

# Teške kovine u čeličanskoj elektropečnoj prašini

KUI – 27/2005  
Prispjelo 28. listopada 2004.  
Prihvaćeno 7. ožujka 2005.

T. Sofilić,<sup>a</sup> Š. Cerjan-Stefanović,<sup>b</sup> Dj. Mandrino,<sup>c</sup>  
A. Rastovčan-Mioč<sup>d</sup> i B. Mioč<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Valjaonica cijevi Sisak d. o. o., Božidara Adžije 19, 44103 Sisak

<sup>b</sup> Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb

<sup>c</sup> Inštitut za kovinske materijale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>d</sup> Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak

<sup>e</sup> Zlatna Aurora d. o. o., Hrvatskog narodnog preporoda 25, 44103 Sisak

U okviru gospodarenja otpadom, koje obuhvaća i odabir rješenja za njegovo zbrinjavanje, bilo uporabom u vlastitim tehnološkim procesima, bilo prerađen u drugim industrijskim granama ili odgovarajućom obradom prije eventualnog odlaganja na propisanim odlagalištima, u Željezari Sisak se pristupilo sustavnom istraživanju fizikalno-kemijskih karakteristika metalurškog otpada kao i njegovog ponašanja u interakciji sa okolišem.

Elektropečna prašina, kao metalurški otpad, razvrstana je prema US EPA klasifikaciji iz 1980. godine u opasni tehnološki otpad oznake K061. Elektropečna prašina Željezare Sisak svrstana je u opasni otpad na temelju ispitivanja fizikalno-kemijskih karakteristika od strane za to ovlaštenog laboratorija i dodijeljen joj je ključni broj \*10 02 03, sukladno pravnim propisima Republike Hrvatske. Kako zbrinjavanje opasnog otpada nije moguće izravnim odlaganjem na tlo, ukazala se potreba pronalaženja rješenja za zbrinjavanje elektropečne prašine na ekološki prihvatljiv i ekonomski opravdan način. Naime, elektropečna prašina iz procesa proizvodnje čelika u čeličani Željezare Sisak, svojedobno je služila kao dodatak pri izradi sinter-mješavine za potrebe proizvodnje sirovog željeza visokopećnim postupkom.

Zbrinjavanje elektropečne prašine na taj način bilo je jedino ekonomski opravdano radi iskorištavanja njezinog željezonosnog dijela, dok ekološka prihvatljivost tog načina zbrinjavanja opasnog otpada nije bila zadovoljena. Naime, teške kovine od elektropečne prašine kao toksični sastojci samo su mijenjali svoju matičnu osnovu tj. iz elektropečne prašine bivali preseljeni i ukoncentrirani u mulj ispiraća visokopećnih otpadnih plinova.

Zatvaranjem proizvodnje sirovog željeza u visokim pećima, napušten je i taj, ionako nepotpun način zbrinjavanja elektropečne prašine, a novonastale količine se otada privremeno odlažu u krugu tvornice i svakim su danom sve veća opasnost za okoliš.

Radi pronalaženja mogućnosti i odabira optimalnog postupka zbrinjavanja nagomilanih količina opasnog metalurškog otpada provode se sustavna istraživanja od kojih je ovdje prikazan samo dio koji se odnosi na ispitivanje sadržaja teških kovina u elektropečnoj prašini, kao i međusobne povezanosti udjela teških kovina Zn, Pb, Cd s masenim udjelom željeza čiji oksidi čine osnovu tog otpada. Ostale kovine poput bakra, kroma i nikla nisu istraživane na isti način kao Zn, Pb i Cd s obzirom da je ispitivana prašina nastala u postupcima proizvodnje ugljičnih čelika te su u njoj koncentracije tih kovina vrlo niske.

Ključne riječi: *Elektropečna prašina, teške kovine, opasan otpad*

## Uvod

Od velikog broja onečišćenja koja ljudskom djelatnošću dopijevaju u okoliš, jednu od najvećih opasnosti čine teške kovine. Njihova važnost proizlazi iz tendencije akumuliranja u biološkim sustavima, njihovoj velikoj toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima te ugradnjom u biogeokemijska kruženja u okolišu. S obzirom na to

da se proizvodnja kovina, prerada i primjena svakodnevno povećava, povisuje se istim tempom i njihova koncentracija u okolišu – zraku, vodi i tlu.

Izloženost živih organizama, a posebno ljudi, utjecaju teških kovina iz okoliša ima različite oblike, a putovi unošenja teških kovina u žive organizme su različiti, dok se najčešće unose zrakom, vodom i hranom. Najvažniji put unosa teških kovina u žive organizme je unos vodom za piće, dobivene iz podzemnih ili površinskih voda koje mogu biti onečišćene teškim kovinama iz različitih industrijskih postrojenja. U gotovo svim industrijskim otpadnim vodama u

\* Autor za korespondenciju:  
Tel.: ++385-44-533-569; fax: ++385-44-565-438  
E-mail address: tahir.sofilic@sk.htnet.hr

posljednjih nekoliko desetljeća uočeno je povećanje koncentracije teških kovina, a otuda i veće koncentracije tih kovina u prirodnim sustavima. Onečišćenja vodenih resursa teškim kovinama može biti uzrokovano i njihovom elucijom iz industrijskog otpada koji se vrlo često nekontrolirano odlaze kako na odlagališta unutar industrijskog kruga tako i izvan njih. Takva odlagališta su mnogobrojna na području Hrvatske, a osobito opasnost po okoliš čine odlagališta metalurških i metaloprerađivačkih postrojenja čiji otpadni materijali poput troski, prašina, muljeva i slično, mogu biti opasni izvori teških kovina kojima se onečišćuje okoliš.

Teške kovine u okolišu su posljedica nekontroliranih tokova u njihovom biološkom ciklusu. Naime, sve te kovine danas nalaze vrlo široku primjenu, pojavljuju se u različitim oblicima i rabe se za različite namjene, a na kraju svog životnog vijeka bivaju odstranjeni iz uporabe i ponekad nekontrolirano završe u čeličnom otpadu kao sirovina u proizvodnji čelika elektropečnim postupkom. Prašina nošena dimnim plinovima iz elektrolučne peći, koja nastaje pri procesu proizvodnje čelika u čeličanicama i ljevaonicama ozbiljan je ekološki problem s obzirom da sadrži teške kovine zbog čega je i razvrstana u opasni otpad. Gospodarenje tom vrstom otpada i odabir rješenja za njegovo zbrinjavanje, bilo oporabom te njegovim iskorištavanjem u drugim industrijskim granama ili pak odgovarajućom obradom prije eventualnog odlaganja na odlagalištima opasnog otpada, zahtijeva uz poznavanje njegovih fizikalnih svojstava poznavanje udjela teških kovina, mineraloške oblike u kojima su oni vezani u elektropečnoj prašini kao i ponašanja u interakciji sa okolišem.

Za uklanjanje karakteristika ekotoksičnosti opasnog otpada nakon čega on postaje neopasan, ekološki inertan i često koristan materijal, primjenjuju se različiti postupci separacije ili imobilizacije pojedinih teških kovina. Primjenom tih različitih postupaka obrade opasnog otpada iskorištavaju se teške kovine iz njegove osnove ili se pak imobilizacijom sprečava njihova migracija u okoliš. Stoga je poznavanje udjela teških kovina i njihovih mineraloških oblika u otpadu pa tako i u elektropečnoj prašini, od iznimne važnosti. U okviru istraživanja mogućnosti i odabira optimalnog postupka zbrinjavanja elektropečne prašine kao opasnog metalurškog otpada, ovdje su prikazani rezultati ispitivanja udjela teških kovina u uzorcima elektropečne prašine, kao i međusobne povezanosti koncentracije toksičnih kovina Zn, Pb, Cd i Fe koje čine osnovu tih uzoraka.

## Ekperimentalni dio

### Uzorkovanje

Ispitivanja su provedena na uzorcima elektropečne prašine nastale u procesu proizvodnje ugljičnih čelika u čeličani Željezare Sisak.

Uzorcima prašine su uzimani svakim danom na ispustu uređaja za otprašivanje pri izradi svake taline u elektropeći (30 t) pri čemu je dobiven tzv. sirovi mjesečni uzorak mase oko 5,0 kg. Nakon homogeniziranja miješanjem i redukcijom mase četvrtanjem, uzorak je smanjen na količinu od oko 2,0 kg. Tako dobiveni prosječni mjesečni uzorci označeni su brojevima i čuvani u staklenim bocama s ubrušenim če-

pom. Granulometrijska je analiza provedena prosijavanjem uzoraka na standardnim sitima (DIN 4188 : 1957), a dobivene klase krupnoće označene su oznakama koje su sadržavale brojčanu oznaku uzorka i oznaku promjera zrna klase krupnoće u  $\mu\text{m}$  (npr. Uzorak br. 1/klasa >125  $\mu\text{m}$ ; 1/125–100  $\mu\text{m}$  itd.). Svi uzorci su sušeni 2 sata na temperaturi 105 °C nakon čega su čuvani iznad silikagela u eksikatoru.

### Analiza uzoraka

Pretražna elektronska mikroskopija provedena je kombiniranjem s energetska disperzijskom spektrometrijom EDAX (engl. *Energy Dispersive Analysis X-rays*) tako da se kvalitativna elementna analiza izvodila preko cijele površine slike, po proizvoljno povučenoj liniji na slici ili pak na proizvoljno odabranim česticama. Kvalitativna kemijska analiza svakog pojedinog uzorka načinjena je višekratnim snimanjem uzoraka na različitim česticama i uz različita uvećanja. Snimanja su provedena u vakuumu uz napon ubrzanja elektrona od 15 kV (1 kV–30 kV), razlučljivost detektora sekundarnih elektrona bio je 138 eV,\* a promjer snopa elektrona iznosio je 3,5–25 nm.

Provedena je i kvantitativna kemijska analiza uzoraka elektropečne prašine na česticama krupnoće ispod 10  $\mu\text{m}$ . tj. kvantitativna kemijska analiza kovine u pojedinim promatranim česticama uzoraka. Ova je analiza provedena uporabom spektrometrije Augerovih elektrona visoke razlučljivosti na instrumentu Microlab 310-F opremljenim pretražnim elektronskim mikroskopom pri čemu je uporabljen snop primarnih elektrona od 10 keV, elektronskog toka jakosti 10 nA ili većeg, te minimalnog promjera od 10 nm.

Kako se udjel željeza u uzorcima elektropečne prašine kreće u masenim udjelnim granicama poput onih u željeznim rudama, tj. 30 – 70 %, to su za njegovu kvantitativnu analizu primjenjivane metode za određivanje željeza u željeznim rudama opisane u normama HRN B. G8.106:1962 i ASTM E 277-69:1984, prema kojima se nakon otapanja uzorka i prevođenja  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{2+}$ , ukupno željezo određuje titriranjem  $\text{Fe}^{2+}$  iona kalijevim bikromatom uz indikator difenilamin.

Za određivanje udjela Zn, Cd i Pb uporabom spektrometrije atomske apsorpcije priprema uzoraka elektropečne prašine provedena je po modificiranom postupku opisanom u normama ASTM E 507-73: 1988.; E 508-73: 1988. i E 841-81: 1985., koji se sastoji u otapanju uzorka u smjesi kiselina HCl i  $\text{HNO}_3$  uz dodatak HF, uparavanju do suhog, nakon čega se suhi ostatak otapa u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini i filtrira. Mjerenja su provedena na instrumentu Perkin Elmer 503 u plamenu acetilen – zrak pri tlaku acetilena od 55 kPa, zraka 206 kPa i parametrima instrumenta za svaki pojedini element kako slijedi: Zn :  $\lambda = 213,9 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{kat}} = 15 \text{ mA}$ ; Cd :  $\lambda = 228,8 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{kat}} = 4 \text{ mA}$  i Pb :  $\lambda = 217,1 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{kat}} = 10 \text{ mA}$ .

Točnost upotrijebljenih analitičkih metoda provjerena je analizom referentnog uzorka elektropečne prašine ECRM 876-1. Utvrđeni činioci iskoristivosti za sve analite primjenom navedenih metoda bila je unutar područja  $100 \pm 4 \%$ .

\* 1 eV =  $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

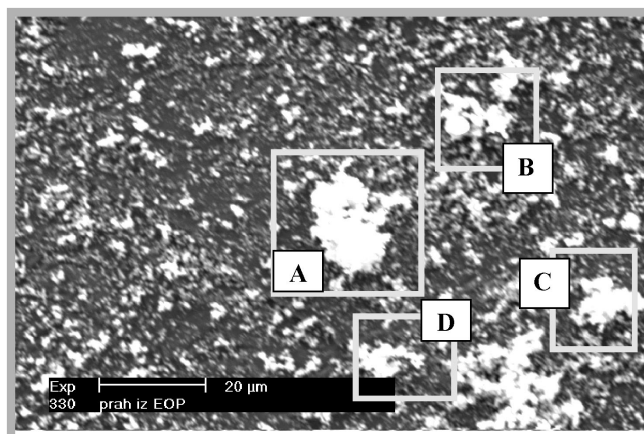
Primijenjene metode pokazale su zadovoljavajuću linear-  
nost u odabranim mjernim područjima, a korelacijski koefi-  
cijenti za sve analite i primijenjene metode bili su  $>0,997$ .

## Rezultati

Kvalitativna kemijska analiza uzoraka elektropećne prašine  
provedena je na svim promatranim uzorcima, pri čemu su  
snimljeni spektrogrami jednom bili kvalitativni sastav cijele  
površine mikrosnimka dok se drugi put bili kvalitativni sa-  
stav samo pojedine čestice označene kvadratom, slika 1.  
Analizom snimljenih spektrograma utvrđena je prisutnost  
elemenata Fe, Zn, Pb, Mn, Cu, Al, Ca, Mg, K, S, P, C, O i Cl,  
slika 2.

Željezo, cink, mangan, aluminij, kalcij, magnezij i kisik  
identificirani su u svim promatranim česticama dok prisut-  
nost ostalih identificiranih elemenata varira unutar proma-  
tranih čestica. Promjer analiziranih čestica kretala se od oko  
1 do oko  $5 \mu\text{m}$ .

Gotovo identični podatci o kvalitativnom kemijskom sa-  
stavu uzoraka elektropećne prašine dobiveni su i upora-  
bom spektrometrije Augerovih elektrona visoke razlučljivo-  
sti (HR AES). Svi snimljeni AES spektri ukazuju na prisutnost  
Fe, Zn, Pb, Mo, Al, Ca, Mg, Si, S i O, a usporedba relativnih

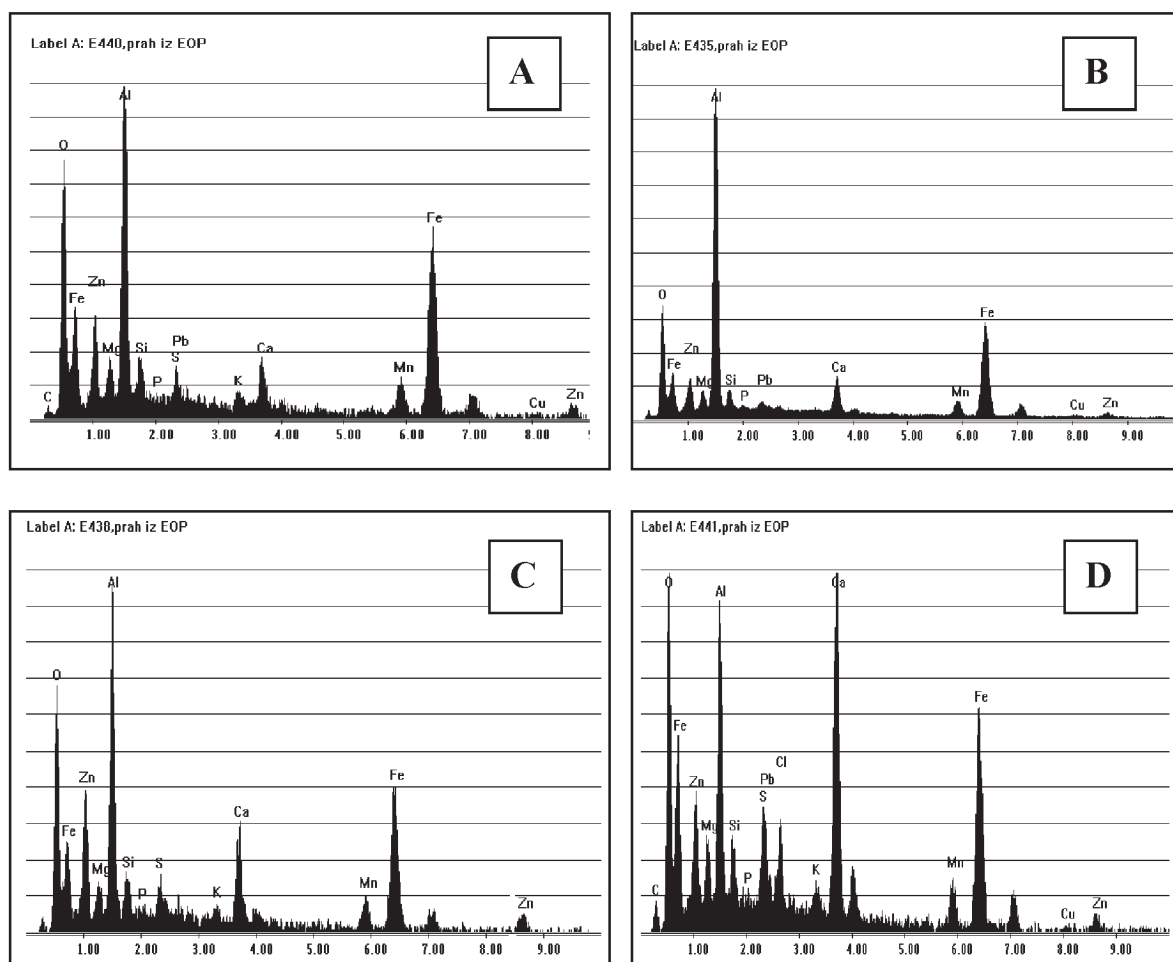


Slika 1 – Elektronski mikrosnimak uzorka elektropećne prašine  
pri uvećanju  $1350 \times$

Fig. 1 – Scanning electron micrograph of EAF dust sample  
(magnification  $1350 \times$ )

intenziteta pojedinih elemenata među različitim česticama  
ukazuje na razliku i u njihovom kvantitativnom sastavu.

Nepostojanje pojedinih teških kovina u nekim česticama na  
pojedinih analiziranim mjestima može se tumačiti njivo-  
vom stvarnom odsutnošću kao sastojka u promatranoj česti-



Slika 2 – Kvalitativna kemijska analiza čestica elektropećne prašine (na mikrosnimku slike 1 označeno A, B, C i D)

Fig. 2 – EDS spectra of EAF dust sample (on the scanning electron micrograph marked A, B, C and D)

ci (zrnu prašine) ili pak njegovim neznatnim udjelom koja je ispod granice osjetljivosti primijenjene metode.

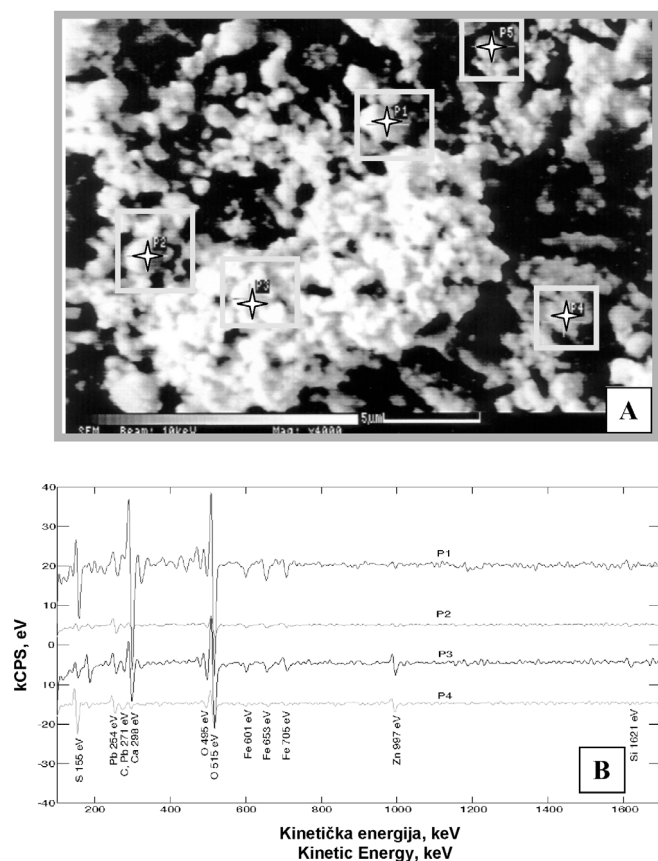
Pri određivanju kvantitativnog kemijskog sastava uzorka elektropećne prašine u pojedinim točkama uporabom spektrometrije Augerovih elektrona visoke razlučljivosti, ta-

blica 1, pošlo se od pretpostavke da su u svim uzorcima sva analizirana zrna lokalno homogena. Kvantitativni kemijski sastavi pojedinih zrna označenih na slici 3 točkama P1-P5 međusobno se znatno razlikuju, što je posljedica vrlo složenog kemijskog i faznog sastava te vrste uzoraka, kao i termodinamičkih uvjeta u kojima nastaju.

T a b l i c a 1 – Kvantitativna kemijska analiza uzoraka elektropećne prašine broj 9, 10 i 11 u označenim točkama metodom HR AES

T a b l e 1 – Quantitative chemical analysis of EAF dust samples number 9, 10 and 11 at marked points by HR AES method

Uzorak Sample	Maseni udjel w/%								
	S	Pb	Ca	O	Fe	Zn	Mg	Al	Si
9									
AES 001									
P1	7,40	16,99	37,92	26,10	3,61	0,69	2,96	0,00	4,33
P2	1,37	56,34	7,40	15,60	3,80	1,85	2,62	0,00	7,76
P4	1,03	22,65	33,02	23,00	2,36	2,62	2,41	0,00	5,89
P5	8,42	54,85	5,90	18,47	2,58	5,88	0,00	0,00	0,00
AES 002									
P1	0,00	8,43	41,50	38,94	7,10	0,00	0,00	0,00	4,03
P2	0,26	15,49	37,19	28,36	9,39	1,93	0,00	0,00	5,59
P3	0,00	54,94	5,94	24,51	3,93	0,48	3,11	0,00	7,10
P4	3,14	46,74	14,61	17,75	5,41	3,67	3,63	0,00	5,04
AES 003									
P1	2,04	10,91	14,99	32,97	6,74	2,51	22,09	0,00	7,05
AES 004									
P1	2,95	15,26	50,43	22,67	2,18	0,73	0,00	0,00	3,76
P2	0,00	27,26	31,34	25,31	2,25	0,81	3,00	0,00	10,02
P3	4,23	48,41	12,32	18,05	3,85	3,50	1,53	0,00	5,74
P4	7,11	13,12	1,62	39,63	12,59	6,10	14,89	0,00	4,92
P5	1,22	72,95	7,41	13,37	2,92	2,07	0,00	0,00	0,00
AES 005									
P1	0,00	12,93	24,32	36,10	4,81	0,00	2,63	5,96	13,25
P3	0,00	0,00	34,29	39,24	5,32	0,00	8,19	1,29	11,66
P4	4,07	51,39	4,39	16,03	1,15	7,90	0,00	0,00	11,39
10									
AES 001									
P1	0,00	15,25	30,65	41,05	5,56	0,00	0,00	0,00	7,48
P2	0,00	23,36	22,31	34,65	4,54	0,00	10,48	0,00	4,66
P3	0,93	3,11	31,68	46,25	11,75	0,00	2,80	0,00	3,48
P4	1,48	60,55	9,42	18,17	2,68	0,00	7,69	0,00	0,00
AES 002									
P1	0,00	30,62	33,43	23,26	4,75	1,77	0,00	0,00	1,95
P2	0,85	51,47	12,76	25,95	6,25	2,72	0,00	0,00	12,03
P3	0,78	36,74	6,75	31,21	9,91	2,12	3,81	0,00	5,23
AES 003									
P1	0,00	67,59	28,54	1,92	0,00	0,00	0,00	0,00	1,95
P2	0,00	25,05	21,76	29,74	5,79	5,15	0,00	0,00	12,03
P3	1,10	57,44	0,00	24,81	5,53	3,51	2,39	0,00	5,23
AES 004									
P1	0,00	60,37	0,00	33,82	5,81	0,00	0,00	0,00	0,00
P2	0,00	17,18	25,31	29,73	1,40	0,00	2,43	0,00	23,94
P3	0,00	37,44	15,28	26,68	3,90	4,76	0,00	0,00	11,65
AES 005									
P1	0,00	9,37	37,29	37,23	5,12	0,00	3,33	0,00	10,62
P2	0,00	0,00	41,33	40,95	6,20	0,00	0,00	0,00	11,52
P3	1,73	23,50	11,05	29,13	7,44	1,82	6,16	5,83	13,35
11									
AES 001									
P1	0,00	15,25	30,65	41,05	5,56	0,00	0,00	0,00	7,48
P2	0,00	23,36	22,31	34,65	4,54	0,00	10,48	0,00	4,66
P4	1,32	49,35	5,54	18,07	0,00	3,82	0,00	0,00	13,56
AES 002									
P2	0,57	31,74	22,11	29,61	2,54	3,10	0,00	0,00	8,18
P3	1,72	38,58	11,63	29,86	2,73	1,43	0,00	0,00	14,06
P4	2,61	70,43	3,58	17,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AES 005									
P1	0,00	25,05	14,35	41,95	4,16	0,59	3,22	0,00	10,67
P2	0,35	35,43	18,84	29,62	3,90	0,49	3,55	0,00	7,83
P3	1,25	53,07	9,27	19,39	3,71	2,10	2,58	0,00	6,81
P4	0,72	44,23	10,89	24,82	4,83	2,52	2,60	0,00	5,34



Slika 3 – Elektronski mikrosnimak uzorka 9 (A), i HR AES spektri izmjereni u istom uzorku u označenim točkama (B)

Fig. 3 – Scanning electron micrograph of sample number 9 (A) and HRAES spectra measured at marked points (B)

Rezultati kvantitativne analize elektropečne prašine spektrometrijom Augerovih elektrona visoke razlučljivosti u odabranim točkama pojedinih uzoraka, tablica 1, pokazali su da je maseni udjel željeza varirao od 1,15 % do 12,59%; cinka od 0,48 % do 7,90 %; olova od 3,11 % do 72,95 % dok je udjel kadmija u analiziranim česticama bio ispod granice osjetljivosti primijenjene metode analize. Potrebno je imati na umu i da je AES metoda analize površine, pa u slučaju nehomogenog sastava čestica, udjel elemenata u površinskim slojevima bivaju uvećane u odnosu na stvarnu zastupljenost tih elemenata u česticama.

Ranije objavljeni rezultati<sup>1</sup> kvantitativne kemijske analize svih prosječnih mjesečnih uzoraka elektropečne prašine, ukazuju da ovi uzorci posjeduju najviše masenih udjela ( $w$ ) željeza (41,08 – 48,58 %), zatim cinka (3,75 – 8,10 %), mangana (5,00 – 5,96 %), kalcija (3,61 – 4,95 %), magnezija (2,00 – 2,83 %), silicija (1,79 – 2,24 %), olova (0,94 – 2,07 %), dok su ostali identificirani elementi određeni u masenim udjelima oko ili ispod 1 %: kalij (0,48 – 1,26 %), sumpor (0,51 – 1,20 %), natrij (0,36 – 0,66 %), ugljik (0,27 – 0,44 %), bakar (0,22 – 0,38%), krom (0,19 – 0,33 %), aluminij (0,20 – 0,28 %), nikal (0,016 – 0,035 %), kadmij (0,010 – 0,027 %), dok su udjeli arsena i žive u svim ispitivanim uzorcima elektropečne prašine iznosili manje od 0,01 %.

Dobiveni rezultati određivanja udjela Zn, Pb i Cd u ispitivanim uzorcima elektropečne prašine su znatno niži od udjela ovih metala u elektropečnim prašinama prikazanih u dostupnoj literaturi,<sup>2–21</sup> gdje se udjel cinka kreće od 0,14 – 50 %, olova od 0,03 do 6,8 % i kadmija od < 0,01 do 1,8 %.

Kvantitativno određivanje udjela Fe, Zn, Pb i Cd načinjeno je i u granulometrijskim frakcijama pojedinih uzoraka elektropečne prašine. U tu svrhu uzeti su uzorci elektropečne prašine broj 9, 10 i 11, a odabrani su zbog toga što su prema rezultatima kvantitativne analize tih kovina u prosječnim mjesečnim uzorcima pokrivali gotovo cijelo udjelno područje svih promatranih uzoraka, tj. Fe (41,88 – 46,90 – 48,58 %); Zn (3,75 – 4,40 – 7,45 %); Pb (0,94 – 1,02 – 1,42 %) i Cd (0,011 – 0,012 – 0,021 %).

Kretanje rezultata kvantitativne kemijske analize Fe, Zn, Pb i Cd u pojedinim frakcijama uzoraka elektropečne prašine broj 9, 10 i 11 u odnosu na udjel iste kovine u prosječnom uzorku, prikazano je u tablici 2.

Rezultati izmjerenih masenih udjela Fe, Zn, Pb i Cd u prosječnim uzorcima prašine broj 9, 10 i 11 u odnosu na rezultate dobivene analizom njihovih granulometrijskih frakcija, ukazuju na sklonost povećanju udjela željeza sa smanjenjem promjera zrna granulometrijske frakcije u odnosu na udjel u prosječnom uzorku, dok izmjereni udjeli Zn, Pb i Cd u istom smjeru opadaju.

Usporede li se dobiveni rezultati određivanja udjela Zn, Pb i Cd u ispitivanim uzorcima elektropečne prašine sa rezultatima određivanja udjela tih kovina u elektropečnim prašinama iz dostupne literature,<sup>2–22</sup> gdje se udjel cinka kreće od 0,14 – 50 %, olova od 0,03 do 15,14 % i kadmija od < 0,01 do 2,0 %, tada bi ispitivana elektropečna prašina Željezare Sisak, prema P. Rocoboisu i sur.<sup>23</sup> mogla biti svrstana u tip C – elektropečne prašine malog udjela cinka (oko 8 % ZnO) za razliku od tipa A – tipične elektropečne prašine (oko 29% ZnO) odnosno tipa B – prašine velikog udjela cinka (oko 56 % ZnO).

Brojni autori su u pronalaženju različitih alternativnih rješenja za potrebe odlaganja elektropečne prašine kao opasnog otpada dosegli i različite rezultate u svojim istraživanjima, pa su neki od razvijenih procesa danas već i potpuno komercijalizirani, te se više ili manje primjenjuju u svijetu. Relativno velik broj do sada razvijenih postupaka može se svrstati u dvije osnovne skupine i to: postupci u kojima se ne iskorištavaju utvrđene kovine od prašine (željezo kao osnovna kovina te teške kovine poput cinka, olova, kadmija, kroma, nikla itd.) i postupci u kojima se kovine iskorištavaju tj. proizvode čiste kovine (cink, olovo, kadmij, krom, nikal) što ovisi o udjela tih kovina u prašini.

Ukoliko je udjel tih kovina ispod udjela koji bi jamčio isplativost uporabe radi njihove proizvodnje, elektropečna prašina se može zbrinjavati uporabom u nekim drugim granama industrije (cement, boje, ...) vraćanjem u metalurške procese (npr. visoku peć) ili u krajnjem slučaju izravnim odlaganjem na tlo. Ovo posljednje iziskuje potrebu imobilizacije ili inaktivacije teških kovina što prevodi elektropečnu prašinu od opasnog otpada u neopasni otpad, a za što se primjenjuju različiti postupci stabilizacije ili vitrifikacije.

T a b l i c a 2 – Rezultati kemijske analize granulometrijskih klasa uzoraka prašine br. 9, 10, 11

T a b l e 2 – The results of chemical analysis of granular-metric fractions of samples No. 9, 10, 11

Uzorak Sample	Frakcija Fraction d/ $\mu$ m	w/%	w/%			
			Fe	Zn	Pb	Cd
9	125	17,09	41,04	7,02	1,71	0,028
	125-100	28,71	41,60	7,31	1,54	0,023
	100-90	0,91	41,60	7,31	1,49	0,022
	90-63	32,56	41,88	7,15	1,49	0,022
	63-50	6,37	41,60	7,53	1,52	0,020
	< 50	14,36	43,28	5,95	1,20	0,017
	Prosječni uzorak Average sample	100,00	41,88	7,45	1,42	0,021
10	> 125	52,66	48,46	3,82	1,04	0,0110
	125-100	15,88	47,46	3,64	1,00	0,0100
	100-90	8,04	48,16	3,60	0,99	0,0100
	90-63	17,49	48,00	3,31	0,90	0,0100
	63-50	1,71	48,75	3,10	0,80	0,0097
	< 50	4,22	49,98	2,24	0,59	0,0089
	Prosječni uzorak Average sample	100,00	48,58	3,75	1,02	0,0110
11	> 125	9,869	45,37	3,90	0,86	0,012
	125-100	36,93	45,88	4,52	1,00	0,011
	100-90	2,21	46,67	4,40	0,98	0,011
	90-63	16,90	46,07	4,48	0,99	0,011
	63-50	15,79	45,39	4,58	1,00	0,011
	< 50	18,31	47,78	3,68	0,79	0,009
	Prosječni uzorak Average sample	100,00	46,90	4,40	0,94	0,021

## Zaključak

Rezultati određivanja masenih udjela teških kovina u pojedinim česticama uzoraka elektropečne prašine dobivenih metodom HR AES bitno se razlikuju od kvantitativne kemijske analize prosječnih uzoraka dobivenih drugim metodama i tehnikama. Ta razlika je posljedica prirode analiziranog uzorka koji u jednom slučaju čini mikronska čestica nekog oksida, a u drugom slučaju se radi o prosječnom mjesječnom uzorku dobivenom pripremom iz početne količine uzorka od oko 5,00 kg.

Kvantitativnom kemijskom analizom svih prosječnih mjesječnih uzoraka elektropečne prašine utvrđeno je da ti uzorci sadrže željezo u udjelskom području između 41,08 i 48,58 %, cink između 3,75 i 8,10 %, olovo između 0,94 i 2,07 % i kadmij između 0,010 i 0,027 %.

Dobiveni rezultati određivanja udjela Zn, Pb i Cd u uzorcima elektropečne prašine Željezare Sisak u odnosu na rezultate određivanja udjela tih metala u elektropečnim prašinama iz drugih čeličana, ukazuju na to da su izmjereni udjeli cinka, olova i kadmija znatno viši, te tu prašinu kao otpad

nije moguće zbrinjavati u tehnološkim procesima dobivanja olova, cinka ili kadmija jer ne postoji zadovoljavajuća isplativost. Stoga se za zbrinjavanje te vrste opasnog metalurškog otpada mora pronaći neko drugo ekološki prihvatljivo i ekonomski opravdano rješenje.

Dobiveni rezultati određivanja masenih udjela teških kovina u elektropečnoj prašini samo su dio istraživanja uz koja je nužno provesti dodatna istraživanja njezinih fizičko-kemijskih svojstava i ponašanja u interakciji s okolišem. Bez obzira na relativno niske udjele teških kovina u tom otpadu potrebno je ispitati njegovu ekotoksičnost i mogući štetan utjecaj na okoliš, kako bi se u konačnici odabralo optimalno rješenje zbrinjavanja elektropečne prašine kao opasnog metalurškog otpada.

## NAPOMENA

Prikazani rezultati nastali su u okviru programa TEST – Tehnologijski istraživačko-razvojni projekt uz potporu Ministarstva znanosti i tehnologije (TP-01/0124-01 "Zbrinjavanje otpada crne metalurgije i ispitivanja mogućnosti njegove uporabe").

## Literatura

## References

1. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Š. Cerjan-Stefanović, Vj. Novosel-Radović, M. Jenko, *Journal of Hazardous Materials B* **109** (2004) 59.
2. I. Imris, *Metalurgija* **34** (4) (1995) 123.
3. J. Czernecki, E. Stos, R. Prajsnar, M. Kwarcinski, *Acta Metallurgica Slovaca* **7** (2001) 6.
4. A. Delalio, Z. Bajger, P. Balaž, F. Castro, J. Magalhaes, J. Čurilla, *Acta Metallurgica Slovaca* **4** (1) (1998) 55.
5. F. A. Lopez, E. Sainz, A. Lopez-Delgado, L. Pascual, J. M. Fernandez Navarro, *Metallurgical and Materials Transactions B* **27B** (1996) 379.
6. M. Cruells, A. Roca, C. Nunez, *Hydrometallurgy* **31** (3) (1992) 213.
7. R. Z. Al-Zaid, F. H. Al-Sugair, A. I. Al-Negheimish, *Cement and Concrete Research* **2** (2) (1997) 267.
8. E. C. Barrett, E. H. Nenniger, J. Dziejewski, *Hydrometallurgy* **30** (1992) 59.
9. T. Hilber, R. Marr, M. Siebenhofer, W. Zapfel, *Sep. Sci. Techn.* **36** (5-6) (2002) 1323.
10. R. L. Nyirenda, A. D. Lugtmeijer, *Minerals Eng.* **6** (7) (1993) 785.
11. J. A. Stegemann, A. Roy, R. J. Caldwell, P. J. Schilling, R. Tittsworth, *J. Environmental Eng.*, February 2000, 112.
12. T. Ferenczi, A. Enyedi, L. Becze, T. I. Török, J. Rozinyak, *Acta Metallurgica Slovaca* **7** (2001) 21.
13. A. Delalio, Z. Bajger, P. Balaž, F. Castro, Proceedings of the XXI. International mineral processing Congress, Eds.: P. Mas-sacci, University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy, 2000, str. C12a – 19a.
14. J. E. Dutrizac, T. T. Chen, <http://cmt-net.nrcan.gc.ca/rolehyde.htm>.
15. R. Kola, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> European Electric Steel Congress, Eds.: The Institute of metals, Bournmouth, UK, 1-4 oct. 1989, str. 419-427.
16. I. Palencia, R. Romero, N. Iglesias, F. Carranza, *JOM-J-Miner. Met. Mat. Soc.* **51** (1999) 28.
17. J. Vinalis, M. J. Balart, A. Roca, *Waste Manage.* **22** (2002) 773.
18. L. Rocchia, L. Rizet, O. Leclerc, C. Eusebe, H. Vedrine, *La Revue de Metallurgie-CIT*, Janvier (1997) 107.
19. J. R. Donald, C. A. Pickles, *Can. Metall. Q.* **39** (3) (1996) 255.
20. T. E. Best, C. A. Pickles, *Can. Metall. Q.* **40** (2001) 61.
21. R. Sekula, M. Wnek, A. Selinger, M. Wrobel, *Waste Manage. Res.* **19** (2001) 271.
22. A. G. Coedo, M. T. Dorado, I. G. Cobo, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **9** (1993) 223.
23. P. Rocobois, J. C. Huber, E. Lectard, F. Patisson, Proceedings of the 10<sup>th</sup> Int. IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Eds.: K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser, Forschungszentrum Jülich, Germany, 2000, Energy Technology Series, vol. 15, part 1, str. 249-252.

## SUMMARY

## Heavy Metals in Steel Mill Electric Arc Furnace Dust

T. Sofilić,<sup>a</sup> Š. Cerjan-Stefanović,<sup>b</sup> Dj. Mandrino,<sup>c</sup> A. Rastovčan-Mioč<sup>d</sup>, and B. Mioč<sup>e</sup>

Within the scope of corporate waste management, Sisak Steelworks initiated a thorough and systematic examination of physical and chemical properties of metallurgical waste and of its behaviour in interaction with the environment.

Electric arc furnace (EAF) dust has been categorized as hazardous technological waste and it can not be directly disposed of to the ground / in a land fill. Therefore, it is necessary to find a way to dispose of it in an environmentally friendly and economically acceptable manner.

In order to elaborate different options and chose the optimal practice for the disposal of the accumulated volumes of hazardous metallurgical waste, comprehensive and systematic research has been conducted. This paper provides only a partial survey of the research of the heavy metal Zn, Pb, Cd content in electric arc furnace dust as well.

Qualitative chemical analysis of samples of electric arc furnace dust was conducted on all observed samples and the presence of Fe, Zn, Pb, Mn, Cu, Al, Ca, Mg, K, S, P, C, O and Cl was established.

The results of qualitative chemical analysis of monthly average samples of electric arc furnace dust obtained by other methods established that the mass fraction of iron was between 41.08 and 48.58 %, zinc between 3.75 and 8.10 %, lead between 0.94 and 2.07 %, and cadmium between 0.010 and 0.027 %. The results of the Zn, Pb, Cd fraction analysis in the observed samples of electric arc furnace dust are considerably lower, than the content of those metals in EAF dusts presented in the available references, where the mass fraction of zinc varies between 0.14 and 50 %, lead between 0.03 and 6.8 %, and cadmium between < 0.01 and 1.8 %.

Quantitative analysis of Fe, Zn, Pb and Cd fraction was carried out in grain-metrical fractions of individual samples of EAF dust as well. The results have shown that the concentrations of Fe tend to increase with smaller fraction grains compared to an average sample, whereas concentrations of Zn, Pb and Cd in the same proportion display a descending tendency.

Results of the Zn, Pb and Cd fraction analysis in the EAF dust samples from Sisak Steelworks compared to the mass fraction of those metals in EAF dust from other steel mills imply that the measured concentrations of zinc, lead, and cadmium are much higher. Therefore, it is not economically viable to recycle this dust for the lead, zinc or cadmium recovery.

Consequently, the disposal of this kind of hazardous metallurgical waste must first be handled in another, environmentally acceptable and economically justifiable way. Additional investigations must be carried out before the final decision is made.

<sup>a</sup> Sisak Tube Mill Ltd., Božidara Adžije 19, 44103 Sisak, Croatia

Received October 28, 2004

<sup>b</sup> University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb, Croatia

Accepted March 7, 2005

<sup>c</sup> Institute of Metals and Technology, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>d</sup> University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44010 Sisak, Croatia

<sup>e</sup> Zlatna Aurora d. o. o., Hrvatskog narodnog preporoda 25, 44103 Sisak, Croatia