Doi broj: 10.5937/rudarstvo26268K

FIZIČKO-HEMIJSKA I MINERALOŠKA KARAKTERIZACIJA OTPADNOG GRAFITA IZ ŽELEZARE „HBIS“ SMEDEREVO U CILJU NJEGOVE RECIKLAŽE

Aleksej Kornev[1], Jovica Stojanović[1], Branislav Ivošević[1], Zoran Jovanović[2], Ilya A. Yakushev[3], Yulia V. Ioni[3], Dragan Radulović[1]

[1] – Institut za tehnologiju nulearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd

[2] – Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd

[3] – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Leninskii prospekt 31, Moscow

Apstrakt

Uključivanje u upotrebu maksimalno širokog kruga poluproizvoda i otpada industrijske proizvodnje predstavlja osnovni zadatak cirkularne ekonomije. Formiranje kristalnog grafita u procesu dobijanja sirovog gvožđa iz rudnih materijala poznato je više od sto godina, ali se isti i dalje uglavnom odlaže kao opasan otpad proizvodnje. Privlače pažnju visoko strukturno savršenstvo ove vrste grafitne sirovine i njena maksimalna sličnost sa prirodnim grafitom, što sugeriše mogućnost zamene u značajnom broju primena deficitarnog prirodnog grafita koncentratima grafita dobijenim prečišćavanjem otpadnog grafita iz proizvodnje čelika. Tako da istraživanje karakteristika ulazne sirovine pretstavlja važan korak za rešavanje problema utilizacije ove vrste metalurškog otpada. U ovom radu prikazani su rezultati fizičko-hemijske karakterizacije uzorka otpadnog grafita iz pogona usisavanja otpadnih gasova, obezbeđenog ljubaznošću Železare „HBIS” Smederevo. Određeni su hemijski, fazni i granulometrijski sastav materijala, što daje važne informacije za razvoj metoda njegovog obogaćivanja do komercijalnog kvaliteta koncentrata grafita.

***Ključne reči**: proizvodnja čelika, otpadni grafit, fizičko-hemijska karaktekterizacija, prečiščavanje*

Abstract

The incorporation into use of the widest possible range of semi-finished products and industrial wastes represents a fundamental task of the circular economy. The formation of

crystalline graphite during the process of obtaining pig iron from ore materials has been known for more than a hundred years, yet it is still largely disposed of as hazardous industrial waste. The high degree of structural perfection of this type of graphite and its strong similarity to natural graphite are noteworthy, suggesting the possibility of replacing scarce natural graphite in a significant number of applications with graphite concentrates obtained by purifying waste graphite from steel production. Therefore, investigating the characteristics of the input raw material represents an important step toward solving the problem of utilizing this type of metallurgical waste. This paper presents the results of the physicochemical characterization of a waste graphite sample from an exhaust gas suction system, kindly provided by the HBIS steel plant in Smederevo. The chemical, phase, and granulometric composition of the material were determined, providing important information for the development of methods for its beneficiation to achieve commercially viable graphite concentrate quality.
***Keywords**: steel* production, waste graphite, physicochemical characterization, purification

UVOD

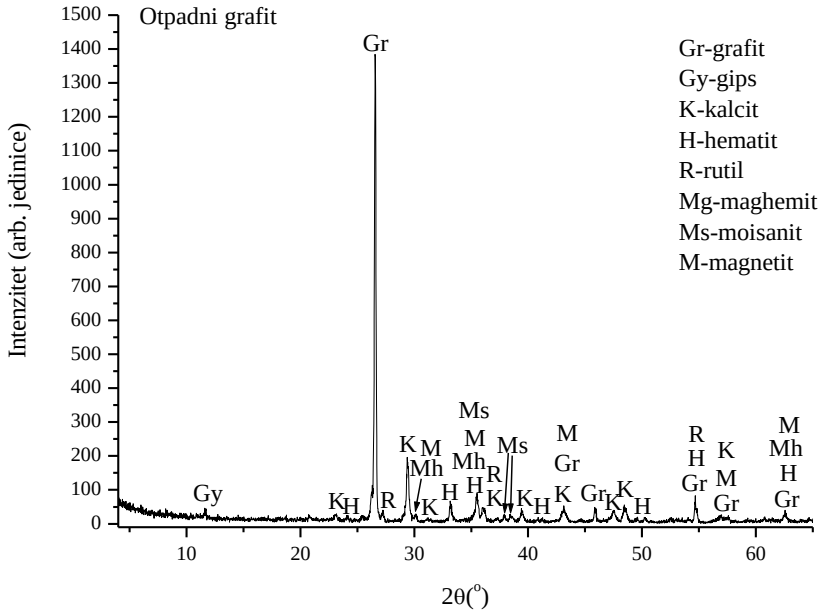
Kritične mineralne sirovine („Critical raw materials") predstavljaju pravni pojam koji se odnosi na određene minerale ili proizvode njihove primarne prerade, koji se smatraju deficitarnim ili čiji su lanci snabdevanja potencijalno izloženi rizicima usled nestabilnosti u regionima primarne eksploatacije ili usled monopolizacije proizvodnje, a čiji je neometan pristup istovremeno od ključnog značaja za funkcionisanje nacionalne ekonomije. Razvijeni ekonomski akteri Zapadnog sveta, kao što su Evropska unija i Sjedinjene Američke Države, redovno objavljuju i kontinuirano proširuju liste takvih kritičnih mineralnih sirovina. U zborniku radova ove konferencije ranije je već objavljen pregledni rad grupe istraživača iz Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina [1], u kojem je detaljno razmatran aktuelni sastav lista kritičnih mineralnih sirovina, kao i perspektive uključivanja Republike Srbije u procese eksploatacije i prerade ovih sirovina, u cilju njihove realizacije na inostranim visokoprofitabilnim tržištima. Ovaj rad je posvećen karakterizaciji jedne vrste sekundarne sirovine za dobijanje kristalnog grafita – potencijalne ekvivalentne zamene prirodnog grafita, koji spada u kritične mineralne sirovine kako u Evropskoj uniji, tako i u Sjedinjenim Američkim Državama. Kao takva sirovina razmatra se sekundarni grafit iz procesa proizvodnje sirovog gvožđa i čelika.

PRIRODNI GRAFIT KAO KRITIČNA MINERALNA SIROVINA

Iako je ugljenik jedan od najrasprostranjenijih hemijskih elemenata u Zemljinoj kori, neke od njegovih strukturno i hemijski najuređenijih formi, kao što su dijamant ili visokokvalitetni prirodni grafit, relativno su retke, naročito u industrijskim količinama, dok njihovo veštačko dobijanje predstavlja složen industrijski proces sa visokim energetskim zahtevima, kao i značajnim ekološkim i ugljeničnim otiskom. To je povezano kako sa osobinama samog grafita kao materijala, tako i sa specifičnostima njegove tehnologije. Prirodni grafit se dobija iz ruda klasičnim postupcima mlevenja, klasifikacije i flotacije [2]. Međutim, za razliku od koncentrata metalnih mineralnih sirovina namenjenih za dalju piro- ili hidrometaluršku preradu, zahtevi u pogledu hemijske čistoće grafita znatno su viši, a dodatno se postavljaju i strogi zahtevi u smislu veličine čestica i stepena strukturne uređenosti. Na primer, grafit sa veličinom čestica većom od 0,15 mm spada u najkvalitetnije proizvode, a njegova cena je gotovo dvostruko viša u odnosu na sitnije frakcije [3]. Da bi se izbeglo prekomerno usitnjavanje grafita i unošenje velikog broja defekata u njegovu strukturu, primenjuju se postupci sa višestepenom klasifikacijom, dodatnim mlevenjem i višestrukim ciklusima flotacije, što dovodi do značajnog povećanja troškova proizvodnje čak i za, naizgled, lako flotabilan usled nekvašljivosti mineral kakav je grafit. Veštačko dobijanje visokočistog i strukturno uređenog grafita takođe je moguće (na primer, putem visokotemperaturne grafitizacije manje uređenih oblika ugljenika), ali zbog potrebe za rekonstrukcijom jakih kovalentnih veza ugljenik–ugljenik zahteva velike utroške energije i u celini predstavlja ekološki nepovoljan proces, koji razvijene zemlje pokušavaju da izbegnu na svojoj teritoriji [4].Prirodni grafit predstavlja važnu sirovinu za proizvodnju različitih ugljeničnih materijala, pri čemu njegove hemijske, granulometrijske i strukturne karakteristike (stepen grafitizacije i stepen strukturne uređenosti) neposredno određuju kvalitet krajnjih proizvoda. Od prirodnog grafita proizvode se vatrostalni materijali [5], maziva, elektroprovodni materijali i premazi [4], materijali za nukleaknu energetiku [6] kao i grafen i grafen-oksid [7]. Posebno je u fokusu sve veća primena grafita u proizvodnji anoda litijum-jonskih baterija, na primer za električna vozila [8].S obzirom na značaj grafita za savremenu industriju, logična alternativa jeste dobijanje kristalnog grafita iz sekundarnih sirovina, ukoliko je to moguće. Takve sirovine zaista postoje, jer do formiranja grafita u vidu kristalnih čestica dolazi u pojedinim procesima proizvodnje sirovog gvožđa i čelika.

KARAKTERIZACIJA OTPADNOG GRAFITA IZ ŽELEZARE „HBIS“ SMEDEREVO

U naše raspolaganje su iz preduzeća Železara „HBIS” Smederevo dostavljena dva uzorka metalurške prašine koja sadrži grafit. Ovi materijali predstavljaju prahove sive boje različitih nijansi, koji sadrže vidljive kristalne ljuspice grafita. Uzorci su izraženo magnetični, što ukazuje na prisustvo značajne količine gvožđa u njihovom sastavu.



Slika 1. Difraktogram praha uzorka otpadnog grafita (uzorak 2)

Ispitivanje metodom praškaste difrakcije pokazalo je prisustvo faze grafita od našeg interesa, kao i mineralnih primesa karakterističnih za procese crne metalurgije — hematita (α-Fe_2O_3), maghemita (γ-Fe_2O_3), magnetita ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$), rutila (TiO_2), kao i kristalnih faza koje sadrže jedinjenja zemnoalkalnih metala iz dodataka topitelja, pre svega kalcita i gipsa (Slika 1). Verovatno je prisustvo i amorfnih alumosilikata, kao i hidroksida kalcijuma i magnezijuma, koji se ne mogu detektovati metodom praškaste difrakcije. Veći deo materijala je sitnozrnat (96,4

% čestica ima veličinu manju od 1,68 mm, odnosno ispod 12 mesh). U uzorcima su uočene tanke pločaste kristalne forme grafita maksimalne veličine do 6 mm, pri čemu je grafit pretežno koncentrisan u krupnijoj frakciji prašine (+0.10 mm) i uglavnom se javlja u slobodnom stanju ili sa malim sadržajem inkluzija koje sadrže gvožđe, što je tipično za ovakvu vrstu grafita. Prisustvo značajnog udela krupnokristalnog grafita u uzorcima ukazuje na mogućnost izdvajanja barem dela grafita u vidu krupne frakcije, čime se postiže maksimalni kvalitet i tržišna vrednost.U Laboratoriji za analitičku hemiju Instituta izvršeno je određivanje hemijskog sastava navedenih materijala. Gubitak pri žarenju i sadržaj sumpora određivani su gravimetrijski, sadržaj gvožđa titrimetrijski, a fosfora spektrofotometrijski. Ostali metali određivani su metodama atomsko-apsorpcione spektroskopije (mangan, magnezijum, aluminijum, silicijum) i atomsko-emisione spektroskopije (kalcijum, kalijum i natrijum). Rezultati određivanja prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Hemijska analiza uzoraka otpadnog grafita

Parametar, %	**Uzorak 1**	**Uzorak 2**
Gubitak žarenjem	8.51	31.18
Fe	31.02	26.42
Ca	22.69	12.90
Mn	0.19	0.14
Mg	3.86	2.41
Na	0.026	0.040
K	0.015	0.22
S	0.84	1.13
P	0.051	0.029
Si	1.50	1.01
Al	0.20	0.13
Sagorljivi ugljenik	10.3	12.3

Najveće poteškoće javljaju se pri tačnom određivanju sadržaja ciljne komponente (grafita), budući da grafit nije jedini nosilac ugljenika u ispitivanim materijalima (prisutni su karbonati, kao i moguće manje količine cementita). Za određivanje sadržaja grafita primenjena je metoda sagorevanja na CHNS analizatoru EuroVector EA3000 nakon uklanjanja karbonata. Primenjena metoda daje sadržaj

tzv. sagorljivog ugljenika, koji je u najvećoj meri predstavljen grafitom i ugljenikom iz cementita, ukoliko je isti prisutan.
Iz prikazanih podataka se vidi da se sastav materijala značajno menja od uzorka do uzorka, dok je sadržaj grafita približno konstantan i kreće se oko 10–12 %. Važno je nisko učešće aluminijuma i silicijuma — teško uklonjivih primesa koje čine glavni deo jalovine u prirodnim rudama grafita.
Uprkos relativno niskom sadržaju grafita (oko 10 %, što, inače, približno odgovara sadržaju grafita u prirodnim rudama), ovaj materijal predstavlja perspektivnu sirovinu za izdvajanje sekundarnog grafita. U tu svrhu mogu se primeniti procesi pene flotacije, eventualno uz dodatne stadijume magnetne separacije radi uklanjanja minerala gvozđa.

ZAKLJUČAK

Ispitani u ovom istraživanju uzorci otpadnog grafita iz proizvodnje čelika iz Železare „HBIS" Smederevo predstavljaju visokokvalitetnu sirovinu za dobijanje ljuspastog grafita. Uprkos relativno niskom sadržaju grafita u materijalu, njegovo pretežno slobodno stanje i velika veličina čestica omogućavaju da se očekuje dobijanje grafitnih koncentrata za koje se može očekivati da budu po kvalitetu bliski najboljim koncentratima prirodnog grafita. Rezultati istraživanja o dobijanju grafita visoke čistoće iz ove sirovine biće objavljeni naknadno.

Zahvalnica: Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije na finansijskoj podršci istraživanjima (ugovor 451-03-33/2026-03/200023).

REFERENCE

1. Radulović, D., Jovanović, V., Todorović, D., Ivošević, B., Stojanović, J., Milićević, S., Đorđević, D. Kritični elementi EU i SAD šansa za razvoj geologije, rudarstva i nauke, na bazi primarnih i sekundarnih sirovina sa prostora Srbije i Balkana. 16. Simpozijum sa međunarodnim učešćem -"Rudarstvo 2025", 2025, 6-17. DOI: 10.30554/rudar5.
2. Bragina V. I., Bragin I. I. Tekhnologiya uglya i nemetallicheskikh poleznykh iskopaemykh (*Tehnologija uglja i nemetalnih mineralnih sirovina*). Krasnoyarsk: Krasnoyarskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1973. 362 p. (na ruskom jeziku).
3. USGS Minerals Yearbook. Volume I, Metals and Minerals. Reston, 2021: United States Geological Survey; 2023. https:// doi. org/ 10. 3133/ mybvl.
4. Fialkov A. S. Uglerod, mezhsloevye soedineniya i kompozity na ego osnove (*Ugljenik, međuslojna jedinenja i kompoziti na njegovoj osnovi*). Moscow: Aspekt Press, 1997. 718 p.

5. Kundu, R. and Sarkar, R., 2021. MgO-C refractories: a detailed review of these irreplaceable refractories in steelmaking. *Interceram-International Ceramic Review*, 70(3), pp.46-55.
6. Shen, K., Chen, X., Shen, W., Huang, Z.H., Liu, B. and Kang, F., 2021. Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications. *Carbon*, 173, pp.769-781.
7. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol. 80, No. 6. P. 1339.
8. Rahman, M.M., Nisar, U., Abouimrane, A. et al. Valuation of Anode Materials for High-Performance Lithium Batteries: From Graphite to Lithium Metal and Beyond. *Electrochem. Energy Rev*. 8, 14 (2025). https://doi.org/10.1007/s41918-025-00249-w.

Aleksej Kornev a.kornev@itnms.ac.rs
ORCID:
Jovica Stojanović j.stojanovic@itnms.ac.rs
ORCID:
Branislav Ivošević b.ivosevic@itnms.ac.rs
ORCID:
Zoran Jovanović z.jovanovic@itnms.ac.rs
ORCID:
Dragan Radulović d.radulovic@itnms.ac.rs
ORCID: