

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Vaso D. Manojlović, dipl. Inž.

**Metalotermijska redukcija u reciklažnim
tehnologijama primenjena na metalurške
međuproizvode i otpade**

- Doktorska disertacija -

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Vaso D. Manojlović, dipl. Inž.

**Metallothermic reduction in recycling
technologies applied to the metallurgical by-
products and wastes**

- Doctoral Dissertation -

Belgrade, 2016.

Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentor:

Dr **Željko Kamberović**, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr **Mirjana Filipović**, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Miroslav Sokić**, viši naučni saradnik
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Dr **Marija Korać**, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Milorad Gavrilovski**, naučni saradnik
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Zahvaljujem se mentoru dr Željku Kamberoviću koji je svojim savetima i idejama pomogao da ova disertacija bude jedinstvena i potpuna, a koji je svojim zalaganjem omogućio i da se izradi oprema posebno prilagođena eksperimentalnim istraživanjima u oblasti aluminotermije. Eksperimentalna istraživanja su urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu (TMF), u laboratoriji za obojenu i ekstraktivnu metalurgiju uz pomoć kolega zaposlenih na toj katedri i Inovacionom centru TMF-a, kojima sam izuzetno zahvalan. Karakterizacija materijala je urađena u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) i Tehnološko-metalurškom fakultetu.

Zahvaljujem se dr Miloradu Gavrilovskom koji je sa svojim dugogodišnjim istraživačkim radom u oblasti aluminotermije doprineo kvalitetnom planiranju i izvođenju eksperimenata, kao i pomoći u tumačenju dobijenih rezultata. Takođe se zahvaljujem i dr Mariji Korać na konstruktivnim razgovorima, sugestijama i podršci tokom pisanja ove disertacije.

Zahvaljujem se dr Miroslavu Sokiću na podršci, iskrenim savetima i pomoći prilikom tumačenja dobijenih rezultata i pisanja doktorske disertacije. Takođe se zahvaljujem i svim ostalim saradnicima iz ITNMS-a na pomoći i podršci, a posebno kolegama dr Branislavu Markoviću i mr Vladislavu Matkoviću. Posebnu zahvalnost i poštovanje dugujem dr Aleksandru Spasiću, koji me je podsticao na razmišljanje prema strategiji i filozofiji „duž puta od znaka pitanja do znaka usklika“.

Zahvalan sam svojoj porodici bez čije podrške i razumevanja izrada ove disertacije ne bi bila moguća.

Metalotermijska redukcija u reciklažnim tehnologijama primenjena na metalurške međuproizvode i otpade

Rezime

U većini slučajeva metalurški procesi su veoma kompleksni, tako da je formiranje međuproizvoda i opasnog otpada neizbežno. Kombinovanjem metalurških otpada i međuprodukata koje čine oksidni sistemi i metalni reducenati moguće je uspostaviti sinergiju koja se ogleda u iskorišćenju egzotermne energije reakcija i dobijanja korisnih proizvoda sa stanovišta životne sredine. Eksergijska analiza je korišćena za optimizovanu upotrebu različitih reducenata u elektrolučnoj peći, tako da se postignu minimalni gubici eksurgije.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata razvijen je matematički model i softver za izračunavanje materijalnog i energetskog bilansa, količine redukcionog sredstva, viskoznosti i baziciteta šljake, adijabatske temperature i eksergijskog bilansa. U eksperimentalnom delu disertacije korišćeni materijali su: prašina iz postupka elektrolučnog topljenja čelika, kovarina, nestandardni talog jarosit PbAg, čelična prašina nastala obradom alatnog čelika, aluminijum kao amblažni otpad i opiljci magnezijuma.

Sekundarni aluminijum u obliku folije je pripremljen na takav način da se oslobodi i razvije površina aluminijuma na dobijenim česticama praha. Detaljna karakterizacija dobijenih prahova je pokazala da se mogu koristiti za aluminotermijske reakcije. Magnezijum je dobijen iz fabrike za dobijanje magnezijuma iz sekundarnih sirovina. Pokazano je da mešanjem magnezijuma sa aluminijumom ima pozitivan uticaj na tok metalotermijskih reakcija. Rezultati su pokazali da se sekundarni aluminijum i magnezijum mogu uspešno koristiti za tretman opasnog otpada ili metalurških međuprizvoda na energetski efikasan način, koji je povoljan za životnu sredinu.

Ključne reči: Metalotermija; Aluminotermija; Sekundradna aluminijumska folija; Magnezijum prah; Prašina iz elektrolučne peći; Kovarina; Jarosit; Čelična prašina; Ekssergijsa analiza.

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Reciklažne tehnologije i ekstraktivna metalurgija

UDK: 669.719:669.015.2

Metallothermic reduction in recycling technologies applied to the metallurgical by-products and waste

Summary

In the most cases metallurgical processes are very complex, therefore formation of by-products and hazardous waste are inevitable. Simulating the reactions in a complex system can lead to self-sustaining and energy efficient treatment of wastes in recycling promoting manner. The synergic combination of oxide systems and metallic reducing agents originating from waste was researched, aiming to use exothermal energy of reactions and to obtain environmentally favorable products. Exergy analysis was used to optimize the use of different reducing agents in the electric-arc furnace, achieving minimal exergy losses.

Based on the experimental results, mathematical model and software was developed to calculate material and energy balance, reducing agent amount, slag viscosity and density, adiabatic temperature and exergy balance. Electric arc furnace dust, non-standard jarosite PbAg, steel dust from tool steel industry, aluminum and magnesium from secondary sources was used in experimental part of dissertation.

The secondary aluminum in the form of foil was prepared in different ways in order to develop and relieve the aluminum surface on the obtained powder particles. Brief characterization of this powders has shown that it is suitable for aluminothermic reactions. The magnesium was taken from secondary magnesium production industry in the form of the powder. Combining magnesium with aluminum powder has a positive influence on the metallothermic reduction reactions. Results are shown that the secondary aluminum and magnesium can be successfully used for a treatment of oxides bearing hazardous wastes and non-hazardous by-products in energy efficient and environmentally friendly manner.

Keywords: Metalothermic; Aluminothermic; Secondary aluminum foil; Magnesium powder; Electric arc furnace dust; Mill scale; Jarosite; Steel dust; Exergy analysis.

Scientific area: Metallurgy

Scientific sub-area: Recycling technologies and extractive metallurgy

UDC number: 669.719:669.015.2

Sadržaj

<i>Rezime</i>	ii
<i>Summary</i>	iv
I TEORIJSKI DEO I LITERATURNI PREGLED	1
1. Uvod.....	1
2. Metalurški međuproizvodi i otpadi	4
2.1. Prašina elektrolučnih peći	8
2.2. Cink oksidni talog tipa jarosit	14
2.3. Kovarina.....	18
2.4. Sekundarni izvori aluminijuma i magnezijuma.....	19
3. Plazma reaktori za tretman metalurških otpada	25
3.1. Plazma generatori.....	27
3.2. Plazma peći u procesnoj i ekstraktivnoj metalurgiji.....	31
4. Metalotermijske reakcije	37
4.1. Osnovni principi metalotermijskih reakcija	38
4.2. Primena metalotermijskih reakcija.....	42
II EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA	48
5. Ciljevi, materijali i metode.....	48
5.1. Ciljevi istraživanja.....	48
5.2. Korišćeni materijali	49
5.3. Metode.....	51
6. Opis izvođenja eksperimenata.....	53
6.1. Postupak i proizvod nastao obradom otpadne aluminijumske folije.....	53
6.2. Pirolitička ispitivanja i topljenje aluminijumskih folija	55
6.3. Laboratorijska metalotermijska ispitivanja	57
6.4. Uvećana laboratorijska ispitivanja	59
6.5. Algoritam za izradu modela materijalnog i energetskog bilansa	62
7. Analiza rezultata i diskusija	64
7.1. Karakterizacija ulaznih sirovina.....	64
7.1.1. Aluminijum-prah.....	64
7.1.2. Prašina elektrolučne peći.....	75

7.1.3.	Jarosit PbAg	77
7.1.4.	Ostali i pomoćni materijali	79
7.2.	Termodinamička analiza	83
7.2.1.	Karbotermijske reakcije redukcije.....	83
7.2.2.	Aluminotermijske reakcije redukcije	89
7.2.3.	Matematički model za materijalni i energetski bilans	95
7.2.4.	Gubici toplote elektrolučne peći.....	96
7.3.	Analiza energetskih efekata i materijalnog bilansa	106
7.3.1.	Karbotermijske reakcije redukcije.....	106
7.3.2.	Aluminotermijske reakcije redukcije	117
7.4.	Eksergijska analiza.....	127
7.4.1.	Karbotermijske reakcije redukcije.....	130
7.4.2.	Aluminotermijske reakcije redukcije	132
7.4.3.	Aluminotermijske sa karbotermijskim reakcijama redukcije	133
7.5.	Studija slučajeva i primene dobijenog modela.....	134
7.5.1.	Metalotermijske reakcije primenjene na jarosit PbAg	134
7.5.2.	Primena modela na ostale metalurške međuproizvode i otpade.....	137
	Zaključak.....	138
	Literatura	140
	Biografski podaci o kandidatu.....	166

I TEORIJSKI DEO I LITERATURNI PREGLED

1. Uvod

Predmet naučnog istraživanja u okviru predložene teme je proučavanje složenih termodinamičkih uslova za odvijanje fizičko-hemijskih reakcija metalotermijske redukcije proučavanih oksidnih sistema, karakterističnih za predložene polazne materijale. Rezultati ovih proučavanja predstavljaju osnovu za izradu univerzalnog matematičkog modela koji opisuje funkcionalnu zavisnost parametara metalotermijskih procesa redukcije proučavanih oksidnih sistema, karakterističnih za predložene polazne materijale. Na taj način se dobijaju optimalni uslovi metalotermijske redukcije metalurških otpada i međuproizvoda u smislu uspostavljanja sinegije materijalnih i energetskih tokova.

U teorijskom delu dat je literaturni pregled metalurških međuproizvoda i otpada: mehanizmi nastajanja, količine koje se generišu u svetu i poznati postupci njihove prerade. Posebno su razmatrani prašina elektrolučne peći, cinko oksidni talog tipa jarosit, kovarina i sekundarni izvori magnezijuma i aluminijuma, koji će biti korišćeni u eksperimentalnom delu.

Pod metalurškim međuproizvodima i otpadom podrazumevaju se metalonosne sirovine koje se obrazuju tokom odvijanja primarnih metalurških procesa dobijanja metala. Konkretno, u okviru disertacije istraživanjima će biti obuhvaćeni: kovarina, prašina elektrolučnih peći („Electric-arc Furnace Dust“ – EAFD) i cink-oksidni talozi, koji se javljaju u hidrometalurgiji cinka.

Kovarina, kao železonosna sirovina i oksidni prekursor metalotermijske reakcije, nastaje oksidacijom površine čeličnih poluproizvoda tokom zagrevanja, neposredno pre toplog valjanja (10 kg/t čelika). Na godišnjem nivou u Srbiji generiše se približno 1000 tona kovarine. Uobičajno je da se kovarina nakon pripreme (peletizacija, sinterovanje, uklanjanje ulja i sl.) vraća u proces proizvodnje čelika. Oko 90% kovarine se reciklira

na mestu gde se i generiše, a ostatak se koristi za dobijanje ferolegura, u cementarama i petrohemijskoj industriji.

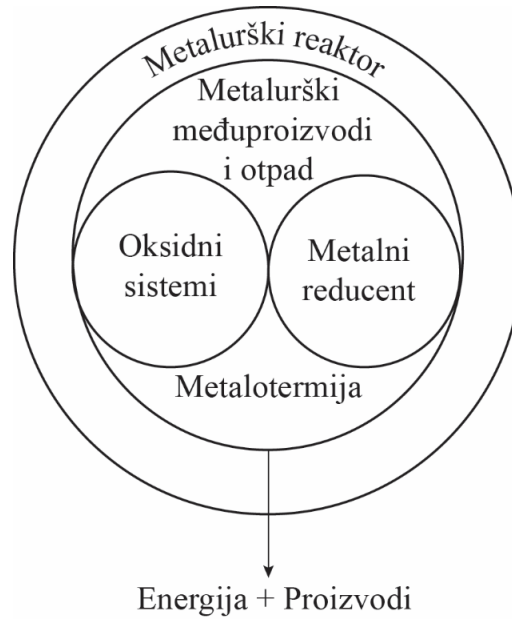
EAFD je međuproizvod industrije za proizvodnju gvožđa i čelika, koji se generiše u količini od 15-20 kg/t proizvedenog čelika i smatra se opasnim otpadom, po Direktivi Evropske Unije „Directive 91/689/EC“, zbog relativno visokog sadržaja cinka, olova, kadmijuma i hroma. Prema tome, ova vrsta otpada mora se deponovati i tretirati zakonski propisanim načinom. EAFD obično sadrži od 18-35% cinka, 15-3% železa, 3-8% olova, tako da predstavlja i važan izvor ovih metala. Postoje različite metode za tretman EAFD u svetu, među kojima su najznačajniji pirometalurški (*eng.* Waeltz postupak), hidrometalurški, kao i različiti postupci solidifikacije.

Cink oksidni talog Jarosit PbAg predstavlja mešavinu cink jarosita i olovo-srebro taloga i nastaje kao međuproizvod u tehnološkom postupku prerade sulfidnog koncentrata cinka hidrometalurškim postupkom u postrojenju Zorka obojena metalurgija. Tehnologija jarosit taloženja primenjuje se preko četiri decenije, pa shodno tome, postoji određena količina jarosit PbAg taloga, koji sadrži mnoge metale, među kojima cink, olovo, kadmijum, bakar, sa značajnim sadržajem retkih metala.

Nakon pregleda metalurških međuproizvoda i otpada, dat je pregled plazma reaktora u procesnoj i ekstraktivnoj metalurgiji u kojima se tretiraju ove vrste otpada. Na kraju je dat pregled metalotermijskih reakcija redukcije.

Postupkom metalotermijske redukcije se metalima sa visokim afinitetom prema kiseoniku, pre svih aluminijumom i magnezijumom, redukuju oksidi metala ili nemetala do njihovog elementarnog oblika. Reducenti su aluminijum i magnezijum iz primarnih i sekundarnih izvora, pripremljeni na način koji znatno uvećava njihovu reakcionu površinu. Aluminijum je uzet iz ambalažne industrije kao procesni otpad pri proizvodnji ambalaže u obliku folija različite debljine. Magnezijum je uzet iz procesa livenja i pretapanja sekundarnog magnezijuma i predstavlja procesni otpad u obliku opiljaka.

Modelovanjem mešavine otpada koje čine oksidni sistemi i metalni reducenti postiže se sinergija materijala koja kao rezultat daje korisne proizvode i smanjuje se utrošak energije u metalurškim reaktorima, što se može ilustrovati slikom 1.1.



Slika 1.1. Sinergija metalurških međuproizvoda i otpada

2. Metalurški međuproizvodi i otpadi

Intenzivnim razvojem tehnologije, naročito u oblasti informacionih tehnologija, kao i povećanjem svetske populacije, potreba za metalnim materijalima drastično se povećala poslednjih decenija. Ukupna svetska proizvodnja osnovnih metala: železa, aluminijuma, bakra i cinka u poslednje dve decenije povećala se oko dva puta (Tabela 2.1) [1, 2].

Tabela 2.1. Ukupna svetska proizvodnja osnovnih metala, izražena u milionima metričkih tona [1, 2]

Metal	Godina proizvodnje			
	1990	2000	2014	2015*
Sirovi čelik	983	1080	1650	1640
Aluminijum**	19,3	24,3	50,5	58,3
Bakar**	8,9	13,3	18,5	18,7
Cink**	7,3	8,0	13,3	13,4

*procenjene vrednosti, **iz primarne proizvodnje

Za dobijanje ovih metala koriste se primarne i sekundarne sirovine. Od ukupne svetske proizvodnje čelika oko 70% potiče od železnih ruda. Ostalih 30% od ukupne svetske proizvodnje čelika potiče od otpadnog čelika koji se najčešće pretapa u elektrolučnim pećima [3, 4]. Železne rude se u visokim pećima prevode do sirovog gvožđa, a zatim u konvertorima ili elektrolučnim pećima u sirovi čelik [4]. U zavisnosti od tehnologije, za dobijanje čelika koristi se od 20 do 100% železa iz sekundarnih sirovina [3].

Osnovni čvrsti međuproizvodi pri proizvodnji čelika i obojenih metala su šljake (oko 90%), prašine i muljevi. U proseku se dobija od 200 do 400 kg međuproizvoda po toni proizvedenog čelika [4]. Tehnologija proizvodnje čelika danas je veoma razvijena, tako da od ukupne količine unetih materijala 96% odlazi u proizvode i međuproizvode [5]. Ako se šljake, prašine i muljevi ne prevode u međuproizvode oni postaju otpad i odalažu se na deponijama. Kako ne bi došlo do narušavanja životne sredine, ovaj otpad često je potrebno tretirati radi pasivacije teških metala koji mogu da se luže na

atmosferskim uslovima. Kompleksni sastav i svojstva čvrstog otpada koji nastaje tokom primarne proizvodnje i reciklaže metala otežavaju njihovu ponovnu upotrebu ili pretvaranje u međuproizvode.

Postoje četiri osnovna principa koja se tiču upravljanja čvrstim otpadom a to su, po prioritetima: smanjenje otpada koji nastaje, njegova reciklaža, pretvaranje u međuproizvode i tretman pre odlaganja na deponiju [6]. Smanjenje otpada koji nastaje u toku proizvodnje se može postići povećanjem kvaliteta ulaznih sirovina, povećanjem efikasnosti postojećih i razvojem novih tehnologija. Reciklaža otpada podrazumeva iskorišćenje ili povratak metala iz otpada, korišćenje otpada za tretman drugog otpada ili korišćenje sagorivog otpada kao izvora energije. Pretvaranje otpada u međuproizvode podrazumeva njihovu pripremu za upotrebu u drugim industrijama, na primer šljake u građevinskog industriji. Konačno, ukoliko otpad ne može da se valorizuje na ekonomski prihvatljiv način on se tretira tako da se smanji štetan uticaj na životnu sredinu [6]. Čvrsti otpad, sa tipičnim hemijskim sastavom koji nastaje pri proizvodnji osnovnih metala dat je u tabeli 2.2 [7].

Tabela 2.2. Čvrsti otpad koji nastaje tokom primarne proizvodnje čelika, aluminijuma, bakra i cinka sa tipičnim sastavima [7]

Metal	Tipičan hemijski sastav, %
Sirovi čelik (visoka peć – konvertor)	
- Šljaka iz visoke peći	35 SiO ₂ ; 40 CaO; 11 Al ₂ O ₃ ; 8 MgO; 1,2 S; 0,4 Fe; (CaO/SiO ₂ = 1-1,5)
- Šljaka iz konvertora	12-18 SiO ₂ ; 45-50 CaO, 1-4 Al ₂ O ₃ ; 1-4 MgO; 14-19 Fe; (CaO/SiO ₂ = 2,8-4,4)
- Prašina iz konvertora	50-80 Fe (metalni i oksidni); 1-3 Mn; 1-3 SiO ₂ ; 2-8 CaO+MgO; 1-4 Zn
Aluminijum (Bajerov i Hal-Herolt procesi)	
- Crveni mulj	30-60 Fe ₂ O ₃ ; 3-50 SiO ₂ ; 10-20 Al ₂ O ₃ ; 2-10 Na ₂ O; 2-8 CaO; <10 TiO ₂
- Potrošene obloge	20-60 C; 10-15 F; 3-15 Al; 3-15 Na; 1-2 Ca; 1-2 Si
Bakar (Topljenje sulfidnih koncentrata – rafinacija)	
- Flotaciona jalovina	0,03-2 Cu; 0,1-74 Fe; 0,3-11 S; 1-1,5 Al ₂ O ₃ ; 0,5-4,5 MgO; 0,3-8,5 CaO
- Kamenac	0,1-0,4 Cu; 3-7 Fe; 1-40 S; 28-35 SiO ₂ ; 11 Al ₂ O ₃ ; 1-2 MgO; 3-5 CaO
- Šljaka	0,3-0,7 Cu, Fe (oksidi) 37-44; 28-33 SiO ₂
- Topionička prašina	0,5-27 Cu; 4-29 Fe; 7-12 S; 1-13 As; 0,3-45 Pb; 0,6-1,6 Mo; 1,5-12 Zn; <0,4 Sb; <2 Bi; <0,8 Cd
Cink (prženje sulfidnog koncentrata – luženje – rafinacija)	
- Ostatak luženja, muljevi	Jarosit (R ₂ Fe ₆ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₄ , gde je R: K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Ag ⁺ , ili Pb ²⁺ - R ₂) sa 29 Fe; 3,5 Pb; ili Getit (FeO·OH), 34 Fe; 13 Zn; 2,2 Pb

U pirometalurškim postupcima prerade primarnih i sekundarnih metaličnih sirovina formiranje šljaka je neminovno. One sadrže različite metale i nemetale rastvorene u oksidnom sistemu koji obično čine CaO, SiO₂, FeO i/ili Al₂O₃, MgO [6, 7]. U većini slučajeva ove šljake imaju stabilna fizička i hemijska svojstva, pa su kao takve pogodne za upotrebu u građevinskoj industriji. Šljake, ili troske - kako se nazivaju kod crne metalurgije, pri dobijanju čelika čine od 0,6 do 0,7 t/t proizvedenog metala u visokim pećima; od 0,3 do 0,5 t/t proizvedenog metala kod konvertora i elektrolučnih peći; pri dobijanju bakra i olova u kupolnim pećima, šljake čine od 2 do 4 t/t proizvedenog metala [6]. Veći deo troske iz crne metalurgije (95% iz visokih peći i 70% iz konvertora – elektrolučnih peći) se iskorišćava i uglavnom je našao primenu u građevinskoj industriji i kod izrade asfalta. Poslednjih godina modifikacijom troski značajno se proširila oblast njihove primene, kao što je slučaj dodatka cementima radi poboljšanja njihovih svojstava [8]. Šljake obojenih metala sadrže i male količine različitih teških metala, kao što su olovo, hrom, bakar, cink i drugi. Ukoliko nisu zarobljene u stabilnoj železo-alumo-silikatnoj osnovi u šljaci, one se smatraju opasnim otpadom, jer se ovi teški metali mogu lužiti na atmosferskim uslovima. Ako je koncentracija korisnih metala u šljaci povećana, ona se tretira u cilju njihove valorizacije. U suprotnom, šljaka se koristi u građevinskoj industriji.

Pored šljaka, u pirometalurškim procesima stvaraju se prašine, koje se sakupljaju u vrećastim filterima ili elektro kolektorima. Količine prašina koje nastaju, kao i njihova fizička i hemijska svojstva zavise od primenjene tehnologije i od sastava ulaznih sirovina. Mogu da sadrže velike količine metala (bakra, nikla, olova, cinka) tako da je njihova reciklaža često ekonomski opravdan proces. Ukoliko se ne reciklira, prašina se mora tretirati radi bezbednog odlaganja na deponijama. Najznačajnija je prašina iz elektrolučnih peći (electric arc furnace dust - skraćeno EAF dust ili EAFD u literaturi) u crnoj metalurgiji; korišćena je kao ulazna sirovina u eksperimentalnom radu. Kod procesa u obojenoj metalurgiji značajna je prašina koja se dobija u postupku topljenja koncentrata bakra. Ona sadrži bakar, bizmut, zlato, arsen, cink, kadmijum, indijum i dr. Sastav EAFD je kompleksan i njegova prerada je često ekonomski neopravdana. Međutim, usled sadržaja teških metala i nemetala koji su štetni po životnu sredinu, obavezan je tretman ovog otpada pre odlaganja na deponiju [6].

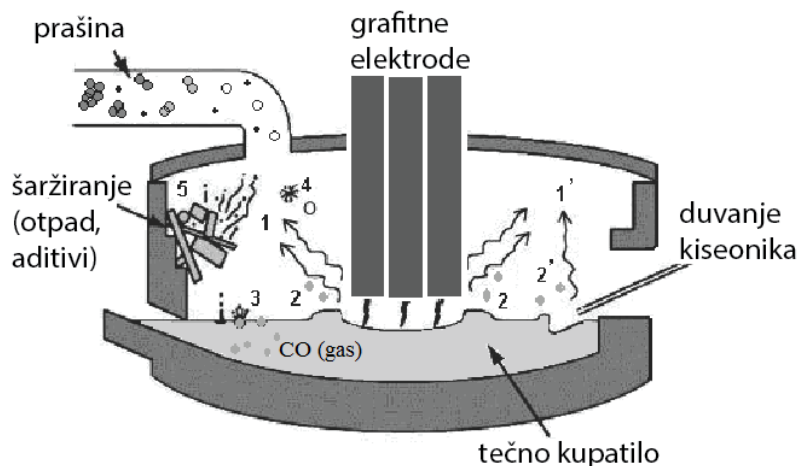
Treća značajnija grupa otpada koja nastaje u procesnoj metalurgiji su muljevi. Mogu nastati u pirometalurškim i hidrometalurških procesima. U pirometalurškim postupcima nastaju kao ostaci ispiranja otpadnih gasova i kod otpadnih voda, a u hidrometalurškim kao ostaci ekstrakcionih procesa. Kao i kod prašine, muljevi sadrže veoma kompleksna jedinjenja i veliki broj metala koji potiču iz primarnih sirovina. Značajan su izvor retkih i plemenitih metala, među kojima su platina, paladijum, zlato i srebro. U ovom slučaju njihova prerada i izvadak vrednih metala predstavlja značajan ekonomski faktor celokupnog procesa. Međutim, kada je sadržaj korisnih metala nizak, oni predstavljaju ekološki problem, i moraju se tretirati pre odlaganja na deponiju radi pasivacije štetnih elemenata. U crnoj metalurgiji najznačajniji su muljevi koji nastaju kod postrojena za proizvodnju koksa, koji sadrže amonijak i organska jedinjenja, kao i muljevi koji nastaju kod galvanizacije i valjanja čelika a sadrže teške metale, organska jedinjenja i ulja [6]. Sadrže velike količine vode, tako da se cede pre daljeg tretmana. Nakon ceđenja talozi se recikliraju ili tretiraju radi pasivacije, a voda se vraća u proces. Kod procesa proizvodnje aluminijuma nastaje oko 2,5 tone crvenog mulja po toni proizvedenog aluminijuma [6]. Pored velikih količina železnih oksida, crveni mulj sadrži i vredne metale kao što su titan, vanadijum, hrom, magnezijum, cirkonijum i olovo, male količine retkih zemalja, što ga čini važnim izvorom sekundarnih sirovina. Kod primarne proizvodnje cinka, koja podrazumeva procese prženja cink-sulfidnih koncentrata, luženja, prečišćavanja i elektro rafinacije, nastaje oko 0,4 tone ostatka po toni proizvedenog cinka [6]. Najveći problem kod proizvodnje cinka je uklanjanje železa kod procesa prečišćavanja, pri čemu se koriste različiti tipovi materijala za prečišćavanje. U zavisnosti od tipa materijala koji se koristi, nastaju tri osnovna tipa muljeva: jarosit, getit ili hematit (Tabela 2.2). Jarositni tip taloga biće opširnije opisan kasnije u ovom poglavlju i biće predmet razmatranja u eksperimentalnom delu disertacije. Muljevi, razmatrani u eksperimentalnom delu, sadrže veliki broj elemenata među kojima su: srebro, zlato, bakar, kadmijum, olovo, galijum, indijum i drugi. Zbog velikog broja elemenata koji imaju ekonomsku i stratešku vrednost za razvijene zemlje, u poslednjim decenijama intenzivno se radi na razvoju novih tehnologija u cilju njihove valorizacije.

2.1. Prašina elektrolučnih peći

Prilikom proizvodnje čelika u elektrolučnim pećima generiše se oko 15-20 kg prašine po toni proizvedenog čelika [9, 10]. Procenjeno je da se u svetu generiše oko 4 miliona tona EAFD godišnje, a u Evropi oko milion tona, sa porastom od 4-6% godišnje [11-13]. Ova prašina se skuplja u vrećastim filterima. Formiranje prašine u elektrolučnim pećima objašnjava se teorijama koje uključuju više mehanizama tokom odvijanja procesa [12, 14]:

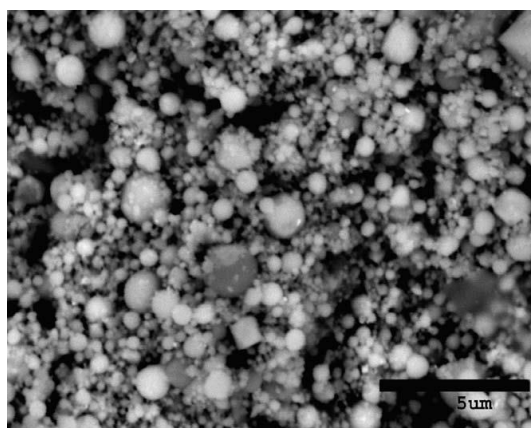
- isparavanje, naročito u zoni visokih temperatura (električni luk, duvnice) (slika 2.1 – 1),
- mehaničko izbacivanje metalnih kapljica ili kapljica šljake usled uduvavanja kiseonika (slika 2.1 – 2),
- izbacivanje malih metalnih kapljica i kapljica šljake usled rasprskavanja balona ugljen-monoksida u rastopu (slika 2.1 – 3) [15],
- pucanje metalnih kapljica pri kontaktu sa oksidacionim gasovima (slika 2.1 – 4),
- direktna emisija čvrstih čestica prilikom šaržiranja peći praškastim materijalima (slika 2.1 – 5).

Prema autorima iz literature [12, 14], osnovni mehanizam za emisiju prašine u elektrolučnim pećima je izbacivanje tečnih metalnih kapljica i kapljica šljake, nakon rasprskavanja balončića ugljen-monoksida. Međutim, ako se uzme u obzir visok sadržaj cinka u prašini, isparavanje i direktna emisija čestica tokom šaržiranja su mehanizmi koji imaju velikog udela tokom formiranja prašine. Cink koji isparava, zajedno sa drugim česticama i gasovima formira jedinjenja kao što su ZnO i $ZnFe_2O_4$.



Slika 2.1. Formiranje prašine u elektrolučnoj peći [12]

Sastav polaznih sirovina, među kojima su i sekundarne sirovine železa, direktno utiče na konačan sastav prašine, koja obično sadrži cink, olovo, kadmijum, hloride, fluoride, a u nekim slučajevima nikl i hrom [16-18]. Zbog visokog sadržaja teških metala EAFD se klasifikuje kao opasan otpad, tako da ne može da se odlaže na deponiju bez prethodnog tretmana. Tipični hemijski sastavi prašine, nastale kod proizvodnje ugljeničnih, nisko-legiranih i visoko-legiranih čelika prikazani su u tabeli 2.3 [19, 20]. Hemijski sastav EAFD zavisi od kvaliteta čeličnog otpada koji se šaržira, tipa čelika koji se proizvodi, tehnologije i operativnih uslova procesa dobijanja čelika. Čestice EAFD su uglavnom sferičnog oblika, prečnika oko 1 μm koje formiraju aglomerate od 100 do 200 μm a kod nekih tipova EAFD i 70% ispod 15 μm (slika 2.2) [20, 21]. Čestice jako bele boje obično su bogate Fe i O, sive boje Zn i O, a tamno sive čestice su bogate elementima Si, Ca, Mg i dr. (slika 2.2) [21].



Slika 2.2. SEM fotografija čestica EAD prašine [21]

Tabela 2.3. Hemijski sastav EAFD nastale kod proizvodnje različitih tipova čelika [19]

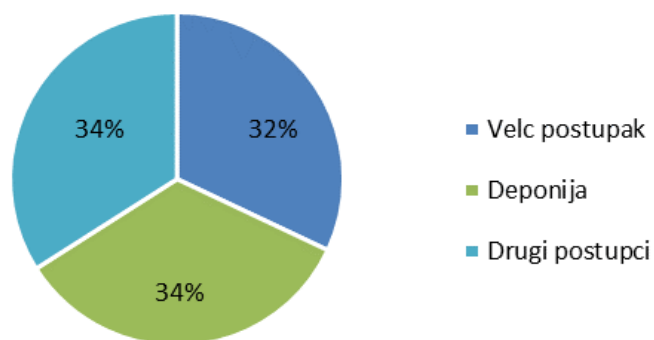
Komponenta	Prašina, nastala kod proizvodnje čelika: (mas. %)		
	Ugljeničnih/nisko-legiranih	Legiranih	Nerđajućih
Fe	10-45	17-37	20-65
SiO ₂	0,6-5,1	1,7-5	3-9
CaO	3-17	2-16	8-20
Al ₂ O ₃	0,3-3	1-4	0,4-2
MgO	0,5-6	1,2-3	1-5
P ₂ O ₅	0,1-0,37	0,01-0,1	0,03-0,1
MnO	1,1-6	1,5-6,9	2,2-6,3
Cr ₂ O ₅	0,13-2	0,12-6	9-20
Na ₂ O	0,3-3	N	0,6-2
K ₂ O	0,5-2,3	N	0,7-3
Zn	21-43	2-15	2-25
Pb	0,4-10	0,05-3,6	0,2-4,5
Cd	0,02-0,18	0,01-0,04	0,01-0,08
Cu	0,08-0,5	0,01-0,8	0,015-0,5
Ni	0,01-0,8	0,01-0,5	1-8
V	0,01-0,09	0,01-0,2	0,05-0,12
W	N	0,5-1,5	N
Co	0,001-0,01	0,01-0,2	0,02-0,04
As	0,001-0,02	0,001-0,01	0,01
Hg	0,0001-0,005	0,05-0,7	0,0002-0,015
Cl	0,8-5	0,7-1,7	0,8-1
F	0,02-0,9	0,01-0,65	0,3-2,4
S	0,1-3	0,25-1,42	0,2-0,5
C	0,4-3,3	0,5-3,1	0,05-1,3
Vlaga	6-16	N	N

N-Podaci nisu dostupni

Prašina iz elektrolučnih peći se može prerađivati pirometalurškim i hidrometalurškim postupcima. Ovi postupci imaju ograničenja u tehnološkom smislu. Kod hidrometalurških postupaka osnovni problem je otežano luženje faze franklinit ($ZnFe_2O_4$), zbog čega se dobijaju niske vrednosti iskorišćenja cinka i železa [16-18, 22]. Najzastupljeniji postupci za preradu EAFD su pirometalurški, kao što su Velc (*eng.* Waelz) postupak, prerada u rotacionim i šahtnim pećima, dok ostali postupci zauzimaju manje udela (slika 2.3) [19, 22]. Komercijalno dostupni postupci za tretman EAFD su prikazani u tabeli 2.4 [22].

Velc postupak se izvodi u rotacionim pećima, pri čemu se EAFD redukuje ugljenikom, pri čemu se valorizuju Zn, Pb bez formiranja tečne šljake. Tečna šljaka se ne formira zbog relativno niskih temperatura u peći koje ne prelaze 1200 °C. Ostatak

(čvrsta šljaka) iz Velc procesa je bogat železom, a sadrži i teške metale kao što su Cr, Ni i dr., zbog čega se smatra opasnim otadom. Od ukupne šarže koja ulazi u Velc proces, oko 60-70% odlazi na čvrsti ostatak. Ovaj ostatak se može tretirati radi iskorišćenja železa, hroma i nikla, međutim to se pokazalo kao ekonomski neopravdan proces [23].



Slika 2.3. Tretman EAFD [19]

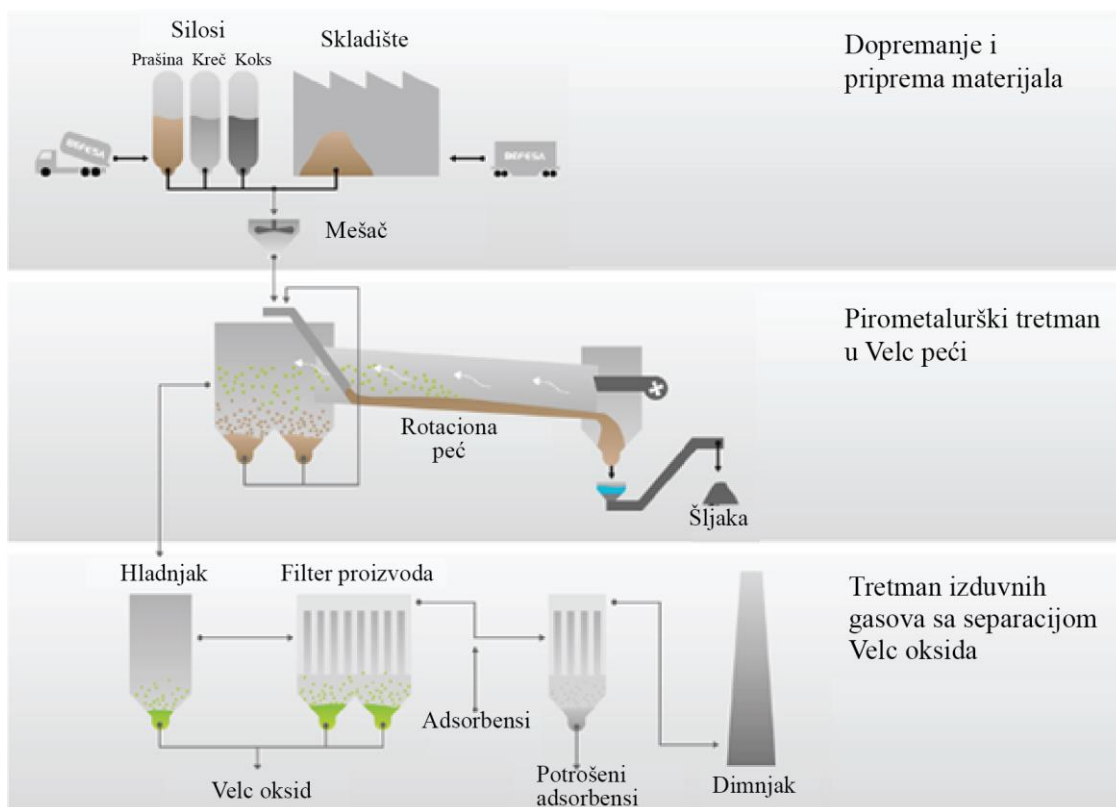
Tabela 2.4. Komercijalni postupci tretmana EAFD [22]

Proces	Tip	Proizvodi na bazi Zn	Proizvodi na bazi Fe	Ostali proizvodi
Velc (prva etapa)	Piro	ZnO	Fe ^o /Fe _x O _y	-
Velc (druga etapa)	Piro	ZnO	-	PbCl ₂ /CdCl ₂
Rotaciona peć	Piro	ZnO	Fe ^o /Fe _x O _y	-
Šahtne peći	Piro	ZnO	Fe ^o /Fe _x O _y	-
Plazma peći	Piro	ZnO	Fe ^o /Fe _x O _y	-
Elektro termalni	Piro	Zn ^o	Šljaka/ostatak	-
Eziinex (sa elektrolizom)	Hidro	Zn ^o	Šljaka/ostatak	-
Luženje NH ₄ Cl	Hidro	ZnO	Šljaka/ostatak	-
Luženje u H ₂ SO ₄ (sa elektrolizom)	Hidro	Zn ^o	Šljaka/ostatak	-
Luženje u NaOH (sa elektrolizom)	Hidro	Zn ^o	Šljaka/ostatak	-
Luženje u (NH ₄) ₂ CO ₃ (sa kalcinacijom)	Hidro	ZnO	Šljaka/ostatak	-

Velc postupak se smatra najboljom dostupnom tehnologijom za tretman EAFD (eng. „Best available technique“ – BAT), a njegove prednosti u odnosu na druge postupke su [22]:

- dobro ispitana, optimizovana, pouzdana i robustna tehnologija
- jednostavna instalacija i proces
- niska potrošnja energije i dobra ekonomija
- nizak sadržaj koksa u odnosu na EAFD (2:10).

Postrojenje za Velc proces se sastoji od opreme koja omogućava kontinuirani rad. Radni deo je cilindrična rotaciona peć, dužine od 30 do 90 m sa prečnikom od 2,4 do 5 m [24]. Šarža, koja se sastoji od EAFD, koksa i dodataka, se peletizuje i kontinuirano ubacuje u rotacionu peć (slika 2.4) [25]. Peć je blago iskošena a materijal se kreće od vrha prema dnu 4 do 6 h u struji gasova koji idu u suprotnom smeru [25].



Slika 2.4. Šema Velc postrojenja [26]

Zbog niske tačke isparavanja ($907\text{ }^{\circ}\text{C}$) cink odlazi sa gasovima van peći i oksidiše se u komorama odmah na izlazu iz peći, pri čemu se oslobađa energija koja se koristi za zagrevanje ulaznog materijala [23]. Sirovi ZnO se sakuplja u vrećastim filterima u delu postrojenja za tretman gasova, a šljaka se sakuplja na dnu peći (slika 2.4). Osnovni nedostatak Velc procesa je dobijanje proizvoda niskog kvaliteta. Sirovi ZnO je kontaminiran sa više nečistoća (Pb, Cl, F, Cd) koji isparavaju zajedno sa Zn. Dalji tretman sirovog ZnO može se vršiti ispiranjem, luženjem i slovent ekstrakcijom, u cilju dobijanja proizvoda boljeg kvaliteta.

Ostali pirometalurški postupci tretmana EAFD se takođe baziraju na karbotermalnoj redukciji, a razlikuju se u izboru i dizajnu peći, kao i tehnikama izvođenja procesa. Ovi postupci su razvijeni da bi se uklonio jedini nedostatak Velc postupka, a to je iskorišćenje železa i teških metala. Jedan od poznatijih pirometalurških postupaka je korišćenje vešestruke šahtne peći, kod koje se dobijaju sirovo gvožđe i sirovi ZnO (Primus proces – Paul Wurth) [23, 27]. Primus proces je kombinacija redukcije-topljenja i ispiranja-luženja, gde se kod prvog dela proizvodi sirovo gvožđe, inertna šljaka i metalni oksidi a u drugom delu se proizvodi katodni cink i drugi međuproizvodi [27]. Višestruka šahtna peć se koristi zbog više koraka u delu procesa koji uključuju: sušenje, predredukciju, redukciju, uklanjanje cinka, topljenje, karburaciju metala, formiranje šljake i odspumporavanje metala [27]. Rotacione peći imaju sličan princip rada kao i Velc postupak, sa tim što se pored sirovog ZnO dobija i proizvod koji je bogat železom i može se prodavati kao direktno redukovano gvožđe (DRI) [23]. Temperature kod ovih peći su za 100-200 °C veće nego kod Velc postupka; koriste se pelete za šaržiranje i vremena zadržavanja su od 13 do 20 min [23]. Razvijeni su i postupci sa više koraka topljenja, pri čemu se u prvom koraku oslobađaju halidi i fluoridi u oksidacionoj atmosferi, a u drugom koraku se dobija sirovo gvožđe i ZnO [28]. Nedostatak ovih postupaka je korozija ozida i nedovoljno iskorišćenje ukupne toplote [23]. Elektrolučne peći za tretman EAFD koriste se u Japanu, pri čemu se dobija legura železa i ZnO [23].

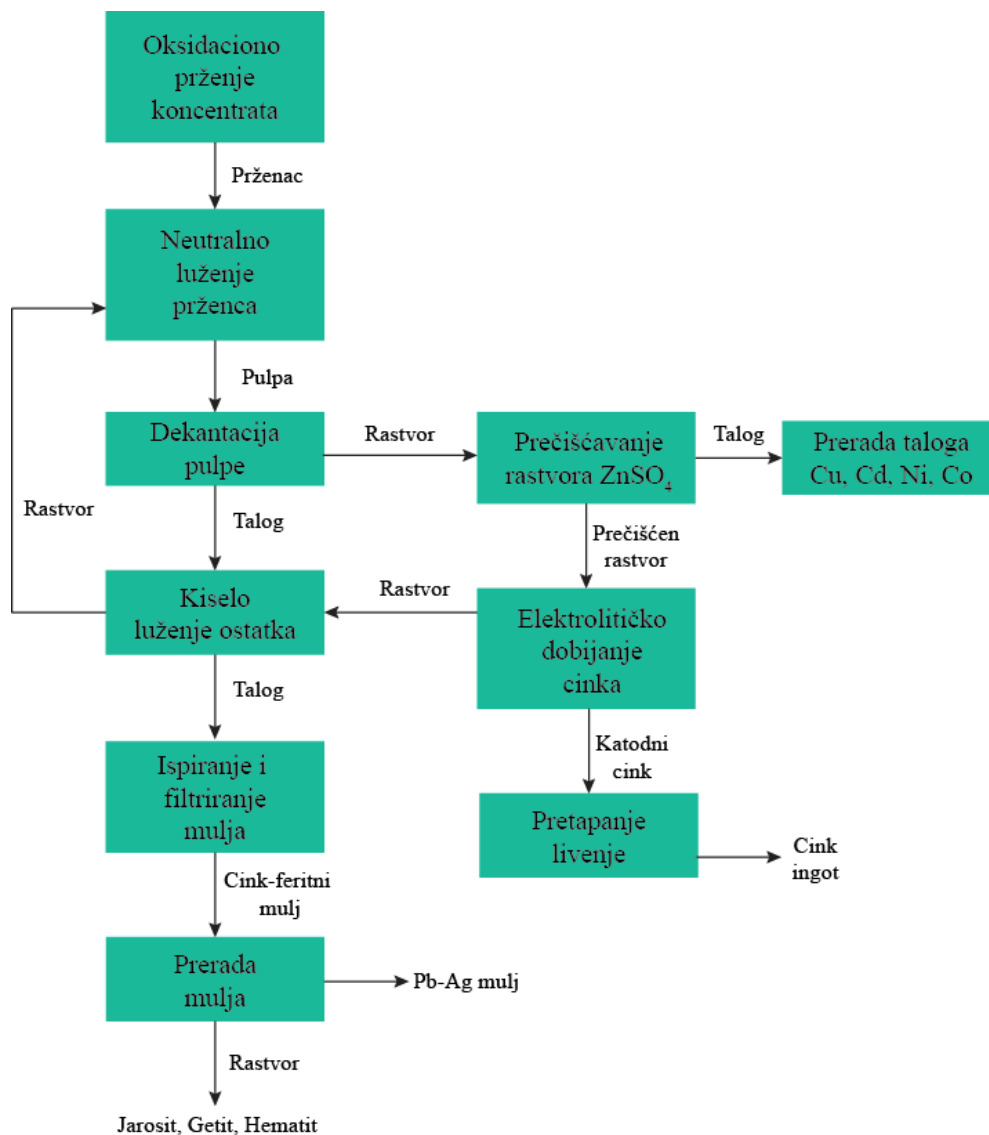
Hidrometalurškim postupcima EAFD se luži baznim ili kiselim rastvorima, pri čemu je maksimalan izvadak Zn oko 80 % [29]. Ukoliko je faza franklinit zastupljena u većoj meri u EAFD, izvadak cinka biće manji zbog otežanog luženja ove faze. Nakon luženja i ispiranja, dobija se metalni cink solvent ekstrakcijom ili elektrolizom [29]. Sumporna kiselina i kiseli rastvori su se pokazali kao efikasniji za luženje cinka u odnosu na bazne rastvore [28-31]. I pored otežanog luženja franklinita [16-18, 22, 29], *Langova i dr.*, su pri luženju 3M H₂SO₄ na 80 °C i brzini mešanja 1/s dobilo skoro 100% iskorišćenje cinka i oko 90 % iskorišćenje železa [32]. Takođe, *Montenegro i dr.*, su pokazali da se višestepenim luženjem u supornoj kselini na ambijentalnoj temperaturi može dobiti ekstrakcija Zn i Cd od 99 i 90%, respektivno [33]. Razlaganje cink-ferita uspešno se izvodi kod jarosit postupka u industriji hidrometalurške prerade cinka. Kombinacijom pirometalurških i hidrometalurških postupaka moguće je razložiti fazu

franklinit na cink-oksidi i kalcijum-ferit (dodavanjem kalcijum-oksida na povišenim temperaturama), a zatim se luženjem postići visok izvadak cinka u odnosu na početnu sirovinu [34-36].

Pored pirometalurških i hidrometalurških postupaka, razvijeni su postupci za imobilizaciju (stabilizaciju) otpada radi pasivacije toksičnih elementa (teških metala) u EAFD [13, 37, 38]. Pasivaciju teških metala moguće je postići korišćenjem EAFD kao dodatka u industriji cementa-betona, asfalta, stakla-keramike poboljšavajući svojstva krajnjih proizvoda [37, 38]. Pored korišćenja EAFD kao dodatka, moguća je vitrifikacija u Si-O mreži gde su teški metali zarobljeni, a ZnO izdvojen isparavanjem [13]. Mešanjem sa pepelom iz peći za spaljivanje komunalnog otpada moguće je postići vitrifikaciju EAFD i pasivaciju toksičnih elemenata, a proizvod se može koristiti u građevinskoj industriji ili industriji vatrostalnih materijala [39]. Posmatrano sa ekonomskog stanovišta, postupke pasivacije EAFD najbolje je koristiti u kombinaciji sa Velc postupkom, gde se valorizuje Zn.

2.2. Cink oksidni talog tipa jarosit

Većina ruda cinka sadrže železo, tako da je u proizvodnji cinka neizbežno stvaranje velikih količina otpada sa železom, kao što je slučaj sa jarositom, getitom i hematitom. U industriji dobijanja cinka dominira hidrometalurški postupak sa udelom od oko 85% ukupne svetske proizvodnje [40]. Ovaj postupak podrazumeva oksidaciono prženje sulfidnog koncentrata cinka, neutralno luženje prženca, dekantaciju, kiselo luženje čvrstog ostatka dekantacije, prečišćavanje rastvora dekantacije i elektrolitičko dobijanje cinka (slika 2.5) [40, 41].



Slika 2.5. Šema hidrometalurškog dobijanja cinka

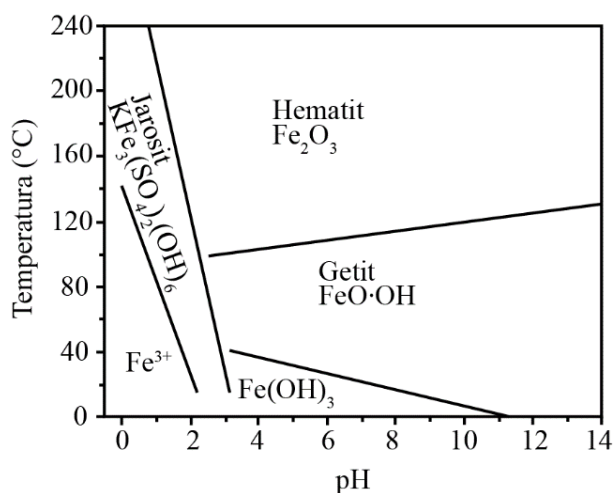
Nakon neutralnog i kiselog luženja ostaje cink-feritni mulj, koji se dalje tretira koncentrovanom H_2SO_4 na povišenim temperaturama, pri čemu nastaju teško rastvorna jedinjenja jarosit, getit i hematit (zavisno od postupka) [41]. Kod jarositnog postupka luženje cink-feritnog mulja se odvija pod uslovima temperature od 90 do 95 °C, 150 do 200 g/dm³ H_2SO_4 i vremena od 4 do 6 časova, pri čemu se odvaja Pb-Ag mulj i rastvor koji se prečišćava od železa [41]. Rastvoru iz luženja cink-feritnog mulja se dodaje prženac i amonijum-hidroksid, pri čemu se taloži železo u obliku teško rastvornog jedinjenja tipa jarosit $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (amonijum jon može da zameni i neki drugi jon, u zavisnosti od postupka) [42]. Ukupna reakcija formiranja jarosit taloga može se predstaviti jednačinom [42, 43]:



gde X može biti H_3O^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Li^+ ili $\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$.

Pored uklanjanja železa sa jarosit talogom odstranjuju se i druge nečistoće (Zn, Cu, Ni, Cr, Co, As, Cd, Pb, Sb, Ge i dr.) koje mogu biti mobilne u ambijentalnim uslovima, zbog čega se jarosit klasifikuje kao opasan otpad [41, 43-45]. Na tonu proizvedenog cinka, deponuje se od 0,3 do 0,8 tona jarosit taloga u zavisnosti od sastava polaznog koncentrata cinka [46]. U Evropi se svake godine generiše oko 750000 t jarosita, zbog čega je u Evropskoj Uniji pokrenuta inicijativa za njegov tretman ili bezbedno odlaganje u cilju zaštite životne sredine. Na teritoriji Srbije postoje velike količine jarosit taloga koje su deponovane godinama. Najznačajnija jalovišta su u regionu fabrike Zorka-Šabac i Trepča-Kosovska Mitrovica, gde se procenjuje da je akumulisano oko 40 miliona tona otpada na jalovištu [47].

Stabilnost jarosit taloga zavisi od temperature i pH rastvora (slika 2.6), a može da se razloži termalno ili hidrotermalno u baznim ili kiselim sredinama [48].



Slika 2.6. Stabilnost jarosit taloga [48]

Jarosit talog se odvaja u obliku mulja čiji je pH od kiselog do nešto ispod neutralnog; sadrži Fe (20-40%), S (6-12%), Zn (2-14%), Ca (5%), Al (0.5-4%), Si (3-6%), Pb (2-7%), odgovarajuću količinu kiseonika i ostalo su primese čiji sastav zavisi od polaznih sirovina i tehnologije proizvodnje cinka i [6, 42, 44- 47, 49]. Pored jarosit faze, prisutne su i faze franklinit (ZnFe_2O_4), kvarc (SiO_2), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [44].

Količina vlage u mulju je preko 40%, a srednja gustina preko 3 g/cm³ [42]. Čestice jarosita su veličine 10 do 100 μm [45].

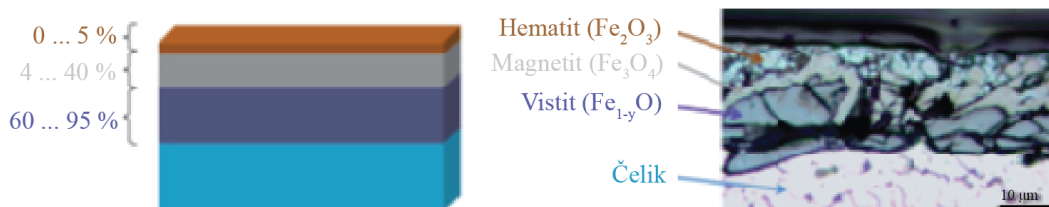
Da bi se dobio jarosit talog sa što manjim udelom štetnih metala unapređuje se tehnologija jarosit postupka [50]. Zbog tehno-ekonomskih razloga jarosit talog se uglavnom odlaže na deponije. Međutim, zbog opasnosti po životnu sredinu, poslednjih godina, traži se najbolje rešenje za tretman ove vrste otpada. Jedno od najboljih rešenja je pasivacija jarosit taloga u građevinskim – konstrukcionim materijalima, kao što su cementi i betoni, blokovi, staklasto-keramički materijali i sl. [42, 51-53]. Pokazalo se da su ovi proizvodi bezbedni za životnu sredinu i da se ne luže u ambijentalnim uslovima [51, 53]. *Jarofix* postupak podrazumeva mešanje jarosit taloga, Portland cementa, kreča i vode u cilju stabilizacije jarosita i njegovu potencijalnu upotrebu za amelioraciju zemljišta [43, 54]. Takođe, jarosit talog je moguće stabilizovati sulfidacionim postupkom koji podrazumeva dodavanje rastvora NaOH i Na₂S [43].

Postupak tretmana jarosit taloga termalnim putem moguće je u šahtnim, rotacionim ili Velc pećima. Ekonomija ovih postupaka nije zadovoljavajuća zbog relativno malog sadržaja cinka u jarositu [43]. Ipak, zbog većeg sadržaja železa, moguće je izvesti pirometalurški postupak mešanjem jarosit taloga i EAFD u cilju iskorišćenja i Zn i Fe, kao što će biti kasnije razmatrano u eksperimentalnom delu ove disertacije.

Hidrometalurški postupak za iskorišćenje vrednih metala (Zn, Pb, Cu, Cd, Ag) iz jarosita, kao i pasivaciju ostatka predložio je *Ju i dr.* [49]. Pošto je cink u jarosit talogu u obliku cink-ferita, neophodno je prethodno termalno razložiti ova jedinjenja na 650 °C za 1h [49]. Nakon toga jarosit talog se luži prvo rastvorom NH₄Cl na 105 °C i filtrira uz iskorišćenje vrednih metala do 95%, a potom rastvorom NaOH na 160 °C gde se uklanja As i Si [49]. Ostatak iz ovog procesa sadrži oko 55 mas.% Fe, i kao takav može se koristiti kao koncentrat železa [49]. Korišćenjem tiouree kao sredstva za razlaganje jarosit taloga moguće je iskoristiti korisne elemente, kao što su srebro (do 90%), cink i olovo [48].

2.3. Kovarina

Kovarina je međuproizvod koji nastaje u industriji proizvodnje i prerade čelika. Sadrži od 65 do 75% železa, tako da se ova sirovina na tržištu smatra vrednim izvorom železa [55]. Kod toplog valjanja čelika nastaje 3 do 7 % kovarine od ukupne količine čelika [56, 57]. U svetu se kovarina generiše u količinama od oko 13,5 miliona tona godišnje [58]. Nastaje u procesu predgrevanja, toplog valjanja ili oblikovanja čelika na površini ploča (ili limova), usled oksidacije železa na vazduhu pri povišenim temperaturama. Prisutne faze u kovarini su vistit (FeO), magnetit (Fe_3O_4) i hematit (Fe_2O_3), čiji udeo zavisi od uslova procesa (režimi zagrevanja i hlađenja, prisustvo kiseonika, sastava čelika i dr.). Ispod $570\text{ }^\circ\text{C}$ vistit nije stabilan, pa su prisutni samo magnetit i hematit, dok je na povišenim temperaturama vistit prisutan u unutrašnjim oksidnim slojevima (slika 2.7) [59, 60]. Ako je režim hlađenja čeličnih limova spor kovarina će sadržati manje vistita, jer će se transformisati u magnetit. Nasuprot tome, ukoliko je režim hlađenja relativno brz, vistit neće uspeti da se transformiše pa će njegov udeo u kovarini biti veći [60].



Slika 2.7. Struktura kovarine nastala tokom toplog valjanja iznad $600\text{ }^\circ\text{C}$ [59]

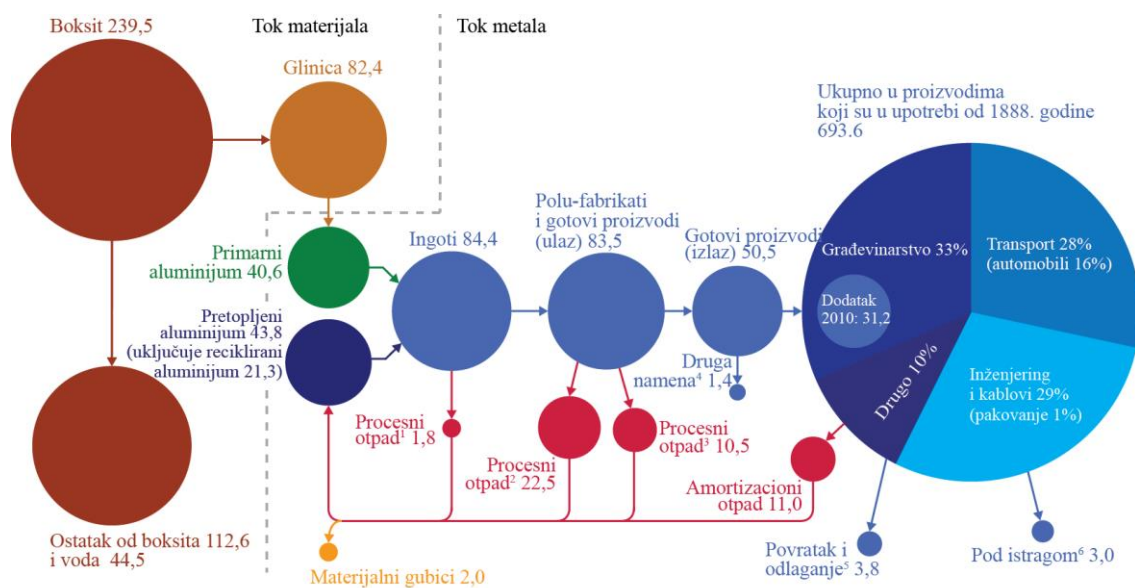
Kovarina može da sadrži i značajne količine legirajućih elemenata, kao što su Ni i Cr, ako se generiše u postrojenjima za preradu legiranih čelika. Pored železnih oksida i legirajućih elemenata, kovarina može da sadrži i ulja, tako da se mora tretirati pre dalje reciklaže ili upotrebe. Kovarina sa krupnim česticama (od 0,5 do 5 mm) obično sadrži malu količinu ulja (manje od 1%) i može se direktno vratiti u proces reciklaže [19, 61]. Kovarina koja sadrži manje čestice može absorbovati veću količinu ulja (preko 3%) i mora se prethodno tretirati hemijski ili termički [57, 61]. Nakon ispiranja sa reagensima za odmašćivanje odvaja se ulje, voda, suspenzija i talog koji ima manje od 0,2% ulja [61]. Odmašćivanje je moguće postupkom trostepene flotacije ili termičkog tretiranja

iznad 800 °C (radi potpunog sagorevanja ugljovodonika), pri čemu se dobija kovarina sa manje od 0,1% ulja [19, 61].

Od ukupno generisane kovarine, oko 90% se direktno reciklira unutar čeličane direktnom redukcijom koksom, pri čemu se pripremaju predredukovani peleti ili briketi spremni za pretapanje u elektrolučnim pećima [19, 58, 61, 62]. Koristi se i za dobijanje čeličnih prahova, redukcijom gasovima (CO/H₂) na temperaturama iznad 1000 °C [62]. Kod procesa sinterovanja može se koristiti kao dodatak, pri čemu se značajno poboljšavaju parametri procesa [56]. Može se koristiti i u industriji za proizvodnju pigmenata, sa tim što se prethodno hidro i termički tretira radi dobijanja magnetita, hematita, maghemita ili getita koji se često koriste za dobijanje crnih, crvenih, braon i žutih boja, respektivno [57].

2.4. Sekundarni izvori aluminijuma i magnezijuma

Aluminijum i njegove legure imaju veliku primenu u mnogim oblastima, kao što su saobraćaj, građevinarstvo, elektrotehnika i ambalažna industrija [63]. Ovako široku primenu aluminijum i njegove legure imaju zahvaljujući dobrim mehaničkim, električnim i termičkim svojstvima i relativno maloj gustini, koja se kreće od 2600 do 2800 kg/m³ [63]. Energija potrebna za reciklažu aluminijuma i emisija procesnih gasova tokom reciklaže oko 20 puta su manje nego u primarnoj proizvodnji aluminijuma. Udeo sekundarnog aluminijuma u ukupnoj proizvodnji i raspodela tokova aluminijuma dati su na slici 2.8 [64].



Vrednosti su izražene u metričkim tonama.
 1 - Nečistoće koje se uklanjaju kod livenja aluminijuma; 2 - Otpad nastao pri valjanju i presovanju; 3 - Otpad nastao kod pravljenja fabrikata iz polufabrikata; 4 - Na primer za deoksidaciju (aluminijum oksidiše); 5 - Spaljen sa ili bez povratka energije/materijala ili odloženo na deponijama; 6 - Ponovno korišćenje, reciklaža ili odlaganje - istraživanje je u toku.

Slika 2.8. Globalni tok aluminijuma u 2010. godini [64]

Sekundarni aluminijum može nastati u proizvodnji i preradi aluminijuma (procesni otpad) i nakon upotrebe gotovih proizvoda (amortizacioni otpad). Izvadak aluminijuma u procesnom otpadu može biti 100% ako je u metalnom obliku ili 15 do 20% ako je u obliku šljake ili prašine [43, 65].

Šljake se tretiraju pretapanjem, drobljenjem ili mlevenjem sa oslobađanjem metalnog aluminijuma ili niskotemperaturnim hemijskim postupcima [64]. Mehaničkim razbijanjem i prosejavanjem moguće je odvojiti sitne frakcije razbijenih krtih oksida od elastičnog aluminijuma. Pored toga, magnetnom separacijom odvajaju se železne frakcije, ukoliko ih ima. Kod pretapanja šljaka dodaju se topitelji, obično soli NaCl i KCl i male količine kriolita, čija je funkcija da odvoje oksidni film od kapljica metala aluminijuma, da zarobe oksidni film i da zaštite metal od dalje oksidacije [64]. Prednost korišćenja hlorida kao topitelja je relativno niska cena i niska tačka topljenja koja je nešto ispod tačke topljenja aluminijuma (660 °C) [65]. Iskorišćenje aluminijuma iz šljake može dostići 80% [65]. Primenom hidrometalurških postupaka za reciklažu šljake aluminijuma dobija se glinica visoke čistoće [65].

Strugotine, nastale obradom aluminijuma, sadrže ulja, vlagu, železo, obojene metale i razne duge nečistoće (drvo, hartija, plastika) [66]. Važno je ukloniti nečistoće

iz strugotina aluminijuma odmah nakon njegovog nastanka, zbog moguće absorpcije vodonika u leguri [66]. Postrojenje za pripremu strugotine sastoji se od pet funkcionalnih celina: doziranje vlažne strugotine, rotaciono sušenje, gorionik za sagorevanje, sakupljanje prašine i magnetna separacija [66]. Cilj ovakvog postupka je dobijanje visoko-kvalitetne pripremljene strugotine (ispod 0,5% nečistoća) spremne za metalurško pretapanje [66]. Ova vrsta otpada ima nasipnu gustinu oko $0,25 \text{ kg/dm}^3$, pa se često presuje pre procesa pretapanja [67]. Kod metalurškog pretapanja strugotine i opiljaka mora se voditi računa o zaštiti od oksidacije, s obzirom na relativno veliku specifičnu površinu otpada i velikom afinitetu aluminijuma prema kiseoniku. Nakon procesa pretapanja obavezno je izvršiti rafinaciju radi uklanjanja nečistoća. Rafinacija se obično vrši uduvavanjem inertnih gasova u rastop (azot i argon) [66]. Iskorišćenje aluminijuma iz strugotina je relativno malo, mada se literaturi sreću iskorišćenja i do 90% [67].

Amortizacioni otpad aluminijuma često sadrži primese drugih legirajućih metala (Cu, Mg, Mn, Si, Zn) i nečistoća, tako da se ovaj otpad sortira po tipu legure i prethodno priprema radi uklanjanja nečistoća [64]. Postupak reciklaže amortizacionog otpada uključuje tri glavne faze: pripremu, topljenje i rafinaciju [68]. Postupak pripreme uključuje šrederovanje otpada i uklanjanje premaza. Šrederovanje se vrši u cilju odvajanja uključaka i nečistoća, kao i radi poboljšanja učinka kod procesa uklanjanja premaza. Postupak uklanjanja premaza (organska, neorganska jedinjenja, nečistoće) sa otpada obično se radi na povišenim temperaturama i uključuje oko 20% od ukupne energije potrebne za reciklažu amortizacionog otpada aluminijuma [68]. Ovaj deo pripreme otpada izuzetno je važan za ukupno iskorišćenje aluminijuma, kao i za ekološke probleme koji bi nastali direktnim pretapanjem otpada. Za pretapanje amortizacionog otpada obično se koriste rotacione, koritaste, kanalne indukcione peći ili peći posebno projektovane za ovu vrstu otpada [64]. Bitni parametri kod pretapanja otpada sa velikom specifičnom površinom su temperatura i vreme pretapanja, koji treba da budu što manji da bi se dobilo veće iskorišćenje aluminijuma. Kod rotacionih peći koriste se topitelji (npr. mešavina 66% NaCl, 20% KCl, 5% CaF₂); a zagrevanje je obično plamenom, sa procesnom temperaturom od oko 720 do 800°C [68]. Koritaste peći sa pred-pećnicom su posebno pogodne za pretapanje amortizacionog otpada sa velikom specifičnom površinom. Prva količina otpada se šaržira unutar peći gde se

istopi, a nakon formiranja tečnog kupatila počinje šaržiranje u pred-pećnicu. Pomoću specijalnih pumpi može se vršiti prepumpavanje tečnog metala predpećice u osnovno kupatilo i obrnuto, tako da se materijal u pred-pećnici topi dejstvom vrućeg metala [68]. Kao i kod strugotina, nakon pretapanja amortizacionog otpada neophodno je izvršiti postupak rafinacije radi uklanjanja zaostalih nešistoća iz rastopa.

Od svih vrsta amortizacionog otpada aluminijuma, folija ima najveću specifičnu površinu, tako da se metalurškim pretapanjem dobijaju mala iskorišćenja usled intezivne oksidacije [69, 70]. Dodatnu teškoću u recikliranju ove vrste otpada predstavljaju premazi, jer se njihovim direktnim sagorevanjem dobija velika količina štetnih produkata [66, 69, 70]. Uklanjanje premaza vrši se žarenjem ili pirolizom, nakon čega se folija presuje i pretapa [71, 72]. U zavisnosti od debljine folije moguće je iskoristiti od 60 do 90% aluminijuma (poglavlje 7). Postoji i više patenata u kojima se opisuje korišćenje otpadne aluminijumske folije kao izvor za pripremanje aluminijumskog praha [73, 74], što je i jedan od predmeta izučavanja ove disertacije.

Alternativna upotreba aluminijumskog otpada, naročito sa velikom specifičnom površinom, je proizvodnja vodonika i električne energije, dejstvom vode na otpad [63]. Osnovni problem kod ovog postupka je pojava pasivacionog filma na površini čestica metalnog aluminijuma, zbog čega se dobijaju mala iskorišćenja [63].

Magnezijum ima malu specifičnu gustinu od 1740 kg/m^3 i slabe mehaničke osobine. Međutim, legiranjem sa Al, Zn, Zr i dr. dolazi do znatnog poboljšanja mehaničkih osobina, tako da su magnezijumove legure pogodne za primenu kao konstrukcioni materijali, u avio industriji, saobraćaju i vojnoj tehnici [75]. Najveća proizvodnja primarnog magnezijuma je u Kini sa preko 800 000 tona godišnje i 95% udela u svetskoj proizvodnji [76, 77]. Najzastupljeniji postupak za dobijanje primarnog magnezijuma je energetski intezivna silikotermijska redukcija, ili Pidgeon proces, sa oko 85% udela u ukupnoj svetskoj proizvodnji [76, 78].

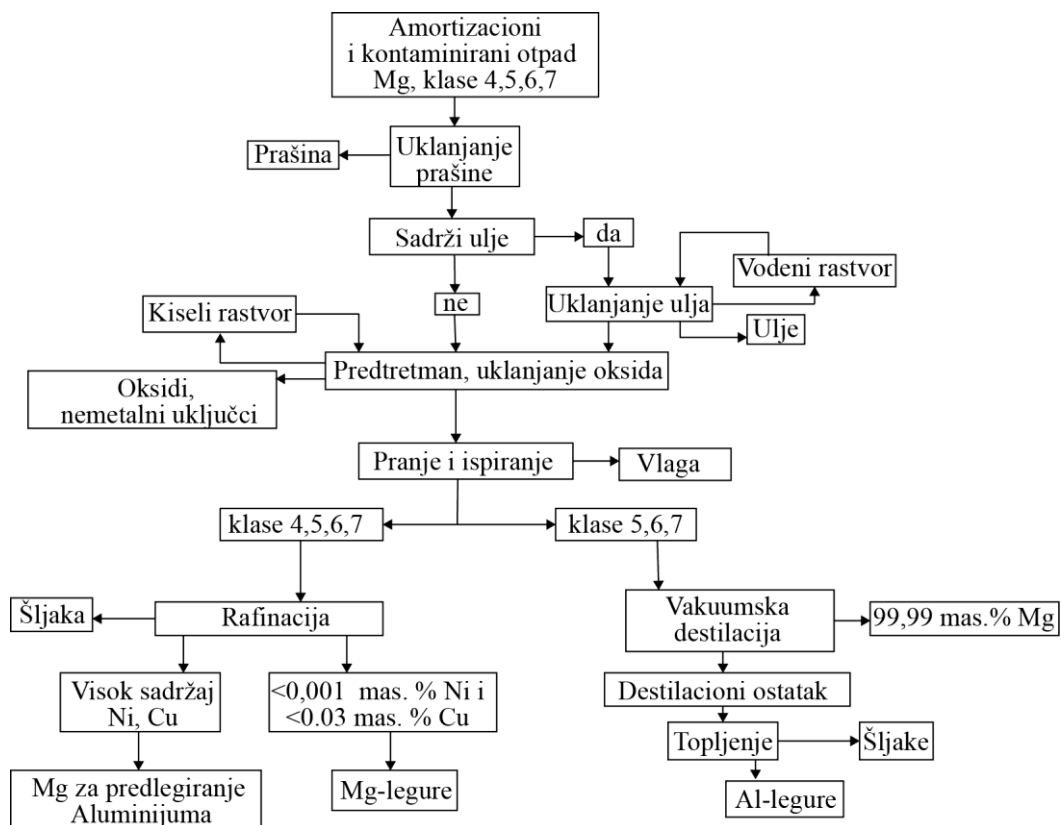
Otpad metalnog magnezijuma i njegovih legura klasifikuje se u 6 tipova otpada (tabela 2.5) [79]. Tip 1 je visoko-kvalitetan čist otpad; generalno to je otpad nastao u procesu livenja, a čine ga ulivni sistemi, hranitelji i razni škart i nisu kontaminirani uljima [79]. Ovaj tip otpada čini 40 do 60% od ukupne mase odlivaka i lako se reciklira

na mestu nastanka. Druge vrste otpada potrebno je prethodno tretirati radi uklanjanja nečistoća. Često se koriste i za desulfuraciju čelika. Trenutno se reciklira samo trećina ukupno nastalog otpada metalnog magnezijuma i njegovih legura [79]. Otpad sa razvijenom specifičnom površinom, kao što su strugotine, reaguje egzotermnom reakcijom sa vlagom uz izdvajanje vodonika. Takav otpad predstavlja opasnost za nastajanje požara ili eksplozija, zbog čega se deponuje na suvim mestima pod uslovima koji sprečavaju dodir otpada sa vlagom [79].

Tabela 2.5. Klasifikacija otpada metalnog magnezijuma i njegovih legura [79]

TIP 1	Otpad visokog stepena čistoće (npr. livački otpad), bez nečistoća
TIP 1B	Čist otpad sa visoko razvijenom površinom (npr. livenje tankih delova)
TIP 2	Čist otpad sa Al/Fe uključcima. Bez kontaminacije bakrom ili mesingom
TIP 3	Čist, suv i nekontaminiran otpad, otpad mašinske obrade: opiljci i strugotine
TIP 4	Šljaka ili prašina, ne sadrži topitelje
TIP 5	Otpad sa prevlakama (lakovi i farbe) sa ili bez Al/Fe, a bez Cu
TIP 6	Otpad mašinske obrade, strugotine. Ulje i/ili vlaga.
TIP 7	Otpad sa nečistoćama, npr. amortizacioni otpad (može sadržati Al, Si, Cu, Fe, Ni, nemetalne uključke i dr.)
TIP 8	Šljake koje sadrže ostatke od peći, nečistoće, topitelje

Otpad magnezijuma tipa 1-3 pretapa se u metalurškim pećima sa dodacima topitelja, obično MgF_2 i CaF_2 [80]. Ostale tipove otpada moguće je reciklirati vakumskom destilacijom, s obzirom na nisku vrednost tačke sublimacije magnezijuma [79]. Na slici 2.9 je prikazana predložena šema za tretman amortizacionog i kontaminiranog otpada magnezijuma (79). Kod amortizacionog otpada, glavne nečistoće su Ni, Cu, Fe i Si čiji su udeli u legurama magnezijuma ograničeni (<0,002% Ni i <0,03% Cu) [79].



Slika 2.9. Recikliranje kontaminiranog i amortizacionog otpada magnezijuma [79]

Pored pomenutih postupaka, magnezijum je moguće dobiti elektrorafinacijom iz otpada legura magnezijuma i aluminijuma [81].

3. Plazma reaktori za tretman metalurških otpada

Za tretman metalurškog otpada i opasnog otpada iz industrije i privrede, termalna plazma ima jedinstvene prednosti u odnosu na ostale postupke:

- visoke gustine energije i temperature impliciraju kratka vremena reakcije, tako da velike količine otpada mogu da se obrađuju u reaktoru malog kapaciteta, a osim toga brzo se postižu uslovi stacionarnog stanja u reaktoru što omogućava brže startovanje i gašenje reaktora;
- koristi se za različite vrste otpada ili njihove mešavine (čvrsto, tečno, gasovito);
- veliki temperaturni gradijent omogućava metastabilna stanja i neravnotežna jedinjenja, pri čemu se ubrzava hemizam reakcija i izbegava reformiranje štetnih postojanih organskih polutanata (POPs);
- količina proizvedenih gasova je relativno niska, tako da je upravljanje procesnim gasovima mnogo lakše, a osim toga izbegava se upotreba kiseonika što je kod konvekcionalnih procesa sagorevanja neizbežno.

Osnovni nedostatak plazma procesa je što koristi električnu energiju koja je relativno skup izvor energije u odnosu na ostale. Međutim, ako se uzme u obzir činjenica da veći deo energije unete u sistem potroši na sam proces i proizvodnju nusproizvoda, ovaj postupak se može smatrati ekonomski održivim.

Plazma reaktori se mogu koristiti za topljenje otpada pri čemu se, pored tečnog metala, formira staklasta masa u čijoj su mreži zarobljene supstance štetne za životnu sredinu. Pored toga, organske štetne supstance potpuno se termički razlažu, a mogu biti prevedene u sintetički gas (singas) što predstavlja zamenu za fosilna goriva [82, 83].

Plazma tehnologije koje se koriste za tretman otpada mogu se klasifikovati u kategorije:

- piroliza ili gasifikacija organskih štetnih supstanci u reaktorima sa neprenosnim plazma gorionicima ili indukciono spregnutom plazmom [84-88];
- piroliza i ostakljivanje pri tretmanu čvrstih materijala u reaktorima sa prenosnim plazma gorionicima [86, 88-90];

- obrada industrijskog otpada, kao što je prašina iz elektrolučne peći, gde se mogu koristiti reaktori sa prenosnom i neprenosnom plazma tehnologijom [87, 88, 91].

Pored izvora termalne plazme, postrojenje za tretman plazmom obično poseduje reaktor za procesiranje otpada, sistem za šaržiranje, sistem za odlaganje čvrstog ostatka, sistem za upravljanje otpadnim gasovima i kontrolnu tablu sa sistemom za praćenje podataka o procesu. Obično, savremeni reaktori poseduju jednu šuplju grafitnu katodu koja prolazi kroz poklopac peći u koju se uduvava azot do centra peći uspostavljajući stabilnu plazmu. Anoda je postavljena na dno peći i pravi se od različitih materijala dobre provodnosti. U peći se uspostavlja kontrolisana redukciona atmosfera i radna temperatura od oko 1600 °C. Kao šarža upotrebljavaju se otpadne metalonosne prašine različitih oblika, veličine i sastava. Snaga električne energije zavisi od protoka otpada, a obično iznosi nekoliko MW [88, 91-94].

Različiti tipovi otpada tretiraju se u odgovarajućim tipovima plazma reaktora, kao što je predstavljeno u tabeli 3.1 [88, 91].

Tabela 3.1. Vrste otpada koji se tretiraju odgovarajućim plazma tehnologijama [88, 91]

Otpad	Tip plazma opreme
Mulj iz procesa toplog cinkovanja, prašina iz konvertora za čelik	RF plazma reaktor
Cink-oksida prašina iz elektrolučne peći	AC plazma luk
Talog iz elektro-platiniranja	DC prenosni i neprenosni luk
Taložna prašina iz peći za spaljivanje medicinskog otpada, pepeo iz termoelektrana	DC prenosni luk
Vlakna ojačanih plastičnih kompozita (FRPC), najlon, otpadno staklo	DC neprenosni luk
Taložna otpadna prašina iz komunalne peći za spaljivanje	DC prenosni luk
Mulj i pepeo iz tretmana otpadnih voda	DC prenosni luk
Pepeo iz kanalizacionog centra, azbest	DC neprenosni luk
Ugljenični otpad, (drveni ugalj sa NaCl)	DC + RF plazma gorionik
Otpad koji sadrži hlor	DC plazma gorionik

3.1. Plazma generatori

Termalne plazme imaju brojne prednosti, pre svega zbog visokih temperatura koje razvijaju, radijacije visokog intenziteta i visoko-energetske gustine na kontrolisanim površinama. Temperature koje se razvijaju kod termalnih plazmi mnogo su veće od temperatura koje se razvijaju sagorevanjem fosilnih goriva i mogu da dostignu do 20000 °C. Pored visokih temperatura, termalne plazme stvaraju burne i kontrolisane hemijske reakcije u reaktoru, što im daje široku oblast primene koja uključuje:

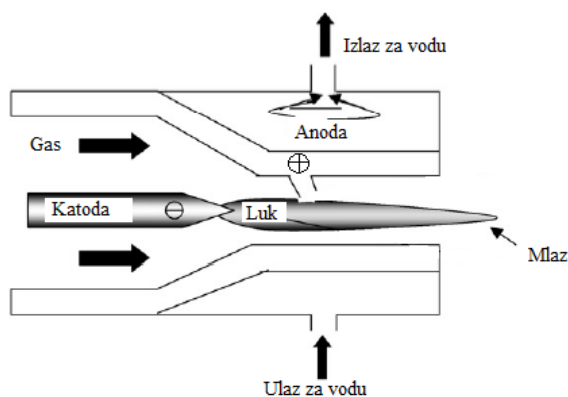
- tehnike nanošenja prevlaka,
- sintezu finih prahova do čestica nano veličina,
- metalurško topljenje i pretapanje u velikim pećima,
- ekstraktivna metalurgija standardnih i nestandardnih sirovina (npr. polimetaličnih sirovina)
- tretman opasnog otpada [95, 96].

Formiranje termalne plazme može se dobiti na više načina, među kojima su najznačajniji: električnim pražnjenjem jednosmernih struja (DC) do 1×10^5 A (prenosni i neprenosni lukovi), naizmeničnom strujom (AC) ili dinamičkim lukovima (pulsirajući lukovi), RF (radio-frekventna) i mikrotalasna pražnjenja na pritiscima bliskim atmosferskim i laserski indukovane plazme.

Prednost DC u odnosu na AC izvore plazme su bolja kontrola procesa, stabilne operacije, manja potrošnja elektroda i vatrostalija, a i u većini slučajeva i manja potrošnja energije [97].

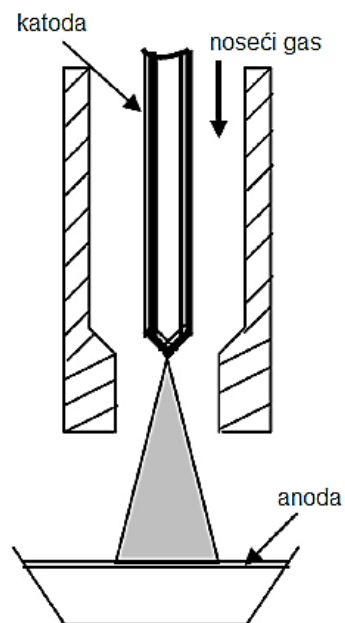
Neprenosni DC plazma gorionici se najčešće koriste u oblasti prerade materijala. Oni generišu visoko-energetski plazma luk koji u interakciji sa protočnim gasom proizvodi vruć mlaz plazme kojim se tretira materijal. Šematski prikaz neprenosnih DC plazma gorionika prikazan je na slici 3.1 [98, 99]. Mesto stvaranja luka između katode i anode je često promenljivo usled trošenja materijala na prstenastoj anodi. Iako se anoda hladi vodom, njeno trošenje je neizbežno i dovodi do kontaminacije materijala koji se tretira ovim postupkom. Takođe, neprenosni DC plazma gorionici imaju veoma nisku energetska efikasnost, tako da izlazna snaga može

biti 40 do 50% ulazne snage [89, 100]. Katoda je obično izgrađena od volframa, a anoda od bakra koji se hladi vodom. Kao gas koriste se Ar, He, N₂, H₂ ili njihova mešavina. Oksidacioni gasovi ne mogu biti upotrebljeni zbog oksidacije wolframa. Temperature plazme se kreću od 6000 do 15000 K, a gustina energije vrućeg gasa dostiže 145 MJ/m³. Ovi plazma gorionici se najčešće koriste za pravljenje ultra finih prahova (nanoprahova) ili u ekstraktivnoj metalurgiji [95, 101-103].



Slika 3.1. Šematski prikaz neprenosnog DC plazma gorionika [98]

Kod **prenosnog tipa DC plazme**, katoda i anoda međusobno su udaljene nekoliko centimetara do 1 m. Katoda je obično napravljena od grafita, mada se može upotrebiti i volfram, molibden, ili neki drugi metal hlađen vodom. Anoda se pravi od materijala sa visokom termalnom provodljivošću, kao što su bakar, srebro ili grafit, kako bi se obezbedilo povezivanje električnog luka sa katodom. Šematski prikaz prenosnog DC plazma lučnog gorionika je dat na slici 3.2 [89, 99, 100].



Slika 3.2. Šematski prikaz prenosnog DC plazma lučnog gorionika [100]

Gas se može propustiti kroz anodu ili katodu. U praksi, ukoliko se gas propušta kroz anodu obično se koristi inertni monoatomski gas, a kroz katodu je moguća upotreba mešavine monoatomskog - dvoatomskog gasa. Maksimalna gustina energije kod propuštanja gasa kroz anodu je 750 MJ/m^3 a kod propuštanja gasa kroz katodu do 2800 MJ/m^3 [82]. Katodni gorionici koriste se za sečenje metala, zavarivanje, tretman otpada, dok se anodni gorionici najčešće koriste kod topljenja metala, npr. titana gde je njegova kontaminacija nedopustiva [104].

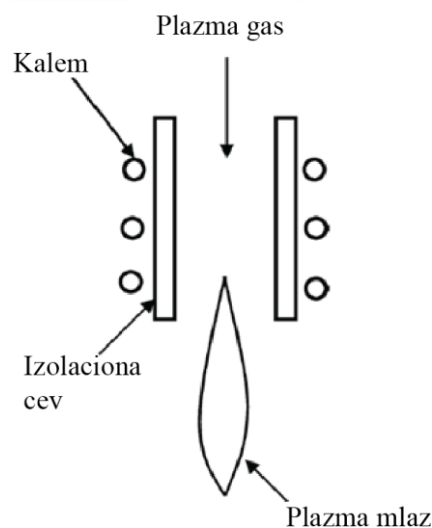
Grafitna elektroda je mnogo jednostavnija i jeftinija alternativa od vodom hlađenih gorionika, a primenjuje se kod procesa kod kojih kontaminacija grafitom ne predstavlja problem, najčešće kod tretmana otpada. Obično se prave centralne grafitne elektrode. Gas se propušta kroz katodu cevastog oblika a anoda je na dnu ispod tretiranog otpada. Temperature dostižu 10000 do 15000 K i postoji više numeričkih metoda za modelovanje plazma luka, što je važno sa operativnog aspekta procesa. Tipičan primer DC plazma lučnog postrojenja za topljenje prašine koristi elektrode prečnika 254 mm, snage 4,6 MW (13000 A na 350V), a kao gas se koristi azot [104]. Efikasnost prenosnih DC plazma gorionika je 70 do 80% od ulazne energije [89].

Prednost prenosnih plazma lučnih uređaja je mogućnost da se koriste sa uparenim gorionicima, tako da nagnuti anodni i katodni gorionici (ili grafitne elektrode) formiraju plazmu u slobodnom prostoru, što im daje prednost u topljenju neprovodnih materijala.

Primena termalnih plazmi sa prenosnim lukom uključuje mnoge industrijske procese kao što su sečenje, zavarivanje, sinteza prahova, nanošenje slojeva na metalne površine i dr. [90, 105].

Plazma generatori napajani naizmjeničnom električnom strujom mogu koristiti monofazni ili trofazni elektro-energetski izvor. Prvobitno su razvijeni monofazni plazma generatori snage 100 kW i učestalosti 50 Hz, koji su se sastojali od koaksijalnih, vodom hlađenih, bakarnih elektroda između kojih se održava plazma. Inicijalno uspostavljanje luka se postiže pomoću impulsne jedinice učestalosti 1 MHz. Ovakav tip generatora ima toplotnu efikasnost oko 60% [106]. Westinghouse (USA) su razvili plazma generator napajan naizmjeničnom električnom strujom snage 3,5 MW. Kod ovog uređaja plazma se održava između dve prstenaste bakarne elektrode između kojih je razmak oko 1 mm. Efikasnost ovog generatora je oko 80 % [106]. Plazma generatori napajani trofaznom naizmjeničnom električnom strujom, uglavnom su sastavljeni od tri grafitne (ili bakarne) elektrode uronjene u prostor reaktora. Osnovni nedostatak ovog tipa generatora plazme jeste nestabilnost usled formiranja pulsirajuće plazme, tako da je potrebna inicijacija od 120 puta u sekundi (za učestalosti od 60 Hz). Međutim, ovaj nedostatak se može ukloniti tangencijalnim unošenjem gasova i odgovarajućom geometrijom i brojem elektroda (npr. prstenasta geometrija, podesive elektrode) [107, 108, 109]. Koriste se u petrohemiji za proizvodnju acetilena i ugljovodonika, zavarivanje metala, tretman opasnog otpada i dr. [106, 109].

Plazma generatori stabilizovani električnom strujom visoke učestalosti koriste oscilaciono magnetno polje generisano spoljnim indukcionim namotajem koje je deo generatora visoke učestalosti. Osnovna prednost ovog tipa generatora je odsustvo elektroda u reakcionom prostoru, tako da je kontaminacija plazma gasa sa metalnim isparenjima od elektroda izbegnuta.



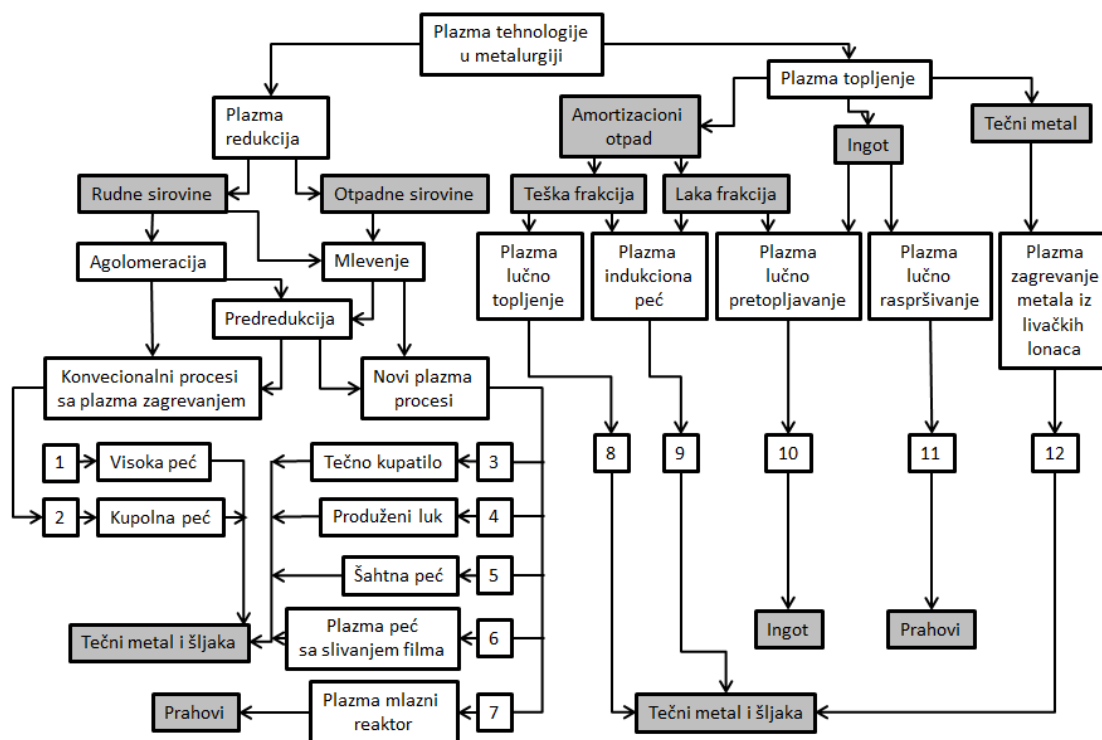
Slika 3.3. Šematski dijagram plazma gorionika stabilizovanog strujom visoke učestalosti (HF ili RF) [99]

Plazma može biti stabilizovana u cilindru od materijala koji nije električni provodnik (kvarc, bornitrid i dr.) indukcijom iz oscilirajućeg magnetnog polja na učestalostima od 2 do 10 MHz. Šematski dijagram plazma gorionika stabilizovanog strujom visoke učestalosti („high or radio frequency“ HF ili RF) dat je na slici 3.3 [99, 106, 110]. Osnovna industrijska primena indukcione plazme je u polju spektrohemijske analize, sinteze visoko-čistih pigmenta i prahova. Naročito je našla primenu kod prerade materijala i tretmana opasnog otpada. Međutim maksimalna jačina snage od 100 kW značajno ograničava primenu indukciono stabilizovane plazme [96, 99, 106, 110].

3.2. Plazma peći u procesnoj i ekstraktivnoj metalurgiji

Plazma tehnologije, prema primeni u metalurgiji, mogu se podeliti na tehnologije za plazma topljenje i plazma redukciju. Metalurške peći se projektuju na osnovu ulaznih materijala i proizvoda koji nastaju u procesu. Prema tome, plazma tehnologije u metalurgiji možemo klasifikovati na osnovu njihove primene, ulaznih sirovina i proizvoda, kao što je prikazano šemom na slici 3.4 [111].

Ovom šemom obuhvaćeni su osnovni postojeći plazma postupci u industriji kao i neka najperspektivnija pilot postrojenja [111, 112].



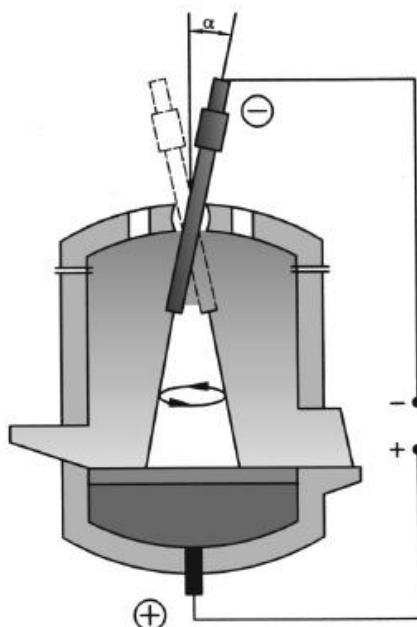
Slika 3.4. Klasifikacija plazma tehnologija u metalurgiji [111]

Plazma tehnologije razvijene u oblasti redukcionih procesa uglavnom su razvijane za preradu polimetaličnih ruda lošeg kvaliteta kao i otpadnog materijala (šljaka, mulj, otpad hemijske industrije i dr.). Reducenti koji se koriste u ovim procesima mogu biti u gasovitom stanju (metan, vodonik, ugljen-monoksid) ili u čvrstom stanju (koks, naftni koks, kameni ugalj i dr.). Osnovna svrha upotrebe plazma tehnologije u ovim procesima je smanjenje vremena topljenja ulaznih sirovina i dobar kontakt reducenta i oksidnih materijala.

Plazma tehnologije u kupolnim i visokim pećima koriste se radi smanjenja potrošnje koksa kao i radi fleksibilnije kontrole pećnih procesa zagrevanja [111]. Proces Pirogas (Plasma Injection of Reducing Overheated Gas System) omogućava uduvavanje niskokvalitetnog raspršenog uglja u peći preko plazma gorionika. Eksperimentalni podaci pokazuju da ove tehnologije smanjuju potrošnju koksa do neophodnog

minimuma za redukcionu proces kod visokih peći, što iznosi oko 385 kg/t sirovog gvožđa [113].

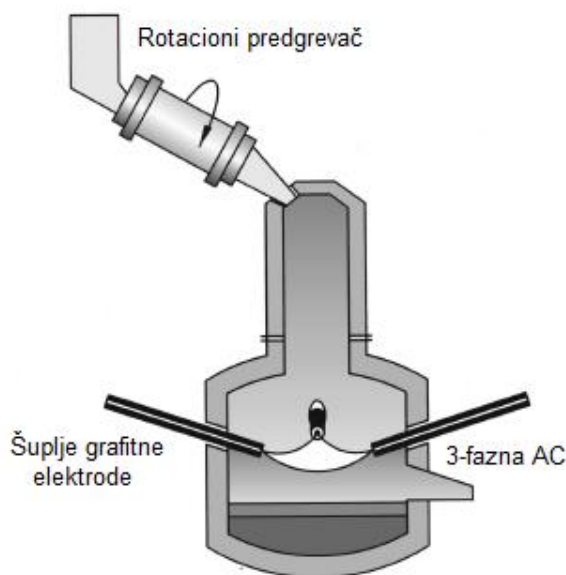
Plazma procesi sa tečnim kupatilom su dobro poznati i široko primenjeni u industriji dobijanja metala i legura. Na slici 3.5 prikazana je industrijska peć „Tetronics-foster wheeler“ (EEP – „Expanded Precessive Plasma“), sa tečnim kupatilom, u kojoj plazma gorionici rotiraju oko vertikalne ose pod uglom od 5-15° i dužinama luka od 500 do 750 mm [106, 111]. Za procesiranje osušenog praškastog mulja i šljake, u pećima snage 2 MW izračunata je specifična potrošnja energije od 1300 KWh/t praškastog materijala i potrošnja reducenta od 90 do 300 kg u zavisnosti od vrste materijala koji se obrađuje [106, 111].



Slika 3.5. Plazma peć sa nagnutom rotirajućom elektrodom [111]

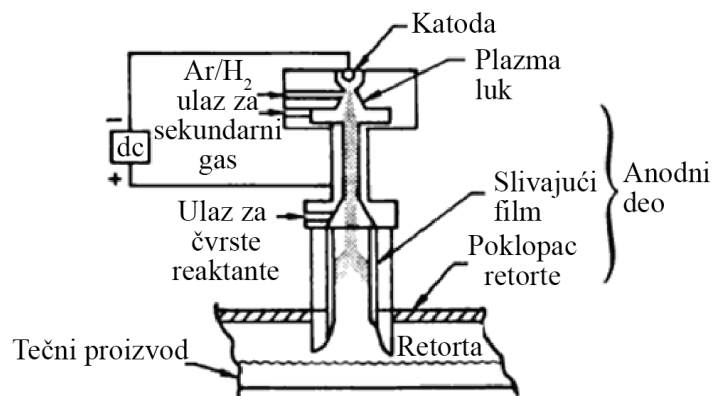
Za preradu prašina iz elektrolučnih peći koje sadže cink i olovo razvijeno je više tehnologija (npr. Tetronics, SKF, Davy, Mannesmann-Demag, Mintek Enviroplast procesi). Procesi koje je razvio Mintek veoma su fleksibilni, tako da prerađuju otpade različitog sastava na malim i velikim postrojenjima (od 2 do 15 MW ili od 10 do 70 hiljada tona prašine godišnje) [111, 114-116]. Plazma postrojenje sa produženim lukom i sistemom sa vertikalno postavljenom cevi za šaržiranje praškastog materijala (EAFR – „Extended Arc Flash Reactor“) prikazan je na slici 3.6 [117, 118].

Šahtna peć sa plazma tehnologijom koristi se za dobijanje sirovog gvožđa, za preradu prašina koje sadrže obojene metale i proizvodnju legura železa i hroma. Šahtna peć se puni koksom, dok su u radnom delu postavljena tri plazma gorionika. Gas koji se proizvodi u šahtnoj peći može se koristiti kao redukcionni gas u procesu predredukcije praškaste sirovine i/ili kao plazma gas [106, 119, 120].



Slika 3.6. EAFR za šaržiranje praškastog materijala [117, 118]

Plazma peć sa slivanjem filma funkcioniše po principu tangencionalnog uvođenja čestica u reaktor, njihovog topljenja na zidu reaktora i formiranja sporo pokretnog (slivajućeg) filma rastopljene rude sa kojom reaguje gasni reducent [106, 121-123]. „Bethlehem Steel“ je razvio FFP („Falling Film Plasma“) reaktor koji daje dobre tehničko-tehnološke i ekonomske rezultate [121, 122]. Bethlehem Steel Company je pionir u razvijanju komercionalnih reaktora sa termalnom plazmom u kojima se prerađuju dostupne rude redukcionim postupkom. Prvobitno su bile konstruisane za preradu železnih ruda a kasnije i za obradu vanadijum-oksida. Ovi reaktori koriste plazma lukove napajane električnom strujom visoke energije (2000 V, 500 A) zagrevajući šaržu koja se topi kroz vertikalnu cevastu elektrodu. Plazma luk je stabilizovan vrtložnim gasom, između volframove katode i vodom hlađene bakarne anode (slika 3.7) [122].



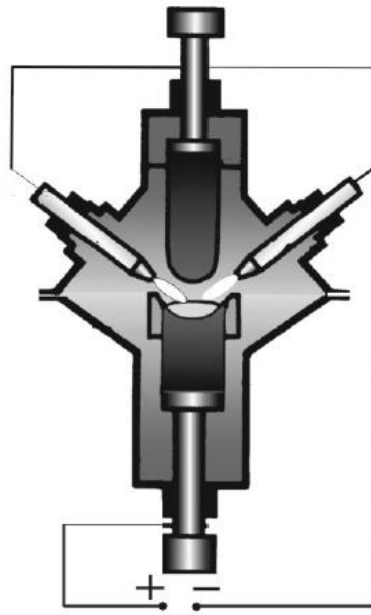
Slika 3.7. Plazma peć sa slivajućim filmom [122]

Brzina slivanja filma niz anodu kontroliše se protokom plazma gasa, brzinom unošenja i sastavom čvrstih reaktanata i snagom električne struje koja formira plazmu. Prednost ovog postupka je u tome što slivajući film štiti bakarnu anodu od erozije, formirajući tanak čvrsti sloj na vodom hlađeni zid anode.

Na osnovu postupka plazma peći sa slivajućim filmom, „PLASMALAB“ (Plasma Metallurgy Research Laboratory) je predložio novi koncept dizajna plazma peći i tehnologije za topljenje amortizacionog otpada koji je objedinjen sa indukcions stabilizovanom plazmom. Pored topljenja amortizacionog otpada razvijen je i proces proizvodnje metala i legura iz različitih rudnih i otpadnih sirovina redukcionim procesom [124, 125].

Plazma lučno topljenje u poređenju sa konvencionalnim postupcima topljenja ima prednost u poboljšanom kvalitetu proizvedenog metala, smanjenu potrošnju specifične električne energije, omogućava proizvodnju nisko-ugljeničnih legura železa i poboljšava ekologiju procesa. Osnovni nedostatak visokokapacitivnih plazma peći za proizvodnju čelika je kratak životni ciklus elektroda (katode) usled visoke gustine električne energije.

Plazma lučno pretopljavanje uspešno se primenjuje kod rafinacije metala (slika 3.8) [106]. Proces se sastoji u pretopljavanju ingota plazma lukom u vodom hlađeni bakarni kristalizator, pri čemu se efektivno izdvajaju gasovi i nemetalni uključci.



Slika 3.8. Šema peći za plazma-lučnu rafinaciju metalnog ingota [106, 111]

Plazma tehnologija primenjuje se i kod zagrevanja metala u livačkim loncima, naročito kod procesa kontinualnog livenja. Osnovna prednost plazma tehnologije je brzo zagrevanje metala i održavanje parametara topljenja konstantnim kod kontinualnog livenja, što garantuje konstantan kvalitet livenih proizvoda [106, 111].

4. Metalotermijske reakcije

Metalotermijske reakcije spadaju u grupu samo-propagirajućih visokotemperaturnih reakcija sinteze. Kod ovog tipa reakcija dovoljna je lokalna inicijacija smeše, nakon čega, usled intenzivnog izdvajanja toplote, reakcija propagira i na ostale delove smeše. Osnovni sadržaj metalotermijske smeše su redukciono sredstvo – metal i jedinjenja koja se redukuju – oksidi metala. Kao redukciono sredstvo najčešće se koristi aluminijum, a pored njega značajni su i magnezijum, kalcijum i silicijum. Redukciona sredstva se koriste u obliku prahova zbog razvijene reaktivne površine koja omogućava brže odvijanje reakcije.

Od svih metalotermijskih reakcija, aluminotermija je našla najširu primenu. Razlog za to je visok afinitet aluminijuma prema kisoniku u odnosu na druge elemente i relativno dobra stabilnost u ambijentalnim uslovima.

Metalotermijske reakcije su otkrivene krajem XIX veka, od strane Nikolaja Beketova (*rus.* Николай Николаевич Бекетов), a zatim Hansa Goldšmita (*nem.* Hans Goldschmidt). Goldšmit je u svojoj laboratoriji u Berlinu eksperimentisao sa prahom aluminijuma i oksidima metala, pri čemu je dobio metale visoke čistoće. Ubrzo je shvatio potencijal ovog postupka za komercijalnu upotrebu i objavio više patenata za dobijanje metala i legura, kao i spajanje metalnih delova [126-128]. Početkom XX veka razvija se postupak za zavarivanje železničkih pruga aluminotermijskim postupkom, koji je imao prednost zbog visokih temperatura koje se razvijaju i brzinom kojom se pruge zavaruju, smanjujući troškove održavanja železničke infrastrukture (slika 4.1) [129]. Tokom II Svetskog rata aluminotermija je imala značaj u izgradnji „termitnih granata“ a nakon toga u izradi mikrolegiranih čelika i superlegura, naročito titanskih, koje se koriste u avio industriji.

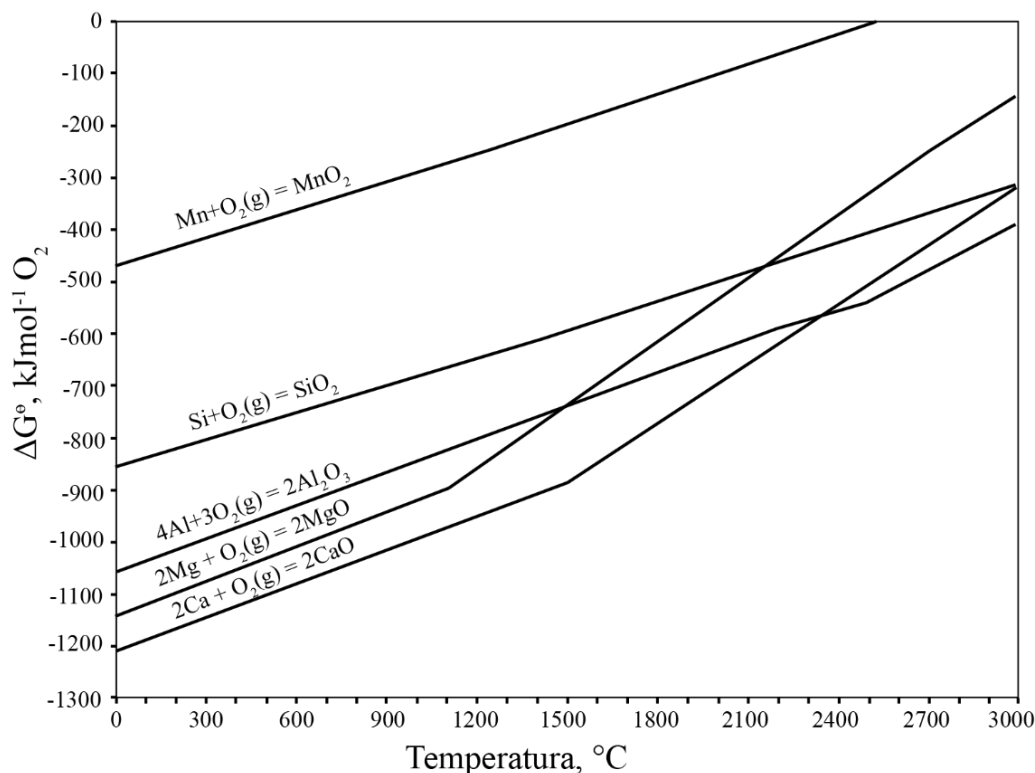


Slika 4.1. Aluminotermijsko zavarivanje železničkih pruga [129]

Zahvaljujući svojim specifičnostima, metalotermijske reakcije zauzimaju posebno mesto u industriji proizvodnje metala i legura, zavarivanja i tretmana otpada i kao takve predmet su neprestanog naučnog istraživanja.

4.1. Osnovni principi metalotermijskih reakcija

Osnovni cilj reakcija metalotermijske redukcije je iskorišćenje toplote egzotermnih reakcija u svrhu topljenja jedinjenja i metala koji učestvuju u reakcijama. Uglavnom se redukuju oksidi metala metalima koji imaju visok afinitet prema kiseoniku. Najveći afinitet prema kiseoniku ima kalcijum, a posle njega magnezijum, kao što se vidi sa slike 4.2 [130]. Na temperaturama iznad 1400 °C aluminijum ima veći afinitet prema kiseoniku od magnezijuma, a na temperaturama iznad 2300 °C od kalcijuma. Zbog svoje velike reaktivnosti pri standardnim uslovima, magnezijum i kalcijum se ređe koriste u praksi kod metalotermijskih postupaka. Osim toga, oksid aluminijuma (Al_2O_3) ima nižu tačku topljenja (2051 °C) nego oksidi kalcijuma (CaO , 2580 °C) i magnezijuma (MgO , 2800 °C), što pozitivno utiče na odvajanje metalne faze od šljake tokom odigravanja metalotermijskih reakcija [131].



Slika 4.2. Slobodne energije formiranja metalnih oksida

Dobar kontakt između reaktanata neophodan je za odvijanje spontane reakcije, što se postiže prevođenjem reaktanata u praškast oblik. Za inicijaciju reakcije koristi se neki spoljni izvor topline, nakon čega reakcija propagira na ostale delove smeše. Ove reakcije su intenzivne i odigravaju se u veoma kratkom vremenskom intervalu. Vremenski interval zavisi od više faktora, a najznačajniji je veličina čestica metalnog praha – smanjenjem veličine čestica smanjuje se i reakciono vreme.

Za termodinamičke proračune metalotermijskih reakcija značajne su temperaturne tačke:

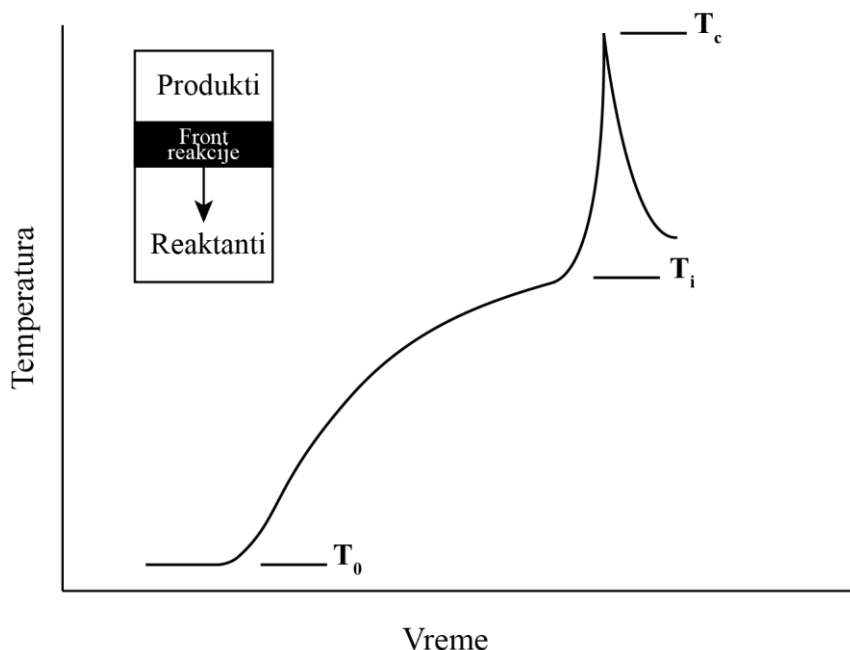
T_0 – početna temperatura smeše,

T_i – temperatura inicijacije smeše,

T_{ad} – maksimalna temperatura sagorevanja pri adijabatskim uslovima,

T_c – maksimalna merena temperatura sagorevanja.

Kriva vreme sagorevanja – temperatura kod metalotermijskih reakcija redukcije može se predstaviti dijagramom na slici 4.3 [132].



Slika 4.3. Tipična kriva sagorevanja kod reakcija metalotermijske redukcije [132]

Reakcija metalotermijske redukcije može se prikazati kao:



pri čemu je R redukciono sredstvo, M je neki metal ili nemetal a Q je toplota reakcije. Konstanta ravnoteže reakcije (1) može se prikazati jednačinom:

$$K = \frac{a_{RO} \cdot a_M}{a_R \cdot a_{MO}} \quad (4.2)$$

Iz jednačine (4.2) proizilazi da će smanjenje aktivnosti reaktanata pozitivno uticati na tok metalotermijske reakcije. Ovo se može postići dodatkom topitelja ili legiranjem metalnog proizvoda. Sličan efekat ima i snižavanje temperature u sistemu, zbog egzotermne prirode reakcija. Snižavanje temperature može se postići dodavanjem metalnih opiljaka proizvoda reakcije u polaznu smešu, tako da se deo toplote reakcije troši na njihovo topljenje. Dodavanjem aditiva kao što je CaO značajno se snižava temperatura topljenja šljake. Odvlačenje toplote spoljnim hlađenjem nije praktično, zbog relativno brzih reakcija. U nekim slučajevima potrebno je dovesti toplotu kako bi

reakcija metalotermijske redukcije bila moguća. Ovo se postiže zagrevanjem smeše u pećima ili dodavanjem jedinjenja koja povećavaju toplotu reakcije (npr barijum-peroksid, natrijum-nitrat, natrijum-perhlorat, kalijum-perhlorat, kalijum-nitrat i sl. kod aluminotermije).

Toplotu reakcije čini razlika između entalpije reaktanata i proizvoda reakcije. Ukupna entalpija reakcija može se izračunati iz jedančine [133]:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \left[\int_{T_0}^{T_m^i} C_{ps}^i dT \right] + \sum (\Delta H_m^i) + \sum \left[\int_{T_m^i}^{T_{ad}^i} C_{pl}^i dT \right] \quad (4.3)$$

gde je ΔH_{298}° standardna entalpija reakcija, T_0 je početna temperatura smeše, T_m^i je tačka topljenja a T_{ad}^i je adiabatska temperatura proizvoda i , C_{ps}^i i C_{pl}^i su toplotni kapaciteti proizvoda i u čvrstom i tečnom stanju respektivno, ΔH_m^i je entalpija topljenja proizvoda i . Ako se javlja isparavanje proizvoda reakcije, u jednačini (4.3) uključuju se njegov toplotni kapacitet i entalpija isparavanja.

Tabela 4.1. Adijabatske temperature aluminotermijskih reakcija [131]

Reakcije	T_{ad} , °C
Dobijanje najčešćih konstrukcionih metala	
$Al + 1/2Fe_2O_3 = Fe + 1/2Al_2O_3$	3349
$Al + 3/2NiO = 3/2Ni + 1/2Al_2O_3$	3251
$Al + 3/4TiO_2 = 3/4Ti + 1/2Al_2O_3$	1526
$Al + 3/8Co_3O_4 = 9/8Co + 1/2Al_2O_3$	3908
Dobijanje metala vatrostalnih materijala	
$Al + 1/2Cr_2O_3 = Cr + 1/2Al_2O_3$	2108
$Al + 3/10V_2O_5 = 6/10V + 1/2Al_2O_3$	3512
$Al + 3/10Ta_2O_5 = 6/10Ta + 1/2Al_2O_3$	2197
$Al + 1/2MoO_3 = 1/2Mo + 1/2Al_2O_3$	4008
$Al + 1/2WO_3 = 1/2W + 1/2Al_2O_3$	4007
$Al + 3/10Nb_2O_5 = 6/10Nb + 1/2Al_2O_3$	2483
Dobijanje drugih metala i nemetala	
$Al + 1/2B_2O_3 = B + 1/2Al_2O_3$	2042
$Al + 3/4PbO_2 = 3/4Pb + 1/2Al_2O_3$	
$Al + 3/4MnO_2 = 3/4Mn + 1/2Al_2O_3$	3905
$Al + 3/4SiO_2 = 3/4Si + 1/2Al_2O_3$	1487
Dobijanje nuklearnih metala	
$Al + 3/16U_3O_8 = 9/16U + 1/2Al_2O_3$	1862
$Al + 3/4PuO_2 = 3/4Pu + 1/2Al_2O_3$	523

Entalpija reakcije i toplotni kapaciteti proizvoda reakcije mogu se naći u termodinamičkim tabelama [130], dok se vrednost adiabatske temperature izračunava

rešavanjem jednadžine (4.3). Ukoliko se poveća početna temperatura smeše predgrevanjem, povećava se i adiabatska temperatura i brzina reakcije, jer se ukupnoj toploti reakcije dodaje i toplota koja je uneta u sistem predgrevanjem [134]. Adijabatske temperature nekih reakcija redukcije sa aluminijumom date su u tabeli 4.1, predpostavljajući da su početne temperature smeše 25 °C, i ne uzimajući u obzir isparavanje proizvoda reakcije [131].

Temperatura inicijacije takođe zavisi od temperature predgrevanja, ali i od drugih faktora kao što su gustina metalotermijske smeše, veličina i oblik čestica reaktanata, gustina smeše i fizičko-hemijska stabilnost oksida koji učestvuju u reakciji.

4.2. Primena metalotermijskih reakcija

Metalotermijske reakcije redukcije našle su široku upotrebu u industriji, pre svega zbog visokih temperatura koje se javljaju kod ovog tipa reakcija, efikasnosti odvijanja reakcija i specifičnosti u odnosu na druge reakcije. Procesi sa metalotermijskim reakcijama zahtevaju minimalna ulaganja u opremu u poređenju sa drugim procesama, a često su polazne sirovine tržišno prisutpačnije od polaznih sirovina koje se upotrebljavaju kod drugih procesa (oksidi metala u poređenju sa čistim metalima).

U komercijalnom smislu, najviše se primenjuje aluminotermijsko zavarivanje šina. Aluminotermijski postupak zavarivanja je najčešće primenjeni postupak kod spajanja železničkih, tramvajskih i kranskih šina [135]. Za njegovo izvođenje koriste se aluminotermijska smeša visoke kalorične vrednosti, preko 3000 kJ/kg. Predstavlja mehaničku mešavinu specijalno pripremljenih železnih oksida i aluminijumskog praha, različitih dodataka i mikrododataka [136].

Prednosti aluminotermijskog postupka zavarivanja u odnosu na druge postupke su sledeće [135]:

- postupak omogućava usaglašavanje hemijskih, strukturnih i mehaničkih osobina zavarenog spoja sa osobinama osnovnog materijala;

- ovim postupkom ostvaruje se veoma kompaktan i homogen neraskidiv spoj po celom poprečnom preseku krajeva koji se zavaruju;
- geometrija zavarenog spoja je besprekorna;
- oprema za izvođenje ovog postupka je jednostavne konstrukcije, za višekratnu je upotrebu i laka je za rukovanje i manipulaciju;
- za njegovo izvođenje nije potrebna spoljna energija.

Energija koja se oslobađa egzotermnom reakcijom komponenata nakon aktiviranja AT smeše, dovoljna je za zagrevanje i topljenje delova elemenata koji se zavaruju, a visoka čistoća komponenata, dodatka i mikrododataka, njihov međusobni odnos, kao i specijalna tehnologija izrade AT-smeše, garantuju ostvarivanje zahtevanog kvaliteta zavarenog spoja [135].

Jedna od prvih primena metalotermijskih reakcije bila je u proizvodnji metala i legura [126-128, 131]. To su uglavnom metali ili metaloidi koji imaju visoke tačke topljenja (Cr, V, Ta, Mo, W, Nb, Ti, B) i ferolegure sa tim metalima/metaloidima (tabela 4.2).

Tabela 4.2. Dobijanje metala i legura metalotermijskim postupcima

Reaktanti	Proizvod	Ref.
ZrO ₂ , Al, Mg	Zr	[137]
WO ₃ , Al, S	W	[138]
Ta ₂ O ₅ , Al	Ta	[139]
SiCl ₄ , Al	Si	[140]
Nb ₂ O ₅ , Al	Nb	[141]
V ₂ O ₅ , Mg, Ca	V	[142]
Fe ₂ O ₃ ·3TiO ₂ , FeTiO ₃ , Al	Fe-Ti	[143-146]
V-šljaka, mulj, pepeo, prašina Al, Fe ₂ O ₃	Fe-V	[147, 148]
WO ₃ , Fe-oksidi, Al	Fe-W	[146]
Mo-otpad, MoO ₃ , Al, Fe ₂ O ₃	Fe-Mo	[146, 149]
Hrom-koncentrat, Cr ₂ O ₃ +Fe, Al	Fe-Cr	[150]
NiO, kovarina, Al	Fe-Ni	[151]
B ₂ O ₃ , Al, Fe-oksidi	Fe-B	[146]
Mn-šljake, Al, Si	Mn-Fe-Si	[152]
Mn-koncentrat, V-katalizatori, Al, C	Si-Mn-V	[153]
CeO ₂ , Al, Mg	Al-Ce	[154]
NiO, Cr ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , Al	Ni-Cr-B	[155]
Nb ₅ O ₅ , NiO, Al	Ni-Nb	[156]
Ni, NiO, B ₂ O ₃ , Al, Mg	Ni-B	[157]
V ₂ O ₅ , V ₂ O ₃ , Al, CaO, KClO ₃	V-Al	[158]
TiO ₂ , Al, Ca	Ti-legure	[159, 160]

Ponekad je potrebna kombinacija različitih metalotermijskih reakcija da bi se došlo do krajnjeg proizvoda. Legura γ -TiAl sa niskim sadržajem kiseonika se prvo tretira aluminotermijom, a zatim se tretira kalcijumom radi uklanjanja zaostalog kiseonika [159]. Kod retkih metala i legura često se koriste nestandardne sirovine kao polazne. Tako se feromolibden i ferovanadijum mogu dobiti iz otapada, šljaka ili muljeva [147, 149]. Poslednjih godina značajno je dobijanje multi-komponentnih intermetalnih legura metalotermijskim reakcijama, koje se inače dobijaju vakumskom tehnologijom [161]. Ove legure imaju primenu kod katalizatora, specijalnih legura za uslove na povišenim temperaturama i dr. Dobijanje metala i legura koji se koriste u nuklearnim tehnologijama (Pu, U, Pu-Al, U-Al) takođe je moguće primenom metalotermijskog postupka [162-164].

Pored metala i legura, značajno je i dobijanje vatrostalnih materijala, gde metalotermijski postupak ima prednost u odnosu na druge postupke zato što se reaktanti koriste u obliku oksida i kao takvi su ekonomski prisutapčniji nego u čistom obliku; koristi se jednostavnija oprema i nema potrebe za dodatnim izvorom energije [131]. Reakcije dobijanja karbida, borida, silicida i nitrida su date u tabeli 4.3 [131]. Prahovi B_4C , BN, TiB_2 se industrijski proizvode magneziotermijskim postupkom, a razvijeni su i postupci za dobijanje prahova $MoSi_2$, Si_2N_4 , SiC, $B_{13}C_2$, LaB_6 , CaB_6 , TiN i dr [165].

Tabela 4.3. Primeri dobijanja vatrostalnih materijala metalotermijskim postupkom [131]

Početa smeša	Osnovni proizvod	$T_{ad}(K)$,	$T_{mp}(K)$
$2MoO_3 + 4Al + C$	Mo_2C	5200	2573
$3CrO_3 + 6Al + 2C$	Cr_3C_2	6500	2168
$WO_3 + 2Al + C$	WC	3800	3058
$3V_2O_5 + 10Al + 6C$	VC	3400	2921
$2MoO_3 + 6Al + B_2O_3$	MoB	3800	2823
$CrO_3 + 4Al + B_2O_3$	CrB_2	4100	2473
$2WO_3 + 6Al + B_2O_3$	WB	3600	3073
$3V_2O_5 + 22Al + 6B_2O_3$	VB_2	3500	2673
$3MoO_3 + 14Al + 6SiO_2$	$MoSi_2$	3200	2293
$3CrO_3 + 14Al + 6SiO_2$	$CrSi_2$	3600	1748
$3WO_3 + 14Al + 6SiO_2$	WSi_2	3000	2433
$3V_2O_5 + 10Al + 3N_2$	VN	3400	2323

T_{ad} – adijabatska temperatura, T_{mp} – temperatura topljenja osnovnog proizvoda

Dobijanje kompozitnih materijala moguće je sa Al_2O_3 (Al_2O_3 -Cr, $(Cr,Zr,Ti)_x(Si,B,C)_y-Al_2O_3$), ili sa MgO (B_4C -MgO) ili mešavnom $MgAl_2O_4$ -W [131,

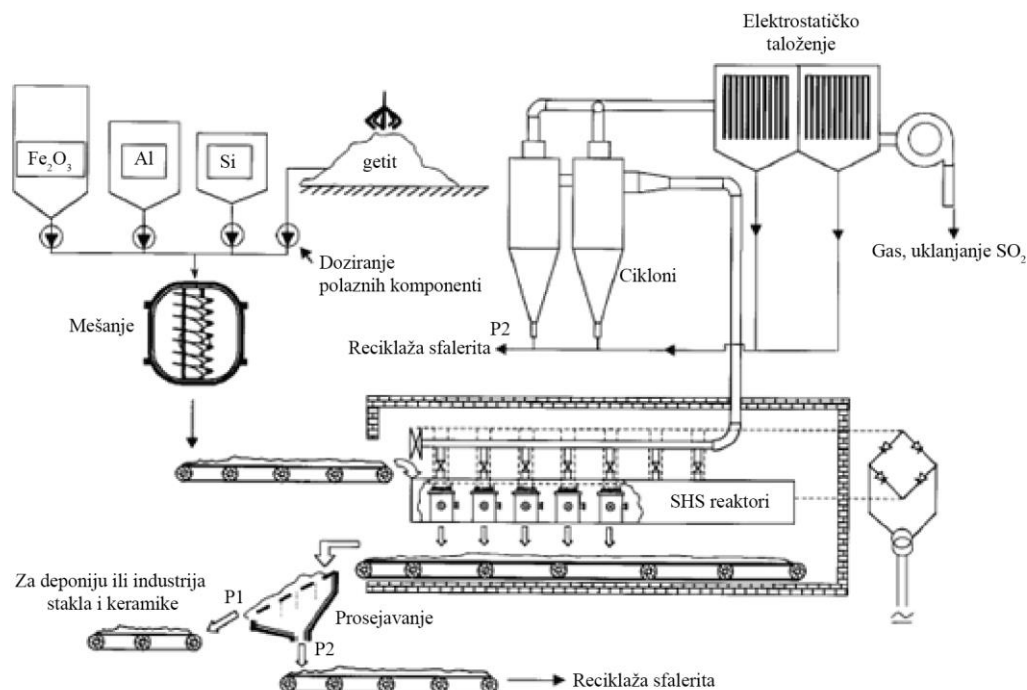
166]. Kompozitni prahovi dobijeni aluminotermijskim postupkom $BaC + Al_2O_3$, $Bl_3C_2 + Al_2O_3$, $TiB_2 + Al_2O_3$, $TiC + Al_2O_3$, $TiN + Al_2O_3$, $SiC + Al_2O_3$ su pogodni materijali za sinterovanje, toplo presovanje i gasno rasprskavanje [165]. Cevi sa kombinacijom $Fe-Al_2O_3$ moguće je napraviti tako što se aluminotermijska smeša (metalni aluminijum i železni oksidi) aktivira pri centrifugalnim silama, tako da Fe formira spoljnu cev a Al_2O_3 unutrašnju [131, 167]. Ovakve cevi imaju široku primenu u industriji s obzirom da je unutrašnja površina obložena koroziono, abrazivno i tolotno otpornom Al_2O_3 .

Poslednjih godina, metalotermijske reakcije redukcije često se proučavaju radi pasivacije opasnog i toksičnog otpada. U nuklearnom otpadu radioaktivni katjoni mogu se zarobiti u složenim oksidnim strukturama, kao što su $CaTiO_3$, $CaZrTi_2O_7$, $CaTiSiO_5$, polikristalne strukture silicijuma i dr. koje se dobijaju kalciotermijom i silikotermijom [168]. Ovakvim tretmanom radioaktivnog otpada dobija se stabilna struktura otporna na luženje i kao takva može se odlagati na deponijama [168]. Aromatična jedinjenja sa hloridima u prstenu toksični su po čovekovo zdravlje (npr. C_6Cl_6 i $C_9H_8Cl_2O_3$), a veoma su otporna prema oksidativnoj degradaciji [168]. Degradaciju otpada sa aromatičnim halogenidima moguće je postići sa CaH_2 koristeći veoma jednostavna postrojenja, pri čemu se dobijaju netoksični proizvodi [168]. Azbest, koji je često korišćen u građevinarstvu kao izolacija, a za koji se kasnije ispostavilo da je izuzetno toksičan za respiratorne organe ljudi, moguće je tretirati magneziotermijom radi njegove pasivacije [169]. Spaljivanje komunalnog čvrstog otpada u cilju dobijanja nusproizvoda i sinergijskih gasova uobičajna je praksa u razvijenim zemaljama. Pepeo nastao sapaljivanjem ove vrste otpada sadrži teške metale (Pb , Cd , Cu) i železo. Ovaj pepeo može se tretirati metalotermijski u cilju iskorišćenja železa i dobijanja šljake koja nije opasna po životnu sredinu [170].

Kallio i dr., su proučavali aluminotermijski tretman EAFD i kovarine sa komercijalnim prahom aluminijuma, pri čemu su dobili železo kao proizvod i šljaku koja nije opasna po životnu sredinu [171].

Tretman hidrometalurškog otpada cinka (tipa jarosit, getit ili paragetit) samopropagirajućim reakcijama (sa Al , Si , Mg , Ca) proučavali su *Sannia i dr.* [172, 173], kao i *Porcu i dr.* [174]. Oni su pokazali da se toksični elementi mogu zarobiti u silikatnoj strukturi šljake, koja je veoma otporna na luženje vodom [174]. Korišćenje

kombinacije Al-Si se pokazalo najbolje za tretman ove vrste otpada, zato što se stvara amorfnu alumino-silikatnu strukturu u kojoj se zarobljavaju toksični elementi kao što su Pb i Zn [170]. Takođe, predložili su postrojenje za tretman hidrometalurškog otpada cinka, koje se sastoji od dela za šaržiranje i pripremu ulaznih sirovina i dela za reakcije (slika 4.4) [172]. Gasovi iz reakcionog prostora se tretiraju u posebnom postrojenju. Proizvod P1, koji se sastoji od finijih čestica, odalže se na deponiju ili se reciklira, a proizvod P2 se zbog njegovog sastava reciklira u postrojenju za prženje sfalerita u fabrici za proizvodnju cinka [172].



Slika 4.4. Predložena šema za tretman hidrometalurškog otpada cinka – getita [172]

Metalotermijske reakcije redukcije predstavljaju atraktivan i često ekonomski isplativ proces za reciklažu korisnih elemenata iz međuproizvoda i metalurškog otpada. Industrijski otpad molibdena može se prevesti u MoO_3 , koji se zatim aluminotermijski tretira do metalnog molibdena ili feromolibdena [149]. Šljake i muljevi vanadijuma, koje sadrže V_2O_5 , FeO i druge komponente, mogu se tretirati radi dobijanja $2CaO \cdot V_2O_5$ ili $Na_2O \cdot V_2O_5$ ili $nFeO \cdot V_2O_5$ koji su prekursori za metalotermijsko dobijanje fero-vanadijuma [147]. *Atasoy* je aluminotermijskim tretmanom crvenog mulja dobio leguru Fe-Si, pri čemu je koristio postupak kugličnog mlevenja smeše [175]. Šljake bogate manganom tretiraju se silicijumom i aluminijumom, tako da se dobijaju legure sa

manganom sa iskorišćenjem mangana do 80% [152]. U industriji kože nastaje otpad bogat trovalentnim horomom koji je toksičan za žive organizme [176]. Termalnim tretmanom ovog otpada dobija se pepeo koji sadrži oko 50-62 mas.% Cr_2O_3 , koji se dalje može aluminotermijski tretirati u cilju dobijanja niskougljeničnih legura ferohroma [176]. Otpadni mulj bakra iz postrojenja za galvanizaciju sadrži teške metale (Mn, Pb, Cr, Ni, Cu, Cd) koji su toksični za ljudsko zdravlje. U literaturi je predložen tretman otpadnog mulja bakra aluminijumom, pri čemu je dobijena legura bakra sa železom [177]. Otpadne bakarne šljake takođe je moguće tretirati aluminotermijski u cilju iskorišćenja železa i uklanjanja toksičnih elemenata kao što su As, Bi, Pb, Sb [178]. Alkalne baterije sadrže ZnO, koji je moguće redukovati aluminijumom i magnezijumom pri čemu se dobija legura Al-Zn-Mg [179]. Magnezijum se dodaje aluminijumu da bi smanjio površinski napon rastopljenog aluminijuma, čime se povećava kvašljivost rastopa sa česticama ZnO i ukupna reaktivnost [179].

II EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

5. Ciljevi, materijali i metode

5.1. Ciljevi istraživanja

Osnovni cilj istraživanja u okviru predložene teme je proučavanje složenih termodinamičkih uslova pogodnih za nesmetano odvijanje fizičko-hemijskih reakcija metalotermijske redukcije odabranih oksidnih sistema, karakterističnih za polazne materijale (metalurške međuproizvode i otpade). Rezultati ovih proučavanja predstavljaju osnovu za izradu univerzalnog matematičkog modela koji opisuje funkcionalnu zavisnost parametara metalotermijskih procesa redukcije proučavanih oksidnih sistema, karakterističnih za predložene polazne materijale. Adekvatnost modela je proverena u laboratorijskim i uvećanim laboratorijskim uslovima. Na osnovu rezultata metalotermijske redukcije u realnim sistemima, model se optimizuje prema koeficijentima raspodele elemenata u šljaci, metalnoj i gasovitoj fazi. Ovako dobijen model omogućava određivanje optimalnih uslova metalotermijske redukcije zadatih oksidnih sistema polaznih materijala, a sve u doprinosu uspostavljanja sinergije materijalnih i energetske tokova.

Ostvareni ciljevi istraživanja u okviru disertacije obuhvataju:

- dobijanje metalnog praha aluminijuma iz sekundarnih sirovina, koji svojom morfologijom i granulometrijskim sastavom omogućava nesmetan proces spontane aluminotermijske reakcije;
- proučavanje mehanizama oksidacije dobijenog metalnog praha;
- proučavanje mehanizama i energetske efekata složenih reakcija metalotermijske redukcije oksidnih sistema polaznih materijala, koji uključuju metalnu fazu, šljaku i gasovitu fazu na relativno visokim procesnim temperaturama;

- proučavanje uticaja različitih ulaznih parametara na proces metalotermijske redukcije polaznih materijala, kao što su odnos količina ulaznih komponenti, način njihove pripreme i procesna temperatura;

- izrada univerzalnog modela koji za osnovu koristi materijalni i toplotni bilans dobijen laboratorijskim ispitivanjima. Model treba da omogući optimalne procesne parametre za zadata količine ulaznih sirovina, koje su obično višefazni oksidni sistemi. Ovi parametri uključuju optimalnu količinu reducenta, energije reakcija i konačan sastav prašine, šljake i metala.

5.2. Korišćeni materijali

Za eksperimentalna istraživanja čiji su rezultati prikazani u disertaciji, korišćeni su: cink oksidni talog tipa jarosit, prašina elektrolučne peći, čelična prašina i kovarina kao nosioci oksidnog sistema, i metalni aluminijum i magnezijum kao reducenti. Pomoćni materijali su: koks, krečno mleko, opiljci železa i početna šljaka.

Za potrebe izrade matematičkog modela pripremljene su dve osnovne polazne smeše:

- aluminotermijska smeša – koja se sastoji od nosioca oksidnog sistema, reducenta i opiljaka železa;
- peleti – koji se sastoje od nosioca oksidnog sistema, koksa i krečnog mleka.

Na ovaj način, dobijaju se sistemi koji predstavljaju nulte tačke kod izrade matematičkog modela za aluminotermijske i karbotermijske reakcije redukcije. Nakon određivanja nultih tačaka, moguće je teorijski, modelom odrediti i uslove koji se javljaju zamenom dela reducenta u karbotermijskim reakcijama aluminijumom i određivanje energije koja se zamenjuje doprinosom egzotermnih reakcija metalotermije.

Prašina iz elektrolučne peći nastala je kod procesa pretapanja železnog otpada u topionici „Metalfer Steel Mill“ d.o.o. Sremska Mitrovica, Srbija. Kovarina je nastala na istom mestu kod procesa valjanja slabova.

Cink-feritni talog tipa jarosit nastao je u fabrici „Zorka – obojena metalurgija“ Šabac, Srbija. Ovaj talog se sakupljao još od 1976. godine, kada je uveden jarosit postupak. Ovaj postupak nije bio dovoljno razvijen, tako da je Pb-Ag mulj bio siromašan na olovu zbog čega se mešao sa jarosit talogom i zajedno sa njim odlagan na deponiju. Deponija sadrži sve količine otpadnih taloga i muljeva od početka proizvodnje cinka u Šapcu, tako da, prema analizama sadržaja različitih metala, predstavlja dragocen izvor mnogih metala, među kojima su cink, kadmijum, olovo, bakar, srebro itd. [180].

Aluminijum je uzet u obliku folije kao ambalažni otpad iz fabrike pakovanja „Al pack“ Subotica, Srbija, sa debljinama folija od $15\pm 2\ \mu\text{m}$, $120\pm 2\ \mu\text{m}$ i $40\pm 2\ \mu\text{m}$ (slika 5.1 respektivno). Ove folije su presovane u balama, koje su kasnije sečene u manje delove, za potrebe eksperimenata. Komercijalni aluminijum-prah je dobijen postupkom atomizacije u kompaniji „Ecka granules – non ferrum“ Kranj, Slovenija.

Za studije sučajeva korišćena je otpadna čelična prašina iz procesa obrade alata u Swisllion industriji alata AD Trebinje.



Slika 5.1. Aluminijumske folije kao ambalažni otpad

Magenzijum je uzet u obliku opiljaka koji su nastali mašinskom obradom ingota magnezijuma legure AZ91 i AZ63 u fabrici „Magal“ Raška, Srbija.

5.3. Metode

Za određivanje hemijskog sastava uzoraka ulaznih sirovina: prašine iz elektrolučne peći, kovarine, cink oksidnog taloga tipa jarosit, kovarine, početne šljake, kao i uzoraka proizvoda reakcije: šljake i cink-oksidge prašine korišćene su metode:

- atomska apsorciona spektrofotometrija (AAS), Perkin Elmer model Analyst 300, (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA) i
- optička emisiona spektroskopija sa indukovano-kuplovanom plazmom (ICP/OES), Thermo Scientific iCAP Qc (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

Njihovi fazni sastavi određeni su korišćenjem rendgenske difrakcione analize na rendgenskom difraktometru marke „Philips“ model PW-1710, (Philips, Eindhoven, Netherland) sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Inteziteti difraktovanog Cu-K α rendgenskog zračenja ($\lambda=1,54178\text{\AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ$ 2θ i vremenu od 0,25 s, a u opsegu od 4° do 70° 2θ . Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Minerološka mikroskopska analiza dobijenih šljaka rađena je na mikroskopu sa odbijenom i propuštenom svetlošću, Jenapol-u (Carl Zeiss, Jena, Germany), korišćenjem metode paralelnih profila (interval 1 mm).

Mikroskopska analiza uzoraka dobijenog cink-oksidge praha rađena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) povezanom sa INCA energetski disperzionom spektroskopijom EDX (JOEL JSM-5800, JEOL, Tokyo, Japan).

Za karakterizaciju uzoraka dobijenih prahova aluminijuma korišćeno je više metoda. Piroliza uzoraka sekundarnog aluminijumskog praha rađena je sa ciljem da se karakteriše površinski sloj na folijama. Na taj način određen je hemijski sastav pirolitičkog ulja metodom infracrvene spektrofotometrije sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) Bomem MB-100 u talasnim dužinama od 4000 do 400 cm^{-1} , pri rezolucijod 4 cm^{-1} . Specifična površina uzoraka komercijalnih i dobijenih

aluminijum-prahova određena je metodom Brunauer-Emmett-Teller (BET) korišćenjem porozimetra – ASAP („accelerated surface area and porosimetry system“) (Micromeritics, USA) 2020MP V 1.05 H; uzorci su prethodno bili pod vakuumom 10 h na 150 °C. Određivanje gustine uzoraka prahova aluminijuma određena je metodom piknometra, prema standardu SATM D1217-12. Za određivanje debljine folije korišćen je Meba Mikrometar od 0-25 mm, tačnost merenja $\pm 2 \mu\text{m}$. Mikroskopska analiza uzoraka rađena je na „Field-emission“ skenirajućom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (FEG-SEM) sa TESCAN MIRA3 XMU sa e-beam litografijom i nisko-vakuumskom metodom, pri naponu od 20 kV. Termalna ponašanja i promene mase uzoraka merena su tokom oksidacije na vazduhu metodom DTA analize na uređaju Derivatograph-Q (MOM, Hungary) pod uslovima: osetljivost DTA i DTG – 1mV, TG 100 mg, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min⁻¹. Masa uzoraka kod DTA analize iznosila je 100 mg, na maksimalnoj temperaturi od 1000 °C, pri čemu je korišćen keramički tigl.

Za određivanje hemijskog sastava uzoraka metalnih faza korišćen je spektrometar sa optičkom emisijom Spectromaxx arc/spark (Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany).

Temperature reakcija određivane su termoparovima tipa-B sa Pt/Pt-10 mas.% Rh legurom kao i sa termalnom kamerom marke Flir model E40 koji su povezani preko akvizicionog sistema sa PC računarnom radi kontinualnog praćenja i beleženja promene temperature u sistemu.

Analiza emisionih gasova rađena je na uređaju marke Testo model 340 (Testo INC, Lenzkirch, Germany), pri čemu su merene količine CO, NO_x i SO₂ na temperaturi od 40 °C.

6. Opis izvođenja eksperimenata

6.1. Postupak i proizvod nastao obradom otpadne aluminijumske folije

Sirovina za dobijanje aluminijum-praha je folija uzeta iz procesa pakovanja i pripreme ambalaže kao procesni otpad, prevučena bojama i prevlakama. Ovakve folije obično su debljine od 20 do 400 μm i kao takve nepovoljne su za dalju preradu metalurškim pretapanjem do metalnog aluminijuma zbog intenzivne oksidacije aluminijuma [181]. Udeo prevlaka na ovim folijama kreće se od 2 do 40% što ih čini nepovoljnim i za upotrebu u postupcima aluminotermije [181, 182].

Za nesmetano odvijanje spontanijeh reakcija aluminotermije slobodna površina čestica aluminijumskog praha bi trebalo da ima relativno veliku specifičnu površinu uz istovremeno smanjenje udela prevlaka na njihovoj površini.

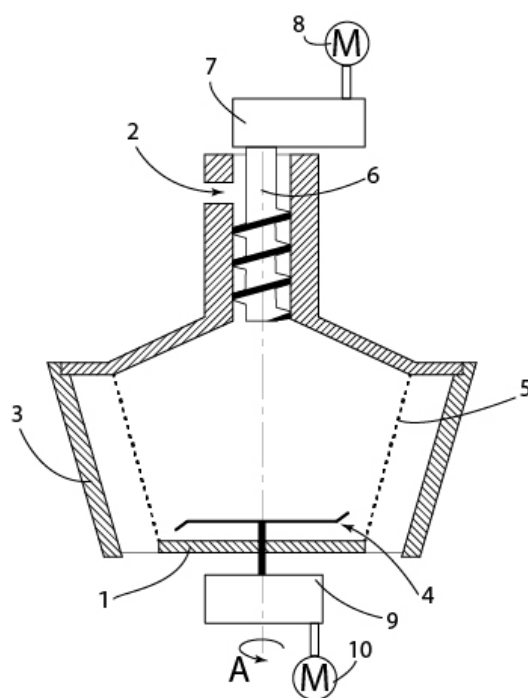
U okviru ove disertacije korišćena su dva tipa prahova dobijenih preradom sekundarne aluminijumske folije: (i) aluminijumski prah dobijen postupkom sečenja i (ii) aluminijumski prah dobijen postupkom mlevenja.

Postupak sečenja se vrši na cirkularnoj testeri za sečenje metala, sečenjem dobijenih bala na manje delove [183]. Opiljci od sečenja su sakupljani i prosejavani na različite klase granulacije. Prosejavanje je vršeno na uređaju Retsch Vibratory Sieve Shaker AS 200, opremljenim setom standardnih sita veličine otvora od 63 μm do 5 mm.

Za postupak mlevenja i aluminijumski prah, dobijen ovim postupkom, data je patentna prijava na nacionalnom nivou (P-2016/1069) [182].

Uređaj koji se koristi za ovaj postupak sastoji se od: mlina, u kome se melje aluminijumska folija dobijena iz procesa pakovanja kao procesni otpad; dozatora, preko koga se dozira nova količina folije; kolektora preko koga se sakuplja dobijeni aluminijumski prah; motora i prenosnih sistema (slika 6.1). Folija se sitni sečivom i prolazi kroz otvore na mrežici kada dostignu veličinu čestica praha koja je manja od otvora na mrežici pod uticajem centrifugalne sile. Folija se kontinuirano doprema iz dozatora u prostor za mlevenje pomoću spiralnog navoja (slika 6.1). Na ovaj način

postiže se nesmetano i kontinuirano mlevenje folije, podešavanjem brzine rotacije dozatora. Od brzine doziranja aluminijumske folije u komori za mlevenje zavisi da li će doći do zagušenja ili do nesmetanog procesa mlevenja folije. Od debljine otpadne folije, kao i od debljine prevlaka koje se na njima nalaze zavisi i nasipna gustina konačnog proizvoda – aluminijumskog praha. Sečivo kod mlina je izrađeno od tvrdog čelika i okreće se brzinom 20000 do 30000 obrtaja u minuti. Ova brzina okretanja sečiva stvara udarne sile, koje komadaju foliju i odvajaju prevlake od folije, kao i centrifugalne sile, koje utiču da konačan oblik čestica praha aluminijuma bude približno elipsoidan ili grubo sferičan.



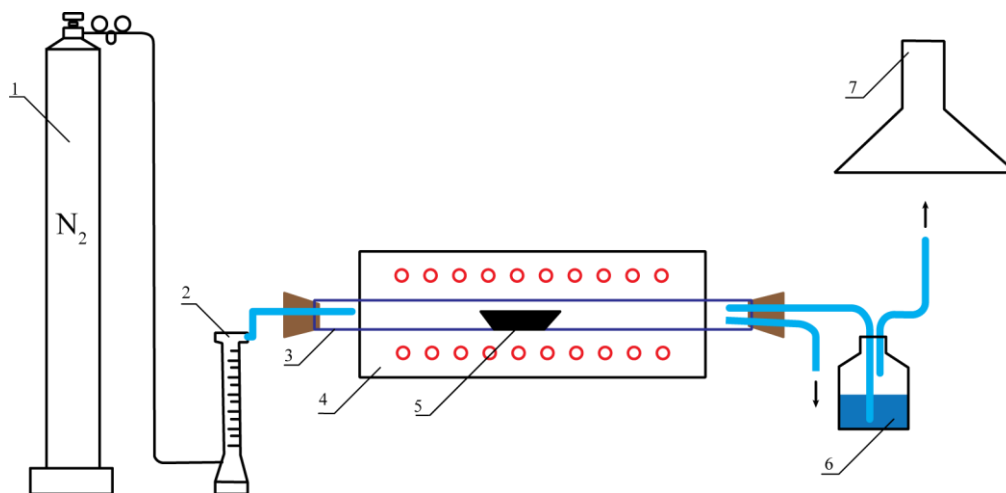
Slika 6.1. Uređaj za dobijanje aluminijum-praha iz sekundarnih sirovina: 1 – mlin; 2 – dozator; 3- kolektor; 4 – sečivo; 5 – mrežica; 6 – spiralni navoj za doziranje materijala; 7 – prenosni sistem za dozator; 8 - motor za dozator; 9 – prenosni sistem za sečivo; 10 – motor za sečivo

6.2. Pirolitička ispitivanja i topljenje aluminijumskih folija

Termičko razlaganje, odnosno piroliza, predstavlja proces termo-hemijskog razlaganja organskih materija na povišenim temperaturama bez prisustva kiseonika (i halogenih elemenata). Tokom pirolize dolazi do simultanih promena hemijskog sastava i fizičkih osobina, bez oksidacije ili sagorevanja. Piroliza nije reverzibilan proces.

Inertna atmosfera prilikom pirolize, dovodi to razlaganja organskih komponenti na niže molekulske vrste i na taj način se aluminijumska folija oslobađa iz laminirane strukture. Konačni proizvodi pirolize su aluminijum, čvrsti ostatak pirolize, ugljovodonici u formi ulja i gas.

Piroliza dostavljenih uzoraka rađena 1h na temperaturi od 530 °C. Komadi pojedinačnih uzoraka su smešteni u lađice i zagrevani u kvarcnoj cevi elektrootporne peći do zadate temperature (Slika 6.2).



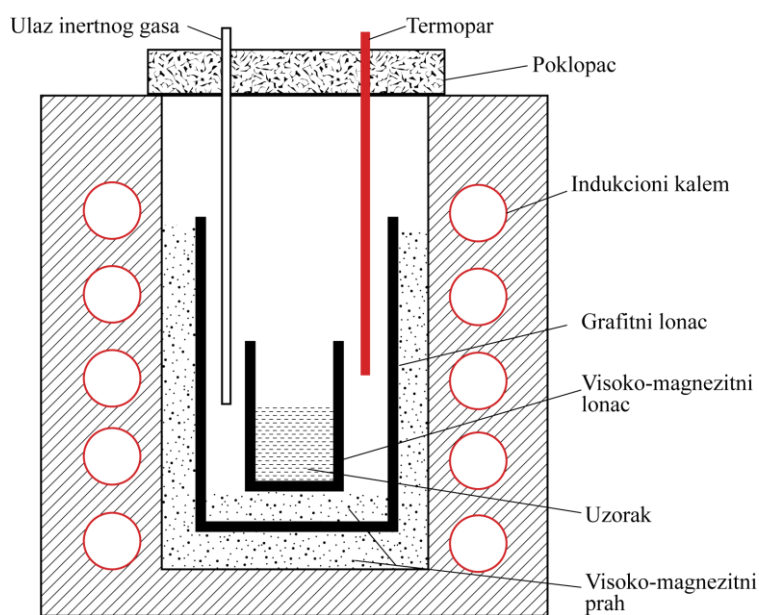
Slika 6.2. Aparatura za termičko razlaganje organske prevlake: 1 – boca sa azotom; 2 – regulacija protoka azota; 3 – kvarcna cev; 4 – elektro-otporna peć; 5 – lađica sa uzorcima; 6 – ispiralica; 7 – hauba za izlaz gasova

Po smeštanju uzoraka u lađicu, kroz sistem je pušten azot sa protokom od 20 l/h. Po dostizanju zadate temperature, uzorci su žareni 1h. Nakon hlađenja sa temperature peći, uzorci su mereni i određena je razlika masa pre i posle pirolize, koja predstavlja količinu ulja, čađi i gasa. Gas prolazi kroz ispiralicu, u kojoj se rastvaraju organska

jedinjenja, a iz ispiralice u haubu. Drugi otvor na izlazu iz kvarcne peći namenjen je za ispuštanje pirolitičkog ulja. Pirolitičko ulje se taloži na izlazu iz kvarcne cevi usled hlađenja.

Određivanje sadržaja vlage izvršeno je u laboratorijskoj sušnici sušenjem uzoraka na temperaturi od 105 °C do konstantne mase, prema standardu SRPS EN 12880:2007.

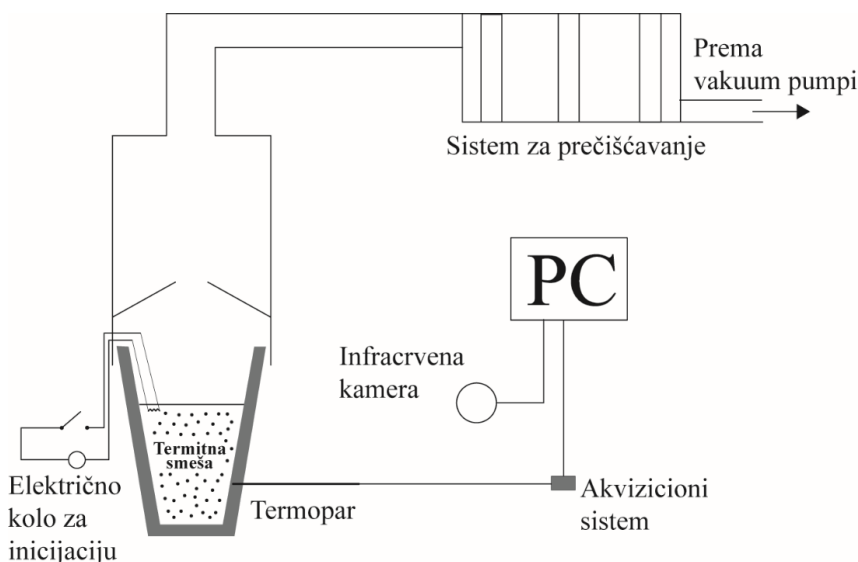
Nakon pirolitičkih ispitivanja uzorci su pripremani za topljenje, presovanjem na hidrauličnoj jednoosnoj dvostranoj presi, sa maksimalnim pritiskom presovanja od 60 bar. Topljenje ovako pripremljenih uzoraka vršeno je sa ciljem da se odrede maksimalna iskorišćenja aluminijuma pretapanjem u laboratorijskim uslovima. Topljenje uzoraka je rađeno u indukcionoj peći snage 90 kW sa silicijum-karbidnim loncem (slika 6.3). Uvođenjen je argon u trajanju od 30 min na temperaturi od 500 °C, a zatim 30 min na temperaturi od 800 °C sa dodatkom soli za rafinaciju oznake „ZdjAr new“.



Slika 6.3. Šema indukcione peći za topljenje

6.3. Laboratorijska metalotermijska ispitivanja

Metalotermijska ispitivanja redukcije zadatih smeša vršena su u loncu sa visokomagnezitetnom oblogom, unutrašnjeg prosečnog prečnika 90 mm i dubine 200 mm sa prosečnom debljinom zida od 15 mm (slika 6.4).



Slika 6.4. Šematski prikaz aparature za aluminotermijska ispitivanja

Termopar je postavljen u unutrašnjem delu lonca i povezan preko akvizicionog sistema sa računarom. Standardna greška merenja temperature je ± 15 °C. Na ovaj način posredno je merena temperatura sagorevanja smeše. Pored toga, postavljena je i termalna kamera koja prati promene temperature lonca sa spoljne strane. Na ovaj način može da se odredi odvođenje toplote metalotermijske reakcije [184].

Inicijacija smeše vršena je kratkim zagrevanjem volframove žice postavljene na vrhu smeše (slika 6.4). Izvor struje se automatski prekida nakon inicijacije smeše.

Lonac je zatvoren sa sistemom za filtriranje kao što je prikazano na slici 6.4. Odmah na izlazu iz lonca postavljena je metalna pregrada koja sprečava rasipanje šljake i termitne smeše van lonca, koje se javlja zbog burne prirode metalotermijskih reakcija. Gasoviti produkti i prašina prolaze kroz set od tri prečistača u kojima se talože čestice prašine. U prvom loncu, kod sistema za prečišćavanje je voda koja uklanja ugljenik, dok

su druga i treća ispunjene rastvorom od 5% HNO₃ i 10% H₂O₂ radi uklanjanja većeg dela teških metala.

Da bi se dobila ujednačena propagacija metalotermijske reakcije i da bi se uklonila vlaga, lonac je zagrevan plamenim gorionikom pre dodavanja smeše na oko 400 °C. Nakon predgrevanja terminta smeša je sipana u lonac, slobodnim padom.

Pošto se aluminijum najčešće upotrebljava kod metalotermijskih reakcija ispitivanja u okviru ove disertacije su vršena sa aluminijumskim prahom. Da bi se ispitala mogućnost samopropagirajuće aluminotermijske reakcije sa dobijenim prahom iz sekundarne sirovine planirana su dva seta eksperimenata:

- sa komercijalnim prahom aluminijuma, radi dobijanja optimalnih uslova aluminotermijskih redukcionih reakcija (sastav polaznih sirovina),
- sa prahom aluminijuma dobijenim iz sekundarnih sirovina pri optimalnim uslovima, radi određivanja mogućnosti odvijanja reakcija sa ovim tipom praha.

Prvi set eksperimenata planiran je korišćenjem metode analize varijanse svih parametara sa tri nezavisne promenjive, pri čemu je izvedeno devet eksperimenata uključujući i srednju tačku (Tabela 6.1).

Tabela 6.1. Postavka eksperimenata sa tri nezavisno promenjive

Uzorak	Kovarina		EAFD		Al-prah		Fe opiljci	Σ
	X1	%	X2	%	X3	%	%	
1	-1	54,47	-1	10,89	-1	19,39	15,3	0,918
2	1	57,23	-1	8,18	-1	19,38	15,3	1,223
3	-1	40,79	1	24,47	-1	19,49	15,3	1,226
4	1	45,71	1	19,6	-1	19,46	15,3	1,531
5	-1	53,31	-1	10,66	1	20,79	15,3	0,938
6	1	56,02	-1	8,00	1	20,78	15,3	1,250
7	-1	39,91	1	23,95	1	20,89	15,3	1,253
8	1	44,75	1	19,18	1	20,86	15,3	1,564
9	0	48,45	0	16,15	0	20,13	15,3	1,238

Na ovaj način dobija se optimalan sastav složenog oksidnog sistema i reducenta. Smeša je pripremljena ručno i mešana ručnim mešačem, pri čemu je ujednačen sastav

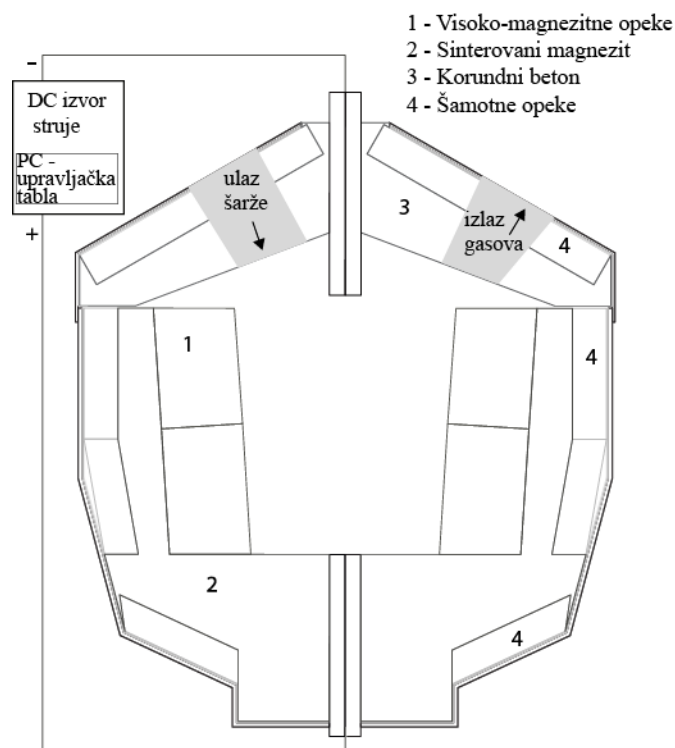
smeše potvrđen optičkom mikroskopijom. Ujednačen sastav smeše važan je radi dobrog uklanjanja gasnih proizvoda reakcije iz smeše, izbegavajući lokalane turbulencije i izbacivanje smeše iz lonca.

Minimalne i maksimalne količine komponenti u smeši uzete su proizvoljno, na osnovu prethodnog iskustva [146]. Vrednosti 1 i -1 su maksimalni i minimalni parametri za svaki od ulaznih materijala, a 0 se odnosi na srednju vrednost. Maksimalna količina za kovarinu je 0,7 kg, a minimalna 0,5 kg. Za prašinu iz elektrolučne peći, maksimalna količina je 0,3 kg a minimalna 0,1 kg. Maksimalna i minimalna količina aluminijum-praha izražena je preko koeficienta viška stehiometrijske količine koja je potrebna za redukciju svih oksida u sistemu, i iznosile su 1,15 i 1,05 respektivno. Stehiometrijska količina je izračunata preko matematičkog modela, koji je opisan u poglavlju 6.5. Koeficient viška se uvodi zbog realnih uslova u kojima se javlja gubitak aluminijuma (oksidacija aluminijumskog praha pre šaržiranja, potpunost odigravanja reakcija u sistemu, izbacivanje materijala iz lonca). Količine čeličnih opiljaka su bile fiksirane za sve eksperimente na $15,3 \pm 0,5$ % od ukupne količine smeše.

Nakon određivanja optimalnih uslova reakcije, deo komercijalnog praha aluminijuma je zamenjen sa dobijenim prahom aluminijuma iz sekundarnih sirovina, i to po udelima od: 30%, 50% i 100%.

6.4. Uvećana laboratorijska ispitivanja

Kod uvećanih laboratorijskih ispitivanja korišćena je elektrolučna peć (model EL-100, Eling, Loznica, Srbija) sa maksimalnom snagom od 100 kW i radnim kapacitetom od $0,4 \text{ m}^3$ (Slika 6.5). Ova ispitivanja su rađena sa ciljem da se odrede energetske efekte procesa i da se dobiju eksperimentalni podaci za matematički model. DC plazma peć koristi električnu struju za procese redukcije otpada, tako da su proračuni energetskog bilansa ove peći veoma bitni i sa ekonomskog i sa tehnološkog stanovišta. Ukupna energija koja je potrebna za odvijanje nekog procesa u ekstraktivnoj metalurgiji merilo je efikasnosti procesa [185].



Slika 6.5. Šematski prikaz laboratorijske elektrolučne peći

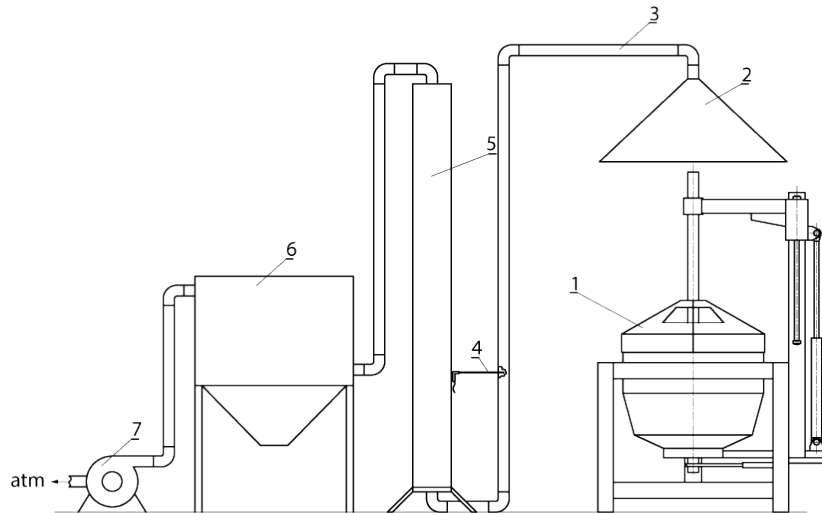
Za ulazne sirovine korišćena je smeša elektrolučne prašine, kovarine, koksa i krečnog mleka. Ova smeša je peletizovana na poluindustrijskom peletizacionom disku prečnika 1m, pod uglom od 45° sa rotacijom od 15 rpm. Veličina dobijenih peleta je od 6 do 10 mm. Zelene pelete su sušene 24 h na 80°C, pri čemu je ukupna masa peleta smanjena za 7,8% od ukupne težine, što se pripisuje gubitku vlage. Ukupna težina pripremljenih, osušenih peleta spremnih za topljenje iznosila je 85 kg.

Peleti su šaržirani u peć manualno u nekoliko koraka šaržiranja. Radna snaga peći je podešena na 45 kW a vreme između šaržiranja je od 10 do 15 min. Na početku procesa topljenja ubačeno je 15 kg startne šljake, kako bi se obezbedilo tečno kupatilo za topljenje peleta. Hemijski sastav startne šljake dat je u tabeli 6.2.

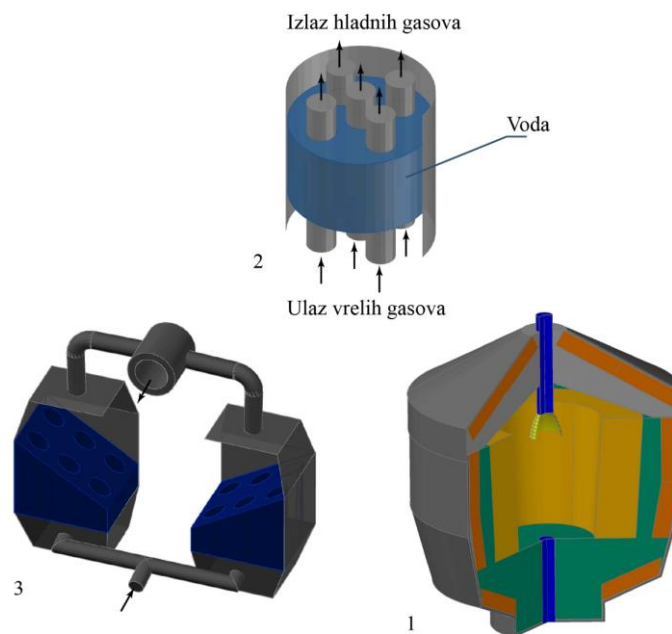
Tabela 6.2. Hemijski sastav startne šljake, u mas.%

CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Cu	S	Zn	Ni
36,9	26,6	12,5	9,6	9,8	1,6	0,60	0,60	0,10	0,20	0,10	0,30

Gas zajedno sa prašinom, napušta peć i meša se sa vazduhom, hladi u sistemu za hlađenje gasa, a prašina se sakuplja u vrećastom filteru na čijem izlazu se mere emisije gasova (slika 6.6).



(a)



(b)

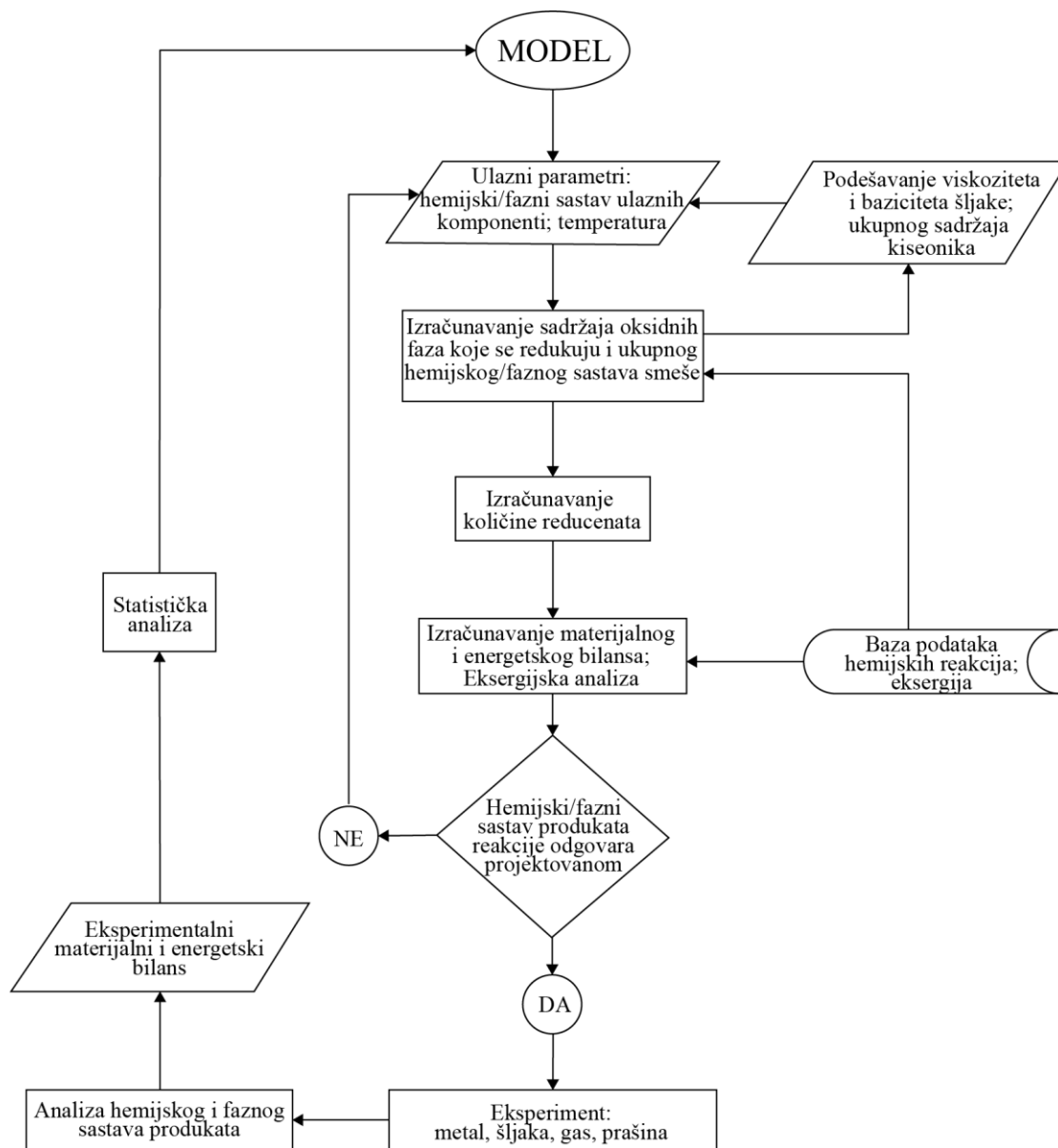
Slika 6.6. Peć sa sistemima za hlađenje i sakupljanje prašine: 1 – reaktor; 2 – hauba; 3 – cevi za odvođenje toplih gasova; 4 – zglob za pokretanje cevi sa haubom; 5 – sistem za hlađenje procesnih gasova; 6 – vrećasti filter; 7 – usisni element

6.5. Algoritam za izradu modela materijalnog i energetskog bilansa

Predlog algoritma za izradu univerzalnog modela koji rešava materijalni i energetski bilans za redukciju složenog oksidnog sistema dat je na slici 6.7.

Sofversko rešenje je napravljeno pomoću programa Microsoft Office Excel 2010 i nazvano je „RikiAlC“ [146]. Modelovanje materijalnog i energetskog bilansa kod procesa redukcije metalurških otpada počinje sa odabirom ulaznih sirovina i temperature procesa. Softver u svojoj bazi ima podatke hemijskog/faznog sastava za materijale koji su opisani u poglavlju 5.2. Pored njih uneti su tipični sastavi za piritne odgoretine, ilmenit, šelit, rude molibdena i bora, kao i opcija za manuelno unošenje ili menjanje hemijskog/faznog sastava mešavine. Nakon definisanja sastava početnih materijala, izračunava se sadržaj oksidnih faza koji mogu da se redukuju na zadatoj temperaturi, kao i potrebna količina reducenata. Da li će se neki oksid redukovati ili ne na datoj temperaturi zdatim reducentima zavisi od termodinamičkih uslova čiji podaci su smešteni u bazi podataka (slika 6.7). Ako bazicitet i viskozitet projektovane šljake ne odgovaraju zdatom procesu, onda se dodaju materijali sa kojima se podešava sastav šljake, kao što su kreč ili kvarcni pesak. Sadržaj železnih oksida može se podesiti dodavanjem kovarine.

Kada se podesi sastav šljake i količina reducenata, izračunava se materijalni i energetski bilans na zadatoj temperaturi procesa, pri čemu se termodinamički podaci uzimaju iz baze podataka. Termodinamička baza podataka je napravljena za sve faze koje se javljaju kod gore navedenih materijala. Ovi podaci su preuzeti iz literature [146, 186-190]. Ako se dodaju novi materijali, sa fazama kojih nema u bazi podataka, potrebno je dodati i termodinamičke podatke za sve nove faze. Obradom podataka softver daje rešenje za materijalni i energetski bilans zdatog sistema. Ako sastav produkata ne odgovara projektovanom, koriguje se sastav ulaznih materijala. Koeficienti raspodele elemenata u metalu, šljaci, prašini i gasnoj fazi su uzeti na osnovu prethodnog eksperimentalnog iskustva [146], a ponovo se podešavaju na osnovu urađenog eksperimenta i statističke obrade dobijenih rezultata (slika 6.7).



Slika 6.7. Algoritam za modelovanje materijalnog i energetskog bilansa

7. Analiza rezultata i diskusija

7.1. Karakterizacija ulaznih sirovina

7.1.1. Aluminijum-prah

Za eksperimentalna istraživanja korišćene su tri vrste aluminijumskog praha:

- komercijalni prah dobijen atomizacijom,
- prah dobijen sečenjem i
- prah dobijen mlevenjem, čiji je postupak dobijanja detaljno opisan u poglavlju

6.1.

Fizičke karakteristike aluminijumskih prahova korišćenih u eksperimentima prikazane su u tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Fizičke karakteristike različitih tipova aluminijumskih prahova

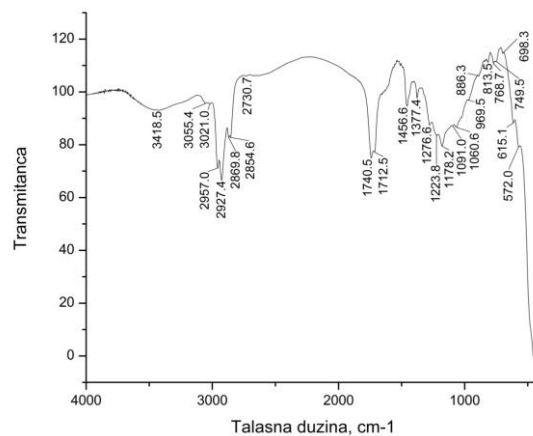
Tip Al praha	Površina, m ² /g	Gustina, kg/m ³	Nasipna gustina, kg/m ³	Veličina čestica, mm
Komercijalni	0,0167	2620	1370	-0,4 +0,2
Mleveni	0,162	1660	690	-0,4 +0,2
Sečeni	0,0927	1450	417	-0,4 +0,2

Termičkim razlaganjem organskih prevlaka na folijama različitih debljina, aparaturom opisanom u poglavlju 6.2, izmereni su gubici mase uzoraka (tabela 7.2). Komercijalni aluminijumski prah je pokriven tankim slojem Al₂O₃, pri čemu je čistoća aluminijuma 99,7%. Sekundarni aluminijum u obliku folija, na površini je prekriven butil-akrilatom (C-65,6%; O-24,9; H-9,5%) u količini od oko 7 do 13% ukupne mase uzoraka, a ostalo je aluminijumska legura (0,15% Fe; 0,1% Si; 0,01% Cu; 0,02% Mg; 0,02% Zn).

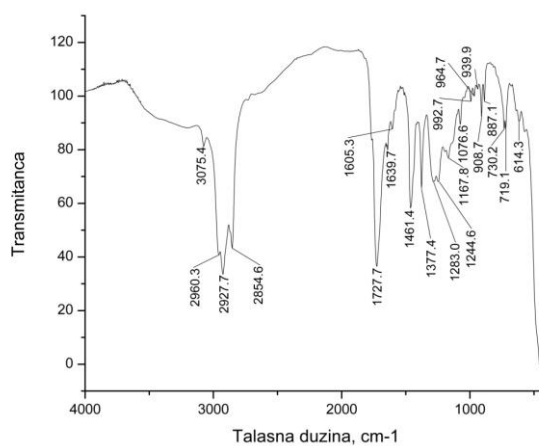
Tabela 7.2. Termičko razlaganje organskih prevlaka i topljenje nakon priolize

Uzorak	Debljina folije μm	Boja folije	Gubitak mase pirolizom, %	Vlaga, mas %	Iskorišćenje Al topljenjm, %
1	15	Siva	12,85	0,01	71,25
2	40	Zelena	7,57	0,03	93,00
3	120	Žuta	13,56	0,02	92,77

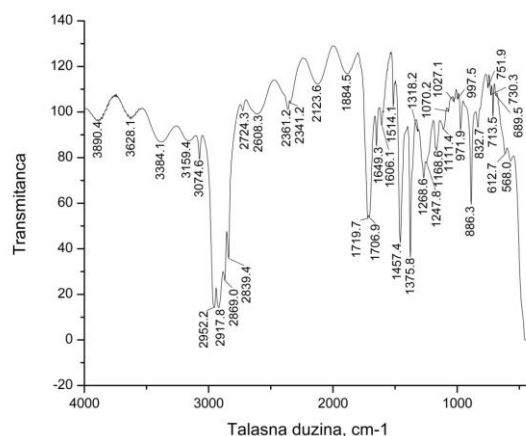
Čvrsti ostatak termičkog razlaganja su aluminijska folija, čađ i pirolitičko ulje. Pirolitičko ulje analizirano je FT-IR metodom, a rezultati su prikazani na slici 7.1.



(a)



(b)



(c)

Slika 7.1. FT-IR analiza uzoraka pirolitičkog ulja: a) uzorak 1; b) uzorak 2; c) uzorak 3

FT-IR analizom pirolitičkog ulja utvrđeno je prisustvo aromatičnih i alifatičnih jedinjenja (slika 7.1). Talasne dužine na slici 7.1 uglavnom pokazuju prisustvo C-H veza i to: 3074,6 i 3075,4 cm^{-1} (C-H veza u aromatičnim i nezasićenim ugljovodonicima); 2952,2 i 2960,3 cm^{-1} (CH_3 grupa); 2960,7 i 2854,6 cm^{-1} (CH_2 metilska grupa); 1457,4 1461,4 1375,8 1377 cm^{-1} (CH_2 i CH_3 grupa u alifatičnim jedinjenjima); 992,7 964,7 939,9 i 908,7 cm^{-1} (C-H veza u alkenima). Prisustvo halogenih jedinjenja nije detektovano. Korišćenjem ovih folija kod aluminotermijskih postupaka u reakcijama redukcije biće uključen ugljenik a u maloj količini i vodonik.

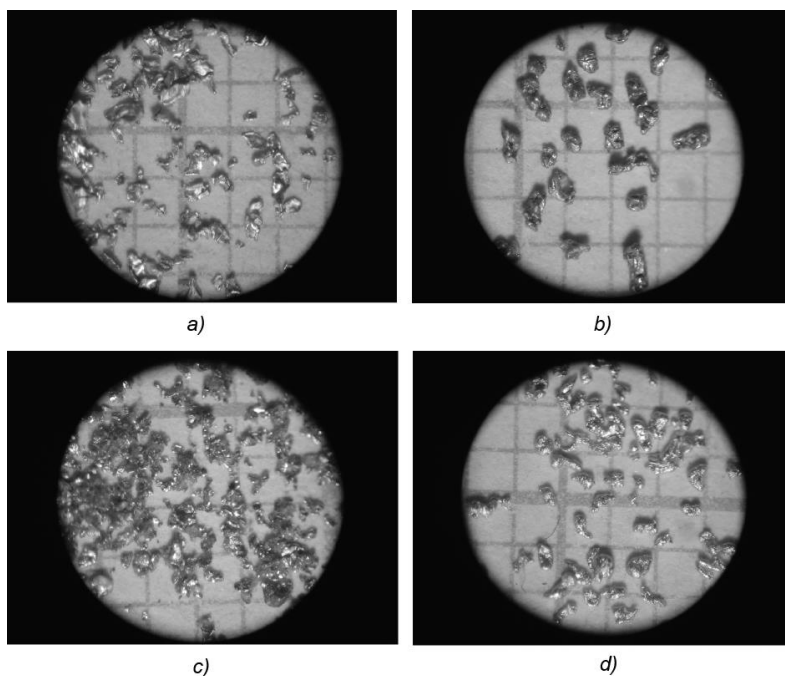
Nakon postupka pirolize aluminijumski ostatak je presovan i pretapan u laboratorijskim uslovima, kao što je opisano u poglavlju 6.2 (slike 6.3 i 7.2). Iskorišćenje aluminijuma topljenjem kod uzoraka sa debljinom folije 40 i 120 μm bilo je preko 90%, a kod uzorka sa debljinom folije od 15 μm bilo je oko 70% (tabela 7.2). Ovom analizom pokazano je da pretapanje folija u cilju iskorišćenja aluminijum-metalata ekonomski je opravdano samo kod folija čija je debljina veća od 40 μm . Međutim, u praksi, proces pirolize i pretapanja otpada aluminijuma obično se ne radi pri uslovima inertne atmosfere iz ekonomskih razloga, tako da se očekuju manja iskorišćenja aluminijuma i kod većih debljina folije [191].

Za aluminotermijska ispitivanja prahovi dobijeni sečenjem i mlevenjem, kao i komercijalni prah aluminijuma prosejavani su na sitima od 200 do 400 μm .



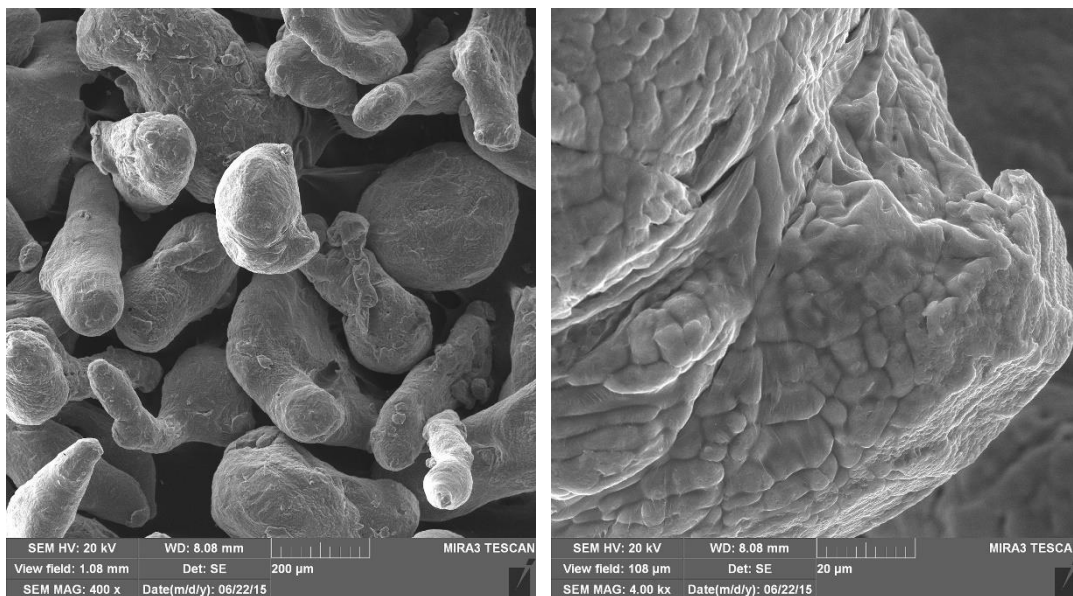
Slika 7.2. Presovani uzorci i laboratorijska peć za topljenje

Upoređivanje oblika i veličine čestica prahova vršeno je na optičkom mikroskopu (slika 7.3).

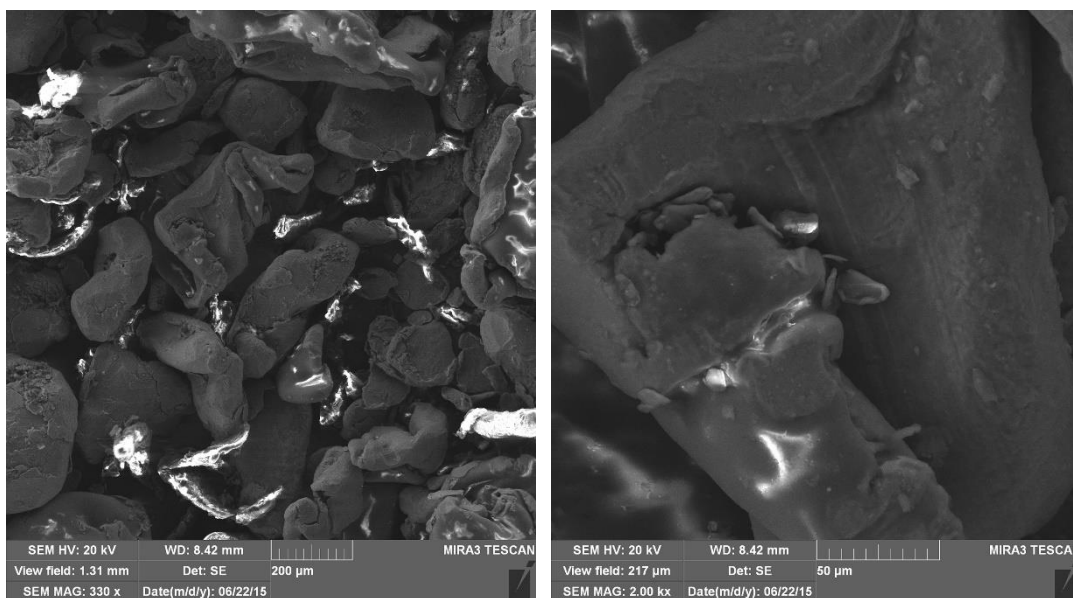


Slika 7.3. Aluminijumski prah, optička mikroskopija na mreži od 1x1 mm; folija debljine: a) sečeni 15 μm b) mleveni 40 μm c) mleveni 120 μm i d) atomizirani

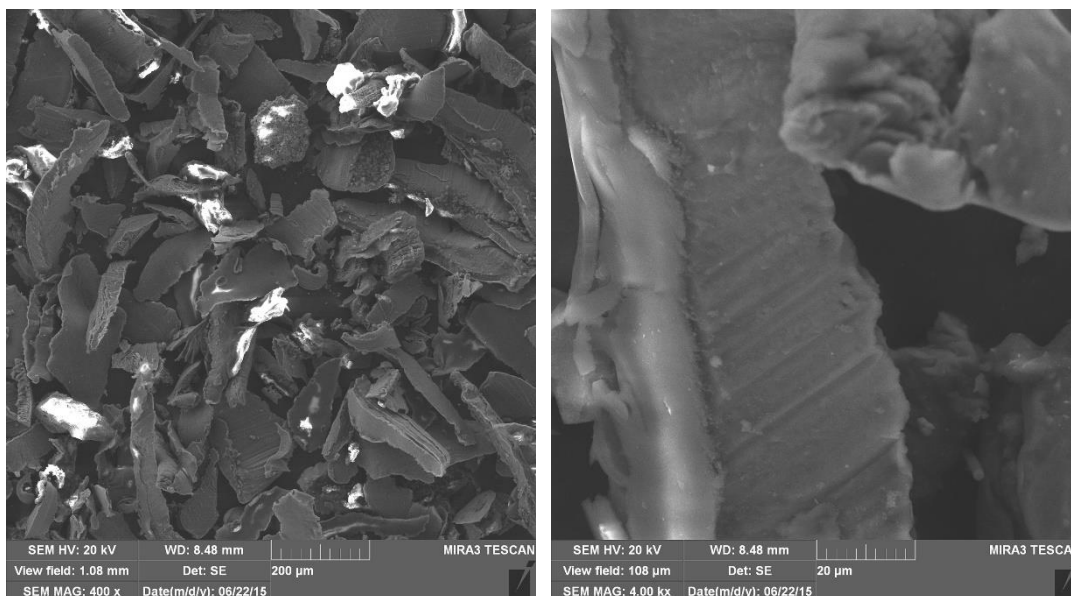
Najbolje slaganje oblika i veličine čestica praha sa komercijalnim atomiziranim prahom ima uzorak 2, koji je dobijen mlevenjem folije debljine 40 μm (slika 7.3 *b*). Radi boljeg upoređivanja oblika i veličine čestica, uzorci su posmatrani skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slika 7.4).



(a)



(b)



(c)

Slika 7.4. SEM mikrofotografije uzoraka aluminijum-praha: *a)* atomiziranog *b)* dobijenog mlevenjem i *c)* sečenjem

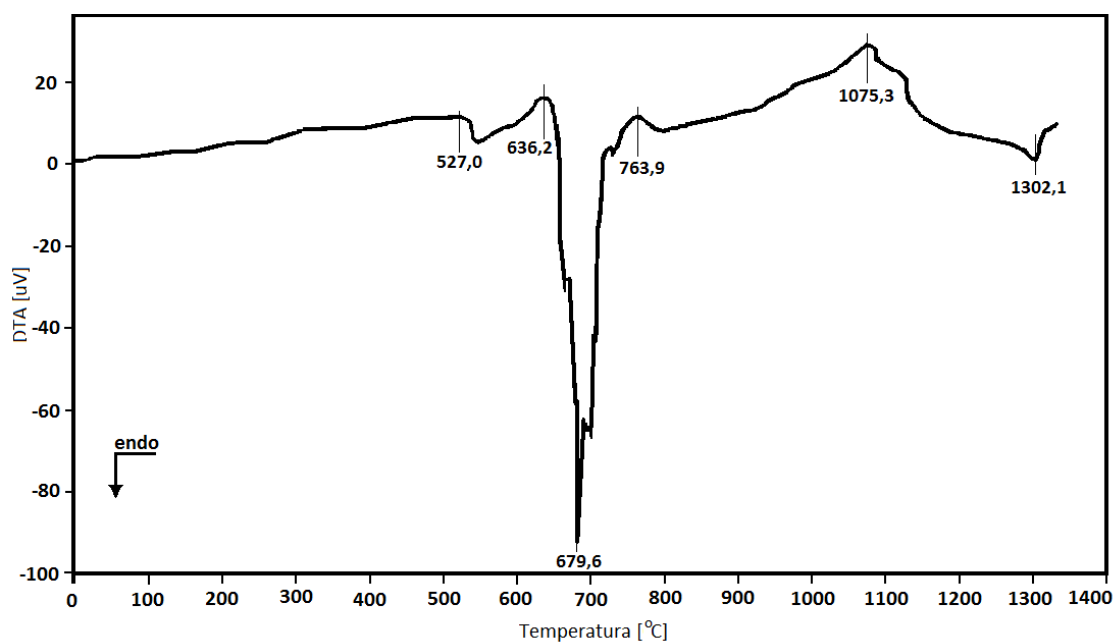
Čestice atomiziranog praha aluminijuma su kompaktne, nepravilnog elipsoidnog oblika, sa smežuranom površinom (slika 7.4 *a*). Svetla površina čestica aluminijum-praha ukazuje na formiranje kristalnog sloja Al_2O_3 . Smežurana površina dobijena je zbog formiranja $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sloja, prilikom proizvodnje aluminijum-praha [192].

Aluminijumski prah dobijen mlevenjem ima naborane pravilne ploče i nepravilne elipsoidne čestice sa glatkom površinom (slika 7.4 *b*). Površina čestica pokrivena je manjim delom sa polimernim prevlakama (svetla polja) a većim delom amorfnim Al_2O_3 (tamna polja na slici 7.4 *b*). Postupak za dobijanje aluminijum-praha mlevenjem, opisanim u poglavlju 6.1 ima prednost što uvija čestice praha u elipsoidan oblik i odvaja polimerne prevlake od aluminijuma. Ovako pripremljen prah može se koristiti kod spontanih aluminotermijskih reakcija redukcije, jer ima dobru nasipnu gustinu sa jedne strane, i razvijenu slobodnu površinu aluminijuma sa druge strane (tabela 7.1) [182, 184].

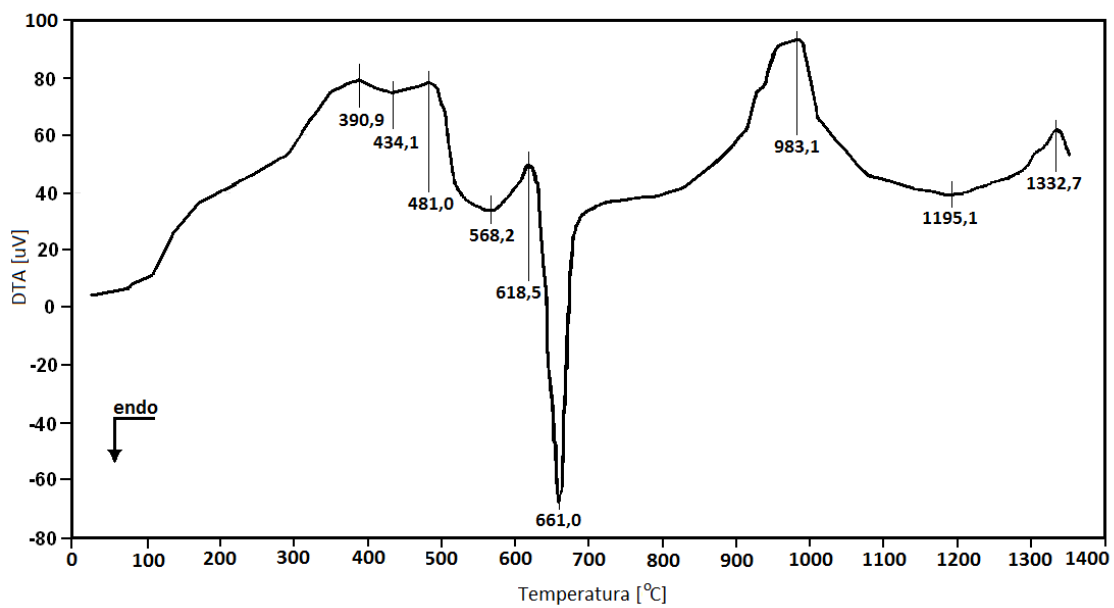
Aluminijumski prah dobijen sečenjem na površini čestica ima i polimerne prevlake i amorfnu sloj Al_2O_3 . Oblik čestica je igličast i pločast (slika 7.4 *c*). Čestice ovog praha imaju razvijenu površinu, ali relativno malu nasipnu gustinu (tabela 7.1), što

utiče na smanjenje kontaktne površine između čestica reducenta i oksida koji se redukuju. Prema tome, upotreba ovako dobijenog praha kod spontanijih aluminotermijskih reakcija redukcije moguća je presovanjem aluminotermijske smeše u brikete.

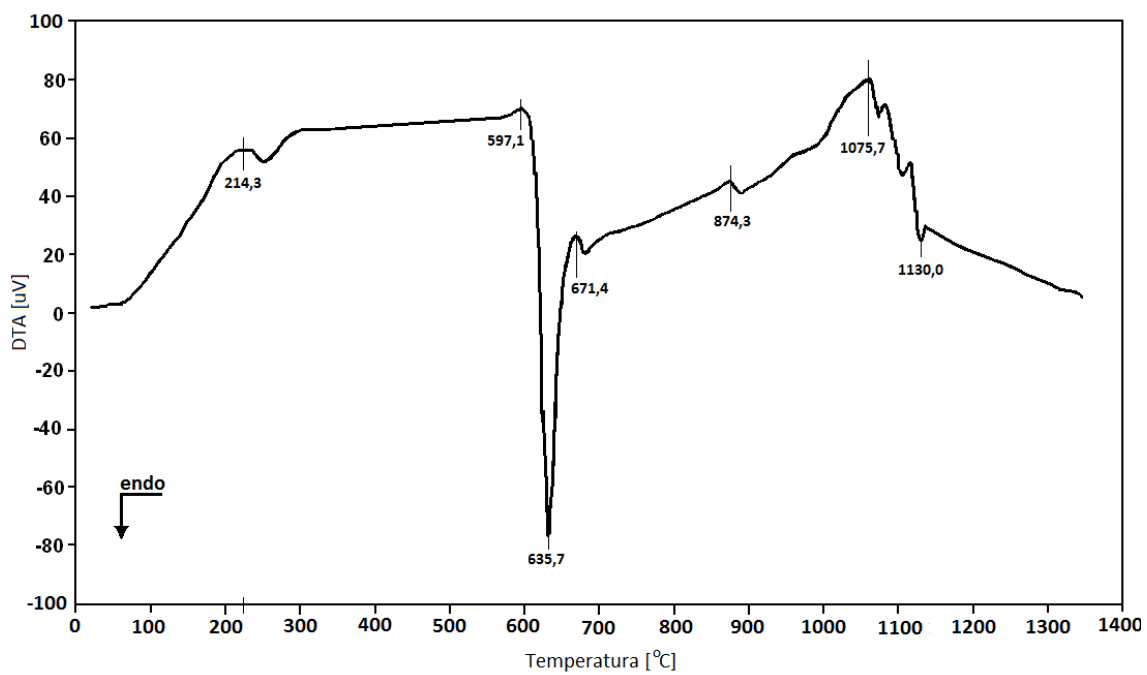
DTA analiza uzoraka praha metalnog aluminijuma dobijenog komercijalnim putem – atomizacijom, sečenjem i mlevenjem data je na slici 7.5.



(a)



(b)



(c)

Slika 7.5. DTA analiza praha aluminijuma dobijenih: a) komercijalnim putem, b) mlevenjem, c) sečenjem

Na površini čestica komercijalno dobijenog praha aluminijuma (slika 7.4 a), postoji uglavnom kristalni γ - Al_2O_3 sa jasno izraženim granicama zrna i mikropukotinama. Zagrevanjem čestica praha do temperature topljenja aluminijuma (do oko 660 °C) ove granice zrna i mikropukotine se popunjavaju amorfnim aluminijum oksidom. Amorfnu aluminijum oksid nastaje difuzijom aluminijum-katjona ka spoljnjem delu opne i njegovom oksidacijom. Na DTA krivoj, oko 527 °C uočava se prvo nagli pad a zatim egzotermni pik na oko 636 °C (slika 7.5 a). Opadanje krive na oko 527 °C se može pripisati završetku procesa oporavaka mikropukotina i granica zrna stvaranjem amorfnog aluminijum oksida, a egzotermna reakcija je posledica daljeg stvaranja γ - Al_2O_3 . Kada sloj γ - Al_2O_3 pređe debljinu od 6 do 10 nm glavni mehanizam dalje oksidacije aluminijuma postaje difuzija kiseonika ka unutrašnjim slojevima [192, 193]. Osnovni put kiseonika do unutrašnjih slojeva aluminijuma je mreža granica zrna γ - Al_2O_3 i mikropukotine. Egzotermne reakcije oksidacije aluminijuma odvijaju se tokom i nakon topljenja aluminijuma. Međutim, na temperaturi topljenja aluminijuma energija se troši na latentnu toplotu topljenja, tako da endotermna reakcija preovlađuje. Nakon rastapanja aluminijuma u oksidnoj opni, na 764 °C mikropukotine su oporavljene, a opna od γ - Al_2O_3 može preći u δ i θ ili α oblik aluminijum oksida, što je praćeno blagim nagibom DTA krive (Slika 7.5 a). Ove reakcije mogu se predstaviti simbolično, kao u tabeli 7.3 [192-195].

Tabela 7.3. Oksidni slojevi tokom zagrevanja aluminijum praha [192-195]

Reakcije	$am - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (\delta - \text{Al}_2\text{O}_3 \theta - \text{Al}_2\text{O}_3) \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$			
Gustina g/cm ³	3,05	3,66	~3,66	3,99
Debljina nm	0,5-4	15-30	15-30	>30
Temperatura °C	do 540	do 1100	od 660 do 1100	od 950

Najveći intezitet transformacije γ - Al_2O_3 u α - Al_2O_3 odvija se u temperaturnoj oblasti od oko 1075 °C, gde se uočava maksimum na DTA krivoj (slika 7.5 a). Struktura kristalne rešetke α - Al_2O_3 je uređena heksagonalna gusto pakovna, a γ - Al_2O_3 je neuređena površinski centrirana kubna rešetka. Razlika u njihovoj gustini je oko 9% (tabela 7.3) [192]. Prema tome, usled sažimanja, ovu transformaciju će pratiti stvaranje pora i pukotina na oksidnoj opni čestice, čemu doprinosi i širenje tečnog aluminijuma zarobljenog u opni. Kroz nastale pore i pukotine prodire tečni aluminijum i odmah

oksidirane praveći oksidne ljuspice na površini čestica koje sprečavaju dalje curenje tečnog aluminijuma [192]. Pri povećanju temperature iznad 1200 °C naprezanja su tolika da kod nekih čestica pukotine u opni napreduju do pucanja opne, tako da dolazi do potpune oksidacije tečnog aluminijuma.

U literaturi [192, 193] je razmatrana oksidacija čestica praha aluminijuma sa amorfnim Al_2O_3 na površini početnih čestica praha, koji prelazi u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kada pređe neku kritičnu debljinu (tabela 7.3). Što su manje čestice praha aluminijuma, lakše dolazi do njihovog paljenja zato što se povećava ukupna površina a time i oksidacija aluminijuma iz unutrašnjih slojeva. Povećanjem inteziteta reakcija oksidacije aluminijuma povećava se intezitet egzotermnih reakcija tako da toplota samozagrevanja čestica prevazilazi toplotu koja se dovodi spolja. Ova toplota može toliko da utiče na ekspanziju tečnog aluminijuma unutar opne aluminijum-oksida da ona puca usled unutrašnjih napona, pre nego što se pukotine i mikropore na opni oporave novim aluminijum oksidom. Kod malih čestica praha aluminijuma samozagrevanje je lakše, tako da lakše dolazi do pucanja opne. Paljenje čestica praha takođe zavisi i od brzine zagrevanja [193]. Pri manjim brzinama zagrevanja povećava se vreme za difuziju katjona aluminijuma (kod oksidacije amorfnog aluminijuma), ili vreme za difuziju kiseonika (u kasnijim etapama oksidacije), tako da će lakše doći do oksidacije aluminijuma i paljenja. Takođe, povećava se i vreme za propagaciju mikropukotina što dovodi do intezivnijeg prolaska tečnog aluminijuma kroz opnu i njenog lakšeg pucanja. Prema tome, paljenje čestica praha aluminijuma zavisi od brzine zagrevanja (vremena zagrevanja), veličine i oblika čestica (specifične površine). Paljenje finih čestica praha aluminijuma – nanoprahova odigravaće se na temperaturama oko tačke topljenja aluminijuma; srednje čestice (nekoliko mikrometara do nekoliko desetina mikrometara) paliće se na temperaturama transformacije $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; kod krupnih čestica praha aluminijuma (od oko 100 mikrometara) paljenje nastaje na temperaturama nakon potpunog formiranja $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ opne (od 1100 °C) pa do temperature topljenja $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2072 °C) [193].

DTA krive prahova dobijenih mlevenjem i sečenjem, znatno se razlikuju od DTA krive komercijalno dobijenog praha aluminijuma (slika 7.5 *b* i *c*), što je posledica prisustva polimerne prevlake na površini čestica kao i oblika čestica praha. Sa slika 7.4

(b) i (c) vidi se da je površina čestica ovih prahova pokrivena i sa amorfnim aluminijumom (tamna polja) i sa prevlakama (svetla polja), sa tim što su prevlake zarobljene unutar nekih čestica praha dobijenog mlevenjem. Polimerne prevlake će se paliti na početku zagrevanja, što rezultuje priraštajem DTA krive kod oba uzorka (slika 7.5 b, c).

Kod uzorka dobijenog sečenjem (slika 7.5 c) reakcija paljenja prevlaka dostiže maksimum na oko 215 °C, nakon čega je DTA kriva konstantna. Pored sagorevanja prevlaka, debljina amorfnog aluminijum oksida na površini igličastih čestica polako raste. Dalji tok reakcije je približno sličan sa tokom koji je opisan u literaturi [192, 193]. Stvaranje γ -Al₂O₃ na oko 597 °C i njegov dalji rast; endotermna reakcija na 636 °C koja je posledica rastapanja aluminijuma; rast γ -Al₂O₃ oksidnog sloja i preobražaj u δ i θ oblik aluminijum-oksida na oko 874 °C; transformacija γ , δ i θ -Al₂O₃ u α -Al₂O₃ na oko 1076 °C a zatim naglo opadanje krive, koje se može pripisati potpunom oksidacijom čestica praha. Potpuna oksidacija je olakšana igličasto-pločastim oblikom čestica praha relativno male debljine, zato što je olakšana difuzija kiseonika ka unutrašnjem tečnom aluminijumu.

Kod uzorka dobijenog mlevenjem (slika 7.5 b) reakcije paljenja prevlaka dostižu maksimum na oko 390 do 481 °C, a zatim naglo opadaju do 568 °C. Odloženo pojavljivanje maksimuma kod paljenja polimernih prevlaka posledica je paljenja zarobljenih prevlaka unutar čestica praha. Nakon 568 °C, amorfni aluminijum polako prelazi u kristalni oblika, što je praćeno pojavom egzotermnog pika na 618 °C, a potom i endotermne reakcije topljenja aluminijma na oko 661 °C. Transformacija γ u α -Al₂O₃ odigrava se ranije u odnosu na prethodne slučajeve, i dostiže maksimum na oko 983 °C, nakon čeka je oksidni sloj stabilan do oko 1300 °C. Ovakav trend posledica je relativno velike specifične površine čestica u odnosu na druga dva tipa aluminijumskog praha (tabela 7.1). Naredni egzotermni pik na DTA krivoj javlja se na oko 1333 °C, koji može biti posledica lokalnih pucanja pukotina i pora na česticama praha, izlivanja i oksidacije tečnog aluminijuma.

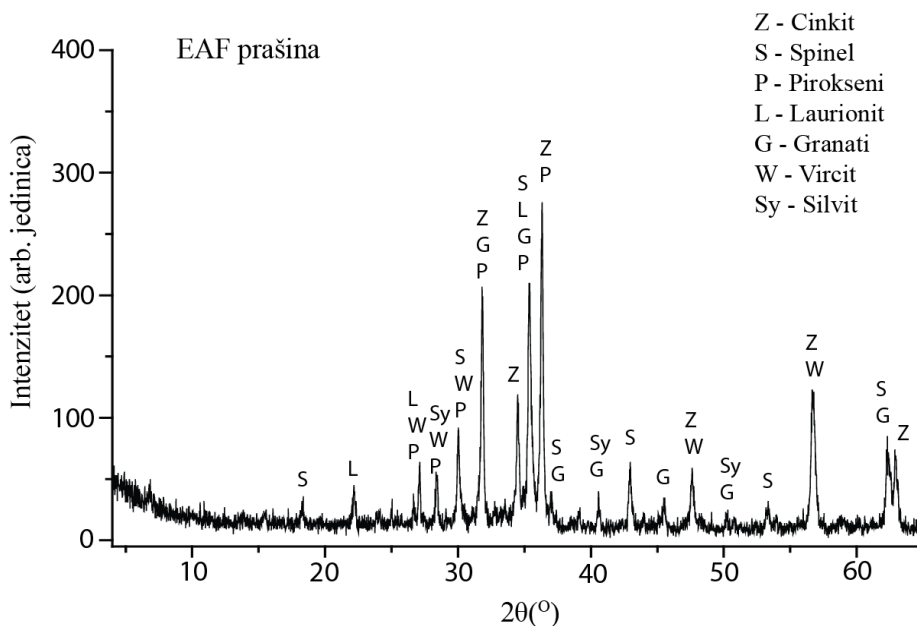
7.1.2. Prašina elektrolučne peći

Hemijski sastav prašine iz elektrolučne peći dat je u tabeli 7.4, a rendgenski snimak je prikazan na slici 7.6.

Tabela 7.4. Hemijski sastav prašine iz elektrolučne peći

Fe	Si	Zn	C	Cd	Mn	Ca	Al	Na	K	Pb	Mg	Cu
20,8	1,6	30,7	3,1	0,22	7,1	3,1	0,25	0,53	1,4	3,7	1,4	0,4
O (oksidi)		F (fluoridi)		Cl (hloridi)		S (sulfidi)		Drugo				
20,5		0,080		2,7		1,6		0,68				

Prema hemijskom sastavu, najveći je sadržaj cinka, železa, mangana i olova.



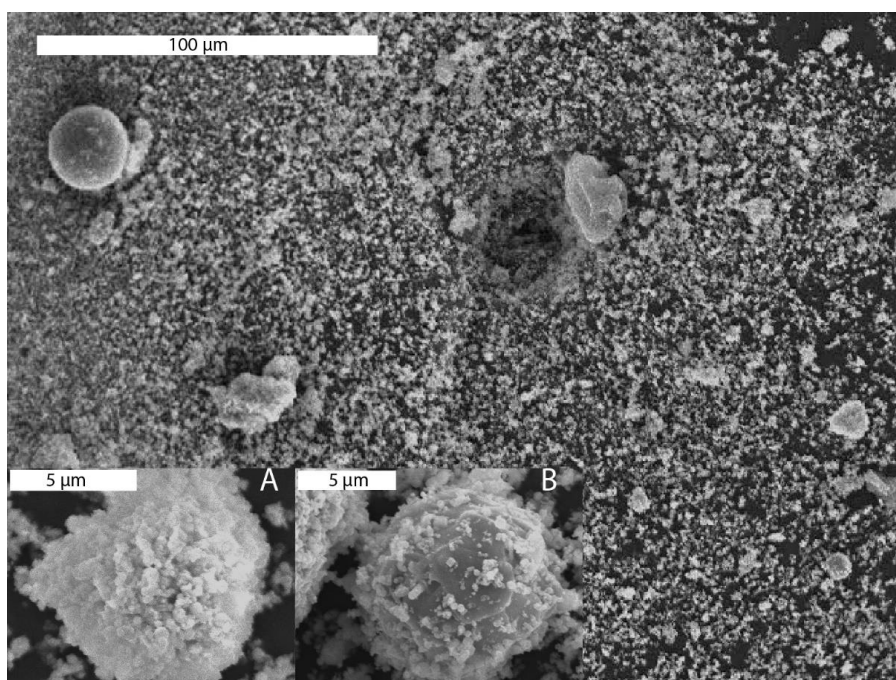
Slika 7.6. XRD analiza prašine iz elektrolučne peći

Faze koje su detektovane XDR analizom su: cinkit (ZnO), spineli ($(Fe, Zn)Fe_2O_4$), granati, pirokseni, laurionit ($PbCl(OH)$), vircit ($Zn_{0,9}Fe_{0,1}S$) i silvit (KCl) (slika 7.6).

Spineli su franklinit ($ZnFe_2O_4$), magnetit (Fe_3O_4) i hausmanit (Mn_3O_4); označeni su sa S na slici 7.6. Pored navedenih, Ca i Mn mogu da zamene jedan atom železa kod magnetita i da formiraju $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$ i $MnFe_2O_4$ [21, 196]. Familija piroksena je predstavljena sa hedenbergitom ($CaFeSi_2O_6$) koji formira neprekidni niz čvrstih rastvora

sa diopsidom ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Familija granata, prema hemijskoj analizi, može da sadrži pirop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), almandin ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) i slično. Iako halit (NaCl) nije detektovan XRD analizom zbog malog sadržaja natrijuma, njegovo prisustvo u EAFD je često evidentirano u literaturi [17, 196-198].

Čestice prašine iz elektrolučne peći su uglavnom aglomerati, veličine oko 100 μm , sa srednjom veličinom čestica od 0,05 do 10 μm [199]. Na SEM fotografiji prikazan je aglomerat ZnO (A na slici 7.7) i železo(III)-oksidne faze (B na slici 7.7) na kome se nalaze sitne čestice ZnO. Takođe je prisutno i železo u obliku pravilne lopte, od oko 5 do 30 μm na kome se obično nalaze sitne čestice ZnO (slika 7.7).



Slika 7.7. SEM fotografija čestica EAFD

7.1.3. Jarosit PbAg

Hemijski sastav uzoraka nestandardnog jarosita PbAg dat je u tabeli je 7.5. Ostalo (u tabeli 7.5) je NH_4^+ jon i OH^- jon. Srednja vrednost sadržaja vlage u uzorcima je 3,2%.

Tabela 7.5. Hemijski sastav jarosita PbAg, u mas. %

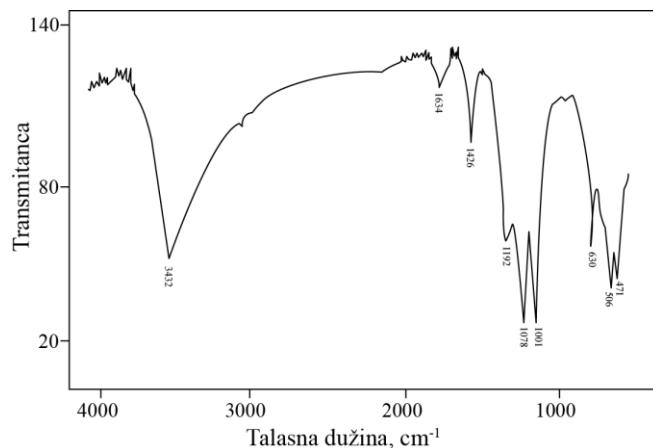
FeO	ZnO	PbO	SiO₂	S	CaO	MgO	Al₂O₃
42,0	10,4	7,52	7,35	8,64	1,52	0,04	1,59
MnO	P₂O₅	Cr₂O₃	TiO₂	Na₂O	K₂O	NiO	CuO
0,63	0,12	0,01	0,11	0,65	0,28	0,09	0,83
Co₃O₄	C	Ag	Ge	In	Ostalo		
0,03	0,42	0,02	0,01	0,02	<17,8		

Osnova faza u jarosit talogu je $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, a pored nje detektovane su faze anglesit (PbSO_4) i tridimit (SiO_2).

FT-IR analizom (slika 7.8), potvrđeno je da je jednovalentni katjon u jarositu amonijum jon, čiji su spektri dati u tabeli 7.6.

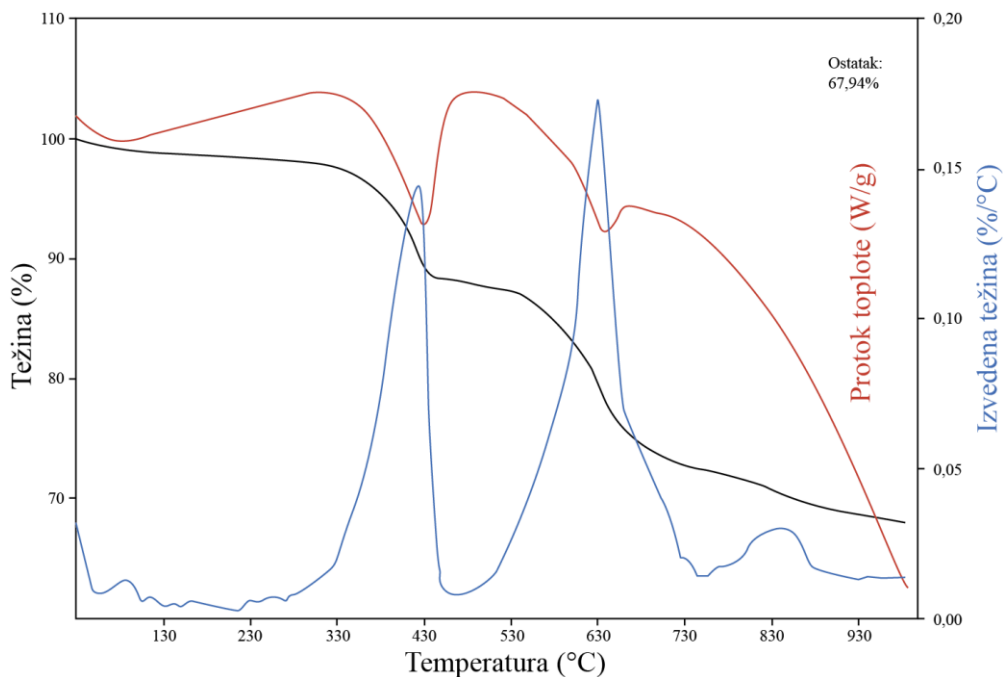
Tabela 7.6. Položaj traka karakterističnih grupa u FT-IR-spektru sa slike 7.8

Grupa	OH^-	SO_4^{2-}	NH_4^+
Položaj trake, cm^{-1}	3350	1190	3420-3220
	3480	1080	1655
		1000	1427



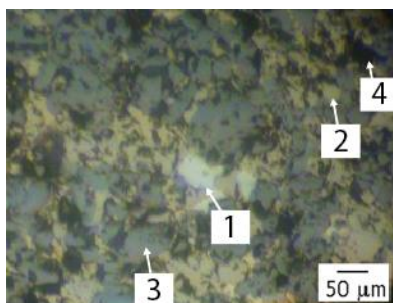
Slika 7.8. FT-IR analiza uzoraka jarosita

Termo-gravimetrijskom analizom zapaža se da je ukupan gubitak mase do 1000 °C oko 32% (slika 7.9). Prvi gubitak mase na temperaturi od 300 do 430 °C, od oko 11 mas.% pripisuje se gubitku hidroksil i amonijum grupe iz jarosita; drugi gubitak mase na temperaturi od 500 do 770 °C, od oko 15% pripisuje se disocijaciji sulfatnih jedinjenja u jarositu do SO₂ gasa; i treći gubitak mase na temperaturi oko 850 °C pripisuje se razgradnji faze anglesit.



Slika 7.9. TG (crna linija), DTG (plava linija), DTA (crvena linija) uzorka jarosita

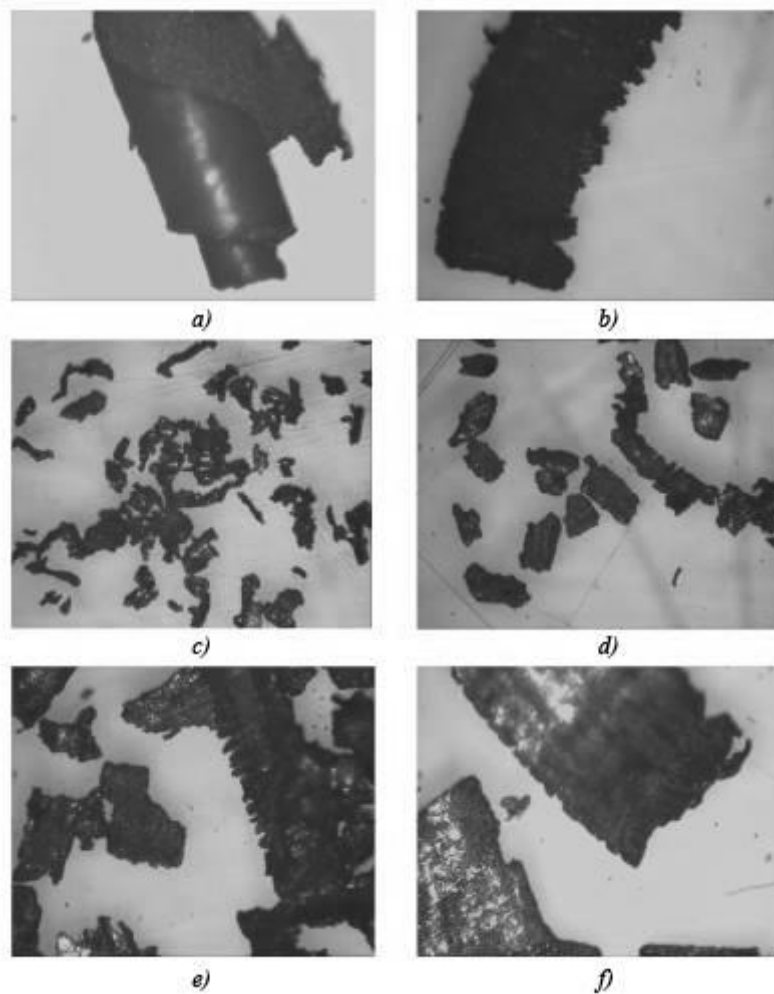
Kao što je navedeno u poglavlju 5.2, jarosit talog je mešan sa PbAg talogom, tako da je u uzorku povećan sadržaj olova. Na slici 7.10 uočavaju se faze: 1 (belo) – galenit; 2 (žuto) – franklinit; 3 (sivo) – magnetit; 4 (crno) – silikati.



Slika 7.10. Optička mikroskopija uzorka jarosit taloga

7.1.4. Ostali i pomoćni materijali

Magnezijum prah je korišćen u metalotermijskim reakcijama, u kombinaciji sa aluminijumom. Prosejavani su opiljci od legure AZ63 (5,5-6,3% Al; 2,7-3,3% Zn) i legure AZ91 (8,5-9,5% Al; 0,45-0,9% Zn), pri čemu su dobijeni prahovi magnezijuma (slika 7.11).



Slika 7.11. Magnezijum opiljci: legura AZ91 *a)* i *b)* 0,25-1 mm; legura AZ63 *c)* <45 μm , *d)* 45-100 μm , *e)* 100-250 μm , *f)* 0,25-1 mm; optička mikroskopija, uvećanje 50x

Uzorci legure AZ91 prosejani su na 0,25 do 1 mm (slika 7.11 *a)* i *b)*, a uzorci legure AZ63 su prosejavani i razvrstani u više kategorija granulacije (slika 7.11 *c)* – *f)*.

Kovarina se koristi u eksperimentima zbog velike količine železa i oksida, a pogodna je za podešavanje sadržaja kisonika kod aluminotermijskih reakcija redukcije. Gubitak mase žarenjem (500 °C) je 28,2% koju većinom čini vlaga. Sastav kovarine, nakon žarenja dat je u tabeli 7.7.

Tabela 7.7. Hemijski sastav kovarine, u mas.%

Fe	Si	Cr	Sn	Ni	C	P	S	Mn	Ca	Al	Mg	Cu	O	LOI	Drugi
70,87	0,80	0,04	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,09	0,39	0,11	0,13	0,30	25,23	1,80	0,12

Za eksperimentalna istraživanja u okviru ove disertacije uzeta je kovarina gde je železo prisutno u obliku magnetita (oko 40 mas.%), vistita (oko 57 mas.%) i hematita (oko 3 mas.%). Žarenjem kovarine ovaj sastav se može promeniti, a time i konačan sadržaj kisonika. Takođe i granulometrijski sastav kovarine moguće je podesiti prosejavanjem, a za potrebe aluminotermijskih i karbotermijskih reakcija u ovoj disertaciji uzeta je kovarina sa srednjom veličinom čestica od 1,32 mm (85%).

Koks sa srednjom veličinom čestica od 1 mm (85%) je korišćen kod karbotermijskih reakcija sa hemijskim sastavom datim u tabeli 7.8.

Tabela 7.8. Hemijski sastav koksa, u mas.%

C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	S
86,8	5,7	4,7	0,80	0,50	0,70	0,60

Krečno mleko je korišćeno za pravljenje peleta kod karbotermijskog postupka redukcije. Mešana je voda sa krečom, čiji je hemijski sastav dat u tabeli 7.9.

Tabela 7.9. Hemijski sastav kreča, u mas.%

CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
95,7	1,1	2,4	0,60

Startna šljaka je korišćena kod uvećanih laboratorijskih ispitivanja, da bi se obezbedilo tečno kupatilo za topljenje peleta. Hemijski sastav startne šljake dat je u tabeli 7.10.

Tabela 7.10. Hemijski sastav startne šljake, u mas.%

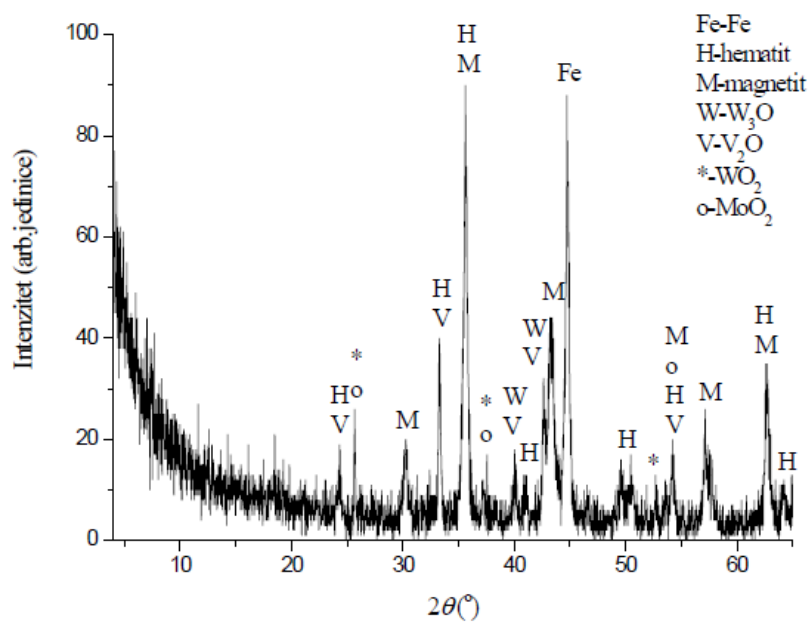
CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Cu	S	Zn	Ni
36,9	26,6	12,5	9,6	9,8	1,6	0,60	0,60	0,10	0,20	0,10	0,30

Čelična prašina je korišćena za studiju slučajeva i dobijena je obradom alatnog čelika, tako da je bogata legirajućim elementima. Legirajući elementi potiču od čelika koji se obrađuje i alata. Radi uklanjanja emulzije uzorci su žareni na 500 °C, pri čemu je došlo do delimične oksidacije legirajućih elemenata i železa. Hemijski sastav je dat u tabeli 7.11, a rendgenski snimak na slici 7.12.

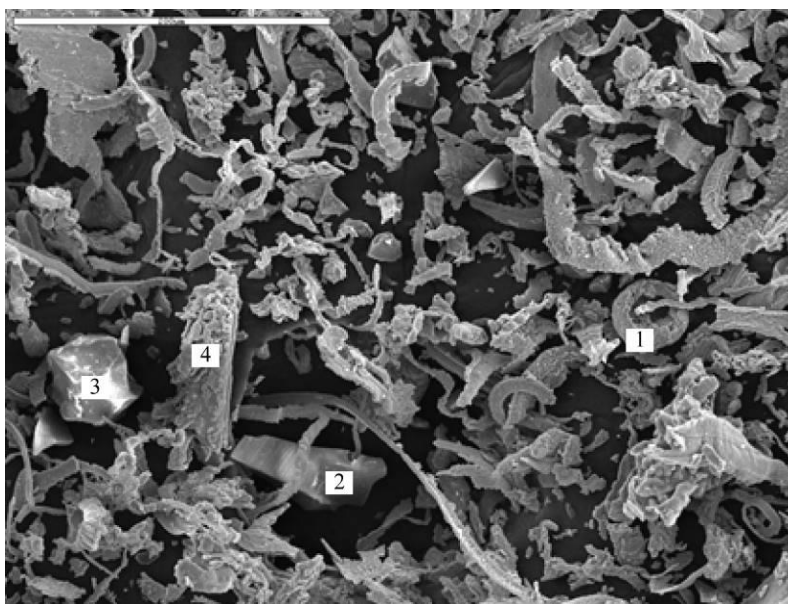
Tabela 7.11. Hemijski sastav čelične prašine, mas. %

Fe	V	Cr	Mo	Co	W	O	Ostalo
59,0	1,5	2,5	4,6	2,9	4,1	23,8	1,6

SEM i EDS analizom uzorka (slika 7.13) detektovano je više različitih faza: *tačka 1*, sa hemijskim sastavom: 89,5% Fe; 1,0 % V; 1,28% Cr; 4,1% Co; 1,66% Mo; 2,5% W; *tačka 2* sa hemijskim sastavom 85,84% Fe; 1,17% V; 3,11% Cr; 3,71% Co; 1,97% Mo; 4,21% W; *tačka 3* sa hemijskim sastavom: 83,8% C; 1,1% Ti; 0,59% Cr; 14,46% Fe; *tačka 4* sa hemijskim sastavom: 75,2% Fe; 1,26% V; 3,82% Cr; 8,16% Co; 9,0% Mo; 2,59% W.



Slika 7.12. Rendgenski snimak uzorka čelične prašine



Slika 7.13. SEM mikrofotografija uzorka čelične prašine

7.2. Termodinamička analiza

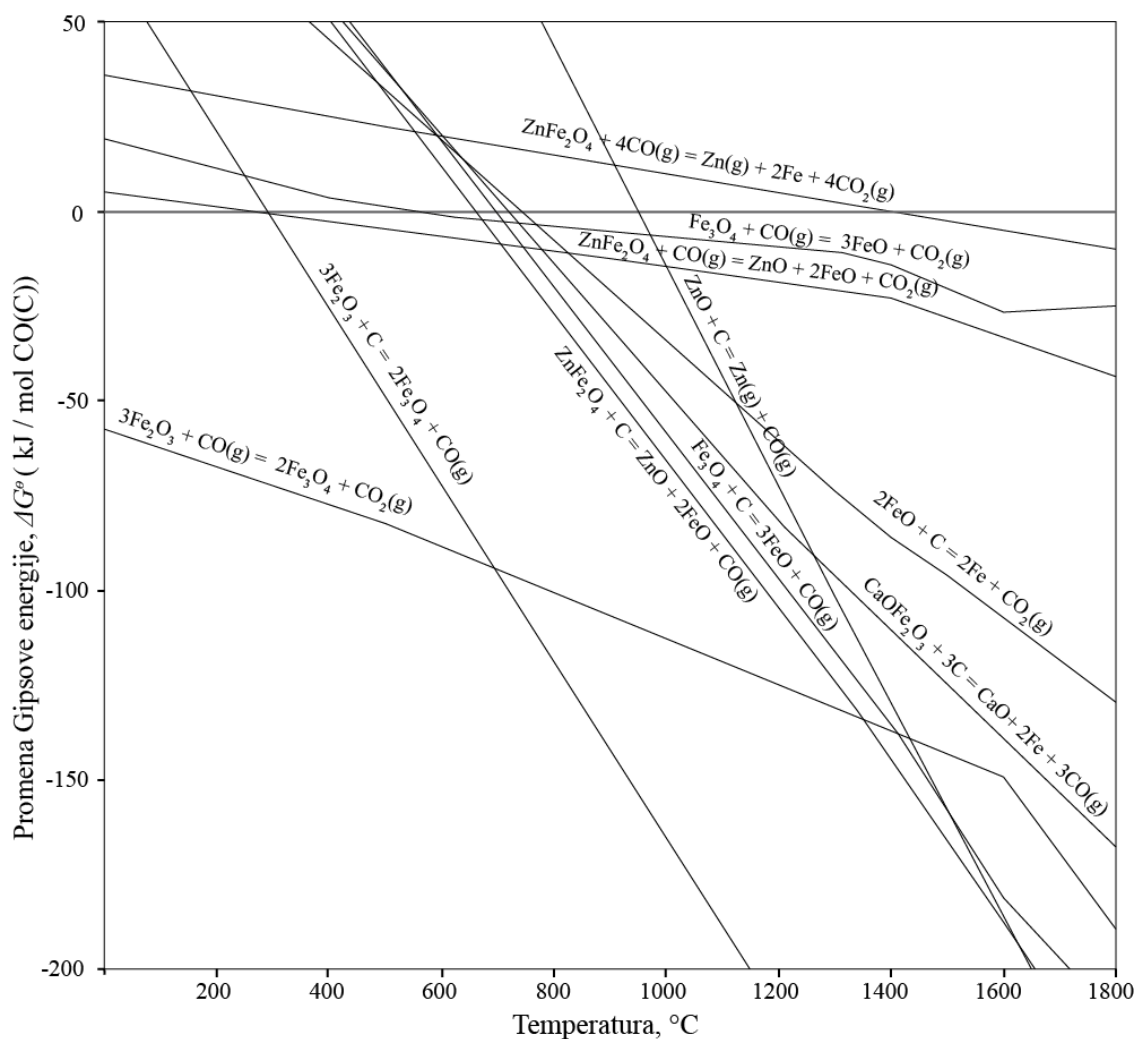
Ukupna energija koja je potrebna za odvijanje nekog procesa u ekstraktivnoj metalurgiji najčešće je merilo efikasnosti procesa, tako da su termodinamička analiza i proračuni energetskog i materijalnog bilansa veoma bitni i sa ekonomskog i sa tehnološkog stanovišta. U ovom poglavlju biće razmatrane reakcije koje se javljaju u sistemu sa ugljenikom kao reducentom i aluminijumom kao reducentom, na osnovu kojih se izrađuje matematički model. Određuju se energetske efekte i raspodele elemenata u eksperimentalnim uslovima kod karbotermijskih i aluminotermijskih reakcija redukcije. Na osnovu ovih rezultata, a pomoću razvijenog modela, moguće je dobiti materijalni i energetski bilans, kao i eksergijski proračun za sve sastave koji se dobijaju mešanjem aluminijuma i ugljenika kao reducenata. Karbotermijske reakcije redukcije su uzete kao najviše primenjivane iz ekonomskih razloga. Eksergijskom analizom može se pokazati da mešanjem karbotermijskih i metalotermijskih reakcija redukcije se poboljšavaju tehno-ekonomski parametri procesa.

7.2.1. Karbotermijske reakcije redukcije

Za redukciju metalurškog otpada ugljenikom pravljen su pelete koje su topljene u elektrolučnoj peći, prema postupku opisanom u poglavlju 6.4. Određuje se električna energija koja je potrebna za redukciju datog sistema, a čiji će deo kasnije biti zamenjen energijom koja se oslobađa metalotermijskim reakcijama.

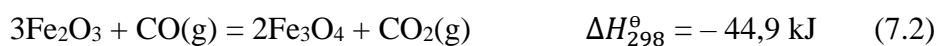
Na početku procesa topi se startna šljaka na oko 1400 do 1600 °C, koja pravi tečno kupatilo. Pelete padaju slobodnim padom u tečno kupatilo i nakon nekoliko minuta proces redukcije je završen. Tokom redukcije stvara se gasovita faza koja većinom sadrži ugljen-monoksid. Ugljen-monoksid relativno brzo prolazi kroz sloj neproreagovanih peleta, tako da u ukupnom procesu redukcije kod elektrolučnih postupaka učestvuje sa svega 10-15% u odnosu na čvrsti ugljenik [200-202].

Na temperaturi od 1600°C ugljenik i ugljen-monoksid će redukovati većinu oksida u smeši, kao što je pokazano na slici 7.14 [146, 186, 202].



Slika 7.14. Promena Gipsove energije za relevantne reakcije u datom sisitemu

Redukcija železnih oksida može se prikazati jednačinama [202-204]:



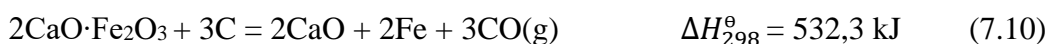
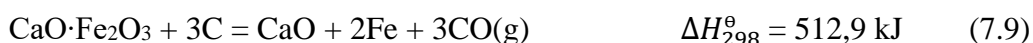


Ove reakcije javljaju se ispod procesne temperature u temperaturnom opsegu od 1100 do 1400 °C. Reakcije redukcije železnih oksida sa ugljenikom (7.1, 7.3 i 7.5) u reaktorima sa električnim lukom (ili plazmom) preovladavaju i čine oko 80 do 90% od ukupnih reakcija redukcije [202]. Direktna redukcija sa ugljenikom na međugraničnoj površini čvrsto/čvrsto i čvrsto/tečno zavisi od difuzije ugljenika u čvrstoj fazi i/ili u tečnoj fazi. Brzina difuzije ugljenika se povećava sa povećanjem temperature i kontaktne površine između ugljenika i železnih oksida, što se postiže korišćenjem disperznijeg ugljenika [205].

Intermedijatne faze ili spineli mogu da se formiraju u datom sistemu sa Ca, Mg i Si – oksidima. Veoma je važno da reakcija 7.1 preovlađuje u sistemu, inače mogu da se jave reakcije [206]:

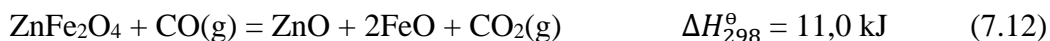


U šljakama faze $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ i $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ zajedno sa Si i Mg mogu da formiraju spinele koji predstavljaju barijeru između ugljenika i železnih oksida sprečavajući njihovu redukciju [205, 206]. U razbijanju njihove strukture može učestvovati ugljenik na temperaturama iznad 780 °C prema reakcijama [206]:



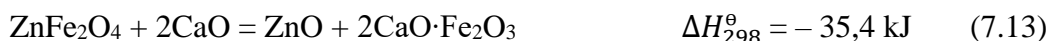
Intezivni uslovi u elektrolučnim (plazma) pećima, kao i dovoljna količina ugljenika favorizuju reakcije (7.9) i (7.10) radije nego (7.7) i (7.8), naročito u zoni električnog luka gde su temperature visoke i mešanje materijala intezivno. Prema tome, šaržiranje peleta treba da se usmeri prema zoni u blizini električnog luka.

Redukcija cink-železo-oksida veoma je važna u datom sistemu, zbog njegove relativno velike količine u EAFD. Dve osnovne reakcije redukcije cink-železo-oksida koje mogu da se jave su:



Reakcija (7.12) je kinetički povoljnija od reakcije (7.11) zbog boljeg transfera mase između faza čvrsto/gas [205]. Međutim, kao što je ranije navedeno, kod elektrolučnih reaktora u procesima redukcije ugljen-monoksid učestvuje u manjim udelom nego čvrsti ugljenik, tako da on brzo prolazi kroz sloj peleta i ispunjava komoru elektrolučne peći.

Cink-železo-oksidi može reagovati sa kalcijum-oksidiom prema egzotermnoj reakciji [203]:



Kao što je ranije navedeno, faza $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ može negativno uticati na izvadak železa iz ulaznih sirovina, tako da je za njegovo razlaganje po reakciji (7.10) potrebno dodati još ugljenika u početnoj mešavini.

Cink-oksidi iz prašine elektrolučne peći redukuje se ugljenikom i ugljen-monoksidom prema reakcijama:



Ugljenik će prvo redukovati manje stabilnije okside, kao što je ZnO, a potom i železo-oksidi. U literaturi je proučavan uticaj kovarine, hematita i kalcijum-karbonata na kinetiku redukcije cinkita (ZnO) [200]. Pokazano je da kalcijum-karbonat ubrzava redukciju cinkita zato što se njegovim razlaganjem povećava sadržaj ugljen-monoksida, značajno smanjujući energiju aktivacije reakcija (7.14 i 7.15) [200]. Ovo je manje značajno kod elektrolučne peći zato što je čvrsti ugljenik glavni reducent.

Ugljen-dioksidi koji je nastao u prethodno navedenim reakcijama, reaguje sa ugljenikom na temperaturi iznad 900 °C prema Boduardovoj reakciji:



Prema reakcijama (7.1 – 7.16) atmosfera u peći će uglavnom da sadrži ugljen-monoksid, sa manjom količinom ugljen-dioksida.

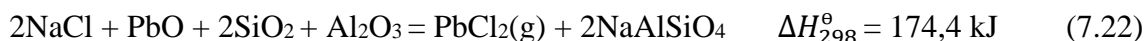
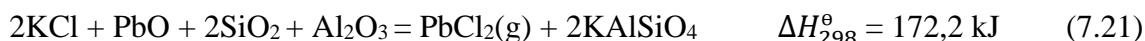
Nakon što nastali gasovi napuste pećnu komoru mešaju se sa vazduhom. Cink u gasnoj fazi reaguje sa ugljen-monoksidom i ugljen-dioksidom na temperaturama ispod 900 °C, i sa kiseonikom kada napusti pećnu komoru prema egzotermnim reakcijama [146, 186]:



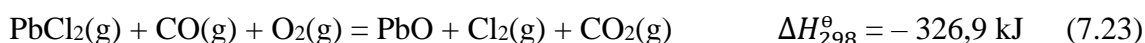
Dobijeni cink-oksidi se sakuplja u vrećastom filteru (slika 6.6) u obliku finog pudera. Ugljen-monoksid se oksidiše do ugljen-dioksida, oslobađajući veliku količinu toplote:



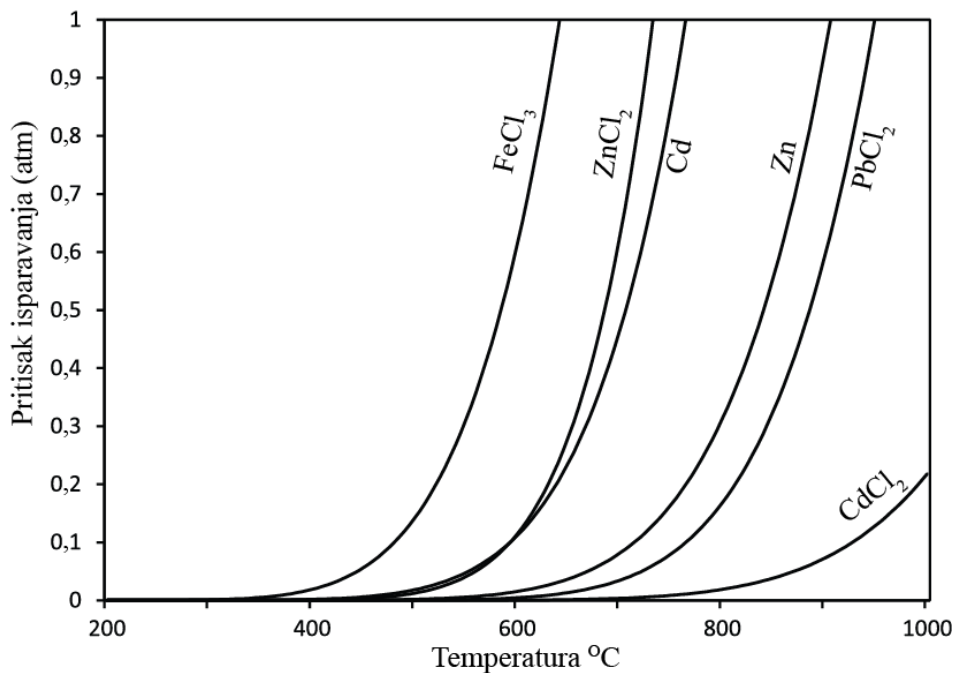
Hlor iz EAFD je najvećim delom vezan za kalijum (KCl) i olovo (PbCl₂), a u malom delu i za natrijum. Ukoliko postoji više natrijuma u EAFD, hlor će ravnopravno biti raspoređen između kalijuma i natrijuma. Ovi elementi uglavnom potiču iz topitelja koji se dodaju prilikom pretapanja čelika i kao lako isparljivi prelaze u EAFD. Kalijum i natrijum-hloridi će reagovati sa olovo-oksidom iznad 600 °C prema reakcijama [198]:



Prema tome, hlor ima glavnu ulogu u mehanizmu isparavanja olova iz mešavine. Nakon što napusti peć, olovo-hlorid će reagovati sa kiseonikom i ugljen-monoksidom, pri čemu je reakcija energetski povoljnija sa smanjenjem temperature:

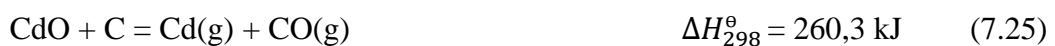


Lee i Song su proučavali uticaj hlora na isparavanje cinka, olova i kadmijuma iz EAFD [197]. Pokazali su da isparavanje ovih elemenata preko hlorida na temperaturi iznad 600 °C postaje intezivno i završava se na 1000 °C [197]. Na osnovu termodinamičkih proračuna konstruisan je dijagram isparavanja železo-hlorida, cink-hlorida, kadmijum-hlorida i olovo-hlorida, kao i elemenata kadmijuma i cinka (slika 7.15) [146, 186]. Zbog niskog pritiska isparavanja FeCl₃, izvesna količina ove faze može se očekivati u cink-oksidnoj prašini na izlazu peći.



Slika 7.15. Pritisak isparavanja lako isparljivih elementa i faza

Kadmijum će pre isparavati u elementarnom obliku nego kao hlorid, kao što se može videti sa slike 7.15. Ako je kadmijum u mešavini u obliku oksida može da se redukuje ugljenikom na temperaturama iznad 600 °C, a zatim će isparavati u elementarnom obliku. Nakon napuštanja pećne komore reaguje sa kiseonikom iz vazduha. Ovo se može prikazati reakcijama:



Sulfidi iz smeše (u ovom slučaju najzastupljeniji je cink-sulfid) reagovaće sa bakrom, jer on ima najveći afinitet prema sumporu. Pored toga, sumpor (npr. iz koksa) može da se jedini sa olovom i isparava na temperaturama iznad 1370 °C, zajedno sa sumpor-dioksidom [186]. Ako u ulaznim materijalima postoji višak sumpora, formiraće se kamenac sa bakrom i/ili niklom koji se nalazi ismeđu šljake i tečnog metala.

7.2.2. Aluminotermijske reakcije redukcije

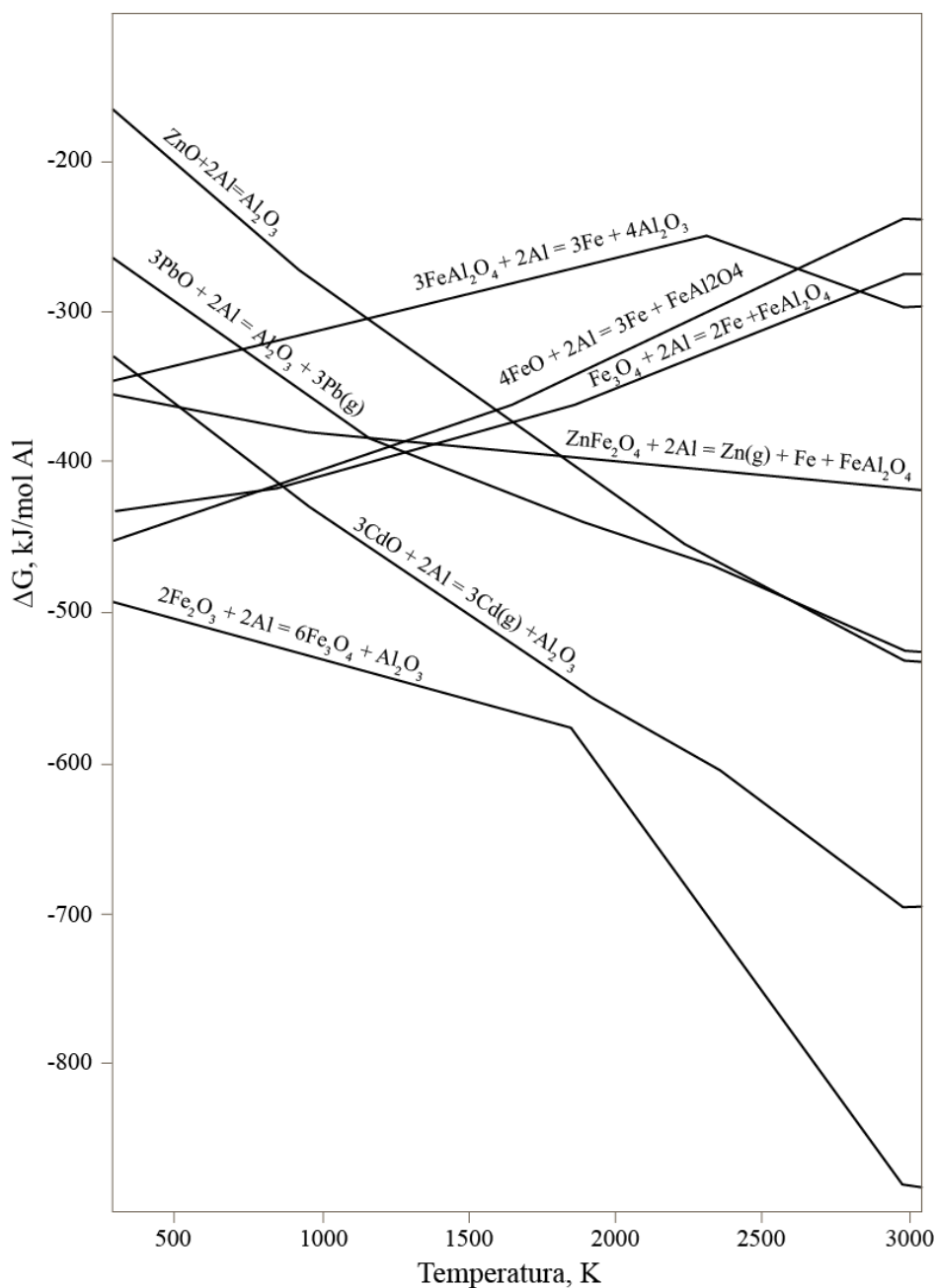
Aluminijum redukuje većinu oksida u sistemu, kao što je prikazano na slici 7.16. Ove reakcije redukcije su egzotermne i intenzivnog karaktera, tako da je teško odrediti kinetiku i mehanizme odvijanja reakcija. Ipak, na osnovu eksperimentalnih rezultata oksidacije čestica aluminijumskog praha, opisanog u poglavlju 7.1.1. mogu se pretpostaviti mehanizmi reagovanja aluminijuma sa oksidima u sistemu.

Kod finih čestica praha aluminijuma (nanoprahovi) slobodna površina je velika tako da je i intenzitet oksidacije aluminijuma na dodirnim mestima čestice aluminijuma i nekog oksida iz sistema veća. Aluminijum dolazi na površinu čestica difuzijom, a nakon topljenja (oko 660 °C) aluminijum izlazi kroz mikropukotine na opni čestice. Reakcijom aluminijuma i oksida povećava se toplota zagrevanja čestica praha aluminijuma. Tečan aluminijum koji se nalazi u opni aluminijum-oksida se širi i napreže opnu čestice do pucanja. Nakon pucanja opne tečan aluminijum kvasi okside u sistemu i metalotermijske reakcije postaju intenzivne (slika 7.17).

Kod čestica praha aluminijuma srednje veličine (nekoliko mikrometara do nekoliko desetina mikrometara) reakcije oksidacije aluminijuma će biti intenzivne na temperaturama transformacije γ -Al₂O₃ u α -Al₂O₃. U ovom slučaju, pucanju opne doprinosi spoljašnje sažimanje nastalo kao posledica razlike u gustinama γ -Al₂O₃ i α -Al₂O₃ (13,8%), kao i unutrašnje naprezanje nastalo kao posledica samozagrevanja čestice i širenja tečnog aluminijuma unutar opne (slika 7.17).

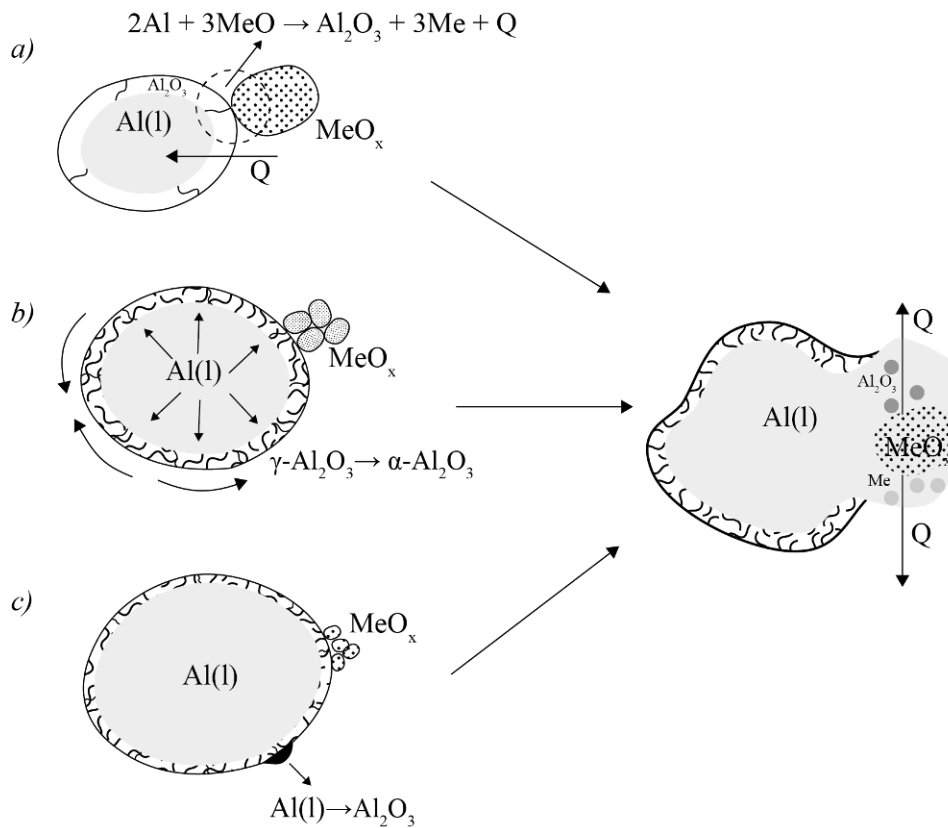
Kod krupnih čestica praha aluminijuma (iznad 100 mikrometara) intenzivne reakcije oksidacije aluminijuma odvijajuće se na temperaturama potpunog formiranja α -

Al₂O₃ (od 1100 °C) opne pa do temperature topljenja α-Al₂O₃ (2072 °C). Čestice su dovoljno velike tako da efekti samozagrevanja i širenja tečnog aluminijuma nisu toliko izraženi kao u prethodnim slučajevima. Tečan aluminijum izlazi na površinu i odmah oksidiše, pri čemu se popunjavaju mikro pukotine i kompezuje razlika u gustini između γ-Al₂O₃ i α-Al₂O₃ (slika 7.17).



Slika 7.16. Reakcije redukcije oksidnih faza iz smeše sa aluminijumom

Spontanost reakcije ili samopropagirajuće reakcije nastaju kada se toplota koja se oslobađa reakcijom jedne čestice prenosi na toplotu susjednih čestica praha aluminijuma i na taj način se povećava brzina zagrevanja i širenja tečnog aluminijuma unutar opne, što dovodi do njenog pucanja.



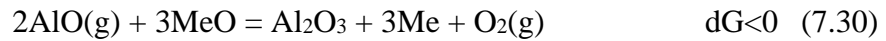
Slika 7.17. Mehanizmi pucanja čestica praha aluminijuma: a) fine, b) srednje i c) krupne čestice

Pored tečnog aluminijuma, doprinos povećanju kontakta između aluminijuma i oksida u sistemu čini isparavanje aluminijuma i njegovih oksida prema reakcijama [130]:

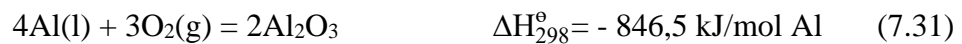


Temperatura isparavanja aluminijuma je relativno visoka (reakcija 7.28); međutim, s obzirom na visoke adijabatske temperature kod reakcija između aluminijuma i nekih oksida (tebele 4.1 i 4.3), ova reakcija je moguća na lokalnim

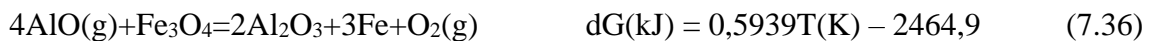
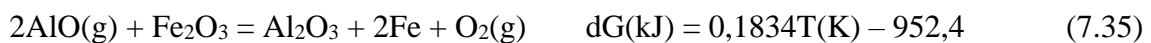
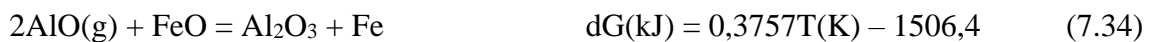
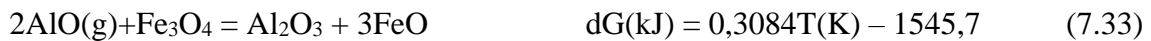
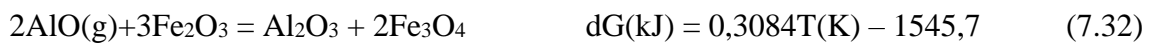
mestima (na primer kod curenja aluminijuma iz opne i njegove dalje oksidacije). Dobijeni AlO(g) nastaje na relativno niskim temperaturama i može da redukuje okside u sistemu prema reakciji [130]:



Oslobođeni kiseonik, prema reakciji (7.30), doprinosi povećanju kontakta aluminijuma i kisonika, pri čemu se pored reakcije (7.29) javlja i reakcija [130]:



Kod redukcije železnih oksida mogu se odvijati sledeće reakcije [130]:



Mešavina EAFD, kovarine, železnih opiljaka i aluminijum-praha pripremana je za aluminotermijske reakcije redukcije i topljena kao što je opisano u poglavlju 6.3. *Duraes* je predložio mehanizam redukcije hematita aluminijumom, koji podrazumeva oslobađanje molekula kiseonika, a zatim reaguje sa tečnim aluminijumom (reakcije 7.37 i 7.31) [207].



Reakcije (7.31) i (7.37) mogu se napisati kao ukupna reakcija:



Dobijeni Fe₃O₄ reaguje sa aluminijumom, a vistic (FeO) iz mešavine reaguje i sa aluminijumom i sa dobijenim Al₂O₃, pri čemu se formira hercinit (FeAl₂O₄) i železo [207]. Pored ovih reakcija, sa određenim udelom biće prisutne i reakcije (7.32 - 7.36).

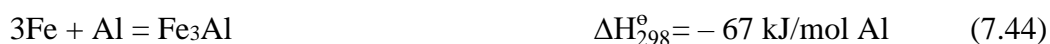




Faza FeAl_2O_4 je detektovana na $1060 \text{ }^{\circ}\text{C}$ kod reakcije između aluminijuma i hematita [208-210]. Cink-železo-oksidi (ZnFe_2O_4) iz EAFD će reagovati slično kao i Fe_3O_4 , pri čemu se oslobađa gasoviti cink, a dobija železo i hercinit:



Iz reakcija (7.39 – 7.42) jasno je da će se formirati velika količina FeAl_2O_4 koji će reagovati sa aluminijumom, pri čemu se dobija tečno železo i Al_2O_3 (reakcija 7.43), ili će kristalisati i biti uključena u šljaku. Ako je aluminijum u višku u odnosu na stehiometrijsku količinu, može se formirati intermetalna faza sa rastopljenim železom (reakcija 7.44) [207].



Cink-oksidi (ZnO) iz EAFD se redukuju do cinka (reakcija 7.45). Temperatura paljenja ove reakcije je $1008 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [211]. Pošto cink isparava iznad $912 \text{ }^{\circ}\text{C}$ očekuje se njegovo izdvajanje iz smeše i reakcionog suda.



Pored cinka, očekuje se isparavanje olova i kadmijuma prema reakcijama:



Ugljenik iz aluminijumske folije će malim delom učestvovati u reakcijama redukcije [133]. Većina ugljenika će izgoreti i napustiti reaktor sa gasnom fazom u obliku fine čađi, a deo će biti rastopljen u tečnom železu. Zbog reduktivnih uslova u reaktoru i intenzivnog transfera mase i energije u sistemu, očekuje se prelaz hlora i sumpora u gasovitu fazu. Energetski efekti koje stvaraju ugljenik, sumpor i hlor su

relativno mali u odnosu na one koje stvara aluminijum, tako da nisu uzeti u proračun ukupnih energetske efekata.

Kod reakcija redukcije sa jednakim količinama aluminijuma i ugljenika ili sa manjom količinom aluminijuma u mešavini, može se očekivati veće učešće ugljenika kod redukcije oksidnih faza. Aluminijum ima prioritet za redukciju u odnosu na ugljenik, s obzirom na niže vrednosti Gipsove energije (slike 7.14 i 7.16), tako da će on redukovati okside do potpunog iskorišćenja aluminijuma iz smeše. Kod modelovanja realnih sistema sa mešavinom ugljenika i aluminijuma, mora se voditi računa da ugljenik ostane u mešavini usled intezivnih uslova aluminotermijskih reakcija. Čak i male količine aluminijuma su dovoljne da zamene deo električne energije koja je neophodna za redukciju mešavine oksida (iz otpada) ugljenikom.

Magnezijum ima veći afinitet prema kiseoniku nego aluminijum na temperaturama do 1400 °C. Međutim, ima manju primenu kod metalotermijskih reakcija zato što je relativno nestabilan u ambijentalnim uslovima, naročito u prisustvu vlage. Kada se doda aluminijumu, magnezijum ima pozitivne efekte na reakcije redukcije. Pozitivan uticaj magnezijuma se ogleda u smanjenju površinskog napona tečnog aluminijuma, poboljšavajući kvašljivost između tečnog aluminijuma i oksida u sistemu [137, 212]. Površinski napon čistog magnezijuma je 0,66 N·m, a aluminijuma 0,91 N·m, tako da se dodatkom magnezijuma smanjuje površinski napon [212]. Povećavanjem kvašljivosti povećava se reaktivnost aluminijuma sa oksidima na granici čvrsto/tečno.

Magnezijum takođe učestvuje u metalotermijskim reakcijama zajedno sa aluminijumom, pri čemu se oslobađa toplota.



Pored reakcija redukcije, magnezijum može reagovati sa aluminijumom i nekim metalnim oksidom formirajući spinel MgAl_2O_4 .



7.2.3. Matematički model za materijalni i energetski bilans

Ukupni toplotni efekti koji se javljaju kod reakcija redukcije u zadatoj mešavini reducenata, oksidnih i drugih faza mogu se izračunati na osnovu mehanizama ovih reakcija i količine pojedinačnih faza u sistemu. Kod metalotermijskih reakcija proračun toplotnih efekata i adijabatske temperature je važan za procenu mogućnosti izvođenja samopropagirajuće reakcije sistema, kao i određivanje potrebne energije za redukciju složenih sistema sa ugljenikom. Potpuna metoda termodinamičke analize treba da obuhvati izračunavanje adijabatske temperature smeše i ravnotežni sastav produkata reakcije na datoj temperaturi u višekomponentnom sistemu. Ove analize mogu biti urađene pomoću softverskog rešenja nazvanim „RikiAIC“, čiji je algoritam dat u poglavlju 6.5 [146]. Slični softveri za termodinamičke proračune aluminotermijskih reakcija su razvijeni i korišćeni u literaturi [213, 214].

Za izabrani višekomponentni sistem metalurških međuproizvoda i otpada sa odgovarajućim reducentima, toplota reakcija se računa prema jednačini:

$$Q = \sum dH_i \quad (7.51)$$

dH_i je promena toplote za svaku pojedinačnu reakciju koja se javlja u datom sistemu a računa se prema jednačini:

$$dH_i = \frac{dH^{th} \cdot \sum m_p^r}{\sum m_p^{th}} \quad (7.52)$$

dH^{th} je promena entalpije za svaku reakciju koja se javlja u datom sistemu za teorijski uzetu masu produkata $\sum m_p^{th}$ a čije su vrednosti upisane u bazu podataka softvera; $\sum m_p^r$ je realna masa produkata iste reakcije koja se izračunava na osnovu mase ulaznih sirovina, odnosno faza koje su povezane sa ovom reakcijom.

Adijabatska temperatura za zadati sistem se izračunava korišćenjem metode konačnih elemenata i jednačine bilansa:

$$\sum m_i \cdot H(T_{298}) = \sum n_j \cdot H(T_{ad}) \quad (7.53)$$

m_i i n_j su molarne količine produkata i reaktanata svake od komponenti/faza koji se javljaju u datom sistemu.

7.2.4. Gubici toplote elektrolučne peći

Ako se pećna komora uzme kao kontrolna veličina, opšta jednačina za održanje energije može se izraziti preko sledeće jednačine [215]:

$$\dot{E}_{ul} - \dot{E}_{iz} = \dot{E}_{ak} \quad (7.54)$$

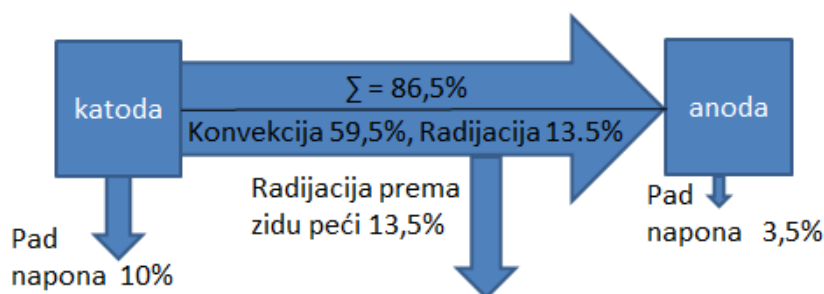
Temperatura šarže se smatra da je jednaka sobnoj temperaturi, tako da se protok ulazne energije može zanemariti ($\dot{E}_{ul} \approx 0$). Električna energija preko električnog luka, zajedno sa hemijskom energijom generiše toplotnu energiju \dot{E}_g . Protok energije koja napušta sistem je \dot{E}_{iz} . Pod uslovima stacionarnog stanja, nema promene u akumulaciji energije ($\dot{E}_{ak} = 0$), pa važi jednakost:

$$\dot{E}_g = \dot{E}_{iz} \quad (7.55)$$

Protok generisane termičke energije

Ukupna generisana termička energija uključuje: prelazak električne energije električnim lukom u termalnu \dot{E}_{g-1} , gorenje grafitne elektrode \dot{E}_{g-2} i toplotu generisanu hemijskim reakcijama redukcije oksida u sistemu \dot{E}_{g-3} .

Primarni mehanizam za prenos toplote kod DC električnog luka je konvekcija, sekundarni je radijacija, a kondukcija je tako slaba da se može zanemariti [215, 216]. Dužina i debljina električnog luka je promenljiva tokom procesa i automatski podešena komandnom tablom, tako da se dobija optimalna efikasnost snage pri procesu pražnjenja. Raspodela energije u sistemu katoda-luk-anoda prikazan je na slici 7.18, prema podacima iz literature [112].



Slika 7.18. Dijagram raspodele energije pri formiranju električnog luka

Raspodela energije sa slike 7.18 je gruba procena; gubitak toplote radijacijom je veći od 13,5% usled prenosa toplote radijacijom prema šljaci, pećnom gasu i svodu peći.

Sa ulaznom snagom od 100 kW, električni gubici u peći su procenjeni na oko 2,23 kW, mereći otpore elektroda i žica koje prenose električnu energiju, tako da je $\dot{E}_{g-1} = 97,77 \text{ kW}$.

Toplota generisana gorenjem grafitne elektrode \dot{E}_{g-2} može se proceniti na osnovu hemijskih reakcija gorenja elektrode:



Pema eksperimentalnim podacima izračunato je da je trošenje grafitne elektrode oko 0,15 g/s, tako da se na osnovu jednačina (7.56 i 7.57) izračunava $\dot{E}_{g-2} \approx 1,3 \text{ kW}$ [217].

Za toplotu generisanu hemijskim reakcijama redukcije otpada, \dot{E}_{g-3} izračunava se na osnovu termodinamičke analize reakcija, koja je data u poglavljima 7.2.1 i 7.2.2.

Protok energije koja napušta sistem

Protok energije koja napušta sistem računa se preko toplote koja se troši na rastapanje otpada, toplotu izlaznih gasova, toplotu koja se troši na grafitne elektrode i toplotu koja odlazi kroz zidove peći.

Toplota koja se troši na rastapanje otpada uključuje dehidraciju, polimorfne transformacije, endotermne hemijske reakcije, sublimaciju i topljenje. Količina ove toplote zavisi od sastava otpada i veličina čestica, tj. razvijenosti površine između pojedinih faza. Što je veća razvijenost površina između faza u otpadu, brže će se odvijati hemijske reakcije. Na primer, kontakt čestica ugljenika ili aluminijuma sa česticama EAFD treba da bude što veći kako bi proces redukcije bio potpuniji.

Toplota koja odlazi na isparavanje vlage obično je mala i zavisi od udela vlage u otpadu. Često se pri pripremi peleta ili briketa one žare pre tretmana u peći, tako da nema prisustva vlage. Naročito je važno izbaciti vlagu kod ulaznih sirovina sa prahom aluminijuma, da ne bi došlo do ekstremnih rasprskavanja šarže.

Ukoliko otpad sadrži *metale sa niskom tačkom sublimacije* (Zn, Pb, hloridi i dr.) deo toplote troši se za njihovo otparavanje. Ovi elementi će izaći iz peći sa procesnim gasovima i potrebno ih je skupljati ili kondezatorom ili vrećastim filterima.

Za proračun gubljenja toplote u elektrolučnoj peći uzima se pretpostavka da se na rastapanje otpada, isparavanje vlage i sublimaciju metala troši oko 65 kW (ili 90% od energije električnog luka koji ide ka anodi – energija bez radijacije zida peći). Ova energija zavisi od sastava i kontakta čestica u otpadu.

Toplotni protok izlaznih gasova $\dot{E}_{iz, gas}$ zavisi od sastava gasa koji napušta sistem. Ovi gasovi obično se sastoje od azota, kiseonika, vodene pare, prašine, ugljen-dioksida, ugljen-monoksida, sumpor-dioksida i dr, u zavisnosti od sastava ulaznih sirovina. Na osnovu entalpije, količine (protoka) i gustine komponenti u gasu proračunava se protok toplote izlaznih gasova. Za temperaturu izlaznih gasova od oko 1500 K i ulaznoj snazi električne energije od 100 kW, protok toplote izlaznih gasova biće oko 10 kW [217].

Toplota koja se troši na grafitnu katodu i anodu se pretpostavlja da je oko 2,5 kW [217]. Pošto se elektrode hlade vodom, ova toplota se može proračunati na osnovu ulazne i izlazne temperature i protoka vode koja hladi elektrode.

Gubitak toplote kroz zid peći proračunava se na osnovu materijala od kog je zid peći izgrađen. Toplota do zidova peći dolazi radijacijom električnog luka, konvekcijom rastopljenog materijala i procesnih gasova.

Da bi se smanjili gubici toplote kroz zid peći neophodno je projektovati vatrostralne materijale na optimalan način, koji će obezbediti mali gubitak toplote kroz zidove peći sa jedne strane, a dobre fizičke osobine i hemijsku postojanost sa druge strane. Unutrašnjost peći ozidana je visoko-magnezitnim opekama (slika 6.5). Vatrostalnost magnezitnih opeka je oko 2000 °C, a vatrostalnost pod pritiskom je od 1630-1970 °C. Gustina magnezita kreće se od 2700-3040 kg/m³, sa poroznošću od 22-27% [218]. Magnezit je izrazito bazan po hemijskom karakteru [218].

Koeficijent toplotne provodljivosti od izuzetne je važnosti za modelovanje i predviđanje termičkog profila peći rađene na bazi vatrostralnih materijala. Koeficijent termičke provodljivosti za vatrostralne materijale na bazi magnezita može se izraziti preko relacije [218]:

$$k=4,64+0,00174 \cdot T, \text{ (W/Km)} \quad (7.58)$$

pri čemu je T radna temperatura (°C).

Dno peći i sloj između magnezitnih i šamotnih opeka (slika 6.5) ispunjeni su sinter magnezitom. Proizvodi na bazi sinter magnezita se odlikuju velikom otpornošću na šljake koje sadrže CaO i okside železa. Porast sadržaja SiO₂ u ulaznoj sirovini smanjuje šljako-otpornost magnezitnih opeka/sintermagnezita. Sitnija zrna, gušće pakovanje zrna i veći pritisci kod presovanja opeka poboljšavaju otpornost prema šljaci, jer se time postiže manja poroznost na površini opeke i sprečava se penetracija šljake. Svod peći napravljen je od vatrostralnog betona na bazi Al₂O₃. Ovi betoni imaju vatrostalnost do oko 1800°C. Vatrostalni betoni su tokom primene najčešće izloženi kombinaciji nekoliko mehanizama: termošoku, mehaničkim opterećenjima, abraziji i koroziji, dok na njihovo ponašanje u datim uslovima utiču faktori kao što su hemijski i fazni sastav, mikrostruktura, fizička i mehanička svojstva [219, 220].

Prenos toplote kondukcijom podrazumeva transfer toplote vibracionom energijom sa jednog molekula na susedni. Dodatni prihodi vibracionoj energiji su transfer kinetičke energije kod fluida i kretanje slobodnih elektrona, kod metala.

Prenos toplote kondukcijom može se izraziti Furije-ovom jednačinom [221]:

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta} = -kA \frac{\partial T}{\partial x} \quad (7.59)$$

koja može biti analizirana u slučaju stacionarnog stanja (promena temperature kroz debljinu zida peći $\frac{\partial T}{\partial x}$ nezavisna je od vremena θ) i nestacionarnog stanja ($\frac{\partial T}{\partial x}$ je zavisna od vremena θ).

a) *Kondukcija pri stacionarnom stanju*

Pod ovim uslovima, temperaturni gradijent kroz sistem ostaje konstantan, pa jednačina (7.49) može da se napiše na sledeći način:

$$Q = -\frac{kA}{x} \Delta T \quad (7.60)$$

gde je k koeficient prenosa toplote i zavisi od materijala, A je površina kroz koju se toplota prenosi, x je debljina zida i ΔT je razlika u temperaturama na spoljašnjem i unutrašnjem delu peći. Ova jednačina jednostavno se rešava i preko nje se može naći gubitak toplote kroz zidove peći, optimalna debljina obloge itd.

Svi proračuni prenosa toplote kondukcijom odnose se na zid i dno peći (slika 6.5) za slučaj kada je obloga magnezitna. Zid je u obliku cilindra a unutrašnji prečnik peći je 0,377 m, visina horizontalnog dela 0,325 m, dužina kosog dela je 0,503 m i poluprečnik dna peći je 0,162 m. Temperatura unutar peći je 1680 °C, a spoljašnja temperatura je 25 °C. Za slučaj obloge sa magnezitnom opekrom korišćene su vatrostalni materijali sa debljinama x , i koeficientima termičke provodljivosti (na 1680 °C) k , prikazanim u tabeli 7.12.

Tabela 7.12. Karakteristike vatrostalnih materijala [222]

Vatrostalni material:	k, (W/mK)	x, (m)
Magnezitna opeka	7,56	0,155
Sinter magnezit	6,70	0,076
Šamotna opeka	0,50	0,065
Izolacioni papir	0,36	0,003

Na osnovu datih podataka proračunava se ukupan gubitak energije kroz zid i dno peći prema jednačini (7.60). Dobijeni gubici toplote kroz zid i dno peći su sledeći: $Q_{\text{zid}} = 20,8 \text{ kW}$, $Q_{\text{dno}} = 1,4 \text{ kW}$.

b) Kondukcija pri nestacionarnom stanju

Pod uslovima nestacionarnog stanja, temperaturni gradijent kroz debljinu zida se menja tokom vremena, tako da se za proračune može upotrebiti jednačina (7.59). Rešenje ove jednačine je kompleksno, a može se dobiti matematičkim rešavanjem za date granične uslove ili numeričkim rešavanjem metodom konačnih elemenata.

Za proračune kondukcije pri nestacionarnom stanju za ozide na bazi magnezitnih opeka korišćen je softver COMSOL Multiphysics [223]. Podaci neophodni za simulaciju temperaturnog profila kroz zid peći su: gustina materijala, toplotni kapacitet, koeficijent termičke provodljivosti, debljina zida i geometrija peći (tabela 7.13). U proračunu se ne uzima u obzir izolacioni papir i metalna oplata zbog malih dimenzija u odnosu na čitav zid peći, pa je njihov uticaj zanemarljiv u odnosu na ukupnu kondukciju toplote.

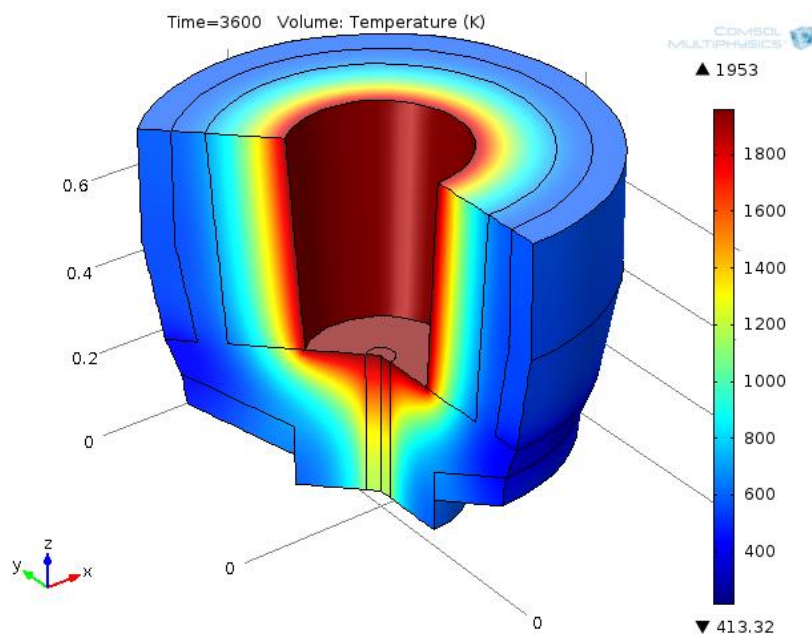
Tabela 7.13. Svojstva vatrostalnih materijala korišćenih za DC elektrolučnu peć [218]

Materijal	ρ, kg/m³	C_p, kJ/kgK	k, W/mK
Magnezitna opeka	3000	877	7,56
Sinter magnezit	2800	850	6,7
Šamotna opeka	2000	920	0,50

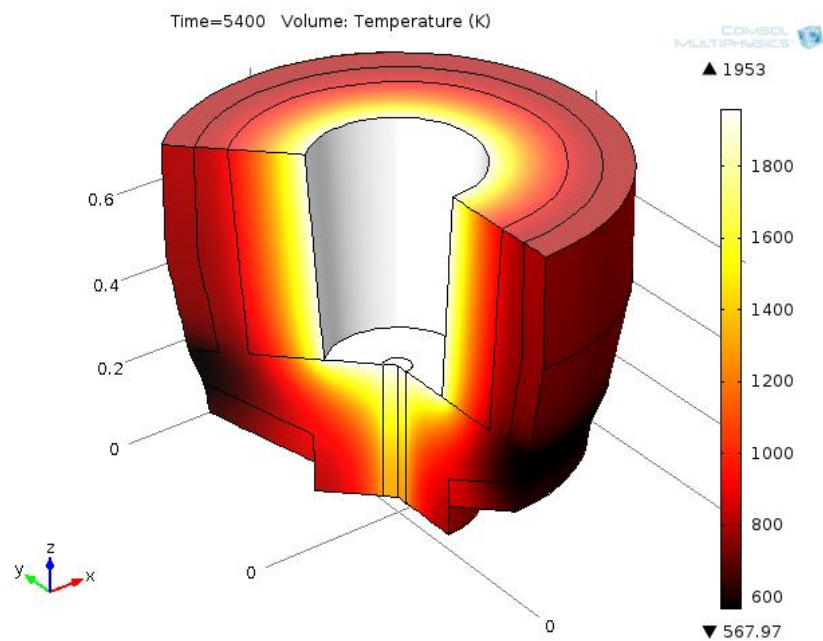
Za proračune kondukcije toplote kroz zidove peći, softver koristi sledeću jednačinu:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (7.61)$$

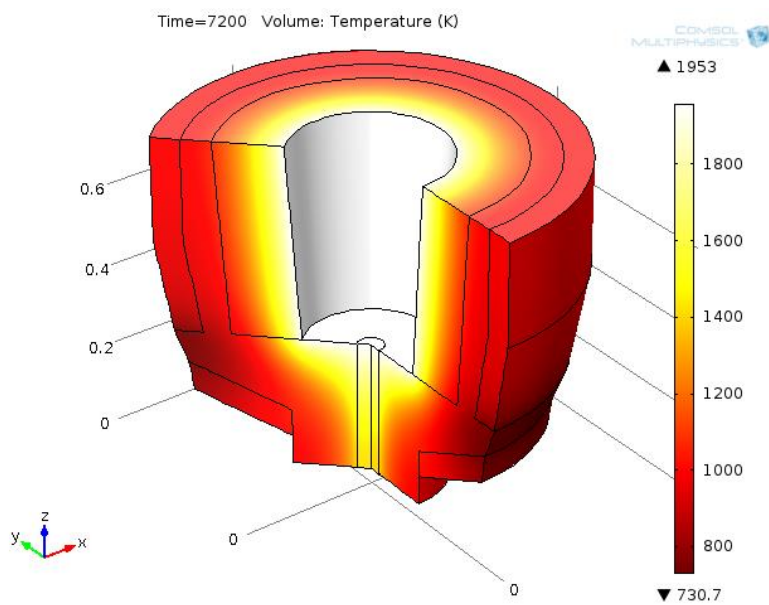
gde su C_p – toplotni kapacitet, ρ – gustina, k – koeficijent termičke provodljivosti, T – temperatura, t – vreme. Predpostavlja se da je početna temperatura zidova peći 25 °C, a temperatura unutrašnjosti peći je konstantna i iznosi 1680 °C. Rezultati jednačine (7.61) predstavljeni su na slikama 7.19-7.22. Sa ovih slika vidimo da je nakon 1h temperatura spoljnog zida oko 140 °C, a nakon 2h dostiže 457 °C.



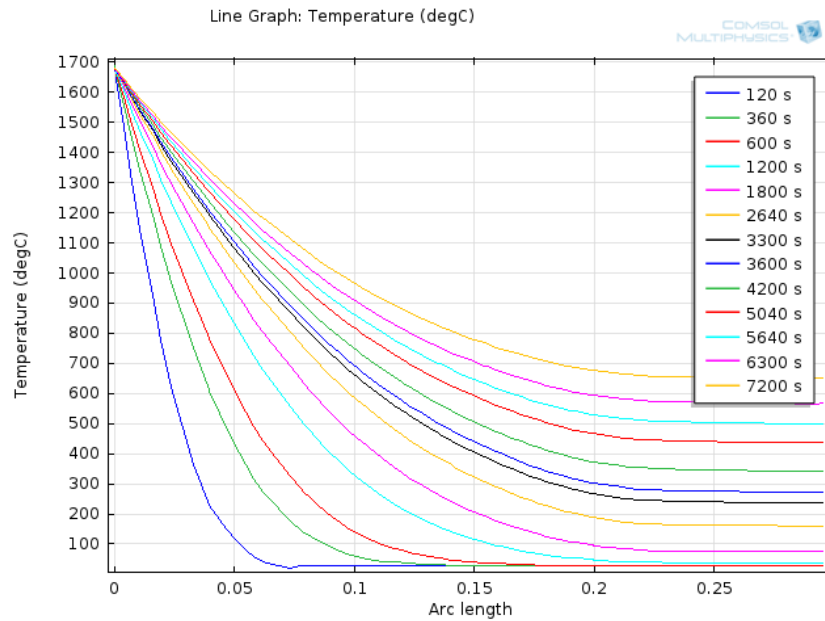
Slika 7.19. Temperaturni profil peći, nakon 1h, pri radnoj temperaturi od 1953K



Slika 7.20. Temperaturni profil peći, nakon 1,5h, pri radnoj temperaturi od 1953K



Slika 7.21. Temperaturni profil peći, nakon 2h, pri radnoj temperaturi od 1953K



Slika 7.22. Promena temperature sa vremenom kroz debljinu zida

Na slici 7.22 vidimo da temperaturni gradijent ravnomerno napreduje sa vremenom prema spoljašnjem zidu peći. S obzirom da se postižu relativno visoke temperature, zaključujemo da je neophodno postaviti sistem hlađenja vodom koji će spustiti temperaturu zidova peći. Gubitak toplote kroz zidove peći može se odrediti merenjem temperature vode na izlazu iz sistema za hlađenje i protoka vode.

Ukupan, teorijski, energetski bilans DC elektrolučne peći dat je u tabeli 7.14, pod pretpostavkom da se toplota kroz svod peći uglavnom gubi sa gubicima procesnih gasova, kao i gore navedenim pretpostavkama. U realnim uslovima kroz svod peći toplota se gubi radijacijom toplote od elektroda i šljake i kondukcijom toplote od procesnih gasova.

Tabela 7.14. Energetski bilans laboratorijskog DC elektrolučnog reaktora

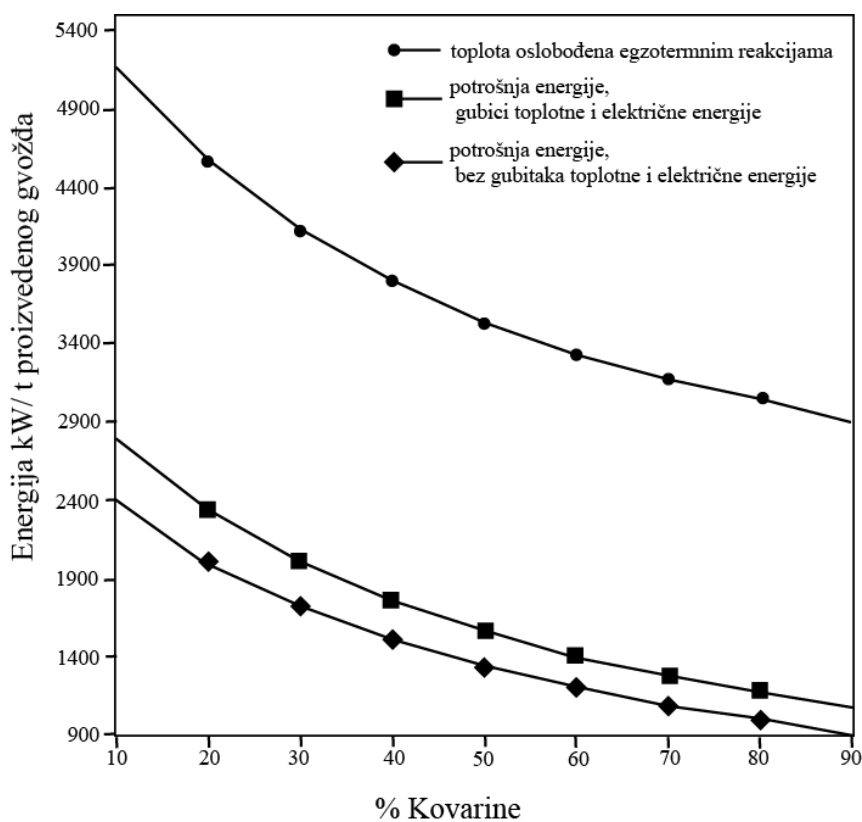
Stavka	Količina toplote, (kW)	%
Ulaz		
Električna struja	100	98,7
Gorenje elektroda	1,3	1,3
Egzotermne hem. Reak.	-	-
Σ	101.3	100
Izlaz		
Rastapanje otpada, isparavanje vlage i sublimacija metala	65	63,8
Gubici toplote sa procesnim gasovima	10	9,8
Gubici toplote kroz zidove peći	22,2	21,8
Gubici toplote kroz svod peći	-	-
Gubici el. ener. kroz instalacije	2,23	2,18
Gubici toplote kroz katodu/anodu	2,5	2,42
Σ	101.93	100

Rastapanje otpada, isparavanje vlage i sublimacija metala , kao i gubici toplote sa procesnim gasovima zavise od ulaznih sirovina, a količina toplote koja se ovde troši može se u određenoj meri zameniti dodavanjem metalnih prahova koji egzotermnim reakcijama doprinose ulaznom toku energetskog bilansa.

7.3. Analiza energetskega efekta i materijalnog bilansa

7.3.1. Karbotermijske reakcije redukcije

Energija potrebna za redukciju oksida u oksidom sistemu EAFD-kovarina sa ugljenikom izračunata je jednačinom (7.51), pri različitim udelima EAFD i kovarine u smeši, kao što je prikazano na slici 7.23.



Slika 7.23. Potrošnja energije za redukciju različitih sastava EAFD i kovarine sa ugljenikom

Sa većim udelom EAFD u smeši povećava se potrošnja energije zato što se povećava udeo gasovite faze. Međutim, ujedno se povećava i proizvodnja sirovog ZnO. Energija egzotermnih reakcija većinom potiče od prelaska ugljen-monoksida u ugljen-dioskid (reakcija 7.20), a dobrim delom i prelaskom gasovitog cinka u cink-oksidi (reakcije 7.17 – 7.19).

Za eksperimentalnu analizu materijalnog i energetskog bilansa izabran je sastav od 55% kovarine i 45% EAFD, što odgovara potrošnji energije ispod 1660 kW/t proizvedenog gvožđa uključujući toplotne i električne gubitke (slika 7.23). Usvojene vrednosti tolotnih i električnih gubitaka iznose 9 i 8% respektivno, što je primenjivo na elektrolučne peći sa niskim trupom i kapacitetima ispod 15 MVA [64]. Za redukciju oksida u mešavini izabranog sastava potrebno je oko 11,8% ugljenika, prema teorijskim proračunima urađenim na softveru RikiAlC. Na osnovu Gipsovih slobodnih energija određuje se koji će oksidi reagovati sa ugljenikom na datoj temperaturi, a na osnovu ulaznih količina tih oksida proračunava se potrebna količina ugljenika za njihovu redukciju. Izračunata teorijska količina reducenta za datu mešavinu množi se sa koeficientom viška od 1,2 koji uzima u obzir njegove gubitke u realnim uslovima.

Ukupan sastav mešavine za izabrani sastav biće: 37,0% EAFD; 45,1% kovarine; 16,2% koksa ($C_{\text{fix}} = 87\%$) i 1,7% krečnog mleka.

Ugljenik u elektro-reduktivnim procesima koristi se kao reducent, a električna energija za izvor toplote potrebne za endotermne reakcije, zagrevanje metalne faze, šljake i gasova. Deo toplote gubi se na radijaciju i konvekciju, dok se deo električne energije troši u električnom kolu peći. Najveći deo toplote gubi se reakcijom (7.20), prelaskom ugljen-monoksida u ugljen-dioksid. Ova toplota može se iskoristiti na različite načine, na primer za proizvodnju električne energije ili predredukciju peleta [224, 225].

Za izabrani sastav mešavine, ukupna toplota koja se oslobađa egzotermnim reakcijama iznosi 3471 kW/t proizvedenog gvožđa. Prema literaturnim podacima ova toplota može se iskoristiti za proizvodnju struje turbinama do 1673 kW/t proizvedenog gvožđa [224]. Teorijski, sva električna energija koja se troši za dati proces redukcije može se snabdevati iz ovog izvora električne energije. Međutim u praksi, dobijanje električne energije iz gasova sa visokim udelom prašina veoma je teško zbog lepljenja prašine na opremu i stvaranja naslaga koje remete normalan rad i dovode do havarije. Pretvaranje toplote gasova u električnu energiju zahteva poseban dizajn opreme, koji je razvijan u poslednjim godinama [226].

Sinergija kod navedenog procesa prerade metalurških međuproizvoda i otpada se postiže smanjivanjem potrošnje energije za ulazne materijale (slika 7.23) i smanjivanjem negativnih uticaja na životnu sredinu. Na ovaj način dobija se gvožđe, sirovi cink-oksidi, šljaka i ugljen-monoksid. Sirovi cink-oksidi se može dalje tretirati hidrometalurškim postupcima radi uklanjanja olova i kadmijuma. Ekonomija procesa se ogleda u potrošnji koksa i električne energije. Ako se deo ugljenika-reducenta zameni nekim metalom-reducentom u obliku otpada (aluminijum folija, magnezijum opiljci) deo oksida iz mešavine redukovaće se ovim metalima. Osim toga, metalotermijske reakcije redukcije su egzotermne, kao što je pokazano u poglavlju 7.2, tako da će se osloboditi toplota koja zamenjuje deo električne energije. Na ovaj način sinergija ulaznih sirovina postiže se u većoj meri, težeći ka minimalnoj potrošnji električne energije sa jedne strane i manjoj potrošnji koksa sa druge strane.

Za izabrani sastav mešavine napravljeni su peleti koji su potom pretapani u elektrolučnoj peći, kao što je opisano u poglavlju 7.4. Proces topljenja trajao je oko 80 minuta sa operativnom snagom od 45 ± 2 kWh što odgovara potrošnji energije od 1930 ± 40 kWh/t proizvedenog gvožđa. Ako uporedimo ovu potrošnju energije sa dizajniranom potrošnjom od 1660 kWh/t proizvedenog gvožđa, očigledno je da će 270 ± 40 kWh/t proizvedenog gvožđa biti izgubljeno, uglavnom zbog toplotnih i električnih gubitaka. Ova razlika je očekivana s obzirom na veličinu laboratorijske peći koja je korišćena za eksperimente; sa povećanjem dimenzija peći očekuju se manji gubici.

Nakon pretapanja pripremljenih peleta, metal, šljaka i cink-oksidna prašina su pažljivo skupljane i merene. Ipak, izvesni gubici materijala su neizbežni zbog lepljenja metala i šljake za zidove peći i lonca, i prašine na zidove u sistemu za hlađenje gasova. Ukupan materijalni bilans proračunat modelom i eksperimentalno izmeren dat je u tabeli 7.15.

Tabela 7.15. Materijalni bilans procesa topljenja

Bilans	Ulaz, kg		Izlaz, kg			
	Peleti	Početna šljaka	Šljaka	Metal	Prašina	Gas
Model	85,0	15,0	24,8	33,8	13,3	28,1
Eksperiment	85±0,5	15±0,1	23,0±0,5	31,1±0,6	13,1±0,3	-

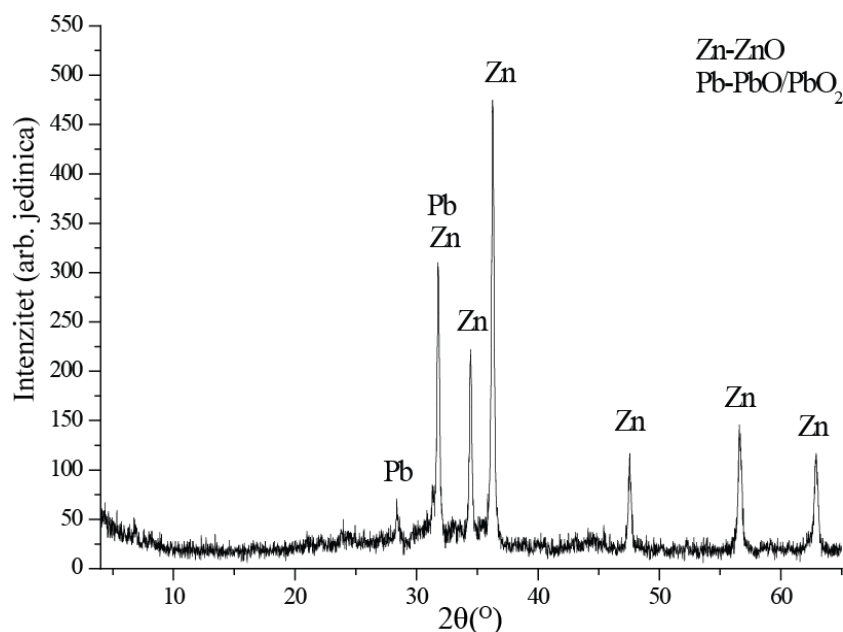
Karakteristike cink-oksidge prašine

Dinamički uslovi u peći obezbeđuju dobre uslove za prelaz isparljivih supstanci u prašinu kroz procesne gasove. Ukupna količina prašine je oko $13,1 \pm 0,3\%$ od ukupne količine materijala na ulazu. Prelaz cinka iz peleta u prašinu je $97 \pm 1,9\%$; olova $96 \pm 1,2\%$; i kadmijuma $95 \pm 1,8\%$. Hemijski sastav prašine dat je u tabeli 7.16.

Tabela 7.16. Hemijski sastav cink-oksidge prašine

Element	Zn	Fe	Pb	Cd	Cl(hloridi)	O(oksidi)	Drugi
Mas.%	71,1	0,4	8,5	0,5	1,1	18,1	0,3

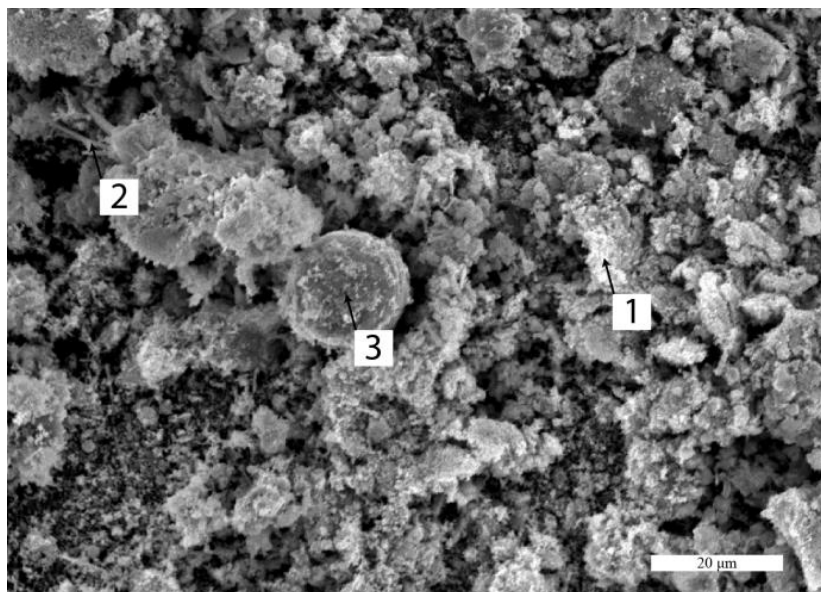
Rendgenskom analizom utvrđeno je prisustvo ZnO i PbO/PbO₂; ostale faze nisu detektovane zbog njihovog relativno malog masenog udela (slika 7.24).



Slika 7.24. XRD analiza sirove cink-oksidge prašine

SEM-EDS analizom je utvrđeno da se visok sadržaj olova nalazi u igličastim oblicima (slika 7.25, tačka 2). Prema EDS analizi, hemijski sastav u tački 2 je 14,9 mas.% Pb; 43,1 mas.% Zn; 4,3 mas.% Fe; 4,1 mas.% Cl; 33,1 mas.% O. Visok sadržaj železa nađen je u sferičastim oblicima koji su pokriveni finim česticama ZnO (slika

7.25, tačka 3). Hemijski sastav u tački 3 je 7,6 mas.% Fe; 55,3 mas.% Zn; 0,1 mas.% Pb; 17,1 mas.% Cl; 19,3 mas.% O. Male čestice ZnO formiraju veće aglomerate od nekoliko do 20 µm (slika 7.25, tačka 1). Hemijski sastav u tački 1 je 71,1 mas.% Zn; 0,4 mas.% Pb; 0,1 mas.% Fe; 0,2 mas.% Cl; 27,8 mas.% O.



Slika 7.25. SEM analiza sirove cink-oksida prašine

Karakteristike metala

Pošto je ukupna težina gvožđa iznosila $31,1 \pm 0,6\%$ od težine ulaznih materijala, znači da je prelaz železa iz ulazne mešavine u gvožđe $84 \pm 1,3 \text{ mas.}\%$. Hemijski sastav dobijene legure dat je u tabeli 7.17. Relativno visok udeo bakra smanjuje kvalitet gvožđa. Udeo bakra koji se toleriše kod čeličnih limova za duboko izvlačenje je 0,6%; kod čeličnih šipki je 0,4%; kod profilnog čelika je 0,3%; toplo ili hladno valjanih čeličnih limova je 0,1% [227].

Tabela 7.17. Hemijski sastav sirovog gvožđa, u mas.%

Fe	C	Mn	Si	Cu	S	P	Ni	Cr	Sn	Zn	drugi
90,3	2,7	5,4	0,75	0,30	0,10	0,12	0,05	0,03	0,06	0,03	0,16

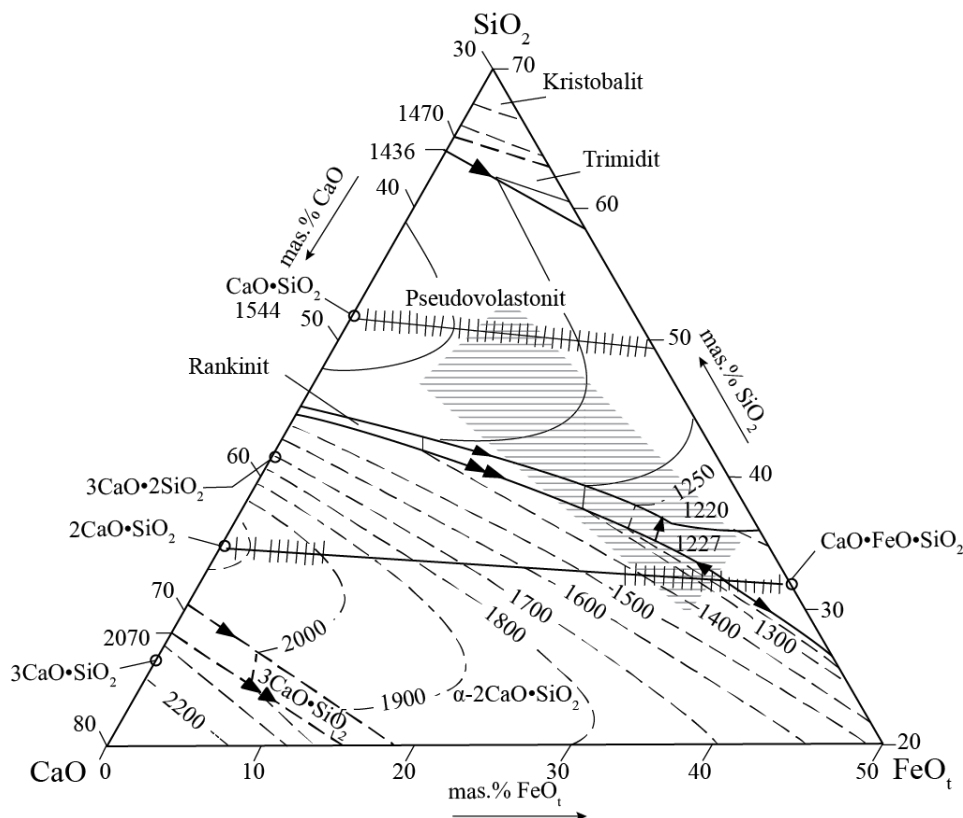
Karakteristike šljake

Sastav šljake, njena viskoznost i bazicitet su od velikog značaja u metalurškim procesima usled interakcije sa rastopljenim metalom, ulaznim sirovinama, gasovitim produktima i ozidom peći. Uloga šljake je višestruka, pri čemu su najznačajnije da propušta gasove i isparljive elemente, u ovom slučaju Zn, Pb i Cd i da ne reaguje sa ozidom peći. Bazicitet se računa prema jednačini [202]:

$$B = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad (7.62)$$

Sadržaj CaO u dizajniranoj mešavini biće u opsegu od 39 do 48 %; SiO₂ od 30 do 38 %; FeO preko 10%; MgO od 8 do 15%; Al₂O₃ od 5 do 8 % i konačno MnO manje od 3%. Oblast šljake koja se javlja u sistemu označena je na slici 7.26, šrafirano sivom bojom.

Temperature topljenja ove šljake mogu se pratiti u sistemu CaO-SiO₂-FeO_t, kao što je prikazano na slici 7.26 [226]. U datom sistemu, temperature topljenja šljake biće između 1300 i 1500 °C. Bazicitet mešavine određen prema jednačini (7.62) biće veći od 1,2 što znači da je šljaka bazna. Ovakav bazicitet omogućava šljaci inertnost u odnosu na ozid peći, a osim toga omogućena je optimalna viskoznost šljake na procesnoj temperaturi. Povećavanje baziciteta šljake postiže se dodavanjem CaO (preko krečnog mleka u peletama) u količinama 5 do 7% od ukupne mase mešavine.



Slika 7.26. Trojni dijagram CaO-SiO₂-FeO_t

Viskoznost tečne šljake određena je korišćenjem *Urbain* modela [229-231]. Zavisnost viskoznosti od temeprature izražava se Arenijusovom jednačinom:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (7.63)$$

T – temperatura; η – viskoznost. Parametri A i B u jednačini (7.63) računaju se preko molskih udela komponenti u šljaki koji su podeljeni u tri kategorije [231]:

- (I) „staklasti“: $X_S = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5}$
- (II) „modifikatori“: $X_M = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + 3X_{CaF_2} + X_{MnO} + 2X_{TiO_2} + 2X_{ZrO_2}$
- (III) „amfoterni“: $X_A = X_{Al_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{B_2O_3}$

Parametar B za jednačinu viskoznosti računa se preko jednačine [231]:

$$B = B_0 + B_1 X_S^* + B_2 (X_S^*)^2 + B_3 (X_S^*)^3 \quad (7.64)$$

X_S^*, X_M^*, X_A^* su modifikacija molskih udela X_S, X_M, X_A podeljenih sa izrazom: $(1 + X_{CaF_2} + 0,5X_{FeO_{1,5}} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2})$. Parametri B_0, B_1, B_2, B_3 se računaju jednačinom [231]:

$$B_i = \alpha_i + b_i\alpha + c_i\alpha^2 \quad (7.65)$$

tako da se dobija da je [231]:

$$B_0 = 13,8 + 39,9\alpha - 44,1\alpha^2 \quad (7.66)$$

$$B_1 = 30,5 - 117,6\alpha + 140,0\alpha^2 \quad (7.67)$$

$$B_2 = -40,9 + 234,1\alpha - 300,0\alpha^2 \quad (7.68)$$

$$B_3 = 60,8 - 153,9\alpha + 211,2\alpha^2 \quad (7.69)$$

gde je $\alpha = X_M^*/(X_M^* + X_A^*)$. Parametar A iz jednačine (7.63) računa se iz jednačine [231]:

$$-\ln A = 0,2693B + 11,6725 \quad (7.70)$$

Izračunata viskoznost izmodelovanog sastava šljake na temperaturi 1600 °C je 1,19 poaza (Pa·s), a na temperaturi 1400 °C je 3,03 poaza.

Izmodelovani sastav šljake treba da obezbedi i penušanje (*eng.* foaming) šljake pri zahtevanoj viskoznosti kako bi se obezbedili: nesmetan prolaz isparljivih elementa (Zn, Pb i Cd), optimalni uslovi rafinacije, veći izvadak metala i manja potrošnja energije. Veći udeo ugljenika u šljaci omogućava dobro penušanje, bolju provodljivost struje i stabilnost električnog luka, a time i bolju energetska efikasnost procesa. Prisustvo cinkita i vistita u tečnoj šljaci može uzrokovati stvaranje nerastvornih spinela kao što je pokazano u literaturi [231]. Međutim, na procesnim temperaturama cink će isparavati prema reakcijama (7.11 – 7.15). Niske vrednosti viskoznosti omogućavaju bolje isparavanje gasovitog cinka kroz šljaku.

Prema materijalnom bilansu iz tabele 7.15 udeo eksperimentalno dobijene šljake je $23,0 \pm 0,5$ % od ukupne težine polaznih sirovina. Prisustvo mineralnih faza koje su karakteristične za bazne šljake detektovane su optičkim mikroskopom sa polarizovanim svetlom, XRD analizom i analizom hemijskog sastava. Na osnovu hemijskog sastava

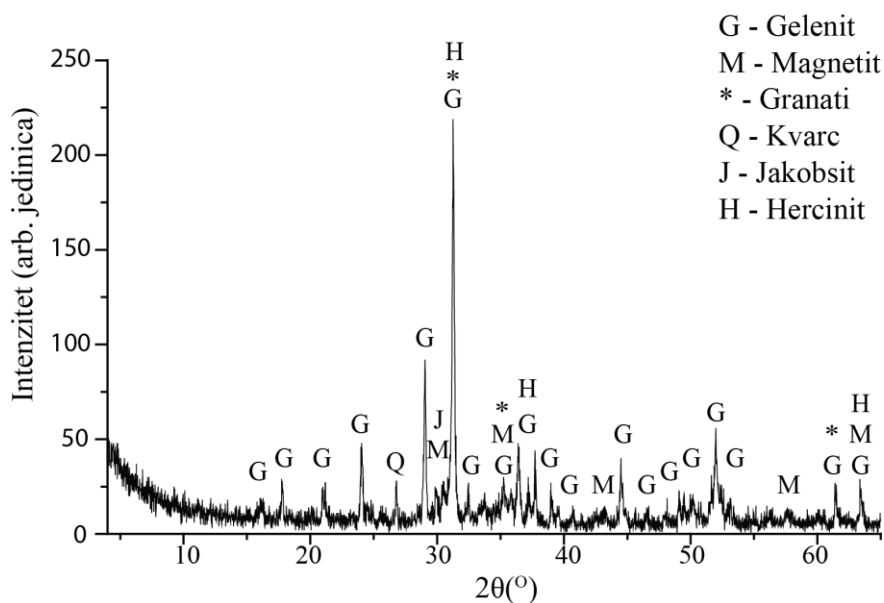
(tabela 7.18) i jednačine 7.62 izračunato je da je bazicitet šljake na procesnoj temperaturi 1,25 poaza.

Tabela 7.18. Hemijski sastav šljake

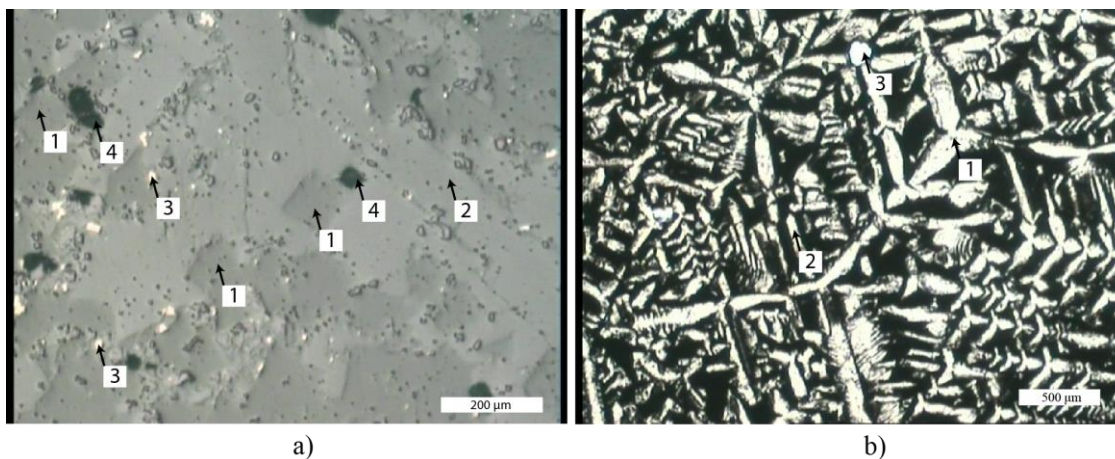
Faza	SiO ₂	CaO	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Cu	S	drugi
mas. %	27,8	36,5	11,6	10,1	9,4	2,3	0,3	0,8	0,1	0,2	0,9

Rendgenskom analizom (slika 7.27) utvrđeno je da je najzastupljenija faza gelenit, a pored nje prisutne faze su magnetit, granati i kvarc. Prisustvo jakobsita (MnFe₂O₄) i hercinita (FeAl₂O₄) je sporno s obzirom da za njih ne postoje nezavisne refleksije.

Mikroskopska ispitavanja sa polarizovanom svetlošću potvrdila su prisustvo gelenita (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) kao dominantne faze, koja se u pojedinim delovima izdvaja u obliku pravilno kratkog prizmatičnog oblika (slika 7.28 a tačka 1) iz staklaste osnove istog sastava (slika 7.28 a tačka 2). Magnetit je nastao redukcijom primarnog hematita i raspadanjem vistita tokom hlađenja šljake (slika 7.28 a tačka 3). Metodom propusne svetlosti, jasno se vidi dendritna forma mervinita (3CaO·MgO₂·SiO₂) (slika 7.28 b, tačka 1) i melinita (slika 7.28 b, tačka 2) koja predstavlja čvrst rastvor akermanita (2CaO·MgO₂·SiO₂) i gelenita. Od silikatnih faza prisutan je larnit (β2CaO·SiO₂) nastao disocijacijom rankinita (3CaO₂SiO₂) (slika 7.28 a, tačka 4 i slika 7.28 b, tačka 3).



Slika 7.27. XRD analiza šljake

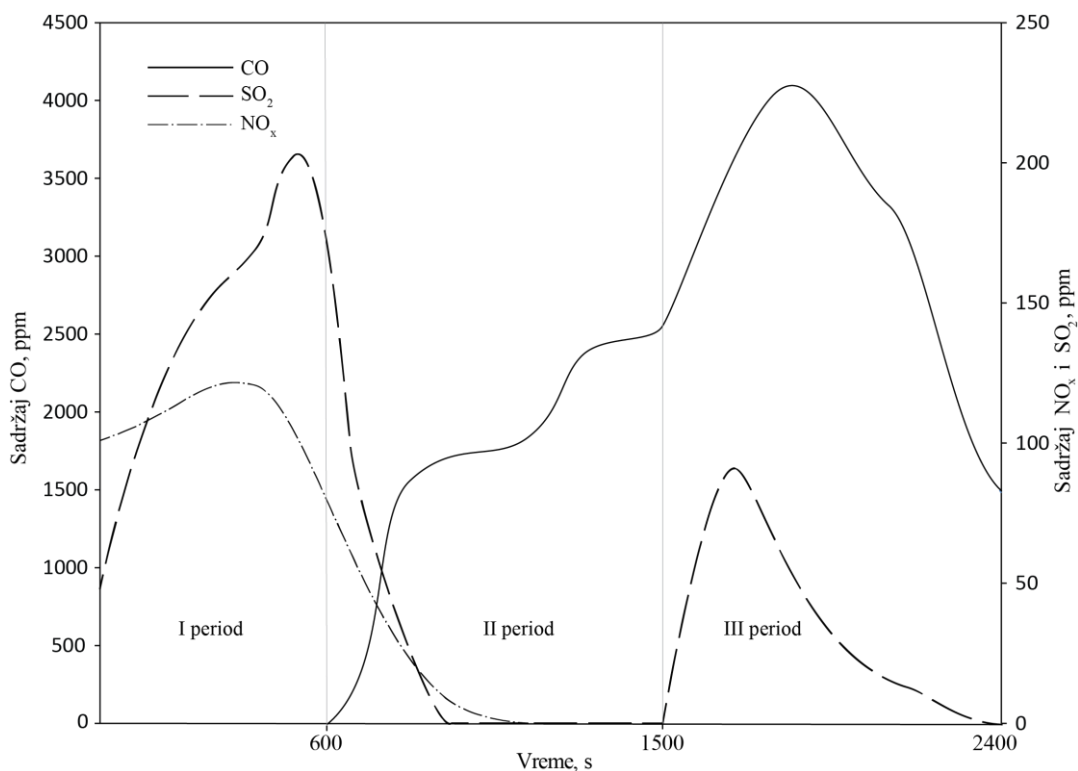


Slika 7.28. Mikrostruktura šljake: (a) odbijena svetlost; (b) propuštena svetlost

Šljake koje u osnovi imaju gelenitnu fazu su potpuno stabilne i nerastvorne u baznoj i neutralnoj sredini, prema tome nisu opasne po životnu sredinu [232, 233]. Ove šljake mogu da budu dobra zamena za tradicionalne sirovine u građevinskoj industriji [232].

Emisija procesnih gasova

Emisija gasova CO, NO_x i SO₂ merena je za vreme tri perioda procesa topljenja: (1) početak procesa, unošenje peleta – niske temperature; (2) topljenje peleta – povećavanje temperature; (3) unošenje nove šarže peleta – povišene temperature. Rezultat merenja emisije gasova prikazan je na slici 7.29. Na početku procesa, temperature su relativno niske (ispod 600 °C), tako da se ugljen-monoksid neće izdvajati. U ovom periodu procesa detektovan je veći udeo NO_x i SO₂ gasova. Sumpor iz ulaznih materijala se oslobađa i reaguje sa kiseonikom, što se brzo završava zbog njegovog relativno malog sadržaja u peletima. Prema tome, niske temperature su dobre za odstranjivanje sumpora iz smeše. Sa druge strane, deo sumpora se veže za bakar i tako se stvara kamenac, što znači da će manje bakra biti u metalu. U drugom periodu temperatura raste, ugljen-monoksid je detektovan i njegov sadržaj raste sa vremenom.

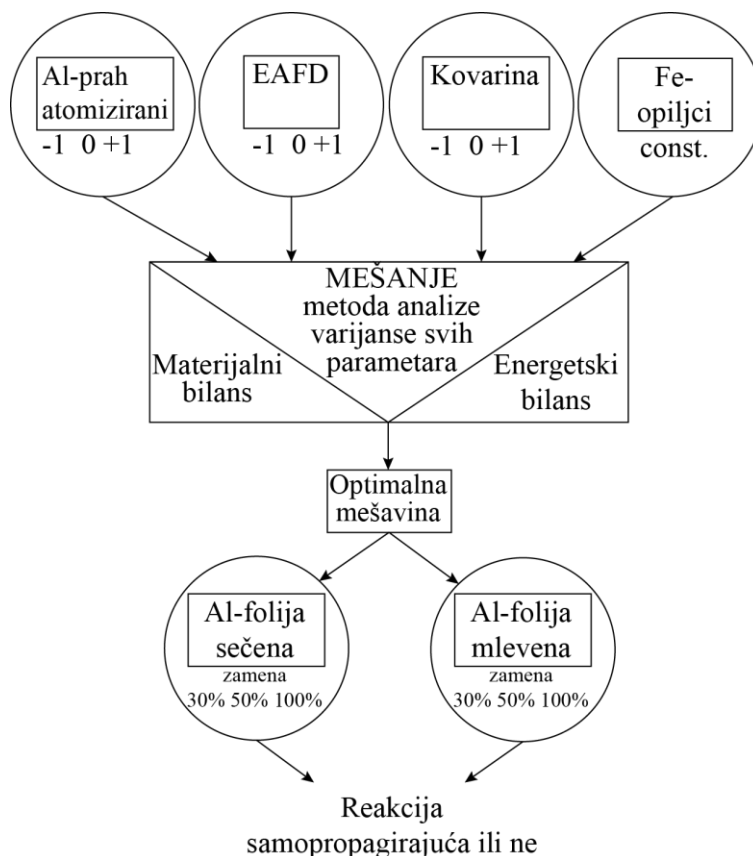


Slika 7.29. Emisija CO, NO_x i SO₂ u tri različita perioda procesa

Ugljen-monoksid izlazi iz peći i reaguje sa kiseonikom, ali nakon prolaska kroz vrećasti filter izvesna količina ipak ostaje u smeši gasova (slika 7.29). U ovom periodu procesa topljenja u peći se stvara redukciona atmosfera, tako da se formiranje NO_x gasa smanjuje. U trećem periodu procesa postižu se visoke temperature (preko 1500 °C) i šaržiraju se nove količine peleta. Udeo sumpora u izlaznom gasu duplo je manji nego u prvom periodu, što ukazuje da je deo sumpora ostao u peći i verovatno se vezao za bakar i železo. Zbog ubrzanih reakcija u peletama i visokih temperatura stvara se veća količina ugljen-monoksida, dostiže maksimum pre isteka polovine ovog perioda, a zatim opada. Kraj perioda označen je sa nestankom sumpora u izlaznim gasovima, nakon čega se šaržiraju nove pelete. Ostali periodi procesa imaju sličan grafik procesnih gasova kao u periodu tri (slika 7.29), zbog istih uslova u peći. Ugljen-monoksid ne može biti indikator perioda, jer je potrebno da određena količina uvek bude u pećnoj atmosferi radi redukcionih uslova [234].

7.3.2. Aluminotermijske reakcije redukcije

Na osnovu hemijske analize, odnosa ulaznih komponenata u mešavini zajedno sa mehanizmom reakcija, opisanim u poglavlju 7.2.2 i termodinamičkim podacima izračunati su materijalni i energetske bilansi korišćenjem RikiAIC softvera [146]. Tok eksperimenata prikazan je na slici 7.30.



Slika 7.30. Tok eksperimenata aluminotermijske reakcije redukcije

Uporedni materijalni i energetske bilansi eksperimentalnih i teorijskih rezultata prikazani su u tabeli 7.19 i na slikama 7.32 i 7.33. Hemijski sastavi uzoraka 1-9 (tabela 6.1), kao i postavke eksperimenata detaljno su opisani u poglavlju 6.3. Primeri razdvajanja metala i šljake dati su na slici 7.31.

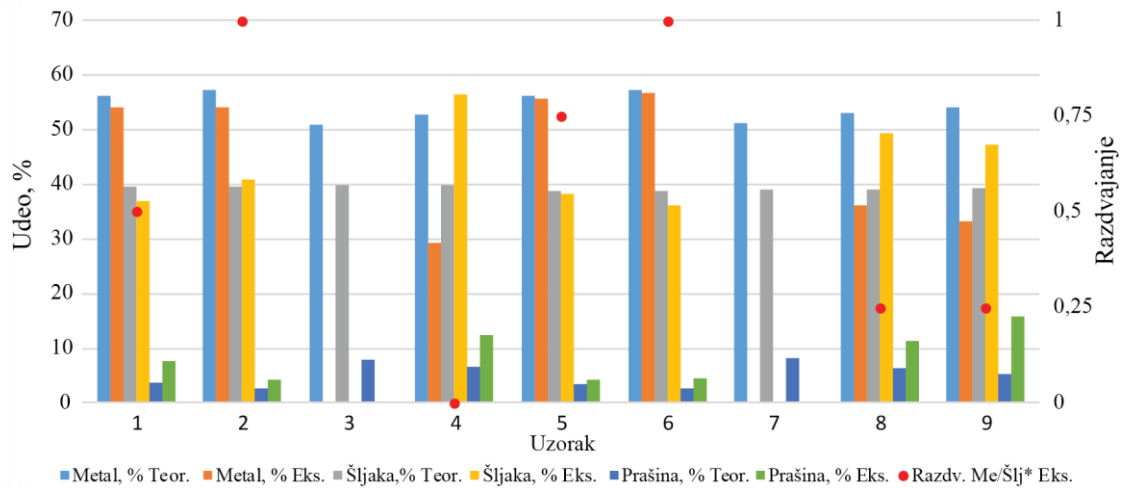
Tablea 7.19. Materijalni i energetski bilans teorijskih i eksperimentalnih rezultata

Uz.	Metal, mas. %		Šljaka, mas. %		Prašina, mas. %		T _{ad} , °C		T, °C		Toplota, kJ/kg		Odvajanje Me/Šlj*
	Teor.	Eks.	Teor.	Eks.	Teor.	Eks.	Teor.	Eks.	Teor.	Eks.	Teor.	Eks.	Eks.
1	56,2	54,2	39,6	36,8	3,6	7,6	2307	1440	-2653,6	-2249,7			srednje
2	57,2	54,0	39,5	40,8	2,6	4,2	2349	1470	-2714,4	-2386,0			veoma dobro
3	51,0	-	39,9	-	7,9	-	2091	-	-2384,8	-			-
4	52,8	29,3	39,8	56,5	6,6	12,3	2172	1390	-2481,8	-1925,3			veoma loše
5	56,2	55,6	38,7	38,3	3,5	4,1	2250	1450	-2607,8	-2248,1			dobro
6	57,2	56,8	38,7	36,1	2,6	4,4	2291	1450	-2656,1	-2387,7			veoma dobro
7	51,1	-	39,1	-	8,2	-	2066	-	-2668,7	-			-
8	52,9	36,1	39,0	49,2	6,2	11,4	2119	1350	-2449,8	-2008,1			loše
9	54,2	33,1	39,3	47,1	5,3	15,8	2195	1330	-2526,8	-2046,7			loše

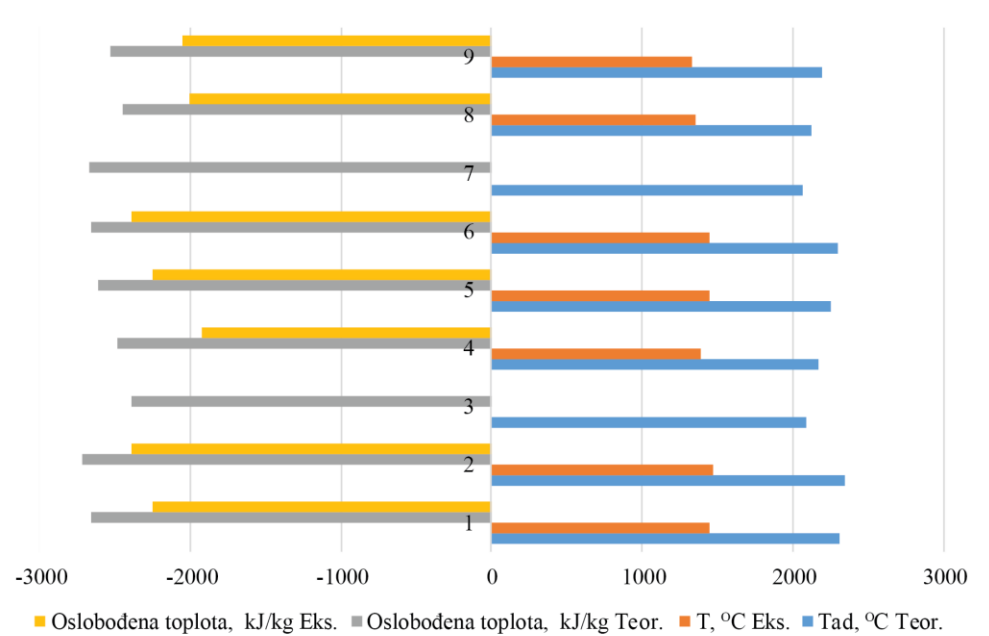
*Vizuelna ocena odvajanja metala i šljake: veoma dobro – 1; dobro – 0,75; srednje – 0,5; loše – 0,25; veoma loše – 0.



Slika 7.31. Primeri razdvajanja metala i šljake kod različitih uzoraka



Slika 7.32. Poređenje eksperimentalnih i teorijskih rezultata – raspodela faza



Slika 7.33. Poređenje eksperimentalnih i teorijskih rezultata – energetski efekti

Samopropagirajući tok reakcija kod uzoraka 3 i 7, gde je udeo EAFD iznad 23 mas.% u mešavini, nije moguć pod datim uslovima. Povećavanjem količine EAFD u smeši smanjuje se nasipna gustina kao i kontakt između reducenta i oksida koji se redukuju. Poroznost mešavine kontrolisaće brzinu reakcije i isparavanje elemenata. Takođe, poroznost utiče na difuziju atoma aluminijuma prema graničnoj površini oksida koji se redukuju, a time i na brzinu odigravanja reakcija redukcije.

Tabela 7.20. Hemijski sastav metala, šljake i prašine, mas.%

Uzorak	Fe		Al		Si		Ca		Mn		C		O		Pb		Zn		Cd			
	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.	Teo.	Eks.		
Metal	1	98	97,6	0,82	0,76	0,42	0,33	0	0	0,31	0,27	0,24	0,17	0	0	0	0,03	0	0	0	0	
	2	98,2	97,6	0,82	0,78	0,4	0,29	0	0	0,23	0,27	0,18	0,13	0	0	0	0,03	0	0	0	0	
	4	97,3	92,7	0,84	4,8	0,52	0,29	0	0	0,58	0,45	0,46	0,6	0	0	0	0,07	0	0	0	0	
	5	96,3	94	2,42	3,7	0,41	0,46	0	0	0,3	0,6	0,24	0,25	0	0	0	0,04	0	0	0	0	
	6	96,6	94,8	2,4	3,1	0,41	0,39	0	0	0,23	0,48	0,18	0,19	0	0	0	0,03	0	0	0	0	
	8	95,7	89,3	2,47	6,2	0,51	0,48	0	0	0,57	0,58	0,45	0,41	0	0	0	0,05	0	0	0	0	
	9	96,8	93,4	1,65	4,2	0,48	0,46	0	0	0,47	0,43	0,37	0,15	0	0	0	0,05	0	0	0	0	
	Šljaka	1	3,43	7,42	46,6	45,8	0,32	0,34	1,9	1,2	0	0,03	0	0	44,7	45,1	0	0	0	0	0	0
		2	3,54	8,16	47,3	44,9	0,31	0,32	1,6	1,1	0	0,02	0	0	44,9	44,1	0	0	0	0	0	0
4		3,08	14,9	44,4	39,4	0,37	0,89	2,7	1,5	0	0,06	0	0	43,9	42,8	0	0	0	0	0	0	
5		3,43	4,5	46,6	47,1	0,32	0,16	1,9	1,2	0	0,03	0	0	44,7	45,4	0	0	0	0	0	0	
6		3,54	3,84	47,3	48,2	0,31	0,18	1,7	1,2	0	0,02	0	0	44,9	45,8	0	0	0	0	0	0	
8		3,08	12,4	44,9	41,2	0,37	0,78	2,7	1,8	0	0,07	0	0	43,9	43,7	0	0	0	0	0	0	
9		3,21	13,2	45,2	40,8	0,35	0,5	2,4	1,9	0	0,04	0	0	44,2	43,1	0	0	0	0	0	0	
Prašina		1	0	0	0	1,79	0	0	0	0	0	0	0	1,75	16,8	16,2	9,5	8,5	73,3	70,4	0,47	0,39
		2	0	0	0	1,73	0	0	0	0	0	0	0	1,63	17,1	14	9,46	8,82	73	72,4	0,47	0,42
	4	0	0	0	1,89	0	0	0	0	0	0	0	1,92	15,8	16,5	9,61	6,63	74,1	69,7	0,48	0,38	
	5	0	0	0	1,48	0	0	0	0	0	0	0	0,9	18,4	17,3	9,31	8,74	71,8	69,2	0,47	0,41	
	6	0	0	0	1,35	0	0	0	0	0	0	0	0,61	19,1	17,9	9,24	8,91	71,2	70,6	0,46	0,43	
	8	0	0	0	1,69	0	0	0	0	0	0	0	1,39	16,2	16,6	9,57	7,74	73,8	71,2	0,48	0,39	
	9	0	0	0	1,74	0	0	0	0	0	0	0	1,54	16,3	17,3	9,55	7,23	73,6	70,8	0,48	0,37	

Raspodela veličine čestica u mešavini utiče na penetraciju aluminijuma u fazi tečnost/para. Male čestice EAFD okružuju čestice aluminijuma i ponašaju se kao barijera između reaktanata kod najuticajnijih reakcija (7.28, 7.29 i 7.38). Sa druge strane, može se primetiti da su izračunate adijabatske temperature reakcija kod uzoraka 3 i 7 niže od 2100 °C. Visoke temperature omogućavaju oslobađanje kiseonika i aluminijuma u fazama tečnost/para, tako da će niže temperature negativno uticati na tok ovih reakcija.

Sposobnost razdvajanja metala i šljake je povezana sa sadržajem železa u šljaci (tabela 7.20). Niži sadržaj železa u šljaci znači da je postignuto bolje razdvajanje između metala i šljake. Železo u šljaci je u obliku hercinita, tako da je očigledno da će reakcije (7.39 – 7.41) prevladavati, dok će reakcija (7.42) biti potisnuta.

Prema rezultatima iz tabela 7.19 i 7.20, kod uzorka 6 su najbolja slaganja između teorijskih predviđanja i eksperimentalnih rezultata materijalnog i energetskog bilansa kao i raspodele elemenata između metala i šljake sa veoma dobrim razdvajanjem ove dve faze. Prema tome, sastav uzorka 6 (tabela 6.1) je uzet kao optimalan sastav za dati sistem, tako da je primenjen za proučavanje aluminotermijskih reakcija sa prahom aluminijuma dobijenim iz sekundarnih sirovina. Deo komercijalnog aluminijum-praha je zamenjen sa aluminijum-prahom dobijenim iz sekundarnih sirovina metodom sečenja (uzorci 6s 1-3) i metodom mlevenja (uzorci 6m 1-3) i to u odnosima od 30, 50 i 100% (slika 7.30). Materijalni bilans je dat u Tabeli 7.21, a raspodela elemenata je data u tabeli 7.22 i na slici 7.34.

Tabela 7.21. Materijalni bilans mešavina sa prahom aluminijuma dobijenim iz sekundarnih sirovina, mas. %

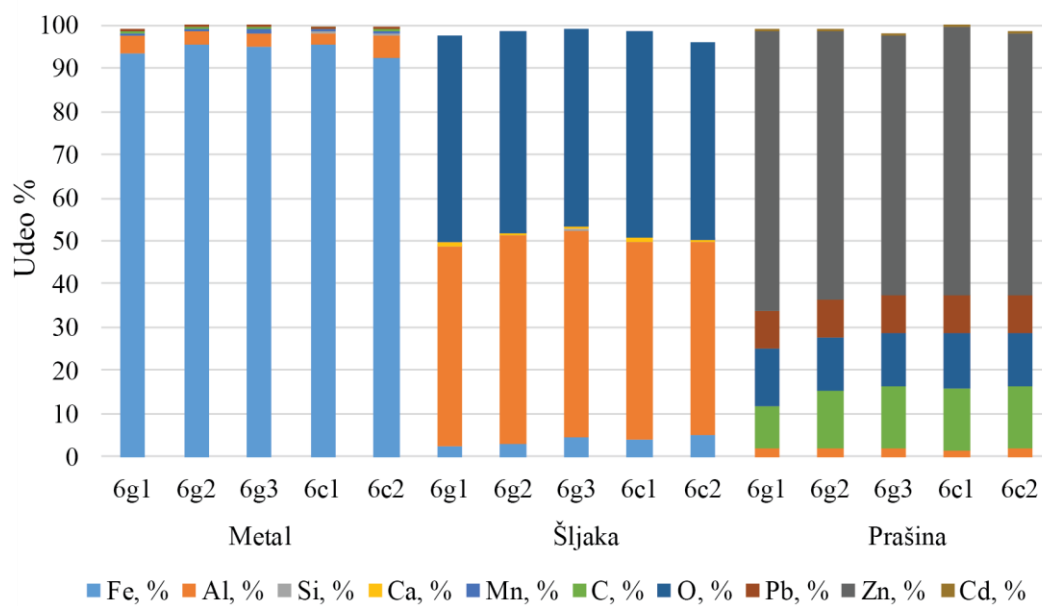
Uzorak	Al* sek.	Metal	Šljaka	Prašina
6m1	30	55,5	35,8	5,4
6m2	50	54,2	36,2	5,8
6m3	100	52,8	34,7	6,4
6s1	30	52,6	36,8	5,5
6s2	50	50,5	32,3	6,1
6s3	100	-	-	-

*Udeo aluminijum-praha dobijenog iz sekundarnih sirovina u ukupnoj količini Al-praha

Samopropagirajući tok reakcije nije bio moguć samo kod uzorka 6s3, pod datim uslovima. Razlog tome je relativno niska vrednost nasipne gustine aluminijum-praha dobijenog sečenjem aluminijumskih folija, što smanjuje kontaktnu površinu između aluminijuma i oksida u mešavini.

Tabela 7.22. Hemijski sastav metala, šljake i prašine, u mas. %

	Uz.	Fe	Al	Si	Ca	Mn	C	O	Pb	Zn	Cd
Metal	6m1	93,2	4,2	0,29		0,38	0,67		0,03		
	6m2	95,7	2,8	0,30		0,38	0,30		0,02		
	6m3	94,7	3,1	0,42		0,61	0,49		0,02		
	6s1	95,5	2,5	0,52		0,51	0,22		0,03		
	6s2	92,4	5,1	0,65		0,54	0,27		0,02		
Šljaka	6m1	2,59	46,2	0,18	0,57	0,03		48,1			
	6m2	3,20	48,0	0,17	0,57	0,01		46,6			
	6m3	4,44	48,1	0,11	0,54	0,01		46,1			
	6s1	3,83	46,0	0,16	0,62	0,02		47,7			
	6s2	4,98	44,6	0,13	0,37	0,02		45,8			
Prašina	6m1		1,75				9,9	13,5	8,77	64,5	0,39
	6m2		1,98				13,2	12,6	8,83	61,9	0,43
	6m3		1,78				14,8	12,2	8,65	60,3	0,36
	6s1		1,44				14,2	12,8	8,94	62,4	0,40
	6s2		1,83				14,3	12,6	8,71	60,6	0,35



Slika 7.34. Raspodela elemenata u metalu, šljaci i prašini

Sa povećanjem udela aluminijum-praha iz sekundarnih sirovina u termitnoj mešavini, povećava se i udeo ugljenika. Organske prevlake na česticama praha aluminijuma će izgoreti u zonama temperatura ispod 800 °C, a to znači daleko od fronta kretanja reakcija [235]. Na ovaj način čestice praha aluminijuma dobijene iz sekundarnih sirovina bivaju oslobođene od prevlaka pre početka odigravanja aluminotermijskih reakcija. Isparljiva organska jedinjenja će se razložiti na elementarni ugljenik, ugljen-monoksid, ugljen-dioksid i vodonik, a zatim će proći kroz šljaku van lonca, dok će izvesna količina disperznog ugljenika ostati na površini čestica praha. Većina ugljenika izlazi van peći sa prašinom, mada se određena količina rastvara u metalnoj fazi (tabela 7.22).

Ocenjivanje životnog ciklusa za otpadne aluminijumske folije – procesi reciklaže i aluminotermije

Ocenjivanje životnog ciklusa (*engl.* Life Cycle Assessment – LCA) je urađeno u SimaPRO 8 softverskom paketu [236], sa Econivent 3.0 bazom inventara životnog

ciklusa (*engl.* Life Cycle Inventory - LCI) [237]. Cilj LCA je da sa aspekta životne sredine uporedi proces aluminotermije, kod koje se otpadna aluminijumska folija koristi kao redukciono sredstvo, i proces reciklaže otpadne aluminijumske folije do metalnog aluminijuma. U tabeli 7.23 prikazan je LCI, tj. podaci koji su korišćeni u ovoj analizi, pri čemu je uzeta funkcionalna jedinica od 100 kg otpadne aluminijumske folije.

Tabela 7.23. Inventar podaci za LCA

	Jedinica	Al folija - redukciono sredstvo	Al folija - izvor aluminijuma
ULAZ			
Aluminijum	kg	87,00	87,00
Butil akrilat	kg	13,00	13,00
Kiseonik	kg	-	23,22
EAF prašina	kg	377	-
Električna energija	kWh	3,00	150,00
IZLAZ			
Aluminijum, sekundaran	kg	-	60,90
Aluminijum oksid*	kg	224	49,32
Železo	kg	103,00	-
Cink oksid (iz prašine)	kg	123,30	-
Toplotna energija	kWh	750,13	-
Ugljen dioksid	kg	11,80	11,80
Vodonik	kg	1,20	1,20

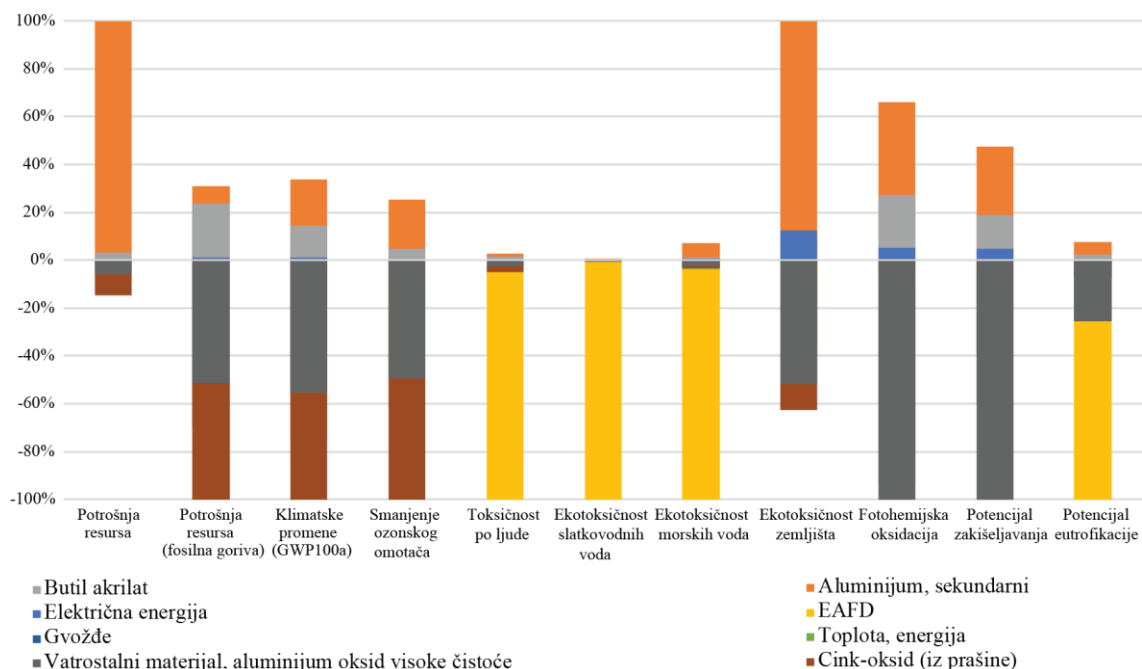
* Kao vatrostalni materijal, visoke čistoće

Kod procesa aluminotermijske reakcije redukcije oslobađa se toplota, a tretirani otpad se redukuje do korisnih produkata. Sa druge strane, reciklažom otpadne aluminijumske folije do metalnog aluminijuma, standardnim postupkom, potrebno je od 5 do 25% energije u poređenju sa primarnom proizvodnjom pri čemu se dobijaju iskorišćnija metala do 70% u zavisnosti od debljine folije [191].

Radi jednostavnijeg proračuna, u oba slučaja napravljeno je nekoliko pretpostavki. Kod aluminotermijskog procesa pretpostavlja se da: samo EAF prašina se koristi kao otpad koji se tretira; aluminijumska folija je napravljena samo od aluminijuma i butil akrilata; utrošak električne energije za dobijanje 100 kg praha

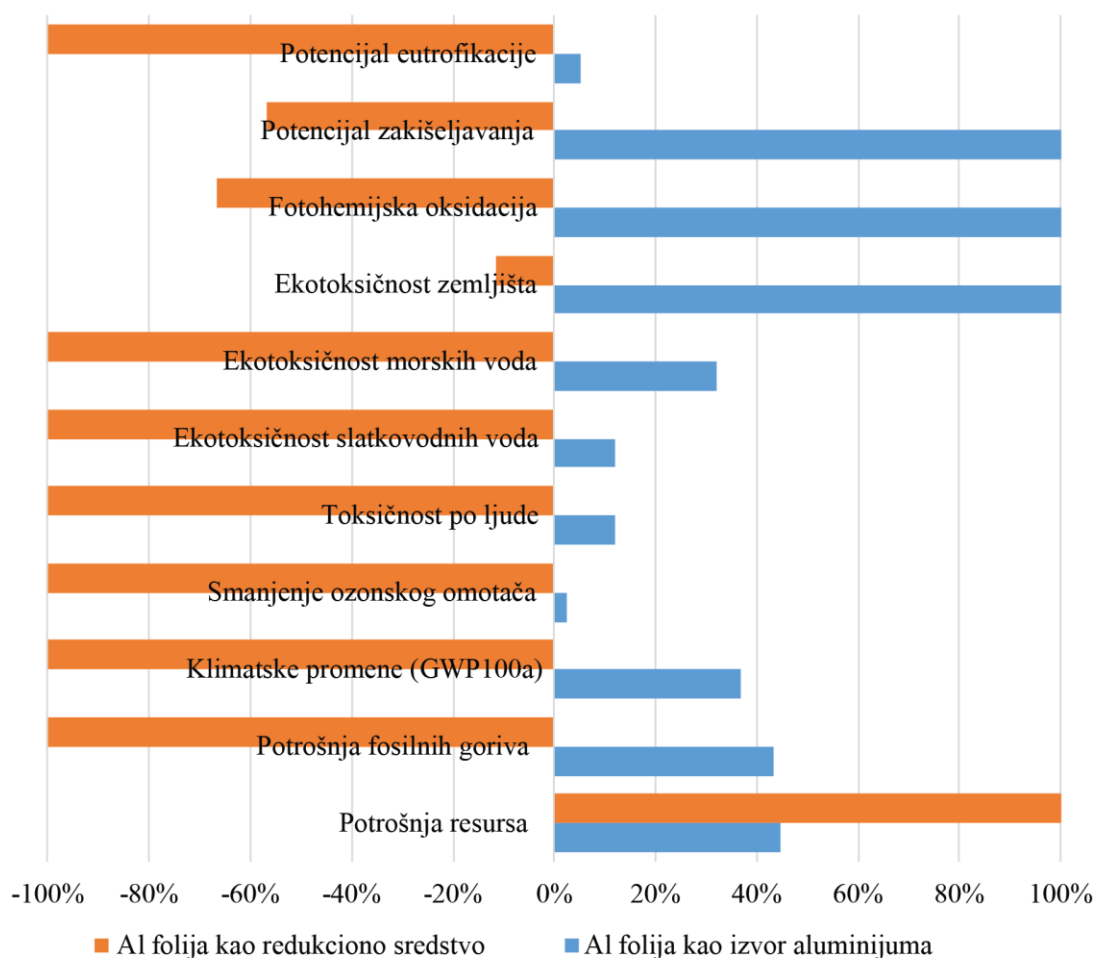
aluminijuma je 3 kWh; čisto gvožđe, cink-oksidi prah i aluminijum-oksidi se dobijaju kao proizvodi; butil akrilat ne učestvuje u redukciji oksida u sistemu. Kod procesa reciklaže otpadne aluminijumske folije pretpostavlja se da: je korišćena indukciona peć za pretapanje, kapaciteta 50 kg i snage 110 kW; iskorišćenje metalnog aluminijuma je 70%; topitelji nisu uzeti u obzir; dobija se čist aluminijum – metal i aluminijum-oksidi visoke čistoće.

Ocenjivanje uticaja na životni ciklus (*eng.* Life Cycle Impact Assessment – LCIA) je urađeno primenom CML metode, koja uticaj na životnu sredinu pokazuje preko jedanaest uticajnih kategorija [238, 239]. Rezultati ove analize prikazani su na slici 7.35. Pozitivan uticaj doprinose izlazni proizvodi i toplotna energija koji se modeluju kao „izbegnuti proizvod“ (*engl.* „avoided product“). Koncept „izbegnutog proizvoda“ podrazumeva da dobijeni proizvod u modeliranom procesu LCA analize može zameniti primarnu proizvodnju identičnog proizvoda. Pozitivan uticaj na životnu sredinu takođe ima i tretman EAF prašine, koji je dominantan kod kategorija toksičnosti za ljude, ekotoksičnosti za pijaću vodu, ekotoksičnosti morskih voda i kod potencijala eutrofikacije (slika 7.35).



Slika 7.35. LCA karakterizacioni rezultati za proces aluminotermije

Usporedni rezultati LCA analize za oba procesa dati su na slici 7.36. Proces reciklaže aluminijuma do metalnog aluminijuma ima manji uticaj na životnu sredinu samo kod kategorije uticaja potrošnje resursa, u odnosu na upotrebu otpadne folije u aluminotermijskim procesima. Prema tome, može se zaključiti da upotreba otpadne aluminijumske folije u aluminotermijskim procesima ima značajno manji uticaj na životnu sredinu u poređenju sa konvencionalnim postupkom reciklaže do metalnog aluminijuma.



Slika 7.36. Usporedna LCA analiza

7.4. Eksergijska analiza

Analiza materijalnog i energetskog bilansa ne daje dovoljnu sliku o efikasnosti nekog procesa. Pre svega zbog različitih dimenzija mase i energije (kg naspram J), a zatim i zbog fokusa bilansa na uštedi mase ili energije u sistemu [240]. Zbog toga je uveden kocept eksergije (skraćeno eks.), koja se definiše kao mera dostupne energije u nekom sistemu, a obuhvata i masene i energetske tokove. Kombinacija prvog i drugog zakona termodinamike dovela je do definicije koncepta eksergije, koju je uveo Rant 1953 [241]. Eksergijski gubici nastaju kao posledica nepovratnosti nekog procesa, tako da su oni mera nepovratnosti procesa. Analiza eksergijskih gubitaka jasno ukazuje na mesto degradacije energije u posmatranom procesu, tako da ona dovodi do poboljšanja procesa [242]. Koncept eksergije se može iskoristiti za bolje poznavanje izvodljivosti nekog procesa, kao i za tehno-ekonomsku analizu procesa pri različitim varijacijama ulaznih/radnih parametara.

Eksergijski bilans nekog pirometalurškog procesa može se izraziti kao [243]:

$$Eks. ulaz = Eks. izlaz(proizvodi) + Eks. izlaz(otpad) + Eks. izlaz(gubitak) \quad (7.71)$$

Ukupni eksergijski gubici u jednačini (7.71) jednaki su zbiru eksergije otpada i nepovratnih gubitaka koji nastaju unutar samog procesa. Prema tome, u jednačini za eksergijsku efikasnost ulazi samo eksergija korisnih produkata procesa [224]:

$$Eks. ef = (Eks. izlaz(korisnih produkata)/Eks. ulaz) \cdot 100 \quad (7.72)$$

Eksergijska efikasnost se povećava iskorišćenjem otpada i otpadne toplote, tj. njihovom transformacijom u korisne produkte. Iz jednačine (7.72) jasno je da je za eksergijsku efikasnost od 100% proces idealno reverzibilan, tako da je eksergija jedino ograničena reverzibilnošću nekog procesa.

U ovom poglavlju biće razmatrane eksergije efikasnosti procesa sa karbotermijskom reakcijom redukcije i metalotermijskom reakcijom redukcije, a zatim i sa njihovom kombinacijom. Za mešavinu metalurških otpada i međuproizvoda, koji su razmatrani u poglavlju 7.2 i 7.3, potrebno je naći i uporediti eksergijske efikasnosti, uzimajući u obzir i iskorišćenje izlaznih gasova za predredukciju i sinterovanje ulaznih

sirovina i/ili za proizvodnju električne energije, zatim iskorišćenje šljake i slično. Za proračune eksergijske efikasnosti potrebno je izračunati eksergije ulaznih i izlaznih tokova procesa, koje se sastoje od hemijske eksergije, fizičke eksergije, potencijalne eksergije i kinetičke eksergije [224, 243]. Hemijska eksergija (B_h) materijalnih tokova u procesu može se izraziti jednačinom [224]:

$$B_h = B_{el} + \sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ + \Delta G_{mix} \quad (7.73)$$

B_{el} je standardna hemijska eksergija elemenata prisutnih u sistemu i data je preko jednačine [240, 242]:

$$B_{el} = \sum_j n_j B_j^{ref} \quad (7.74)$$

n_j je ukupan broj molova po elementu 'j' u nekom od tokova; B_j^{ref} je standardna molarna eksergija (J/mol) jednog mola čistog elementa 'j' u referentnim uslovima, čije se vrednosti mogu naći u literaturi [244-247] (odnosi se na najstabilnije stanje u kome se taj element nalazi u prirodnom okruženju na $T_0 = 298,15$ K i $p_0 = 1$ atm); n_i je ukupan broj prisutnih jedinjenja 'i'; $\Delta G_{f,i}^\circ$ je standardna Gipsova slobodna energija formiranja jedinjenja 'i' (J/mol) na referentnim uslovima; ΔG_{mix} je Gipsova slobodna energija mešanja (J) gasova u sistemu, i izračunava se preko jednačine [224]:

$$\Delta G_{mix} = (\Delta H_{mix} - T_0 \Delta S_{mix})N \quad (7.75)$$

Uz pretpostavku da je mešavina idealan gas, $\Delta H_{mix} = 0$ i $\Delta S_{mix} = -R \sum_i y_i \ln(y_i)$, jednačina (7.75) može da se napiše kao [224]:

$$\Delta G_{mix}^i = RT_0 N \sum_i y_i \ln(y_i) \quad (7.76)$$

y_i je molarni udeo hemijskog jedinjenja 'i' u mešavini gasova, N je ukupan broj kmol jedinjanja u mešavini a R je univerzalna gasna konstanta (kJ/kmolK).

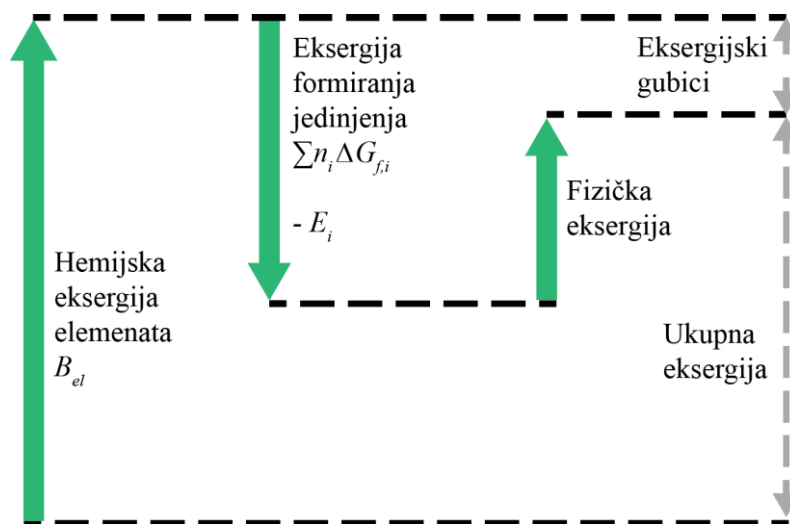
Fizička eksergija materijalnih i energetskih tokova se računa kao zbir termalne eksergije, mehaničke eksergije, kinetičke eksergije i potencijalne eksergije. Kinetička i potencijalna eksergija se mogu zanemariti u proračunu s obzirom na relativno niske

vrednosti u odnosu na druge dve komponente, tako da se fizička eksergija može izraziti kao promena entalpije i entropije [240, 242, 248]:

$$B_f = (h - h_0) - T_0(s - s_0) - \sum_i E_i \quad (7.77)$$

$(h - h_0)$ označava ukupnu dostupnu entalpiju (J) u trenutnim i referentnim uslovima, tako da ukazuje na ukupnu apsolutnu energiju sardžanu u materijalnom toku; $T_0(s - s_0)$ ukazuje na nepovratnost (ireverzibilnost) datog procesa, tako da ukazuje na eksergijske gubitke u datom procesu.; E_i je energija koja se unosi u sistem (električna, mehanička, termalna).

Promena i proračun eksergije u jednom pirometalurškom procesu, može se prikazati grafički kao na slici 7.37.



Slika 7.37. Promene eksergije ulaznih i izlaznih tokova

Kod pirometalurških procesa obično u procesu učestvuje više jedinjenja i više faza (metal, šljaka, prašina, gas), tako da je poznavanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava faza krucijalno za eksergijsku analizu. Termodinamička analiza (poglavlje 7.2) implementirana kroz softversko rešenje RikiAIC daje mogućnost detaljne analize eksergijskih efekata u odabranom procesu. Analiza materijalnog i energetskog bilansa u realnim uslovima (poglavlje 7.3) kao rezultat daje raspodelu elemenata/jedinjenja po fazama, što daje softverskom rešenju poluempirijski karakter. Ovakav pristup daje mogućnost tačnijeg proračuna eksergijskih efekata u procesu.

Za proračun su korišćene standardne hemijske eksergije elemenata date u tabeli 7.24.

Tabela 7.24. Standardne hemijske eksergije elemenata, kJ/mol

Al	795,7	Mg	626,1
C	409,9	Mn	487,7
Ca	729,5	Na	336,6
Cd	293,8	Ni	232,7
Cl	87,1	O	233,7
Cr	584,7	P	849,2
Cu	134,2	Pb	232,8
F	466,3	S	609,6
Fe	374,3	Si	854,9
H	331,3	Sn	558,7
K	366,6	Zn	339,2

Proračunavaju se hemijske eksergije svake faze koja se javlja u sistemu kod ulaznih tokova. Računa se eksergija elemenata koji se javljaju u fazi i Gipsova energija formiranja faze. Nakon proračuna materijalnog i energetskog bilansa, dobija se sastav proizvoda za čije faze i elemente se računa eksergija izlaznih tokova. Softver RikiAIC je podešen tako da daje ukupan bilans eksergije ulaznih i izlaznih tokova, sa eksergijskim gubicima, što će biti predstavljeno u narednim poglavljima za prethodno proučavane sisteme.

7.4.1. Karbotermijske reakcije redukcije

Eksergijski proračun za karbotermijske reakcije redukcije opisane u poglavlju 7.2.1, a za sastav dat u poglavlju 7.3.1 prikazan je u tabeli 7.25. Eksergija startne šljake je zanemarena u proračunu ukupne eksergije, zato što se šaržira na početku procesa i može se zanemariti njena količina u odnosu na količinu ulaznih materijala koji se šaržiraju kontinuirano.

Tabela 7.25. Eksergijski proračun za karbotermijske reakcije redukcije, kWh/t gvožđa

Ulazni tokovi	B_h					B_f	
	B_{el}				$\sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ$	$W_{teo.}^1$	$W_{eks.}^2$
	EAFD	Koks	Kovarina	St. šlj. ³			
	2398,7	3449,9	2701,4	-	196,4	-2767,9	-1276,1
$\Sigma = 5978,5$						-1276,1	
$\Sigma = 7254,6$							
Izlazni tokovi	B_h					ΔH_{un}^5	ΔH_{sp}^6
						1276,1	-2445,2
	B_{el}				$\sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ$	ΔG_{un}	ΔG_{sp}
	Gvožđe	Šljaka	Prašina ⁴	Gas		-1105,2	-1591,3
	1907,9	3188,4	628,7	3027,0	-4319,5	ΔG_{uk}	
	$\Sigma = 4432,5$					$\Sigma = -2696,5$	
$\Sigma = 7129,0$							

¹Električna energija, teorijski potrebna; ²Električna energija, eksperimentalna; ³Startna šljaka; ⁴Sirovi ZnO; ⁵Unutar reaktora; ⁶Van reaktora;

Eksergijska efikasnost za dati proces, prema jednačini 7.72, iznosiće 56,5% što predstavlja teorijsku vrednost (gas se smatra otpadom). Nepovratni eksergijski gubici procesa su 125,6 kWh/t proizvedenog gvožđa. Pošto se toplota na izlazu peći ne koristi, stvarna eksergijska efikasnost procesa iznosi 22,8%. U ovom slučaju prašina i šljaka se računaju kao proizvodi, međutim da bi dobili neku tržišnu vrednost potrebna je njihova dalja prerada. Njihovom daljom preradom troši se energija, tako da je realna eksergijska efikasnost niža od svako proračunate eksergije. Osim toga, eksperimentalno dobijena vrednost za potrošnju električne energije je veća od teorijski proračunate, što dodatno utiče na smanjenje realne eksergijske efikasnosti.

Ukoliko se toplota na izlazu prevede u električnu energiju ili se iskoristi za predredukciju i zagrevanje šarže, stvarna vrednost eksergijske efikasnosti procesa iznosi do 56,5%.

7.4.2. Aluminotermijske reakcije redukcije

Eksergijski proračun za aluminotermijske reakcije redukcije opisane u poglavlju 7.2.2, a za isti sastav kao i u prethodnom poglavlju, prikazan je u tabeli 7.26. Za isti sastav EAFD i kovarine koristiće se količina aluminijuma proračunata softverom RikiAIC, bez kreča i startne šljake (tabela 7.26). Takođe, u proračunu izlaznih tokova se zanemaruje eksergija nastalih gasova, zato što su vrednosti zanemarljive u odnosu na vrednosti eksergije ostalih proizvoda.

Tabela 7.26. Eksergijski proračun za aluminotermijske reakcije redukcije

Ulazni tokovi	B_h				
	B_{el}			$\sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ$	
	EAFD	Aluminijum	Kovarina		
	2398,7	4660,1	2692,3	-2443,2	
$\Sigma = 7307,9$					
Izlazni tokovi	B_h				ΔH_{un}^1
					-1838,3
	B_{el}			$\sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ$	ΔG_{un}
	Gvožđe	Šljaka	Prašina ²		-1633,5
	2171,8	6717,1	836,4	-4449,1	ΔG_{uk}
	$\Sigma = 5276,2$				$\Sigma = -1633,5$
$\Sigma = 6909,7$					

¹Toplota koja se oslobađa aluminotermijskim reakcijama; ²Sirovi ZnO

Eksergijska efikasnost za dati proces, prema jednačini 7.72, iznosiće 94,6% što predstavlja stvarnu vrednost. Sva toplota koja se oslobađa egzotermnim reakcijama koristi se za dobijanje proizvoda: gvožđa, šljake i prašine. Nepovratni eksergijski gubici procesa su 398,2 kWh/t proizvedenog gvožđa. Neophodna je naknadna prerada šljake i prašine, kao i u prethodnom slučaju, tako da će realna vrednost eksergijske efikasnosti procesa biti nešto niža od stvarne.

7.4.3. Aluminotermijske sa karbotermijskim reakcijama redukcije

Kada se deo koksa zameni aluminijumom, deo električne energije će zameniti toplota egzotermnih reakcija. Interpolacijom rezultata dobijenih karbotermijskom i aluminotermijskom redukcijom otpada, moguće je naći odnos reducenata takav da se zameni električna energija toplotom egzotermnih reakcija. Za slučajeve razmatrane u prethodna dva poglavlja nađeno je da 40% koksa može zameniti aluminijum, tako da potrošnja električne energije iznosi oko 30 kWh/t proizvedenog gvožđa (tabela 7.27).

Tabela 7.27. Eksergijski proračun za aluminotermijske i karbotermijske reakcije redukcije

Ulazni tokovi	B_h						B_f
	B_{el}					$\sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ$	
	EAFD	Koks	Kovarina	Al	Krečno mleko		
	2395,5	2069,9	2700,0	1864,0	111,7	-2638,0	-30,3
	$\Sigma = 6503,1$						-30,3
$\Sigma = 6533,4$							
Izlazni tokovi	B_h					ΔH_{un}^3	ΔH_{sp}^4
						30,3	-1473,1
	B_{el}				$\sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ$	ΔG_{un}	ΔG_{sp}
	Gvožđe	Šljaka	Prašina ²	Gas		-1316,6	-954,8
	2013,5	4599,9	711,7	1816,2	-4318,3	ΔG_{uk}	
	${}^5\Sigma = 3006,8$					$\Sigma = -2271,4$	
$\Sigma = 5278,2$							

¹Električna energija, teorijski potrebna; ²Sirovi ZnO; ³Unutar reaktora; ⁴Van reaktora; ⁵Gas se ne računa u ukupnom proračunu hemijske eksergije

Pri ovom odnosu reducenata ukupna eksergijska efikasnost procesa, ne računajući gasove kao proizvod, iznosi 80,8%. Ako se ne računa iskorišćenje toplote izlaznih gasova od 1473 kWh/t proizvedenog gvožđa, eksergijska efikasnost iznosi 58,2%. Kao i u prethodnim slučajevima potrebna je energija za dodatnu preradu šljake i prašine do konačnih proizvoda, tako da će realna vrednost eksergijske efikasnosti procesa biti nešto niža od proračunatih.

Dodavanjem aluminijuma koksu, u posmatranom sistemu, povećava se stvarna eksrgerijska efikasnost za oko 35%. Posmatrano sa ekonomskog stanovišta, otpadna aluminijumska folija nema tržišnu vrednost, a električna energija je najskuplji energent. Prema tome, ukupna ekonomija procesa će se znatno poboljšati.

7.5. Studija slučajeva i primene dobijenog modela

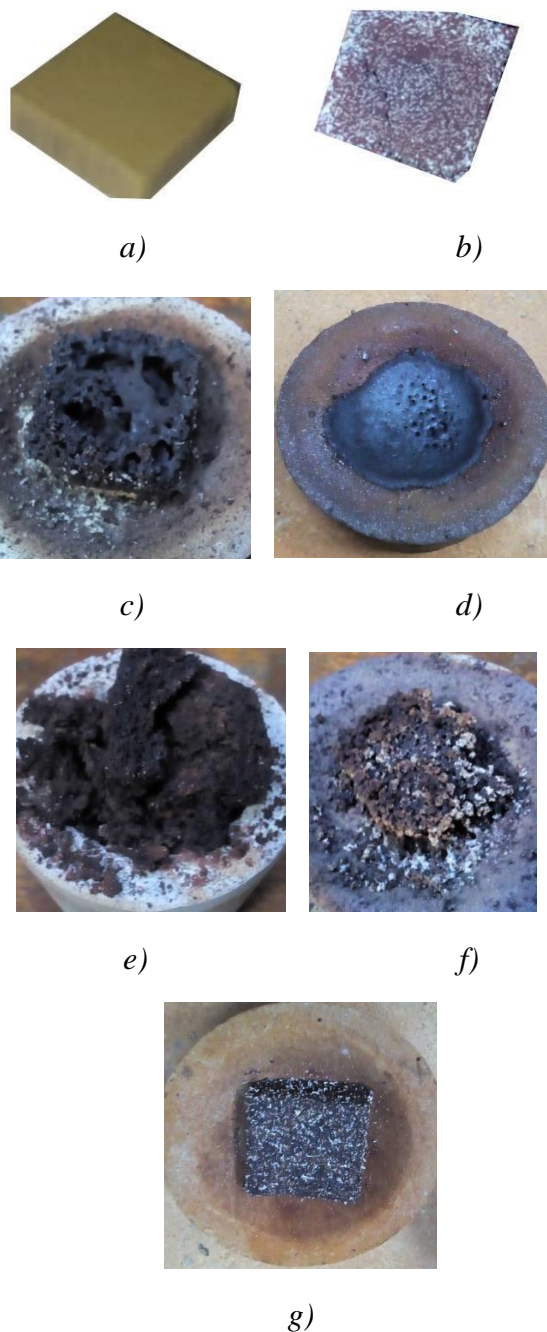
7.5.1. Metalotermijske reakcije primenjene na jarosit PbAg

Primena metalotermijskih reakcija redukcije na nestandardni jarosit PbAg (poglavlje 7.1.3) vršena je u cilju dobijanja čvrstog, poroznog i ukрупnjenog aglomerata pogodnog za Velc postupak. Jarosit PbAg je mešan sa aluminijumom, magnezijumom i koksom, sa koeficijentima viška reducenta od 1,15. Različite količine proračunate su pomoću softvera RikiAIC (tabela 7.28).

Tabela 7.28. Maseni bilans metalotermijskog tretmana jarosita PbAg

	Uzorak	Mas. %				Udeo reducenata, %		
		Jarosit	Al	Mg	C	Al	Mg	C
Ulaz	Jar1	83,6	16,4	-	-	100	-	-
	Jar2	84,2	8,2	7,5	-	50	50	-
	Jar2.2	84,2	8,2	7,5	-	50	50	-
	Jar4	92,5	-	7,5	-	-	50	-
	Jar6	86,1	-	13,9	-	-	100	-
	Jar7	84,3	5,7	5,3	4,7	35	35	30
	Jar8	84,2	4,1	3,8	7,9	25	25	50
	Jar8.2	84,2	4,1	3,8	7,9	25	25	50
	Jar9	84,2	2,5	2,3	11,0	15	15	70
	Uzorak	Mas. %					Gubitak mase, %	
		Fe	Zn	Pb	S	Mg		
Izlaz	Jar1	25,1	10,4	8,0	0,80	0,06	21,2	
	Jar2	30,6	7,6	2,1	1,52	6,5	31,5	
	Jar2.2	30,1	1,2	5,3	-	-	35,2	
	Jar4	33,3	11,3	8,5	1,27	6,6	37,9	
	Jar6	32,1	10,1	7,1	0,51	13,2	52,6	
	Jar7	32,3	10,1	9,1	0,56	4,49	27,0	
	Jar8	32,8	10,6	8,4	1,32	5,58	29,4	
	Jar8.2	35,2	8,9	6,2	-	-	32,5	
	Jar9	35,0	11,5	8,9	1,68	3,32	33,4	

Mešavina je briketirana na pritiscima od 40 bara. Briketi su žareni 20 minuta na 940 °C (uzorci Jar1, Jar2, Jar4, Jar6, Jar7, Jar8 i Jar9) i 1200 °C (Jar2.2 i Jar 8.2). Praćeni su hemijski sastavi briketa (tabela 7.28).



Slika 7.38 Briketirana mešavina: *a)* pre žarenja; nakon žarenja, uzorci *b)* Jar1, *c)* Jar2, *d)* Jar2.2, *e)* Jar4, *f)* Jar6 *g)* Jar8.2

Prema tabeli 7.28, najviše cinka je isparilo kod uzorka Jar2 i Jar2.2, 41% i 78% u odnosu na početni sadržaj (tabela 7.5). Kod ovih uzoraka gubitak olova je 50 do 70%.

Na osnovu rezultata uočava se značajno smanjenje sadržanog cinka u svim mešavinama, odnosno on se redukuje do metala koji isparava. Železo koje je u jarositu prisutno u obliku ferita cinka, magnetita i hematita redukuje se do nižih oksida i ferita, zbog čega njegov udeo u aglomeratu raste.

Prema dobijenim rezultatima možemo zaključiti da dodatak aluminijuma i magnezijuma jarositu, kod Velc postupka, podspešuje redukciju železa. Kao krajnji rezultat dobija se predredukovano železo koje može da se valorizuje a time bi se rešio osnovni nedostatak Velc postupka. Pored toga, aluminijum i magnezijum će uticati na brže isparavanje cinka i olova, čime se poboljšava efikasnost procesa.

7.5.2. Primena modela na ostale metalurške međuproizvode i otpade

Čelična prašina, koja nastaje u procesu obrade alatnog čelika, bogata je legirajućim elementima koje je potrebno valorizovati [249]. Čestice prašine su sitne (-100 μm , slika 7.13), tako da će njihovim pretapanjem doći do oksidacije legirajućih elemenata (Cr, Mo, Co, V, W). Cilj metalotermijske prerade otpada je da se dobije čelik sa što većim izvadkom legirajućih elemenata. Čelična prašina je mešana sa kovarinom radi dobijanja odgovarajućeg sadržaja kiseonika.

Eksperimenti su rađeni u laboratorijskim uslovima, na način kao što je opisano u poglavlju 6.3. Softverom je proračunat sastav kovarine, čelične prašine i aluminijumskog praha, i oni iznose: 62,5%; 19,5% i 17,9% respektivno. Sadržaj aluminijuma je uzet sa viškom od 10% u odnosu na stehiometrijsku količinu. Dobijeno je 63% metala u odnosu na količinu početne mešavine. Hemijski sastav dobijenog čelika dat u tabeli 7.29.

Tabela 7.29. Hemijski sastav dobijenog metala, mas.%

Fe	Cr	Mo	Co	V	W	Al	Si	Mn	P	S	Ostalo
93,8	0,35	1,46	0,95	0,10	1,26	0,45	0,040	0,05	0,025	0,035	1,48

Na osnovu hemijskog sastava čelične prašine (tabela 7.11) i dobijenog metala (tabela 7.29) izračunato je iskorišćenje legirajućih elemenata: molibdena, kobalta i volframa preko 99%; hroma 45% i vanadijuma 22%.

Pokazano je da je moguće legiranje čelika sa hromom, manganom i niobijumom sa briketima kojima je pored legirajućih elemenata dodavan aluminijumski prah [250]. Aluminijum prah sprečava oksidaciju ovih elemenata prilikom legiranja. Dobijeno je iskorišćenje FeMn, FeCr i FeNb od 91, 93 i 90% respektivno [250]. Postupcima metalotermije moguće je dobiti više proizvoda uz velika iskorišćenja elemenata. Primer je valorizacija olova iz međuprodukata procesa rafinacije bizmuta [251]. Dobijena su iskorišćenja olova od 95 i 85% u slučajevima aluminotermije i cinkotermije respektivno [251]. Pored toga dobijeni su glinica tehničkog kvaiteta i 50% rastvor cink-hlorida [251].

Zaključak

U okviru ove disertacije ispitane su metalotermijske reakcije redukcije u različitim oksidnim sistemima. Oksidne sisteme čini kombinacija različitih komponenti – metalurških međuproizvoda i otpada. Posebno su karakterisani prašina elektrolučne peći, nestandardni jarosti PbAg, kovarina i čelična prašina. Od metalotermijskih reducenata u praksi se najviše koristi aluminijum u prahu dobijen atomizacijom. Njegova prednost u odnosu na prahove drugih metala (Mg, Ca, Si) je stabilnost na ambijentalnim uslovima, kao i niže cene. U eksperimentalnom radu korišćen je komercijalni aluminijumski prah. U cilju njegove supstitucije osvojena je tehnologija dobijanja praha postupkom mlevenja i sečenja otpadnih aluminijumskih folija. Dokazano je da se dobijeni prah može koristiti kao reducent za odvijanje aluminotermijskih reakcija, zahvaljujući povoljnoj morfologiji i veličini čestica. Postupak dobijanja aluminijumskog praha mlevenjem omogućava razdvajanje aluminijuma od prevlaka nanešenih na foliju. Aluminijum prah dobijen sečenjem i mlevenjem ima nasipnu gustinu 400 do 700 kg/m³, specifičnu površinu 0,0927 i 0,162 m²/g respektivno, sa česticama veličine 200 do 400 μm. Prah aluminijuma dobijen atomizacijom (komercijalni), sa istim granulometrijskim sastavom ima nasipnu gustinu oko 1370 kg/m³ i specifičnu površinu 0,0167 m²/g, što je 5 do 10 puta manje nego kod praha dobijenog sečenjem i mlevenjem. Smanjena nasipna gustina aluminijumskog praha dobijenog sečenjem i mlevenjem smanjuje kontakt sa oksidima, međutim povećana specifična površina omogućava intenzivnije odvijanje reakcija. Kao reducent korišćen je i magnezijum, dobijen iz procesa prerade sekundarnih sirovina magnezijuma. Magnezijum u metalotermijskim reakcijama povećava kvašljivost i reaktivnost na granici čvrsto/tečno, između reducenta i oksida. Analizom ocene životnog ciklusa (LCA) dokazano je da upotreba otpadne aluminijumske folije u aluminotermijskim procesima ima značajno manji uticaj na životnu sredinu u poređenju sa konvencionalnim postupkom reciklaže do metalnog aluminijuma.

U cilju optimizacije odnosa oksida i reducenata, razvijen je matematički model, odnosno softver. Osnova za njegovu izradu bili su rezultati ispitivanja karbotermijskih reakcija redukcije u uslovima uvećanog laboratorijskog eksperimenta, kao i rezultati

aluminotermijskih reakcija redukcije sa istim oksidnim sistemom. Na taj način dobijeni su nulti parametri modela. Interpolacijom dobijenih rezultata izračunat je optimalan sastav smeše oksida – ugljenika – aluminijuma, sa stanovišta eksergijske analize. Modelom je dokazano da se supstitucijom dela koksa aluminijumskim prahom u izučavanom sistemu EAFD – kovarina - reducent, stvarna eksergijska efikasnost procesa povećava za 35%. Kombinacija praha aluminijuma i magnezijuma sa koksom može se uspešno pripremiti sa jarositom PbAg za primenu kod Velc – procesa. Metalotermijskim postupkom dokazana je mogućnost valorizacije čelične prašine, nastale u procesu prerade alatnog čelika; stepen iskorišćenja legirajućih elemenata je za molibden, kobalt i volfram preko 99%, hrom 45% i vanadijum 22%.

Na osnovu rezultata istraživanja metalotermijskih reakcija redukcije primenjenih na metalurške međuproizvode i otpade može se zaključiti:

- Definisan je novi postupk za preradu sekundarne aluminijumske folije, kojim se dobija novi proizvod - aluminijumski prah.

- Definisan je mehanizam fizičko-hemijskih procesa metalotermijskih reakcija redukcije na osnovu rezultata kompleksne karakterizacije dobijenog aluminijumskog praha, a naročito u funkciji veličine čestica.

- Određeni su termodinamički uslovi za odvijanje reakcija iz kojih je razvijen originalni matematički model za izračunavanje materijalnog i energetskog bilansa kod metalotermijskih reakcija redukcije oksidnih sistema polaznih komponenti; primena modela je moguća za sve vrste metalurških međuproizvoda i otpada, bez obzira na njihov kvalitativno-kvantitativni sastav.

- Utvrđeni su uticaji metalotermijskih reakcija redukcije na eksergijske efekte i na povećanje energetske efikasnosti primarnog elektrolučnog postupka.

- Utvrđeni su sinergijski efekti kombinovanjem različitih odnosa metalurških otpada i međuproizvoda, koji rezultuju dobijanjem maksimalnih tehnoloških, ekonomskih i ekoloških efekata, što predstavlja smernice za industrijsku primenu predloženih rešenja.

Literatura

- [1] U.S. Geological Survey, 2016, Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, 202 p.; <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>, pristupljeno 14.6.2016.
- [2] Matos, G.R., comp., Historical global statistics for mineral and material commodities (2015 version): U.S. Geological Survey Data Series 896; <http://dx.doi.org/10.3133/ds896>, pristupljeno 14.6.2016.
- [3] Sokić, M., I. Ilić, Z. Gulišija, N. Štrbac, V. Manojlović. "Postupci prerade sekundarnih sirovina bakra." *Zaštita materijala*, 54, no. 4 (2013): 409-414.
- [4] Fact sheet - Steel industry by-products, Worldsteel association, https://www.worldsteel.org/publications/factsheets/content/01/text_files/file/document/Fact_By-products_2014.pdf, pristupljeno 15.6.2016.
- [5] Fact sheet - Steel and raw materials, Worldsteel association, https://www.worldsteel.org/publications/factsheets/content/00/text_files/file0/document/fact_raw%20materials_2014.pdf, pristupljeno 15.6.2016.
- [6] Zheng, G.H., J.A. Kozinsk. "Solid waste remediation in the metallurgical industry: application and environmental impact." *Environmental progress* 15, no. 4 (1996): 283-292.
- [7] Rankin W.J., *Minerals, Metals and Sustainability, Meeting Future Material Needs*, CSIRO Publishing 2011, Collingwood, Australia, ISBN 978-0-415-68459-0.
- [8] Gavrilovski, M., Ž. Kamberović, M. Korać, V. Manojlović. "Effects of a coarse-crystal blast furnace slag as an active mineral admixture on the properties of portland clinker cement." VII International metallurgical Congress "Metallurgy, materials, environmental (MME)", Book of abstracts, Ed.: S. Cvetkovski & G. Nacevski, 09.-12. June, Ohrid, Republic of Macedonia, (2016): 85. ISBN 978-9989-9571-7-8.

- [9] Grabda, M., S. Oleszek, E. Shibata, T. Nakamura. "Study on simultaneous recycling of EAF dust and plastic waste containing TBBPA." *Journal of hazardous materials* 278 (2014): 25-33.
- [10] Taheri, A. M., A. Saidi, A. A. Nourbakhsh. "The effective parameters on thermal recovery and reduction of iron oxides in EAF slag." *International Journal of Iron & Steel Society of Iran* 7, no. 1 (2010): 25-29.
- [11] Néstor, G.G., G.E.V. Borja. "The situation of EAF dust in Europe and the upgrading of the Waelz process." *Waste Treatment and Clean Technology* 99, no. 2 (2003): 1511-1520.
- [12] Popielska-Ostrowska, P., J. Siwka, A. Sorek, M. Niesler. "Dust arising during steelmaking processes." *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 55, no. 2 (2012): 772-776.
- [13] Pelino, M., A. Karamanov, P. Piscicella, S. Crisucci, D. Zonetti. "Vitrification of electric arc furnace dusts." *Waste Management* 22, no. 8 (2002): 945-949.
- [14] Ranz, W.E., W.R. Marshall. "Evaporation from drops." *Chemical Engineering Progress* 48, no. 3 (1952): 141-446.
- [15] Takano, C., M.C. Mantovani, F.L. Cavallante, M.B. Mourao. "Electric arc furnace dust characterization and recycling by self reducing pellets." *First Japan–Brazil Symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, Sao Paulo, Brazil, (1999): 7-15.*
- [16] Itoh, S., A. Tsubone, K. Matsubae-Yokoyama, K. Nakajima, T. Nagasaka. "New EAF dust treatment process with the aid of strong magnetic field." *ISIJ international* 48, no. 10 (2008): 1339-1344.
- [17] Montenegro, V., P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou. "Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts (EAFD)." *Metallurgical and Materials Transactions B* 44, no. 5 (2013): 1058-1069.

- [18] Santos, F., E. Brocchi, V. Araújo, R. Souza. "Behavior of Zn and Fe Content in Electric Arc Furnace Dust as Submitted to Chlorination Methods." *Metallurgical and Materials Transactions B* 46, no. 4 (2015): 1729-1741.
- [19] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, European Commission, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), (2013) 443-445, 473-479.
- [20] Sofilić, T., A. Rastovčan-Mioč, Š. Cerjan-Stefanović, V. Novosel-Radović, M. Jenko. "Characterization of steel mill electric-arc furnace dust." *Journal of hazardous materials* 109, no. 1 (2004): 59-70.
- [21] Machado, J.G.M.S., F.A. Brehm, C.A.M. Moraes, C.A. Santos, A.C.F. Vilela, J.B.M. Cunha. "Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust." *Journal of Hazardous Materials* 136, no. 3 (2006): 953-960.
- [22] Morcali, M.H., O. Yucel, A. Aydin, B. Derin. "Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace." *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy* 48, no. 2 (2012): 173-184.
- [23] Antrekowitsch, J., G. Rösler, S. Steinacker. "State of the Art in Steel Mill Dust Recycling." *Chemie Ingenieur Technik* 87, no. 11 (2015): 1498-1503.
- [24] Kozlov, P.A. "The Waelz process." Ore and metals publishing house, Moscow, Russia (2003): 160.
- [25] Quijorna, N., M. De Pedro, M. Romero, A. Andrés. "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.
- [26] Befesa, Recycling of Steel Dust, [http://www.befesa-steel.com/web/en/nuestra tecnologia/detalle/The-SDHL-Waelz-Process/](http://www.befesa-steel.com/web/en/nuestra_tecnologia/detalle/The-SDHL-Waelz-Process/), pristupljeno 13.9.2016.
- [27] Guillaume, P.C., G.G. Devos, J. L. Rous. "Recycling residues into metals." Millenium Steel, London, UK (2008): 25-30.

- [28] Rösler, G., C. Pichler, J. Antrekowitsch, S. Wegscheider. "2sDR: process development of a sustainable way to recycle steel mill dusts in the 21st century." *JOM* 66, no. 9 (2014): 1721-1729.
- [29] Oustadakis, P., P.E. Tsakiridis, A. Katsiapi, S. Agatzini-Leonardou. "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, no. 1 (2010): 1-7.
- [30] Dutra, A.J.B., P.R.P. Paiva, L.M. Tavares. "Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust." *Minerals Engineering* 19, no. 5 (2006): 478-485.
- [31] Li, H., Y. Wang, D. Cang. "Zinc leaching from electric arc furnace dust in alkaline medium." *Journal of Central South University of Technology* 17 (2010): 967-971.
- [32] Langová, Š., J. Ríplová, S. Vallová. "Atmospheric leaching of steel-making wastes and the precipitation of goethite from the ferric sulphate solution." *Hydrometallurgy* 87, no. 3 (2007): 157-162.
- [33] Montenegro, V., P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou. "Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts (EAFD)." *Metallurgical and Materials Transactions B* 44, no. 5 (2013): 1058-1069.
- [34] Polsilapa, S., N. Sriyowong. "Electric Arc Furnace Dust Treatment by the Combination of Pyro/Hydrometallurgical Processes." *Trans Tech Publications, In Applied Mechanics and Materials*, vol. 799 (2015): 72-76.
- [35] Takahiro, M., R. Chairaksa-Fujimoto, K. Maruyama, T. Nagasaka. "Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution." *Journal of hazardous materials* 302 (2016): 90-96.
- [36] Chairaksa-Fujimoto, R., K. Maruyama, T. Miki, T. Nagasaka. "The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide." *Hydrometallurgy* 159 (2016): 120-125.

- [37] Alsheyab, M.AT, T.S. Khedaywi. "Effect of electric arc furnace dust (EAFD) on properties of asphalt cement mixture." *Resources, Conservation and Recycling* 70 (2013): 38-43.
- [38] Maslehuddin, M., F.R. Awan, M. Shameem, M. Ibrahim, M.R. Ali. "Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes." *Construction and Building Materials* 25, no. 1 (2011): 308-312.
- [39] Cheng, T.W. "Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash." *Chemosphere* 50, no. 1 (2003): 47-51.
- [40] Wood, J., J. Coveney, G. Helin, L. Xu, S. Xincheng. "The Outotec Direct Zinc Smelting Process." In *Proceedings of EMC, Pb-Zn 2015 Volume 2, June 14-17, Düsseldorf, Germany* (2015): 537. ISBN 978-3-940276-65-0.
- [41] Vračar, R. "Teorija i praksa dobijanja obojenih metala." *Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd* (2010): 347-435. ISBN: 86-87183-18-6.
- [42] Pappu, A., M. Saxena, S.R. Asolekar. "Jarosite characteristics and its utilisation potentials." *Science of the Total Environment* 359, no. 1 (2006): 232-243.
- [43] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries, European Commission, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), (2014).
- [44] Kerolli–Mustafa, M., H. Fajković, S. Rončević, L. Ćurković. "Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure." *Journal of Geochemical Exploration* 148 (2015): 161-168.
- [45] Makhatha, M.E., M.O. Ndou, W. Nheta, P.M. Mubiayi. "Characterisation of jarosite, fly ash and clay for their possible usage in the construction industry." *Proceedings of the World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM 2015) Barcelona, Spain – July 20 – 21 (2015)*: 347.
- [46] Salmi, O., J. Hukkinen, J. Heino, N. Pajunen, M. Wierink. "Governing the interplay between industrial ecosystems and environmental regulation." *Journal of Industrial Ecology* 16, no. 1 (2012): 119-128.

- [47] Kerolli-Mustafa, M., L. Ćurković. "Analysing the characteristics and application potentials of jarosite waste in kosovo." *Global NEST Journal* 18, no. 1 (2016): 89-97.
- [48] Calla-Choque, D., F. Nava-Alonso, J. C. Fuentes-Aceituno. "Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues. effect of some cations on the stability of the thiourea system." *Journal of Hazardous Materials* 317 (2016): 440-448.
- [49] Ju, S., Y. Zhang, Y. Zhang, P. Xue, Y. Wang. "Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy." *Journal of hazardous materials* 192, no. 2 (2011): 554-558.
- [50] Pammenter, R.V., C.J. Haigh. "Process for precipitating iron as jarosite with a low non-ferrous metal content." U.S. Patent 4,192,852, March 11, 1980.
- [51] Mehra, P., B.S. Thomas, S. Kumar, R.C. Gupta. "Jarosite added Concrete along with fly ash: Properties and Characteristics in Fresh State." *Perspectives in Science* 8 (2016): 69-71.
- [52] Pelino, M. "Recycling of jarosite waste in the production of glass and glass-ceramic materials." *Interceram* 47, no. 1 (1998): 22-26.
- [53] Asokan, P., M. Saxena, S. R. Asolekar. "Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues." *Materials Characterization* 61, no. 12 (2010): 1342-1355.
- [54] Chen, T., J. Dutrizac. "Jarofix: Addressing iron disposal in the zinc industry." *JOM* 53, no. 12 (2001): 32-35.
- [55] Saberifara, S., F. Jafaria, H. Kardia, M.A. Jafarzadeha, S.A. Mousavia. "Recycling Evaluation of Mill Scale in Electric Arc Furnace." *Journal of Advanced Materials and Processing* 2, no. 3 (2014): 73-78.
- [56] El-Hussiny, N.A., F.M. Mohamed, M.E.H. Shalabi. "Recycling of mill scale in sintering process." *Science of Sintering* 43, no. 1 (2011): 21-31.

- [57] Legodi, M.A., D. De Waal. "The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste." *Dyes and Pigments* 74, no. 1 (2007): 161-168.
- [58] Gaballah, N.M., A.F. Zikry, M.G. Khalifa, A.B. Farag, N.A. El-Hussiny, M.E.H. Shalabi. "Kinetic reduction of mill scale via hydrogen." *Science of Sintering* 46, no. 1 (2014): 107-116.
- [59] Graf, M., R. Kawalla. "Scale development on steel during hot strip rolling." *La Metallurgia Italiana* 2 (2014): 43-49.
- [60] Chen, R.Y., W.Y.D. Yuen. "Oxide-scale structures formed on commercial hot-rolled steel strip and their formation mechanisms." *Oxidation of metals* 56, no. 1-2 (2001): 89-118.
- [61] Reference Document on Best Available Techniques (BAT) in the Ferrous Metals Processing Industry, European Commission (Integrated Pollution Prevention and Control), (2001).
- [62] Benchiheb, O., S. Mechachti, S. Serrai, M.G. Khalifa. "Elaboration of iron powder from mill scale." *Journal of Materials and Environmental Science* 1, no. 4 (2010): 267-276.
- [63] Wang, H.Z., D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni. "A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys." *Renewable and sustainable energy reviews* 13, no. 4 (2009): 845-853.
- [64] S. Seetharaman, A. McLean, R. Guthrie, S. Sridhar, *Electric Furnace Steelmaking*. In *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes, Part A*; Elsevier: Oxford, UK, 2014, Aluminum production 839-917.
- [65] David, E., J. Kopac. "Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste." *Journal of hazardous materials* 261 (2013): 316-324.
- [66] Ilić, I., Z. Gilišija, M. Sokić. "Reciklaža metaličnih sekundarnih sirovina." ITNMS, Beograd (2010). ISBN: 978-86-82867-23-4.

- [67] Puga, H., J. Barbosa, D. Soares, F. Silva, S. Ribeiro. "Recycling of aluminium swarf by direct incorporation in aluminium melts." *Journal of Materials Processing Technology* 209, no. 11 (2009): 5195-5203.
- [68] Butterwick, L., G.D.W. Smith. "Aluminium recovery from consumer waste - I. Technology review." *Conservation & recycling* 9, no. 3 (1986): 281-292.
- [69] Derr, Ralph B. "Recovery of metal from coated metal foils." U.S. Patent 1,869,844, August 2, 1932.
- [70] Meredith, Francis MP. "Recovery of coated aluminium scrap." U.S. Patent 4,365,993, December 28, 1982.
- [71] Szente, R.N., M.O. Szente. "Process and apparatus for use in recycling composite materials." U.S. Patent 7,867,436, January 11, 2011.
- [72] Kirk, T.E. "Delacquering of aluminum cans for recycling." U.S. Patent 5,423,922, June 13, 1995.
- [73] Pollock H. "Production of granular aluminum." U.S. Patent 3,322,529, May 30, 1967.
- [74] O'dette, J.H., S.E. Jack. "Product and process for non-dusting aluminum grain." U.S. Patent 4,207,099, June 10, 1980.
- [75] Vračar, R.Ž. "Metalurgija magnezijuma i legura magnezijuma." Narodna knjiga, Beograd, (1998). ISBN-10: 86-23-46010-3.
- [76] Wang, Y., J. You, J. Peng, Y. Di. "Production of Magnesium by Vacuum Aluminothermic Reduction with Magnesium Aluminate Spinel as a By-Product." *JOM* 68, no. 6 (2016): 1728–1736.
- [77] Duwe, S. "Pyrometallurgical Magnesium Recycling by Precipitation of Intermetallic Phases." *Chemie Ingenieur Technik* 87, no. 11 (2015): 1609-1612.
- [78] Matković, V., V.D. Manojlović, M.D. Sokić, B.R. Marković, Z.P. Gulišija, Ž.J. Kamberović. "Optimal conditions of vacuum distillation process for obtaining the high grade pure magnesium." *Tehnika* 69, no. 1 (2014): 58-62.

- [79] Manojlović V., Ž. Kamberović, M. Sokić, Z. Gulišija, V. Matković, "Optimization of the recycling processes for magnesium from a highly contaminated waste." *Materiali in tehnologije* 48, no. 4 (2014): 571-575.
- [80] Mendis, C., A. Singh. "Magnesium recycling: to the grave and beyond." *JOM* 65, no. 10 (2013): 1283-1284.
- [81] Gesing, A.J., S. Das, M.A. Gesing. "Electrorefining of magnesium from scrap metal aluminum or magnesium alloys." U.S. Patent Application 14/621,759, February 13, 2015.
- [82] Moustakas, K., Do Fatta, S. Malamis, K. Haralambous, M. Loizidou. "Demonstration plasma gasification/vitrification system for effective hazardous waste treatment." *Journal of hazardous Materials* 123, no. 1 (2005): 120-126.
- [83] Gorodetsky, A., J. Santoianni, S. Chavda, S. Kukadiya. "Enhanced plasma gasifiers for producing syngas." U.S. Patent 9,005,320, April 14, 2015.
- [84] Mai, Y. "Plasma arc vacuum induction melting triple directional solidification furnace." Patent: CN 202181331 U, 2012.
- [85] Park, H.S., C.G. Kim, S.J. Kim. "Characteristics of PE gasification by steam plasma." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12, no. 2 (2006): 216-223.
- [86] Park, H.S., S.J. Kim. "Analysis of a plasma melting system for incinerated ash." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11, no. 5 (2005): 657-665.
- [87] Pfender, E. "Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going?." *Plasma chemistry and plasma processing* 19, no. 1 (1999): 1-31.
- [88] Fabry, F., C. Rehmert, V. Rohani, L. Fulcheri. "Waste gasification by thermal plasma: a review." *Waste and Biomass Valorization* 4, no. 3 (2013): 421-439.
- [89] Venkatramani, N. "Industrial plasma torches and applications." *Current Science-Bangalore* 83, no. 3 (2002): 254-262.

- [90] Coudert, J.F., Ch. Chazelas, D. Rigot, V. Rat. "From transferred arc to plasma torches." *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes* 9, no. 2 (2005): 173-194.
- [91] Matveev, I.B., S.I. Serbin. "Theoretical and experimental investigations of the plasma-assisted combustion and reformation system." *IEEE Transactions on Plasma science* 38, no. 12 (2010): 3306-3312.
- [92] Ojha, A., A.C. Reuben, D. Sharma. "Solid waste management in developing countries through plasma arc gasification-an alternative approach." *APCBEE Procedia* 1 (2012): 193-198.
- [93] Byun, Y., W. Namkung, M. Cho, J.W. Chung, Y.S. Kim, J.H. Lee, C.R. Lee, S.M.Hwang. "Demonstration of thermal plasma gasification/vitrification for municipal solid waste treatment." *Environmental science & technology* 44, no. 17 (2010): 6680-6684.
- [94] Matveev, I., S. Serbin. "Preliminary Design and CFD Modeling of a 1 MW Hybrid Plasma Torch for Waste Destruction and Coal Gasification, 2-nd Int." In *Workshop and Exhibition on Plasma Assisted Combustion*, Falls Church, Virginia (2006): 43-44.
- [95] Vollath, D. "Plasma synthesis of nanopowders." *Journal of Nanoparticle Research* 10, no. 1 (2008): 39-57.
- [96] Boulos, M.I. "Thermal plasma processing." *IEEE transactions on Plasma Science* 19, no. 6 (1991): 1078-1089.
- [97] Jones, R.T., Q.G. Reynolds, T.R. Curr, D. Sager. "Some myths about DC arc furnaces." *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 111, no. 10 (2011): 665-674.
- [98] Fauchais, P., and A. Vardelle. "Pending problems in thermal plasmas and actual development." *Plasma Physics and Controlled Fusion* 42, no. 12B (2000): B365.
- [99] Zhukov, M.F. "Electric arc generators of thermal plasma (review)." *Plasma Devices and Operations* 5, no. 1 (1996): 1-36.

- [100] Bonizzoni, G., E. Vassallo. "Plasma physics and technology; industrial applications." *Vacuum* 64, no. 3 (2002): 327-336.
- [101] Vollath, D. "Plasma synthesis of nanopowders." *Journal of Nanoparticle Research* 10, no. 1 (2008): 39-57.
- [102] Shigeta, Masaya, and Anthony B. Murphy. "Thermal plasmas for nanofabrication." *Journal of Physics D: Applied Physics* 44, no. 17 (2011): 174025.
- [103] Seo, J.H., B.G. Hong. "Thermal plasma synthesis of nano-sized powders." *Nuclear Engineering and Technology* 44, no. 1 (2012): 9-20.
- [104] Chau, S.W., K.L. Hsu, D.L. Lin, J.S. Chen, C.C. Tzeng. "Modeling and experimental validation of a 1.2 MW DC transferred well-type plasma torch." *Computer physics communications* 177, no. 1 (2007): 114-117.
- [105] Tendero, C., C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince. "Atmospheric pressure plasmas: A review." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61, no. 1 (2006): 2-30.
- [106] Spasic, A. "Primena vatrostalnih silikata dobijenih plazma pecima u uređajima za vanpecnu obradu metala." *Univerzitet u Beogradu, Tehnolosko-metalurski fakultet, Magistarski rad*, (1989): 16-41.
- [107] Chism Jr, P.E., H.W. Greene, P.G. Rutberg, A.A. Safronov, V.N. Shiriaev. "Three-phase alternating current plasma generator." U.S. Patent 5,801,489, September 1, 1998.
- [108] Rutberg, A.P., P.G. Rutberg, A.A. Safronov, V.N. Shiryaev. "Alternating current multi-phase plasma gas generator with annular electrodes." U.S. Patent 7,411,353, August 12, 2008.
- [109] Chism Jr, P.E., P.G. Rutberg, A.A. Safronov, V.N. Shiriaev. "Three-phase plasma generator having adjustable electrodes." U.S. Patent 6,781,087, August 24, 2004.

- [110] Mohai, I., J. Szépvölgyi, Z. Karoly, M. Mohai, M. Toth, I.Z. Babievskaya, V.A. Krenev. "Reduction of metallurgical wastes in an RF thermal plasma reactor." *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 21, no. 4 (2001): 547-563.
- [111] Mihovsky, M. "Thermal plasma application in metallurgy." *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 45, no. 1 (2010): 3-18.
- [112] Barcza, N. "The development of large-scale thermal-plasma systems." *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 86, no. 8 (1986): 317-333.
- [113] Ponghis, N., R. Vidal, A. Poos. "PIROGAS--a New Process Allowing Diversification of Energy Sources for Blast Furnaces." *C. R. M. Metall. Rep.* 60 (1982): 13-21.
- [114] Schoukens, A.F.S., L.R. Nelson, N.A. Barcza. "Plasma-arc treatment of steel-plant dust and zinc-containing slag - theoretical and practical considerations." *Recycling of Lead and Zinc the Challenge of the 1990s, Proceedings of an international conference organized by the International Lead and Zinc Study Group Sub-Committee on Recycling, Rome, June 11-13, (1991): 361-370.*
- [115] Schoukens A.F.S., G.M. Denton, R.T. Jones. "Pilot-plant production of Prime Western grade zinc from lead blast-furnace slag using the Enviroplas process." *Third International Symposium on Recycling of Metal and Engineered Materials, Point Clear, Alabama, 12-16 November 1995, TMS Fall Extraction and Processing Meeting, (1995): 857-868. (Mintek Paper No. 8329).*
- [116] Nelson, L.R., D.G.C. Robertson, K. Narayama Swamy. "Kinetic simulation of the zinc fuming of lead blast furnace slags in center-fed, hollow graphite electrode, DC plasma-arc furnaces." *Metallurgical processes for the early Twenty-First Century : proceedings of the Second International Symposium on Metallurgical Processes for the Year 2000 and Beyond and the 1994 TMS Extraction and Process Metallurgy Meeting, held in San Diego, California, September 20-23 (1994): 283-306.*
- [117] Boulos, M., P. Fauchais, A. Vardelle, E. Pfender. "Fundamentals of Plasma Particle Momentum and Heat Transfer, Chapter 1. In: *Plasma Spraying: Theory and*

Applications." Eds. R. Suryanarayanan, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, (1993): 1-60.

[118] Pickles, C. "A new route to stainless steel by the reduction of chromite ore fines in an extended arc flash reactor." *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* 18, no. 6 (1978): 369-382.

[119] Santen, S., B. Johansson. "Increasing blast temperature." U.S. Patent 4,455,165, June 19, 1984.

[120] Mosse, A.L., S.A. Dimitriev, E.M. Ermolaeva, A.N. Knak. "Plasma module for a multijet reactor and shaft furnace." Eds. Ehlemann, U., Lergon, H.G., Wiesemann, K., International Symposium of Plasma Chemistry, ISPC-10, Bochum, Germany, August 4-9 (1991): 17.

[121] Hadzhiyski, V., M.K. Mihovsky. "Speed determination of auto-electro-magnetic rotation (AEMR) of DC arc in." *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes* 13, no. 2 (2009): 165-177.

[122] Mac Rae, D.R. "Plasma arc process systems, reactors, and applications." *Plasma chemistry and plasma processing* 9, no. 1 (1989): 85S-118S.

[123] Moore, R.R. "Falling film plasma reactor." U.S. Patent 8,293,184, October 23, 2012.

[124] Mihovsky, M., Tz. Tzonev, B. Lucheva. "Plasma Torch-Reactor for Reduction Processing in Metallurgy, in: *Progress in Plasma Processing of Materials.*" Ed. P. Fauchais, Begell House, NY, USA, (1997): 543-550. ISBN: 1-56700-093-2.

[125] Mihovsky, M., Tz. Tzonev, B. Lucheva. "Motion Organisation of Plasma Arc in Plasma Torch FFP Reactor System." *Junio Euromat 1996*, August 26-30, Switzerland, (1996): 436-437.

[126] Goldschmidt, H. "Manufacture of metal castings." CA82027 (A), 21.7.1903.

[127] Goldschmidt, H. "Process of jointing metal pieces." CA86085 (A), 22.3.1904.

[128] Goldschmidt, H. "Thermix mixture." CA106542 (A), 23.7.1907.

- [129] Electro-thermit, <http://www.elektro-thermit.de/en/history/>, 15.6.2016.
- [130] Roine, A., "Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module." HSC Chemistry® 6.1, Outotec Research Oy, Pori, Finland, 2007
- [131] Wang, L., Z.A. Munir, Y.M. Maximov. "Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials." *Journal of Materials Science* 28, no. 14 (1993): 3693-3708.
- [132] Moore, John J., H.J. Feng. "Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters." *Progress in Materials Science* 39, no. 4 (1995): 243-273.
- [133] Marashi, M.S., J. Vahdati Khaki. "The effect of aluminothermic reaction on the progress of carbothermic reaction in simultaneous mechanochemical reduction of CuO and ZnO." *Journal of Alloys and Compounds* 482, no. 1 (2009): 522-525.
- [134] Bowen, C.R., B. Derby. "Finite-difference modelling of self-propagating high-temperature synthesis of materials." *Acta metallurgica et materialia* 43, no. 10 (1995): 3903-3913.
- [135] Gavrilovski, M., Ž. Kamberović, V. Manojlović, A. Mihajlović, N. Jovanović, M. Sokić, B. Marković. "Aluminothermic procedure and thermite mixture for vkd rails crossover welding." 15th International Foundrymen Conference, Innovation – The foundation of competitive casting productin, 11-13 May, 2016, Opatija, Hrvatska, (2016): 204-213.
- [136] Myers, J., G. H. Geiger, D.R. Poirier. "Structure and properties of thermite welds in r ails." *Welding Journal Research Supplement* 8 (1982): 258-268.
- [137] Flores, A., R. Juarez, J. Torres, Z. Ayala. "A kinetic study on the aluminothermic reduction of ZrO 2." *Journal of Engineering & Technology* 2, no. 1 (2012): 17-22.
- [138] Gupta, C.K., P.K. Jena. "Aluminothermic reduction of tungstic oxide." *Journal of the Less Common Metals* 13, no. 3 (1967): 269-273.

- [139] de Brito, R.A., F.F.P. Medeiros, U.U. Gomes, F.A. Costa, A.G.P. Silva, C. Alves. "Production of tantalum by aluminothermic reduction in plasma reactor." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 26, no. 5 (2008): 433-437.
- [140] Shinoda, K., H. Murakami, Y. Sawabe, K. Saegusa. „Ultrafast production of silicon via aluminothermic reduction of tetrachlorosilane in a thermal plasma jet.“ *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012): 61-64.
- [141] Gupta, C.K., D.K. Bose, N. Krishnamurthy. "Preparation of high purity niobium." *Journal of the Less Common Metals* 139, no. 1 (1988): 189-202.
- [142] Miyauchi, A., T.H. Okabe. "Production of Metallic Vanadium by Preform Reduction Process." *Materials transactions* 51, no. 6 (2010): 1102-1108.
- [143] Sokolov, V.M., V.D. Babyuk, Y.A. Zhydkov, Y.Y. Skok. "Aluminothermic studies of a liquid partial reduced ilmenite." *Minerals Engineering* 21, no. 2 (2008): 143-149.
- [144] Babyuk, V., B. Friedrich, V. Sokolov. "Investigations of liquid phase aluminothermic reduction of ilmenite." *World of Metallurgy* 60 (2007): 288-294.
- [145] Chumarev, V.M., A.Y. Dubrovskii, I.P. Pazdnikov, Y.Y. Shurygin, N.I. Sel'menskikh. "Technological possibilities of manufacturing high-grade ferrotitanium from crude ore." *Russian Metallurgy (Metally)* 2008, no. 6 (2008): 459-463.
- [146] Gavrilovski, M., V. Manojlović, Ž. Kamberović, M. Korać, M. Sokić. "Semi-empirical optimization software for aluminothermic and carbothermic reactions processes." *Metallurgical and Materials Engineering* 20, no. 3 (2014): 199-206.
- [147] Pattnaik, S.P., T.K. Mukherjee, C.K. Gupta. "Ferrovanadium from a secondary source of vanadium." *Metallurgical Transactions B* 14, no. 1 (1983): 133-135.
- [148] Xiao, Y., H. Jalkanen, Y. Yang, C.R. Mambote, R. Boom. "Ferrovanadium production from petroleum fly ash and BOF flue dust." *Minerals Engineering* 23, no. 14 (2010): 1155-1157.

- [149] Pattnaik, S.P., T.K. Mukherjee, C.K. Gupta. "Ferromolybdenum from ferrimolybdate." *Metallurgical and Materials Transactions B* 12, no. 4 (1981): 770-773.
- [150] Derin, B., S. Erçayhanand, O. Yücel. "Effects of charge components on reduction of chromite concentrates by aluminothermic process." In *Proceedings: Tenth International Ferroalloys Congress*, 1 – 4 February 2004, Cape Town, South Africa (2004): 78-82.
- [151] M. Bugdayci, M. Alkan, O. Yucel. "Production of Fe-Based Alloys by Metallothermic Reduction of Mill Scales from Continuous Casting Processes." 4th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, TMS 2013, (2013): 219-225.
- [152] Monteiro, M.R., D.R. Swinbourne, W.J. Rankin. "Metallothermic reduction of manganese-bearing slags." *Royal Melbourne Institute of Technology, AusIMM Proceedings* 303, no. 1 (1997): 1-5.
- [153] Petrov, P., M. Marinov, R. Paunova. "Carbothermic and aluminothermic reduction of an agglomerate from obrochishte's manganese concentrate and waste vanadium catalyst in a tamman furnace." *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 45, no. 4 (2010): 431-436.
- [154] Fuentes, A.F., J. Torres, J.C. Ortiz, P. Orozco. "Cerium extraction by metallothermic reduction using cerium oxide powder injection." *Journal of Rare Earths* 29, no. 1 (2011): 74-76.
- [155] Yilmaz, O., M. Alkan, O. Yucel. "Nickel-Chromium-Boron Alloys Production by Aluminothermic Processes." *Ni-Co 2013*, TMS, Wiley, ed. Thomas Battle et al. (2013): 335-340.
- [156] de Lima, B.B., A.S. Ramos, C.A. Nunes, R.A. Conte. "Ni-65wt% Nb alloy by aluminothermic reduction process." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 18, no. 6 (2000): 267-271.
- [157] Mafiri, M.M. "The alumino-magnesiothermic production of NiB master alloy in a DC arc furnace." PhD dissertation, Johannesburg, South Africa, 2016.

- [158] Mukherjee, T. K., C.K. Gupta. "Open aluminothermic reduction of vanadium oxides." *Journal of the Less Common Metals* 27, no. 2 (1972): 251-254.
- [159] Stoephasius, J.C., B. Friedrich, J. Hammerschmidt. "A New Processing Route for Titanium Alloys by Aluminothermic Reduction of Titanium Dioxide and Refining by ESR." In *Ti-2003 Science and Technology, Proceedings of the 10th World Conference on Titanium*, ed. G. Lütjering and J. Albrecht, vol. 4 (2004): 2209-2216.
- [160] Fan, R., B. Liu, J. Bi, Y. Yin. "Kinetic evaluation of combustion synthesis $3\text{TiO}_2 + 7\text{Al} \rightarrow 3\text{TiAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ using non-isothermal DSC method." *Materials chemistry and physics* 91, no. 1 (2005): 140-145.
- [161] Sanin, V., D. Andreev, D. Ikornikov, V. Yukhvid. "Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting—SHS Process." *Open Journal of Metal* 3, no. 2B (2013): 12-24.
- [162] Prasad, G.J., K.V.J. Asari, C. Ganguly. "Development and Fabrication of Al-U233 and Al-Pu Plate Fuel Elements for PURNIMA III/KAMINI." In *Materials Science Forum*, vol. 48, (1989): 315-328. Trans Tech Publications.
- [163] Roy, P.R., C. Ganguly. "Plutonium metallurgy in India." *Bulletin of Materials Science* 6, no. 5 (1984): 923-958.
- [164] Roy, P.R., V.K. Mahajan, C. Ganguly. "Metallo-and carbo-thermic reductions in the preparation of plutonium metal, its alloys and compounds (Paper No. 28)." India: Department of Atomic Energy (1979).
- [165] Merzhanov, A.G. "Combustion processes that synthesize materials." *Journal of materials processing technology* 56, no. 1 (1996): 222-241.
- [166] Han, B., J. Ao, C. Ke, N. Li. "Composition and microstructure of MgAl_2O_4 -W composite obtained by aluminothermic reaction under coke protection." *Ceramics-Silikáty* 55, no. 4 (2011): 384-389.
- [167] Merzhanov, A.G. "The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis." *Journal of Materials Chemistry* 14, no. 12 (2004): 1779-1786.

- [168] Cao, G., R. Orrù. "Self-propagating reactions for environmental protection: state of the art and future directions." *Chemical Engineering Journal* 87, no. 2 (2002): 239-249.
- [169] Porcu, M., R. Orrù, A. Cincotti, G. Cao. "Self-propagating reactions for environmental protection: treatment of wastes containing asbestos." *Industrial & engineering chemistry research* 44, no. 1 (2005): 85-91.
- [170] Wang, K.S., K.L. Lin, C.H. Lee. "Melting of municipal solid waste incinerator fly ash by waste-derived thermite reaction." *Journal of hazardous materials* 162, no. 1 (2009): 338-343.
- [171] Kallio, M., P. Ruuskanen, J. Mäki, E. Pöyliö, S. Lähteenmäki. "Use of the aluminothermic reaction in the treatment of steel industry by-products." *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8, no. 2 (2000): 87-92.
- [172] Sannia, M., R. Orrù, A. Concas, G. Cao. "Self-propagating reactions for environmental protection: Remarks on the treatment and recycling of zinc hydrometallurgical wastes." *Industrial & engineering chemistry research* 40, no. 3 (2001): 801-807.
- [173] Orrù, R., M. Sannia, A. Cincotti, G. Cao. "Treatment and recycling of zinc hydrometallurgical wastes by self-propagating reactions." *Chemical Engineering Science* 54, no. 15 (1999): 3053-3061.
- [174] Porcu, M., R. Orrù, G. Cao. "On the use of industrial scraps for the treatment of zinc hydrometallurgical wastes by self-propagating reactions." *Chemical Engineering Journal* 99, no. 3 (2004): 247-256.
- [175] Atasoy, A. "Reduction of Ferric Oxides In The Red Mud by The Aluminothermic Process." In *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS '11)*, 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey (2011): 213-217.
- [176] Wenzel, B.M., T.H. Zimmer, C.S. Fernandez, N.R. Marcilio, M. Godinho. "Aluminothermic reduction of Cr₂O₃ contained in the ash of thermally treated leather waste." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 30, no. 1 (2013): 141-154.

- [177] Chirikov, A.Y., V.P. Reva, A.A. Yudakov, A.V. Perfilev. "The method of aluminothermic neutralization and recycling of copper electroplating sludge." *Russian Journal of General Chemistry* 84, no. 13 (2014): 2611-2615.
- [178] Heo, J.H., Yongsug C., J.H. Park. "Recovery of iron and removal of hazardous elements from waste copper slag via a novel aluminothermic smelting reduction (ASR) process." *Journal of Cleaner Production* 137 (2016): 777-787.
- [179] Ochoa, R., A. Flores, J. Torres. "Effect of magnesium on the aluminothermic reduction rate of zinc oxide obtained from spent alkaline battery anodes for the preparation of Al-Zn-Mg alloys." *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 23, no. 4 (2016): 458-465.
- [180] Stanojević, D., M. B. Rajković, D. Tošković. "Extraction of useful metals from lead-silver cake in the process of hydrometallurgical zinc production by leaching in calcium-chloride solution." *Bulletin of Electrochemistry* 22, no. 8-9 (2006): 337-342.
- [181] Manojlović, V., Ž. Kamberovic, M. Korać, M. Gavrilovski, M. Sokić, B. Marković, T. Kovačević. "Secondary Aluminium as a reducing agent in the aluminothermic processes." *Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe*, Ed. Marija Korac, 3-5 June, Belgrade, Serbia (2015): 85-91, ISBN 978-86-87183-27-8.
- [182] Kamberović, Ž., V. Manojlović, M. Sokić, M. Gavrilovski, V. Đokič. "Postupak i proizvod nastao obradom otpadne aluminijumske folije." Patentna prijava P-2016/1069 Zavoda za intelektualnu svojinu Republike Srbije, 5.12.2016.
- [183] Kamberović, Ž., M. Gavrilovski, V. Manojlović, M. Korać, "Alternativni metalotermijski reducent dobijen reciklažom aluminijumske folije." Patentna prijava P-2014/0334 Zavoda za intelektualnu svojinu Republike Srbije (objavljeno u „Glasniku intelektualne svojine“ broj 6/2015), 31.12.2015.
- [184] Manojlović, V., Ž. Kamberović, M. Gavrilovski, M. Sokić, , M. Korać. "Combustion of Metallurgical Wastes Using Secondary Aluminum Foils." *Combustion Science and Technology* (2016), doi: 10.1080/00102202.2016.1274310.

- [185] Manojlović, V., Ž. Kamberović, M. Sokić, M. Gavrilovski, M. Korać. "Designing of Synergistic Waste Mixtures for Multiphase Reactive Smelting." *Metals* 6 (2016): 138, doi:10.3390/met6060138.
- [186] Zivanović, P., M. Gavrilovski, S. Stopić, S. Matić, Z. Lajić, A. Tiano. "The calculation and analysis of the adiabatic temperature of self-propagating high-temperature synthesis in $\text{CaWO}_4 + \text{Mg}(\text{Al})$ system." *Metallurgical and Materials Engineering* 11, no.4 (2005): 199-206
- [187] Kubaschewski, O., C.B. Alcock. "Metallurgical Thermochemistry." Fifth edition, Pergamon press Ltd, 1979.
- [188] Karapetjanc, M.H., M.L. Karapetjanc. "Osnovne termodinamičke konstante neorganičkih i organičkih veštstev." Himija, Moskva 1968.
- [189] Rosenqvist, T. "Principles of extractive metallurgy." Tapir academic press, 2004.
- [190] Elliott, J.F., M. Gleiser, V. Ramakrishna. "Thermochemistry for steelmaking." Addison-Wesley, London 1963.
- [191] Kamberović, Ž., E. Romhanji, M. Filipović, M. Korać. "The recycling of high magnesium aluminum alloys estimation of the most reliable procedure." *Metallurgical and Materials Engineering* 15, no. 3 (2009): 189-200.
- [192] Hasani, S., M. Panjepour, M. Shamanian. "The oxidation mechanism of pure aluminum powder particles." *Oxidation of Metals* 78, no. 3-4 (2012): 179-195.
- [193] Trunov, M.A., M. Schoenitz, X. Zhu, E.L. Dreizin. "Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders." *Combustion and Flame* 140, no. 4 (2005): 310-318.
- [194] Bossert, J., and E. Fidancevska. "Effect of mechanical activation on the sintering of transition nanoscaled alumina." *Science of Sintering* 39, no. 2 (2007): 117.
- [195] Perry, D.L. "Handbook of inorganic compounds." CRC press, 2016.

- [196] Wu, C.C., F.C. Chang, W.S. Chen, M.S. Tsai, Y.N. Wang. "Reduction behavior of zinc ferrite in EAF-dust recycling with CO gas as a reducing agent." *Journal of environmental management* 143 (2014): 208-213.
- [197] Lee, G.S., Y.J. Song. "Recycling EAF dust by heat treatment with PVC." *Minerals engineering* 20, no. 8 (2007): 739-746.
- [198] Yoo, J.M., B.S. Kim, J.C. Lee, M.S. Kim, C.W. Nam. "Kinetics of the volatilization removal of lead in electric arc furnace dust." *Materials transactions* 46, no. 2 (2005): 323-328.
- [199] Issa, H., Ž. Kamberović, M. Gavrilovski, M. Korać, Z. Andić. "Modeling of metallurgical properties of sinter mixtures of nonstandard raw iron-bearing materials." *Metalurgia International* 18 (2013): 5-8.
- [200] Kim, Byung-Su, Jae-Min Yoo, Jin-Tae Park, and Jae-Chun Lee. "A kinetic study of the carbothermic reduction of zinc oxide with various additives." *Materials transactions* 47, no. 9 (2006): 2421-2426.
- [201] Bafghi, M. Sheikhshab, M. Karimi, M. Adeli. "A kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace dust." *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* 10 (2013): 18-30.
- [202] Seetharaman, S., A. McLean, R. Guthrie, S. Sridhar. "Treatise on process metallurgy, Vol. 1: Process Fundamentals." Elsevier, Oxford, UK, 2014.
- [203] López, F.A., A. López-Delgado. "Enhancement of electric arc furnace dust by recycling to electric arc furnace." *Journal of environmental engineering* 128, no. 12 (2002): 1169-1174.
- [204] Pickles, C. A. "Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust." *Journal of hazardous materials* 150, no. 2 (2008): 265-278.
- [205] Zhang, H.N., J.L. Li, A.J. Xu, Q.X. Yang, D.F. He, N.Y. Tian. "Carbothermic reduction of zinc and iron oxides in electric arc furnace dust." *Journal of Iron and Steel Research International* 21, no. 4 (2014): 427-432.

- [206] Li, X., X.I.A.O. Wei, L.I.U. Wei, G. Liu, Z. Peng, Q. Zhou, T. Qi. "Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19, no. 5 (2009): 1342-1347.
- [207] Durães, L., B.F. Costa, R. Santos, A. Correia, J. Campos, A. Portugal. "Fe₂O₃/aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization." *Materials Science and Engineering: A* 465, no. 1 (2007): 199-210.
- [208] Pickles, C. A. "Thermodynamic modelling of the multiphase pyrometallurgical processing of electric arc furnace dust." *Minerals Engineering* 22, no. 11 (2009): 977-985.
- [209] Mei, J., R.D. Halldearn, P. Xiao. "Mechanisms of the aluminium-iron oxide thermite reaction." *Scripta Materialia* 41, no. 5 (1999): 541-548.
- [210] Fan, R.H., H.L. Lü, K.N. Sun, W.X. Wang, X.B. Yi. "Kinetics of thermite reaction in Al-Fe₂O₃ system." *Thermochimica Acta* 440, no. 2 (2006): 129-131.
- [211] Maleki, A., M. Panjepour, B. Niroumand, M. Meratian. "Mechanism of zinc oxide–aluminum aluminothermic reaction." *Journal of materials science* 45, no. 20 (2010): 5574-5580.
- [212] Hernández Díaz, J M., A. Flores Valdés, R. Ochoa Palacios. "Preparation of Al–Cu alloys by aluminothermic reduction of CuO using submerged powder injection assisted with mechanical agitation: thermodynamic approach and kinetic measurements." *International Journal of Cast Metals Research* 28, no. 1 (2015): 9-19.
- [213] Durães, L., J. Campos, A. Portugal. "Radial combustion propagation in iron (III) oxide/aluminum thermite mixtures." *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 31, no. 1 (2006): 42-49.
- [214] Manukyan, K., S. Aydinyan, A. Aghajanyan, Y. Grigoryan, O. Niazyan, S. Kharatyan. "Reaction pathway in the MoO₃+ Mg+ C reactive mixtures." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31 (2012): 28-32.

- [215] Peng, Z., N. Guo-Hua, M. Yue-Dong, N. Masaaki. "Volt-ampere characteristics of a nitrogen DC plasma arc with anode melting." *Chinese Physics B* 22, no. 6 (2013): 064701.
- [216] Nanzyou, Toshio. "Arc Phenomena of DC Arc Furnace. Translated by Qiao Xingwu." Metallurgical Industry Press, Beijing (in Chinese) (1998): 120.
- [217] Peng, Z., M. Yuedong, Y. Xinyao, C. Longwei, J. Yiman, N. Guohua, C. Mingzhou. "Energy balance in DC arc plasma melting furnace." *Plasma Science and Technology* 11, no. 2 (2009): 206.
- [218] Volkov-Husović, T. "Vatrostalni materijali: svojstva i primena." Monografija, Savez inženjera metalurgije Srbije, 2007. ISBN: 8690439374.
- [219] Kakroudi, M. Ghassemi, M. Huger, C. Gault, T. Chotard. "Damage evaluation of two alumina refractory castables." *Journal of the European Ceramic Society* 29, no. 11 (2009): 2211-2218.
- [220] Serry, M.A., R. Telle, A.A. Mostafa. "Thermomechanical properties of high-alumina castables." *The American Ceramic Society Bulletin* 79, no. 11, (2000): 71-75.
- [221] Mullinger, P., B. Jenkins. "Industrial and Process Furnaces Principles, Design and Operation." Elsevier (2008): 92, 114, 137, 338, 447. ISBN: 978-0-7506-8692-1.
- [222] Colombo, P., G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci. "Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7, no. 3 (2003): 225-239.
- [223] Multiphysics, C.O.M.S.O.L. "Version 4.3 b." COMSOL Inc (2013).
- [224] Ramakrishna, G., Ameya Kadrolkar, N. Gurulaxmi Srikakulapu. "Exergy and its efficiency calculations in ferrochrome production." *Metallurgical and materials transactions B* 46, no. 2 (2015): 1073-1081.
- [225] Wang, H., H. Yu, L. Teng, S. Seetharaman. "Evaluation on material and heat balance of EAF processes with introduction of CO₂." *Journal of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy* 52, no. 1 (2016): 1.

- [226] Zauner, F., P. Trunner. "Energy recovery from EAF off-gas." Siemens VAI Metals Technologies GmbH, Millenium Steel (2013): 37-38.
- [227] Sano, N., H. Katayama, M. Sasabe, S. Matsuoka. "Research activities on removal of residual elements from steel scrap in Japan." *Scandinavian journal of metallurgy* 27, no. 1 (1998): 24-30.
- [228] Kowalski, M., P.J. Spencer, D. Neuschütz. "Phase Diagrams." In *Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Slag Atlas*, 2nd ed.; Verlag Stahleisen GmbH: Dusseldorf, Germany, (1995): 21–214.
- [229] Muller, J., J.H. Zietsman, P.C. Pistorius. "Modeling of manganese ferroalloy slag properties and flow during tapping." *Metallurgical and Materials Transactions B* 46, no. 6 (2015): 2639-2651.
- [230] Mills, K.C. "Viscosities of Molten Slags." In *Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Slag Atlas*, 2nd ed.; Verlag Stahleisen GmbH: Dusseldorf, Country, (1995): 349–402.
- [231] Urbain, G. "Viscosity of silicate melts." *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 80, no. 4 (1981): 139.
- [232] Mombelli, D., C. Mapelli, S. Barella, A. Gruttadauria, G. Le Saout, E. Garcia-Diaz. "The efficiency of quartz addition on electric arc furnace (EAF) carbon steel slag stability." *Journal of hazardous materials* 279 (2014): 586-596.
- [233] Issa, H., M. Korać, M. Gavrilovski, Željko Kamberović. "Possibility of carbon steel EAFD solidification/stabilization in concrete." *Metalurgia International* 18 (2013): 182-188.
- [234] Manojlović, V., Ž. Kamberović, M. Simić, D. Ivšić-Bajčeta, M. Korać, M. Pavlović, A. Tomović. "Treatment of EAF-dust in dc plasma furnace - off-gas composition modelling and comparison with real measurements." *III International Conference: Ecology of urban areas 2013*, 11th October, Zrenjanin, Ečka, Serbia (2013): 143-148. ISBN 978-86-7672-209-9.

- [235] Evans, R., G. Guest. "The aluminium decoating handbook." Stein Atkinson Stordy Ltd, Document: GPX-ADHB-001-060900, <http://infohouse.p2ric.org/ref/26/25275.pdf>, pristupljeno 13.1.2016.
- [236] SimaPro. <https://simapro.com/>, pristupljeno 18.11.2016.
- [237] Weidema, B.P., Ch. Bauer, R. Hischer, Ch. Mutel, T. Nemecek, J. Reinhard, C.O. Vadenbo, G. Wernet. "The ecoinvent database: Overview and methodology." Data quality guideline for the ecoinvent database version 3, 2013, www.ecoinvent.org, pristupljeno 18.11.2016.
- [238] Guinee J.B., M. Gorree, R. Heijungs, G. Huppes, R. Kleijn, L. van Oers, A.W. Sleeswijk, S. Suh, U.H.A. de Haes, H. de Bruijn, R. van Duin, M.A.J. Huijbregts. "Handbook on Life Cycle Assessment: Operational guide to the ISO standards." Volume 1, 2a, 2b and 3, 2001.
- [239] Agarski, B., I. Budak, Dj. Vukelic, J. Hodolić. "Fuzzy multi-criteria-based impact category weighting in life cycle assessment." *Journal of Cleaner Production* 112 (2016): 3256-3266.
- [240] Klaasen, B., P.T. Jones, D. Durinck, J. Dewulf, P. Wollants, B. Blanpain. "Exergy-based efficiency analysis of pyrometallurgical processes." *Metallurgical and materials transactions B* 41, no. 6 (2010): 1205-1219.
- [241] Finnveden, G., P. Östlund. "Exergies of natural resources in life-cycle assessment and other applications." *Energy* 22, no. 9 (1997): 923-931.
- [242] Ramakrishna, G., N. G. Srikakulapu. "Exergy and its efficiency calculations of shaft furnace for sinter pellet production." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* (2016): 1-7.
- [243] Dincer, I., M.A. Rosen. *Exergy: "Energy, Environment and Sustainable Development."* 1st ed., Elsevier Science, 2007.
- [244] Szargut, J., D.R. Morris, F.R. Steward. "Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes." Hemisphere Publishing Company, New York, NY, 1988.

- [245] Dewulf, J., H. Van Langenhove, B. Muys, S. Bruers, B.R. Bakshi, G.F. Grubb, D.M. Paulus, E. Sciubba. "Exergy: its potential and limitations in environmental science and technology." *Environmental Science & Technology* 42, no. 7 (2008): 2221-2232.
- [246] De Meester, B., J. Dewulf, A. Janssens, H. van Langenhove. "An Improved Calculation of the Exergy of Natural Resources for Exergetic Life Cycle Assessment (ELCA)." *Environmental Science & Technology* 40, no. 21 (2006): 6844–6851.
- [247] Rivero, R., and M. Garfias. "Standard chemical exergy of elements updated." *Energy* 31, no. 15 (2006): 3310-3326.
- [248] Sciubba, E. "Exergy analysis: principles and practice." *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 116, no. 4 (1994): 285-290.
- [249] Sokić, M., Z. Gulišija, B. Marković, N. Štrbac, V. Manojlović. "Steel scrap as an important resource in the production of iron and steel." 4th International Symposium on Natural Resources Management, Ed.: D. Mihajlović & B. Đorđević, 31st May -1st June Zajecar, (2014): 187-194. ISBN: 978-86-84763-04-6.
- [250] Manojlović, V., M. Gavrilovski, Ž. Kamberović, M. Sokić. "The application of thermite mixtures for steel alloying." 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Ed.: A. Kostov, M. Ljubojev, 4-6 October, Bor Lake, Serbia, (2015): 347-350. ISBN 978-86-7827-047-5.
- [251] Matković, V., B. Marković, M. Sokić, V. Manojlović. "Recovery of lead from by-products of the bismuth refining by metallothermic reduction treatments." *Zaštita materijala* 56, no. 1 (2015): 59-63.

Biografski podaci o kandidatu

Vaso D. Manojlović je rođen 11.05.1985. godine u Nikšiću, Crna Gora, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju „Stojan Cerović“. Diplomirao je 2010. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na odseku Metalurško inženjerstvo, sa prosečnom ocenom 8,91. Diplomski rad je odbranio na temu „Ispitivanje mogućnosti reciklaže magnezijuma postupkom vakuumske destilacije“, na Katedri za metalurško inženjerstvo, pod rukovodstvom mentora Prof. dr Željaka Kamberovića. Postdiplomske studije upisao je školske 2010/11. godine na smeru Metalurško inženjerstvo.

Od 2011. do 2012. godine radi kao saradnik u nastavi na Tehničkom fakultetu „Mihajlo Pupin“ u Zrenjaninu, Univerziteta u Novom Sadu. U tom periodu angažovan je i na projektu Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja, sa nazivom „Održivi razvoj tehnologija i opreme za reciklažu motornih vozila“ pod rukovodstvom Prof. dr Milana Pavlovića. Od maja 2012. godine radi kao istraživač saradnik na Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, u Centaru za metalurške tehnologije, gde je angažovan na projektu Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja, sa nazivom „Razvoj tehnoloških postupaka livenja pod uticajem elektromagnetnog polja i tehnologija plastične prerade u toplom stanju četvorokomponentnih legura Al-Zn za specijalne namene“ pod rukovorstvom Prof. dr Zvonka Gulišije. Od 2016. godine angažovan je na časopisu Metallurgical and Materials Engineering kao tehnički urednik.

NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA PROIZAŠLI IZ REZULTATA DOKTORSKE DISERTACIJE

(M21) Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

Manojlović, V., Ž. Kamberović, M. Sokić, M. Gavrilovski, M. Korać. "Designing of synergistic waste mixtures for multiphase reactive smelting." *Metals* 6 (2016): 138.

(M22) Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

Manojlović, V., Kamberović, Ž., Gavrilovski, M., Sokić, M., Korać, M. "Combustion of Metallurgical Wastes Using Secondary Aluminum Foils." *Combustion Science and Technology* (2016), doi: 10.1080/00102202.2016.1274310.

(M23) Rad u međunarodnom časopisu

Manojlović V., Ž. Kamberović, M. Sokić, Z. Gulišija, V. Matković, "Optimization of the recycling processes for magnesium from a highly contaminated waste." *Materiali in tehnologije* 48, no. 4 (2014): 571-575.

(M24) Rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom

Matković, V., B. Marković, M. Sokić, V. Manojlović. "Recovery of lead from by-products of the bismuth refining by metallothermic reduction treatments." *Zaštita materijala* 56, no. 1 (2015): 59-63.

Gavrilovski, M., V. Manojlović, Ž. Kamberović, M. Korać, M. Sokić. "Semi-empirical software for the aluminothermic and carbothermic reactions." *Metallurgical and Materials Engineering* 20, no. 3 (2014): 199-206.

(M33) Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

Manojlović, V., M. Gavrilovski, Ž. Kamberović, M. Sokić. "The application of thermite mixtures for steel alloying." 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, Ed.: A. Kostov, M. Ljubojev, 4-6 October, Bor Lake, Serbia, (2015): 347-350. ISBN 978-86-7827-047-5.

Manojlović, V., Ž. Kamberović, M. Korać, M. Gavrilovski, M. Sokić, B. Marković, T. Kovačević. "Secondary Aluminium as a reducing agent in the aluminothermic processes." *Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe*, Ed. Marija Korać, 3-5 June, Belgrade, Serbia, (2015): 85-91. ISBN 978-86-87183-27-8.

Sokić, M., Z. Gulišija, B. Marković, N. Štrbac, V. Manojlović. "Steel scrap as an important resource in the production of iron and steel." 4th International Symposium on Natural Resources Management, Ed.: D. Mihajlović & B. Đorđević, 31st May -1st June Zajecar, (2014): 187-194. ISBN: 978-86-84763-04-6.

Manojlović, V., Ž. Kamberović, M. Simić, D. Ivšić-Bajčeta, M. Korać, M. Pavlović, A. Tomović. "Treatment of EAF-dust in dc plasma furnace - off-gas composition modelling and comparison with real measurements." III International Conference „Ecology of urban areas 2013“, 11th October, Zrenjanin, Ečka, Serbia (2013): 143-148. ISBN 978-86-7672-209-9.

Kamberović, Ž., V. Manojlović, M. Pavlović, M. Gavrilovski. "Valorization of Post Consumer Aluminum Scrap in the Shredding Process." I International Conference "Ecology of urban areas", Zrenjanin, Serbia, June 24-25 (2011): 132-139. ISBN 978-86-7672-145-0.

Kamberović, Ž., V. Manojlović, M. Pavlović, Z. Anđić, A. Vujović. "Recycling of End of Life Vehicles in Serbia as Resource of Secondary Aluminum." ISWA Beacon 2011, Waste-to-energy and Packaging Waste in Developing Countries in the SEE, Middle East and Mediterranean Region, Novi Sad, Serbia, Proceedings, (2011): 97-102. ISBN 978-86-7892-361-6.

(M87) Prijava domaćeg patenta

Kamberović, Ž., V. Manojlović, M. Sokić, M. Gavrilovski, V. Đokić. "Postupak i proizvod nastao obradom otpadne aluminijumske folije." Patentna prijava P-2016/1069 Zavoda za intelektualnu svojinu Republike Srbije, 5.12.2016.

(M94) Objavljen patent na nacionalnom nivou

Kamberović, Ž., M. Gavrilovski, V. Manojlović, M. Korać, "Alternativni metalotermijski reducent dobijen reciklažom aluminijumske folije." Patentna prijava P-2014/0334 Zavoda za intelektualnu svojinu Republike Srbije (objavljeno u „Glasniku intelektualne svojine“ broj 6/2015), 31.12.2015.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Васо Манојловић

број индекса 4027/2010

Изјављујем

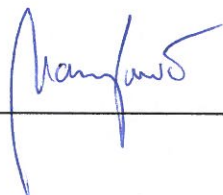
да је докторска дисертација под насловом

МЕТАЛОТЕРМИЈСКА РЕДУКЦИЈА У РЕЦИКЛАЖНИМ
ТЕХНОЛОГИЈАМА ПРИМЕНЈЕНА НА МЕТАЛУРШКЕ МЕЂУПРОИЗВОДЕ
И ОТПАДЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 19. 12. 2016.

Потпис докторанда



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Васо Манојловић

Број индекса 6027/2010

Студијски програм Металургија

Наслов рада МЕТАЛОТЕРМИЈСКА РЕДУКЦИЈА У РЕЦИКЛАЖНИМ ТЕХНОЛОГИЈАМА ПРИМЕНА НА МЕТАЛУРГИЈЕ МЕТАПРОИЗВОДЕ И ОТПАДЕ

Ментор Проф. др Жељко Камберовић

Потписани/а Васо Манојловић

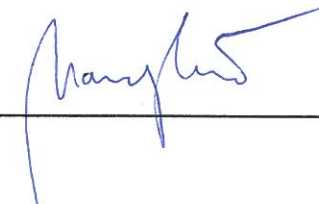
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 19.12.2016.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

МЕТАЛТЕРМИЈСКА РЕДУКЦИЈА У РЕЦИКЛАЖНИМ ТЕХНОЛОГИЈАМА
ПРИМЕНЈЕНА НА МЕТАЛУРГИЈЕ МЕЂУПРОИЗВОДЕ И ОТПАДЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

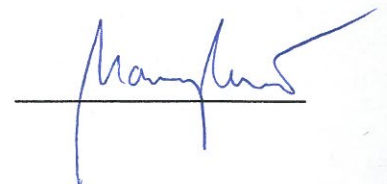
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 19. 12. 2016.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.