

UPORABA ELEKTROPEĆNE PRAŠINE ZA OBRADU OTPADNIH VODA IZ PROCESA POCINČAVANJA

dr. sc. Višnja Oreščanin
OREŠČANIN j.d.o.o.,
A. Jakšića 30,
Zagreb, Hrvatska,
vorescan@gmail.com

dr. sc. Loris Elez
Ministarstvo zaštite
okoliša i energetike,
Uprava za zaštitu prirode,
Radnička cesta 80,
Zagreb, Hrvatska

dr. sc. Tahir Sofilić
Sveučilište u Zagrebu,
Metalurški fakultet,
Aleja narodnih heroja 3,
Sisak, Hrvatska

Cilj ovog rada je izdvajanje cinka iz elektropećne prašine postupkom alkalne ekstrakcije pomoću jake natrijeve lužine te korištenje visokog neutralizacijskog/koagulacijskog učinka preostalog alkalnog krutog ostatka za obradu kiselih industrijskih otpadnih voda. Ispitana je i mogućnost regeneracije otpadnog mulja postupkom alkalne ekstrakcije cinka te primjene preostalog krutog ostatka za obradu kiselih otpadnih voda. U tu je svrhu korišteno sedam kompozitnih uzoraka elektropećne prašine iz sisačke čeličane s udjelom cinka u rasponu od 5,71% do 28,18%. Alkalnom ekstrakcijom izdvojeno je između 62,4 i 84,6% cinka, a sastav eluata preostalog krutog ostatka je zadovoljavao uvjete za odlaganje na odlagalište inertnog otpada. Njegovom primjenom za obradu otpadnih voda od pocinčavanja pri optimalnim je uvjetima (pH = 8; $t_{kon.} = 20$ min.) uklonjeno između 99,17% i 100% teških metala, čime su postignute vrijednosti koncentracija elemenata pogodne za ispušt u okoliš. Otpadni mulj je regeneriran izdvajanjem cinka postupkom alkalne ekstrakcije, a preostali kruti ostatak ponovo uspješno primijenjen za pročišćavanje kiselih otpadnih voda sa sličnom učinkovitosti uklanjanja kao i u prethodnom eksperimentu.

Ključne riječi: elektropećna prašina, alkalna ekstrakcija, alkalni kruti ostatak, otpadne vode od pocinčavanja, cink, otpadni mulj

1. UVOD

Čelik predstavlja temelj industrijskog razvoja i porast njegove godišnje proizvodnje pozitivno korelira s porastom broja stanovnika. Prema podacima međunarodnog udruženja za čelik (*Engl.* World Steel Association) svjetska proizvodnja čelika u zadnjih 10 godina se povećala za oko 30% te je u 2015. godini iznosila 1,621 milijuna tona (MT.) od čega 44,8 % otpada na Kinu, dok EU sudjeluje s 10,2 %. U Hrvatskoj je u 2015. godini proizvedeno 0,1 MT čelika. Od proizvedenih 1,621 MT oko 650 MT se

dobiva elektropećnim postupkom (*Engl.* Electric Arc Furnice, EAF) iz 100 % recikliranog čelika, a udio recikliranog čelika bilježi sve veći udio na globalnom tržištu proizvodnje čelika. Međutim, kao i svaka druga tehnologija, EAF proces rezultira generiranjem otpada različitog stupnja toksičnosti. Od ulazne sirovine nastaje 64,4 % čelika te 35,6 % otpada, od kojeg je 32,7 % moguće ponovo koristiti, npr. kao poboljšivače tla, u proizvodnji energije, cementa, podloga u cestogradnji, boja i sl. dok 2,7 % otpada, zbog svog toksičnog

učinka, zahtijeva kontrolu tijekom moguće uporabe, ponovnog korištenja ili odlaganja na odlagalište opasnog otpada. Jedan od takvih nusprodukata je i elektropećna prašina (*Engl.* Electric Arc Furnace Dust, EAFD) koja je zbog visokog sadržaja teških metala, kao što su Fe, Zn, Cr, Cd i Pb klasificirana kao opasni otpad koji nije moguće odložiti na odlagalište (Oreščanin i dr., 2007.).

Ovisno o tipu ulazne sirovine i vrsti čelika koji se proizvodi, udio metala u EAFD-u može varirati kako slijedi: 10 – 45 % Fe, 2 – 46 % Zn, 1 – 5 % Mn, 0,4 – 15,14 % Pb, 0,2 – 11 % Cr, 0,01 – 0,3% Cd. Korištenje pocinčanih sekundarnih sirovina za dobivanje željeza uzrok je visokog sadržaja cinka u elektropećnoj prašini. Nadalje, EAFD također može sadržavati određeni udio elemenata kao što su Al, Ca, Cl, Cu, K, Mg, Na, Ni, Si, (Sofilić i dr., 2004.). Faznom analizom je potvrđeno da se EAFD uglavnom sastoji od metalnih oksida, silikata i sulfata (Oreščanin i dr., 2007.; Sofilić i dr., 2004.; Sofilić i dr., 2005.).

Obzirom na značajne količine ovog otpada koje se godišnje generiraju te njegov dokazano visok toksični učinak, u svijetu su do sada razvijeni brojni postupci obrade elektropećne prašine koji se generalno mogu podijeliti u dvije skupine. Prvu skupinu metoda predstavljaju postupci imobilizacije lako izlučivih komponenti postupkom solidifikacije/stabilizacije, dok u drugu skupinu spadaju različiti postupci uporabe vrijednih komponenti iz EAFD-a poput cinka, olova i kadmija.

Inaktivacija teških metala u prašini provodi se njihovom stabilizacijom postupkom solidifikacije, a prašina se uz upotrebu aditiva kao što je portland-cement prevede u novi oblik, te se takav materijal upotrebljava u graditeljstvu za izradu cementa, betona, itd. Fernandez-Pereira i dr. (2001.) ispituju uporabu ugljene prašine, dolomitnog vapna i silikatnog otpada u kombinaciji s Portland cementom ili zeolitiziranim lebdećim pepelom koji je nusprodukt termoelektrana (Fernandez-Pereira i dr., 2002.). Njegova, pretežno alumosilikatna struktura, čini ga pogodnim za obradu, s ciljem stvaranja zeolitne strukture koja ima odličan imobilizacijski učinak, te u kombinaciji s Portland cementom daje odličan konačni produkt (Fernandez-Pereira i dr., 2007.). Imobilizacija teških metala, a samim time i smanjenje toksičnog učinka EAFD-a, također je postignuta dodatkom pepela u smjesu za proizvodnju betona (Alzaid i dr., 1997.) Portland cementu (Balderas i dr., 2001.), keramičke i slične materijale (Kavouras i dr., 2007.) te geopolimere (Luna i dr., 2007.).

U kontekstu uporabe vrijednih sastojaka elektropećne prašine, cink je najinteresantiji metal zbog relativno visokog udjela u EAFD-u i vrijednosti kao sirovine. Naime, zbog galvaniziranja čeličnih proizvoda potražnja za cinkom raste, a time i njegova cijena. Uz visoku zastupljenost u ulaznoj sirovini razlog velikom udjelu

cinka je i njegova slabija topljivost u tekućem željezu u odnosu na željezo u većem tlaku para pri radnoj temperaturi (Sofilić i dr., 2004.).

U svrhu izdvajanja cinka i ostalih vrijednih sastojaka elektropećne prašine razvijeni su različiti postupci koji uključuju magnetsko i mehaničko odjeljivanje EAFD čestica (Sekula i dr., 2001.), alkalnu ekstrakciju pomoću natrijevog hidroksida (Oreščanin i dr., 2007.; Orhan, 2005.; Jarupisitthorn i dr., 2003.; Zhao i Stanforth, 2000.; Zhao i Stanforth, 2004.), mikrovalovima potpomognutu alkalnu ekstrakciju (Xia i Pickles, 2000.) te isparavanje metala na visokim temperaturama (Yoo et al., 2005.). Obećavajući rezultati su također postignuti ekstrakcijom u kiselom mediju (Yoshida, 2003.). Kod uzoraka koji sadrže velike količine visoko stabilnog cink ferita ($ZnFe_2O_4$), ekstrakcija je provedena pomoću $FeCl_3 \times 6H_2O$ (Leclerc i dr., 2003.) ili kombinacijom kelirajućeg agensa, nitrilotriacetat aniona i $FeCl_3 \times 6H_2O$ (Leclerc i dr., 2002.).

Među navedenim postupcima alkalna ekstrakcija je dala najbolje rezultate te se polako uvodi u industrijsku primjenu. Iako vrlo učinkovita u izdvajanju cinka, iza nje preostaje vrlo lužnati, željezom bogati alkalni kruti ostatak koji je potrebno adekvatno zbrinuti. Preliminarni rezultati su pokazali (Elez i dr., 2008.; Oreščanin i dr., 2009.) da se ovaj materijal može uspješno primijeniti za neutralizaciju/pročišćavanje/detoksifikaciju kiselih industrijskih efluenta s vrlo visokom učinkovitošću uklanjanja pokazatelja onečišćenja i značajnom smanjenju toksičnog učinka kako otpadne vode tako i otpadnog mulja.

Mnogi industrijski procesi generiraju vrlo kisele otpadne vode koje zahtijevaju neutralizaciju prije ispuštanja u okoliš ili ponovno korištenje. Tako primjerice, galvanizacija i drugi procesi površinske zaštite spadaju među najznačajnije izvore kiselih efluenta čije su otpadne vode vrlo opterećene teškim metalima kao što su Zn, Fe, Cr, Ni, Cd i Cu, Au (Oreščanin i dr., 2004.).

Galvanske otpadne vode značajno pridonose onečišćenju tla, površinskih i podzemnih voda. Ove vode s niskom pH vrijednošću i koncentracijama teških metala i do tisuću puta višim od graničnih vrijednosti za ispušt u okoliš često se ispuštaju u okolno poljoprivredno tlo i vodotoke (Oreščanin i dr., 2004.). Posljedično, kisele otpadne vode u dodiru s tlom/sedimentom mobiliziraju teške metale i druga onečišćivala uzrokujući onečišćenje izvora pitke vode, odnosno povećavaju biodostupnost teških metala te njihovo nagomilavanje u prehrambenom lancu.

Jak citotoksični i genotoksični potencijal ovih voda je potvrđen na bakterijama (Durgo i dr., 2005.), biljnim test sustavima (Horvat i dr., 2007.) i ljudskim stanicama (Durgo i dr., 2005.; Oreščanin i dr., 2009.).

Kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš, prirodu, a posredno i ljudsko zdravlje, do sada su razvijene brojne metode obrade ovog tipa efluenta kao što su: fizikalno-kemijska obrada, membranske metode, ionska

izmjena, a u zadnje vrijeme značajnu ulogu preuzimaju elektrokemijske metode kao alternativa fizikalno-kemijskoj obradi (Juttner i dr., 2000.; Kurniawan i dr., 2006.; Oreščanin i dr., 2013.).

Cilj ovog rada je detoksifikacija elektropećne prašine i njena primjena kao sekundarne sirovine za dobivanje cinka te korištenje preostalog alkalnog krutog ostatka za obradu kisele otpadne vode iz procesa pocinčavanja s ciljem smanjenja toksičnog učinka oba materijala. Također je ispitana mogućnost regeneracije otpadnog mulja iz procesa galvanizacije postupkom alkalne ekstrakcije cinka te ponovno korištenje regeneriranog mulja za obradu otpadne vode iz procesa pocinčavanja.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Uzorkovanje elektropećne prašine

Uzeto je 7 kompozitnih uzoraka elektropećne prašine-nusprodukta proizvodnje ugljičnog čelika s odlagališta čeličane u Sisku. Uzorci su u laboratoriju osušeni na 60°C do konstantne težine, usitnjeni u tarioniku te je dio pripremljen za analizu teških metala u čvrstim uzorcima prije izluživanja i eluatima pripremljenim sukladno DIN38414-S4 standardu. Ostatak uzoraka je korišten za izdvajanje cinka metodom alkalne ekstrakcije.

2.2. Alkalna ekstrakcija elektropećne prašine

Elektropećna prašina je podvrgnuta alkalnoj ekstrakciji s ciljem uklanjanja vrlo mobilnih elemenata, naročito cinka i olova. U tu je svrhu 100 g EAFD-a dodano u 0,7 dm³ 10 mol dm⁻³ NaOH te je dobivena smjesa ekstrahirana uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici na 600 o min⁻¹ u trajanju od 2 sata na 95°C (Oreščanin i dr., 2007.). Po završetku ekstrakcije smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu i centrifugirana. Tekući dio je uklonjen i pohranjen za izdvajanje cinka alkalnom elektrolizom (nije predmet ovog rada i dalje se u radu ne obrađuje). Dio preostalog alkalnog krutog ostatka (AKO) je ispiran redestiliranom vodom do pH 7, osušen na 60°C i pripremljen za analizu teških metala u ukupnom uzorku te eluatu pripremljenom prema standardu DIN38414-S4. Izmjerene koncentracije su uspoređene s vrijednostima utvrđenim prije alkalne ekstrakcije. Preostali AKO je korišten za obradu otpadne vode iz procesa pocinčavanja.

2.3. Uzorkovanje otpadne vode iz postrojenja za pocinčavanje

Otpadna voda iz procesa pocinčavanja je prikupljena iz sabirnog bazena galvanskih otpadnih voda Zagrebačke županije, a sadrži vode od ispiranja galvaniziranih dijelova te sadržaj istrošenih kupki. Uzeto je 100 dm³ otpadne vode u čist plastični spremnik koji je prevezen

u laboratorij i čuvan na temperaturi + 4°C do analize i eksperimenata pročišćavanja.

2.4. Pročišćavanje otpadne vode iz postrojenja za pocinčavanje primjenom alkalnog krutog ostatka

2.4.1. Ovisnost učinkovitosti uklanjanja pokazatelja o sastavu alkalnog krutog ostatka

Kako bi se odredio utjecaj sastava alkalnog krutog ostatka nastalog tijekom alkalne ekstrakcije elektropećne prašine na učinkovitost uklanjanja teških metala iz otpadnih voda procesa pocinčavanja, otpadna voda je tretirana sa svakim od sedam uzoraka AKO. U 0,1 dm³ otpadne vode je dodavan alkalni kruti ostatak dok nije postignuta pH vrijednost 8. Dobivena suspenzija je miješana na magnetskoj miješalici (200 o min⁻¹) u trajanju od 20 minuta te ostavljena da se istaloži u trajanju od 30 minuta. Svaki je uzorak zatim centrifugiran (10 minuta; 2000 o min⁻¹), a supernatant je profiltriran kroz Millipore HDPE filter (veličina pora 0,45 μm, promjer 25 mm), prekoncentriran pomoću amonij-pirolidin-ditiokarbamata (APDC) i analiziran. Svaki eksperiment je rađen u triplikatu, a rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti navedena tri eksperimenta.

2.4.2. Ovisnost učinkovitosti uklanjanja pokazatelja o pH vrijednosti

Kompozitni uzorak alkalnog krutog ostatka je dodavan u 0,1 dm³ otpadne vode od pocinčavanja dok nisu postignute pH vrijednosti 4, 5, 6, 7, 8, 9 i 10. Dobivena suspenzija je miješana na magnetskoj miješalici (200 o min⁻¹) u trajanju od 20 minuta te ostavljena da se istaloži u trajanju od 30 minuta. Svaki uzorak je zatim centrifugiran (10 minuta; 2000 o min⁻¹), a supernatant je profiltriran kroz Millipore HDPE filter (veličina pora 0,45 μm, promjer 25 mm), prekoncentriran pomoću APDC i analiziran. Svaki eksperiment je rađen u triplikatu, a rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti navedena tri eksperimenta.

2.4.3. Ovisnost učinkovitosti uklanjanja pokazatelja o kontaktnom vremenu

Utvrđeno je da je pH vrijednost 8 optimalna za uklanjanje teških metala iz otpadne vode. Kako bi se utvrdilo optimalno kontaktno vrijeme, suspenzija otpadne vode i kompozitnog uzorka alkalnog krutog ostatka je podešena na pH 8 i miješana na magnetskoj miješalici (200 o min⁻¹) u trajanju od 10, 20, 30, 40 i 50 minuta te ostavljena da se istaloži u trajanju od 30 minuta. Svaki uzorak je zatim centrifugiran (10 minuta; 2000 o min⁻¹), a supernatant je profiltriran kroz Millipore HDPE filter (veličina pora 0,45 μm, promjer 25 mm), prekoncentriran pomoću APDC i analiziran. Svaki eksperiment je rađen u triplikatu, a rezultati izraženi kao srednje vrijednosti navedena tri eksperimenta.

2.5. Karakterizacija i regeneracija otpadnog mulja

U svrhu karakterizacije otpadnog mulja preostalog nakon pročišćavanja galvanskih otpadnih voda isti je osušen na 60°C do konstantne težine. Jedan dio uzorka korišten je za određivanje udjela teških metala u mulju prije izluživanja te u eluatu mulja koji je pripremljen prema DIN38414-S4 standardu i TCLP testu (*Engl.* Toxicity characteristic leaching procedure), dok je drugi dio mulja podvrgnut alkalnoj ekstrakciji na način opisan za originalnu elektropećnu prašinu.

2.5.1. Izluživanje prema DIN38414-S4 standardu

Vodeni eluat otpadnog mulja je pripremljen u skladu s DIN38414-S4 standardom kako slijedi. Osušeni uzorci mulja su suspendirani u redestiliranoj vodi u odnosu kruto:tekuće = 1:10 i inkubirani na tresilici (3 o min⁻¹) u trajanju od 24 sata. Dobiveni eluat je ostavljen da se istaloži u trajanju od 30 minuta, a supernatant je odijeljen od čvrste faze filtracijom korištenjem Millipore vakum filtracijskog sustava i HDPE filtra veličine pora 0,45 mm. Koncentracije elemenata u eluatu nakon odgovarajuće prekoncentracije s APDC-a su određene metodom temeljenoj na primjeni fluorescencije X-zraka (Oreščanin i dr., 2012.).

2.5.2. Izluživanje elektropećne prašine i alkalnog krutog ostatka prema TCLP postupku

TCLP eluat (Oreščanin i dr., 2006.) je pripremljen miješanjem uzorka i ekstrakcijske otopine (čvrsto/tekuće = 1/20) pripremljene dodatkom 0,0114 dm³ ledene octene kiseline u 1 dm³ destilirane vode, a zatim je u suspenziju dodano 0,1286 dm³ NaOH (1 mol dm⁻³) i sve razrijeđeno do volumena 2 dm³. pH vrijednost suspenzije je iznosila 4,93. Suspenzija je ostavljena na tresilici (30 o min⁻¹) u trajanju od 18 sati na sobnoj temperaturi. Dobiveni eluat je ostavljen da se istaloži u trajanju od 30 minuta, a supernatant je odijeljen od čvrste faze filtracijom korištenjem Millipore vakum filtracijskog sustava i HDPE filtra veličine pora 0,45 mm. Koncentracije elemenata u eluatu nakon odgovarajuće prekoncentracije s APDC-a su određene metodom temeljenoj na primjeni fluorescencije X-zraka.

2.5.3. Regeneracija i ponovna upotreba otpadnog mulja

Ostatak otpadnog mulja je podvrgnut alkalnoj ekstrakciji cinka na način opisan za originalnu elektropećnu prašinu. Po završetku ekstrakcije smjesa je ohlađena na sobnu temperaturu i centrifugirana. Tekući dio je uklonjen i pohranjen za izdvajanje cinka alkalnom elektrolizom koja nije predmet ovog rada. Dio regeneriranog mulja je ispiran redestiliranom vodom do pH 7, osušen na 60°C i pripremljen za analizu teških metala u uzorku čvrstog mulja te eluatu pripremljenom prema standardu DIN38414-S4, dok je

preostali dio regeneriranog mulja korišten za obradu otpadne vode iz procesa pocinčavanja pri prethodno utvrđenim optimalnim uvjetima (pH =8; kontaktno vrijeme =20 minuta; vrijeme taloženja = 30 minuta). Nakon centrifugiranja u pročišćenoj vodi je određena koncentracija teških metala, a zaostali otpadni mulj je osušen na 60°C i pripremljen za analizu teških metala u krutom uzorku (prije izluživanja) te u eluatu pripremljenom prema DIN38414-S4 standardu i TCLP testu.

2.6. Priprema tekućih i krutih uzoraka za analizu

2.6.1. Priprema tekućih uzoraka

Za analizu tekućih uzoraka (voda izvornog onečišćenja i voda iz pojedinih faza pročišćavanja te eluati originalne elektropećne prašine, eluati AKO, eluati otpadnog mulja i regeneriranog otpadnog mulja je uzeto od 0,001 do 0,1 dm³ uzorka ovisno o ulaznim koncentracijama te razrijeđeno na 0,1 dm³ redestiliranom vodom. pH otopine je podešen na 3 dodatkom koncentrirane dušične kiseline i amonijaka. Uzorku je dodano 0,002 dm³ 1%-tne svježe pripremljene APDC. Suspenzija je dobro promiješana i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi 20 minuta kako bi se dovršio proces kompleksiranja. Dobiveni talog je profiltriran kroz Millipore HDPE filter veličine pora 0,45 mm. Tako priređeni uzorci (tanke mete) su osušeni na zraku, zaštićeni Mylar folijom i analizirani (Oreščanin, 2012.).

2.6.2. Priprema krutih uzoraka

Uzorci za određivanje elementalnog sastava (originalna EAFD, AKO, OM, regenerirani OM)-su sušeni na 60°C do konstantne težine da se spriječi gubitak hlapivih elemenata, a zatim usitnjeni u tarioniku do veličine čestica <0,071 mm i homogenizirani. Za određivanje koncentracija elemenata u krutim uzorcima (*Engl.* bulk composition) uzeto je 3 uzorka mulja koji su zatim pripremljeni kao debele mete prešanjem dva grama uzorka u pelete promjera 20 mm (15 tona pritiska, 30 sekundi vrijeme pritiska), bez primjene vezivnog materijala (Oreščanin i dr., 2012.). Uzorci su stavljani u standardne držače uzoraka, zaštićeni Mylar folijom i podvrgnuti analizi metodom temeljenom na primjeni fluorescencije X-zraka (*Engl.* Energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF). Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti od navedenih pet mjerenja.

2.7. Analiza krutih i tekućih uzoraka

2.7.1. Analiza krutih uzoraka pripremljenih kao debele mete

Dobivene debele mete su analizirane EDXRF metodom. Mete su pobudene na emisiju karakterističnog X-zračenja pomoću roendgenske

cijevi s Mo anodom ("Oxford instruments"). Optimalni uvjeti mjerenja su: napon – 40 KV; struja – 900 μ A. Registracija X-zraka koje nastaju kao posljedica emisije karakterističnog X-zračenja iz uzorka je vršena pomoću Si "drift" detektora model SXD15C-150-500 proizvođača Canberra (Meriden, USA). Aktivna površina detektora je iznosila 15 mm², debljina 0,5 mm s 13 μ m debelim Be – prozorom i rezolucijom od 145 eV na 5,9 keV (⁵⁵Fe), hlađenje: termoelektrički (peltier). Za obradu signala korišten je DSA 2000 (Canberra). Kolekcija spektra je izvršena pomoću programskog paketa Genie – 2000 (Canberra). Vrijeme snimanja je iznosilo 2000 sekundi. Analiza spektra je provedena pomoću programskog paketa WinAxil (Canberra). Kalibracijski model za kvalitativnu i kvantitativnu analizu je kreiran na osnovu rezultata mjerenja NIST standardnih referentnih materijala (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA): SRM 2782-Industrial sludge, SRM 2781-Domestic sludge, SRM 2702-Inorganic in marine sediment pripremljenih i mjerenih na isti način i pri istim instrumentalnim uvjetima kao i nepoznati uzorci. Kvantitativna analiza je provedena metodom fundamentalnih parametara.

2.7.2. Analiza tekućih uzoraka pripremljenih kao tanke mete

Dobivene tanke mete su analizirane EDXRF metodom korištenjem gore opisanog sustava. Vrijeme snimanja je iznosilo 20 000 sekundi. Za kalibraciju sustava te za kontrolu rezultata mjerenja tankih meta korištene su standardne monoelementalne otopine proizvođača Merck. Raspon koncentracija za pojedini element dobiven je razrjeđivanjem osnovnih standardnih otopina koncentracije 1000 μ g dm⁻³.

Uzorci standardnih otopina u rasponu koncentracija od 10 do 200 μ g dm⁻³ priredeni su za analizu korištenjem istog prekoncentracijskog postupka primijenjenog za prekoncentraciju tekućih uzoraka te mjereni pri istim uvjetima kao i ispitivani uzorci. Za provjeru kalibracije pripremljen je multielementalni standard koncentracije svih mjerenih elemenata 100 μ g dm⁻³. Obzirom da se radi o tankim metama koje ne zahtijevaju korekciju matriksa za kvantitativnu analizu korištena je metoda direktne usporedbe.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Karakteristike neobrađene elektropećne prašine

Koncentracije elemenata Cr, Fe, Ni, Cu, Zn i Pb u 7 krutih uzoraka EAFD i osnovni statistički parametri su prikazani u [Tablici 1](#). U ukupnom sastavu najveći udio imaju željezo, cink, olovo i bakar. Nikal i krom su također prisutni EAFD, ali u značajno nižim koncentracijama. Koncentracije elemenata variraju u širokom rasponu, a najviša relativna standardna devijacija je utvrđena za krom (0,86) i cink (0,49) te najniža za željezo (0,12). Ove razlike u sastavu uzoraka elektropećne prašine se mogu povezati s varijacijama u sastavu ulazne sirovine, vrsti i udjelu nemetalnih aditiva, vrsti i udjelu proizvedenih fero legura te tehnikama i dinamičkim odvajanja troske (Oreščanin i dr., 2007.).

Koncentracije elemenata Cr, Fe, Ni, Cu, Zn i Pb u eluatu (pripremljenog prema DIN38414-S4 standardu) dobivenog izluživanjem uzoraka neobrađene elektropećne prašine prikazane su u [tablici 2](#), koja sadrži i granične vrijednosti pokazatelja propisane za inertni otpad te osnovne statističke parametre. Može

Tablica 1: Koncentracije elemenata određene u sedam kompozitnih uzoraka neobrađene elektropećne prašine i osnovni statistički parametri. (X-srednja vrijednost; SD-standardna devijacija)

Element		Cr (mg kg ⁻¹)	Fe (%)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (%)	Pb (mg kg ⁻¹)
Uzorak	1	1300	39,75	130	1130	10,3	8800
	39	263	37,04	449	2954	5,71	5583
	40	275	35,29	530	3121	9,91	7188
	43	243	30,62	698	2965	15	10283
	44	287	31,52	698	2365	18,14	8833
	45	254	29,6	640	2449	19,16	9099
	46	512	38,79	899	2980	28,18	9730
Statistički parametar	\bar{X}	447,7	34,7	577,7	2565	15,2	8502,3
	SD	387,24	4,1	243,36	695,04	7,47	1606,34
	Min.	243	29,6	130	1130	5,71	5583
	Maks.	1300	39,75	899	3121	28,18	10283

se vidjeti da su cink i željezo najzastupljeniji sastojci u eluatima, dok nikal i bakar pokazuju najniži stupanj izluživanja. Značajne varijacije u izluživanju elemenata između ispitivanih uzoraka može se prvenstveno pripisati razlikama u mineralnom sastavu uzoraka elektropećne prašine (Oreščanin i dr., 2007.). Između sedam ispitivanih uzoraka jedino uzorak 39 prema sadržaju teških metala u eluatu nije zadovoljavao granične vrijednosti za odlaganje na odlagalište inertnog otpada.

Obzirom na činjenicu da je EAFD klasificiran kao opasni otpad, njegovo zbrinjavanje povećava troškove proizvodnje čelika za oko 5-10 Eur/t te također značajno

povećava količinu otpadnog materijala odloženog na odlagalište. S druge strane ovaj materijal predstavlja vrijedan sekundarni izvor cinka, budući da njegov sadržaj u EAFD doseže do 28%. Obzirom na navedeno, izdvajanje cinka iz sedam uzoraka elektropećne prašine provedeno je postupkom alkalne ekstrakcije pomoću jake natrijeve lužine (Oreščanin i dr., 2007.). Ekstrakcija je provedena u svrhu postizanja tri osnovna cilja: (I.) dobivanje cinka (nije predmet ovog rada); (II.) pretvaranje opasnog u inertni otpad smanjenjem koncentracija teških metala u eluatu; (III.) korištenje alkalnog krutog ostatka zaostalog nakon ekstrakcije

Tablica 2: Koncentracije elemenata određene u eluatima (pripremljenih prema DIN38414-S4 standardu) neobrađene elektropećne prašine (GV - granične vrijednosti pokazatelja propisane za inertni otpad; X - srednja vrijednost; SD - standardna devijacija)

Element (mg kg ⁻¹ s.t.)		Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
GV		0,5	-	0,4	2	4	0,5
Uzorak	1	0,088	0,104	<0,001	0,014	0,455	0,286
	39	1,723	11,203	0,004	0,096	5,444	0,602
	40	0,412	0,705	<0,001	0,017	0,5	0,072
	43	0,493	0,889	<0,001	0,058	1,07	0,237
	44	0,126	0,439	<0,001	0,001	0,998	0,238
	45	0,14	0,416	<0,001	0,002	0,849	0,19
	46	0,18	1,791	<0,001	0,063	1,462	0,176
Statistički parametar	\bar{X}	0,452	2,221	0,001	0,036	1,54	0,257
	SD	0,582	3,997	0,002	0,037	1,756	0,166
	Min.	0,088	0,104	<0,000	0,001	0,455	0,072
	Maks.	1,723	11,203	0,004	0,096	5,444	0,602

Tablica 3: Koncentracije elemenata u sedam kompozitnih uzoraka alkalnog krutog ostatka preostalog nakon ekstrakcije cinka iz elektropećne prašine i osnovni statistički parametri. (X - srednja vrijednost; SD - standardna devijacija)

Element		Cr (mg kg ⁻¹)	Fe (%)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (%)	Pb (mg kg ⁻¹)
Uzorak	1	1010	30,26	90	1174	3,87	1060
	39	266	45,78	532	3053	1,75	1178
	40	281	43,78	632	3270	2,04	1071
	43	251	39,16	836	3110	2,5	791
	44	295	40,22	840	2490	3,43	821
	45	260	37,98	785	2613	2,95	500
	46	524	47,36	1098	3165	7,49	1245
Statistički parametar	\bar{X}	412,4	40,6	687,6	2696,4	3,4	952,31
	SD	280,28	5,75	318,22	731,9	1,94	261,45
	Min.	251	30,26	90	1174	1,75	500
	Maks.	1010	47,36	1098	3270	7,49	1245

cinka za pročišćavanje vrlo kiselih (Oreščanin et. al. 2004.; 2006.) i vrlo toksičnih otpadnih voda (Durgo i dr., 2005.; Horvat i dr., 2006.; Oreščanin i dr., 2009.) iz postrojenja za pocinčavanje.

3.2. Karakterizacija alkalnog krutog ostatka

Koncentracije elemenata određene u sedam uzoraka alkalnog krutog ostatka zaostalog nakon alkalne ekstrakcije cinka iz EAFD te osnovni statistički parametri su prikazani u **tablici 3**. Utvedeno je značajno smanjenje koncentracije cinka ($t = 4,045$; $P = 0,0016$) i olova ($t = 12,342$; $P < 0,0001$) u krutom ostatku u usporedbi s neobrađenom EAFD. Sukladno tome, došlo je do relativnog povećanja udjela ostalih elemenata u krutom ostatku u odnosu na originalnu EAFD. Ekstrakcija cinka se kretala u rasponu od 62,4 % do 84,6 %, a olova od 78,9 % do 94,5 %: Stupanj ekstrakcije kod oba elementa je statistički značajno ovisan o sadržaju željeza u EAFD (Oreščanin i dr., 2007.). Međutim, bolja korelacija je utvrđena između olova i željeza ($r = 0,89$; $P = 0,0073$) u odnosu na cink i željezo ($r = 0,43$; $P = 0,0471$). Niži postotak ekstrakcije cinka iz EAFD je posljedica njegove čvrste vezanosti u formi franklinita, $ZnFe_2O_4$, iz kojeg je izdvajanje najzahtjevnije. Iz ostalih minerala cinka, kao npr. cinkit, izdvajanje je lakše i jednostavnije. Maseni udio prisutnog franklinita ovisi o omjeru Fe/Zn i ima ga oko 50 % od ukupno prisutnog cinka (Oreščanin i dr., 2007.; Zhao i Stanforth, 2000.).

Koncentracije odabranih elemenata u eluatima (pripremljeni prema DIN38414-S4 standardu) uzoraka krutog ostatka te osnovni statistički parametri i granične vrijednosti propisane za inertni otpad su prikazani u **tablici 4**. U usporedbi s eluatima neobrađene

EAFD srednje vrijednosti elemenata Cr, Fe, Cu, Zn i Pb u eluatima alkalnog krutog ostatka su smanjene za 2,7, 3,6, 3,8, 7,1 i 9,1 puta. Izluživanje nikla u svim uzorcima je bilo zanemarivo kao i u neobrađenoj EAFD. Što se tiče ostalih mjerenih elemenata statistički značajna razlika između srednjih vrijednosti eluata neobrađene EAFD i alkalnog krutog ostatka je potvrđena jedino za olovo ($t = 3,492$; $P = 0,0044$) i cink ($t = 2,33$; $P = 0,0381$). Nedostatak statističke značajnosti za krom ($t = 1,247$; $P = 0,2362$), bakar ($t = 1,795$; $P = 0,0979$) i željezo ($t = 1,074$; $P = 0,3038$) se može protumačiti visokim varijacijama elemenata između sedam mjerenih uzoraka u oba materijala, što je rezultiralo standardnim devijacijama jednakim ili većim od srednjih vrijednosti navedenih elemenata. Koncentracije svih elemenata u eluatima svih sedam uzoraka alkalnog krutog ostatka su bile niže u odnosu na granične vrijednosti propisane za inertni otpad. Međutim, obzirom na pH vrijednost 14, ovaj material nije pogodan za odlaganje. S druge strane visoka pH vrijednost mu daje visok neutralizacijski kapacitet, dok visok udio željeza i multimineralni sastav uvjetuje dobar sorpcijski/koagulacijski učinak te ga čini pogodnim za neutralizaciju/pročišćavanje kiselih industrijskih efluenata (Elez i dr., 2008.; Oreščanin i dr., 2009.).

3.3. Obrada otpadnih voda iz postrojenja za pocinčavanje primjenom alkalnog krutog ostatka

Elementalna analiza otpadnih voda iz postrojenja za pocinčavanje (**tablica 5**) je pokazala da koncentracije elemenata Cr (ukupni), Cr (VI), Fe, Ni i Zn premašuju 15,1, 6,2, 19,1, 2,9 i 280,9 puta granične vrijednosti

Tablica 4: Koncentracije elemenata određene u eluatima (pripremljenih prema DIN38414-S4 standardu) kompozitnih uzoraka alkalnog krutog ostatka (GV - granične vrijednosti pokazatelja propisane za inertni otpad; X - srednja vrijednost; SD - standardna devijacija)

Element (mg kg ⁻¹ s.t.)		Cr	Fe	Cu	Zn	Pb
Granična vrijednost		0,5	-	2	4	0,5
Uzorak	1	0,043	0,073	0,004	0,068	0,077
	39	0,489	1,7	0,013	0,176	0,044
	40	0,192	0,42	0,007	0,062	0,007
	43	0,214	0,447	0,021	0,167	0,025
	44	0,068	0,239	<0,001	0,206	0,026
	45	0,081	0,268	<0,001	0,213	0,036
	46	0,089	0,929	0,024	0,287	0,034
Statistički parametar	\bar{X}	0,168	0,582	0,01	0,168	0,036
	SD	0,156	0,561	0,01	0,081	0,022
	Min.	0,043	0,073	0	0,062	0,007
	Maks.	0,489	1,7	0,024	0,287	0,077

Tablica 5: Koncentracije elemenata u otpadnoj vodi iz postupka pocinčavanja prije (y_0) i nakon obrade (y_e) s različitim uzorcima alkalnog krutog ostatka granične (pH = 8; t_{kon} = 20 min; GV - vrijednosti za otpadne vode pogodne za ispuštanje u okoliš)

Element	GV* (mg dm ⁻³)	y_0 (mg dm ⁻³)	y_e (mg dm ⁻³)						
			1	39	40	43	44	45	46
Cr(III)	0,5 (uk)	7,140±0,007	0,012	0,047	0,009	0,006	0,003	0,009	0,005
Cr(VI)	0,1	0,620±0,026	0,006	0,031	0,001	0,004	0,001	0,006	0,002
Fe	2	38,170±0,878	0,053	0,116	0,077	0,030	0,015	0,140	0,046
Ni	0,5	1,470±0,062	0,007	0,021	0,009	0,001	0,005	0,065	0,001
Cu	0,5	0,320±0,026	0,005	0,012	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Zn	2	561,840±23,035	0,254	0,807	0,256	0,186	0,174	0,259	0,209
Pb	0,5	0,120±0,006	0,005	0,014	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001

*Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Narodne novine 80/2013, 43/2014, 27/2015, 3/2016

(GV) propisane za otpadne vode pogodne za ispuštanje u okoliš. Elementi Zn, Fe i Cr(III) s koncentracijama 562 mg dm⁻³, 38 mg dm⁻³ i 7 mg dm⁻³ čine 92 %, 6,3 % i 1,2 % ukupnog udjela teških metala u otpadnoj vodi. Osim visokih koncentracija teških metala, ove su otpadne vode također karakterizirane niskom pH vrijednošću (3,1).

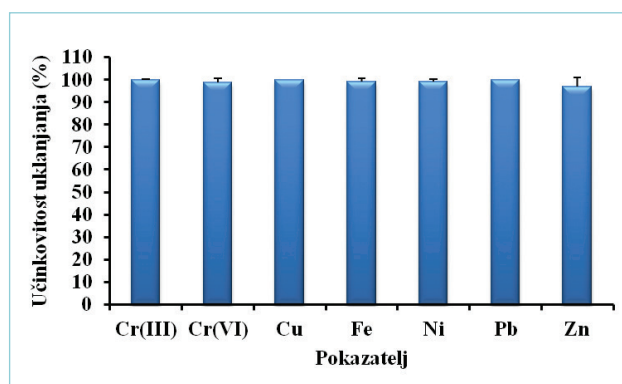
U svrhu usklađivanja pH vrijednosti i koncentracije teških metala s Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, otpadna voda je podvrgnuta obradi pomoću sedam različitih uzoraka alkalnog krutog ostatka preostalog nakon alkalne ekstrakcije cinka i olova.

Kao što je vidljivo iz **tablice 5**, obrada otpadne vode sa svih sedam uzoraka alkalnog krutog ostatka je rezultirala izlaznim vrijednostima svih pokazatelja značajno nižim u odnosu na granične vrijednosti. U usporedbi s nepročišćenom otpadnom vodom srednje vrijednosti koncentracija Cr (VI), Fe, Ni, Cu, Zn i Pb su bile oko 45, 48, 180, 377, 8 i 329 puta niže u odnosu na granične vrijednosti propisane za ispuštanje u okoliš. Rezultati t testa su potvrdili statistički značajno smanjenje u odnosu na ulazne koncentracije za sve mjerene elemente (Cr (VI) (t = 962.1; P < 0,0001); Cr (III) (t = 57.6; P < 0,0001); Fe (t = 116.9; P < 0,0001); Ni (t = 57.6; P < 0,0001); Cu (t = 32.3; P < 0,0001); Zn (t = 65.8; P < 0,0001); Pb (t = 36.5; P < 0,0001)).

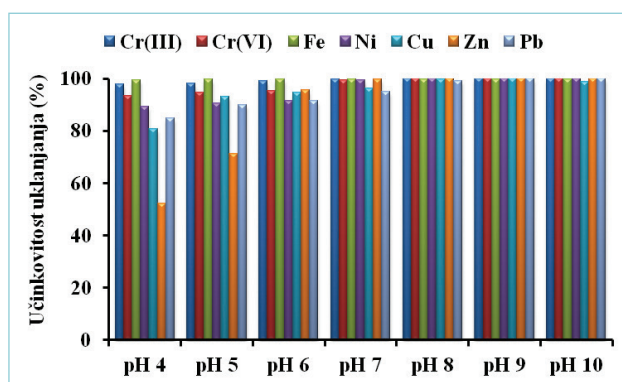
Srednje vrijednosti i standardne devijacije učinkovitosti uklanjanja iz otpadnih voda iz procesa pocinčavanja pomoću sedam uzoraka alkalnog krutog ostatka su prikazane na **slici 1**. Uklonjeno je 99,8 % Cr (III), 98,8 % Cr (VI), 99,0 % Cu, 99,8 % Fe, 98,9 % Ni, 96,9 % Pb i 99,9 % Zn.

3.3.1. Utjecaj pH

Utjecaj pH vrijednosti na uklanjanje odabranih elemenata je prikazan na **slici 2**. Generalno, učinkovitost uklanjanja svih pokazatelja se povećava s porastom pH vrijednosti od 4 do 8, dok daljnjim povećanjem do pH 10 nije uočena značajnija promjena učinkovitosti. Pri



Slika 1: Srednje vrijednosti i standardne devijacije učinkovitosti uklanjanja elemenata iz otpadnih voda iz procesa pocinčavanja pomoću sedam uzoraka alkalnog krutog ostatka



Slika 2: Utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost uklanjanja elemenata iz otpadnih voda procesa pocinčavanja pomoću alkalnog krutog ostatka ($V = 0,1$ dm³; $t_{kon} = 20$ min.)

pH 7 izlazne vrijednosti svih elemenata su zadovoljile propisane vrijednosti za ispuštanje u okoliš, dok je pH vrijednost 8 bila optimalna za uklanjanje svih mjenjenih elemenata. Pri pH 8 uklonjeno je 100 % Cr(III), Cr(VI) i Ni, 99,8 % Fe, 99,69 % Cu, 99,95 % Zn i 99,17 % Pb. Između promatranih elemenata uklanjanje cinka je očekivano bilo najosjetljivije na promjenu pH vrijednosti

Tablica 6: Koncentracije elemenata u otpadnom mulju preostalom nakon pročišćavanja otpadnih voda iz procesa pocinčavanja s različitim uzorcima alkalnog krutog (\bar{X} - srednja vrijednost; SD - standardna devijacija)

Element		Cr (mg kg ⁻¹)	Fe (%)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (%)	Pb (mg kg ⁻¹)
Uzorak	1	1364	45,39	96	1234	15,09	1134
	39	341	65,67	569	3216	6,33	1231
	40	367	65,67	676	3466	7,96	1156
	43	359	59,74	900	3297	9,85	856
	44	398	61,33	899	2639	13,58	888
	45	371	55,97	837	2770	11,41	545
	46	707	71,04	1185	3355	29,21	1342
Statistički parametar	\bar{X}	558,14	60,69	737,43	2853,86	13,35	1021,71
	SD	377,62	8,31	343,11	777,87	7,63	273,75
	Min.	341	45,39	96	1234	6,33	545
	Maks.	1364	71,04	1185	3466	29,21	1342

tretirane vode. Pri pH 4 uklonjeno je svega 52 % cinka. Značajno niža učinkovitost uklanjanja pri pH 4 u odnosu na optimalnu pH vrijednost je također potvrđena za Cu (81 %) i Pb (85 %).

3.3.2. Utjecaj kontaktnog vremena

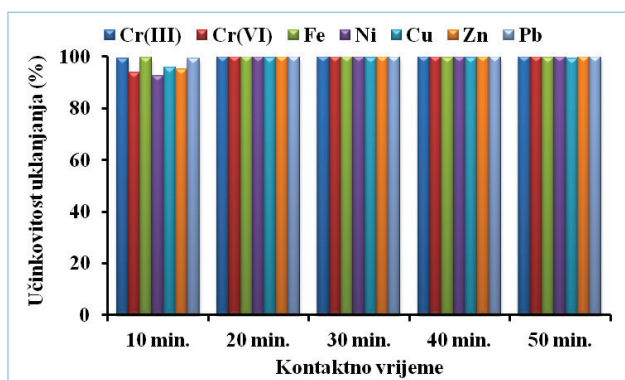
Kontaktno vrijeme predstavlja vrlo važan parametar u procesu uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Kao što je vidljivo iz slike 3, nakon 10 minuta miješanja učinkovitost uklanjanja svih elemenata iz otpadne vode je bila veća od 92 % i kretala se od 92,65 % za Ni do 99,60 % u slučaju Fe. U prvih deset minuta miješanja Ni i Cr (III) su uklonjeni ispod 0,001 mg dm⁻³ a i svi ostali elementi s izuzetkom Zn su zadovoljavali propisane izlazne vrijednosti. Nakon 20 minuta obrade koncentracije svih elemenata u izlaznoj vodi su zadovoljavale uvjete za ispušt u okoliš, pri čemu je uklonjeno 100 % Cr(III), Cr(VI), Ni i Pb, 99,88 % Fe, 99,69 % Cu i 99,95 % Zn. Daljnjim povećanjem vremena miješanja nije uočena statistički značajna razlika u

učinkovitosti uklanjanja u odnosu na kontaktno vrijeme od 20 minuta.

3.4. Karakteristike otpadnog mulja

Koncentracije elemenata zajedno s osnovnim statističkim parametrima u otpadnom mulju zaostalom nakon pročišćavanja otpadnih voda iz procesa pocinčavanja s različitim uzorcima alkalnog krutog ostatka su prikazani u tablici 6. U odnosu na alkalni kruti ostatak prije njegove upotrebe za pročišćavanje otpadnih voda koncentracije Cr, Fe, Ni, Cu, Zn i Pb u otpadnom mulju su povećane za 1,4, 1,5, 1,1, 1,1, 3,9 i 1,1 puta. Prema rezultatima t testa ovo povećanje je i statistički značajno za željezo i cink, elemente koji su i najzastupljeniji u otpadnoj vodi.

Koncentracije svih mjerenih elemenata u eluatu pripremljenom prema DIN38414-S4 standardu bile su u skladu s propisanim vrijednostima za otpadni materijal pogodan za odlaganje na odlagalište inertnog otpada (tablica 7). Koncentracije Cr, Cu, Ni, Pb i Zn su bile



Slika 3: Utjecaj kontaktnog vremena na učinkovitost uklanjanja elemenata iz otpadnih voda procesa pocinčavanja pomoću alkalnog krutog ostatka ($V = 0,1 \text{ dm}^3$; pH = 8.)

Tablica 7: Koncentracije elemenata u eluatum kompozitnog uzorka otpadnog mulja i granične vrijednosti

Element (mg kg ⁻¹ s.t.)	DIN38414-S4	TCLP	GV-DIN	GV-TCLP
Cr	0,047	0,073	0,500	5
Cu	0,017	0,031	2,000	-
Fe	0,127	0,710	-	-
Ni	0,008	0,017	0,400	-
Pb	0,019	0,051	0,500	5
Zn	0,194	2,731	4,000	-

11, 118, 50, 26 i 21 puta niže u odnosu na granične vrijednosti propisane za inertni otpad, a koncentracije Pb i Cr 68, odnosno 98 puta niže u odnosu na granične vrijednosti propisane za eluat pripremljen prema TCLP testu.

3.5. Karakteristike i primjena regeneriranog otpadnog mulja

Visok udio cinka u otpadnom mulju (13,12 %) čini ga pogodnim za dobivanje cinka postupkom alkalne ekstrakcije pri istim uvjetima koji su primijenjeni na originalnu EAFD. Postupkom alkalne ekstrakcije iz kompozitnog uzorka otpadnog mulja je uklonjeno 72 % cinka, a preostali alkalni kruti ostatak, tzv. regenerirani otpadni mulj, je primijenjen za pročišćavanje otpadnih voda iz procesa pocinčavanja pri prethodno utvrđenim optimalnim uvjetima (pH = 8, kontaktno vrijeme = 20 minuta). Rezultati pročišćavanja su prikazani u [tablici 8](#).

Tablica 8: Koncentracije elemenata u otpadnoj vodi iz procesa pocinčavanja prije (y_0) i nakon obrade (y_e) regeneriranim otpadnim muljem, granične vrijednosti za ispušt u okoliš te učinkovitost uklanjanja ($V = 0,1 \text{ dm}^3$; $t_{\text{kon}} = 20 \text{ min}$; pH = 8)

Element	y_0 (mg dm ⁻³)	y_e (mg dm ⁻³)	GV (mg dm ⁻³)	Učinkovitost uklanjanja (%)
Cr(III)	7,140	0,024	0,5 (uk)	99,66
Cr(VI)	0,620	<0,001	0,1	>99,84
Fe	38,170	0,061	2	99,84
Ni	1,470	0,008	0,5	99,46
Cu	0,320	0,009	0,5	97,19
Zn	561,840	0,164	2	99,97
Pb	0,120	<0,001	0,5	>99,17

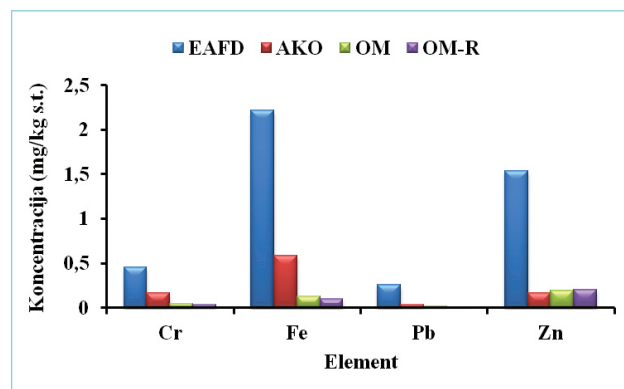
Rezultati prikazani u [tablici 8](#) su potvrdili da pročišćena voda prema mjerenim pokazateljima u potpunosti zadovoljava uvjete za ispušt u okoliš. Učinkovitost uklanjanja elemenata se kretala u rasponu od 97,19 % do > 99,97 %. F testom nije potvrđena statistički značajna razlika u učinkovitosti uklanjanja pokazatelja između alkalnog krutog ostatka i regeneriranog mulja ($p = 0,633$), čime je potvrđena opravdanost primjene regeneriranog otpadnog mulja za obradu kiselih otpadnih voda.

Nakon pročišćavanja otpadnih voda regeneriranim muljem zaostali otpadni mulj je osušen do konstantne težine i podvrgnut testovima izluživanja prema DIN38414-S4 i TCLP protokolima, a rezultati su prikazani u [tablici 9](#). Vidljivo je da su koncentracije svih elemenata u eluatima bile u skladu s propisanim vrijednostima.

[Slika 4](#) prikazuje usporedbu koncentracija elemenata u eluatu pripremljenom prema DIN38414-S4 standardu

Tablica 9: Koncentracije elemenata u eluatima (pripremljenih prema DIN38414-S4 standardu i TCLP testu) otpadnog mulja preostalog nakon obrade otpadne vode iz procesa pocinčavanja regeneriranim otpadnim muljem i granične vrijednosti pokazatelja

Element (mg kg ⁻¹ s.t.)	DIN38414-S4	TCLP	GV-DIN	GV-TCLP
Cr	0,037	0,078	0,500	5
Cu	0,020	0,037	2,000	-
Fe	0,097	0,653	-	-
Ni	0,009	0,020	0,400	-
Pb	0,011	0,047	0,500	5
Zn	0,203	2,816	4,000	-



Slika 4: Usporedba koncentracija elemenata u eluatima (pripremljenim prema DIN38414-S4 standardu) originalne elektropećne prašine (EAFD), alkalnog krutog ostatka (AKO), otpadnog mulja zaostalog nakon pročišćavanja otpadnih voda iz procesa pocinčavanja (OM) te regeneriranog otpadnog mulja s kojim je izvršeno pročišćavanje otpadnih voda iz procesa pocinčavanja (OM-R)

originalne elektropećne prašine (EAFD), alkalnog krutog ostatka (AKO), otpadnog mulja zaostalog nakon pročišćavanja otpadnih voda iz procesa pocinčavanja (OM) te regeneriranog otpadnog mulja (OM-R) kojim je izvršeno pročišćavanje otpadnih voda iz procesa pocinčavanja. Rezultati Newman-Keuls testa su pokazali statistički značajno više vrijednosti za sva četiri elementa (Cr, Fe, Pb, Zn) u eluatu kompozitnog uzorka neobrađene elektropećne prašine u odnosu na ostala tri eluata. Naprotiv, ni za jedan element nije utvrđena statistički značajna razlika u koncentracijama između otpadnog i regeneriranog mulja, kao ni između alkalnog krutog ostatka i otpadnog ili regeneriranog mulja. Drugim riječima, regeneracijom i ponovnom upotrebom otpadnog mulja za pročišćavanje otpadnih voda iz procesa pocinčavanja nije došlo do statistički značajnog porasta koncentracija odabranih elemenata u eluatu, a samim time ni povećanja toksičnog učinka. Ovakvi rezultati opravdavaju zatvoren ciklus alkalne ekstrakcije EAFD - primjenu AKO za pročišćavanje otpadnih voda iz procesa pocinčavanja - regeneraciju otpadnog mulja alkalnom ekstrakcijom cinka - ponovnu primjenu regeneriranog mulja za pročišćavanje otpadnih voda iz procesa pocinčavanja.

3.6. Usporedba učinkovitosti obrade iz procesa pocinčavanja s literaturnim podacima

Cink predstavlja glavno onečišćivalo u otpadnim vodama iz procesa pocinčavanja i njegov udio čini više od 90 % ukupne količine teških metala prisutnih u otpadnoj vodi. Maksimalna učinkovitost uklanjanja cinka korištenjem alkalnog krutog ostatka je iznosila 99,95 % te 99,99 % u slučaju korištenja regeneriranog mulja. Zbog multielementalnog i multimultimineralnog sastava otpadnih materijala korištenih za pročišćavanje te njihove visoke pH vrijednosti uključeno je više različitih mehanizama uklanjanja cinka i ostalih onečišćivala iz galvanske otpadne vode, a među njima su najvjerojatniji adsorpcija na okside i oksid-hidrokside željeza, kemijsko taloženje u formi hidroksida te koagulacija/flokulacija (Elez i dr., 2008.). Rezultati uklanjanja cinka iz otpadnih voda postrojenja za pocinčavanje dobiveni u ovom radu su bolji ili usporedivi s literaturnim podacima. Postupkom adsorpcije uklonjeno je 65,1 % (Twardowska i dr., 1999.) i 97 % (Lopez-Delgado, 1998.) cinka iz galvanskih otpadnih voda. Značajno bolji rezultati su dobiveni kemijskim taloženjem (Charentanyarak, 1999.). Tako je taloženjem pomoću $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uklonjeno 99,91 %, a taloženjem u formi sulfida 99,77 % cinka. Kombinacijom otpadnog željezovog sulfata i pepela od izgaranja drva uklonjeno je 99,97 % cinka iz otpadnih voda postrojenja za pocinčavanje i kromiranje (Oreščanin i dr., 2004.; Oreščanin i dr., 2006.). Talženjem pomoću 16 %-tne NaOH je uklonjeno 99,99 % cinka iz otpadnih voda postrojenja za pocinčavanje (John i dr., 2016.).

4. ZAKLJUČCI

Elektropećna prašina predstavlja otpadni produkt proizvodnje čelika i javlja se približno u količini od 1,0 do 2,0 % od ukupne proizvedene količine sirovog čelika. Zbog visokog udjela teških metala kao što su Zn, Cr, Cd i Pb klasificirana je kao opasni otpad i neprikladna je za odlaganje na odlagalište te njeno zbrinjavanje povećava cijenu proizvodnje čelika za oko 5-10 Eur/t.

S druge strane, ovaj materijal predstavlja vrijedan sekundarni izvor cinka koji se može ekstrahirati iz prašine pomoću različitih hidrometalurških procesa. Obzirom na navedeno, u ovom je radu izvršena uporaba cinka postupkom alkalne ekstrakcije s pomoću jake natrijeve lužine iz sedam kompozitnih uzoraka elektropećne prašine iz sisačke čeličane s udjelom cinka u rasponu od 5,71 % do 28,18 %. Ekstrakcija cinka se kretala u rasponu od 62,4 do 84,6 %, a olova od 78,9 do 94,5 % i bila je

značajno ovisna o udjelu željeza u EAFD. Nakon alkalne ekstrakcije srednje vrijednosti koncentracije elemenata Cr, Fe, Cu, Zn i Pb u eluatu preostalog alkalnog krutog ostatka su smanjene za 2,7, 3,6, 3,8, 7,1 i 9,1 puta u usporedbi s koncentracijom elemenata u eluatima originalne EAFD i zadovoljavale su granične vrijednosti za inertni otpad.

Preostali alkalni kruti ostatak je primijenjen za obradu kisele otpadne vode iz postrojenja za pocinčavanje, čije su koncentracije teških metala Cr, Fe, Ni i Zn premašivale za 2,9 do 280,9 puta granične vrijednosti propisane za otpadne vode koje se smiju ispustiti u okoliš. Uklanjanje svih promatranih elemenata ispod graničnih vrijednosti je postignuto primjenom svih 7 uzoraka alkalnog krutog ostatka, čime je potvrđena primjenjivost ovakvog materijala za podešavanje pH vrijednosti i uklanjanje teških metala iz kiselih industrijskih efluenata kao što su vode iz postrojenja za pocinčavanje. Maksimalna učinkovitost uklanjanja u laboratorijskim uvjetima je postignuta pri pH 8, kontaktnom vremenu od 20 minuta i vremenu taloženja od 30 minuta. Dobivene učinkovitosti uklanjanja su usporedive ili bolje u odnosu na literaturne podatke.

Provedena istraživanja su potvrdila uspješnu primjenu opasnog otpada iz jedne industrije za obradu otpada iz drugih industrijskih procesa. Alkalni kruti ostatak (pH 14) i otpadna voda iz procesa pocinčavanja (pH 3,1, visoke koncentracije teških metala) su vrlo toksični otpadni produkti koji u svom izvornom obliku predstavljaju značajan rizik za prirodu i okoliš i u konačnici i čovjeka. S druge strane, miješanje ova dva toksična materijala u odgovarajućim omjerima je rezultiralo značajnim smanjenjem njihovog toksičnog učinka kroz prilagodbu pH vrijednosti oba materijala te uklanjanje teških metala iz otpadne vode pomoću željezom bogatog alkalnog krutog ostatka.

Obzirom na sadržaj teških metala pripremljenih prema TCLP testu i DIN38414-S4 standardu te pH vrijednosti preostali otpadni mulj ne predstavlja rizik za okoliš. Štoviše, isti je pogodan za uporabu cinka, a preostali kruti ostatak za neutralizaciju/pročišćavanje kiselih industrijskih efluenata. Utvrđeno je da se regeneracijom i ponovnom upotrebom mulja za pročišćavanje otpadnih voda iz postupka pocinčavanja ne povećava značajno koncentracija elemenata u eluatima otpadnog mulja, čime je opravdan zatvoren ciklus alkalne ekstrakcije EAFD - primjene AKO za pročišćavanje otpadnih voda iz procesa pocinčavanja - regeneracije otpadnog mulja alkalnom ekstrakcijom cinka - ponovne primjene regeneriranog mulja za pročišćavanje otpadnih voda iz procesa pocinčavanja. ■

LITERATURA

- Alzaid R.Z.; Alsugair F.H.; Alnegheimish, A.I. (1997.): Investigation of potential uses of electric-arc furnace dust (EAFD) in concrete. *Cement and Concrete Research*, 27(2), 267-278.
- Balderas A.; Navarro H.; Flores-Velez L.M.; Dominguez, O. (2001.): Properties of portland cement pastes incorporating nanometer-sized franklinite particles obtained from electric-arc-furnace dust. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(12), 2909-2913.
- Charentanyarak, L. (1999.): Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Water Science & Technology*, 39(10/11), 135-138.
- Durgo K.; Horvat T.; Orescanin V.; Mikelic L.; Franekic Colic J.; Lulic, S. (2005.): Cytotoxicity and mutagenicity study of waste and purified water samples from electroplating industries prepared by use of ferrous sulfate and wood fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40(5), 949-957.
- Elez L.; Oreščanin V.; Sofilić T.; Mikulić N.; Ruk, D. (2008.): Application of alkaline solid residue of electric arc furnace dust for neutralization/purification of electroplating wastewaters. *Journal of Environmental Science & Health. Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43(12), 1417-1423.
- Fernandez-Pereira C.; Rodriguez-Pinero M.; Vale, J. (2001.): Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash - Analysis of the stabilization process. *Journal of Hazardous Materials*, 82(2), 183-195.
- Fernandez-Pereira C.; Galiano Y.L.; Rodriguez-Pinero M.A.; Vale, J., Querol, X. (2002.): Utilisation of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(3), 305-310.
- Fernandez-Pereira C.; Galiano Y.L.; Rodriguez-Pinero M.A.; Parapar, V.J. (2007.): Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 701-710.
- Horvat T.; Vidakovic-Cifrek Z.; Orescanin V.; Tkalec M.; Pevalek-Kozlina, B. (2007.): Toxicity assessment of heavy metal mixtures by Lemna minor L. *Science of the Total Environment*, 384/1-3, 229-238.
- Jarupisitthorn C.; Pimtong T.; Lothongkum, G. (2003.): Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*, 77(2), 531-535.
- John M.; Heuss-Abbichler S.; Ullrich, A. (2016.): Recovery of Zn from wastewater of zinc plating industry by precipitation of doped ZnO nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 13(9), 2127-2134.
- Juttner K.; Galla U.; Schmieder, H. (2000.): Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, 45, 2575-2594.
- Kavouras P.; Ioannidis Th.A.; Kehagias Th.; Tsilika I.; Chrissafis K.; Kokkou S.; Zouboulis A.; Karakostas, Th. (2007.): EAFD-loaded vitreous and glass-ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(5), 2317-2323.
- Kurniawan T.A.; Chan G.Y.S.; Lo W.H.; Babel, S. (2006.): Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118, 83-98.
- Leclerc N.; Meux E.; Lecuire, J.M. (2003.): Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy*, 70(1-3), 175-183.
- Leclerc N.; Meux E.; Lecuire, J.M. (2002.): Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitilotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *Journal of Hazardous Materials*, 91(1-3), 257-270.
- Lopez-Delgado A.; Perez C.; Lopez, F.A. (1998.): Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. *Water Research*, 32(4), 989-996.
- Luna Y.; Querol X.; Antenucci D.; El-Aid J.; Fernandez-Pereira C.; Vale, J. Immobilization of a metallurgical waste using fly ash-based geopolymers. World of Coal Ash (WOCA). Covington, Kentucky, USA, 2007.
- Orescanin V.; Mikelic L.; Lulic S.; Nad K.; Mikulic N.; Rubcic M.; Pavlovic, G. (2004.): Purification of electroplating waste waters utilizing waste by-product ferrous sulfate and wood fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, A39 (9), 2437-2446.
- Orescanin V.; Mikelic L.; Lovrencic I.; Barisic D.; Mikulic N.; Lulic, S. (2006. a.): Environmental contamination assessment of the surroundings of the ex-ferrochromium smelter Dugi Rat, Croatia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 41(11), 2547-2555.
- Orescanin, V.; Nad, K.; Mikulic, N.; Mikelic, L.; Lulic, S. Treatment of electroplating wastewaters using waste ferrous sulfate and wood fly ash. Chemical industry and environment V / W. Hoflinger (Ed.). Vienna: Vienna University of Technology, 2006. b. 290-297.
- Orescanin V.; Mikelic L.; Sofilic T.; Rastovcan-Mioc A.; Uzarevic K.; Medunic G.; Elez L.; Lulic, S. (2007.): Leaching Properties of Electric Arc Furnace Dust Prior/Following Alkaline Extraction. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42(3), 323-329.

- Oreščanin V.; Kopjar N.; Durgo K.; Elez L.; Findri-Guštek S.; Franekić Čolić, J. (2009.): Citotoxicity Status of Electroplating Wastewater prior/after Neutralization/Purification with Alkaline Solid Residue of Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Environmental Science & Health. Part A. Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 44(3), 273-278.
- Oreščanin V.; Kollar, R. (2012.): A combined CaO/ electrochemical treatment of the acid mine drainage from the "Robule" Lake. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47(8), 1186-1191.
- Oreščanin V.; Kollar R.; Lovrenčić Mikelić I.; Nad, K. (2013.): Electroplating wastewater treatment by the combined electrochemical and ozonation methods. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(11), 1450-1455.
- Orhan, G. (2005.): Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy*, 78(3-4), 236-245.
- Sekula, R.; Wnek, M.; Selinger, A.; Wrobel, M. (2001.): Electric arc furnace dust treatment: investigation on mechanical and magnetic separation methods. *Waste Management & Research*, 19(4), 271-275.
- Sofilic T.; Rastovcan-Mioc A.; Cerjan-Stefanovic S.; Novosel-Radovic V.; Jenko, M. (2004.): Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1-3), 59-70.
- Sofilic T.; Novosel-Rastovcan V.; Cerjan-Stefanovic S.; Rastovcan-Mioc, A. (2005.): Mineralogical composition of dust from an electric arc furnace. *MTAEC9*, 35(9), 149-154.
- Twardowska I.; Kyzioł J.; Goldrath T.; Avnimelech, Y. (1999.): Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel. *Journal of Geochemical Exploration*, 66(1-2), 387-405.
- Xia D.K.; Pickles, C.A. (2000.): Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. *Minerals Engineering*, 13(1), 79-94.
- World Steel Association: World steel in figures 2016, Belgium, 2016. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:1568363d-f735-4c2c-a1da-e5172d8341dd/World+Steel+in+Figures+2016.pdf>
- Yoo, J.M.; Kim, B.S.; Lee, J.C.; Kim, M.S.; Nam, C.W. Kinetics of the volatilization removal of lead in electric arc furnace dust. *Materials Transactions*, 2005, 46(2), 323-328.
- Yoshida, T. (2003.): Leaching of zinc oxide in acidic solution. *Materials Transactions*, 44(12), 2489-2493.
- Zhao Y.C.; Stanforth, R. (2000.): Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 223-240.
- Zhao Y.C.; Stanforth, R. (2004.): Extraction of zinc from electric arc furnace dust by alkaline leaching followed by fusion of the leaching residue with caustic soda. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 12(2), 174-178.

The use of electric arc furnace dust for treating wastewater from the galvanizing process

Abstract. The objective of our work was to isolate zinc from electric arc furnace dust using the procedure of alkaline extraction with strong sodium hydroxide base and high neutralization/coagulation effect of the remaining alkaline solid residue for treating acidic industrial wastewater. The possibility of sludge regeneration was also tested using the procedure of alkaline zinc extraction and the application of the remaining solid residue for treating acidic wastewater. To this end, seven samples of composite electric arc furnace dust from the Sisak steel mill with zinc content ranging from 5.71% to 28.18% were used. By means of alkaline extraction, between 62.4 and 84.6% zinc was isolated. The composition of eluate from the remaining solid residue met the criteria for disposal at inert waste disposal sites. Its use in treating wastewater from the galvanizing process in optimal conditions ($\text{pH} = 8$; $t_{\text{con}} = 20$ min.) removed between 99.17% and 100% of heavy metals, thus achieving the concentration values of elements suitable for discharge into the environment. The sludge was regenerated by zinc isolation using alkaline extraction while the remaining solid residue was successfully reused for treating acidic wastewater with a similar removal efficiency as in the previous experiment.

Key words: electric arc furnace dust, alkaline extraction, alkaline solid residue, wastewater from the galvanising process, zinc, sludge

Die Verwendung vom Lichtbogenofenstaub in der Behandlung vom Prozessabwasser aus der Verzinkerei

Zusammenfassung. Das Ziel dieser Arbeit ist Extraktion von Zink aus dem Lichtbogenofenstaub durch alkalische Extraktion mit einer starken Base NaOH und die Verwendung der starken neutralisierenden Wirkung und Koagulationswirkung des alkalischen festen Rückstands in der Behandlung von sauren Industrieabwässern. Außerdem wurden die Möglichkeit der Regeneration des Abfallschlammes im Verfahren der alkalischen Extraktion von Zink und die Möglichkeit der Verwendung des festen Rückstands in der Behandlung von sauren Abwässern geprüft. Zu diesem Zwecke wurden sieben Verbundwerkstoffproben vom Lichtbogenofenstaub mit dem Zinkanteil zwischen 5,71% und 28,18% aus dem Stahlwerk Sisak verwendet. Durch alkalische Extraktion wurde zwischen 62,4 und 84,6% Zink extrahiert, und die Zusammensetzung des Eluats befriedigte die Bedingungen für die Entsorgung auf einer Inertabfalldeponie. Durch die Anwendung der alkalischen Extraktion in der Behandlung vom Prozessabwasser aus der Verzinkerei unter optimalen Bedingungen ($\text{pH} = 8$; Kontaktzeit = 20 min) wurden zwischen 99,17% und 100% Schwermetalle beseitigt, womit die Konzentrationswerte von Elementen erzielt wurden, die Freisetzung in die Umwelt erlauben. Der Abfallschlamm wurde durch die alkalische Extraktion von Zink regeneriert, und der feste Rückstand wurde wieder in der Behandlung von sauren Abwässern mit einer ähnlichen Wirksamkeit wie in der ersten Untersuchung verwendet.

Schlüsselwörter: Lichtbogenofenstaub, alkalische Extraktion, alkalischer fester Rückstand, Prozessabwasser aus der Verzinkerei, Zink, Abfallschlamm