

## TERMODINAMIČKI ASPEKT MOGUĆNOSTI RECIKLAŽE METALIČNIH SEKUNDARNIH SIROVINA

Miroslav Sokić<sup>1</sup>, Ilija Ilić<sup>2</sup>, Zvonko Gulišija<sup>1</sup>, Nada Štrbac<sup>3</sup>

m.sokic@itnms.ac.rs

<sup>1</sup>Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, 11000 Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Srbija

<sup>3</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet, 19210 Bor, Srbija

### Izvod

Industrijski proizvodi se sastoje od različitih materijala, pa postojeći metalurški pogoni nisu uvek u stanju da ih prerade na adekvatan način. Poznavanjem termodinamičkih veličina može se predvideti mogućnost i stepen odstranjenja kontaminata iz osnovnog metala u procesu reciklaže. Ovakav pristup olakšava odluku o dizajnu proizvoda, izboru tehnologije za reciklažu, smanjuje kontaminaciju i povećava resurse sistema. Pored toga, recikliranje postaje profitabilnije, smanjuje se utrošak energije i povećava zaštita čovekove okoline, pa korišćenje resursa postaje održivo.

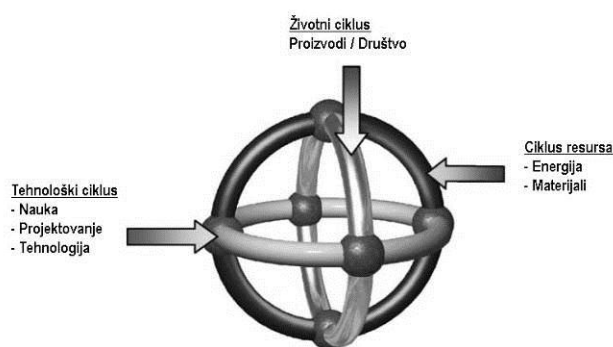
**Ključne reči:** metalne sekundarne sirovine, kontaminacija, reciklaža, rafinacija, termodinamika

### UVOD

Metalične sekundarne sirovine nastaje u svim privrednim granama u kojima se metali koriste. Različite oblasti njihove primene, raznovrsni načini obrade i korišćenja kao konstrukcionih metala dovode do nastajanja veoma raznovrsnog proizvodnog i amortizacionog otpatka [1]. Industrijski proizvodi sadrže različite materijale međusobno povezane na najrazličitije načine. Nakon završetka životnog ciklusa proizvoda usled dotrajalosti ili tehnološke zastarelosti, potrebno ih je reciklirati uz valorizaciju materijala od kojih je proizvod izrađen. Zakonodavstvo evropske unije definisalo je visoke standarde i stroge propise zaštite životne sredine [2], pa reciklaža najrazličitijih metalnih sekundarnih sirovina postaje neminovnost. Međutim, tokom reciklaže metali mogu izgubiti svoje početne osobine, kako u pogledu čistoće, tako i u pogledu mehaničkih osobina. Zbog toga su reciklirani metalni materijali najčešće koriste u manje zahtevnim aplikacijama.

Da bi se umanjili gubici ovih sirovina usled kontaminacije tokom reciklaže, od suštinskog je značaja da se razumeju međusobne veze između tehnoloških postupaka reciklaže materijala i njihovih termodinamičkih funkcija [3].

U primarnim prirodnim resursima, metali se u mineralnim oblicima nalaze vezani u različitim rudama. Eksploatacija i proizvodnja osnovnih metala je složen niz velikog broja tehnoloških procesa prilagođenih odgovarajućem tipu rude. Dobijeni metali se ugrađuje u različite proizvode koji, nakon isteka veka trajanja, postaju amortizacioni otpad. Otpad se sakuplja, priprema za preradu i upućuje u reciklažne tokove, koji su uvedeni u proizvodnji metala kao industrijski reciklažni izvori. Tako metali pronalaze svoj put nazad u izvor ciklusa i čine osnovu industrijskih ciklusa. Veze između različitih ciklusa u proizvodnim sistemima (životni ciklus, tehnološki ciklus i ciklus resursa) prikazane su na slici 1.



Slika 1. Održivost povezivanja različitih ciklusa [4]

Veze između različitih ciklusa se određuju na osnovu inženjering projektovanja, kombinovanjem znanja mehaničke reciklaže, metalurške obrade, sistema proizvodnje, dizajna proizvoda, ekološke efikasnosti, društvene svesti, zaštite životne sredine i odgovarajućeg zakonodavstva. Ako je sve postignuto, metalurški agregati mogu da rade optimalno i kontrolisano, povećavajući održivost ciklusa resursa.

## RECIKLAŽA INDUSTRIJSKIH PROIZVODA

Reciklaža industrijakih proizvoda je kompleksna problematika. Proizvodi su sastavljeni od različitih materijala, s tim da se pojedine komponente sve više minimiziraju, bilo da su skupe, bilo da negativno utiču na funkciju proizvoda. Sa ekonomskog aspekta, u praksi je kompletna demontaža proizvoda neprivaćna i neisplativa. Zbog toga se vrši delimična demontaža, usitnjavanje, seckanje, drobljenje i teko pripremljen materijal vraća u osnovne resurse sistema. Međutim, ovakvim tretmanom i obradom ne može se dobiti čisti metal, jer dolazi do kontaminacije usled čvrstih spojeva različitih materijala u proizvodu i nesavršenosti procesa razdvajanja.

Usled toga metalni materijal sadrži primese koje se teško izdvajaju primenom postojećih metalurških procesa [5]. Rezultat su značajni bespovratni gubici i loš kvalitet metala dobijenih iz sekundarnih sirovina. Posebnu pažnju u postupku recikliranja zahtevaju retki metali, jer su veoma osetljivi na kontaminaciju. Poslednjih godina oni nalaze sve veću primenu u različitim vrstama proizvoda, posebno u transportu usled male specifične težine i otpornosti na koroziju. Moderne postrojenja za reciklažu i rafinaciju aluminijuma u stanju su da recikliraju efikasno aluminijum samo sa manjim sadržajem štetnih primesa. Ako metal sadrži viši nivo štetnih primesa, dodaje se čist primarni metal i sadržaj primesa dovodi na zadovoljavajući nivo. Ovaj način poskupljuje proces i sa ekonomskog aspekta nije održiv. Kao primer može poslužiti aluminijum kontaminiran plastikom. Topljenjem Al-folije od pakovanja margarina izdvaja se ugljenik koji reaguje sa rastopljenim aluminijumom i formira aluminijum-karbid. Da bi se u budućnosti uspešno primenili odgovarajući procesi reciklaže, treba poznavati:

- međusobnu vezu prirodnih izvora i metalurških procesa,
- procese usitnjavanja i razdvajanja,
- termodinamička ograničenja na povećanje kvaliteta metala i
- prilagođavanje dizajna proizvoda radi uspešnije i jednostavnije reciklaže.

Može se zaključiti da je za dobijanje visokokvalitetnih metalnih materijala sa minimalnim gubicima metala i minimalnim uticajem na životnu sredinu potrebna saradnja stručnjaka iz različitih oblasti (metalurgije, dizajna, reciklaže, ekonomije).

Korišćenjem termodinamičkog modela može se sagledati kombinacija materijala u pogledu njihove kompatibilnosti za metaluršku reciklažu. Ovakav pristup olakšava odluku o dizajnu proizvoda, izboru tehnologije za reciklažu, smanjuje kontaminaciju i povećava resurse sistema. Pored toga, recikliranje postaje profitabilnije, smanjuje se utrošak energije i povećava zaštita čovekove okoline.

## TERMODINAMIČKA OGRANIČENJA U PROCESU RECIKLIRANJA

### Plemenitost metala i reciklaža

Mogućnosti odstranjenja kontaminata iz toka reciklaže mogu se proceniti na osnovu poznatih termodinamičkih funkcija. Poznavanjem termodinamičkih veličina može se predvideti mogućnost i stepen odstranjenja kontaminata iz osnovnog metala u procesu reciklaže. Metalurški procesi bave se čistim elementima ili rastvorima elemenata. Za optimalan proces u metalurškim reaktorima moraju se uzeti u obzir njihove termodinamičke mogućnosti. Rude sadrže okside, sulfide, sulfate, halogenide i druga metalna jedinjenja. Iz njih se, odgovarajućim metalurškim tehnologijama, dobijaju metali sa prihvatljivim sadržajem nečistoća. Nakon toga oni se legiraju i dobijaju legure odgovarajućeg hemijskog sastava, fizičkih i mehaničkih osobina. Proces reciklaže metala imaju sličan tok.

Načistoće prisutne u metalu nakon reciklaže u sistem mogu biti unete na dva načina: legiranjem metala pre njegove upotrebe ili kontaminacijom metala u samom procesu reciklaže. U procesu rafinacije, njihov sadržaj se mora smanjiti do nivoa koji obezbeđuje ponovno vraćanje metala ili legure u upotrebni ciklus.

Oksidacija metala odvija se prema reakciji:



Kada su komponente u reakciji (1) čiste, metal i oksid mogu se smatrati idealnim, pa su njihovi koeficijenti aktivnosti jednaki jedinici. U tom slučaju, konstanta ravnoteže reakcije (1) je:

$$k = \frac{a^2_{\text{MeO}}}{a^2_{\text{Me}} \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

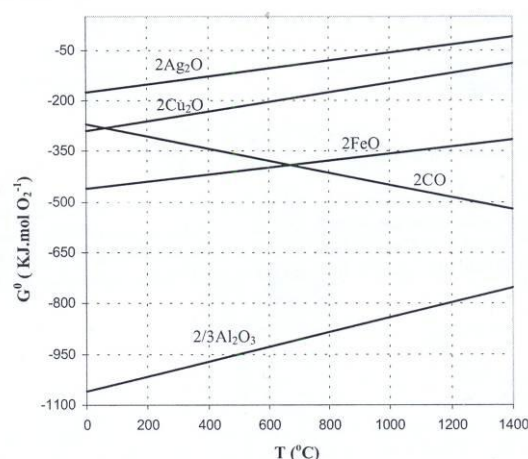
gde je  $p_{\text{O}_2}$  parcijalni pritisak kiseonika na datom pritisku i temperaturi [6].

Za određivanje pravca odvijanja reakcije koristi se slobodna Gibsova energija reakcije,  $\Delta G_R$ . Kada je  $\Delta G_R < 0$ , reakcija se odvija u desnu stranu u pravcu oksidacije metala. Ukoliko je  $\Delta G_R > 0$  oksid je nestabilan i reakcija se odvija u levu stranu. U slučaju ravnoteže je  $\Delta G_R = 0$ , i standardna slobodna Gibsova energija može se izračunati iz jednačine:

$$\Delta G_R = \Delta G^\circ + RT \ln k \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad (4)$$

Na slici 2 prikazane su  $\Delta G^\circ$  obrazovanja različitih oksida u funkciji od temperature. Dijagram je veoma koristan jer se na njemu mogu direktno očitati temperaturni intervali u kojima je moguća redukcija oksida do metala.



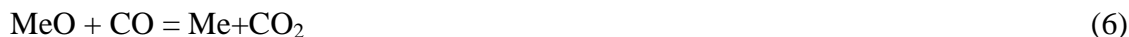
Slika 2. Gibsova energija obrazovanja nekih oksida [6]

Ugljenik je univerzalni reducent i koristi se u procesima dobijanja metala. Redukcija oksida metala ugljenikom odvija se tako što ugljenik reaguje sa kiseonikom iz oksida obrazujući CO ili CO<sub>2</sub>, pri čemu se dobija redukovani metal.

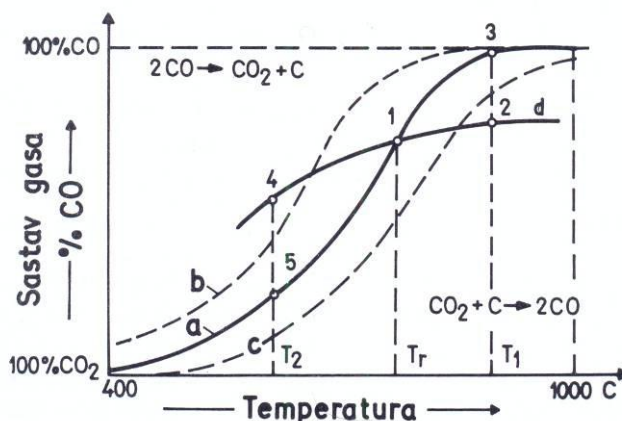
Istovremeno se odvija reakcija:



pa je reakcija redukcije



Na slici 3 mogu se videti uslovi redukcije različitih oksida.



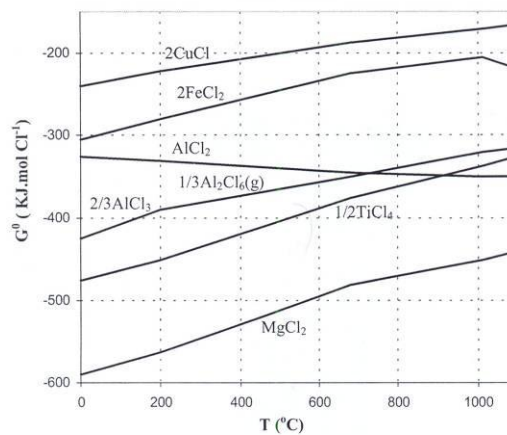
Slika 3. Promena ravnotežnog sastava gasa sa temperaturom za reakcije (5) i (6) [7]

Na temperaturama  $T > T_r$  odvija se redukcija FeO (temperatura  $\sim 750^\circ\text{C}$ ). Za manje stabilne okside, kao što su NiO i  $\text{Cu}_2\text{O}$ , temperatura redukcije je mnogo niža i iznosi  $\sim 100^\circ\text{C}$ , dok je za stabilne okside, kao što su MnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  viša i npr. za MnO iznosi  $1420^\circ\text{C}$ .

Redukcija oksida lakih metala (aluminijuma, magnezijuma, titana) odvija se na veoma visokim temperaturama, znatno višim od temperature topljenja. Ovi metali lako reaguju sa ugljenikom gradeći karbide koji pogoršavaju osobine legura. Stoga se ovi metali mogu dobiti redukcijom halogenida. Na slici 4 data je  $\Delta G^\circ$  obrazovanja halogenida nekih metala.

Kao primer reciklaže mogu poslužiti gvozdeni komadi koji sadrže bakar i aluminijum. Na tipičnim temperaturama topljenja čelika  $1230^\circ\text{C}$ , istovremeno se mogu odvijati sledeće reakcije



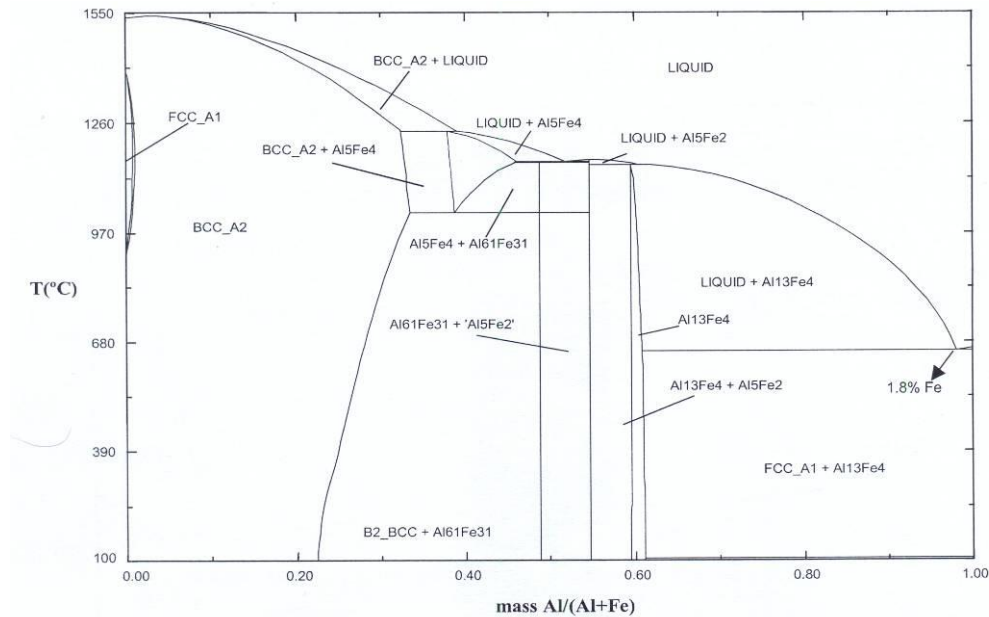


Slika 4. Gibsova energija obrazovanja nekih hlorida [6]

Vrednosti  $\Delta G^\circ$  redukcije ovih metala mogu se dobiti iz priloženih dijagrama, pa za redukciju CuO je  $\Delta G^\circ = -283,9 \text{ kJ/mol O}_2$ , za redukciju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je  $\Delta G^\circ = +713 \text{ kJ/mol O}_2$ , a za redukciju FeO,  $\Delta G^\circ = -67,7 \text{ kJ/mol O}_2$ . Iz vrednosti  $\Delta G^\circ$  može se zaključiti da se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neće redukovati i egzistirće u šljaci, dok će se bakar redukovati i biće rastopljen u železu. Na sličan način iz dijagrama datog na slici 6 može se zaključiti da pri topljenju aluminijuma, u koji se uvodi gasoviti hlor, magnezijum i titan će biti izgubljeni u vidu hlorida, a bakar i železo će biti rastopljeni u tečnom aluminijumu.

### Hemijski sastav i mehaničke osobine legura

Kao što je već poznato, fazni dijagrami su jedna od osnovnih postavki nauke o materijalima [8]. Osobine legura zavise od sadržaja legirajućih elemenata i mikrostrukture formirane tokom hlađenja i očvršćavanja. Dobijene legure, naročito one sa specifičnom strukturom, zahtevaju dalji toplotni tretman radi dobijanja optimalnih mehaničkih osobina. Na dijagramu na slici 5 prikazane su fazne transformacije kroz koje prolazi Fe-Al legura u zavisnosti od sastava i temperature, na određenom pritisku [9].



Slika 5. Dijagram stanja Al-Fe [9]

Sa porastom sadržaja aluminijuma, temperatura očvršćavanja legure se smanjuje. Desni deo ovog dijagrama pokazuje zaprljanost aluminijuma železom, a levi deo zaprljanost železa aluminijumom. Ovo su bitni podaci za reciklažu ovih metala. Iz dijagrama se vidi da se tečno železo potpuno rastvara u aluminijumu, a kada se rastop ohladi, rastvorljivost se smanjuje drastično. Kao rezultat toga formiraju se intermetalna jedinjenja. Intermetalna jedinjenja imaju drugačiju kristalnu strukturu od Al-matrice i zbog toga nastaju unutrašnji naponi u metalu, koji dovode do smanjenja mehaničkih osobina i hemijske stabilnosti. Prisustvo železa u rastopu iznad određene granice smanjuje mehaničke osobine metala čak i za 50%, čime se smanjuje primena legure, a samim tim i ekonomski efekat reciklaže.

### Rastvorljivost elemenata u metalima i legurama i mogućnost uklanjanja primesa

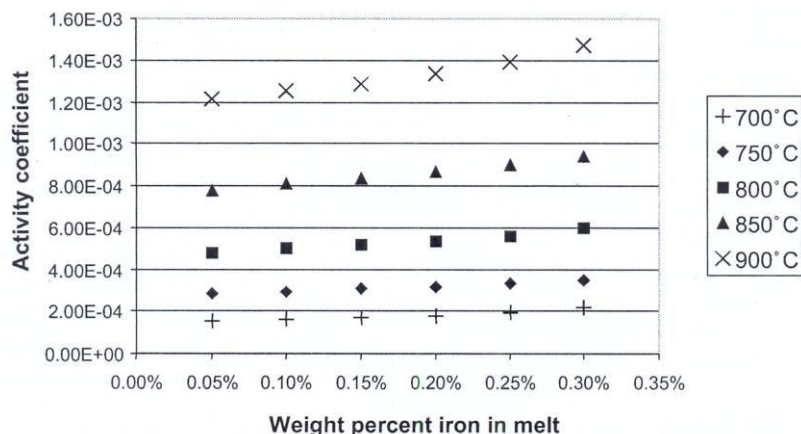
Rafinacijom rastopljenog metala uklanjaju se štetne primese. Međutim, pojedine primese je jako teško ukloniti zbog jake interakcije između dva elementa kada su u tečnom stanju. Kada se element ili jedinjenje ne ponaša idealno u rastvoru, odnosno kada su interakcije između različitih elemenata ili jedinjenja u rastvoru putem inter-atomskih privlačnih i odbojnih sila, efektivna koncentracija elementa ili jedinjenja za hemijsku reakciju se razlikuje od njene stvarne koncentracije. Usled interakcije, element je manje aktivan ili više aktivan da reaguje nego u idealnoj situaciji. Aktivnost  $a_i$ , izražava ovo odstupanje od idealnog i prikazano je jednačinom:

$$a_i = N_i \gamma_i \quad (10)$$

gde je  $N_i$  molski udeo komponente  $i$ , a  $\gamma_i$  njen koeficijent aktivnosti [6].

Na slici 6 je prikazana zavisnost koeficijenta aktivnosti železa u aluminijumu u zavisnosti od sadržaja železa, za temperature 700-900°C.





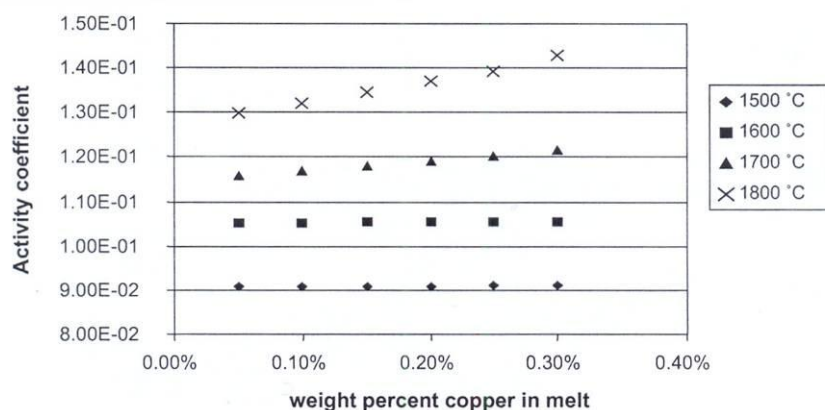
Slika 6. Zavisnost koeficijenta aktivnosti železa u aluminijumu od sadržaja železa [3]

Za idealne slučajeve je  $\gamma_i=1$ , pa je u tom slučaju  $a_i = N_i$ . Izračunavanje koeficijenta aktivnosti je veoma značajno za operacije rafinacije, jer pruža informacije u kojoj meri je moguće određeni element ili jedinjenje ukloniti iz rastopa. Kada su primese prisutne u malim količinama, njihove interakcije sa rastvaračem su velike. Na slici 6 je uočljivo da koeficijent aktivnosti železa opada sa smanjenjem sadržaja železa u aluminijumu. Mali koeficijent aktivnosti znači da postoji jaka interakcija između rastvorene primese i rastvarača. Vrednost koeficijenta aktivnosti železa u aluminijumu je reda veličine  $10^{-4}$  za temperature 700-800°C, koje su tipične temperature rafinacije aluminijumskih legura. Dakle, uklanjanje male količine rastvorenog železa u tečnom aluminijumu je veoma teško i skupo u savremenoj rafinaciji aluminijuma. Postoje uspešne metode za razdvajanje ova dva metala, ali one nisu ekonomski primenljive za većinu legura komercijalnog kvaliteta.

Železo veoma često kontaminira aluminijum [10]. Njegov maksimalan sadržaj u aluminijumskim legurama u industriji je generalno 1,8 mas.%, dok je u nekim slučajevima ispod 0,15 mas.%. Kada sadržaj železa prelazi 1,8%, počinje formiranje taloga  $Al_{13}Fe_4$ , koji naglo pogoršava svojstva aluminijuma. Ako je zaprljanost iznad ove vrednosti, recikliranom aluminijumu se dodaje čist aluminijum da bi se zadovoljili postavljeni tehnički zahtevi. Ovo dovodi do iscrpljivanja resursa i dodatnih troškova proizvodnje aluminijumskih legura.

Sličan problem se javlja pri kontaminaciji železa bakrom. Na slici 7. prikazana je zavisnost koeficijenta aktivnosti bakra u železu u zavisnosti od sadržaja bakra za temperature 1500-1800 °C.





Slika 7. Zavisnost koeficijenta aktivnosti bakra u železu od sadržaja bakra [3]

Kao što se vidi na slici 7, aktivnost bakra u tečnom železu je veoma niska. Dakle, bakar kao štetna primesa ne može biti uklonjen u postojećim industrijama proizvodnje gvožđa i čelika, već mi se sadržaj može smanjiti mešanjem sa železom bez bakra ili se koristi kao čelik u manje zahtevnim konstrukcijama.

Ozbiljnost problema odstranjenja štetnih primesa možemo ilustrovati na primeru rafinacije aluminijuma. Pretpostavka je da tečni aluminijum sadrži 0,7% železa, i da je potrebno njegov sadržaj smanjiti na 0,5%. Kao što je prethodno objašnjeno, postojećim postupcima rafinacije nije moguće sadržaj železa samnjiti do ove granice. Dakle, dodatno snižavanje koncentracije železa moguće je postići dodavanjem aluminijuma visoke čistoće (razblaživanjem). Primarni aluminijum sadrži obično oko 0,25% železa. Prosta računica pokazuje da je potrebno dodati 400kg primarnog aluminijuma na 1000kg Al-otpada, odnosno 40% od početne težine otpada, što je veoma skupo.

Sličan zaključak se može izvesti i za plemenite metale, kada se rekliraju plemeniti metali prisutni u elektronicima ili u istrošenim katalizatorima. Oni su često pomešani sa komadima bakra. Lako se rastvaraju u rastopljenom bakru. Ovaj bakar se redovno elektrolitički prerađuje i pri tome se izdvajaju plemeniti metali, kao i čist bakar.

## ZAKLJUČAK

Industrijski proizvodi se sastoje od različitih materijala, u kombinaciji koje često ne postoje u prirodnoj rudi. Metalurški procesi primenjeni za preradu prirodnih sirovina-ruda, stoga nisu uvek u stanju da ih adekvatno prerade, zbog termodinamičkih ograničenja, u različitim fazama obrade, kao što su procesi redukcije i rafinacije. Kao posledica toga, u toku reciklaže kontaminanti se mogu akumulirati nepovratno, kao i što se resursi visoke čistoće moraju dodavati zaprljanim rastopima.

Usklađivanje svih faza životnog ciklusa proizvoda od dizajna do reciklaže može da dovede do veće efikasnosti recikliranja, veće ekonomske profitabilnosti i povećanja resursa.

To je dakle fundamentalni problem za dizajnere proizvoda, da korišćeni materijali budu kompatibilni za reciklažu, tj. da se smanje gubici i kontaminacije tokom reciklaže. Na ovaj način, korišćenje resursa može da postane održivo.

***Zahvalnica:*** Rad je realizovan u okviru projekata TR34023 i TR34002 čiju realizaciju finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] I.Ilić, Z.Gulišija, M.Sokić, Reciklaža metaličnih sekundarnih sirovina, ITNMS, Beograd, 2010, 260. (*in Serbian*)
- [2] Directive 2000/53/EC. Commission of the European Communities, directive 200/53/EC of the European Parliament and the council on end of life vehicles. Official Journal of the European Union, Brussel, October 21, 2000.
- [3] M.B.G.Castro, J.A.M.Remmerswaal, M.A.Reuter, U.J.M.Boin, A thermodynamic approach to the compatibility of materials combinations for recycling, Resources, Conservation and Recycling 43 (2004) 1-19.
- [4] A. Van Schaik, M.A. Reuter, U.Boin, W.L. Dalmijn, Dynamic modelling and optimisation of the resource cycle of passenger vehicles, Minerals engineering 15, 11 (2002) 1001-1016.
- [5] M.A.Reuter, U.J.M.Boin, A. Van Schaik, E. Verhoef, Pyrometallurgy-the key sustainable use of materials; Keynote Lecture. In: Proceedings of the XIIth International Mineral Processing Congress, IMPC 2003, Cape Town, South Africa, 2003.
- [6] T. Rosenqvist, Principles of extractive metallurgy. 2nd ed. McGraw-Hill; 1983.
- [7] Ž. Živković, V. Savović, Teorija pirometalurških procesa, TF Bor, 1994. (*in Serbian*)
- [8] W.F. Smith, Principles of materials science engineering, 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill; 1990.
- [9] FactSage Software<sup>TM</sup>, <http://www.factsage.com>, Factsage software homepage, 2011.
- [10] N.A. Belov, A.A. Aksenov, D.G. Eskin, Iron in aluminium alloys: impurity and alloying element. London and New York: Taylor and Francis Publishers, 2002.

## A THERMODYNAMIC ASPECTS OF METALLIC SECONDARY RAW MATERIALS RECYCLING POSSIBILITY

Miroslav Sokić<sup>1</sup>, Ilija Ilić<sup>2</sup>, Zvonko Gulišija<sup>1</sup>, Nada Štrbac<sup>3</sup>  
*m.sokic@itnms.ac.rs*

<sup>1</sup>*Institute for Technology of Nuclear and other Raw Materials, 11000 Belgrade, Serbia*

<sup>2</sup>*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, 11000 Belgrade, Serbia*

<sup>3</sup>*University of Belgrade, Technical Faculty, 19210 Bor, Serbia*

### **Abstract**

*Industrial products are made from different materials, therefore existing metallurgical plants are not always able to adequately process them. Knowing the thermodynamic parameters, possibility and degree of removal of contaminants from the base metal in the recycling process can be predicted. Such approach facilitates a decisions about products design, selection of recycling technology, reduces contamination and increases the system resources. In addition, recycling process becomes more profitable, reducing energy costs and increasing environmental protection. In this way, the use of resources becomes more sustainable.*

**Key words:** *metallic secondary raw materials, contamination, recycling, refining, thermodynamics*

