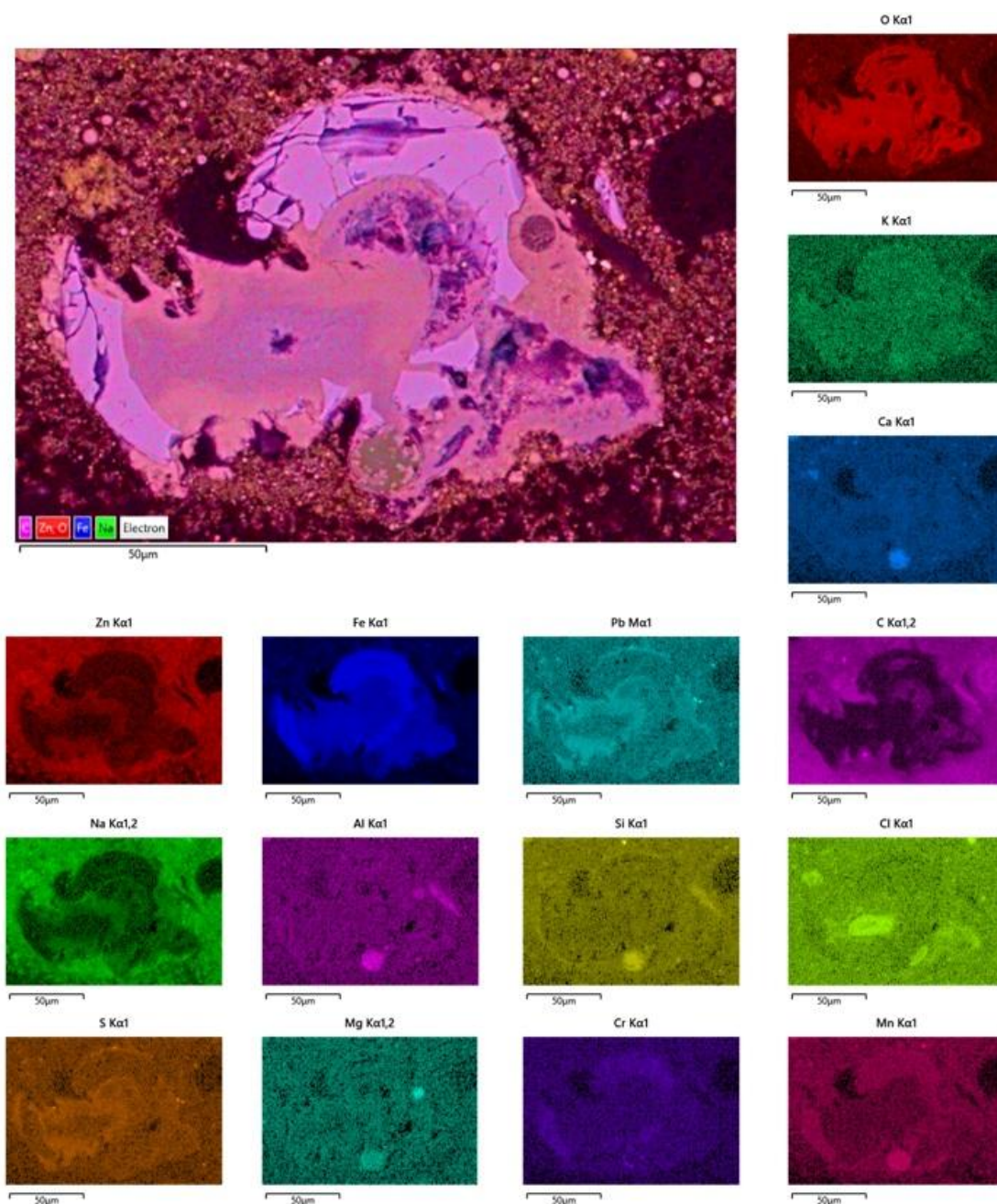
Slika 5.17. SEM-EDS mikrofotografija poprečnog preseka čestice čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine

Tabela 5.9. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.17.

	Element (mas. %)															Ukupno
	O	C	Si	S	Ca	Fe	Zn	Pb	Na	Mg	K	Al	Cl	Cr	Mn	
Spektar 40	1,49	97,60	-	0,29	-	0,18	0,40	-	-	-	0,05	-	-	-	-	100,00
Spektar 41	25,47	-	2,12	0,37	1,19	20,07	41,10	3,43	-	1,06	0,18	0,84	1,46	0,34	2,36	100,00

Prisustvo faza grafita/koksa, zajedno sa pratećim mineralnim fazama cinkita, franklinita, simonkoleita, potvrđeno je SEM-EDS analizom, kako u reprezentativnom uzorku EAF prašine pre predtretmana (*Slika 5.5.*), tako i u uzorku nakon sprovedenog predtretmana (*Slika 5.17.*). Navedeno ukazuje na postojanost navedenih faza tokom procesa luženja vodom, predtretmana. Na osnovu dobijenih rezultata SEM-EDS analize ispitivanog uzorka čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine, može se potvrditi prisustvo jedinjenja cinka sa gvožđem, oksida gvožđa, grafita, kao i različitih hloridnih i oksidnih jedinjenja olova i cinka, koja su prisutna u obliku dendritnih i sfernih čestica različitih veličina i morfologija.

EDS elementarno mapiranje uzorka čvrstog ostatka, nastalog nakon procesa luženja vodom početnog uzorka EAF prašine (predtretmana), prikazano je na *Slici 5.18.* Na ovoj slici se vidi elementarna raspodela kiseonika, kalijuma, kalcijuma, cinka, gvožđa, olova, ugljenika, natrijuma, aluminijuma, silicijuma, hlora, sumpora, magnezijuma, hroma i mangana, u čestici nepravilnog oblika.



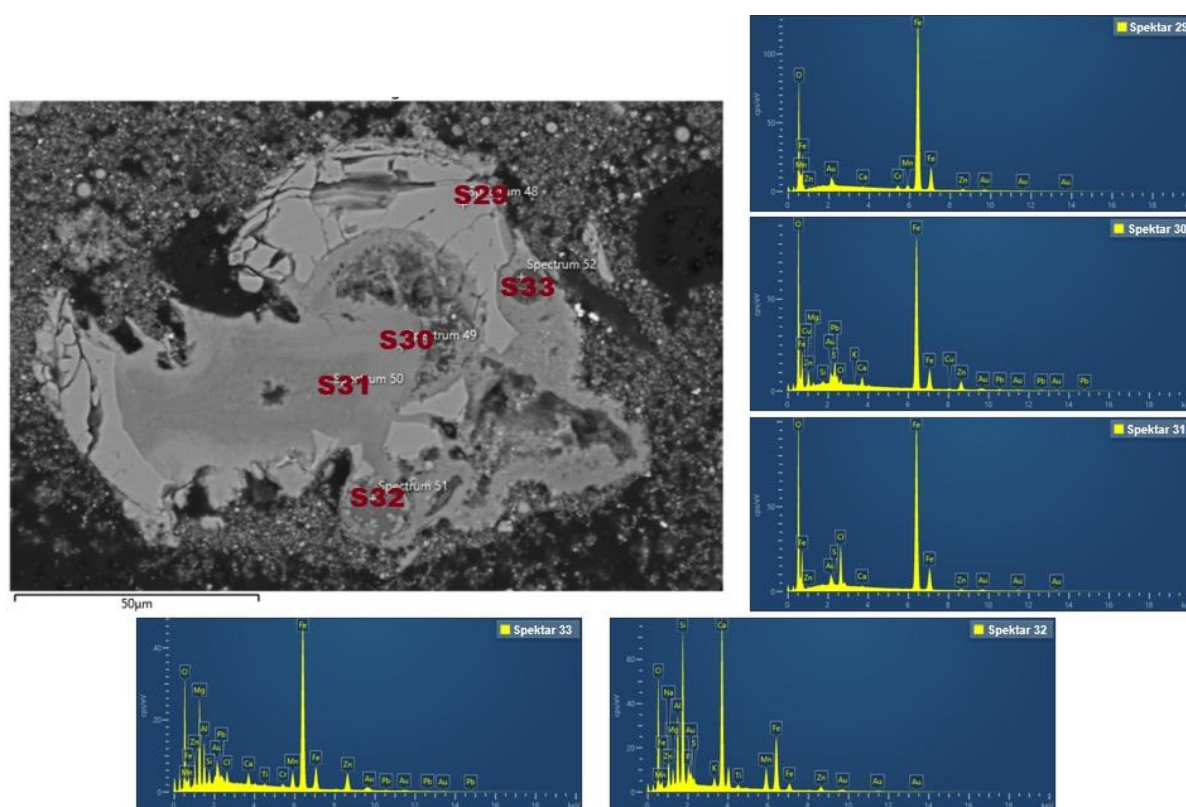
Slika 5.18. Elementarna distribucija elemenata u čvrstom ostatku nastalom predtretmanom

Sa Slike 5.18. se može uočiti da je kiseonik raspoređen u čitavoj oblasti skeniranja, što ukazuje na činjenicu da u ispitivanom uzorku egzistira značajna količina oksida metala. Uočene su oblasti preklapanja elemenata kiseonika, gvožđa, cinka, kalcijuma i mangana, koje najverovatnije odgovaraju spinelnim fazama franklinita, i to fazama ZnFe_2O_4 i fazi franklinita bogatog manganom - $\text{ZnMnFe}_2\text{O}_4$. Takođe, uočene su i oblasti preklapanja silicijuma, kalcijuma i aluminijuma, što odgovara strukturi stakla.

Elementarna distribucija na Slici 5.18. ukazuje i na prisustvo olova i hlora u uzorku. Obzirom na njihovu raspodelu, može se pretpostaviti postojanje oksidnih i hlوريدnih oblika jedinjenja olova nerastvornih u vodi: PbO , PbCl_2 i PbOHCl . Hlor je verovatno prisutan i u fazi simonkoleita, čije je

prisustvo detektovano i XRD analizom. Obzirom da je elementarna distribucija elemenata detektovala prisustvo hlora po skoro čitavoj snimljenoj površini uzorka, neophodno je reći, da hlor prisutan u uzorku može poticati i od epoksidne smole, korišćene tokom pripreme uzorka za ispitivanje ovom tehnikom.

Na osnovu SEM-EDS analize čestice čvrstog ostatka nastalog predtretmanom, *Slika 5.19.*, može se zaključiti da se na njoj nalazi čestica nepravilnog oblika, veličine oko 130 μm . Ona se sastoji od većeg broja manjih čestica sfernih ili nepravilnih oblika, identifikovanih kao: franklinit (ZnFe_2O_4), simonkoleit ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), oksidi olova (PbO/PbO_2) zarobljeni u magnetitu (Fe_3O_4) (S30-31), faze albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) i hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) (S32), oksidi gvožđa i spineli gvožđa obogaćeni Mg, Mn i Zn (S29), cinkit, oksidi gvožđa i spineli gvožđa obogaćeni manganom “zarobljeni” u staklenoj sferi (S33).



Slika 5.19. SEM-EDS analiza čestice čvrstog ostatka nastalog predtretmanom

Tabela 5.10. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.19.

	Element (mas. %)																	Ukupno
	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	Cu	Na	Mg	K	Cl	Pb	Cr	Mn	Ti	P	
Spektar 29	20,04	-	-	-	0,06	68,73	1,12	-	-	-	-	-	-	0,69	1,36	-	-	100,00
Spektar 30	39,66	-	0,22	1,03	1,00	46,04	6,12	0,55	-	0,54	0,11	0,38	4,36	-	-	-	-	100,00
Spektar 31	39,67	-	-	0,08	0,13	55,45	0,74	-	-	-	-	3,93	-	-	-	-	-	100,00
Spektar 32	41,89	4,89	9,62	0,51	15,79	13,09	2,28	-	3,40	1,52	10,72	-	-	-	4,55	0,42	1,31	100,00
Spektar 33	23,84	4,32	1,12	-	1,06	42,02	10,02	-	-	10,87	-	0,91	2,00	0,45	3,19	0,20	-	100,00

5.3.2. Kiselinsko luženje čvrstog ostatka nastalog predtretmanom

Kako su rezultati prethodnih istraživanja ukazali na veoma male stepene izluženja Zn, Fe, Pb, Cu i Ni u procesu predtretmana istraživane EAF prašine u disertaciji, dalja ispitivanja posvećena su izluženju prevashodno ovih, ali i drugih elemenata sadržanih u izluženom čvrstom ostatku, drugom fazom hidrometalurškog tretmana, luženjem sumpornom kiselinom.

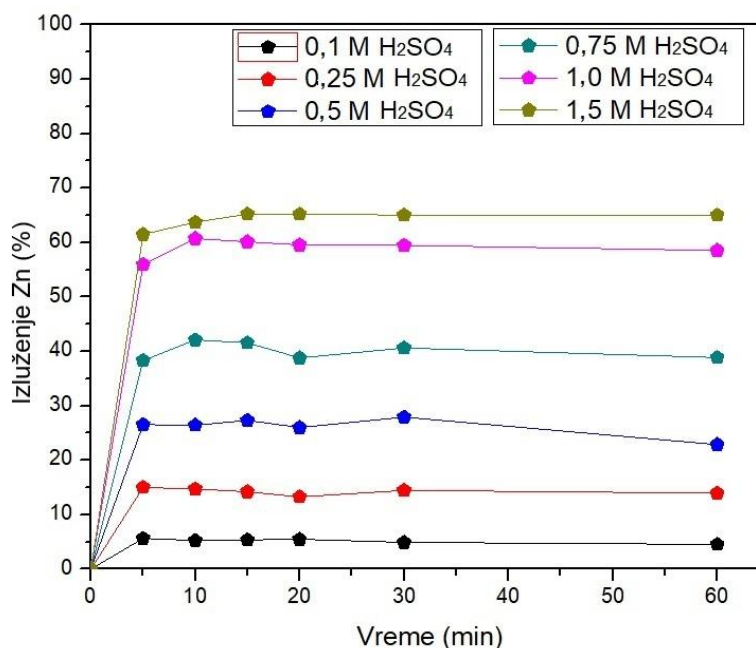
Radi povećanja stepena izluženja praćenih elemenata, prevashodno cinka, vršena su dalja ispitivanja uticaja parametara procesa kiselinskog luženja čvrstog ostatka nastalog nakon predtretmana originalnog uzorka EAF prašine. Nakon primenjenog predtretmana, eksperimentalnim laboratorijskim ispitivanjima, na stepen izluženja komponenti EAF prašine u procesu kiselinskog luženja, analiziran je uticaj četiri osnovna parametra procesa, i to: vremena procesa kiselinskog luženja, početne koncentracija sumporne kiseline, odnosa čvrste i tečne faze i temperature.

5.3.2.1. Uticaj početne koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja

Ispitivanje uticaja početne koncentracije sumporne kiseline (0,10; 0,25M; 0,50M; 0,75M; 1,00M i 1,50M) na stepen izluženja praćenih elemenata, vršeno je u zavisnosti od vremena trajanja procesa kiselinskog luženja (5, 10, 15, 20, 30 i 60 min), pri sledećim konstantnim parametrima procesa: odnos čvrste i tečne faze = 1:4, temperatura - ambijentalna ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), brzina mešanja - 500 o/min.

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem uticaja početne koncentracije sumporne kiseline na stepen izluženja cinka, prikazanih na *Slici 5.20.*, može se zaključiti, da povećanje početne koncentracije sumporne kiseline ima značajan efekat na rastvaranje cinka iz čestica EAF prašine, odnosno, da dolazi do povećanja stepena izluženja cinka sa porastom vrednosti početne koncentracije sumporne kiseline. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima istraživanja autora [Kukurugya i saradnika \(2015\)](#) koji su u svom radu ispitivali uticaj početne koncentracije sumporne kiseline (0,05M; 0,1M; 0,25M; 0,50M i 1,00M), na temperaturama: 20°C , 40°C , 60°C , 80°C i 95°C , a na stepen izluženja cinka. Autori su došli do zaključka, da sa povećanjem početne koncentracije sumporne kiseline, na svim ispitivanim temperaturama, stepen izluženja cinka raste. Maksimalno izluženje cinka od 87% postignuto je na temperaturi od 80°C , sa 1M H_2SO_4 i pri odnosu T:Č=50.

Kako [Shawabkeh \(2010\)](#) objašnjava, povećanje početne koncentracije kiseline dovodi do povećanja protoka i brzine vodonikovih jona, njihovog bržeg dolaska do granice faza, čime se povećava brzina interakcije kiseline sa cinkom iz EAF prašine i građenja cink-sulfata. Do sličnog zaključka, dolazi i [Hazaveh sa saradnicima \(2020\)](#) u svom radu, ukazujući na direktnu vezu stepena izluženja sa aktivnošću H^+ (protona), a koja se povećava povećanjem koncentracije sumporne kiseline.



Slika 5.20. Uticaj početne koncentracije H_2SO_4 i vremena na stepen izluženja cinka (uslovi: temperatura - ambijentalna; odnos Č:T=1:4; brzina mešanja - 500 o/min)

Sa Slike 5.20. se uočava, da se kod ispitivanih početnih koncentracija sumporne kiseline, stepen izluženja cinka povećava sa vremenom procesa luženja i da do najvišeg stepena izluženja cinka dolazi u prvih 15 min, a da se nakon toga stepen izluženja neznatno menja. Generalno, sa povećanjem koncentracije kiseline, od 0,10M do 1,50M, pri datim uslovima luženja, stepen izluženja cinka raste od 5% do 65%.

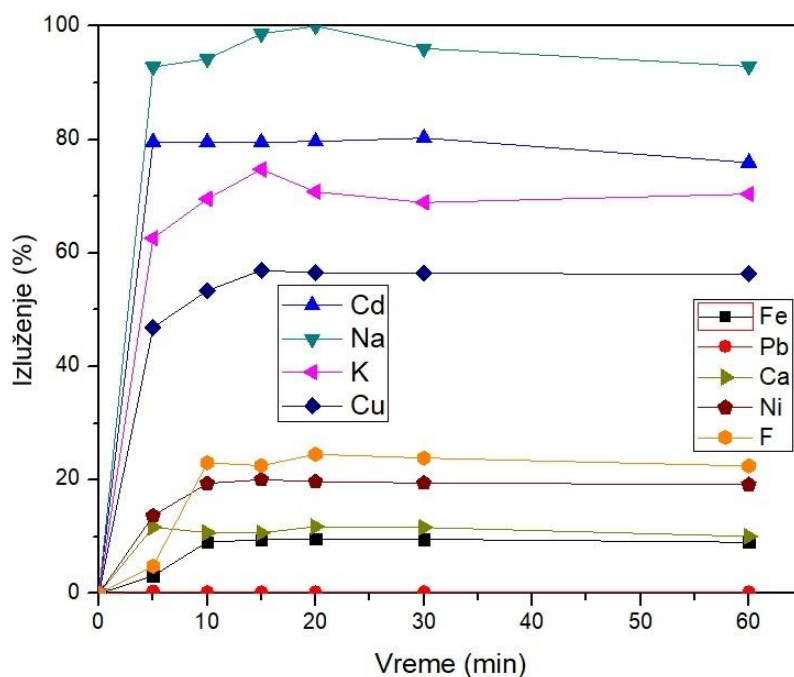
Obzirom, da je cink u EAF prašini u najvećoj meri prisutan u obliku ZnO (pokazano semi-kvantitativnom analizom), prema dobijenim rezultatima stepena izluženja i prema reakciji (2.4), može se zaključiti da je reakcija između ZnO i sumporne kiseline veoma brza, jer već u prvim minutima reakcije najveća količina cinka iz EAF prašine prelazi u lužni rastvor, što potvrđuju i dostupni podaci iz literature (Kukurugya i sar., 2015; Havlík i sar., 2006). Iz tog razloga se izluženje cinka, nakon 15 min procesa luženja, vrlo malo menja s vremenom. Kinetičke krive na Slici 5.20. ukazuju na to, da produženjem vremena procesa luženja sumpornom kiselinom različitih početnih koncentracija, ne dolazi do značajnijeg povećanja stepena izluženja cinka. Kao što su Kaya i saradnici (2020) objasnili, a potvrdili i drugi autori (Rinne i sar., 2022; De Buzin i sar., 2017; Dutra i sar., 2006), za rastvaranje preostalog cinka, koji je u EAF prašini prisutan u obliku cink-ferita, potrebno je primeniti ekstremnije uslove kiselinskog luženja, odnosno ispitati odvijanje procesa luženja na višim temperaturama i većim koncentracijama sumporne kiseline.

Montenegro i saradnici (2016) su u drugom stadijumu tretmana EAF prašine, primenili kiselinsko luženje i ispitali uticaj koncentracije sumporne kiseline (od 0,25 do 1,00M), na 25°C, na stepene izluženja cinka, gvožđa, kalcijuma i olova. Takođe, autori su na stepene izluženja pomenutih elemenata ispitali i uticaj vremena, i to u opsegu od 10-120 minuta. U toku ispitivanja uticaja vremena, uz upotrebu koncentracije sumporne kiseline od 1,00M, Montenegro i saradnici (2016) su došli do zaključka da se izdvajanje cinka i kadmijuma odvija brzo, odnosno, da se rastvaranje ovih elemenata iz njihovih oksidnih oblika ostvari u prvih 10 minuta reakcije sa sumpornom kiselinom. Što se tiče gvožđa, autori ukazuju na to, da se i njegovo izluženje od 10 % odvija u prvih 10 min

procesa, ali da sa produženjem vremena luženja do 20 min, stepen izluženja gvožđa opada, usled njegove precipitacije. Precipitacija gvožđa se događa zbog povećanja pH vrednosti suspenzije, jer sa produženjem vremena luženja dolazi do reakcije slobodne sumporne kiseline sa neutralizacionim agensima koji se nalaze u sastavu EAF prašine, poput Ca(OH)_2 i CaCO_3 . U ovom radu, uz upotrebu 1,0M H_2SO_4 , luženjem EAF prašine u trajanju od 10 min, u cilju maksimalnog izluženja Zn i Cd, a minimalnog izluženja Fe, vršena je korekcija pH vrednosti suspenzije do pH=4.

Ispitivanje uticaja početne koncentracije sumporne kiseline (0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50M) na stepene izluženja i ostalih analiziranih elemenata (Fe, Pb, Cd, Na, K, Ca, Cu, Ni i F) iz istraživane EAF prašine, kao i kod cinka, vršeno je kod različitih vremena trajanja procesa kiselinskog luženja (5, 10, 15, 20, 30 i 60 min), kod odnosa čvrste i tečne faze: 1:4, na ambijentalnoj temperaturi ($\sim 25^\circ\text{C}$) i brzinom mešanja od 500 o/min. Kako je posledično sprovedenim eksperimentima i brojem ispitivanih elemenata, dobijen veliki broj rezultata, oni su selektovani i na *Slici 5.21*. prikazani stepeni izluženja analiziranih elemenata primenom rastvora H_2SO_4 početne koncentracije 1,50M kao optimalne.

Na *Slici 5.21*. se vidi, da kod ispitivanih elemenata stepeni izluženja primenom rastvora H_2SO_4 početne koncentracije 1,50M rastu do vremena od 15 min, a zatim stagniraju, neznatno rastu ili opadaju sa daljim porastom vremena luženja. Sa ove slike se uočava da su najviši stepeni izluženja dobijeni za Cd, Na, K i Cu, i iznose oko 79%, 100%, 74% i 60%, respektivno. Stepeni izluženja Fe, Ca, Ni i F su niži od 25%, dok je stepen izluženja Pb veoma nizak i iznosi oko 0,2%.



Slika 5.21. Uticaj početne koncentracije H_2SO_4 (1,50M) i vremena na stepen izluženja analiziranih elemenata (uslovi: temperatura - ambijentalna; odnos Č:T=1:4; brzina mešanja - 500 o/min)

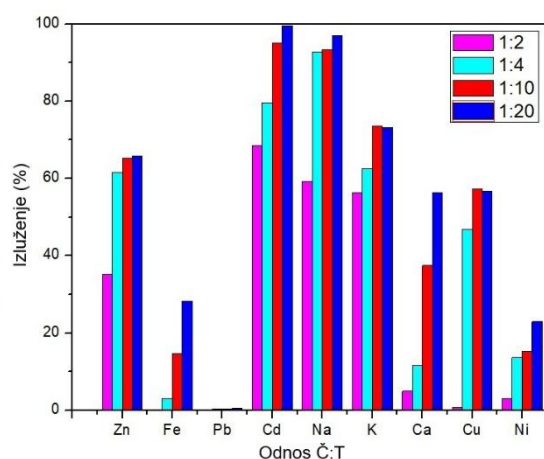
Sagledavajući literaturne i dobijene eksperimentalne rezultate u disertaciji, optimalnom koncentracijom H_2SO_4 za dalja ispitivanja uticaja parametara procesa na efikasnost kiselinskog

lužnja, usvojena je početna koncentracija sumporne kiseline od 1,5M i ista je korišćena u daljim eksperimentalnim ispitivanjima.

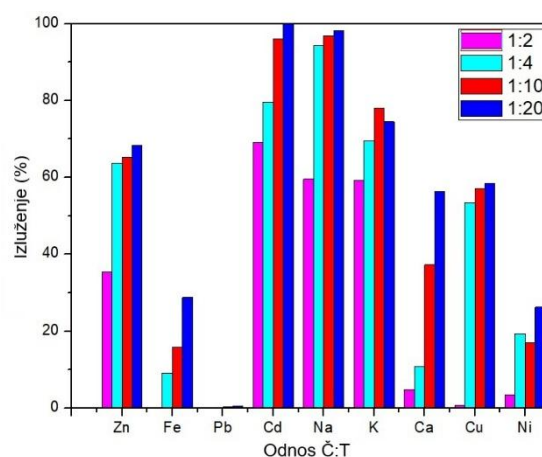
5.3.2.2. Uticaj odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja

Uticaj odnosa čvrste i tečne faze (1:2, 1:4, 1:10 i 1:20), na stepen izluženja praćenih elemenata u disertaciji, ispitivan je u zavisnosti od vremena procesa kiselnog luženja (5, 10, 15, 20, 30 i 60 min), na temperaturi $\sim 25^{\circ}\text{C}$, sa početnom koncentracijom sumporne kiseline od 1,5M i brzinom mešanja - 500 o/min.

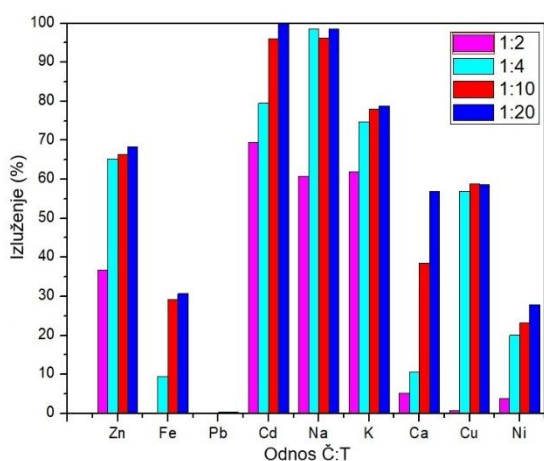
Na Slici 5.22.(a-f) prikazani su stepeni izluženja Zn, Fe, Pb, Cd, Na, K, Ca, Cu i Ni iz istraživane EAF prašine, posle njenog predtretmana, u zavisnosti od odnosa čvrste i tečne faze, pri vremenu trajanja procesa kiselnog luženja od 5, 10, 15, 20, 30 i 60 minuta i kod već navedenih ostalih, konstantnih parametara procesa kiselnog luženja.



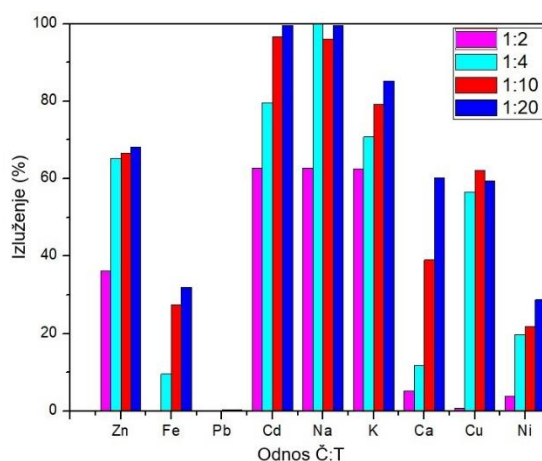
a) 5 min



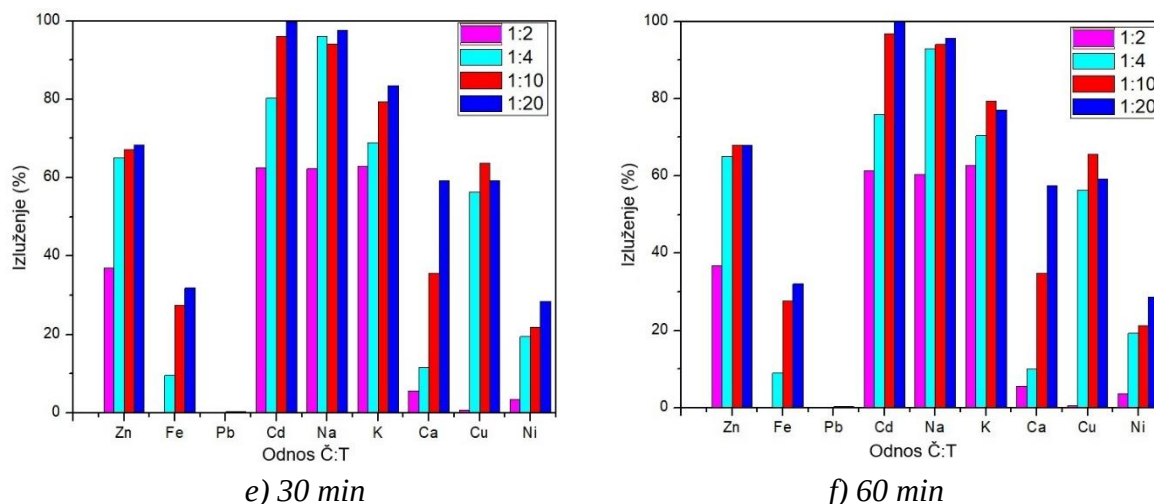
b) 10 min



c) 15 min



d) 20 min



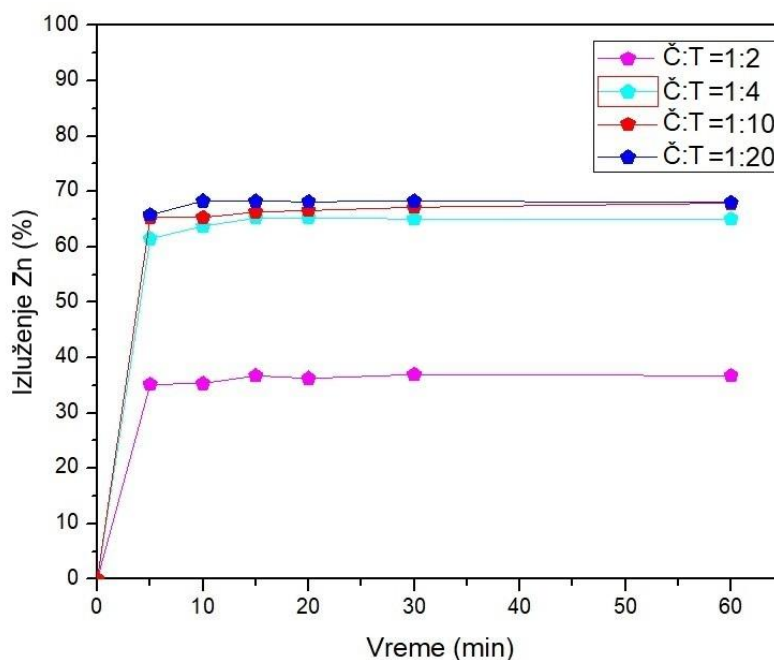
Slika 5.22.(a-f) Uticaj odnosa Č:T na stepen izluženja praćenih elemenata kod različitim vremena kiselinskog luženja (uslovi: temperatura - ambijentalna; početna koncentracija H_2SO_4 - 1,5M; brzina mešanja - 500 o/min)

Na osnovu analize rezultata ispitivanja uticaja odnosa čvrste i tečne faze na stepen izluženja praćenih elemenata, može se zaključiti da sa povećanjem odnosa faza dolazi do povećanja i stepena izluženja svih elemenata, osim olova. Ovo ukazuje na činjenicu da je olovo prisutno u obliku sulfata, odnosno, u obliku koji nije rastvorljiv u sumpornoj kiselini.

Pri odnosu Č:T=1:2 stepeni izluženja gvožđa, bakra, nikla i kalcijuma su znatno niži u poređenju sa većim ispitivanim odnosima faza. Kada se odnos Č:T poveća od 1:2 do 1:20, njihovi stepeni izluženja kreću se u sledećim intervalima, i to, Fe: 0,00001-30%; Cu: 0,8-60%; Ni: 3,5-28% i Ca: 5-60%. Ovaj fenomen je posledica smanjenja pH vrednosti suspenzije na kraju procesa luženja, što je rezultat povećanja odnosa faza. Vrednost pH suspenzije na kraju procesa luženja pri odnosu Č:T=1:2 iznosila je oko 5,5. Kako je odnos Č:T povećavan do odnosa 1:20, pH vrednost suspenzije se smanjivala na manje od 1,5. Na višim vrednostima pH, zbog porasta koncentracije hidroksidnih (OH^-) jona u rastvoru, dolazi do formiranja hidroksida ovih metala, koji se talože. Nizak stepen izluženja kalcijuma pri višim pH vrednostima može se objasniti taloženjem kalcijuma kao kalcijum-karbonata ili kalcijum-hidroksida.

Povećanje odnosa čvrste i tečne faze ima povoljan uticaj na stepen izluženja kadmijuma. Najviši stepeni izluženja kadmijuma, preko 99%, zabeleženi su pri odnosu Č:T=1:20. Ovako visok stepen izluženja Cd u procesu kiselinskog luženja se smatra nepogodnim, obzirom da visoka koncentracija Cd u lužnom rastvoru otežava proces elektrohemijskog izdvajanja cinka, tako da je potrebno izvršiti njegovo uklanjanje metodama prečišćavanja lužnog rastvora.

Stepen izluženja cinka, kao elementa koji je u disertaciji sveobuhvatno praćen, raste sa povećanjem odnosa čvrste i tečne faze, kod svih ispitivanih vremena procesa kiselinskog luženja. Kao što se sa Slike 5.23. može videti, najviši stepen izluženja cinka postiže se u prvih 15 minuta procesa kiselinskog luženja, nakon čega, tokom vremena, njegovo izluženje postaje skoro konstantno. Kao što je i Shawabkeh (2010) zaključio u svom istraživanju, razlog ovome je brzo rastvaranje ZnO , a usled postojanja njegovih čestica malih dimenzija.



Slika 5.23. Uticaj odnosa Č:T i vremena procesa luženja na stepen izluženja cinka (uslovi: početna koncentracija H_2SO_4 - 1,5 M; temperatura - ambijentalna; brzina mešanja - 500 o/min)

U vremenu od 5 do 15 min, postignute su sledeće vrednosti stepena izluženja cinka: za odnos Č:T=1:2 stepen izluženja Zn je 35,17-36,74%; kod odnosa Č:T=1:4 stepen izluženja Zn je iznosio 61,49-65,22%; za odnos Č:T=1:10 stepen izluženja Zn se kretao u opsegu od 65,30 do 66,31% i kod odnosa Č:T=1:20 stepena izluženja Zn je iznosio 65,80-68,28%. Obzirom, da se stepen izluženja Zn pri odnosima Č:T od 1:4, 1:10 i 1:20 ne menja značajno sa vremenom (Slika 5.23.), a da smanjenjem odnosa Č:T dolazi do smanjenja potrošnje sumporne kiseline, kao i manje kontaminacije lužnog rastvora ostalim praćenim elementima, optimalnim parametrom procesa kiselinskog luženja, može se smatrati odnos Č:T=1:4, koji je i korišćen u daljim eksperimentalnim istraživanjima u disertaciji.

5.3.2.3. Uticaj temperature na stepen izluženja

U svrhu ispitivanja kinetike procesa kiselinskog luženja, ispitan je i uticaj temperature na stepen izluženja komponenti iz čvrstog ostatka nastalog nakon predtretmana istraživane EAF prašine u disertaciji.

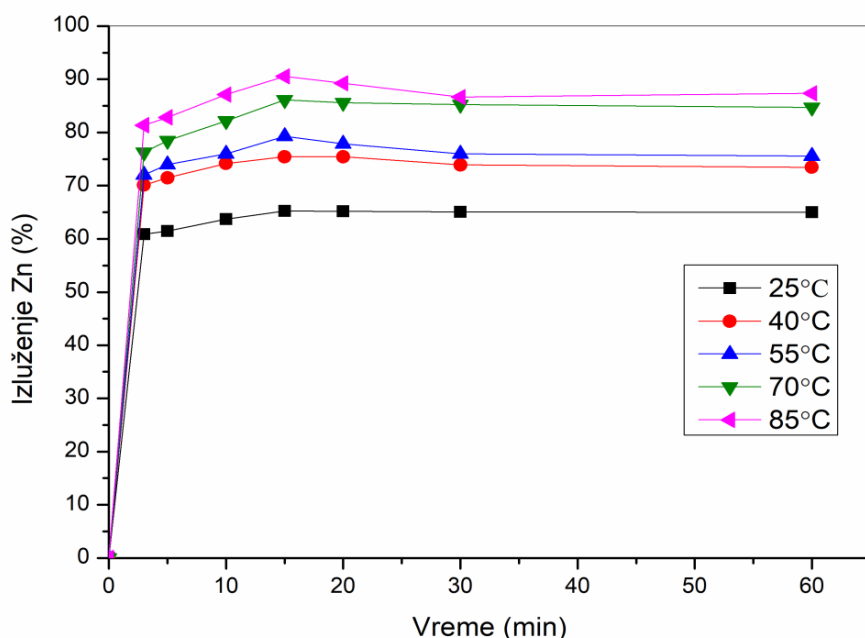
Rastvor sumporne kiseline zagrejan je do vrednosti zadate temperature, zatim izvršeno dodavanje čvrste faze, uz mešanje suspenzije, pri čemu je temperatura suspenzije tokom vremena procesa luženja održavana na vrednost zadate temperature, sve do završetka procesa luženja. Proces luženja vršen je sumpornom kiselinom zagrejanom do sledećih vrednosti temperatura: ambijentalne (25°C), 40°C, 55°C, 70°C i 85°C. Stepen izluženja praćenih elemenata ispitan je kod vremena od

5, 10, 15, 20, 30 i 60 min. Ostali parametri procesa luženja kiselinom su bili konstantni: početna koncentracija sumporne kiseline - 1,5M, odnos čvrste i tečne faze = 1:4 i brzina mešanja - 500 o/min.

Radi što pouzdanije kinetičke analize, stepen izluženja cinka iz EAF prašine u zavisnosti od temperature, ispitivan je i nakon tri minuta od početka procesa luženja (*Slika 5.24.*), dok su ostali elementi praćeni nakon navedenih vremena.

Pri izvođenju eksperimenata, uočeno je da se suspenzija zagreva nakon doziranja čvrstog uzorka u rastvor sumporne kiseline, što je ukazalo na egzotermnost reakcija. Ista pojava je primećena u istraživanjima [Antonijevića i saradnika \(2000\)](#) pri luženju mesingane prašine rastvorom sumporne kiseline.

Stepeni izluženja cinka, u zavisnosti od temperature, sa vremenom trajanja procesa kiselinskog luženja, i konstantnih vrednosti ostalih parametara luženja, prikazani su na *Slici 5.24.*



Slika 5.24. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja cinka
(uslovi: početna koncentracija H_2SO_4 - 1,5M; odnos Č:T=1:4; brzina mešanja - 500 o/min)

Kao što je i očekivano, rezultati ispitivanja stepena izluženja cinka iz EAF prašine u zavisnosti od temperature tokom procesa kiselinskog luženja pokazali su da stepen izluženja cinka raste sa povećanjem temperature. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih krivih, prikazanih na *Slici 5.24.*, može se zaključiti da je kinetika izluženja cinka najpovoljnija u prvih 15 minuta na svim ispitivanim temperaturama procesa, dok sa daljim vremenom luženja, stepen izluženja neznatno opada i zatim prestaje da se menja. Za vreme trajanja procesa kiselinskog luženja od 15 minuta, stepeni izluženja cinka u zavisnosti od temperature su sledeći: 65,22% na ambijentalnoj temperaturi ($\sim 25^\circ C$); 75,44% na temperaturi od $40^\circ C$; 79,27% na temperaturi od $55^\circ C$; 86,14% na temperaturi od $70^\circ C$ i 90,53% na temperaturi od $85^\circ C$. Do sličnih zaključaka došli su u svom radu i [Havlík i saradnici \(2005\)](#). Oni u radu zaključuju da se stepen izluženja cinka u procesu kiselinskog luženja povećava sa porastom

temperature. Sa povećanjem temperature dolazi do rastvaranja cinka ne samo iz njegovog oksidnog oblika, već i iz kompleksnijeg oblika, cink-ferita, što povećava ukupan stepen izluženja cinka.

Hazaveh i saradnici (2020) su u svojim istraživanjima, do visokih vrednosti stepena izluženja cinka i gvožđa, došli luženjem EAF prašine sa česticama veličine 75 μm , pri optimalnim uslovima, i to: sumpornom kiselinom početne koncentracije 3M, kod odnosa Č:T =1:10 g/ml, na temperaturi 90°C i vremenom luženja od 120 minuta. Stepni izluženja cinka i gvožđa pri optimalnim uslovima, bili su 98,6% i 99,1%, respektivno. Navedeni rezultati autora Hazaveh i sar. (2020) potvrdili su njihove testove istraživanja, jer se iz dobijenih vrednosti stepena izluženja vidi, da su veoma blizu vrednosti od 100%, predviđenim optimizovanim modelom dobijenim primenom odgovarajućeg softvera. Takođe, ovi autori nalaze da povećanjem temperature od 45°C do 90°C, dolazi do povećanja stepena izluženja i cinka i gvožđa sumpornom kiselinom. U prvim minutima procesa luženja stepni izluženja su bili mali, ali su se sa vremenom povećavali, kod svih vrednosti ispitivanih temperatura. Sa dužim vremenom procesa luženja (oko 60 min), ovi autori nalaze da su stepni izluženja oba elementa blizu maksimalnih, a da nakon 60 minuta, neznatno rastu do kraja reakcije (120 minuta).

Izluženje cinka iz EAF prašine sumpornom, azotnom i hlorovodoničnom kiselinom, različitih koncentracija, ispitivao je Shawabkeh (2010). Najveće izluženje cinka od 72%, koga je u polaznoj EAF prašini bilo oko 29 mas.% (sa oko 50% cink-oksida i ostatkom cink-ferita), autor postiže sumpornom kiselinom početne koncentracije 0,1M, brzinom mešanja od 900 o/min, na temperaturi 50°C, u toku 10-20 min, a za čestice prašine -37 μm . Ovaj autor u svom radu nalazi, da se usled velike rastvorljivosti ZnO i reakcionih čestica malih dimenzija, već u prvih 5 minuta procesa postiže stepen izluženja cinka od 70%. Takođe, on zaključuje, da sa povećanjem brzine mešanja (100, 500 i 900 o/min), kao i sa povećanjem temperature rastvora (4°C, 22°C, 30°C, 40°C i 50°C), dolazi do povećanja brzine izdvajanja cinka, odnosno, do većih stepena njegovog izluženja.

Vreme trajanja procesa luženja od 15 minuta, na svim ispitivanim temperaturama u disertaciji, se pokazalo sasvim dovoljnim za postizanje maksimalnih vrednosti stepena izluženja većine elemenata, osim olova i fluora. Stepni izluženja olova nije prelazio 0,2% u svim eksperimentima, na svim ispitivanim temperaturama procesa. Rezultati za efikasnost izluženja fluora pokazali su da do izluženja fluora od oko 25% dolazi samo na ambijentalnoj temperaturi, dok sa porastom temperature, već na 40°C, stepen izluženja iznosi 0,2% i ostaje nepromenjen sa daljim povećanjem temperature procesa.

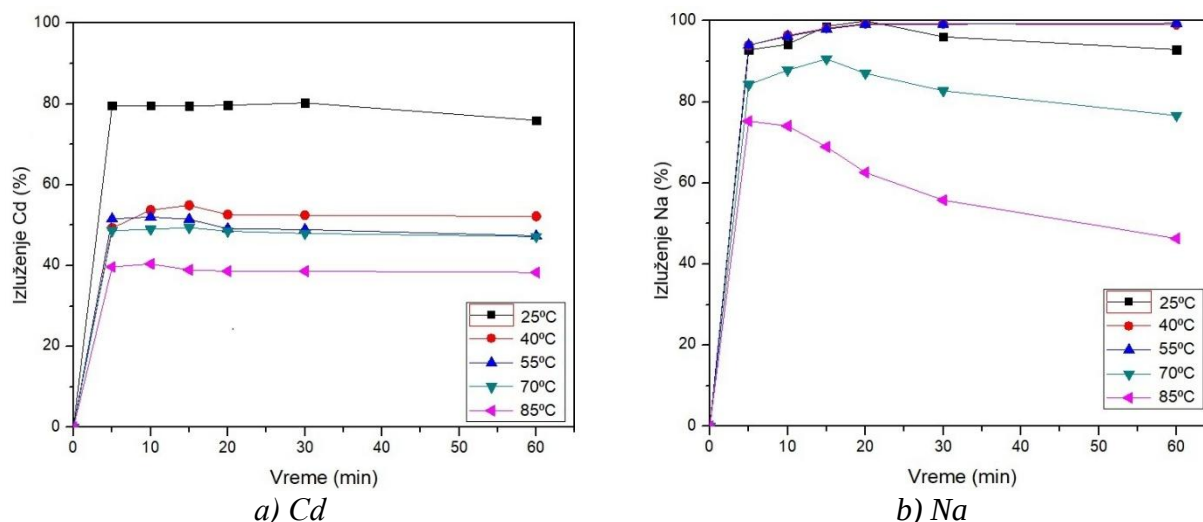
Eksperimentalna istraživanja su pokazala da se stepni izluženja Fe, Ca i K povećavaju sa porastom temperature, do 55°C, a zatim opadaju. To se može videti i u Tabeli 5.11., koja daje vrednosti stepena izluženja Fe, Ca i K dobijene u procesu kiselinskog luženja, sa porastom temperature, kod vremena luženja od 15 minuta i konstantnih vrednosti ostalih parametara luženja (početna koncentracija H₂SO₄ - 1,5M; odnos Č:T=1:4; brzina mešanja - 500 o/min).

Tabela 5.11. Uticaj temperature na stepene izluženja Fe, Ca i K (vreme: 15 min)

Temperatura (°C)	Izluženje (%)		
	Fe	Ca	K
25	9,46	10,69	74,75
40	10,94	12,56	77,95
55	10,85	12,56	83,52
70	8,34	9,26	68,80
85	7,13	10,50	0,31

Stepen izluženja Fe od 7,13% postignut na najvišoj ispitivanoj temperaturi, odnosno na temperaturi od 85°C, ukazuje na to, da se kod datih parametara procesa kiselinskog luženja postiže relativno mali stepen izluženja Fe, što predstavlja pogodnost u istraživanjima, obzirom da se u lužnom rastvoru nalazi manja količina Fe koju je neophodno ukloniti u daljem procesu rada, a u cilju dobijanja većeg broja korisnih komponenti iz istraživane EAF prašine u disertaciji.

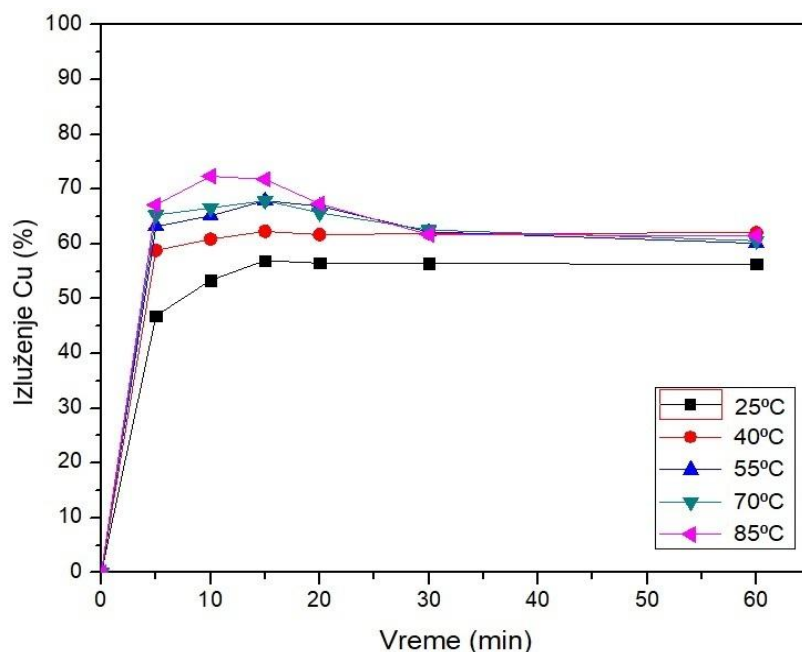
Ispitivanja stepena izluženja kadmijuma i natrijuma, u zavisnosti od temperature tokom procesa kiselinskog luženja, pokazala su da njihovi stepeni izluženja opadaju sa povećanjem temperature. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih krivih, prikazanih na *Slikama 5.25.(a) i 5.25.(b)* može se zaključiti, da su izluženja kadmijuma i natrijuma najpovoljnija u prvih 5 minuta, prevashodno na nižim vrednostima ispitivanih temperatura kod procesa luženja sumpornom kiselinom, dok sa daljim vremenom, stepen izluženja neznatno opada i zatim prestaje da se menja. Na *Slikama 5.25.(a) i 5.25.(b)* se takođe uočava, da je trend pada stepena izluženja natrijuma, posle 15 minuta procesa luženja, pri istim uslovima, izraženiji u odnosu na kadmijum. Takođe se uočava, da su vrednosti stepena izluženja u prvih 5 minuta procesa luženja sumpornom kiselinom, kod svih temperatura, znatno veće kod natrijuma u odnosu na kadmijum. Stepen izluženja kadmijuma u vremenu trajanja procesa luženja od 15 min, na ambijentalnoj temperaturi iznosi oko 80%, dok na najvišoj ispitivanoj temperaturi (85°C) iznosi znatno manje, oko 40%. U lužnom rastvoru dobijenom na temperaturi od 85°C nalaze se niže koncentracije Cd koji kontaminira lužni rastvor iz koga se može dalje vršiti dobijanje proizvoda na bazi cinka. Manja koncentracija nečistoća u lužnom rastvoru olakšava procese njegovog daljeg prečišćavanja i izdvajanja cinka u obliku proizvoda.



Slika 5.25. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja Cd (a) i Na (b)
(uslovi: početna koncentracija H_2SO_4 - 1,5M; odnos Č:T=1:4; brzina mešanja - 500 o/min)

Stepen izluženja bakra prati obrazac izluženja cinka iz čvrstog ostatka nastalog predtretmanom, u zavisnosti od temperature, tokom procesa kiselinskog luženja. Step en izluženja bakra kreće se u sledećim granicama: 47-56% na ambijentalnoj temperaturi ($\sim 25^\circ C$); 59-62% na $40^\circ C$; 63-68% na $55^\circ C$; 65-68% na $70^\circ C$ i 67-72% na temperaturi od $85^\circ C$. Uticaj temperature i vremena trajanja procesa kiselinskog luženja na stepen izluženja bakra prikazan je na Slici 5.26. Najviši stepen izluženja nikla postignut je na ambijentalnoj temperaturi i iznosi oko 20%, dok se sa povećanjem temperature njegov stepen izluženja snižava na vrednost od oko 13%.

Obzirom na dobijene rezultate ispitivanja uticaja temperature i vremena procesa kiselinskog luženja na stepen izluženja korisnih komponenti, može se zaključiti da je vreme od 15 minuta dovoljno za postizanje maksimalnih vrednosti stepena izluženja, i da je na temperaturi od $85^\circ C$ postignut maksimalni stepen izluženja cinka od 90,5%. Step eni izluženja Fe, Cd, Na, Ca i K na istoj temperaturi su manji nego na nižim temperaturama, što dovodi do manje kontaminacije rastvora cink-sulfata ovim elementima i time olakšava dalji proces prečišćavanja lužnog rastvora.



Slika 5.26. Uticaj temperature i vremena na stepen izluženja bakra (uslovi: početna koncentracija H_2SO_4 1,5M; odnos Č:T=1:4; brzina mešanja - 500 o/min)

Dakle, koncentracija H_2SO_4 od 1,5 M, odnos Č:T=1:4, temperatura od 85°C, vreme od 15 minuta i brzina mešanja od 500 o/min, mogu se smatrati optimalnim parametrima procesa kiselnog luženja čvrstog ostatka nastalog nakon prve faze luženja, luženja vodom (predtretman) istraživane EAF prašine u disertaciji.

Na Slici 5.27. prikazani su čvrsti ostatak i lužni rastvor, produkti kiselnog luženja čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine, pri optimalnim parametrima procesa.



Slika 5.27. Čvrsti ostatak i lužni rastvor nastali kiselnim luženjem pri optimalnim parametrima procesa

Iz svega prethodno navedenog može se reći da je izdvajanje cinka iz čestica EAF prašine, preciznije, iz čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine, luženjem sumpornom kiselinom, veoma brz proces, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (Hazaveh i sar., 2020; Kukurugya i sar., 2015; Shawabkeh, 2010; Havlík i sar., 2006). Ovi autori nalaze da prilikom luženja EAF prašine rastvorom sumporne kiseline, u prvim minutima procesa dolazi do rastvaranja cinka iz ZnO. Osim činjenice da je ovaj oblik cinka veoma rastvoran u H_2SO_4 , njegovoj rastvorljivosti pogoduje i to što je u EAF prašini cink-oksidi prisutan u vidu veoma sitnih čestica, tako da je kontaktna površina između faza, čestice i rastvarača, veća. Nakon što se rastvori cink iz njegovog oksidnog oblika prisutnog u analiziranim prašinama, dolazi i do njegovog daljeg rastvaranja, ali tada iz kompleksnijeg, feritnog oblika.

Najveća količina cinka koji bi mogla preći u rastvor, ostvaruje to u prvih 15 minuta procesa kiselinskog luženja. Nakon toga, proces izluženja cinka se usporava i ostaje gotovo nepromenjen sa vremenom trajanja procesa. Takođe, na bazi eksperimentalnih istraživanja u disertaciji, može se reći, da između svih ispitivanih parametara procesa kiselinskog luženja istraživane EAF prašine, odnosno, čvrstog ostatka nastalog luženjem vodom EAF prašine, temperatura i vreme trajanja procesa luženja, imaju najznačajniji uticaj na sam proces.

Hemijska analiza lužnog rastvora, dobijenog pri optimalnim uslovima kiselinskog luženja čvrstog ostatka, nakon predtretmana EAF prašine, data je u Tabeli 5.12.

Tabela 5.12. Hemijski sastav lužnog rastvora nastalog procesom kiselinskog luženja

Element	Koncentracija (mg/l)
Zn	77540,5
Fe	3623,3
Pb	4,4
Cd	39,8
Na	404,6
K	1,0
Ca	607,0
Cu	320,0
Ni	38,0
F	1,6

Iz Tabele 5.12. može se videti da su osim visoke koncentracije cinka, u rastvoru prisutne i značajne količine gvožđa, kalcijuma, bakra, natrijuma, kadmijuma, nikla i dr. Ukoliko bi se iz ovog lužnog rastvora vršilo dobijanje komercijalnog proizvoda na bazi cinka, bilo bi neophodno izvršiti uklanjanje ostalih prisutnih komponenata primenom odgovarajućih metoda, a što nije bio predmet istraživanja u disertaciji.

Za uklanjanje Fe iz lužnog rastvora mogu se primeniti metode hemijske precipitacije gvožđa do oblika hidroksida ili jarosita, na odgovarajućoj pH vrednosti (Ollonqvist i sar., 2022; Kaya i sar., 2020; Hazaveh i sar., 2020; Rudnik, 2019a; Tsakiridis i sar., 2010). Primenom određenog procesa, gvožđe bi bilo skoncentrisano u neutralizacionom mulju, iz koga se bi se dalje izvršila njegova valorizacija. Uklanjanje Cu, Cd, Ni, Cr, Pb i Co, moglo bi se izvršiti procesom cementacije, upotrebom cinka u prahu (Kaya i sar., 2020; Song i sar., 2019; Antuñano i sar., 2013; Casaroli i sar.,

2005; Orhan, 2005). Elementi koji se smatraju nečistoćama u lužnom rastvoru cink-sulfata, čije se prečišćavanje vrši procesom cementacije, poput bakra i kadmijuma, sa druge strane, predstavljaju vredne komponente skoncentrisane u cementnom mulju koji se može upotrebiti u građevinskoj industriji, pa bi na taj način bila postignuta i njihova valorizacija iz EAF prašine. Proizvodi na bazi cinka, koje je moguće dobiti iz prečišćenog lužnog rastvora, mogu biti: metalni cink, cink-sulfat, cink-karbonat ili cink-oksidi. Za dobijanje metalnog cinka kao proizvoda, trebalo bi primeniti proces elektrohemijskog izdvajanja, za dobijanje cink-sulfata proces uparavanja i kristalizacije, a za dobijanje cink-karbonata, hemijsku precipitaciju sa Na_2CO_3 (Dvořák i sar., 2017) ili CaCO_3 na pH vrednosti od oko 7,5, dok je za dobijanje cink-oksida potrebno primeniti pirometalurški postupak, odnosno, proces kalcinacije cink-karbonatom (Lutandula i sar., 2013; Ruiz i sar., 2007)

5.3.3. Kinetička analiza izluženja cinka iz EAF prašine

Kinetička analiza procesa luženja EAF prašine urađena je pri optimalnoj početnoj koncentraciji H_2SO_4 od 1,5 M, odnosu čvrste i tečne faze 1:4, u temperaturnom opsegu od 40°C do 85°C i vremenskom intervalu od 0 do 60 minuta, a za proces luženja cinka iz istraživane prašine.

U cilju pronalaženja najpogodnije kinetičke jednačine/modela za linearizaciju dobijenih eksperimentalnih podataka, u disertaciji su razmatrani brojni kinetički modeli. Pri izboru odgovarajućeg modela nije se oslanjalo isključivo na vrednosti koeficijenta korelacije (R^2), već se vodilo računa o tome da primenjeni model adekvatno opisuje mehanizam izluženja cinka iz EAF prašine. Na osnovu toga, za dalju kinetičku analizu odabrana je jednačina Avramija (2.22), koja je prvobitno razvijena za opis kinetike kristalizacije, a danas se uspešno primenjuje i na druge heterogene sisteme, uključujući i procese luženja.

$$-\ln(1-x) = k \cdot t^n \quad (2.22)$$

gde je:

x - zapreminski udeo materijala koji se izlužuje (cink);

k - konstanta brzine luženja;

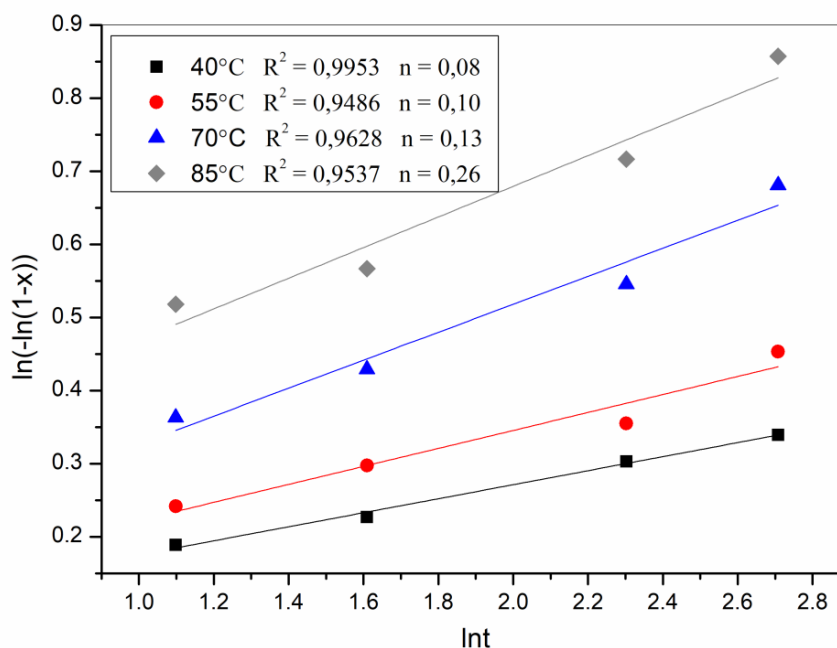
t - vreme luženja;

n - parametar koji određuje prirodu procesa luženja, odnosno, prirodu istraživanog heterogenog sistema i koji ukazuje na mehanizam luženja.

Logaritmovanjem jednačine (2.22) dolazi se do jednačine (5.1):

$$\ln(-\ln(1-x)) = \ln k + n \cdot \ln t \quad (5.1)$$

S obzirom, da se izluženje cinka iz EAF prašine može posmatrati kao proces suprotan procesu kristalizacije, na kinetičke krive prikazane na *Slici* 5.24. primenjena je jednačina Avramija (2.22) u njenom modifikovanom obliku, kao jednačina (5.1). Sa *Slike* 5.24. se može uočiti da se izluženje cinka iz EAF prašine odvija veoma brzo u prvih 15 minuta, dok se sa daljim vremenom stepen izluženja gotovo ne menja, zbog čega je u kinetičkoj analizi razmatrano samo prvih 15 minuta procesa luženja. Dobijeni rezultati kinetičke analize izluženja cinka iz EAF prašine rastvorom sumporne kiseline, za prvih 15 minuta procesa, prikazani su na *Slici* 5.28.



Slika 5.28. Kinetička analiza izluženja cinka iz EAF prašine rastvorom sumporne kiseline

Sa Slike 5.28. se vidi da su vrednosti za kinetički parametar “n” u jednačini Avramija, za izluženje cinka iz EAF prašine, u granicama od 0,08 do 0,26. Istovremeno, vrednosti koeficijenata korelacije kod izluženja cinka iz EAF prašine rastvorom sumporne kiseline, iznosile su od 0,9486 do 0,9953. Kako su vrednosti kinetičkog parametra “n” tokom procesa luženja cinka, na svim temperaturama bile manje od 0,5, ukazale su na činjenicu da je istraživani proces difuziono kontrolisan.

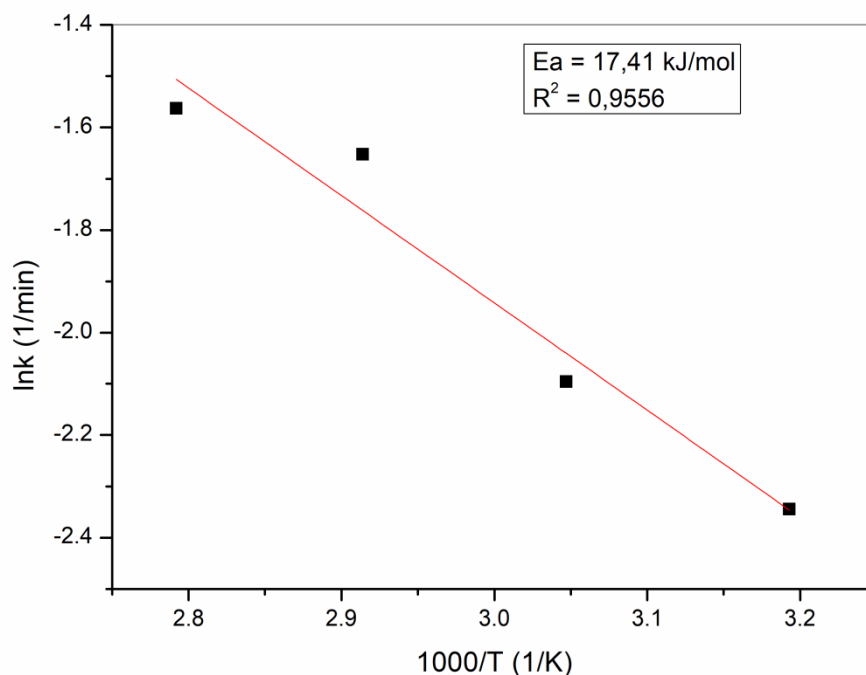
Sličnu pojavu uočenu u disertaciji, da posle određenog vremena procesa luženja dolazi do značajne promene u izgledu krivih zavisnosti stepena izluženja od temperature i vremena, u svom radu uočavaju i [Hazaveh i saradnici \(2020\)](#) i istu objašnjavaju promenom reakcionog mehanizma u procesu luženja cinka iz EAF prašine u tački prekida. Do istog zaključka došli su i [Kukurugya i saradnici \(2015\)](#) u istraživanju izluženja cinka, gvožđa i kalcijuma iz EAF prašine, sumpornom kiselinom. Oni smatraju da je proces luženja EAF prašine veoma složen, a da se proces luženja cinka odvija u dva stadijuma. Autori nalaze da je reakcija u prvom stadijumu kontrolisana procesom difuzije, da se odvija u prvim minutima procesa luženja EAF prašine 1,0 M sumpornom kiselinom, i da tada dolazi do izluženja cinka iz njegovog oksidnog oblika, ZnO. Za drugi stadijum procesa izluženja cinka iz EAF prašine autori nalaze da je kontrolisan hemijskom reakcijom na površini čestica. U ovom, drugom stadijumu procesa luženja, cink tek neznatno prelazi u rastvor, a vrednosti energije aktivacije ukazuju da je korak ograničavanja brzine u ovom slučaju hemijska reakcija. Na osnovu vrednosti energije aktivacije i oblika kinetičkih krivih izluženja cinka, u radu [Kukurugya i saradnici \(2015\)](#) zaključuju, da drugi stadijum odgovara izluženju cinka iz njegovog feritnog oblika - ZnFe_2O_4 , kod koga je cink intersticijalno ugrađen u strukturu cink-ferita.

U radu [Palimaka i saradnika \(2018\)](#), rezultati XRD analize ostataka luženja, generisanih luženjem prašine sa 4M i 6M NaOH, na temperaturi od 80°C, pokazali su da dolazi do neznatnog rastvaranja cink-ferita, da je brzina ove reakcije mala, i da usled toga nije bilo moguće potpuno izluženje cinka iz istraživane prašine. Cilj istraživačkog rada [Borda i saradnika \(2022\)](#) bio je

selektivno izluženje cinka i olova iz EAF prašine korišćenjem rastvora citrata i sumporne kiseline. I ovi istraživači potvrđuju izluženje cinka u dva stadijuma. Po njima, najpre dolazi do spontanog, brzog izluženja cinka iz ZnO, a zatim do sporog razlaganja stabilnije faze, franklinita, koje utiče na ukupnu kinetiku procesa. Takođe, [Borda i saradnika \(2022\)](#), za kinetiku razlaganja franklinita nalaze da je u skladu sa reakcijom kontrolisanom SCM modelom, ali i da prisustvo franklinita inhibira ukupno izluženje cinka.

[Lin i saradnici \(2018b\)](#) u svom radu nalaze, da kada su vrednosti za kinetički parametar “n” u opsegu vrednosti od 0,5 do 1,0, one tada ukazuju na mešovitu kontrolu odvijanja procesa luženja, odnosno, da je brzina procesa kontrolisana i hemijskom reakcijom i unutrašnjom difuzijom kroz sloj produkata. Takođe, ovi autori, kao i [Faraji i saradnici \(2020\)](#) tvrde, da je proces kontrolisan difuzijom ukoliko su vrednosti kinetičkog parametra “n” manje od 0,5.

Arenijusov dijagram izluženja cinka iz istraživane EAF prašine, prikazan je na *Slici 5.29*. Dobijena vrednost prividne energije aktivacije od 17,41 kJ/mol ukazuju na mehanizam reakcije luženja po kome se izluženje cinka odvija pod kontrolom difuzije. Ova vrednosti energije aktivacije za proces luženja cinka iz EAF prašine, u saglasnosti je sa vrednostima dobijenim za kinetički parametar “n”. Naime, oba kinetička parametra, i energija aktivacije i kinetički parametar “n”, svojim vrednostima ukazuju da difuzija reagujuće komponente, H_2SO_4 , kontroliše izluženje cinka iz EAF prašine. Sagledavajući celokupnu kinetičku analizu procesa luženja cinka iz istraživane EAF prašine može se reći da jednačina/model Avramija, dobro opisuje proces luženja cinka iz ove prašine i da je proces luženja pod difuzionom kontrolom.



Slika 5.29. Arenijusov dijagram za proces luženja cinka iz EAF prašine

[Prasetyo i saradnici \(2020\)](#) su u svom radu izučavali alkalno, selektivno izluženje cinka i bakra iz prašine elektrolučne peći mononatrijum glutamatom. Kinetička istraživanja su sproveli u vremenu od 12 sati, na temperaturama od: 30°C, 55°C i 80°C, na pH=9. Za opisivanje kinetike procesa luženja primenili su tri kinetička modela: SCM, SPM i model Dikinsona i Hila. Na osnovu dobijenih

vrednosti koeficijenta korelacije za model Dikinsona i Hila (0,89-0,92), [Prasetyo i saradnici \(2020\)](#) nalaze da je ovaj model, a koji definiše međufazni transfer i difuziju, najbolji model za opisivanje eksperimentalnih podataka u procesu luženja cinka. Potvrda ovome su bile niske vrednosti koeficijenta korelacije za SCM i SPM modele od: 0,71-0,77 i 0,62-0,72, respektivno. Po ovim autorima, dobijene vrednosti energija aktivacije i za cink i za bakar, ukazale su na mali uticaj temperature na proces luženja.

Kao što je rečeno, sa sve većim iscrpljivanjem mineralnih resursa u svetu, nestašica sirovina postaje ključni faktor koji ograničava održivi razvoj svih industrija. [Wan sa saradnicima \(2024\)](#), shodno tome, u svojim istraživanjima iznalaze energetski efikasnije tehnike za integrirani tretman prašina koje sadrže cink, a kojim dovode do razvoja industrije cinka u Kini. Tako, u svom radu, [Wan i saradnici \(2024\)](#) analiziraju sprovođenje i kinetku luženja prašine sa značajnim sadržajem cinka, luženjem sumpornom i askorbinskom kiselinom, bez i ultrazvučnim delovanjem. Njihova istraživanja su pokazala da sa snagom ultrazvuka od 600W, koncentracijama askorbinske kiseline ($C_6H_8O_6$) od 0,08 M i sumporne kiseline (H_2SO_4) od 2 M, odnosom tečne i čvrste faze - 7 ml/g, temperaturom - 90°C i trajanjem luženja od 30 minuta, efikasnost izluženja cinka dostiže oko 99%. Kinetička analiza ovih istraživača je pokazala, da su proces luženja navedenim kiselinama primenom ultrazvuka i proces luženja kiselinama bez primene ultrazvuka, kontrolisani difuzijom kroz sloj proizvoda i samom reakcijom. Primenom ultrazvuka smanjena je energija aktivacije istraživane reakcije od 35,13 kJ/mol na vrednost 27,54 kJ/mol.

Osim navedenog, [Wan sa saradnicima \(2024\)](#) nalazi, da primena askorbinske kiseline u procesu luženja cinka iz prašine, olakšava rastvaranje $ZnFe_2O_4$ i time povećava stepen izluženja cinka. Ultrazvučni talasi fragmentiraju, odnosno, dovode do usitnjavanja aglomeriranih mineralnih čestica, izazivaju stvaranje pukotina na površini čestica, podstiču proces difuzije kiselina, čime olakšavaju dalje oslobađanje cinka iz čestica prašine. Stoga, primena ultrazvuka predstavlja potencijalno efikasnu i obećavajuću metodu za izluženje cinka iz složenih prašina sa njegovim sadržajem. Grafički prikazi eksperimentalnih podataka i njihove kinetičke obrade u početnoj fazi procesa luženja, od 0 do 5 minuta, su u radu [Wan i saradnika \(2024\)](#) izostavljani, kako bi se izbeglo "ometanje" podataka izazvano nekontrolisanim transportom reaktanata u početnoj fazi procesa. Kako ovi autori kažu, uključivanje ovih podataka bi uticalo na tačnost kinetičkih prikaza i analize reakcionih procesa. Iako je ova pretpostavka verovatno tačna, u slučaju veoma brzih procesa (koji se završavaju u toku 15 minuta i manje), neophodno je u kinetičku analizu uvrstiti što veći broj tačaka, posebno u najranijoj fazi procesa, kako bi se kinetika procesa luženja opisala na adekvatan način.

5.3.4. Karakterizacija čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Primenom kiselinskog luženja čvrstog ostatka nastalog predtretmanom EAF prašine, pri definisanim optimalnim uslovima u ovoj doktorskoj disertaciji, dolazi do redukcije mase tretiranog materijala. Redukcija mase nakon ukupnog primenjenog hidrometalurškog tretmana EAF prašine iznosi 50%. Osim izdvajanja cinka iz EAF prašine, ali i drugih korisnih komponenata, smanjenje mase materijala takođe predstavlja još jednu prednost primenjenog tretmana u disertaciji. Sa smanjenjem mase reaktiva dolazi i do smanjenja troškova transporta, ali i odlaganja manjih količina nastalog čvrstog ostatka na odgovarajuću deponiju. U slučaju da karakteristike nastalog čvrstog ostatka ne zadovoljavaju zakonsku regulativu za bezbedno odlaganje, u cilju zadovoljavanja limitiranih vrednosti, potrebno je izvršiti dodatni tretman, ali ovom prilikom značajno manjih količina materijala.

Posle druge faze hidrometalurškog tretmana istraživane EAF prašine u disertaciji, urađena je karakterizacija čvrstog ostatka nastalog posle kiselinskog luženja. Ona je obuhvatala: fizičko-hemijsku karakterizaciju, određivanje pH vrednosti, mineralošku karakterizaciju i određivanje raspodele veličine čestica ovog čvrstog ostatka.

U okviru fizičke karakterizacije, određen je sadržaj vlage u uzorku čvrstog ostatka nastalog nakon procesa kiselinskog luženja, kao i vrednost pH čvrstog ostatka. Utvrđen je sadržaj vlage od 17,0%, dok je izmerena vrednost pH čvrstog ostatka iznosila 3,54. Rezultati hemijske karakterizacije čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja prikazani su u *Tabeli 5.13*.

Tabela 5.13. Hemijski sastav čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Element	Vrednost
Zn (%)	8,01
Fe (%)	38,90
Pb (%)	3,80
Na (%)	0,15
Ca (%)	4,32
Mn (%)	2,24
Si (%)	0,96
S (%)	3,50
C (%)	9,6
Cd (ppm)	350,00
K (ppm)	1623,00
Cu (ppm)	950,00
Ni (ppm)	187,00
Cl (ppm)	74,62
F (ppm)	1,10
Cr (ppm)	4917,40
Mg (ppm)	4947,50
Al (ppm)	7197,00
Bi (ppm)	485,50
Sb (ppm)	214,00
Sn (ppm)	817,50
Co (ppm)	21,00
As (ppm)	47,66
Mo (ppm)	34,60
P (ppm)	785,00

Na osnovu rezultata dobijenih hemijskom karakterizacijom čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja, može se zaključiti da je u toku procesa luženja rastvorom sumporne kiseline postignuto značajno izdvajanje cinka iz čvrstog ostatka (oko 90%). Sadržaj gvožđa u čvrstom ostatku potvrđuje njegov nizak stepen izluženja, od oko 10%, što ukazuje na to, da pri optimalnim uslovima procesa kiselinskog luženja dolazi do uočljivog, selektivnog izdvajanja korisnih komponenti, od onih manje korisnih. Takođe, primenom dvostepenog hidrometalurškog tretmana EAF prašine dolazi i do smanjenja sadržaja i drugih elemenata, kako štetnih i toksičnih, poput Cd, Cr, Cl, tako i ostalih elemenata prisutnih u EAF prašini, kao što su: Na, K, Cu, Ni i drugi, prisutnih u istraživanoj prašini.

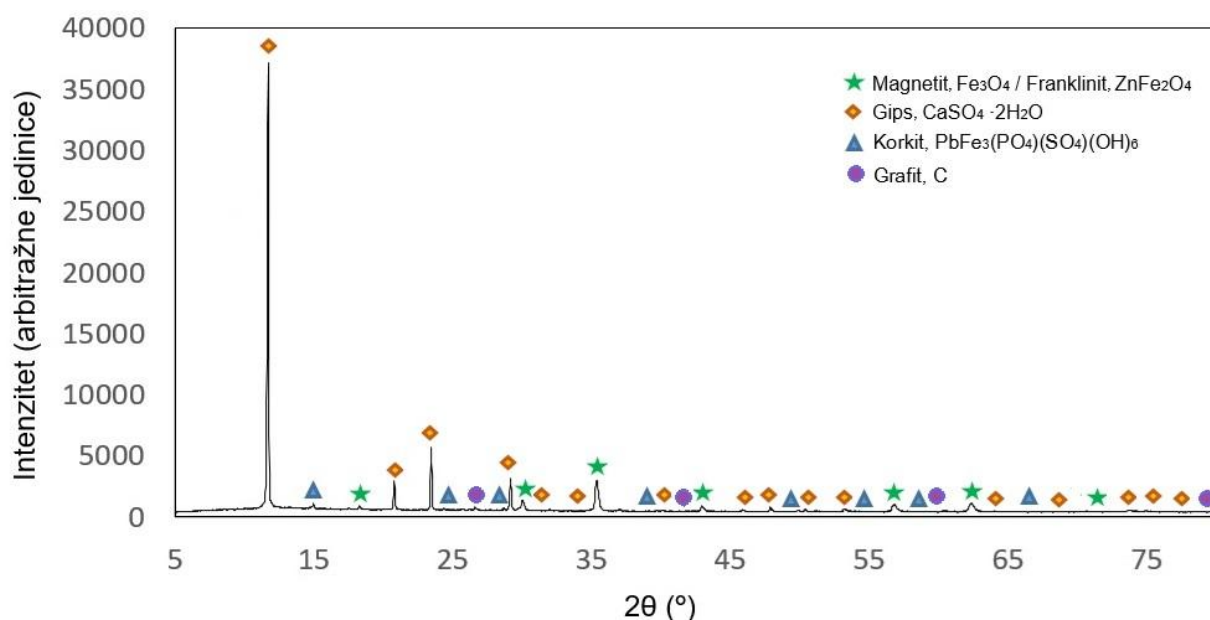
Imajući u vidu redukciju mase čvrstog ostatka u odnosu na početnu masu EAF prašine i manje stepene izluženja u procesu kiselinskog luženja pojedinih elemenata (Fe, Mn, Ca i Pb), dolazi do povećanja njihovog sadržaja u čvrstom ostatku, a usled njihovog koncentrisanja. Povećan sadržaj sumpora u ovom čvrstom ostatku ukazuje na formiranje sulfatnih faza kalcijuma i olova.

Obzirom na selektivno izdvajanje cinka iz EAF prašine primenom dvostepenog hidrometalurškog tretmana u ovoj doktorskoj disertaciji, nastali čvrsti ostatak se može dalje tretirati u cilju izdvajanja drugih korisnih komponenata, npr. olova (Hamann i sar., 2024; Li i sar., 2023; Yang i sar., 2023; Montenegro i sar., 2016). Takođe, čvrsti ostatak, nastao nakon izdvajanja cinka, može naći primenu i u građevinskoj industriji (Yubonmhat i sar., 2024; Saeta i sar., 2021; Lozano-Lunar i sar., 2019; Silva i sar., 2019; Nazari i sar., 2018) ili se pak, može ponovo upotrebiti u procesu proizvodnje čelika (Li i sar., 2023), obzirom na visok sadržaj gvožđa u njemu. Međutim, ukoliko upotreba nastalog čvrstog ostatka nije u daljim planiranim aktivnostima, postoji mogućnost njegovog odlaganja na odgovarajuću deponiju, nakon utvrđivanja kojoj kategoriji otpada pripada.

Rudnik (2020) u svom radu sprovodi razdvajanje magnetne od nemagnetne frakcije iz čvrstog ostatka nastalog nakon luženja sumpornom kiselinom. Primena ovog postupka može predstavljati pogodnost za dalji tretman čvrstog ostatka u cilju valorizacije metala, npr. olova. Rudnik (2020) u istraživanjima nalazi da se olovo izdvaja u nemagnetnoj frakciji (PbSO_4), što dalje uzrokuje postojanja manje količine materijala koju bi trebalo dalje tretirati.

Mineraloške faze u čvrstom ostatku nastalom procesom kiselinskog luženja, u disertaciji, određene su rendgenskom difrakcionom analizom, analizom na polarizacionom mikroskopu i analizom skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetske disperzivnom spektrometrijom.

Rezultati rendgenske difrakcione analize čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja, pri optimalnim uslovima, prikazani su na Slici 5.30.



Slika 5.30. Difraktogram čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja pri optimalnim uslovima

XRD analizom (*Slika 5.30.*) je u čvrstom ostatku nastalom procesom kiselinskog luženja identifikovan gips, kao najzastupljenija faza, zatim korkit, kao manje zastupljena faza, dok su magnetit, franklini i grafit bile najmanje zastupljene faze. Pojava slabo rastvorne faze gipsa u čvrstom ostatku je rezultat reakcija jedinjenja kalcijuma prisutnih u EAF prašini sa sumpornom kiselinom.

[Kukurugya i saradnici \(2015\)](#) su u svom istraživanju ispitali kinetiku procesa luženja cinka, gvožđa i kalcijuma iz EAF prašine, u rastvorima sumporne kiseline. Pored cinka koji veoma brzo prelazi u rastvor i gvožđa koje sporije prelazi u rastvor, autori su zaključili da je količina kalcijuma u lužnom rastvoru određena njegovom ograničenom rastvorljivošću. Autori na osnovu rezultata XRD i SEM-EDS analiza dalje zaključuju, da veći deo kalcijuma koji se izluži iz EAF prašine precipitira nazad u čvrsti ostatak u obliku kristala gipsa, odnosno, kao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Čvrsti ostatak koji je analiziran u radu ovih autora, nastao je procesom luženja 1,0M H_2SO_4 , kod odnosa Č:T=1:10, u toku 60 min i na temperaturi od 95°C. Ovi uslovi eksperimentalnog rada [Kukurugya i saradnika \(2015\)](#) slični su uslovima definisanim optimalnim parametrima procesa kiselinskog luženja u disertaciji.

U istraživanju [Oustadakisa i saradnika \(2010\)](#), urađena je XRD analiza čvrstog ostatka nastalog luženjem EAF prašine 1,5M rastvorom H_2SO_4 , na temperaturi 60°C i pri odnosu Č:T od 10%. XRD analizom utvrđeno je prisustvo faze basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), anhidrita (CaSO_4) i anglezita (PbSO_4), kao glavnih mineraloških faza u ispitivanom uzorku. Autori objašnjavaju da je do stvaranja precipitata navedenih jedinjenja došlo usled njihove niske rastvorljivosti u sumpornoj kiselini. Kao manje zastupljene mineraloške faze, u radu ovih autora identifikovani su i: cink-ferit (ZnFe_2O_4), magnetit (Fe_3O_4), periklas (MgO) i kvarc (SiO_2).

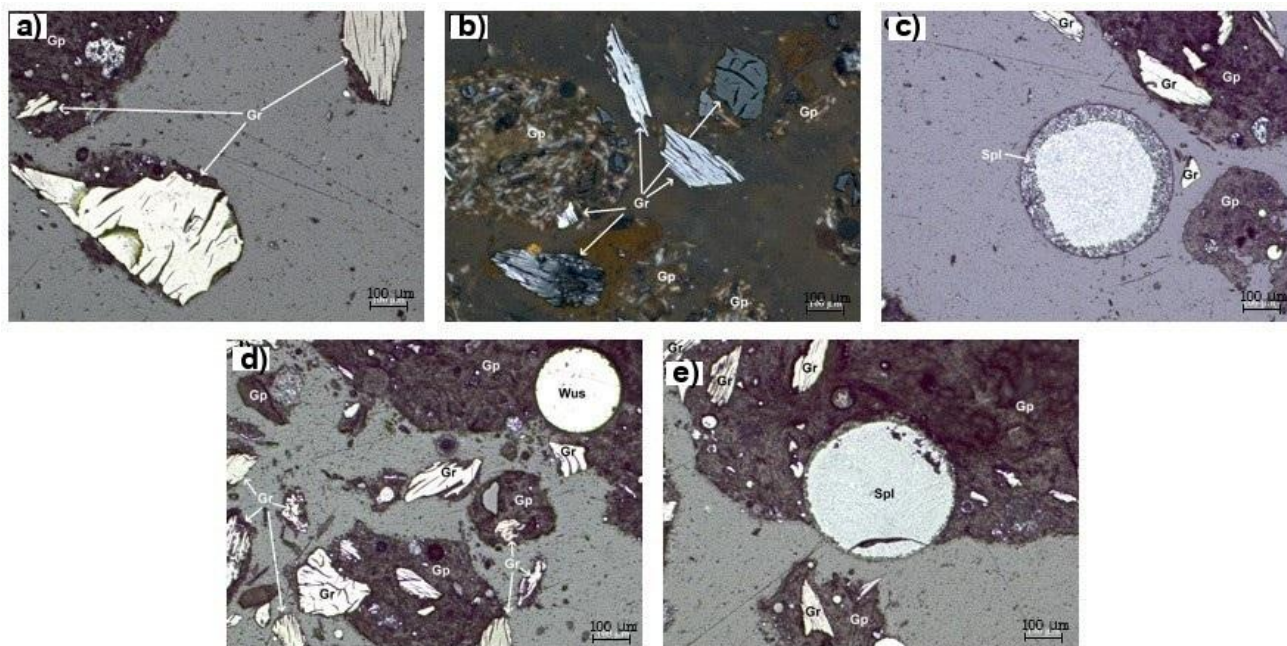
Čvrsti ostatak nastao procesom kiselinskog luženja u disertaciji ispitan je analizom na polarizacionom mikroskopu. Urađena semi-kvantitativna mineraloška analiza prikazana je u *Tabeli 5.14.*

Tabela 5.14. Semi-kvantitativna mineraloška analiza čvrstog ostatka nastalog luženjem sumpornom kiselinom

Minerali	Formula/Simbol	Zastupljenost
Metalni cink	Zn	mineral nije utvrđen
Cinkit	ZnO	mineral nije utvrđen
Magnetit	Fe_3O_4	mineral je malo zastupljen
Franklini	ZnFe_2O_4	mineral je malo zastupljen
Magnezioferit	MgFe_2O_4	mineral nije utvrđen
Hematit	Fe_2O_3	mineral nije utvrđen
Vistit	FeO	mineral nije utvrđen
Kristalasti koks	C	mineral je dosta zastupljen
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	mineral je dosta zastupljen

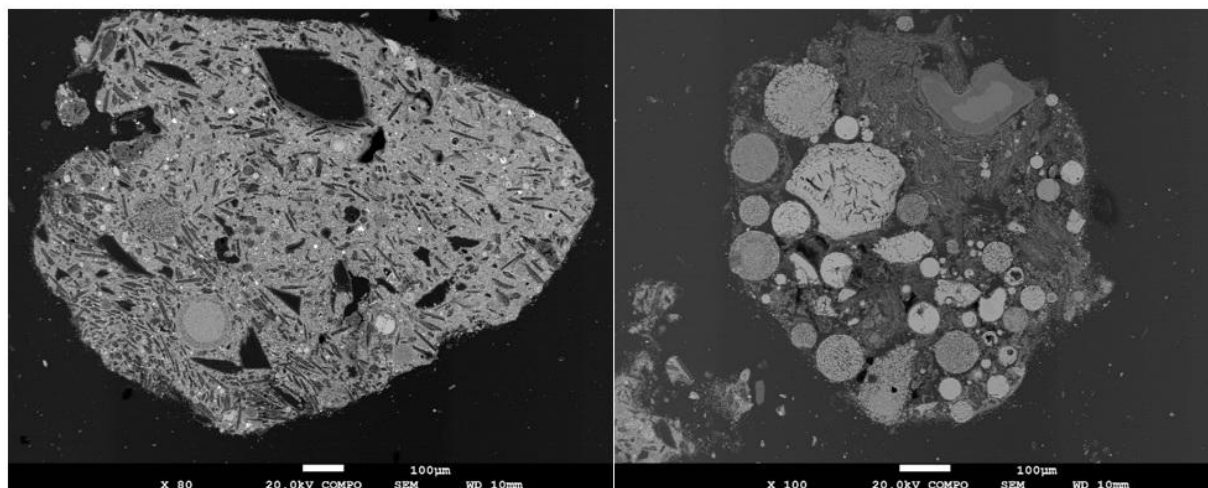
U uzorku čvrstog ostatka nastalog luženjem sumpornom kiselinom, na osnovu dobijenih kvalitativnih mikroskopskih analiza u odbijenoj svetlosti, utvrđen je sledeći sastav mineraloških faza: kristalasti koks (grafit), gips, magnetit, franklini, Mg-spineli, maghemit i vistit.

Od ugljeničkih faza utvrđeno je povećano prisustvo kristalastog, polukristalastog i amornog koksa. Sva zrna koksa, odnosno grafita, su tabličastog ili pritkastog oblika, na kojima dolazi do pojave crnih traka duž njihove folijacije (magnetit). Pored grafita i kristalastog koksa u ispitivanom uzorku čvrstog ostatka nastalog kiselinskim luženjem, uočeno je i veće prisustvo sitnih do mikronskih igličastih kristala gipsa (*Slika 5.31.a-e*). Igličasti kristali gipsa su grupisani u aglomeratima sfernog oblika, a najbolje se zapažaju kada su ukršteni Nikoli ($\times N$) (*Slika 5.31.b*). Minerali gvožđa u uzorku su slabo zastupljeni, dok se faze sa cinkom javljaju u tragovima.



Slika 5.31. Mikrofotografije čvrstog ostatka nastalog kiselinskim luženjem (Gr – kristalasti koks (grafit); Gp – gips – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Wus – vistit (FeO); Spl – spineli različitog sastava)

Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja, pri optimalnim uslovima, prikazani su na *Slici 5.32*.

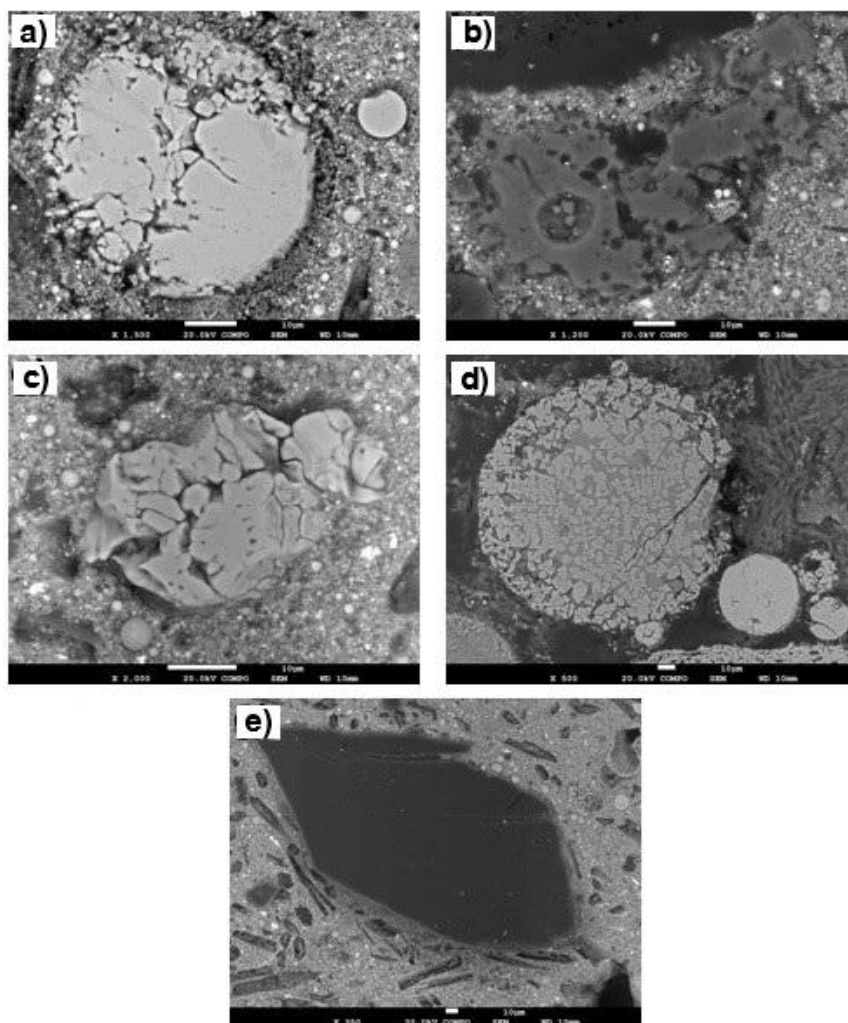


Slika 5.32. SEM mikrofotografije čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Uzorak čvrstog ostatka sastoji se od aglomerata nepravilnih oblika, sačinjenih od dendritnih čestica grafita/koksa, gipsa i anglezita, sfernih i nepravilnih čestica gvožđa u spinelnom i oksidnom obliku, kao i sfernih čestica stakla.

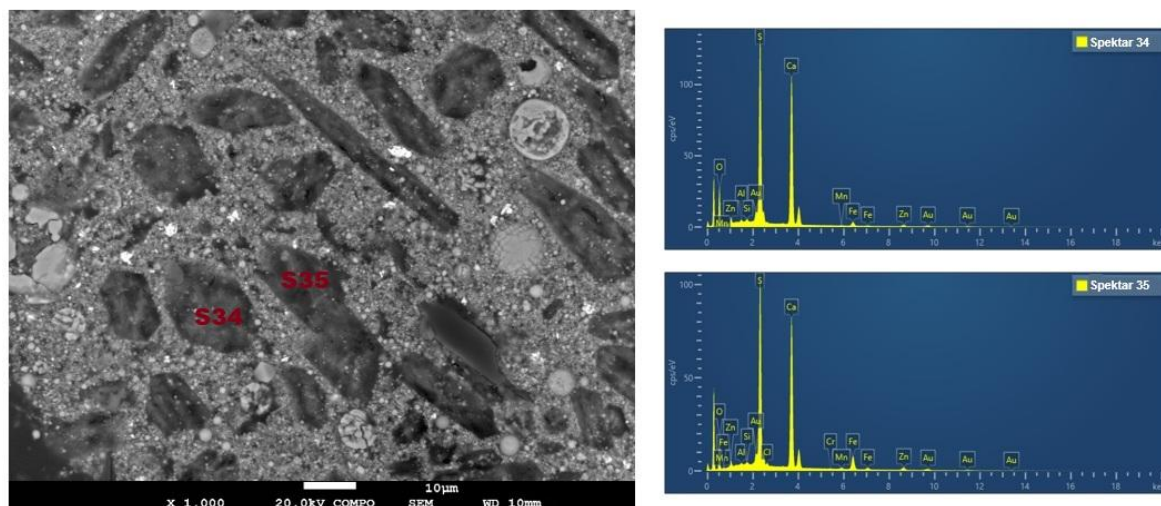
SEM-EDS analizom uočena je poroznija struktura čestica uzorka čvrstog ostatka nastalog procesom luženja sumpornom kiselinom u odnosu na strukturu čestica reprezentativnog uzorka EAF prašine. Takođe, SEM-EDS analizom uzorka čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja potvrđeno je prisustvo magnetita, franklinita i franklinita bogatog manganom, zarobljenih u staklenim sferama. Ove čestice su uglavnom jako sitne, ali i drugih dimenzija, pri čemu su najzastupljenije bile čestice dimenzija od oko 20 μm . Rezultati o dimenzijama čestica dobijeni SEM-EDS analizom, su u saglasnosti sa rezultatima dimenzija čestica ispitivanog uzorka čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja, dobijenih granulometrijskom analizom.

Na Slici 5.33.a-e) prikazane su neke od snimljenih čestica čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja (podaci EDS analiza su dati u Prilogu 2. disertacije). Čestice nepravilnih oblika, koje pokazuju znakove pucanja izazvanih reakcijom sa sumpornom kiselinom, odnosno prodorom sumporne kiseline kroz čestice u procesu kiselinskog luženja, prikazane su na Slikama 5.33.a-d). Na Slici 5.33.a) prikazana je čestica magnetita (Fe_3O_4) sa uključcima spinela gvožđa bogatog manganom. Čestica prikazana na Slici 5.33.b) se pretežno sastoji od SiO_2 i uključaka Na i Al, koji ostaju vezani za SiO_2 unutar čestice. Oksidi gvožđa sa primesama spinela gvožđa bogatih Cr i Mn detektovani su na Slici 5.33.c). Čestica na Slici 5.33.d) sastoji se od skeletnih formi franklinita bogatog Mn, Mg i Cr, oko kojih se nalazi alumosilikatno staklo. Sve prikazane razorene čestice okružene su sitnim sfernim česticama oksida gvožđa, spinela gvožđa bogatih manganom i cinkom, kao i česticama alumosilikatnog stakla. Čestica grafita/koksa, dimenzija oko 300 μm , okružena dendritnim česticama gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i sfernim česticama oksida i spinela gvožđa prikazana je na Slici 5.33.e).



Slika 5.33.(a-e) SEM mikrofotografije čestica čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Dendritne čestice gipsa, u uzdužnom i poprečnom preseku (S34-S35), mogu se videti na Slici 5.34. Njihove dimenzije dostižu do oko 30 μm , a oko njih su raspoređene vrlo fine sferne čestice franklinita (ZnFe_2O_4) i magnetita (Fe_3O_4), veličina manjih od 1 μm , kao i čestice stakla veličine od oko 10 μm .

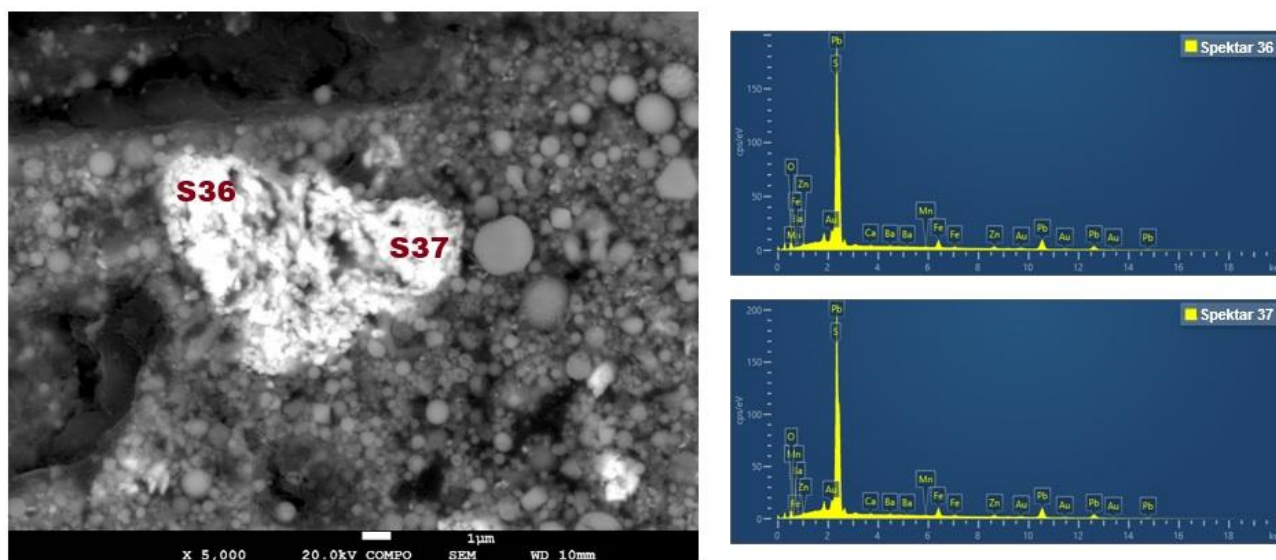


Slika 5.34. SEM-EDS analiza čestice čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Tabela 5.15. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.34.

	Element (mas. %)										Ukupno
	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	Cl	Cr	Mn	
Spektar 34	45,92	0,25	0,26	22,85	27,25	1,85	1,48	-	-	0,15	100,00
Spektar 35	38,66	0,21	0,21	22,90	27,44	6,61	2,80	0,51	0,12	0,53	100,00

Na Slici 5.35. prikazana je čestica anglezita (PbSO_4) nepravilnog oblika, okružena sitnim česticama franklinita (ZnFe_2O_4) i magnetita (Fe_3O_4) (S36-S37), prečnika manjih od $2\ \mu\text{m}$.

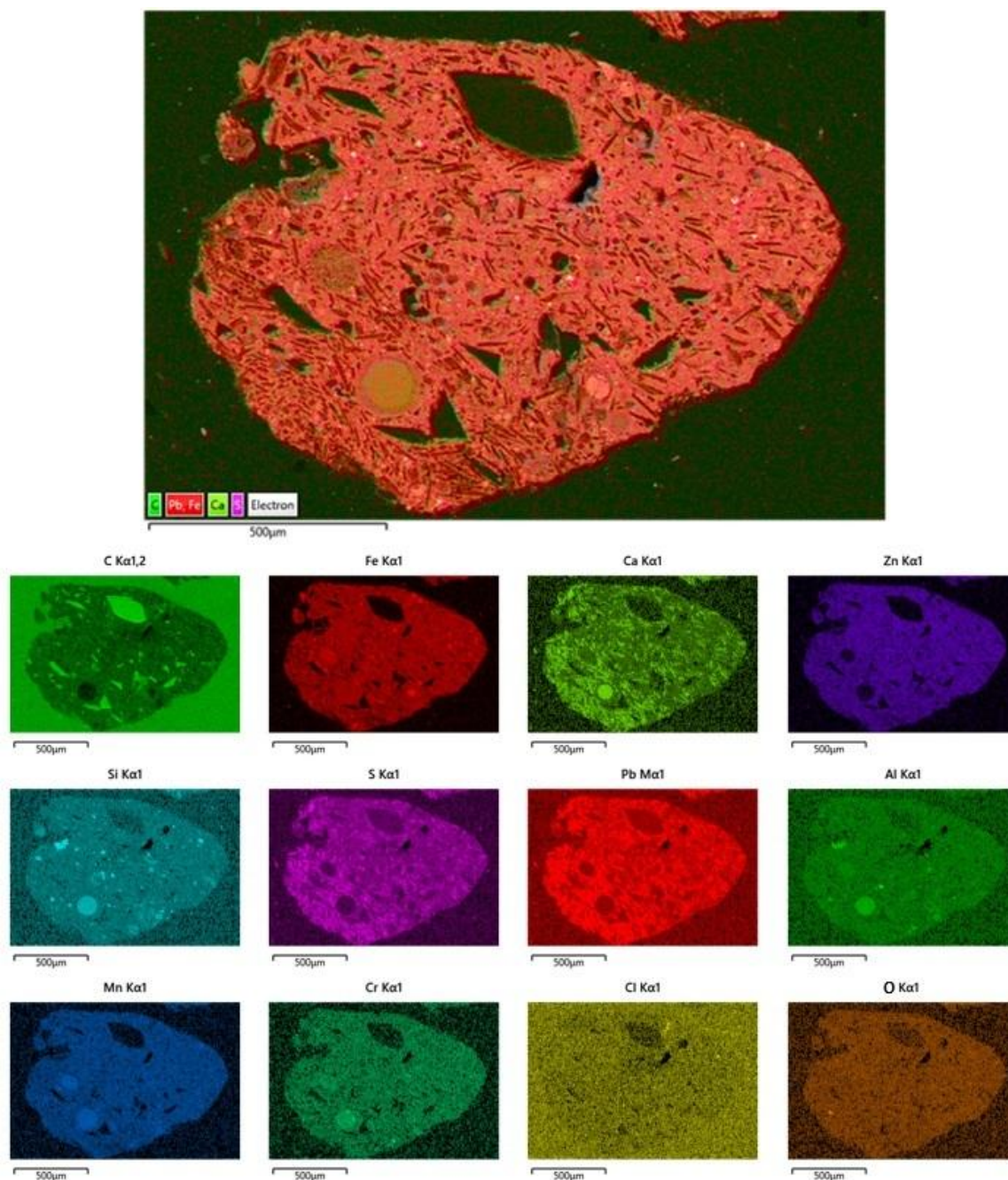


Slika 5.35. SEM-EDS analiza nepravilne čestice čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Tabela 5.16. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.35.

	Element (mas. %)								Ukupno
	O	Pb	S	Ca	Fe	Zn	Ba	Mn	
Spektar 36	20,18	64,63	9,34	0,21	3,37	1,71	0,39	0,18	100,00
Spektar 37	18,05	66,64	9,27	0,16	3,35	1,64	0,51	0,17	100,00

Elementarna distribucija elemenata, u uzorku čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja, prikazana je na Slici 5.36.



Slika 5.36. Elementarna distribucija elemenata čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Na *Slici 5.36.* prikazane su oblasti snimanja čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja. Sa ove slike se može videti da se struktura ovog čvrstog ostatka, nastalog procesom kiselinskog luženja, značajno razlikuje od strukture čvrstog ostatka nastalog nakon predtretmana EAF prašine, tj. procesa luženja vodom. Čestice su poroznije i manjih dimenzija. U toku procesa kiselinskog luženja dolazi i do aglomerisanja manjih čestica različitih oblika i veličina i formiranja čestica veličina i do 1400 μm . Na *Slici 5.36.* se može videti raspodela ugljenika u česticama nepravilnog oblika, veličine od 10-150 μm . Obzirom da se ugljenik, odnosno grafit, ne izlučuje sumpornom kiselinom, on se skoncentrisao u čvrstom ostatku nastalom procesom kiselinskog luženja. U istoj oblasti snimanja došlo je do poklapanja S, Pb, Ca i O, što ukazuje na postojanje sulfatnih faza (PbSO_4 i CaSO_4), a koje se javljaju u vidu čestica štapićastih oblika. Do poklapanja u oblasti snimanja dolazi i kod gvožđa, kiseonika, silicijuma, cinka, mangana, hroma i aluminijuma, na osnovu čega se može pretpostaviti postojanje faze franklinita, obogaćenog Mn i Cr, verovatno “zarobljenom” u Si-O-Al staklu, u vidu veoma sitnih čestica.

Prisustvo minerala cinkita u čvrstom ostatku nastalom procesom kiselinskog luženja, u doktorskoj disertaciji nije detektovano analizom na polarizacionom mikroskopu, kao i XRD i SEM-EDS analizama, što potvrđuje njegovo potpuno rastvaranje sumpornom kiselinom, dok je druga faza cinka, faza franklinita detektovana, ali u manjim koncentracijama. Za izluženje cinka iz franklinita su neophodni ekstremniji uslovi procesa luženja, odnosno veća koncentracija kiseline i viša temperatura.

[Omran i saradnici \(2017\)](#) u svom radu, SEM-EDS analizom tri različite prašine iz procesa proizvodnje čelika, uočavaju pojavu mineralnih faza franklinita zarobljenih u sferi stakla. Kao i rezultati u doktorskoj disertaciji, i ovi autori nalaze da čestice minerala franklinita mogu biti različitih veličina, a EDS analiza je pokazala da su one bogate i manganom. SEM-EDS analiza čvrstog ostatka nastalog nakon luženja EAF prašine 1,0 M sumpornom kiselinom u istraživanju [Oustadakisa i saradnika \(2010\)](#) pokazala je prisustvo minerala kalcijuma i olova, odnosno, basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), anhidrita (CaSO_4) i anglezita (PbSO_4). Oblik minerala basanita i anhidrita je bio igličast (štapićast), sa česticama prečnika 1-2 μm i dužine 5-10 μm .

U radu [Hazaveha i saradnika \(2020\)](#) uporednom analizom čestica originalnog uzorka EAF prašine i čvrstog ostatka nastalog luženjem sumpornom kiselinom, uočena je značajna razlika u morfologijama čestica. Autori nalaze da su čestice u početnom uzorku bile gušćih pakovanja, dok je kod uzorka čvrstog ostatka nastalog luženjem sumpornom kiselinom detektovana njegova veoma porozna struktura. Oni ovo objašnjavaju time, da je do porozne strukture došlo usled reakcija u procesu luženja čestica prašine ovom agresivnom kiselinom, kao i njenom difuzijom kroz same čestice prašine.

Raspodela veličine čestica uzorka čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja pri optimalnim uslovima, u disertaciji, prikazana je na *Slici 5.37.* Analiza je i kod ovog uzorka pokazala heterogenu raspodelu čestica, odnosno prisustvo dve frakcije. Prvu frakciju čine sitnije čestice, veličine 0,01-1,0 μm , a drugu frakciju čine krupnije čestice, veličine 1,0-1995 μm . Takođe, granulometrijskom analizom je utvrđeno da 90% uzorka čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja čine čestice veličina manjih od 1095 μm , 50% uzorka čine čestice manje od 14,58 μm i 10% uzorka, čestice manje od 0,94 μm .



Slika 5.37. Granulometrijski sastav čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Rezultati granulometrijske analize čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja pri optimalnim uslovima, pokazuju da dolazi do ukрупnjavanja čestica, odnosno formiranja aglomerata usled reakcije ispitivanog materijala, u ovoj doktorskoj disertaciji, sa rastvorom sumporne kiseline. Takođe, formiranje aglomerata potvrđeno je i prethodno navedenim rezultatima SEM-EDS analize čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Kao i reprezentativni uzorak EAF prašine u disertaciji, i čvrsti ostatak nastao nakon primenjenog hidrometalurškog postupka, odnosno procesom kiselinskog luženja, ispitivan je u cilju procene uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi, nakon odlaganja, saglasno Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024). Iz tog razloga, rađeni su testovi lužljivosti i toksičnosti.

Rezultati ispitivanja testa lužljivosti čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja, prikazani su u Tabeli 5.17.

Tabela 5.17. Test lužljivosti - LP test čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja

Parametar	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za inertan otpad ¹⁾	Referentna vrednost za neopasan otpad ²⁾	Referentna vrednost za opasan otpad ³⁾
pH	-	4,89	-	6-13 ⁴⁾	-
Provodljivost	μS/cm	3499	-	-	-
Antimon, Sb	mg/kg dm	0,07	0,06	0,7	5
Arsen, As	mg/kg dm	<0,20	0,5	2	25
Barijum, Ba	mg/kg dm	0,28	20	100	300
Bakar, Cu	mg/kg dm	12	2	50	100
Kadmijum, Cd	mg/kg dm	11	0,04	1	5
Molibden, Mo	mg/kg dm	<0,07	0,5	10	30
Nikl, Ni	mg/kg dm	0,85	0,4	10	40
Olovo, Pb	mg/kg dm	118	0,5	10	50
Selen, Se	mg/kg dm	0,16	0,1	0,5	7
Hrom, Cr	mg/kg dm	0,13	0,5	10	70
Cink, Zn	mg/kg dm	5578	4	50	200
Živa, Hg	mg/kg dm	<0,0005	0,01	0,2	2
SO₄²⁻	mg/kg dm	28310	1000	20000	50000
Cl ⁻	mg/kg dm	125,9	800	15000	25000
F ⁻	mg/kg dm	14	10	150	500

1), 2), 3) Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 2, Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponije inertnog otpada¹⁾, neopasnog otpada²⁾ i opasnog otpada³⁾

Temperatura okoline 21°C, vlažnost 52%, pritisak 970 hPa

⁴⁾Referentna vrednost za pH prema Pravilniku 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024 Prilog 7, H15- Otpad koji ima svojstvo da na svaki način nakon odlaganja proizvede drugu supstancu npr. izluževine koja ima neku od navedenih karakteristika (H1-H14), iznosi 6-13. Izmerena vrednost pH je u dozvoljenom opsegu.

Dobijeni rezultati ispitivanja lužljivosti uzorka čvrstog ostatka nastalog nakon kiselinskog luženja u disertaciji, pokazuju povećane koncentracije kadmijuma, olova i cinka u LP eluatu (lužnom rastvoru), koje su iznad dozvoljenih granica za neopasan i opasan otpad. Rezultati pokazuju i da ovaj otpad ne bi bilo moguće odložiti ni na deponiju opasnog otpada, što sugerise na obavezu da se otpad pre konačnog odlaganja na deponiju mora podvrgnuti dodatnom tretmanu. Koncentracija sulfata, kao i vrednost pH uzorka u LP eluatu, su takođe iznad dozvoljenih granica za odlaganje otpada na deponiju za neopasan otpad. Povećan sadržaj kadmijuma, cinka i sulfata u analiziranom uzorku se može objasniti nedovoljnim ispiranjem nastalog čvrstog ostatka vodom, tako da je u njemu deo lužnog rastvora ostao “zarobljen”. Uz dodatno ispiranje nastalog čvrstog ostatka vodom, sadržaj ovih elemenata bi se verovatno mogao smanjiti.

Uporednom analizom rezultata LP testa reprezentativnog uzorka EAF prašine i LP testa čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja, može se zaključiti da je primena predtretmana EAF prašine, odnosno celokupnog hidrometalurškog tretmana, imala značajan efekat na smanjenje koncentracije hloridnih jona u EAF prašini. LP testovi pokazuju smanjenje koncentracije Cl^- sa 29700 mg/kg dm (LP test reprezentativnog uzorka EAF prašine prikazan u *Tabeli 5.5.*) na 125,9 mg/kg dm (*Tabela 5.17.*), što ne prevazilazi koncentracije limitiranih zakonskih vrednosti za odlaganje otpada na deponiju neopasnog otpada. Smanjenje koncentracije hloridnih jona u EAF prašini predstavlja jednu od mnogobrojnih prednosti predloženog hidrometalurškog postupka za tretman EAF prašine u disertaciji.

Rezultati ispitivanja toksičnih karakteristika čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja u disertaciji, namenjenog odlaganju, prikazani su u *Tabeli 5.18.*

Tabela 5.18. Toksične karakteristike čvrstog ostatka nastalog nakon procesa kiselinskog luženja - TCLP test

Element	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za toksičnost otpada ⁵⁾
Antimon, Sb	mg/l	<0,006	15
Arsen, As	mg/l	<0,020	5
Barijum, Ba	mg/l	0,018	100
Bakar, Cu	mg/l	2,5	25
Kadmijum, Cd	mg/l	2,2	1
Molibden, Mo	mg/l	<0,007	350
Nikl, Ni	mg/l	0,17	20
Olovo, Pb	mg/l	2,4	5
Selen, Se	mg/l	0,015	1
Hrom, Cr	mg/l	<0,005	5
Cink, Zn	mg/l	1141,7	250
Živa, Hg	mg/l	<0,0005	0,2
Vanadijum, V	mg/l	<0,007	24
Srebro, Ag	mg/l	<0,005	5

⁵⁾ Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 1, Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju

Ispitivani uzorak čvrstog ostatka nastalog nakon kiselinskog luženja, na osnovu dobijenih rezultata TCLP testa može se svrstati u kategoriju otpada koji nije moguće odložiti, obzirom da pokazuje toksične karakteristike u ovom testu, a usled povećanih koncentracija kadmijuma i cinka u lužnom rastvoru.

Imajući u vidu da je ispitivani uzorak čvrstog ostatka nastao procesom kiselinskog luženja pokazao moguć negativni uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi, u oba sprovedena testa, potrebno je pre njegovog konačnog odlaganja na deponiju primeniti odgovarajući tretman u cilju zaštite životne sredine i ljudskog zdravlja. U tu svrhu, u ovoj doktorskoj disertaciji, urađena su ispitivanja procesa hemijske stabilizacije čvrstog ostatka nastalog nakon procesa kiselinskog luženja.

5.3.5. Stabilizacija čvrstog ostatka nastalog nakon procesa kiselinskog luženja

Stabilizacija predstavlja fizičko-hemijsku metodu koja se primenjuje za tretman čvrstog otpada i materijala koji je na određeni način kontaminiran. Procesom stabilizacije vrši se promena hemijskih karakteristika opasnih komponenata koje se nalaze u otpadu, tako što se one prevode u manje mobilne, manje rastvorne, ili u manje toksične oblike. U toku stabilizacije, vrši se mešanje otpadnog materijala sa agensom za stabilizaciju (vezivom) koji omogućava bolje vezivanje materijala. Agensi za stabilizaciju koji se najviše upotrebljavaju u procesu stabilizacije su: cement, leteći pepeo, šljaka iz visoke peći, prašina iz cementne peći i kreč. Ovi materijali reaguju sa vodom i stvaraju hidratisanu matricu koja dovodi do boljih fizičko-hemijskih karakteristika tretiranog otpada. Istovremeno se povećava i pH vrednost tretiranog otpada, pri čemu dolazi do veće precipitacije metala i njihove imobilizacije (Pinasseau i sar., 2018; Fernández i sar., 2003).

Kao agens za stabilizaciju čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja u ovoj doktorskoj disertaciji, izabran je “živi” kreč (CaO), prevashodno zbog njegove niske cene koštanja, ali i njegove visoke efikasnosti u procesu stabilizacije.

Kalcijum iz kreča ima svojstva flokulanta, a hidroksidni joni obezbeđuju baznost. Zbog pomenutih svojstava, kreč se upotrebljava za tretman i organskog i neorganskog otpada. Upotreba kreča u procesu stabilizacije ima brojne prednosti:

- u kontaktu sa vodom, “živi” kreč se hidrira i na taj način smanjuje prvobitni sadržaj vlage u materijalu čija se stabilizacija vrši;
- obzirom da je reakcija kreča sa vodom egzotermna, dolazi do dezinfekcije materijala i sprečavanja pojave neprijatnih mirisa;
- kreč obezbeđuje visoku pH vrednost i time neutrališe kiselost materijala čiji se tretman vrši;
- zbog visoke pH vrednosti kreča, dolazi do imobilizacije i zadržavanja većine metala (Pb, Zn, Fe, Ni, Cr) koji se nalaze u tretiranom materijalu, u svojim nerastvornim oblicima;
- joni kalcijuma u kreču reaguju sa aktivnim silicijumom ili glinicom i formiraju nova, dugoročno stabilna jedinjenja koja inkapsuliraju zagađivače čija imobilizacija nije bila moguća samo pri reakciji sa krečom (Pinasseau i sar., 2018).

Stabilizacija čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja izvršena je mešanjem vlažnog čvrstog ostatka (sa sadržajem vlage od 17,0%) sa krečom, u seriji eksperimenata. Proces stabilizacije ispitivan je uz dodatke kreča od 5; 7,5 i 10 mas.% u odnosu na masu vlažnog čvrstog ostatka. Nakon svakog sprovedenog procesa stabilizacije u disertaciji urađeni su LP i TCLP testovi, a u cilju procene uticaja stabilizovanog čvrstog ostatka na životnu sredinu i zdravlje ljudi.

Rezultati LP i TCLP testova stabilizovanog čvrstog ostatka nastalog procesom kiselinskog luženja sa 5 mas.% kreča, prikazani su u *Tabelama 5.19. i 5.20.*, respektivno.

Tabela 5.19. Test lužljivosti - LP test stabilizovanog čvrstog ostatka sa 5 mas.% kreča

Parametar	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za inertan otpad ¹⁾	Referentna vrednost za neopasan otpad ²⁾	Referentna vrednost za opasan otpad ³⁾
pH	-	8,07	-	6-13 ⁴⁾	-
Provodljivost	μS/cm	2482	-	-	-
Antimon, Sb	mg/kg dm	0,07	0,06	0,7	5
Arsen, As	mg/kg dm	<0,20	0,5	2	25
Barijum, Ba	mg/kg dm	1,9	20	100	300
Bakar, Cu	mg/kg dm	<0,05	2	50	100
Kadmijum, Cd	mg/kg dm	<0,04	0,04	1	5
Molibden, Mo	mg/kg dm	1,1	0,5	10	30
Nikl, Ni	mg/kg dm	<0,07	0,4	10	40
Olovo, Pb	mg/kg dm	0,40	0,5	10	50
Selen, Se	mg/kg dm	0,29	0,1	0,5	7
Hrom, Cr	mg/kg dm	<0,05	0,5	10	70
Cink, Zn	mg/kg dm	7,8	4	50	200
Živa, Hg	mg/kg dm	<0,005	0,01	0,2	2
SO ₄ ²⁻	mg/kg dm	16210	1000	20000	50000
Cl ⁻	mg/kg dm	66,5	800	15000	25000
F ⁻	mg/kg dm	19	10	150	500

^{1), 2), 3)} Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 2, Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponije inertnog otpada¹⁾, neopasnog otpada²⁾ i opasnog otpada³⁾

Temperatura okoline 21°C, vlažnost 52%, pritisak 970 hPa

⁴⁾Referentna vrednost za pH prema Pravilniku 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024 Prilog 7, H15- Otpad koji ima svojstvo da na svaki način nakon odlaganja proizvede drugu supstancu npr. izlučevine koja ima neku od navedenih karakteristika (H1-H14), iznosi 6-13. Izmerena vrednost pH je u dozvoljenom opsegu.

Test lužljivosti uzorka stabilizovanog čvrstog ostatka sa 5 mas.% kreča (Tabela 5.19.) pokazuje da su koncentracije svih elemenata u LP eluatu ispod granica dozvoljenih za neopasan otpad, što ukazuje na to, da se isti može odložiti na deponiju za neopasan otpad, bez negativnih uticaja na životnu sredinu. Pri dodatku kreča od 5 mas.% za proces stabilizacije došlo je do povećanja pH vrednosti LP eluata u odnosu na prethodno ispitivan uzorak bez dodatka kreča (Tabela 5.17.). Dodatkom kreča do pH vrednosti oko 8, izvršen je proces neutralizacije, usled čega je prouzrokovano taloženje cinka i kadmijuma, i olova koje je bilo u obliku sulfata, a istaložilo se u obliku hidroksida.

Tabela 5.20. Toksične karakteristike - TCLP test stabilizovanog čvrstog ostatka sa 5 mas.% kreča

Element	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za toksičnost otpada ⁵⁾
Antimon, Sb	mg/l	0,038	15
Arsen, As	mg/l	<0,020	5
Barijum, Ba	mg/l	0,16	100
Bakar, Cu	mg/l	0,007	25
Kadmijum, Cd	mg/l	0,79	1
Molibden, Mo	mg/l	0,014	350
Nikl, Ni	mg/l	0,061	20
Olovo, Pb	mg/l	2,2	5
Selen, Se	mg/l	0,018	1
Hrom, Cr	mg/l	<0,005	5
Cink, Zn	mg/l	306,1	250
Živa, Hg	mg/l	<0,0005	0,2
Vanadijum, V	mg/l	<0,007	24
Srebro, Ag	mg/l	<0,005	5

⁵⁾ Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 1, Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju

Uprkos dobijenim zadovoljavajućim rezultatima LP testa, ispitivani uzorak stabilizovanog čvrstog ostatka sa 5 mas.% kreča, u testu toksičnosti pokazuje toksične karakteristike, usled povećane koncentracije cinka u eluatu (Tabela 5.20.), pa stoga pripada kategoriji otpada čije odlaganje nije moguće izvršiti. Obzirom da se za ispitivanje u TCLP testu upotrebljava određeni reagens za ekstrakciju, u ovom slučaju reagens br. 1 (opisan u poglavlju 4.3.2.), došlo je do smanjenja pH vrednosti lužnog rastvora, usled čega je došlo i do rastvaranja cinka iz čvrstog ostatka i njegovog prelaska u lužni rastvor.

U Tabelama 5.21. i 5.22. prikazani su rezultati LP i TCLP testova stabilizovanog čvrstog ostatka nastalog kiselinskim luženjem sa 7,5 mas.% kreča.

Tabela 5.21. Test lužljivosti - LP test stabilizovanog čvrstog ostatka sa 7,5 mas.% kreča

Parametar	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za inertan otpad ¹⁾	Referentna vrednost za neopasan otpad ²⁾	Referentna vrednost za opasan otpad ³⁾
pH	-	10,98	-	6-13 ⁴⁾	-
Provodljivost	μS/cm	2821	-	-	-
Antimon, Sb	mg/kg dm	<0,06	0,06	0,7	5
Arsen, As	mg/kg dm	<0,20	0,5	2	25
Barijum, Ba	mg/kg dm	1,90	20	100	300
Bakar, Cu	mg/kg dm	<0,05	2	50	100
Kadmijum, Cd	mg/kg dm	<0,04	0,04	1	5
Molibden, Mo	mg/kg dm	1,9	0,5	10	30
Nikl, Ni	mg/kg dm	0,51	0,4	10	40
Olovo, Pb	mg/kg dm	41	0,5	10	50
Selen, Se	mg/kg dm	0,40	0,1	0,5	7
Hrom, Cr	mg/kg dm	0,05	0,5	10	70
Cink, Zn	mg/kg dm	2,8	4	50	200
Živa, Hg	mg/kg dm	<0,005	0,01	0,2	2
SO ₄ ²⁻	mg/kg dm	14420	1000	20000	50000
Cl ⁻	mg/kg dm	94,9	800	15000	25000
F ⁻	mg/kg dm	36	10	150	500

^{1), 2), 3)} Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 2, Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponije inertnog otpada¹⁾, neopasnog otpada²⁾ i opasnog otpada³⁾

Temperatura okoline 21°C, vlažnost 52%, pritisak 970 hPa

⁴⁾Referentna vrednost za pH prema Pravilniku 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024 Prilog 7, H15- Otpad koji ima svojstvo da na svaki način nakon odlaganja proizvede drugu supstancu npr. izluževine koja ima neku od navedenih karakteristika (H1-H14), iznosi 6-13. Izmerena vrednost pH je u dozvoljenom opsegu.

Test lužljivosti (Tabela 5.21.) je pokazao da ispitivani uzorak pripada otpadu koji nije moguće odlagati na deponiju za neopasan otpad, zbog povećane koncentracije olova u LP eluatu. Međutim, ispitivani uzorak zadovoljava kriterijume za odlaganje otpada na deponiju za opasan otpad. Može se zaključiti da bazna sredina (vrednost pH od oko 11) pogoduje izluženju olova iz stabilizovanog čvrstog ostatka. Ispitivani uzorak bi zadovoljavao kriterijume za odlaganje na deponiju neopasnog otpada, ukoliko bi se smanjila koncentracija olova do 10 mg/kg dm. Za zadovoljavanje kriterijuma odlaganja dobijenog otpada kao neopasnog, neophodno je izvršiti preciznije regulisanje pH vrednosti sredine.

Tabela 5.22. Toksične karakteristike - TCLP test stabilizovanog čvrstog ostatka sa 7,5 mas.% kreča

Element	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za toksičnost otpada ⁵⁾
Antimon, Sb	mg/l	0,032	15
Arsen, As	mg/l	<0,020	5
Barijum, Ba	mg/l	0,095	100
Bakar, Cu	mg/l	0,040	25
Kadmijum, Cd	mg/l	0,16	1
Molibden, Mo	mg/l	0,068	350
Nikl, Ni	mg/l	<0,007	20
Olovo, Pb	mg/l	1,4	5
Selen, Se	mg/l	0,010	1
Hrom, Cr	mg/l	0,008	5
Cink, Zn	mg/l	107,7	250
Živa, Hg	mg/l	<0,0005	0,2
Vanadijum, V	mg/l	<0,007	24
Srebro, Ag	mg/l	<0,005	5

⁵⁾ Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 1, Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju

Test toksičnosti stabilizovanog čvrstog ostatka sa 7,5 mas.% kreča ne pokazuje toksične karakteristike (Tabela 5.22.) i u pogledu toksičnosti ovaj čvrsti ostatak se može bezbedno odložiti na deponiju.

Rezultati LP i TCLP testova stabilizovanog čvrstog ostatka nastalog nakon procesa kiselinskog luženja sa 10 mas.% kreča, prikazani su u Tabelama 5.23. i 5.24., respektivno.

Tabela 5.23. Test lužljivosti - LP test stabilizovanog čvrstog ostatka sa 10 mas.% kreča

Parametar	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za inertan otpad ¹⁾	Referentna vrednost za neopasan otpad ²⁾	Referentna vrednost za opasan otpad ³⁾
pH	-	11,67	-	6-13 ⁴⁾	-
Provodljivost	μS/cm	3759	-	-	-
Antimon, Sb	mg/kg dm	<0,06	0,06	0,7	5
Arsen, As	mg/kg dm	<0,20	0,5	2	25
Barijum, Ba	mg/kg dm	0,44	20	100	300
Bakar, Cu	mg/kg dm	25	2	50	100
Kadmijum, Cd	mg/kg dm	<0,04	0,04	1	5
Molibden, Mo	mg/kg dm	3,5	0,5	10	30
Nikl, Ni	mg/kg dm	0,34	0,4	10	40
Olovo, Pb	mg/kg dm	100	0,5	10	50
Selen, Se	mg/kg dm	0,31	0,1	0,5	7
Hrom, Cr	mg/kg dm	0,14	0,5	10	70
Cink, Zn	mg/kg dm	21	4	50	200
Živa, Hg	mg/kg dm	<0,005	0,01	0,2	2
SO ₄ ²⁻	mg/kg dm	13970	1000	20000	50000
Cl ⁻	mg/kg dm	110,5	800	15000	25000
F ⁻	mg/kg dm	35	10	150	500

^{1), 2), 3)} Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 2, Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponije inertnog otpada¹⁾, neopasnog otpada²⁾ i opasnog otpada³⁾

Temperatura okoline 21°C, vlažnost 52%, pritisak 970 hPa

⁴⁾Referentna vrednost za pH prema Pravilniku 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024 Prilog 7, H15- Otpad koji ima svojstvo da na svaki način nakon odlaganja proizvede drugu supstancu npr. izluževine koja ima neku od navedenih karakteristika (H1-H14), iznosi 6-13. Izmerena vrednost pH je u dozvoljenom opsegu.

Ispitivani uzorak stabilizovanog čvrstog ostatka sa 10 mas.% kreča pripada otpadu koji nije moguće odlagati na deponiju, zbog povećane koncentracije olova u lužnom rastvoru iznad granice za odlaganje otpada, čak i na deponiju za opasan otpad (Tabela 5.23.). Izuzetno bazna sredina u ispitivanjima lužljivosti odgovara u većoj meri izluženju olova iz stabilizovanog čvrstog ostatka sa 10 mas.% kreča, u odnosu na dodatak kreča od 7,5 mas.%, pa se može zaključiti da stabilizacija čvrstog ostatka sa 10 mas.% kreča nije pogodna koncentracija kreča za njegov tretman. Kao i u slučaju stabilizacije čvrstog ostatka sa 7,5 mas.% kreča, za zadovoljavanje kriterijuma odlaganja dobijenog otpada kao neopasnog neophodno je izvršiti preciznije regulisanje baznosti sredine.

Tabela 5.24. Toksične karakteristike - TCLP test stabilizovanog čvrstog ostatka sa 10 mas.% kreča

Element	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za toksičnost otpada ⁵⁾
Antimon, Sb	mg/l	0,033	15
Arsen, As	mg/l	<0,020	5
Barijum, Ba	mg/l	0,098	100
Bakar, Cu	mg/l	0,044	25
Kadmijum, Cd	mg/l	0,050	1
Molibden, Mo	mg/l	0,093	350
Nikl, Ni	mg/l	<0,007	20
Olovo, Pb	mg/l	0,40	5
Selen, Se	mg/l	0,008	1
Hrom, Cr	mg/l	0,010	5
Cink, Zn	mg/l	38,7	250
Živa, Hg	mg/l	<0,0005	0,2
Vanadijum, V	mg/l	<0,007	24
Srebro, Ag	mg/l	<0,005	5

⁵⁾ Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 1, Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju

Test toksičnosti stabilizovanog čvrstog ostatka sa 10 mas.% kreča (Tabela 5.24.) pokazao je da on ne pokazuje toksične karakteristike i da bi se mogao u pogledu toksičnosti bezbedno odložiti na deponiju.

Remeteiová i saradnici (2023) i Montenegro i saradnici (2016) u svojim radovima objašnjavaju, da u toku luženja EAF prašine vodom na pH vrednosti u opsegu od 6,5-11,0 dolazi do izluženja kalcijuma oko 53%. Autori dalje ukazuju da na pH vrednostima iznad 11, dolazi do precipitacije izluženog kalcijuma iz EAF prašine u obliku hidroksida, ali da pri tim uslovima dolazi i do reakcije olova sa hidroksidnim jonima i nastanka jedinjenja olova koja su rastvorna u vodi, i tako do prelaska olova u lužni rastvor. Obzirom, da su u disertaciji LP testovi vršeni uz upotrebu vode kao reagensa, a upotrebom kreča za stabilizaciju postignuta pH lužnog rastvora od skoro 11 (10,98 kod stabilizacije sa 7,5 mas.% kreča) i iznad 11 (11,67 kod stabilizacije sa 10 mas.% kreča), može se zaključiti da je usled toga došlo do povećanja koncentracija olova u nastalim lužnim rastvorima (eluatima) u LP testovima iznad granica za odlaganje otpada.

Kako je u disertaciji uočeno prisustvo olova u testovima lužljivosti stabilizovanih čvrstih ostataka uz dodatak od 7,5 i 10 mas.% kreča, urađena je i stabilizacija čvrstog ostatka sa 6 mas.% kreča, a sve u cilju preciznijeg regulisanja baznosti sredine, a kojom bi se obezbedilo dobijanje stabilizovanog čvrstog ostatka koji će zadovoljiti kriterijume za njegovo odlaganje na deponiju neopasnog otpada. Rezultati LP i TCLP testova stabilizovanog čvrstog ostatka nastalog nakon kiselinskog luženja sa 6 mas.% kreča, prikazani su u Tabelama 5.25. i 5.26., respektivno.

Tabela 5.25. Test lužljivosti - LP test stabilizovanog čvrstog ostatka sa 6 mas.% kreča

Parametar	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za inertan otpad ¹⁾	Referentna vrednost za neopasan otpad ²⁾	Referentna vrednost za opasan otpad ³⁾
pH	-	10,22	-	6-13 ⁴⁾	-
Provodljivost	μS/cm	2417	-	-	-
Antimon, Sb	mg/kg dm	<0,06	0,06	0,7	5
Arsen, As	mg/kg dm	<0,20	0,5	2	25
Barijum, Ba	mg/kg dm	1,4	20	100	300
Bakar, Cu	mg/kg dm	<0,05	2	50	100
Kadmijum, Cd	mg/kg dm	0,04	0,04	1	5
Molibden, Mo	mg/kg dm	1,5	0,5	10	30
Nikl, Ni	mg/kg dm	<0,07	0,4	10	40
Olovo, Pb	mg/kg dm	5,1	0,5	10	50
Selen, Se	mg/kg dm	0,40	0,1	0,5	7
Hrom, Cr	mg/kg dm	<0,05	0,5	10	70
Cink, Zn	mg/kg dm	22	4	50	200
Živa, Hg	mg/kg dm	<0,005	0,01	0,2	2
SO ₄ ²⁻	mg/kg dm	19686,8	1000	20000	50000
Cl ⁻	mg/kg dm	75,7	800	15000	25000
F ⁻	mg/kg dm	34	10	150	500

^{1), 2), 3)} Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 2, Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponije inertnog otpada¹⁾, neopasnog otpada²⁾ i opasnog otpada³⁾

Temperatura okoline 21°C, vlažnost 52%, pritisak 970 hPa

⁴⁾Referentna vrednost za pH prema Pravilniku 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024 Prilog 7, H15- Otpad koji ima svojstvo da na svaki način nakon odlaganja proizvede drugu supstancu npr. izluževine koja ima neku od navedenih karakteristika (H1-H14), iznosi 6-13. Izmerena vrednost pH je u dozvoljenom opsegu.

Test lužljivosti uzorka stabilizovanog čvrstog ostatka sa 6 mas.% kreča (Tabela 5.25.) pokazuje da su koncentracije svih elemenata u LP eluatu ispod granica dozvoljenih za neopasan otpad. Dodatkom kreča od 6 mas.% u cilju stabilizacije čvrstog ostatka dobijenog luženjem sumpornom kiselinom, postignuta je odgovarajuća baznost sredine, kojom su zadovoljeni svi kriterijumi za njegovo odlaganje na deponiju neopasnog otpada.

Tabela 5.26. Toksične karakteristike – TCLP test stabilizovanog čvrstog ostatka sa 6 mas.% kreča

Element	Jedinica	Izmerena vrednost	Referentna vrednost za toksičnost otpada ⁵⁾
Antimon, Sb	mg/l	<0,006	15
Arsen, As	mg/l	<0,020	5
Barijum, Ba	mg/l	0,068	100
Bakar, Cu	mg/l	0,011	25
Kadmijum, Cd	mg/l	0,40	1
Molibden, Mo	mg/l	0,007	350
Nikl, Ni	mg/l	0,077	20
Olovo, Pb	mg/l	0,76	5
Selen, Se	mg/l	0,005	1
Hrom, Cr	mg/l	<0,005	5
Cink, Zn	mg/l	228,8	250
Živa, Hg	mg/l	<0,0005	0,2
Vanadijum, V	mg/l	<0,007	24
Srebro, Ag	mg/l	0,005	5

⁵⁾ Prilog 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS 56/2010, 93/2019, 39/2021, 65/2024), član 1, Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju

Rezultati testa toksičnosti stabilizovanog čvrstog ostatka sa 6 mas.% kreča (Tabela 5.26.) pokazali su da ispitivani uzorak može da se kategoriše kao otpad koji ne pokazuje toksične karakteristike i da se u pogledu toksičnosti može bezbedno odložiti na deponiju neopasnog otpada, bez negativnog uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi.

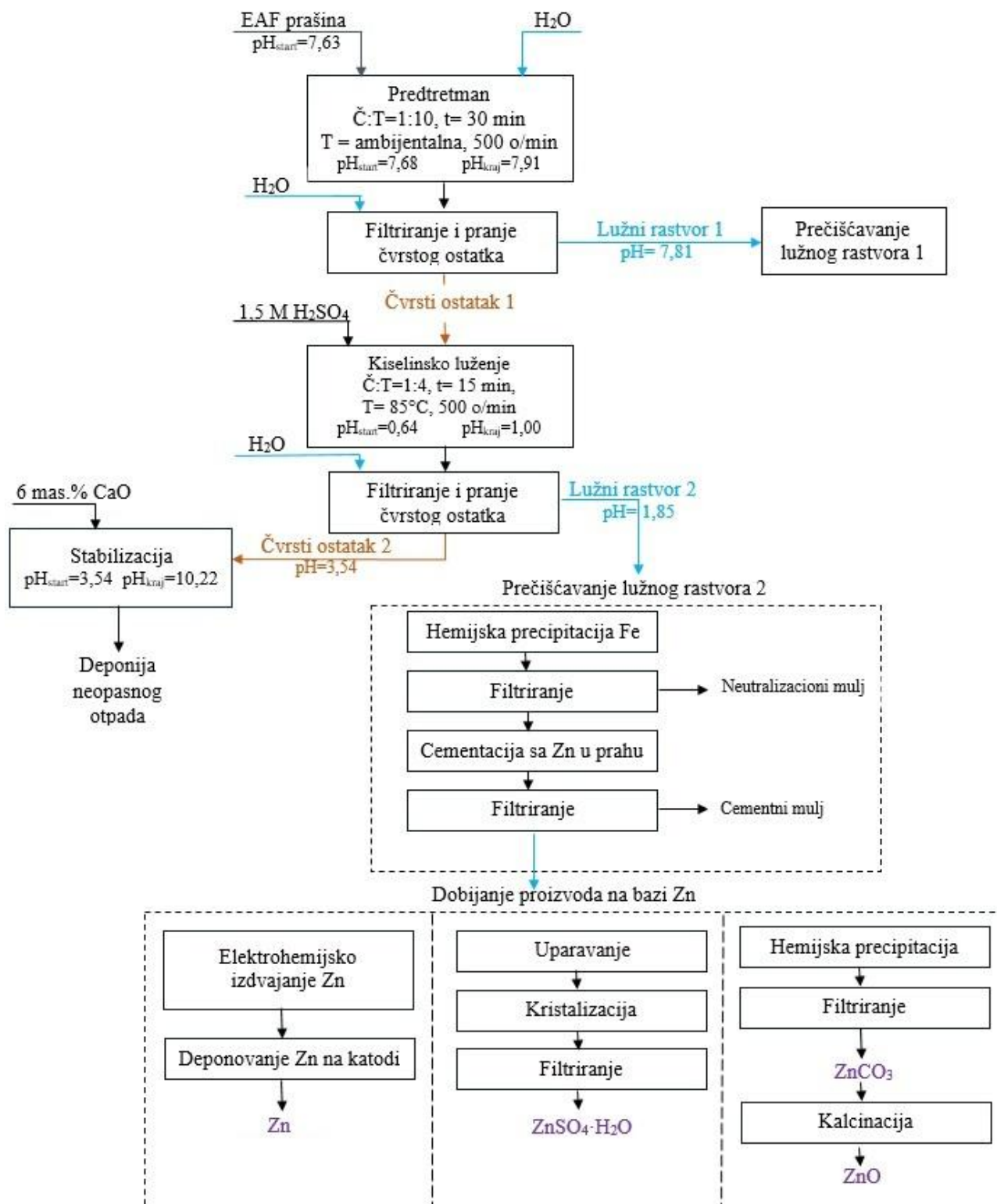
Procesom stabilizacije čvrstog ostatka nastalog luženjem sumpornom kiselinom uz upotrebu kreča u količini od 6 mas.%, postignuta je imobilizacija opasnih komponenti iz njegovog sastava, odnosno, njihovo prevođenje u oblike koji nemaju negativan uticaj na životnu sredinu. Obzirom da su svi kriterijumi ispitivanja procene uticaja ovog stabilizovanog čvrstog ostatka na životnu sredinu i zdravlje ljudi ispunjeni, prema Prilogu 7 i Prilogu 10 Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. gl. RS RS 93/2019, 39/2021), član 1 - Parametri za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju i član 2 - Parametri za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponije neopasnog otpada i opasnog otpada), njegovo odlaganje se može izvršiti na deponijama neopasnog otpada.

5.3.6. Tehnološka šema tretmana EAF prašine

Tretman industrijskog otpada koji je bio predmet ispitivanja u disertaciji - prašina elektrolučne peći (EAF prašina), predstavlja izazov u pogledu upravljanja industrijskim otpadom, ali istovremeno predstavlja i značajnu sekundarnu sirovinu koja sadrži cink, gvožđe, olovo i dr. Imajući u vidu kompleksan hemijski sastav EAF prašine, kao i prisustvo potencijalno toksičnih elemenata, odabir adekvatne tehnologije za njen tretman je jako značajan, kako bi se smanjio negativan uticaj na životnu sredinu i omogućilo iskorišćenje korisnih metala, uz ostvarenje i ekoloških i ekonomskih benefita.

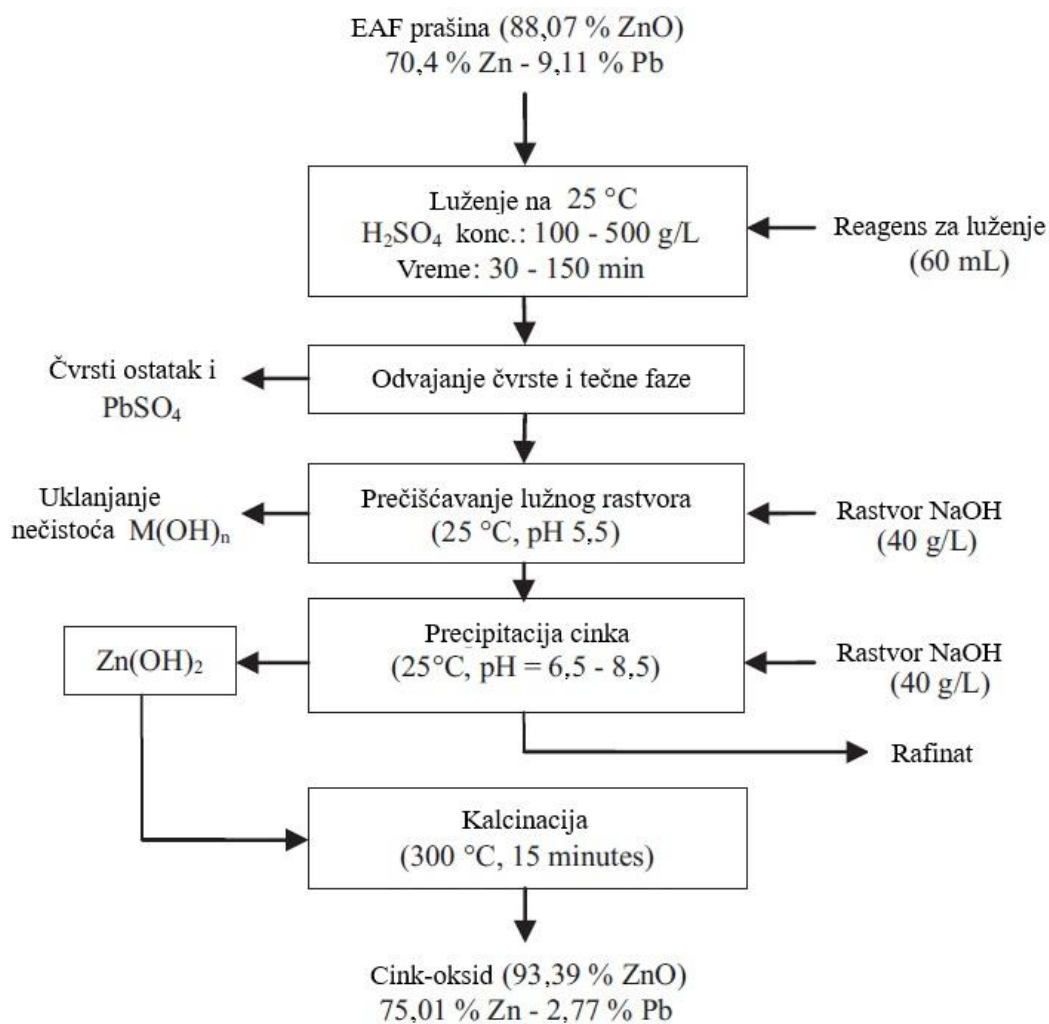
U cilju detaljnijeg sagledavanja ispitivanog tehnološkog procesa tretmana EAF prašine u doktorskoj disertaciji, na *Slici 5.38.* je dat njegov šematski prikaz. Ovakav prikaz omogućava jasan uvid u redosled i povezanost pojedinačnih operacija unutar tehnološkog procesa tretmana istraživane EAF prašine. Predstavljeni šematski prikaz daje hidrometalurški postupak tretmana EAF prašine, koji u prvoj fazi uključuje predtretman - luženje vodom (kojim se uklanjaju vodorastvorne komponente prašine), a zatim, u drugoj fazi - kiselinsko luženje, koje omogućava efikasno izdvajanje vrednih metala iz čvrste faze, pre svega cinka. Ovakav pristup ima za cilj povećanje selektivnosti procesa, smanjenje potrošnje reaktiva - sumporne kiseline, smanjenje prisustva nečistoća u lužnom rastvoru koji se dalje koristi za dobijanje proizvoda na bazi cinka, a sve uz smanjenje štetnih uticaja na opremu i životnu sredinu. Kao dodatna operacija, u cilju zaštite životne sredine, čvrsti ostatak nastao u procesu kiselinskog luženja, u disertaciji, podvrgnut je procesu stabilizacije sa krečom i dobijen je stabilan neopasan otpad koji je moguće bezbedno odložiti na deponiju neopasnog otpada.

Na tehnološkoj šemi (*Slika 5.38*) su prikazani i predlozi koji nisu bili predmet disertacije i koji uključuju mogućnost tretmana lužnog rastvora 1 (koji nastaje u fazi predtretmana), kao i lužnog rastvora 2 (koji nastaje u fazi kiselinskog luženja) i koji nakon procesa prečišćavanja može biti tretiran daljim tehnološkim postupcima u cilju potpune valorizacije cinka, do komercijalnih proizvoda: Zn, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili ZnO.



Slika 5.38. Tehnološka šema tretmana EAF prašine

Radi bolje analize i razumevanja specifičnosti predloženog hidrometalurškog tretmana EAF prašine u disertaciji, izvršeno je poređenje sa sličnim hidrometalurškim postupkom tretmana EAF prašine, koji ne uključuje fazu predtretmana, a kod koga se kiselinsko luženje EAF prašine sumpornom kiselinom odvija direktno. U ovom šematskom prikazu procesa (Slika 5.39.) koji je preuzet iz istraživanja [Lutandula i saradnika \(2013\)](#), čvrsti ostatak nastao nakon kiselinskog luženja nije dodatno tretiran, što može predstavljati potencijalni rizik po životnu sredinu, a usled mogućnosti samoizluženja toksičnih komponenata iz njegovog sastava. Poređenjem ova dva postupka tretmana EAF prašine omogućava se detaljno sagledavanje razlika u selektivnosti, efikasnosti izdvajanja metala, složenosti procesa, potrošnji reagenasa, načinu upravljanja otpadom, kao i uticaju na životnu sredinu.



Slika 5.39. Tehnološka šema tretmana EAF prašine
(adaptirano iz [Lutandula i saradnici, 2013](#))

Upoređivanjem ova dva hidrometalurška postupka tretmana EAF prašine, jednog sa predtretmanom luženjem vodom i stabilizacijom čvrstog ostatka (iz disertacije), i drugog, sa direktnim kiselinskim luženjem bez dodatnih faza ([Lutandula i saradnici, 2013](#)), mogu se uočiti značajne razlike, kako u tehničko-tehnološkom pristupu, tako i u ekološkim i ekonomskim aspektima. Predtretman luženjem vodom (u disertaciji) omogućava uklanjanje vodorastvornih komponenata, prvenstveno hlorida, koji mogu negativno uticati na efikasnost kiselinskog luženja i uzrokovati koroziju opreme. Uklanjanjem ovih komponenata, ne samo da se povećava efikasnost izdvajanja

cinka, već dolazi i do smanjenja potrošnje sumporne kiseline u narednoj fazi kiselinskog luženja, čime se proces čini ekonomičnijim i stabilnijim. Nasuprot tome, postupkom bez faze predtretmana, direktno se tretira EAF prašina kiselinom, što dovodi do povećane potrošnje lužnog reagensa, pri čemu sprovođenje i kontrola samog tehnološkog procesa postaju značajno složeniji.

Značajna razlika kod predloženih postupaka (*Slika 5.38.* i *Slika 5.39.*) postoji i kod upravljanja čvrstim ostatkom koji nastaje procesom kiselinskog luženja. U postupku ispitivanom u disertaciji, čvrsti ostatak je podvrgnut procesu stabilizacije, kojim se ograničavaju njegova rastvorljivost i toksičnost, čime se obezbeđuje bezbednije odlaganje i smanjuje potencijalni negativan uticaj na životnu sredinu. U postupku [Lutandula i saradnika \(2013\)](#), čvrsti ostatak nije dodatno tretiran, što može predstavljati ozbiljan ekološki rizik, naročito u uslovima kada postoji mogućnost izluženja teških metala iz odloženog čvrstog ostatka u podzemne vode i okolno zemljište.

Kako je predmet disertacije podrazumevao karakterizaciju istraživane EAF prašine i izdvajanje cinka iz ove prašine u lužni rastvor, u što većoj meri, u okviru celokupnog tretmana istraživane prašine, na *Slici 5.38.* šematski je prikazan proces luženja EAF prašine, kao i potencijalne mogućnosti za dalji tretman nastalih lužnih rastvora (lužni rastvor 2) u cilju valorizacije cinka. Tretman EAF prašine u disertaciji vršen je u cilju izdvajanja cinka iz EAF prašine u lužni rastvor, dok će njegovo dalje izdvajanje iz lužnog rastvora u obliku proizvoda biti predmet daljih istraživanja, van okvira ove disertacije. Potencijalni dalji tretman lužnog rastvora nastalog nakon kiselinskog luženja uključuje proces hemijske precipitacije (u cilju prečišćavanja rastvora od gvožđa) i proces cementacije (upotrebom cinka u prahu), u cilju prečišćavanja rastvora od ostalih nečistoća. Nakon prečišćavanja lužnog rastvora, moguće je dobijanje tri različita finalna proizvoda na bazi cinka: metalnog Zn, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili ZnO.

Suprotno navedenom, postupak koji su predložili [Lutandula i saradnici \(2013\)](#), pojednostavljuje postupanje u daljem tretmanu lužnog rastvora (*Slika 5.39.*), odnosno, pretpostavlja samo jednu od mogućnosti prečišćavanja lužnog rastvora od nečistoća, i to proces precipitacije rastvorom NaOH. Nakon prečišćavanja lužnog rastvora sledi precipitacija $\text{Zn}(\text{OH})_2$ upotrebom dodatnih količina rastvora NaOH, i konačno dobijanje ZnO kalcinacijom precipitata $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Iako se na ovaj način dobija ciljani proizvod na bazi cinka, ZnO, navedeni pristup ne uključuje dodatne korake u cilju potpunog prečišćavanja rastvora i maksimalne valorizacije cinka.

Poređenjem navedenih šematskih prikaza tretmana EAF prašine na *Slici 5.38.* i *Slici 5.39.*, jasno se uočavaju razlike u pristupu upravljanju otpadom i mogućnostima za proizvodnju različitih proizvoda na bazi cinka. Posebno se mogu istaći razlike u ekološkom aspektu, budući da postupak istraživani u disertaciji omogućava dodatnu stabilizaciju čvrstog ostatka, kao i više mogućnosti za dalju valorizaciju cinka iz nastalog lužnog rastvora nakon luženja sumpornom kiselinom. Kao rezultat, postupak primenjen u disertaciji pokazuje viši stepen kontrole nad hemijskim i ekološkim aspektima tretmana, dok je predstavljeni pristup iz literature potencijalno jednostavniji i brži, ali nosi i veći rizik po životnu sredinu i ima nižu selektivnost u izdvajanju metala.

ZAKLJUČAK

Rad na doktorskoj disertaciji bio je usmeren ka valorizaciji cinka i drugih korisnih komponenata iz istraživane prašine elektrolučne peći (EAF prašine), kao i ka smanjenju njenog negativnog uticaja na životnu sredinu, obzirom da se ona karakteriše kao opasan industrijski čvrsti otpad. Dvofaznim hidrometalurškim tretmanom EAF prašine primenjenim u disertaciji, istovremeno je moguće postići i ekološki i ekonomski efekat. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti sledeće:

- Detaljnom karakterizacijom reprezentativnog uzorka EAF prašine, uključujući fizičko-hemijsku i mineralošku karakterizaciju, utvrđeno je prisustvo značajnih količina cinka, gvožđa, kalcijuma, natrijuma, hlora, olova, kadmijuma, hroma i drugih elemenata. Prisustvo navedenih elemenata u istraživanoj EAF prašini predstavlja potencijalnu opasnost po životnu sredinu i zdravlje ljudi, a usled mogućnosti neadekvatnog odlaganja ove vrste industrijskog otpada. Osim detaljne karakterizacije reprezentativnog uzorka EAF prašine, rad na disertaciji je i podrazumevao optimizaciju parametara procesa dvofaznog luženja i procenu mogućnosti prevođenja ove vrste čvrstog industrijskog otpada iz kategorije opasnog u neopasan.
- Hidrometalurškim postupkom, primenjenim u disertaciji, omogućena je dobra valorizacija metala, cinka, a takođe i smanjenje negativnog uticaja EAF prašine na životnu sredinu. Ispitivani su uticaji osnovnih procesnih parametara, kao što su: vreme, temperatura, odnos čvrste i tečne faze, koncentracija reagensa za luženje, čime su dobijene smernice za optimizaciju predloženog procesa. Hidrometalurški postupak primenjen u disertaciji sastoji se iz dve faze selektivnog procesa luženja: predtretmana - luženja vodom i kiselinskog luženja - rastvorom sumporne kiseline.
- U prvoj fazi, fazi predtretmana, ispitani su i definisani optimalni parametri procesa luženja EAF prašine destilovanom vodom, u cilju selektivnog izdvajanja vodorastvornih komponenata. Utvrđeni su sledeći optimalni parametri procesa prve faze luženja: odnos čvrste i tečne faze = 1:10, temperatura - ambijentalna ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), vreme luženja - 30 min i brzina mešanja - 500 o/min. Pri definisanim optimalnim parametrima predtretmana, iz EAF prašine su selektivno izdvojene sledeće vodorastvorne komponente: Cl - 83%, Na - 74%, K - 92%, F - 19%, Ca - 14% i Cd - 10%. Metali poput Zn, Fe, Pb, Cu, i Ni nisu pokazali značajan stepen izluženja u ovoj fazi, što ukazuje na to da se u istraživanoj EAF prašini oni nalaze u obliku jedinjenja koja nisu rastvorna u vodi. U ovoj fazi hidrometalurškog tretmana prašine, dolazi i do redukcije u masi EAF prašine od 6%.
- U drugoj fazi, fazi kiselinskog luženja čvrstog ostatka nastalog nakon faze predtretmana, definisani su sledeći optimalni parametri procesa luženja: početna koncentracija H_2SO_4 - 1,5 M, odnos čvrste i tečne faze - 1:4, temperatura - 85°C , vreme luženja - 15 minuta i brzina mešanja - 500 o/min. Primenom faze kiselinskog luženja pri definisanim optimalnim uslovima, izvršeno je selektivno izdvajanje cinka u lužni rastvor. Stepenn izluženja cinka u ovoj fazi iznosi 90,5%, dok su stepeni izluženja ostalih elemenata: Cu - 72%, Na - 68%, Cd - 40%, Ni - 13%, Fe - 7,13%, Pb - 0,2% i F - 0,2%. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja pokazali su da je primenom

navedenih parametara procesa luženja moguće selektivno izdvojiti značajan udeo cinka u tečnoj fazi, što je potvrdilo potencijal EAF prašine kao sekundarnog izvora ovog metala.

- Mineraloškom karakterizacijom reprezentativnog uzorka EAF prašine identifikovane su tri faze sa sadržajem cinka: cinkit (ZnO), franklinit (ZnFe_2O_4) i simonkoleit ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), i kao četvrta kristalna faza - magnetit (Fe_3O_4), faza gvožđa. Magnetit i cinkit su bile dominantne faze u reprezentativnom uzorku EAF prašine. Upoređujući mineraloške sastave čvrstog ostatka dobijenog posle prve faze luženja vodom uzorka EAF prašine, može se zaključiti, da nakon prve faze luženja ne dolazi do promene sadržaja osnovnih mineraloških faza. U uzorku čvrstog ostatka nastalog kiselinskim luženjem sumpornom kiselinom, identifikovane su sledeće mineraloške faze: kristalasti koks (grafit), gips, magnetit, korkit, Mg-spineli, maghemit, vistit i malo zastupljenog franklinita. U lužnom rastvoru nastalom nakon druge faze, faze kiselinskog luženja, osim visoke koncentracije cinka, utvrđene su i manje količine gvožđa, kalcijuma, bakra, natrijuma, kadmijuma, nikla i ostalih elemenata. Primenom predloženog dvofaznog hidrometalurškog tretmana EAF prašine dolazi do smanjenja mase čvrstog ostatka za 50%, što predstavlja dodatnu prednost predloženog postupka, koja se ogleda u smanjenju troškova transporta, odlaganja ili daljeg tretmana čvrstog ostatka.
- Rezultati eksperimentalnih istraživanja procesa stabilizacije su pokazali, da se dodavanjem 6 mas.% kreča, čvrsti ostatak nastao u fazi luženja sumpornom kiselinom dovodi do nivoa koji omogućava njegovo bezbedno odlaganje na deponiju neopasnog otpada, bez rizika po životnu sredinu i zdravlje ljudi. Na ovaj način je ostvaren značajan ekološki doprinos predloženog dvofaznog hidrometalurškog tretmana istraživane EAF prašine u disertaciji.
- Kinetička analiza procesa luženja EAF prašine urađena je pri optimalnoj početnoj koncentraciji H_2SO_4 od 1,50 M, odnosu čvrste i tečne faze 1:4, u temperaturnom opsegu od 40°C do 85°C i vremenskom intervalu od 0 do 60 minuta, a za proces luženja cinka iz istraživane prašine. Kako su rezultati kinetičkih istraživanja pokazali da je izluženje cinka iz EAF prašine veoma brz proces i da se u najvećoj meri odvija u prvih 15 minuta, stoga je kinetička analiza sprovedena u ovom vremenskom periodu, primenom jednačine Avramija. Nađene vrednosti za kinetički parametar "n" u jednačini Avramija, u opsegu od 0,08 do 0,26, kao i izračunata vrednost za prividnu energiju aktivacije od 17,41 kJ/mol, ukazale su na činjenicu da je istraživani proces difuziono kontrolisan.
- Na osnovu rezultata eksperimentalnih ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji, može se zaključiti da istraživana EAF prašina, iako klasifikovana kao opasan industrijski otpad, poseduje značajan potencijal za valorizaciju metala, prvenstveno kroz efikasno izdvajanje cinka. Primenjeni dvofazni hidrometalurški tretman pokazao se kao efikasan, selektivan i ekološki prihvatljiv proces koji omogućava istovremeno smanjenje količine otpada, izdvajanje vrednih metala i minimizaciju uticaja na životnu sredinu.

LITERATURA

A

Abadi M.M., Tang H., Rashidi M.M., A review of simulation and numerical modeling of electric arc furnace (EAF) and its processes, *Heliyon*, 10 (2024) e32157.

Agnihotri A., Singh P. K., Singh D., Gupta M., Foamy slag practice to enhance the energy efficiency of electric arc furnace: An industrial scale validation, *Materials Today: Proceedings*, 46 (2021) 1537-1542.

Ahmadi A.A., Bahiraei M., Thermohydraulic performance optimization of cooling system of an electric arc furnace operated with nanofluid: A CFD study, *Journal of Cleaner Production*, 310 (2021) 127451.

Al-harashsheh M., Aljarrah M., Rummanah F., Latif K.A., Kingman S., Leaching of valuable metals from electric arc furnace dust - Tetrabromobisphenol A pyrolysis residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125 (2017) 50-60.

Al-Harashsheh M., Al-Nu'airat J., Al-Otoom A., Al-hammouri I., Al-jabali H., Al-zoubi M., Abu Al'asal S., Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 102856.

Al-Harashsheh M., Altarawneh S., Al-Omari M., Altarawneh M., Kingman S., Dodds C., Leaching behavior of zinc and lead from electric arc furnace dust – Poly (vinyl) chloride residues after oxidative thermal treatment, *Journal of Cleaner Production*, 328 (2021a) 129622.

Al-Harashsheh M., Orabi Y., Al-Asheh S., Comparative study on the pyrolysis and leachability of washed/unwashed electric arc furnace dust-PVC mixtures and their residues, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021b) 105410.

Al-Harashsheh M., Altarawneh S., Al-Omari M., Selective dissolution of zinc and lead from electric arc furnace dust via oxidative thermolysis with polyvinyl chloride and water-leaching process, *Hydrometallurgy*, 212 (2022) 105898.

Almeida M.M., Saczk A.A., Felix F.S., Penido E.S., Santos T.A.R., Teixeira A.S., Magalhães F., Characterization of electric arc furnace dust and its application in photocatalytic reactions to degrade organic contaminants in synthetic and real samples, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 438 (2023) 114585.

Alsheyab M.A.T., Khedaywi T.S., Dynamic creep analysis of Electric Arc Furnace Dust (EAFD) – Modified asphalt, *Construction and Building Materials*, 146 (2017) 122-127.

Altarawneh S., Al-Harashsheh M., Ali L., Altarawneh M., Ahmed O.H., Buttress A., Dodds C., Kingman S., Thermal degradation of polyvinyl chloride in the presence of lead oxide: A kinetic and mechanistic investigation, *Chemical Engineering Journal*, 493 (2024) 152873.

Antić M., Colović N, Kinetika heterogenih hemijskih reakcija, Prosveta, Niš, 1983.

Antonijević M.M., Dimitrijević M.D., Stanković V.D., Luženje mesinganih prašina sumpornom kiselinom, Hemijska industrija, 54 (7-8) (2000) 330-336.

Antuñano N., Cambra J.F., Arias P.L., Fluoride removal from Double Leached Waelz Oxide leach solutions as alternative feeds to Zinc Calcine leaching liquors in the electrolytic zinc production process, Hydrometallurgy, 161 (2016) 65-70.

Antuñano N., Herrero D., Arias P.L., Cambra J. F., Electrowinning studies for metallic zinc production from double leached Waelz oxide, Process Safety and Environmental Protection, 91 (2013) 495-502.

Anzulevich A., Butko L., Kalganov D., Pavlov D., Tolkachev V., Fedii A., Buchelnikov V., Peng Z., Optimization of the Microwave-Assisted Carbothermal Reduction Process for Metals from Electric Arc Furnace Dust with Biochar, Metals, 11 (2021) 1765.

Aromaa J., Kekki A., Stefanova A., Makkonen H., Forsén O., New hydrometallurgical approaches for stainless steel dust treatment, Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C), 125 (4) (2016) 242-252.

B

Borda J., Torres R., Lapidus G., Selective leaching of zinc and lead from electric arc furnace dust using citrate and H₂SO₄ solutions. A kinetic perspective, Revista Mexicana de Ingeniería Química, 21 (1) (2022) Cat2606.

Boyanov B., Konareva V., Kolev N., Removal of cobalt and nickel from zinc sulphate solutions using activated cementation, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 40 (1) (2004) 41-55.

Branca T.A., Colla V., Algermissen D., Granbom H., Martini U., Morillon A., Pietruck R., Rosendahl S., Reuse and Recycling of By-Products in the Steel Sector: Recent Achievements Paving the Way to Circular Economy and Industrial Symbiosis in Europe, Metals, 10 (2020) 345.

Bruckard W. J., Davey K. J., Rodopoulos T., Woodcock J. T., Italiano J., Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts, International Journal of Mineral Processing, 75 (2005) 1-20.

Brunelli K., Dabalà M., Ultrasound effects on zinc recovery from EAF dust by sulfuric acid leaching, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 22 (4) (2015) 353-362.

Bui A.H., Le D.C., Nguyen T.T., Synthesis of ZnO Nanoparticles from Electric Arc Furnace Dust, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 58 (2) (2022) 253-260.

Bulatbekova D., Vashistha P., Kim H.K., Pyo S., Effects of basic-oxygen furnace, electric-arc furnace, and ladle furnace slags on the hydration and durability properties of construction materials: A review, *Journal of Building Engineering*, 92 (2024) 109670.

C

Carranza F., Romero R., Mazuelos A., Iglesias N., Recovery of Zn from acid mine water and electric arc furnace dust in an integrated process, *Journal of Environmental Management*, 165 (2016) 175-183.

Casaroli S.J.G., Cohen B., Tong A.R., Linkson P., Petrie J.G., Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits, *Minerals Engineering*, 18 (2005) 1282-1288.

Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Miki T., Nagasaka T., The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide, *Hydrometallurgy*, 159 (2016) 120-125.

Chen H., Wu D., Wang Z., Investigation of the Leaching Kinetics of Zinc From Smithsonite in Ammonium Citrate Solution, *Metals*, 14 (2024) 519.

Chen W.S., Shen Y.H., Tsai M.S., Chang F.C., Removal of chloride from electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*, 190 (2011) 639-644.

Chen Y., Dai X., Li J., Hu L., You Y., Song J., Dang J., FeS-assisted restructuring of zinc-bearing phases into sulfated compounds for efficient zinc extraction from hazardous electric furnace dust, *Separation and Purification Technology*, 341 (2024) 126970.

Chen Y., Teng W., Feng X., Li J., Liu W., Ren S., Yang J., Liu Q., Efficient extraction and separation of zinc and iron from electric arc furnace dust by roasting with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ followed by water leaching, *Separation and Purification Technology*, 281 (2022) 119936.

Cholake S.T., Farzana R., Numata T., Sahajwalla V., Transforming electric arc furnace waste into value added building Products, *Journal of Cleaner Production*, 171 (2018) 1128-1139.

Cruells M., Roca A., Núñez C., Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 31 (1992) 213-231.

Č

Čerňan M., Müller Z., Tlustý J., Valouch V., An improved SVC control for electric arc furnace voltage flicker mitigation, *Electrical Power and Energy Systems*, 129 (2021) 106831.

D

De Buzin P.J.W.K., Heck N.C., Vilela A.C.F., 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.

De Araújo 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.

De Souza C.C.B.M., Tenório J.A.S., Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources*, 136 (2004) 191-196.

Deen K.M., Asselin E., Integration of Cu extraction and Zn electrowinning processes for energy storage, *Journal of Cleaner Production*, 253 (2020) 119779.

Dušek L., Karásková A., Kočanová V., Novotný L., Mikulášek P., Galvanostatic removal of zinc using copper cathode from waste waters of a viscose production, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 864 (2020) 114069.

Dutra A.J.B., Paiva P.R.P., Tavares L.M., Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust, *Minerals Engineering*, 19 (2006) 478-485.

Dvořák P., Vu H.N., Zinc Recovery from Flue Dust, *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, (2017) 195-199.

F

Faraji F., Golmohammadzadeh R., Rashchi F., Alimardani N., Fungal bioleaching of WPCBs using *Aspergillus niger*: observation, optimization and kinetics, *Journal of Environmental Management*, 217 (2018) 775-787.

Faraji F., Alizadeh A., Rashchi F., Mostoufi N., Kinetics of leaching: a review, *Reviews in Chemical Engineering*, (2020) aop published online 1-36.

Fares G., Al-Negheimish A.I., Al-Mutlaq F.M., Alhozaimy A.M., Khan M.I., Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance, *Construction and Building Materials*, 274 (2021) 121832.

Fernández A.I., Chimenos J.M., Raventós N., Miralles L., Espiell F., Stabilization of Electrical Arc Furnace Dust with Low-Grade MgO Prior to Landfill, *Journal of Environmental Engineering*, 129 (3) (2003) 275-279.

G

Gamea E.G., Anwar A., Ezzat A.A., El-Rafey M.E., Utilization of electric arc furnace dust as a filler for unsaturated polyester resin, *Process Safety and Environmental Protection*, 159 (2022) 1194-1202.

Gamutan J., Koide S., Sasaki Y., Nagasaka T., Selective dissolution and kinetics of leaching zinc from lime treated electric arc furnace dust by alkaline media, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (2024) 111789.

Gharabaghi M., Irannajad M., Azadmehr A.R., Leaching kinetics of nickel extraction from hazardous waste by sulphuric acid and optimization dissolution conditions, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (2013) 325-331.

Gobetti A., Cornacchia G., Ramorino G., Riboldi A., Depero L.E., EAF slag as alternative filler for epoxy screeds, an example of green reuse, *Sustainable Materials and Technologies*, 29 (2021) e00324.

Grudinsky P., Yurtaeva A., Pankratov D., Pasechnik L., Musaelyan R., Dyubanov V., The Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing: Characterization and Magnetic Separation Studies, *Materials*, 17 (2024) 2224.

Guézennec A.G., Huber J.C., Patisson F., Sessieq P., Birat J.P., Ablitzer D., Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles, *Powder Technology*, 157 (2005) 2-11.

Guo Z., Xu X., Li S., Zhu D., Pan J., Yang C., Hydrogen reduction process for zinc-bearing dust treatment: Reduction kinetic mechanism and microstructure transformations in a novel and environmentally friendly metallurgical technique, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11 (2023) 110836.

Guillaume P., Leclerc N., Lapique F., Boulanger C., Electroleaching and electrodeposition of zinc in a single-cell process for the treatment of solid waste, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 85-92.

H

Halli P., Agarwal V., Partinen J., Lundström M., Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction, *Separation and Purification Technology*, 236 (2020) 116264.

Halli P., Hamuyuni J., Leikola M., Lundström M., Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnace dust via organic acid leaching, *Minerals Engineering*, 124 (2018) 1-9.

Halli P., Hamuyuni J., Revitzer H., Lundström M., Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust, *Journal of Cleaner Production*, 164 (2017) 265-276.

- Hamann C., Piehl P., Weingart E., Stolle D., Al-Sabbagh D., Ostermann M., Auer G., Adam C., Selective removal of zinc and lead from electric arc furnace dust by chlorination–evaporation reactions, *Journal of Hazardous Materials*, 465 (2024) 133421.
- Havlik T., G. Maruskinova G., Miskufova A., Determination of ZnO Amount in Electric Arc Furnace Dust and Temperature Dependence of Leaching in Ammonium Carbonate by Using of X-Ray Diffraction, *Archives of Metallurgy and Materials*, 63 (2) (2018) 653-658.
- Havlík T., Vidor e Souza B., Bernardes A.M., Schneider I.A.H., Miškuřová A., Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust, *Journal of Hazardous Materials*, B135 (2006) 311-318.
- Havlík T., Turzakova M., Stopic S., Friedrich B., Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 77 (2005) 41-50.
- Hazaveh P.K, Karimi S., Rashchi F., Sheibani S., Purification of the leaching solution of recycling zinc from the hazardous electric arc furnace dust through an as-bearing jarosite, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 202 (2020) 110893.
- He S., Xu R., Sun L., Fan Y., Zhao Z., Liu H., Lv H., Electrochemical characteristics of Co₃O₄-doped β -PbO₂ composite anodes used in long-period zinc electrowinning, *Hydrometallurgy*, 194 (2020) 105357.
- Henriques J., Castro P.M., Dias R., Magalhães B., Estrela M., Potential Industrial Synergies in the Steelmaking and Metal-Processing Industry: By-Products Valorization and Associated Technological Processes, *Sustainability*, 15 (2023) 15323.
- Herrero D., Arias P.L., Cambra J.F., Antuañano N., Studies on impurity iron removal from zinc electrolyte using MnO₂–H₂O₂, *Hydrometallurgy*, 105 (2011) 370-373.
- Herrero D., Arias P.L., Güemez B., Barrio V.L., Cambra J.F., Requies J., Hydrometallurgical process development for the production of a zinc sulphate liquor suitable for electrowinning, *Minerals Engineering*, 23 (2010) 511-517.
- Horváthová H., Miškuřová A., Takáčová Z., Bernardes A.M., Bureš R., Fáberová M., Oráč D., Simultaneous Removal of Chlorides and Calcium from EAF Dust Wastewater, *Minerals*, 15 (2025) 239.
- Hosseini S.A., Raygan S., Rezaei A., Jafari A., Leaching of nickel from a secondary source by sulfuric acid, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 3922-3929.
- Hu H., Yang L., Yang S., Zou Y., Wang S., Chen F., Guo Y., Development and assessment of an integrated wind energy system for green steelmaking based on electric arc furnace route, *Energy*, 302 (2024) 131783.
- Huang H., Zhou J., Chen B., Guo Z., Polyaniline anode for zinc electrowinning from sulfate electrolytes, *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) 288-292.

Huang J., Yang X., Unveiling the power of MgCl_2 in extracting zinc from electric arc furnace dust, *Resources, Conservation & Recycling*, 215 (2025) 108085.

J

Jagadisha A., Rao K.B., Nayak G., Kamath M., Influence of nano-silica on the microstructural and mechanical properties of high-performance concrete of containing EAF aggregate and processed quarry dust, *Construction and Building Materials*, 304 (2021) 124392.

Jarupisitthorn C., Pimtong T., Lothongkum G., Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 531-535.

Jia L., Hu K., Jiang E., Feng J., Song X., Ning P., Yu Q., Wang H., A new strategy for the reuse of typical hazardous solid waste electric arc furnace dust (EAFD): Efficient desulfurization by EAFD slurry, *Separation and Purification Technology*, 308 (2023) 122980.

Ju Z.J., Wang C.Y., Yin F., Dissolution kinetics of vanadium from black shale by activated sulfuric acid leaching in atmosphere pressure, *International Journal of Mineral Processing*, 138 (2015) 1-5.

K

Kamali M., Sheibani S., Ataie A., Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of magnetic Fe-based composites recycled from hazardous EAF dust, *Materials Research Bulletin*, 148 (2022) 111688.

Karahan B.D., Carbon coated electric arc furnace dust prepared by one-pot pyrolysis: An efficient, low carbon footprint electrode material for lithium-ion batteries, *Materials Chemistry and Physics*, 287 (2022) 126178.

Karahan B.D., Rational fabrication of low carbon foot-print electrode materials for lithium-ion batteries from electric arc furnace dust via integrated hydrometallurgical process, *Materials Chemistry and Physics*, 302 (2023) 127734.

Karbasi M., Alamdari E.K., Dehkordi E.A., Electrochemical performance of Pb-Co composite anode during Zinc Electrowinning, *Hydrometallurgy*, 183 (2019) 51-59.

Kaya M., Hussaini S., Kursunoglu S., Critical review on secondary zinc resources and their recycling technologies, *Hydrometallurgy*, 195 (2020) 105362.

Khattab R.M., El-Sayed Seleman M.M., Zawrah M.F., Assessment of electric arc furnace dust: Powder characterization and its sinterability as ceramic product, *Ceramics International* 43 (2017) 12939-12947.

Khaidarov T.B., Khanna R., Khaidarov B.B., Li K., Suvorov D.S., Metlenkin D.A., Burmistrov I.N., Gorokhovskiy A.V., Volokhov S.V., Kuznetsov D.V., An Innovative Approach Toward Enhancing the Environmental and Economic Sustainability of Resource Recovery from Hazardous Zn-Bearing Dusts from Electric Arc Furnace Steelmaking, *Sustainability*, 17 (2025) 2773.

Kim J., Azimi G., Valorization of electric arc furnace slag via carbothermic reduction followed by acid baking – water leaching, *Resources, Conservation & Recycling*, 173 (2021) 105710.

Kim C.J., Yoon H.S., Chung K.W., Lee J.Y., Kim S.D., Shin S.M., Lee S.J., Joe A.R., Lee S.I., Yoo, S.J., Leaching kinetics of lanthanum in sulfuric acid from rare earth element (REE) slag, *Hydrometallurgy*, 146 (2014) 133-137.

Koide S., Tsubone A., Kubota S., Yamaguchi K., Nagasaka T., Material Cost and Benefit Analysis for Dust Injection Technology in EAF Steelmaking Process and EAF Dust Treatment with CaO Addition, *Hindawi Advances in Materials Science and Engineering*, (2023) 1758823.

Kukurugya F., Vindt T., Havlík T., Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects, *Hydrometallurgy*, 154 (2015) 20-32.

Kul M., Oskay K.O., Şimşir M., Sübütay H., Kirgezen H., Optimization of selective leaching of Zn from electric arc furnace steelmaking dust using response surface methodology, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (2015) 2753-2762.

L

Laforest G., Duchesne J., Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel, *Journal of Hazardous Materials*, B135 (2006) 156-164.

Lampinen M., Seisko S., Forsstrom O., Laari A., Aromaa J., Lundstrom M., Koironen T., Mechanism and kinetics of gold leaching by cupric chloride, *Hydrometallurgy*, 169 (2017) 103-111.

Langová Š., Leško J., Matýsek D., Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, 95 (2009) 179-182.

Langová Š., Matýsek D., Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation, *Hydrometallurgy*, 101 (2010) 171-173.

Lanzerstorfer C., Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling, *Journal of Cleaner Production*, 174 (2018) 1-6.

- Leclerc N., Meux E., Lecuire J.M., Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites, *Hydrometallurgy*, 70 (2003) 175-183.
- Ledesma E.F., Lozano-Lunar A., Ayuso J., Galvín A.P., Fernández J.M., Jiménez J.R., The role of pH on leaching of heavy metals and chlorides from electric arc furnace dust in cement-based mortars, *Construction and Building Materials*, 183 (2018) 365-375.
- Lee J.H., Han K.S., Hwang K.T., Kim J.H., Recycling of steelmaking electric arc furnace dust into aqueous cyan ceramic ink for inkjet printing process and its printability, *Ceramics International*, 47 (2021) 16964-16971.
- Li C., Liu W., Jiao F., Yang C., Li G., Liu S., Qin W., Separation and recovery of zinc, lead and iron from electric arc furnace dust by low temperature smelting, *Separation and Purification Technology*, 312 (2023) 123355.
- Li K., Zhang J., Liu Z., Mao R., Yang T., Comprehensive Evaluation of OxyCup Process for Steel making Dust Treatment Based on Calculation of Mass Balance and Heat Balance, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 21 (6) (2014) 575-582.
- Li L., Fan E., Guan Y., Zhang X., Xue Q., Wei L., Wu F., Chen R., Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System, *ASC Sustainable Chemistry and Engineering*, 5 (6) (2017) 5224-5233.
- Li Q., Zhaoa Y., Jiang J., Zhang C., Optimized hydrometallurgical route to produce ultrafine zinc powder from industrial wastes in alkaline medium, *Procedia Environmental Sciences*, 16 (2012) 674-682.
- Li Y.C., Zhuo S.N., Peng B., Min X.B., Liu H., Ke Y., Comprehensive recycling of zinc and iron from smelting waste containing zinc ferrite by oriented transformation with SO_2 , *Journal of Cleaner Production*, 263 (2020) 121468.
- Li Y., Kawashima N., Li J., Chandra A.P., Gerson A.R., A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite, *Advances in Colloid and Interface Science*, 197 (2013) 1-32.
- Lin G., Qu H., Xieb T., Gu L., Liu J., Wang S., Wang W., Zhang L., Wang T., Di H., Chang J., Srinivasakannane C., Roles of tannic acid and gelatin in Zn electrowinning and their inhibition mechanisms investigated via electrochemical methods, *Hydrometallurgy*, 195 (2020) 105390.
- Lin M., Pei Z.Y., Lei S.M., Liu Y.Y, Xia Z.J, Xie F.X., Trace muscovite dissolution separation from vein quartz by elevated temperature and pressure acid leaching using sulphuric acid and ammonia chloride solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54 (2) (2018a) 448-458.
- Lin M., Liu Y.Y., Lei S.M., Ye Z., Pei Z.Y., Li B., High-efficiency extraction of Al from coal-series kaolinite and its kinetics by calcination and pressure acid leaching, *Applied Clay Science*, 161 (2018b) 215-224.

Lin X., Peng Z., Yan J., Li Z., Hwang J. Y., Zhang Y., Li G., Jiang T., Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust, *Journal of Cleaner Production*, 149 (2017) 1079-1100.

Liu B., Huang Q., Su Y., Sun L., Wu T., Wang G., Kelly R.M., Maleic, glycolic and acetoacetic acids-leaching for recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries: leaching parameters, thermodynamics and kinetics, *Royal Society Open Science*, 6 (2019) 191061.

Liu H., Wang Y., Chai L., Xiao H., Pei F., Shu Y., Effect of impurities in recycling water on Pb-Ag anode passivation in zinc electrowinning process, *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2011) 1665-1672.

Liu X., Wu F., Qu G., Zhang T., He M., Recycling and reutilization of smelting dust as a secondary resource: A review, *Journal of Environmental Management*, 347 (2023) 119228.

Loaiza A., Cifuentes S., Colorado H.A., Asphalt modified with superfine electric arc furnace steel dust (EAF dust) with high zinc oxide content, *Construction and Building Materials*, 145 (2017) 538-547.

Lozano-Lunar A., Silva P.R., Brito J., Fernández J.M., Jiménez J.R., Safe use of electric arc furnace dust as secondary raw material in selfcompacting mortars production, *Journal of Cleaner Production*, 211 (2019) 1375-1388.

Lumongsod M.N., Gamutan J., Hara K., Sasaki Y., Nagasaka T., Enhanced Leaching of Zinc Ferrite by the Formation of a Solid Solution With Magnetite in Hydrochloric Acid Solution, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 54 (2023) 2291-2301.

Lutandula M.S., Kashala G.N., Zinc oxide production through reprocessing of the electric arc furnace flue dusts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 600-603.

Lv W., Gan M., Fan X., Ji Z., Chen X., Mechanism of calcium oxide promoting the separation of zinc and iron in metallurgical dust under reducing atmosphere, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (6) (2019) 5745-5752.

M

Ma S., Zhang Z., Xing X., Xu S., Li X., Kinetic Analysis of Recovering Zinc from Electric Arc Furnace Dust by Vacuum Carbothermic Reduction at 20 Pa, *Minerals*, 12 (2022) 261.

Małecki S., Gargul K., Warzecha M., Stradomski G., Hutny A., Madej M., Dobrzyński M., Prajsnar R., Krawiec G., High-Performance Method of Recovery of Metals from EAF Dust - Processing without Solid Waste, *Materials*, 14 (2021) 6061.

Maschio S., Furlani E., Zanolico M., Rondinella A., Dossi N., Grazioli C., Andreatta F., Production and characterization of geopolymers containing electric arc furnace dust (EAFD) for hazardous metals sequestration, *Ceramics International*, 50 (2024) 47845-47850.

Menad N., Ayala J. N., Garcia-Carcedo F., Ruiz-Ayúcar E., Hernández A., Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust, *Waste Management*, 23 (2003) 483-491.

Menad N.E., Seron A., Bensamdi S., Innovative Process for Strategic Metal Recovery from Electric Arc Furnace Slag by Alkaline Leaching, *Metals* 14 (2024) 1364.

Meng Q., Zhang Y., Dong P., Liang F., A novel process for leaching of metals from $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ material of spent lithium ion batteries: process optimization and kinetics aspects, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61 (2018) 133-141.

Miki T., Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Nagasaka T., Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution, *Journal of Hazardous Materials*, 302 (2016) 90-96.

Moghaddam J., Sarraf-Mamoory R., Abdollahy M., Yamini Y., Purification of zinc ammoniacal leaching solution by cementation: Determination of optimum process conditions with experimental design by Taguchi's method, *Separation and Purification Technology*, 51 (2006) 157-164.

Moradpour Z., Taghavi S.H., Hesam G., Atamaleki A., Garkaz A., Investigation of Dust Chemical Compounds Emitted by Electric Arc Furnace (EAF) with a reuse perspective, *Iranian Journal of Health, Safety & Environment*, 7 (1) (2020) 1408-1412.

Montenegro V., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P., Tsakiridis P., Hydrometallurgical Treatment of EAF Dust by Direct Sulphuric Acid Leaching at Atmospheric Pressure, *Waste and Biomass Valorization*, 7 (6) (2016) 1531-1548.

Mureşan L., Maurin G., Oniciu L., Avram S., Effects of additives on zinc electrowinning from industrial waste products, *Hydrometallurgy*, 40 (1996a) 335-342.

Mureşan L., Maurin G., Oniciu L., Gaga D., Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte, *Hydrometallurgy*, 43 (1996b) 345-354.

Murua M., Boto F., Anglada E., Cabero J.M., Fernandez L., A slag prediction model in an electric arc furnace process for special steel production, *Procedia Manufacturing*, 54 (2021) 178-183.

N

Nair A.T., Mathew A., Archana R.A., Akbar M.A., Use of hazardous electric arc furnace dust in the construction industry: A cleaner production approach, *Journal of Cleaner Production*, 377 (2022) 134282.

Nazari A., Shafyei A., Saidi A., Recycling of electric arc furnace dust into glass-ceramic, *Materials Chemistry and Physics*, 205 (2018) 436-441.

Neira M., O'keefe T.J., Watson J.L., Solvent extraction reagent entrainment effects on zinc, *Electrowinning from waste oxide leach solutions*, *Minerals Engineering*, 5 (3–5) (1992) 521-534.

Ng K.S., Head I., Premier G.C., Scott K., Yu E., Lloyde J., Sadhukhana J., A multilevel sustainability analysis of zinc recovery from wastes, *Resources, Conservation and Recycling*, 113 (2016) 88-105.

Nicol M., Akilan C., Tjandrawan V., Gonzalez J.A., Effect of halides in the electrowinning of zinc. II. Corrosion of lead-silver anodes, *Hydrometallurgy*, 173 (2017b) 178-191.

Nicol M., Akilan C., Tjandrawan V., Gonzalez J.A., The effects of halides in the electrowinning of zinc. I. Oxidation of chloride on lead-silver anodes, *Hydrometallurgy*, 173 (2017a) 125-133.

Nikolić I., Waste Management in Steelmaking by EAF Route, *Serbian Journal of Engineering Management*, 7(2) (2022) 1-7.

Nyirenda R.L., The processing of steelmaking flue-dust: A review, *Minerals Engineering*, 4 (7-11) (1991) 1003-1025.

O

Ollonqvist P., Riihimäki T., Koukkari P., New Hydrometallurgical Treatment to Recover Zinc and Iron from EAF Dust, *World of Metallurgy – ERZMETALL*, 1 (75) (2022) 1-8.

Omran M., Fabritius T., Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts, *Powder Technology*, 308 (2017) 47-60.

Omran M., Pickles C., Hutcheon R., Heikkinen E.P., Fabritius T., Permittivities of electric arc furnace dust/lignin mixtures as a function of temperature, frequency and gas composition, *Minerals Engineering*, 228 (2025) 109326.

Orhan G., Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium, *Hydrometallurgy*, 78 (2005) 236-245.

Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S., Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 1-7.

Özcan D., Karaoğlu K.M., Çelik M., Classification of Zinc Recovery in Rotary Kilns Using Machine Learning, *Engineering Perspective*, 4(4) (2024) 171-177.

P

Palimaka P., Pietrzyk S., Stępień M., Ciećko K., Nejman I., Zinc Recovery from Steelmaking Dust by Hydrometallurgical Methods, *Metals*, 8 (2018) 547.

Pei P., Wang J., Wang Y., Hu W., Wang B., Zhou J., Waste control by waste: Extraction of valuable metals from mixed metallurgical dust by boiling furnace roasting, Separation and Purification Technology, 346 (2024) 127452.

Pickles C.A., Marzoughi O., Thermodynamic analysis of metal speciation during the chlorosulphation of electric arc furnace dust, Minerals Engineering, 140 (2019) 105874.

Pickles C.A., Thermodynamic modelling of the multiphase pyrometallurgical processing of electric arc furnace dust, Minerals Engineering, 22 (2009) 977-985.

Pinasseau A., Zerger B., Roth J., Canova M., Roudier S., Reference Document on Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), European Commission, (2018).

Prasetyo E., Anderson C., Nurjaman F., Al Muttaqii M., Handoko A.S., Bahfie F., Mufakhir F.R., Monosodium Glutamate as Selective Lixiviant for Alkaline Leaching of Zinc and Copper from Electric Arc Furnace Dust, Metals, 10 (2020) 644.

Q

Quijorna N., De Pedro M., Romero M., Andrés A., Characterisation of the sintering behaviour of Waelz slag from electric arc furnace (EAF) dust recycling for use in the clay ceramics industry, Journal of Environmental Management, 132 (2014) 278-286.

R

Rajčić Vujasinović M., Grekulović V., „Teorija hidro i elektrometalurških procesa“, Univerzitet u Beogradu – Tehnički fakultet u Boru, Štampa: Happy trend DOO Zaječar, Bor, 2017.

Rácz R., Ilea P., Electrolytic recovery of Mn_3O_4 and Zn from sulphuric acid leach liquors of spent zinc–carbon– MnO_2 battery powder, Hydrometallurgy, 139 (2013) 116-123.

Review of the European List of Waste
https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/low_review_oekopol.pdf

Remeteiová D., Ružicková S., Mičková V., Heželová M., Pikna L., Treatment of strong alkaline wastewater from neutral leaching of EAF dust by precipitation and ion exchange, Applied Water Science, 13 (2023) 138.

Rinne M., Halli P., Aromaa J., Lundström M., Alternative Method for Treating Electric Arc Furnace Dust: Simulation and Life Cycle Assessment, Journal of Sustainable Metallurgy, 8 (2022) 913-926.

Rudnik E., Investigation of industrial waste materials for hydrometallurgical recovery of zinc, *Minerals Engineering*, 139 (2019) 105871.

Rudnik E., Recovery of zinc from zinc ash by leaching in sulphuric acid and Electrowinning, *Hydrometallurgy*, 188 (2019) 256-263.

Rudnik E., Recovery of Zinc from Steelmaking Flue Dust by Hydrometallurgical Route, *Archives of Metallurgy and Materials*, 65 (2) (2020) 601-608.

Ruiz O., Clemente C., Alonso M., Alguacil F. J., Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 33-36.

S

Saba A.E., Elsherief A.E., Continuous electrowinning of zinc, *Hydrometallurgy*, 54 (2000) 91-106.

Saeta J.M.T., Macías J.S., López E.R.M., Iglesias F.A.C., Leaching of Zinc for Subsequent Recovery by Hydrometallurgical Techniques from Electric Arc Furnace Dusts and Utilisation of the Leaching Process Residues for Ceramic Materials for Construction Purposes, *Metals*, 11 (2021) 1603.

Safari V., Arzpeyma G., Rashchi F., Mostoufi N., A shrinking particle-shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica, *International Journal of Mineral Processing*, 93 (2009) 79-83.

Safarzadeh M.S., Moradkhani D., Ashtari P., Recovery of zinc from Cd–Ni zinc plant residues, *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 67-72.

Santos E.B.C, Muniz D.D., Barbosa N.P., Correia E.A.S., Alves L.D.M., Vieira de Melo M.B.F., Brazilian steel waste: electrical arc furnace dust chemical, thermal and morphological Characterization, *Journal of Materials Research and Technology*, 14 (2021) 2775-2781.

Santos F.M.F., Pina P.S., Porcaro R., Oliveira V.A., Silva C.A., Leão V.A., The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 102 (2010) 43-49.

Sayilgan E., Kukrer T., Civelekoglu G., Ferella F., Akcil A., Veglio F., Kitis M., A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries, *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 158-166.

Schoeman Y., Oberholster P., Somerset V., A decision-support framework for industrial waste management in the iron and steel industry: A case study in Southern Africa, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 3 (2021) 100097.

Sebag M.G., Korzenowski C., Bernardes A.M., Vilela A.C., Evaluation of environmental compatibility of EAFD using different leaching standards, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 670-675.

Shawabkeh R.A., Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust, *Hydrometallurgy*, 104 (2010) 61-65.

Shen G., Chang L., Jiang C., Shao Y., Chen B., Effects of F⁻ ions on the electrochemical and interface behavior of cathodes in zinc electrowinning, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 939 (2023) 117480.

Siame M.C., Kaoma J., Hlabangana N., Danha G., An attainable region approach for the recovery of iron and zinc from electric arc furnace dust, *South African Journal of Chemical Engineering*, 27 (2019) 35-42.

Silva V.S., Silva J.S., Costa B. dos S., Labes C., Oliveira R.M.P.B., Preparation of glaze using electric-arc furnace dust as raw material, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (6) (2019) 5504-5514.

Simonyan L.M., Alpatova A.A., Demidova N.V., The EAF dust chemical and phase composition research techniques, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (2) (2019) 1601-1607.

Sofilić T., Rastovčan-Mioč A., Cerjan-Stefanović Š., Novosel-Radović V., Jenko M., Characterization of steel mill electric-arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*, B109 (2004) 59-70.

Son K., Lee J., Hwang H., Jeon W., Yang H., Sohn I., Kim Y., Um H., Slag foaming estimation in the electric arc furnace using machine learning based long short-term memory networks, *Journal of Materials Research and Technology*, 12 (2021) 555-568.

Song S., Sun W., Wang L., Liu R., Han H., Hu Y., Yang Y., Recovery of cobalt and zinc from the leaching solution of zinc smelting slag, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 102777.

Souza A.D., Pina P.S., Leao V.A., Silva C.A., de Siqueira P. F., The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 89 (2007) 72-81.

Stanojević D., Filipović-Petrović L., Doprinos integrisanoj valorizaciji metala u hidrometalurgiji cinka, *Zaštita materijala*, 55 (1) (2014) 11-26.

Stathopoulos V.N., Papandreou A., Kanellopoulou D., Stournaras C.J., Structural ceramics containing electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*, 262 (2013) 91- 99.

Stewart D.J.C., Barron A.R., Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust - A review of best available technology, *Resources, Conservation & Recycling*, 157 (2020) 104746.

Stewart D.J.C., Scrimshire A., Thomson D., Bingham P.A., Barron A.R., The chemical suitability for recycling of zinc contaminated steelmaking by-product dusts: The case of the UK steel plant, *Resources, Conservation & Recycling Advances*, 14 (2022) 200073.

Strobos J.G., Friend J.F.C., Zinc recovery from baghouse dust generated at ferrochrome foundries, *Hydrometallurgy*, 74 (2004) 165-171.

Suetens T., Guo M., Van Acker K., Blanpain B., Formation of the ZnFe_2O_4 phase in an electric arc furnace off-gas treatment system, *Journal of Hazardous Materials*, 287 (2015) 180-187.

Suetens T., Klaasen B., Van Acker K., Blanpain B., Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using energy efficiency, *Journal of Cleaner Production*, 65 (2014) 152-167.

Š

Šturm T., Milačić R., Murko S., Vahčić M., Mladenović A., Šuput J.S., Ščamčar J., The use of EAF dust in cement composites: Assessment of environmental impact, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 277-283.

T

Tang H., Peng Z., Wang L., Shang W., Anzulevich A., Rao M., Li G., Facile synthesis of zinc ferrite as adsorbent from high-zinc electric arc furnace dust, *Powder Technology*, 405 (2022) 117479.

Tang H., Tian R., Peng Z., Gong Z., Zhang T., Luo G., Zhong Q., Rao M., Co-utilization of electric arc furnace dust and copper slag for preparing zinc ferrite based on microwave roasting, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (2024) 111533.

Tang H., Wang L., Sun W., Hu Y., Han H., Zhai J., Electric arc furnace dust as magnetic carrier particles for removal of micro-fine particles from suspensions, *Separation and Purification Technology*, 176 (2017) 220-230.

Tanong K., Tran L., Mercier G., Blais J.F., Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation Methods, *Journal of Cleaner Production*, 148 (2017) 233-244.

Trifunović V., Milić S., Avramović Lj., Bugarin M., Đorđievski S., Antonijević M.M., Radovanović M.B., Application of a Simple Pretreatment in the Process of Acid Leaching of Electric Arc Furnace Dust, *Metals*, 14 (2024) 426.

Trifunović V., Milić S., Avramović Lj., Jonović R., Gardić V., Đorđievski S., Dimitrijević S., Investigation of hazardous waste A case study of electric arc furnace dust characterization, *Hemijaska Industrija*, 76(4) (2022) 237-249.

Tsakiridis P.E., Oustadakis P., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S., Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 8-14.

V

Vieira C.M.F., Sanchez R., Monteiro S.N., Lallac N., Quaranta N., Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic, *Journal of Materials Research and Technology*, 2 (2) (2013) 88-92.

W

Wan Y., Xin C., Ding W., Zhang H., Yang H., Bao S., Kinetics and mechanism of ultrasonic-enhanced mixed acid leaching of zinc from zinc-bearing dust, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (2024) 113246.

Wang K., Lu C., Wei T., Xiong Y., Ren J., Qiu D., Yu Y., Influencing Factors and Mechanisms of Zinc Recovery from Electric Arc Furnace Dust via Microwave-Assisted Carbothermic Reduction, *Metals*, 15 (2025) 437.

Wang H., Gao J., Liu W., Zhang M., Guo M., Recovery of metal-doped zinc ferrite from zinc-containing electric arc furnace dust: Process development and examination of elemental migration, *Hydrometallurgy*, 166 (2016) 1-8.

Wang H., Li J., Huo X., Yue C., Peng B., Zhang M., Guo M., Magnetic Ni-Zn spinel ferrite nanopowder from toxic Zn-bearing electric arc furnace dust: A promising treatment process, *Minerals Engineering*, 157 (2020a) 106540.

Wang J., Zhang Y., Cui K., Fu T., Gao J., Hussain S., AlGarni T. S., Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust - A review, *Journal of Cleaner Production*, 298 (2021a) 126788.

Wang L., Peng Z., Lin X., Ye Q., Ye L., Zhang J., Liu Y., Liu M., Rao M., Li G., Jiang T., Microwave-intensified treatment of low-zinc EAF dust: A route toward high-grade metallized product with a focus on multiple elements, *Powder Technology*, 383 (2021b) 509-521.

Wang W., Qiu G., Wang J., He Y., Li X., Effect of CaO on zinc migration mechanism and kinetics during zinc ferrite reduction, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 33 (2023) 2832-2842.

Wang W., Yuan T., Zou L., Li H., Li L., Li R., Effects of Co^{2+} in diaphragm electrolysis on the electrochemical and corrosion behaviors of Pb-Ag and Pb anodes for zinc electrowinning, *Hydrometallurgy*, 195 (2020b) 105412.

Wang Y., Zhao H., Wang X., Chong J., Huo X., Guo M., Zhang M., Transformation and Detoxification of Typical Metallurgical Hazardous Waste into a Resource: A Review of the Development of Harmless Treatment and Utilization in China, *Materials*, 17 (2024) 931.

Wang X., Zhong Y., Kang Y., Gao J., Guo Z., Promoted acid leaching of Zn from hazardous zinc-containing metallurgical dusts: Focusing on transformation of Zn phases in selective reduction roasting, *Process Safety and Environmental Protection*, 163 (2022) 353-361.

Wang X., Srinivasakannan C., Duan X., Peng J., Yang D., Ju S., Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound, *Separation and Purification Technology*, 115 (2013) 66-72.

Wei R., Zhang F., Wang X., Meng D., Meng K., Long H., A novel approach for the resource utilization of zinc-bearing dust and sludge via the blast furnace main trough, *Waste Management*, 172 (2023) 127-139.

Williamson A.J., Folens K., Damme K.V., Olaoye O., Atia T.A., Mees B., Nicomel N.R., Verbruggen F., Spooren J., Boon N., Hennebel T., Du Laing G., Conjoint bioleaching and zinc recovery from an iron oxide mineral residue by a continuous electrodialysis system, *Hydrometallurgy*, 195 (2020) 105409.

Wu C.C., Chang F.C., Chen W.S., Tsai M.S., Wang Y.N., Reduction behavior of zinc ferrite in EAF-dust recycling with CO gas as a reducing agent, *Journal of Environmental Management*, 143 (2014) 208-213.

Wu H., Li J., Teng W., Chen Y., Liu W., Ren S., Yang J., Liu Q., One-step extraction of zinc and separation of iron from hazardous electric arc furnace dust via sulphating roasting-water leaching, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11 (2023) 111155.

Wu X., Liu Z., Liu X., The effects of additives on the electrowinning of zinc from sulphate solutions with high fluoride concentration, *Hydrometallurgy*, 141 (2014) 31-35.

X

Xanthopoulos P., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Zinc recovery from purified electric arc furnace dust leach liquors by chemical precipitation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 3550-3559.

Xing P., Ma B., Wang C., Wang L., Chen Y., A simple and effective process for recycling zinc-rich paint residue, *Waste Management*, 76 (2018) 234-241.

Xu R.D., Huang L.P., Zhou J.F., Zhan P., Guan Y.Y., Kong Y., Effects of tungsten carbide on electrochemical properties and microstructural features of Al/Pb-PANI-WC composite inert anodes used in zinc electrowinning, *Hydrometallurgy*, 125-126 (2012) 8-15.

Xu X., Li D., Chen L., Liu M., Liu C., Jia J., Improve the energy efficiency: Effects of additives on longtime zinc electrowinning, *Hydrometallurgy*, 193 (2020a) 105326.

Xu Y., Han Z., Zhu P., Zhou S., Effects of grain refinement on microstructure and electrochemical properties of Pb-(0.5wt.%) Ag anodes for zinc electrowinning, *Materials Today Communications*, 25 (2020b) 101381.

Xue Y., Hao X., Liu X., Zhang N., Recovery of Zinc and Iron from Steel Mill Dust—An Overview of Available Technologies, *Materials*, 15 (2022) 4127.

Y

Yang C., She X., Wang R., Wang J., Xue Q., Melting and separation behaviors of electric arc furnace dust pellets under iron bath conditions, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 34(2024) 347-360.

Yang J., Huang R., He X., Lv X., Zhu R., Jin H., Deng X., Research for the recovery of Zn and Pb from electric arc furnace dust through vacuum carbothermal reduction, *Process Safety and Environmental Protection*, 170 (2023) 960-970.

Ye L., Peng Z., Ye Q., Wang L., Augustine R., Perez M., Liu Y., Liu M., Tang H., Rao M., Li G., Jiang T., Toward environmentally friendly direct reduced iron production: A novel route of comprehensive utilization of blast furnace dust and electric arc furnace dust, *Waste Management*, 135 (2021) 389-396.

Ye Q., Li G., Peng Z., Augustine R., Pérez M.D., Liu Y., Liu M., Rao M., Zhang Y., Jiang T., Microwave-assisted self-reduction of EAF dust-biochar composite briquettes for production of direct reduced iron, *Powder Technology*, 362 (2020) 781-789.

Youcai Z., Stanforth R., Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium, *Journal of Hazardous Materials*, B80 (2000) 223-240.

Yoon H.S., Kim C.J., Chung K.W., Lee J.Y., Shin S.M., Kim S.R., Jang M.H., Kim J.H., Lee S.I., Yoo S.J., Ultrasonic-assisted leaching kinetics in aqueous $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ solution for the recovery of copper by hydrometallurgy from poorly soluble chalcopyrite, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (2017) 1748-1755.

Yu B., Wang Y., Chang T., Hydrothermal treatment of electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*, 190 (2011) 397-402.

Yu X., Xie G., Li R., Li Y., Lu Y., Behavior of arsenic in zinc electrowinning, *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) 50-54.

Yuan Y., Na H., Chen C., Qiu Z., Sun J., Zhang L., Du T., Yang Y., Status, challenges, and prospects of energy efficiency improvement methods in steel production: A multi-perspective review, *Energy*, 304 (2024) 132047.

Yubonmhat K., Gunhakoon P., Sopapan P., Prasertchiewchan N., Katekaew W., Ordinary-Portland-cement solidification of Cs-137 contaminated electric arc furnace dust from steel production industry in Thailand, *Heliyon*, 10 (2024) e25792.

Z

Zabett A., Lu W.K., Thermodynamical computations for removal of alkali halides and lead compounds from electric arc furnace dust, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 32 (2008) 535-542.

Zabett A., Lu W.K., Removal of volatile species from electric arc furnace dust by evaporation and condensation under reduced pressure, *Separation and Purification Technology*, 363 (2025) 132321.

Zeydabadi B.A., Mowla D., Shariat M.H., Kalajahi J.F., Zinc recovery from blast furnace flue dust, *Hydrometallurgy*, 47 (1997) 113-125.

Zhan P., Xu R., Huang L., Chen B., Zhou J., Effects of polyaniline on electrochemical properties of composite inert anodes used in zinc electrowinning, *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 22 (2012) 1693-1700.

Zhang C., Wang S., Cao Z.F., Zhong H., Kinetics and mechanism of one-step reductive leaching of manganese oxide ores by EDTA/EDTA-2Na, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54 (2018) 858-867.

Zhang D., Ling H., Yang T., Liu W., Chen L., Selective leaching of zinc from electric arc furnace dust by a hydrothermal reduction method in a sodium hydroxide system, *Journal of Cleaner Production*, 224 (2019) 536-544.

Zhang F., Li J., Wei Y., Dong L., Wang J., Liu J., Sustainable reduction of heavy metal pollution in zinc electrowinning: Insights from a cleaner production perspective, *Journal of Cleaner Production*, 470 (2024) 143268.

Zheng X., Li S., Liu B., Zhang L., Ma A., A Study on the Mechanism and Kinetics of Ultrasound-Enhanced Sulfuric Acid Leaching for Zinc Extraction from Zinc Oxide Dust, *Materials*, 15 (2022) 5969.

Zhu X., Xu C., Tang J., Hua Y., Zhang Q., Liu H., Wang X., Huang M., Selective recovery of zinc from zinc oxide dust using choline chloride based deep eutectic solvents, *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 29 (2019) 2222-2228.

Zoraga M., Ilhan S., Kalpakli A.O., Leaching kinetics of electric arc furnace dust in nitric acid solutions, *International Journal of Chemical Kinetics*, 52 (12) (2020) 933-942.

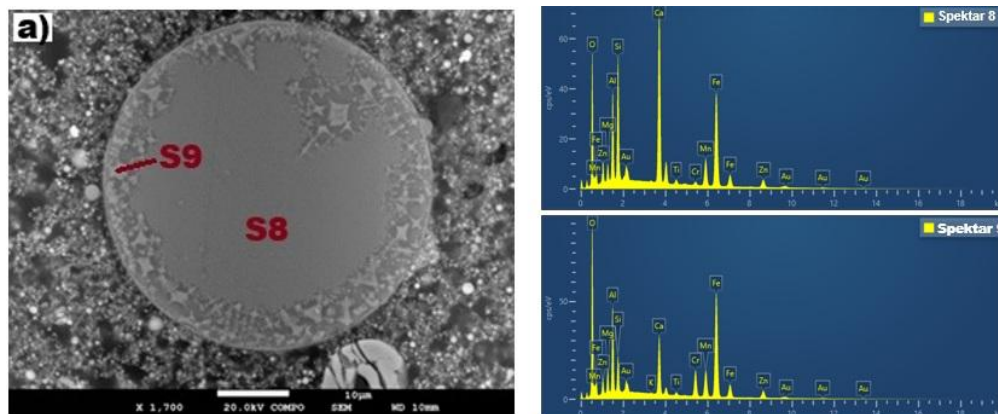
Zoraga M., Yucel T., Ilhan S., Kalpakli A.O., Investigation of selective leaching conditions of ZnO, ZnFe₂O₄ and Fe₂O₃ in electric arc furnace dust in HNO₃, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 87 (3) (2022) 377-388.

<https://www.scribd.com/doc/26038172/Evropski-katalog-otpada>

<https://pravno-informacioni-sistem.rs/eli/rep/sgrs/ministarstva/pravilnik/2010/56/1/reg>,

PRILOZI

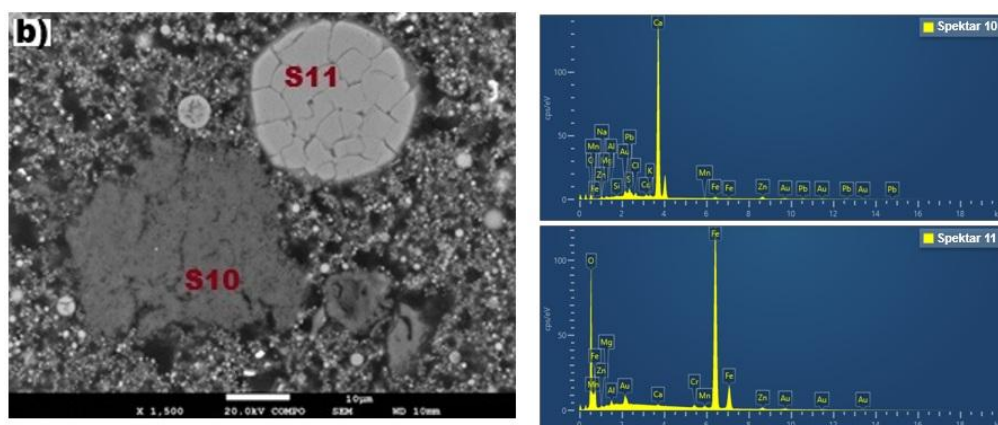
Prilog 1.



Slika 5.16.a)

Tabela 1. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.16.a)

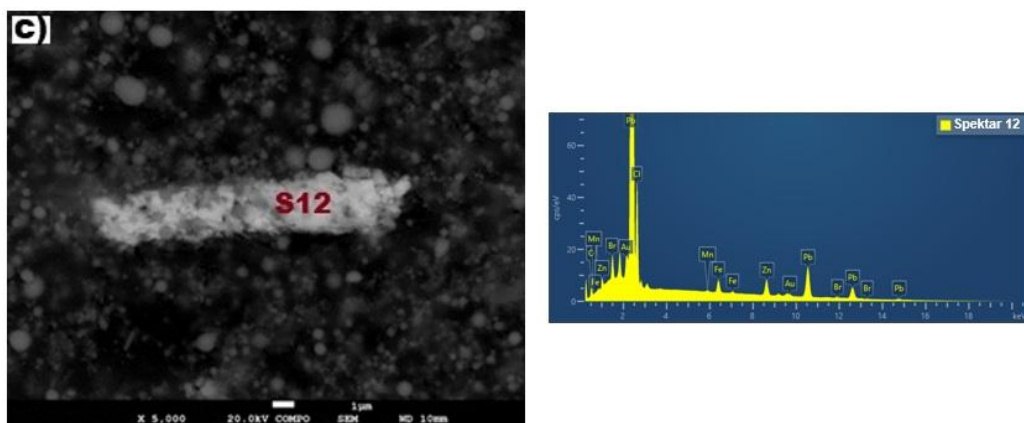
	Element (mas. %)											Ukupno
	O	Al	Si	Mn	Ca	Fe	Zn	Cr	Ti	Mg	K	
Spektar 8	39,72	5,93	7,35	5,11	14,48	20,62	4,17	0,51	0,53	1,58	-	100,00
Spektar 9	40,62	7,25	2,69	5,34	5,49	26,48	4,49	4,41	0,38	2,78	0,07	100,00



Slika 5.16.b)

Tabela 2. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.16.b)

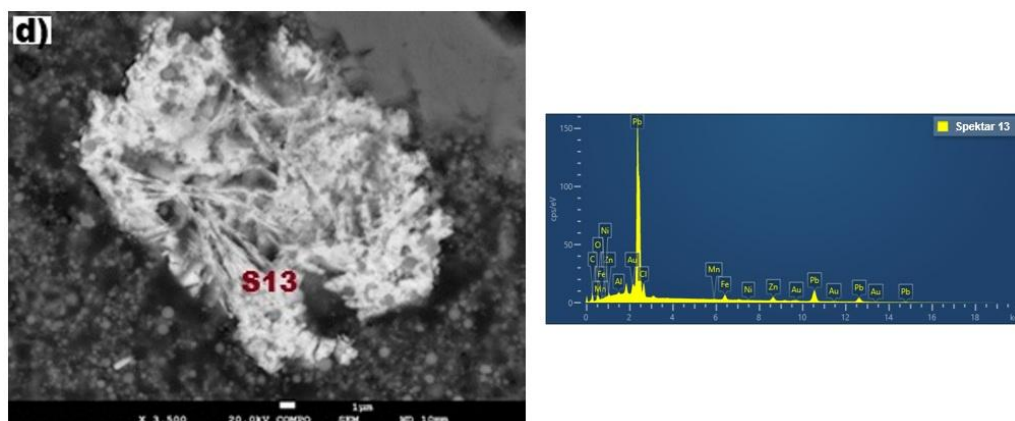
	Element (mas. %)															Ukupno
	O	Na	Si	Fe	Zn	Cd	Ca	Pb	Cl	S	K	Mg	Mn	Al	Cr	
Spektar 10	29,43	0,21	0,10	1,14	3,99	1,08	57,71	3,79	0,78	0,82	0,22	0,47	0,18	0,06	-	100,00
Spektar 11	32,74	-	-	64,17	1,39	-	0,14	-	-	-	-	0,21	0,48	0,64	0,50	100,00



Slika 5.16.c)

Tabela 3. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.16.c)

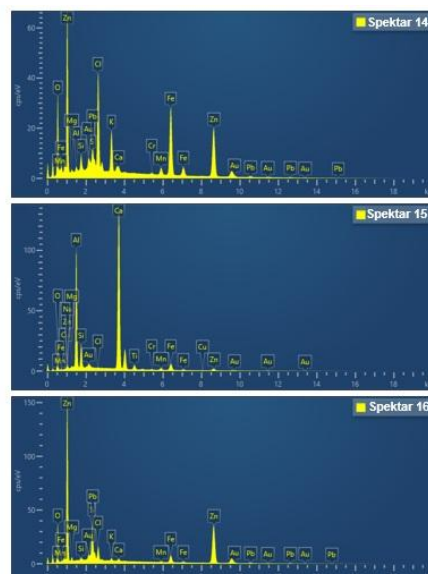
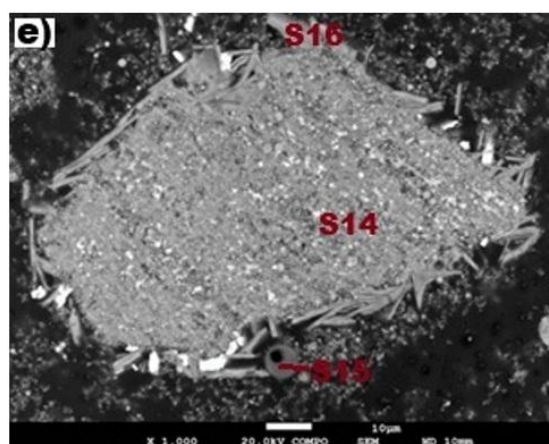
	Element (mas. %)							Ukupno
	O	Cl	Mn	Fe	Zn	Br	Pb	
Spektar 12	5,69	6,99	0,21	2,09	5,52	2,35	77,14	100,00



Slika 5.16.d)

Tabela 4. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.16.d)

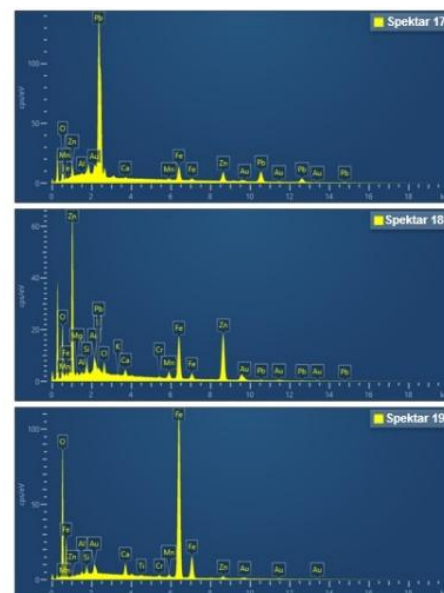
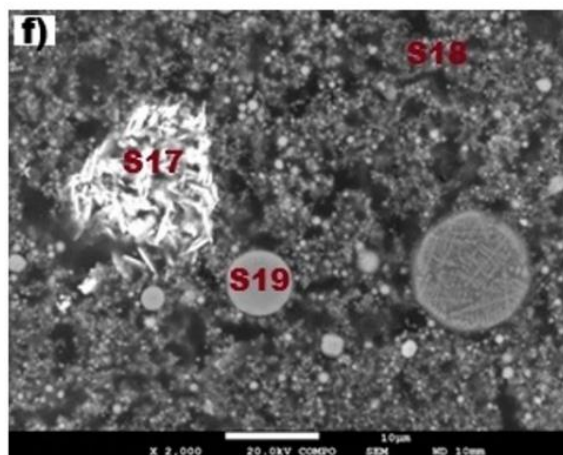
	Element (mas. %)									Ukupno
	O	C	Al	Pb	Cl	Fe	Zn	Ni	Mn	
Spektar 13	15,20	17,45	0,19	61,35	0,91	1,80	2,93	0,07	0,10	100,00



Slika 5.16.e)

Tabela 5. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.16.e)

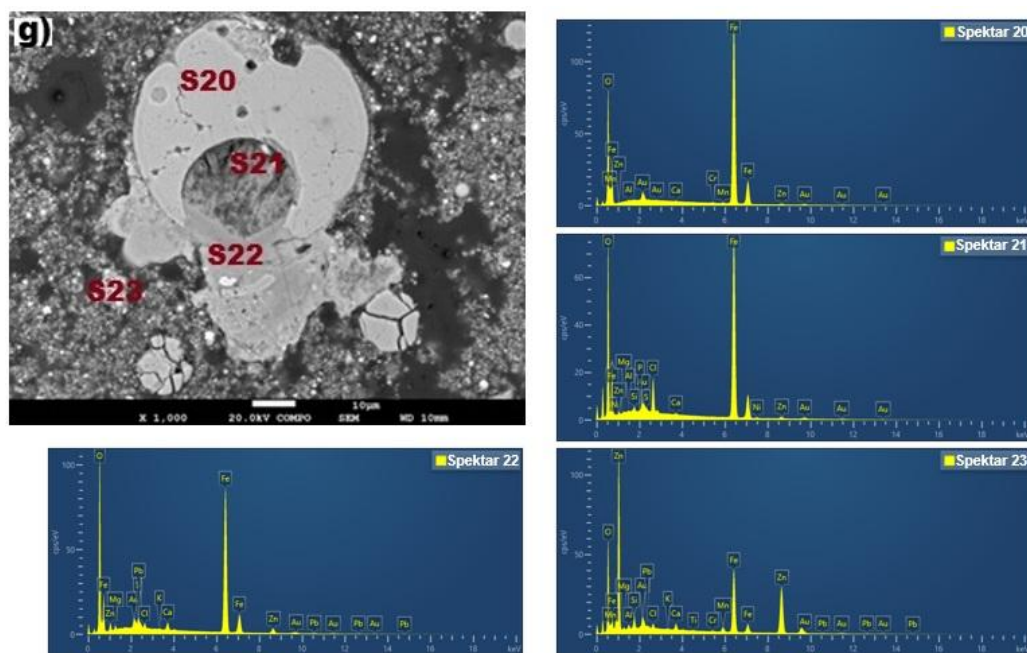
	Element (mas. %)																Ukupno
	O	Mg	Al	Fe	Zn	Ti	Mn	Si	Na	Pb	Cl	S	K	Ca	Cr	Cu	
Spektar 14	27,36	0,57	0,51	17,86	31,77	-	1,61	1,31	-	7,43	8,66	0,84	1,25	0,56	0,27	-	100,00
Spektar 15	38,80	0,24	15,97	3,57	2,34	1,44	0,89	8,29	0,31	-	0,08	-	-	27,71	0,23	0,12	100,00
Spektar 16	26,24	1,62	-	3,74	51,81	-	0,41	0,51	-	6,21	2,82	5,54	0,56	0,53	-	-	100,00



Slika 5.16.f)

Tabela 6. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.16.f)

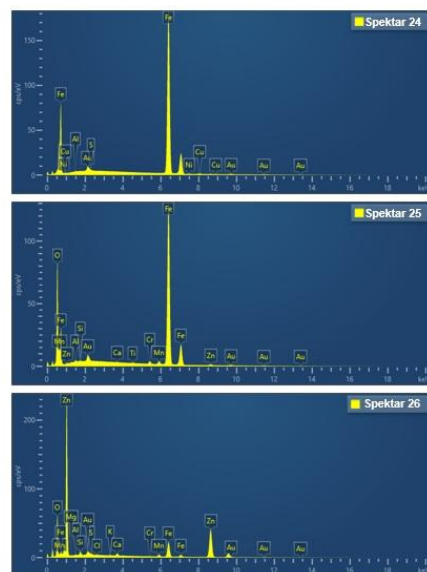
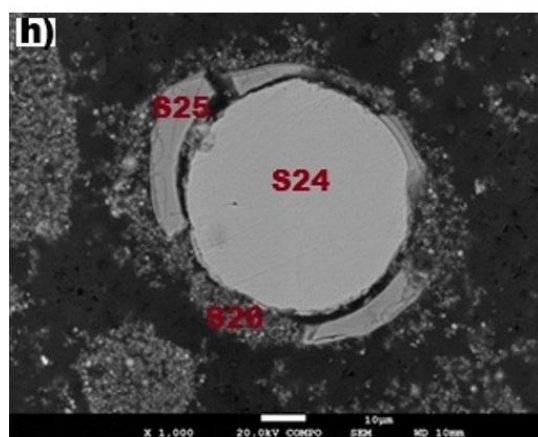
	Element (mas. %)														Ukupno
	O	Cl	Pb	Mn	Si	Ti	Fe	Zn	Mg	Al	Ca	S	Cr	K	
Spektar 17	18,44	-	67,02	0,37	-	-	5,65	8,16	-	0,18	0,19	-	-	-	100,00
Spektar 18	23,90	1,65	2,19	2,15	1,93	-	17,18	47,52	1,10	0,49	1,02	0,41	0,34	0,13	100,00
Spektar 19	33,03	-	-	0,70	0,78	0,14	61,36	1,78	-	0,39	1,51	-	0,32	-	100,00



Slika 5.16.g)

Tabela 7. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.16.g)

	Element (mas. %)															Ukupno
	O	Zn	Pb	Mg	Si	Ca	Cr	Cl	Mn	K	Al	Ni	S	Fe	P	
Spektar 20	28,73	0,70	-	-	-	0,09	0,15	-	0,22	-	0,13	-	-	69,98	-	100,00
Spektar 21	38,13	1,30	-	0,18	0,39	0,15	-	3,10	-	-	0,09	0,35	0,34	55,78	0,19	100,00
Spektar 22	42,75	3,91	2,42	0,73	-	0,91	-	0,51	-	0,10	-	-	0,49	48,17	-	100,00
Spektar 23	30,56	40,80	0,94	0,62	1,57	0,85	0,20	0,57	1,39	0,14	0,66	-	-	21,70	-	100,00

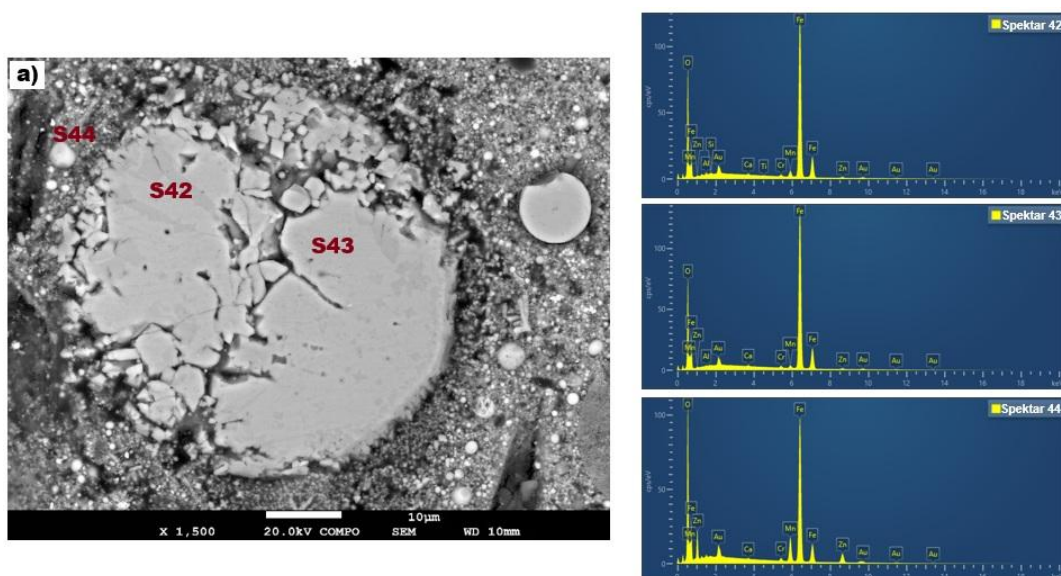


Slika 5.16.h)

Tabela 8. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.16.h)

	Element (mas. %)														Ukupno
	O	Si	Cr	Al	Zn	Mg	Fe	Cl	Mn	Ti	Ca	Ni	S	Cu	
Spektar 24	-	-	-	0,21	-	-	98,72	-	-	-	-	0,19	0,12	0,76	100,00
Spektar 25	28,47	0,07	0,62	0,29	0,96	-	68,52	-	0,91	0,10	0,07	-	-	-	100,00
Spektar 26	31,07	1,04	0,21	0,24	38,79	0,30	25,92	0,15	1,24	-	0,69	-	0,35	-	100,00

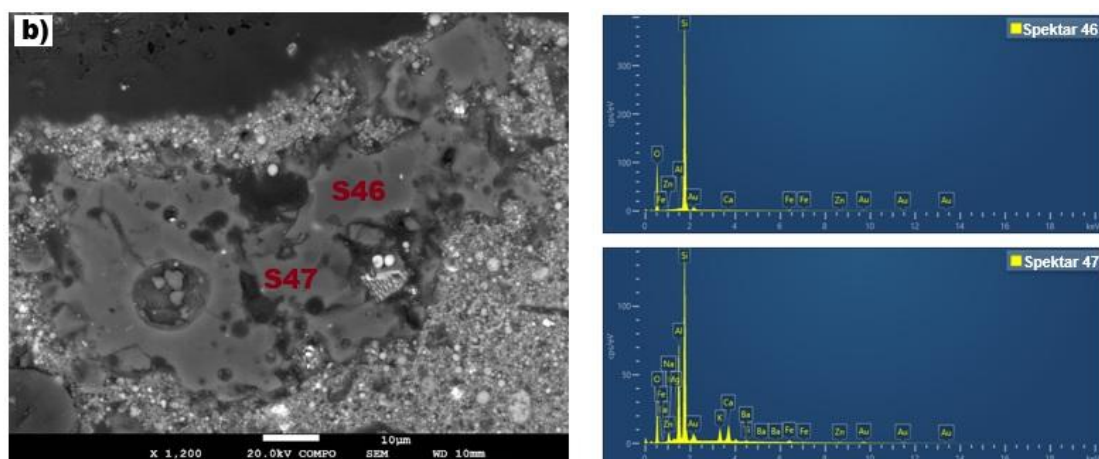
Prilog 2.



Slika 5.33.a)

Tabela 9. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.33.a)

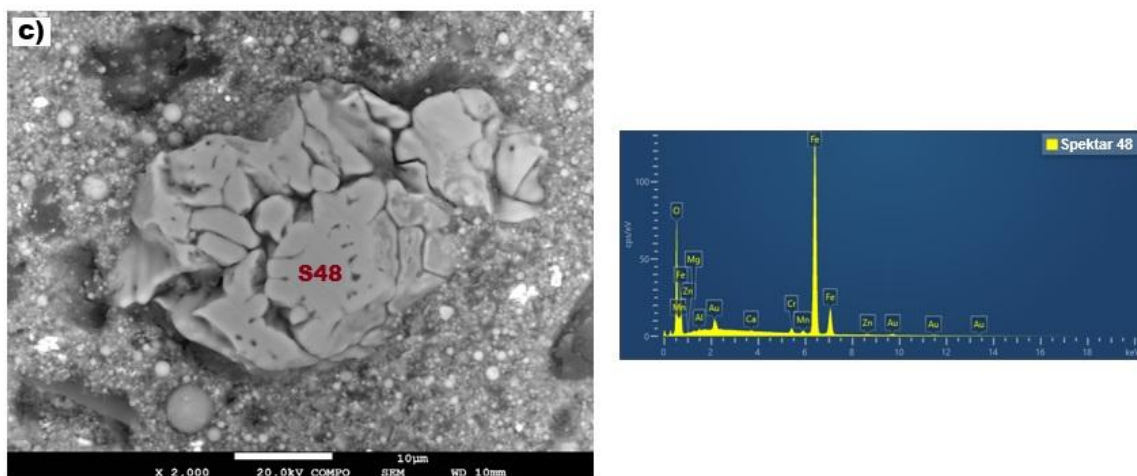
	Element (mas. %)									Ukupno
	O	Fe	Zn	Mn	Ca	Al	Si	Ti	Cr	
Spektar 42	29,17	66,83	0,86	2,04	0,17	0,36	0,12	0,05	0,40	100,00
Spektar 43	26,53	70,96	0,92	0,89	0,17	0,11	-	-	0,42	100,00
Spektar 44	35,84	48,78	7,74	6,96	0,11	-	-	-	0,57	100,00



Slika 5.33.b)

Tabela 10. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.33.b)

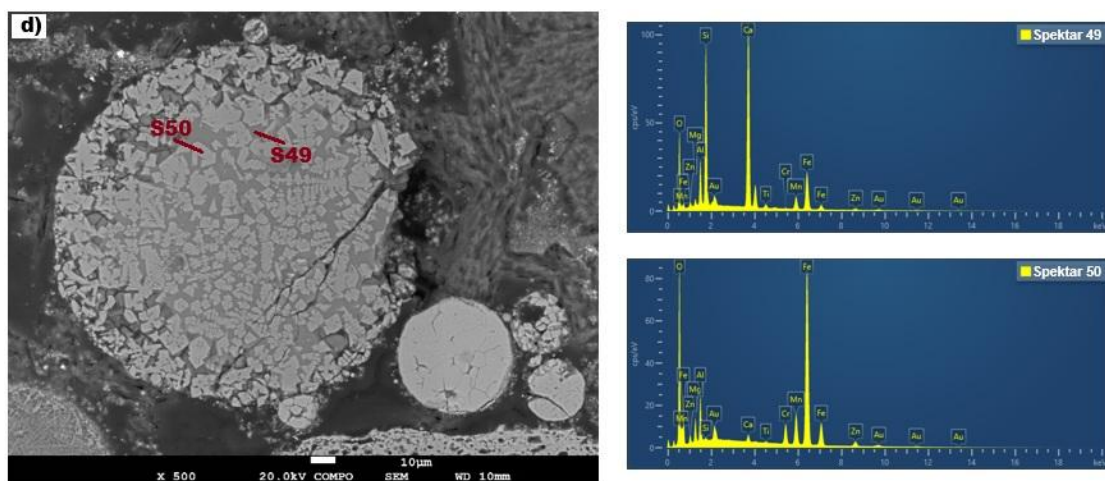
	Element (mas. %)											Ukupno
	O	Al	Si	Fe	Zn	Ca	Na	Mg	K	Ti	Ba	
Spektar 46	55,52	0,11	43,54	0,53	0,24	0,06	-	-	-	-	-	100,00
Spektar 47	41,45	14,35	31,12	1,17	0,44	4,33	2,93	0,31	3,15	0,18	0,56	100,00



Slika 5.33.c)

Tabela 11. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.33.c)

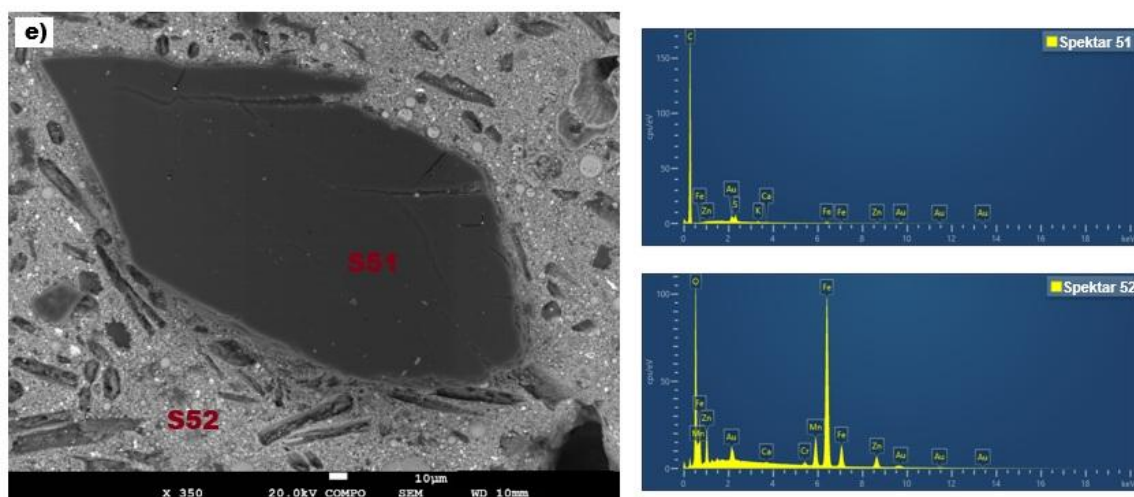
	Element (mas. %)								Ukupno
	O	Mg	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	
Spektar 48	26,66	0,19	0,24	0,11	1,00	0,69	70,68	0,44	100,00



Slika 5.33.d)

Tabela 12. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.33.d)

	Element (mas. %)										Ukupno
	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	
Spektar 49	43,45	0,73	3,84	12,40	22,14	0,69	0,17	3,53	11,99	1,06	100,00
Spektar 50	32,89	3,01	4,30	0,17	0,66	0,15	3,23	6,39	46,24	2,95	100,00



Slika 5.33.e)

Tabela 13. Hemijski sastav analiziranih spektara površine uzorka sa Slike 5.33.e)

	Element (mas. %)									Ukupno
	C	S	K	Ca	Fe	Zn	O	Mn	Cr	
Spektar 51	98,73	0,56	0,08	0,03	0,41	0,19	-	-	-	100,00
Spektar 52	-	-	-	0,11	48,78	7,74	35,84	6,96	0,57	100,00

Prilog 3.

BIOGRAFIJA

Vanja Trifunović, rođena je u Majdanpeku 06.07.1993. god. Osnovnu školu „12. septembar“ i srednju „Tehničku školu“, smer ekonomski tehničar, završila je u Majdanpeku. Tehnički fakultet u Boru, Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo, završila je 2017. godine. Master akademske studije završila je 2018. godine, na istom Fakultetu, sa prosekom 9,88 i stekla zvanje - master inženjer tehnologije. Doktorske akademske studije, upisala je školske 2018/2019. godine na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo. Položila je sve ispite predviđene studijskim programom sa prosečnom ocenom 10,00.

Maja 2018. godine počela je volonterski rad u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, u Centru za razvojne tehnologije u metalurgiji, u odeljenju - Rafinacija plemenitih metala. U periodu volontiranja, od pet meseci, pokazala je značajno interesovanje i posvećenost poslu koji joj je poveren, nakon čega je sklopila Ugovor o radu.

Od 01.11.2018. godine do danas, zaposlena je u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, u Centru za razvojne tehnologije u metalurgiji, u odeljenju - Rafinacija plemenitih metala, trenutno u zvanju istraživača saradnika. Vanja Trifunović je angažovana na poslovima hidrometalurških tretmana sirovina koje sadrže plemenite metale, razvoja metoda procesa izdvajanja bakra iz rudarskog otpada kombinovanom metodom luženja - solventna ekstrakcija - elektrohemijsko izdvajanje (L-SX-EW), razvoja tehnologija za izdvajanje metala iz industrijskog otpada, razvoja tehnologija za tretman otpadnih voda, razvoja tehnologija za tretman međuprodukata procesa iz procesa dobijanja fosforne kiseline, kao i na izradi projektne dokumentacije.

Vanja Trifunović je autor i koautor značajnog broja radova publikovanih u međunarodnim časopisima, časopisima nacionalnog značaja, kao i saopštenjima sa konferencija međunarodnog i nacionalnog značaja, većeg broja studija (ekspertiza) i tehničkih rešenja.

Radovi proistekli iz doktorske disertacije:

Rad u vodećem međunarodnom časopisu kategorije M21:

1. **V. Trifunović**, S. Milić, Lj. Avramović, M. Bugarin, S. Đorđievski, M. Antonijević, M. Radovanović, Application of a Simple Pretreatment in the Process of Acid Leaching of Electric Arc Furnace Dust, Metals, 14 (2024) 426.
IF (2022)=2,9
ISSN: 2075-4701
<https://doi.org/10.3390/met14040426>

Rad u međunarodnom časopisu kategorije M23:

1. **V. Trifunović**, S. Milić, Lj. Avramović, R. Jonović, V. Gardić, S. Đorđievski, S. Dimitrijević, Investigation of Hazardous Waste - A Case Study of Electric Arc Furnace Dust Characterization, Chemical Industry, 76 (4) (2022) 237-249.
IF (2022)=0,774
ISSN: 0367-598X
<https://doi.org/10.2298/HEMIND220609018T>

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini - M33:

1. **V. Trifunović**, S. Milić, Lj. Avramović, D. Božić, Valorization of Zinc from the EAF Dust Using the Hydrometallurgical Process, The 55th International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, 15-17 October 2024, Proceedings 257-262.
ISBN 978-86-7827-053-6
2. **V. Trifunović**, S. Milić, Lj. Avramović, Possibility of Zinc and Cadmium Recovery from Hazardous Industrial Waste - EAF Dust, 31st International Conference Ecological Truth & Environmental Research, Sokobanja, Serbia, 18-21 June 2024, Proceedings 486-490.
ISBN 978-86-6305-152-2
3. **V. Trifunović**, S. Milić, Lj. Avramović, M. Antonijević, M. Radovanović, Potential Environment Pollutant - Intermediate Product of the Steel Production Process, 30th International Conference Ecological Truth & Environmental Research, Stara Planina, Serbia, 20-23 June 2023, Proceedings 179-184.
ISBN 978-86-6305-137-9
4. **V. Trifunović**, S. Milić, Lj. Avramović, R. Jonović, S. Đorđievski, Electric arc furnace dust – Hazardous waste whose treatment is unavoidable, 29th International Conference Ecological Truth and Environmental Research, Sokobanja, Serbia, 21-24 June 2022, Proceedings 336-342.
ISBN 978-86-6305-123-2
5. **V. Trifunović**, Lj. Avramović, R. Jonović, S. Milić, S. Đorđievski, M. Jonović, Hydrometallurgical treatment of electric arc furnace dust in aim of zinc separation, The 52nd International Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, 29-30 November 2021, Proceedings 209-212.
ISBN 978-86-6305-119-5

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu - M34:

1. **V. Trifunović**, S. Milić, Lj. Avramović, M. Bugarin, D. Božić, V. Conić, R. Kovačević, Hazardous Industrial Waste from Steel Production as Raw Material for Zinc Recovery, World Conference on Recycling and Waste Management, Paris, France, 15-16 May 2023.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: **Vanja Trifunović**

Broj indeksa: **4/18**

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Valorizacija cinka i drugih korisnih komponenti iz prašine elektrolučne peći

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Boru, _____

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: **Vanja Trifunović**

Broj indeksa: **4/18**

Studijski program: **Tehnološko inženjerstvo**

Naslov rada: **Valorizacija cinka i drugih korisnih komponenti iz prašine elektrolučne peći**

Mentor: **dr Snežana Milić, redovni professor**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Boru, _____

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Valorizacija cinka i drugih korisnih komponenti iz prašine elektrolučne peći

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.
Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Boru, _____

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.