

Radioaktivnost čeličanske elektropećne troske kao čimbenika njene uporabe u graditeljstvu

Sekulić, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:020488>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matea Sekulić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matea Sekulić

RADIOAKTIVNOST ČELIČANSKE ELEKTROPEĆNE TROSKE KAO
ČIMBENIK NJENE UPORABE U GRADITELJSTVU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Doc. dr. sc. Tahir Sofilić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić – predsjednik
Doc. dr. sc. Tahir Sofilić – član
Izv. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić – članica
Prof. dr. sc. Ankica Rađenović – zamjenska članica

Sisak, srpanj 2017.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Tahiru Sofiliću na svim stručnim savjetima, uputama i pomoći tijekom izrade završnog rada. Također hvala mojim roditeljima, bratu i prijateljima na podršci i razumijevanju tijekom studiranja.

SAŽETAK

U metalurškim procesima proizvodnje željeznih i neželjeznih metala te njihovih legura, nastaju onečišćujuće tvari anorganskog i organskog podrijetla te brojni proizvodni otpadi i nusproizvodi. Jedan od najvažnijih proizvodnih ostataka je čeličanska troska, koja nastaje u procesima proizvodnje čelika u kisikovim konvertorima, elektrolučnim pećima i procesima sekundarne metalurgije te se treba smatrati nusproizvodom, a ne proizvodnim otpadom.

U ovom radu ukratko su opisani procesi proizvodnje čelika u kojima troska nastaje, mehanička i fizikalno-kemijska svojstva elektropećne troske te mogućnosti njene uporabe u drugim procesima i djelatnostima. Najveća pozornost posvećena je svojstvu radioaktivnosti, odnosno aktivnosti ^{40}K , ^{232}Th i ^{226}Ra , koji su najčešći radioaktivni izotopi u troski. Korištena su prijašnja znanstvena istraživanja, na temelju kojih se može doći do zaključaka kako je uporaba elektropećne troske u drugim procesima i djelatnostima ne samo sigurna, već i poželjna.

Ključne riječi: čeličanska troska, radioaktivnost, radionuklidi, uporaba troske, graditeljstvo

Steel slag radioactivity as a factor for its use in construction industry

ABSTRACT

During the metallurgical production of ferrous and non-ferrous metals and their alloys, pollutants of inorganic and organic origin are produced, as well as different production waste and by-products. One of the most significant production residues is steel slag, that is generated by production of steel in Basic Oxygen Furnaces (BOF), Electric Arc Furnaces (EAF) and processes of secondary metallurgy, and should be considered a by-product rather than a production waste.

This paper briefly describes steel production processes in which the slag is generated, EAF slags physical-chemical properties, and the possibility of its application in other processes and activities. The most attention was dedicated to the property of radioactivity, or rather to the activity concentrations of ^{40}K , ^{232}Th and ^{226}Ra , which are the most common radioactive isotopes found in steel slag. Previous scientific research was used, based on which a conclusion can be drawn that the use of EAF slag in other processes and activities is not only safe, but also desirable.

Keywords: steel slag, radioactivity, radionuclides, slag use, construction

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 2 |
| 2.1 Troske kao proizvodni ostatak metalurških procesa..... | 2 |
| 2.2 Čelik i procesi proizvodnje čelika..... | 3 |
| 2.3 Proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći..... | 6 |
| 2.4 Svojstva elektropećne troske..... | 12 |
| 3. RADIOAKTIVNOST ELEKTROPEĆNE TROSKE..... | 15 |
| 3.1 Značaj radioaktivnosti troske za njenu primjenu u graditeljstvu..... | 17 |
| 4. ZAKLJUČAK..... | 22 |
| 5. LITERATURA..... | 23 |

1. UVOD

Zbog sve većeg razvitka industrije u svijetu nastaju sve veće količine proizvodnih ostataka, od čega je vrlo velik dio otpad. Iz ovog razloga je upravljanje otpadom postalo jedna od najvažnijih aktivnosti u zaštiti okoliša. U razvijenijim zemljama svijeta se, zbog povećanja površina tla onečišćenog odlaganjem otpada, visokih cijena odlaganja otpada te zbog osvještavanja stanovništva o potrebi za zaštitom okoliša, sve više pažnje pridaje bezdeponijskom zbrinjavanju otpada.

Brojni proizvodni ostaci se u skladu s posebnim propisima kategoriziraju kao otpad ili nusproizvod [1], a mogu se upotrebljavati kao alternativne sirovine u brojnim djelatnostima, uključujući građevinsku industriju. Kako bi se proizvodni ostatak mogao upotrebljavati kao alternativna sirovina ili dodatak u svrhu poboljšanja sirovinskih svojstava, mora zadovoljavati određene tehničke, ekološke i ekonomske kriterije. U građevinskoj industriji, naročito u cestogradnji, uporaba nusproizvoda i proizvodnih otpada predstavlja očuvanje neobnovljivih izvora prirodnih mineralnih agregata, dok se istovremeno izbjegavanjem eksploatacije i prijevoza prirodnih sirovina od izvora do mjesta korištenja, sprječavaju moguće neželjeni utjecaji prometa na okoliš.

Primjena proizvodnih otpada i nusproizvoda u cestogradnji u svijetu je značajno porasla u zadnjih tridesetak godina, pri čemu su među najzastupljenijima proizvodni otpadi i nusproizvodi iz industrije cementa, betona, opeke, keramike i stakla te otpadi nastali u metalurškoj industriji [2]. S obzirom na to da se metali i metalni proizvodi primjenjuju u svim sferama ljudskog života, to su i potrebe za njima svakim danom sve veće. Iz ovog razloga raste i proizvodnja metala u čijim procesima posljedično nastaju i velike količine otpada. Među metalima je najzastupljeniji čelik, koji je kao univerzalni reprodukcijски materijal temelj suvremene industrijalizacije, ali i budućeg razvoja industrije. Zbog kontinuiranog porasta proizvodnje čelika u svijetu, bez obzira kojim se procesom proizvodi, potrebno je posvetiti odgovarajuću pozornost zbrinjavanju troski, jer su one najzastupljeniji proizvodni ostatak ovih procesa.

Zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava te ukupne nastale godišnje količine, elektropečna troska zauzima vrlo značajno mjesto. Elektropečna troska se zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava uglavnom razvrstava u neopasni otpad, ali se, iako ju je moguće odlagati na za to predviđena odlagališta, bez štetnih posljedica za okoliš, ona vrlo rijetko odlaže. Naime, troska sadrži korisne sastojke i odlikuju je dobra mehanička svojstva te se zbog toga, sve češće razvrstava u nusproizvod koji se može upotrijebiti u industriji, građevini, cestogradnji, poljoprivredi, vodoprivredi i šumarstvu.

U ovom radu ukratko su opisani procesi nastajanja elektropečne troske, njena svojstva te mogućnost uporabe u graditeljstvu odnosno cestogradnji, pri čemu je posebno razmatrano svojstvo njene radioaktivnosti o kojem ponekad ovisi mogućnost njene primjene u ovu svrhu.

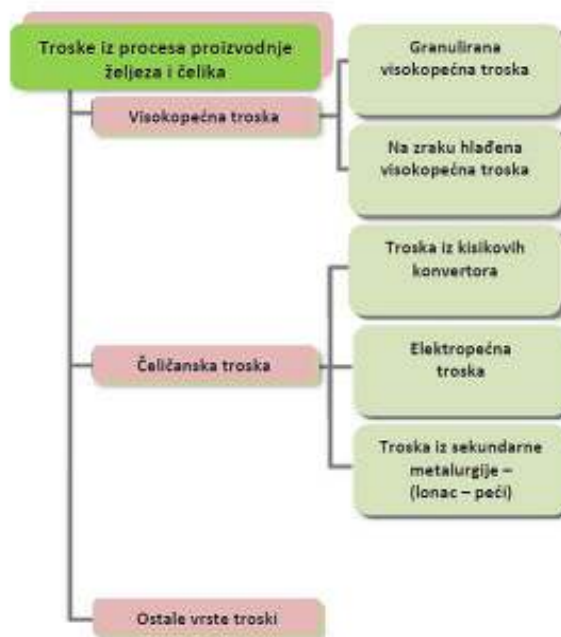
2. OPĆI DIO

Metalurška industrija svojim djelovanjem može štetno utjecati na okoliš, odnosno emisijama iz metalurških procesa može doći do onečišćenja vode, zraka i tla. Najznačajnije onečišćujuće tvari iz metalurških procesa proizvodnje čelika su SO_2 , NO_x , CO , CO_2 , HF , HCl , policiklički aromatski ugljikovodici, hlapljivi organski spojevi, dimni plinovi, prašina, poliklorirani bifenili, poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini i poliklorirani dibenzofurani. Posebno značajno mjesto tu zauzimaju proizvodni otpadi koji su u prošlosti znali biti odlagani na neuređenim odlagalištima u krugu ili u blizini tvornice. Ovaj neadekvatno odlagan otpad najčešće se sastojao od različitih muljeva iz procesa pročišćavanja otpadnih plinova, neobrađene visokopećne i čeličanske troske, iskorištenog vatrostalnog materijala, kovarine, metalnih strugotina i sličnog otpada, a njegovim su odlaganjem onečišćene velike površine tla [3]. Troska je, po nastaloj količini, daleko najznačajniji proizvodni ostatak svih metalurških procesa, pa tako i procesa proizvodnje čelika [4].

2.1 Troske kao proizvodni ostatak metalurških procesa

Troske u metalurškim procesima nastaju u fazi rafinacije taline, odnosno u fazi uklanjanja štetnih primjesa iz taline dodatkom talitelja i nemetalnih dodataka, ali i međudjelovanjem taline i unutrašnjosti peći koja je obično obložena vatrostalnim materijalom. Troska za vrijeme procesa taljenja odnosno rafinacije *pliva* na površini taline i štiti rastaljeni metal od oksidacijskog odnosno redukcijskog djelovanja atmosfere [5].

Metalurške troske se prema procesu u kojem nastaju dijele na željezne troske, slika 1, i neželjezne troske, koje nastaju pri proizvodnji neželjeznih odnosno obojenih metala (Cu, Zn, Pb, Al, Ni i dr.).



Slika 1. Razvrstavanje željeznih troski po mjestu nastanka [6]

Osim ovih metalurških troski postoje i tzv. *nemetalurške* troske koje nastaju u termoenergetskim postrojenjima te troske koje nastaju u spalionicama krutog otpada i sl.

Željezne troske nastaju pri proizvodnji čelika, proizvodnji i obradi sirovog željeza, pri procesima dorade čelika u loncu ili sekundarne metalurgije. Ovisno o procesu u kojem nastaje, troska ima različita fizikalno-kemijska svojstva te nastaje u različitim količinama. Talitelji se kod proizvodnje čelika dodaju u točno određenim količinama i u gotovo svim fazama izrade čelika te utječu na stvaranje reaktivne i fluidne troske. Takva troska sposobna je za asimiliranje i vezanje nepoželjnih primjesa. Kao talitelj se najčešće koriste vapno, vapnenac, boksit, dolomit i fluorit [5]. Svojstva troske koja nastaje ovise i o sirovini koja se koristi, jer nemaju sve sirovine isti sadržaj i udio korisnih i neželjenih primjesa.

Čelični otpad često sadrži velik udio neželjenih metala, premaza i sličnih nečistoća te je važno proces prilagoditi sirovini.

2.2 Čelik i procesi proizvodnje čelika

S obzirom na to da čisto željezo nije prikladno za tehničku uporabu, a njegova proizvodnja je teška i skupa, potreba za materijalom koji posjeduje znatno bolja mehanička svojstva i vrlo veliku primjenu zadovoljena je čelikom. Čelik je legura željeza sa sadržajem ugljika do 2,014% te može sadržavati i druge korisne metale (krom, nikal, molibden itd.) ili primjese koje su štetne (sumpor, fosfor) primjese te oligoelemente (bakar, kositar, arsen itd.) i plinove (kisik, dušik, vodik). Oligoelementi i plinovi pogoršavaju svojstva čelika. Svojstva čelika ovise o udjelima pratećih elemenata te odnosu između željeza, pratećih i legirajućih elemenata. Također svojstva čelika ovise o mikrostrukturi, obliku, stanju i dimenzijama gotovog proizvoda. Ipak, primaran utjecaj na svojstva čelika ima sadržaj ugljika, čijim se porastom smanjuje sposobnost čelika za plastičnu deformaciju i zavarljivost, dok prokaljivost raste [5]. Najvažnija svojstva čelika su njegova čvrstoća, žilavost, rastezljivost, mogućnost promjene sastava legiranjem te mogućnost oblikovanja deformiranjem i toplinskom obradom. Upravo zbog korisnih svojstava čelika i širokog polja njegove uporabe, u svijetu se, prema podacima za 2015., godišnje proizvede oko 1,62 milijardi tona čelika, a neki od najznačajnijih proizvođača te godine su u svijetu bili Kina, Japan, SAD, Rusija i Južna Koreja [7]. Iz podataka prikazanih u tablici 1 vidljivo je da je ukupna proizvodnja čelika u svijetu u razdoblju od 2005. do 2015. godine rasla, dok se u EU primjećuje neznatno opadanje proizvodnje što je bilo uvjetovano ekonomskim događanjima.

Danas se čelik uglavnom proizvodi u kisikovim konvertorima, elektrolučnim pećima ili postupcima pretaljivanja. Primarne sirovine za njegovu proizvodnju su sirovo željezo i produkti procesa direktne redukcije, a kao sekundarna sirovina javlja se čelični otpad korišten u elektropečnom postupku. Ostali materijali koji se koriste u proizvodnji čelika su ferolegure, talitelji, oksidansi, vatrostalni materijali i lijevni prah. Sirovo željezo se za proizvodnju čelika priprema odsumporavanjem i odfosforavanjem, a čelični otpad se prema potrebi i zahtjevima elektropeći, usitnjava ili prešanjem ukрупnjuje uz prethodno uklanjanje nepoželjnih primjesa (beton, zemlja, obojeni metali i sl.).

Kao talitelj se obično koriste vapno, vapnenac, boksit ili fluorit (koji se koristi sve manje iz ekoloških razloga). Talitelji se dodaju zbog dobivanja reaktivne troske koja može na sebe vezati nepoželjne primjese iz taline, čime se dobiva čist čelik odnosno talina oslobođena neželjenih primjesa koje negativno utječu na kvalitetu čelika. Ferolegure se dodaju kao sredstvo za dezoksidaciju i za naknadno legiranje te moraju biti usitnjene, osušene i unaprijed zagrijane prije ubacivanja u čelik. Uloga oksidansa je ubrzavanje oksidacije ugljika i primjesa, a mogu se dodavati talini u krutom (Fe-ruda, sinter, peleti rude) ili plinovitom stanju

(kisik, različite mješavine plinova s kisikom, para, CO₂). Lijevni prah sastavljen je od troskotvornih komponenti, metalnih oksida, talitelja i ugljika koji regulira brzinu taljenja [5].

Čelik se koristi u svim granama industrije, graditeljstvu, poljoprivredi, prometu, obrtništvu, zapravo u gotovo svim ljudskim djelatnostima i u svim aspektima života. Zbog ovako široke uporabe i velikih godišnje proizvedenih količina čelika, neophodno je stalno razvijati i unapređivati proizvodne procese, u svrhu smanjenja njihovog mogućeg štetnog utjecaja na okoliš. Na ovaj način se, uz racionalno korištenje sirovina, procesu proizvodnje čelika osigurava ekonomska isplativost i ekološka prihvatljivost.

Tablica 1. Ukupna proizvodnja čelika u Europskoj uniji i svijetu [7]

| Godina | Ukupna proizvodnja čelika, 10 ⁶ t | |
|--------|--|--------|
| | EU | Svijet |
| 2005. | 165,1 | 1138,8 |
| 2006. | 207,3 | 1250,1 |
| 2007. | 210,3 | 1348,1 |
| 2008. | 198,7 | 1343,4 |
| 2009. | 139,4 | 1238,8 |
| 2010. | 172,9 | 1433,4 |
| 2011. | 177,8 | 1538,0 |
| 2012. | 169,6 | 1560,1 |
| 2013. | 166,4 | 1650,4 |
| 2014. | 169,3 | 1669,9 |
| 2015. | 166,1 | 1620,4 |

Proizvodnja čelika u kisikovim konvertorima

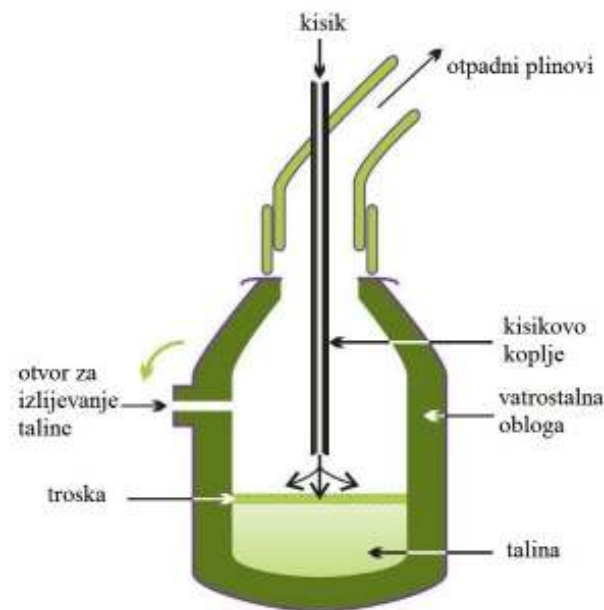
Postupak proizvodnje čelika u kisikovim konvertorima jedan je od najvažnijih postupaka proizvodnje čelika već desetljećima, zbog niže cijene i veće učinkovitosti od drugih procesa. Konvertor je peć obložena vatrostalnim materijalom, koja je odozgo otvorena, a zbog lakoće ulaganja i izlijevanja se može nagibati.

Prvi komercijalno korišteni konvertori za proizvodnju čelika bili su Linz-Donawitz (LD) konvertori uz koje se, zbog porasta proizvodnje i potrošnje čelika nakon II. svjetskog rata, počinju koristiti i LD-AC konvertori kapaciteta do 200 t.

U 50-im godinama prošlog stoljeća se 80 % čelika u svijetu proizvodilo u Siemens-Martinovim (SM) pećima, dok se preostalih 20 % čelika proizvodilo u Thomasovim

konvertorima i elektrolučnim pećima. Danas se, prema posljednjim dostupnim podacima iz 2015. godine, u svijetu u kisikovim konvertorima proizvede oko 74 % ukupne proizvedene količine čelika, a ostatak se odnosi na postupak u elektropećima i SM postupak [7].

Proizvodnjom čelika u kisikovim konvertorima smanjuje se udio ugljika u rastaljenom sirovom željezu te udio sumpora i fosfora u proizvodu. Kao sirovina se u pravilu koristi sirovo željezo s malom količinom čeličnog otpada. Sam proces, slika 2, odvija se u nekoliko faza. Prva faza je ulaganje sirovine u konvertor, pri čemu se prvo ulaže čelični otpad, a zatim rastaljeno sirovo željezo, dodaju talitelji, uvodi se kisik itd. Ukoliko se kontrolom utvrdi da je kemijski sastav nastale taline zadovoljavajući, čelična talina se izliva u lonac, gdje mu se dodaju ferolegure, a nastala troska uklanja izlivanjem u lonac za trosku [4] i odvodi na hlađenje i obradu.



Slika 2. Proizvodnja čelika u kisikovom konvertoru [8]

Proizvodnja elektročelika

Elektročelik je čelik proizveden u elektrolučnim i indukcijskim pećima, u kojima potrebna toplina potječe primarno od električne energije. U elektrolučnim (ELP) pećima proizvodi se preko 90 % elektročelika u svijetu. Na razvoj proizvodnje čelika te na odabir i primjenu pojedinog proizvodnog procesa znatno su utjecali razni čimbenici, od kojih su najvažniji dostupnost i cijena električne energije i postojanost kvalitetnog ugljena za proizvodnju koksa nužnog u ovom procesu. Do 1960-ih godina elektrolučni se postupak koristio isključivo za proizvodnju plemenitih čelika, a u 1960-ima se elektrolučne peći počinju približavati kisikovim konvertorima po produktivnosti. Zbog niže cijene od ostalih postupaka te brojnih tehnoloških prednosti, proizvodnja elektročelika u svijetu raste iz godine u godinu, pa se tako u svijetu, prema podacima iz 2015., ovim postupkom proizvelo 23,4 % od ukupne količine proizvedenog čelika, dok iste godine u EU proizvodnja u elektrolučnoj peći iznosi 39,4 % ukupne proizvodnje [7].

Proizvodnja čelika postupcima pretaljivanja

Zbog razvoja suvremene tehnologije u avionskoj industriji, medicini, energetici, nuklearnoj industriji, porasli su i zahtjevi za čelicima specijalnih svojstava koji moraju imati vrlo nizak udio sumpora, plinova i uključaka te biti vrlo homogeni.

S obzirom na to da čelici dobiveni klasičnim načinima ne ispunjavaju tražene uvjete, razvijeni su postupci pretaljivanja i taljenja, a među najpoznatijima su:

- elektropretaljivanje pod troskom,
- pretaljivanje u vakuum-lučnoj peći,
- pretaljivanje u vakuum-indukcijskoj peći,
- pretaljivanje elektronskim mlazom i plazmom,
- postupak pretaljivanja za izradu alatnih čelika (engl. *Bühler Electro Slag Topping/ BEST*).

Postupak pretaljivanja pod troskom koristi se za proizvodnju nehrđajućih i vatrootpornih čelika te se očekuje njegova primjena za proizvodnju plemenitih i ultračvrstih čelika. Pretaljivanjem u vakuum-lučnoj peći proizvode se alatni čelici i super legure. Postupkom pretaljivanja elektronskim mlazom, kao i pretaljivanjem plazmom, moguće je dobiti ultračiste čelike i ultračiste specijalne legure [5].

2.3 Proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći

Elektrolučna peć je najraširenija od svih peći za proizvodnju čelika. Električni luk otkriven je 1800. godine, a 100 godina kasnije francuski kemičar P. L. Heroult osmislio je elektrolučnu peć današnjeg oblika. 1906. godine s radom je započela prva industrijska elektrolučna peć u Njemačkoj, a već 1917. godine u svijetu se koristilo preko 730 elektrolučnih peći. Proizvodnja čelika elektrolučnim postupkom se u EU u periodu od 2005. do 2015. neznatno smanjila, tablica 2, dok je u svijetu ukupna proizvodnja elektrolučnim postupkom porasla na gotovo 30 %. Tijekom 2015. godine elektropečnim postupkom proizvedeno je 25,8 % čelika u svijetu, u Europskoj uniji 39,4 %, u ostatku Europe 64,6 %, u zemljama Sjeverne Amerike 62,6 %, u zemljama Južne Amerike 30,7 %, u afričkim zemljama 62,5%, a u zemljama Bliskog Istoka 91,8 % [7].

Najčešće se upotrebljavaju visokoučinske elektrolučne peći (engl. *Ultra High Power, UHP*), koje, ako se raspolaze potrebnom električnom energijom, sirovinama i nemetalnim dodacima, pokazuju veliku fleksibilnost u zadovoljavanju potreba današnjeg tržišta, slika 3.

Tablica 2. Proizvodnja čelika elektrolučnim postupkom u EU i svijetu [7]

| Godina | Proizvodnja čelika ELP, 10 ⁶ t | |
|--------|---|--------|
| | EU | Svijet |
| 2005. | 72,6 | 359,9 |
| 2006. | 83,4 | 396,7 |
| 2007. | 84,7 | 431,5 |
| 2008. | 82,7 | 429,3 |
| 2009. | 61,2 | 356,5 |
| 2010. | 71,1 | 421,8 |
| 2011. | 75,8 | 454,2 |
| 2012. | 70,5 | 448,3 |
| 2013. | 66,3 | 428,8 |
| 2014. | 66,0 | 430,1 |
| 2015. | 65,5 | 408,7 |

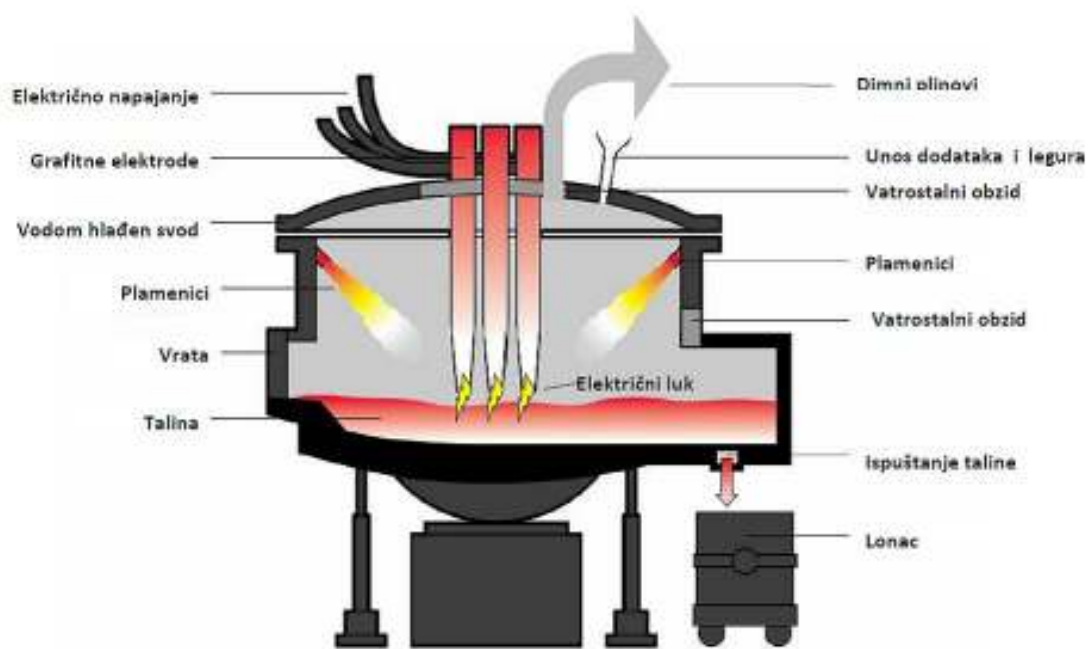


Slika 3. Elektrolučna peć [9]

Danas se najčešće koriste elektrolučne peći kapaciteta do 180 tona, iako se već duže vremena grade sve veće peći, zato što je utvrđeno da se povećanjem kapaciteta povećava i ekonomska isplativost proizvodnje čelika ovim postupkom.

Ciklus rada elektrolučne peći

Elektrolučna peć cilindričnog je oblika i sastavljena je od podnice, plašta, vodom hlađenog svoda s otvorima za tri elektrode, izljevnog otvora, uređaja za zakretanje svoda, uređaja za nagibanje, držača elektroda, transformatora i ostale prateće opreme, slika 4. Podnica peći sastoji se od sferično oblikovane posude s nekoliko slojeva vatrostalnog materijala. Plašt peći je cilindričnog oblika, a iznad razine troske je, kao i svod peći, obično sastavljen od tzv. vodom hlađenih panela [5].



Slika 4. Shematski prikaz elektrolučne peći [10]

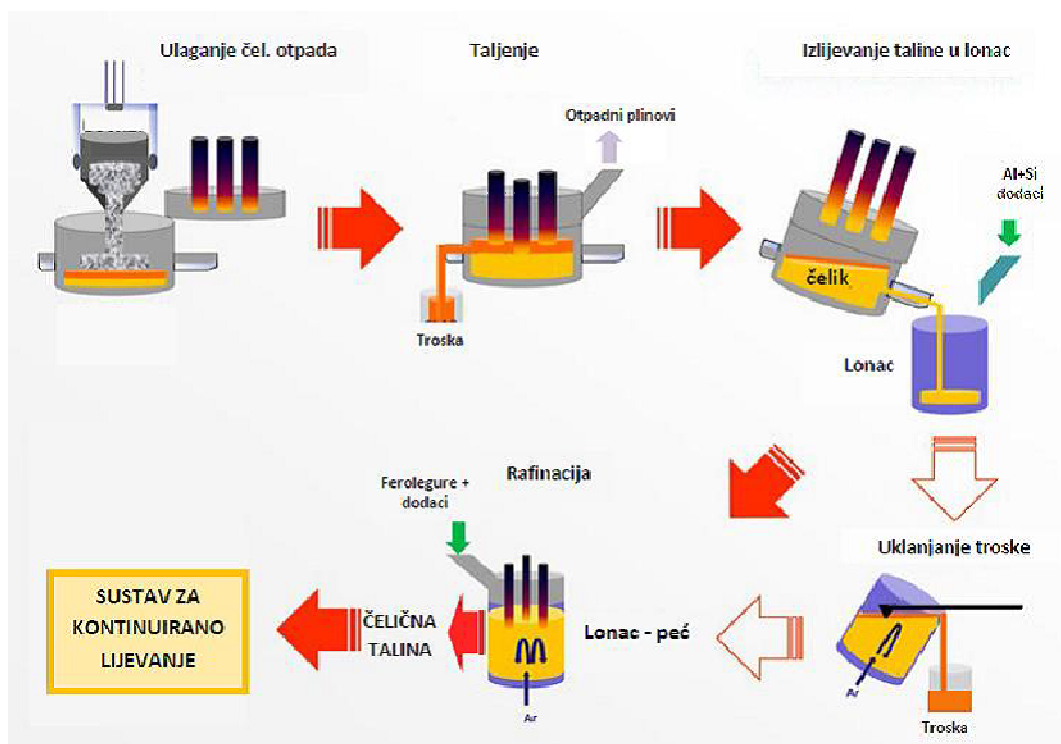
Osnovne faze postupka proizvodnje čelika elektropečnim postupkom su: ulaganje uloška, taljenje, oksidacija i rafinacija te izlijevanje u lonac. Sirovina za elektropeč je čelični otpad uz različite nemetalne dodatke. U fazi topljenja uloška za formiranje troske se dodaje vapno, a različiti nemetalni dodaci, poput vapna i dolomita, upotrebljavaju se zbog sniženja temperature tališta troske. Ukupno trajanje procesa, od punjenja peći uloškom do ispuštanja troske pa čelika, mijenja se ovisno o agregatnom stanju uloška. Ako je uložak djelomično u tekućem stanju proces traje 3 do 4 sata, dok je ranije ovaj proces trajao i duže kada je uložak znao biti potpuno u krutom stanju.

Kvaliteta čeličnog otpada, koji je osnovna sirovina za proizvodnju čelika u elektrolučnoj peći, uvelike utječe na uspješnost i ekonomičnost proizvodnje čelika. Stoga se kontroli čeličnog otpada posvećuje velika pozornost, budući da čelični otpad često može sadržavati neželjene primjese ili onečišćujuće organske i anorganske tvari (npr. Sn, As, Cu, ulja, boje, ...).

Ovisno o zahtijevanoj kvaliteti čelika koji se proizvodi, uz čelični otpad u uložak se ponekad dodaje i sirovo željezo, čime se, zbog nižeg sadržaja oligoelemenata, dobiva čelik veće čistoće. Presudnu ulogu pri izradi čelika ima ugljik zbog značajnog utjecaja na kvalitetu čelika i na toplinsku bilancu procesa. Kao talitelj se najčešće dodaje vapno, koje je zamijenilo u prošlosti korišten kalcijev fluorid, potisnut iz uporabe zbog ekoloških razloga. Talitelji se u peć dodaju prilikom ulaganja uložka ili izravnim injektiranjem u peć, na isti način kao što se injektira kisik za potrebe oksidacije taline [5]. Proizvedeni čelik lijeva se izravno u ingote ili se postupkom kontinuiranog lijevanja prevodi u okruglice koje se zatim prerađuju u konačni proizvod postupcima valjanja, vučenja ili kovanja.

Ciklus rada elektrolučne peći podrazumijeva vrijeme od izlijevanja do izlijevanja taline, a cilj je u što kraćem roku dobiti talinu odgovarajuće kvalitete. Izrada nove taline započinje ulaganjem osnovnih sirovina, pri čemu su svod peći i grafitne elektrode podignuti, kako bi se kranom iznad peći dovele košare s pripremljenim čeličnim otpadom. Dno košare se pri tome otvara kako bi se čelični otpad ispustio u peć. Broj košara čeličnog otpada ovisi o nasipnoj gustoći i volumenu peći, iako je najbolje peć napuniti jednom košarom. Punjenje osim osnovnih metalnih sirovina može sadržavati ferolegure, ugljik i talitelje. Nakon punjenja peći najprije se spušta svod, a zatim se elektrode i električni luk usmjeravaju na uložak, podešava napon i proces taljenja počinje [5].

Za taljenje se koriste električna energija (koja se dovodi putem grafitnih elektroda) i kemijska energija (upuhivanje kisika ili drugog goriva). Električno opterećenje peći se smanjuje završetkom ukupnog taljenja, a potpunim završetkom taljenja čeličnog otpada dobiva se ravna površina taline, čija se temperatura mjeri te se uzimaju uzorci za analizu kemijskog sastava. Danas su elektrolučne peći postale isključivo agregati za pretaljivanje čeličnog otpada, a sve su metalurške aktivnosti, zbog boljeg iskorištenja snage električne energije, premještene iz peći u lonac-peć u kojem se obavlja tzv. sekundarna metalurgija, slika 5.

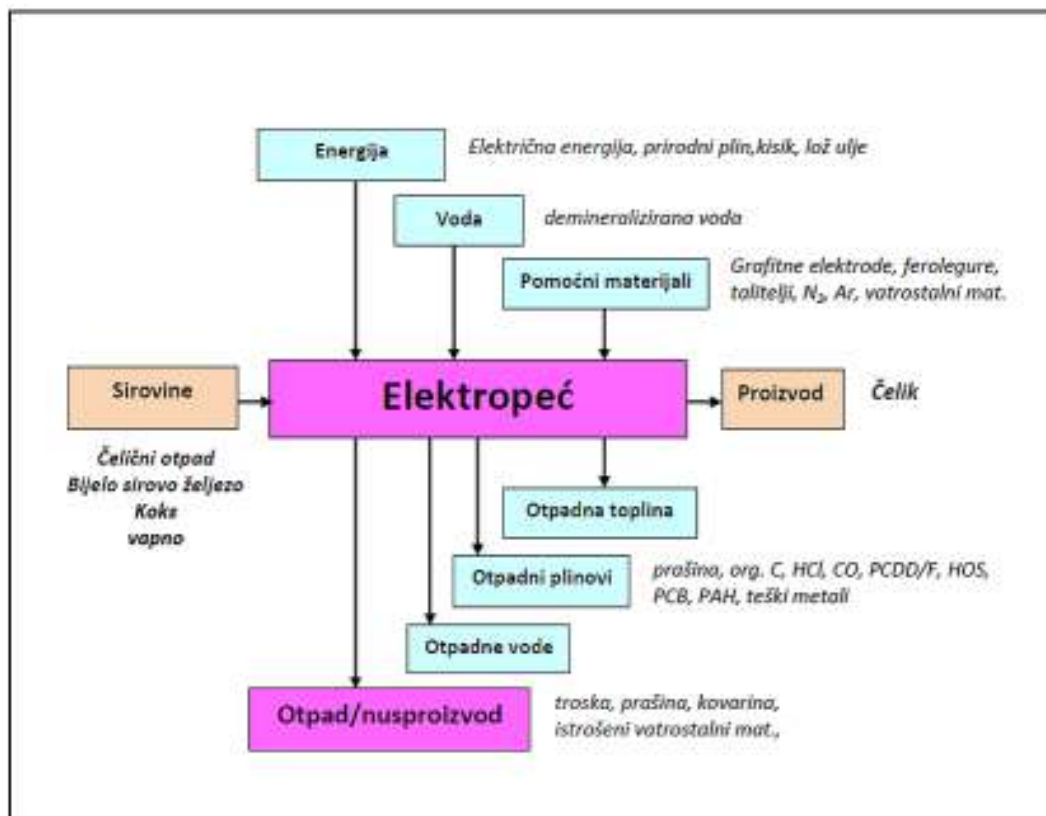


Slika 5. Shematski prikaz pojedinih faza proizvodnje u procesu s lonac-peći [11]

Lonac-peć se sastoji od lonca pokrivenog hlađenim svodom i elektroda koje čelik zagrijavaju električnim lukom te održavaju temperaturu taline tijekom procesa rafinacije. Rafinacija se provodi dodatkom ferolegura izravno u lonac kroz otvor u svodu. Radi ubrzanja taljenja ferolegure i homogenizacije taline u lonac-peći se provodi propuhivanje inertnim plinovima (argonom ili dušikom). Nakon kemijskom analizom provjerene kvalitete čelika, talina se kontinuirano odvodi u sustav za lijevanje čelika. Modernizacijom procesa proizvodnje čelika, elektrolučna peć postala je isključivo agregat za pretaljivanje čeličnog otpada, dok je lonac za prijem rastaljenog čelika transformiran u lonac-peć dodatkom svoda, sustava za dodavanje ferolegura i za miješanje argonom.

Utjecaj elektropećnog postupka na okoliš

Gotovo sva metalurška postrojenja svojim procesima mogu imati izravan učinak na okoliš. Emisijom onečišćujućih tvari se onečišćuju zrak, tlo i vode, a čeličane također svojim proizvodnim ostacima koji se razvrstavaju na opasni i neopasni otpad opterećuju okoliš. Neki od proizvodnih ostataka se, ukoliko zadovoljavaju zakonom propisane uvjete, mogu razvrstati u nusproizvode, slika 6.



Slika 6. Shematski prikaz tijeka tvari i energije u procesu proizvodnje čelika elektropećnim postupkom [12]

Pri procesu proizvodnje čelika elektropečnim postupkom, naročito u fazama taljenja i rafinacije, nastaju relativno velike količine dimnih plinova i prašine koji sadrže krute čestice, metalne okside (najčešće okside željeza, cinka i olova), CO, CO₂, NO_x, SO₂, HF, HCl, poliklorirane bifenile (PCB), policikličke aromatske ugljikovodike (PAH), poliklorirane dibenzo-*p*-dioksine i poliklorirane dibenzofurane (PCDD/F), itd., tablica 3. Sve navedene onečišćujuće tvari su potencijalna opasnost za okoliš te zbog toga elektropečna postrojenja moraju imati tzv. okolišnu dozvolu koja emisiju onečišćujućih tvari ograničava na zakonom propisane vrijednosti. Osim izravnog onečišćenja okoliša emisijama onečišćujućih tvari, može doći i do neizravnog onečišćenja tla atmosferskom depozicijom onečišćujućih tvari te nekontroliranim odlaganjem nusproizvoda i otpada nastalih u procesu (neobrađena troska, ogorina, iskorišteni vatrostalni materijal, metalne strugotine, muljevi, prašine iz pročistača dimnih plinova i sl.) [12].

Tablica 3. Podaci o emisijskim faktorima onečišćujućih tvari i otpada koji nastaju u procesima proizvodnje čelika u elektropečima instaliranim u EU [13]

| Proizvod | JM | Elektropeći u EU |
|---------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Čelična talina | kg | 1000 |
| Emisija u zrak | | |
| Prašina | g/t čelične taline | 4-300 |
| | mg/m ³ otpadnih plinova | 0,35-53 |
| Hg | mg/t čelične taline | 2-200 |
| Pb | | 75-2850 |
| Cr | | 12-2800 |
| Ni | | 3-2000 |
| Zn | | 200-24000 |
| Cd | | 1-148 |
| Cu | | 11-510 |
| HF | | 0,04-15000 |
| HCl | | 800-35250 |
| SO ₂ | | g/t čelične taline |
| NO _x | 13-460 | |
| Co | 50-4500 | |
| CO ₂ | kg/t čelične taline | 72-180 |
| TOC | g/t čelične taline | 35-260 |
| Benzen | mg/t čelične taline | 30-4400 |
| Klorobenzeni | | 0,2-12 |
| PAH | | 9-970 |
| PCB | | 0,01-5 |
| PCDD/F | µg I-TEQ/t č. taline | 0,04-6 |
| Otpadi/nusproizvodi | | |
| Elektropečna troska | kg/t čelične taline | 60-270 |
| Troska iz lonac-peći | | 10-80 |
| Prašina | | 10-30 |
| Istrošeni vatrostalni materijal | | 1,6-22,8 |

2.4 Elektropečna troska

Gotovo svi proizvodni ostaci nastali u procesu proizvodnje čelika su se do unazad nekoliko godina nazivali otpadom te su bili odlagani uglavnom na neuređenim odlagalištima unutar ili u blizini čeličane. Među ovim neadekvatno odlaganim proizvodnim otpadom po količini je najznačajnija neobrađena elektropečna troska, a zatim iskorišteni vatrostalni materijal, različiti muljevi, metalne strugotine, prašine iz procesa pročišćavanja dimnih plinova, ogorina, itd. [14].

Elektropečna troska, koja se danas više ne svrstava u otpad već se kategorizira kao nusproizvod, nastaje kao rezultat oksidacije troskotvornih materijala u peći s oksidnom vatrostalnom oblogom i metalnim primjesama u talini. Elektropečne se troske uglavnom sastoje od niza oksidnih komponenata i zbog toga imaju relativno složen kemijski sastav, koji ovisi o vrsti i količini troskotvornih materijala koji se koriste pri izradi taline, kvaliteti upotrijebljenog čeličnog otpada, količini i vrsti dodanih legirnih elemenata i termodinamskih uvjeta, odnosno o fazi unutar procesa izrade čelične taline.

2.4.1 Mehanička svojstva

Mehanička svojstva troske vrlo su važna za njenu uporabu u cestogradnji. Zbog toga se najčešće uz ispitivanja njenih mehaničkih svojstava provodi usporedba s prirodnim agregatom koji bi čeličanska troska mogla zamijeniti. U usporedbi s prirodnim eruptivnim stijenkama čiji se agregati koriste za asfaltne mješavine na cestama najviših razreda opterećenja i autocestama, utvrđeno je da čeličanska troska ima jednako dobra fizičko-mehanička svojstva [15]. Naime, utvrđeno je da su vrijednosti svojstva otpornosti na drobljenje niže od vrijednosti za prirodne kamene agregate dok su vrijednosti otpornosti na habanje, otpornosti na smrzavanja, otpornost na smrzavanja i odmrzavanja približno jednake kao i za prirodni agregat. Gustoća prirodnih kamenih agregata manja je od gustoće troske, dok je vrijednost polirnosti približno jednaka za oba materijala.

Među mehaničkim svojstvima čeličanske troske, svojstvo volumne stabilnosti ili postojanost jedno je od najvažnijih mehaničkih svojstava kada se troska namjerava koristiti u cestogradnji. Naime, moguća volumna nestabilnost koja se ogleda u bubrenju agregata izazvana transformacijom slobodnog CaO i MgO u prisutnosti vode u hidrokside, uklanja se metodama tzv. *starenja* troske izlaganjem utjecaju atmosferilija ili se pak ubrzava *gašenjem* troske vodom [15].

2.4.2 Fizikalno-kemijska svojstva

Fizikalno-kemijska svojstva troske ovise o procesu u kojem ona nastaje. Pri proizvodnji čelika u oksidativnim uvjetima, željezo i primjese se oksidiraju pa se tako troska obično sastoji od oksida željeza, silicija, aluminijskih, kalcijevih, mangana i magnezija povezanih u složene spojeve aluminosilikate, kalcijeve silikate i aluminoferite, tablica 4, a može sadržavati i manje čestice čelika [3]. Troska nastaje i trošenjem vatrostalne obloge peći, a u formiranju troske nerijetko sudjeluju i prisutne nečistoće u čeličnom otpadu (pijesak ili blato odnosno SiO₂ ili Al₂O₃), produkti korozije na čeličnom otpadu (FeO, Fe₂O₃, Fe(OH)₂), nemetalni dodaci (CaO, CaCO₃, CaF₂) itd.

Tablica 4. Prosječni kemijski sastav troske [5]

| Sastojak | Troska iz kisikovog konvertora (mas. %) | Troska iz elektrolučne peći (mas. %) | Troska iz lonac peći (mas. %) |
|--------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------|
| CaO | 48-54 | 25-35 | 30-52 |
| CaO (slobodni) | 1-10 | 0-4 | 1-10 |
| SiO ₂ | 11-18 | 8-18 | 8-23 |
| Al ₂ O ₃ | 1-4 | 3-10 | 3-20 |
| MgO | 1-4 | 3-9 | 6-12 |
| Fe (ukupno) | 14-19 | 20-30 | 0,15-3 |
| Mn (ukupno) | 1-4 | 2-5 | 0,5-3 |
| CaO/SiO ₂ | 2,8-4,4 | 1,7-4,0 | 1,4-5,5 |

Tijekom procesa, troska se nalazi u stalnom kontaktu i interakciji s rastaljenim metalom, pa njezina svojstva, na primjer temperatura, sastav i fluidnost, utječu na tijek proizvodnje kao i na kvalitetu proizvedenog čelika. Troska rafinira talinu, odnosno na sebe veže neželjene primjese, a istovremeno regulira brzinu prijenosa kisika tijekom oksidacije primjese te štiti talinu od unosa vodika i dušika iz zraka.

Struktura i sastav minerala u rastaljenoj troski su nedovoljno poznati, minerali koje troska sadrži određuju se uglavnom nakon skrućivanja kada se utvrđuje udio brojnih minerala, najčešće silikata, aluminosilikata, spinela, oksida, ferita, fosfata i ostalih minerala. Struktura čeličanskih troski se temelji na dvokomponentnim i trokomponentnim sastavima, kao na primjer CaO-SiO₂, CaO-FeO, CaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂-MnO, CaO-FeO-SiO₂ i CaO-SiO₂-FeO-MgO, a sastav minerala u troski ovisi o procesu proizvodnje čelika, kvaliteti proizvedenog čelika, kvaliteti i sastavu čeličnog otpada koji se koristi kao sirovina, o sastavu nemetalnih dodataka i njihovom udjelu u šarži elektropeći, o vrstama i količini upotrijebljenih ferolegura te o ostalim tehnološkim parametrima.

Troska nastala u čeličani hladi se prirodno ili pak ubrzano prskanjem vodom, najčešće u dvorištima za hlađenje. Na tonu čelika proizvedenog u kisikovom konvertoru nastaje 85-165 kg troske, slika 7, dok po toni čelika proizvedenog u elektrolučnoj peći nastaje 60-263 kg troske, slika 8 [16].

Često se elektropečna troska iz proizvodnje nelegiranih čelika naziva i *crnom* troskom, a sastoji se uglavnom od oksida kalcija i željeza, oksida magnezija, silicija i aluminija te ima relativno složen kemijski sastav. Troska koja nastaje u procesima proizvodnje ovih čelika u fazi sekundarne metalurgije, tj. u lonac peći, naziva se *bijelom* troskom o čemu je potrebno voditi računa jer se isti naziv (*bijela troska*) koristi za trosku nastalu u procesima proizvodnje legiranih čelika te kao takva može sadržavati i legirajuće elemente poput kroma, nikla ili vanadija čime njeno razvrstavanje u neopasni otpad može biti upitno.



Slika 7. Troska iz kisikovog konvertora [17]



Slika 8. Elektropečna troska [17]

Fizikalno-kemijska i mehanička svojstva troske određuju mogućnost njene uporabe, a jedno od vrlo značajnih svojstava kojemu se ne posvećuje dovoljna pozornost je svojstvo njene radioaktivnosti.

3. RADIOAKTIVNOST ELEKTROPEĆNE TROSKE

Radioaktivnost je sposobnost tvari da emitira zračenje. Radioaktivnost ne ovisi o masi ili volumenu tvari, već isključivo o broju raspada atoma u jedinici vremena. Svi elementi koji imaju redni broj veći od 83 su prirodno radioaktivni te se grupiraju u tri radioaktivna niza. Radioaktivni raspad je odašiljanje viška energije nestabilne atomske jezgre. Neke lakše jezgre atoma postaju stabilne već nakon jednog raspada, dok teške jezgre nakon jednog ili više raspada još uvijek mogu biti nestabilne. Vrijeme poluraspada radionuklida je vrijeme potrebno da se polovica radionuklida iz tog uzorka raspadne i ono je karakteristično za svaki određeni radionuklid. Radioaktivne tvari prisutne su svuda oko nas, mogu doći iz svemira u obliku zračenja, nalaze se u Zemljinoj kori, pa čak i u hrani i piću. Radionuklidi se u okolišu nalaze i kao posljedica nuklearnih nesreća te kao posljedica ispitivanja nuklearnih oružja. Radioaktivne tvari koriste se u medicini, industriji, znanosti i poljodjelstvu [18].

Glavni izvor radionuklida u proizvodnji čelika elektropećnim postupkom je čelični otpad. Naime, iako upotreba čeličnog otpada kao sirovine ima brojne prednosti, od nižih troškova, veće produktivnosti i kraćeg trajanja procesa proizvodnje do smanjenja onečišćenja okoliša, postoji i nedostatak koji se ogleda u činjenici da čelični otpad može sadržavati i radioaktivne tvari.

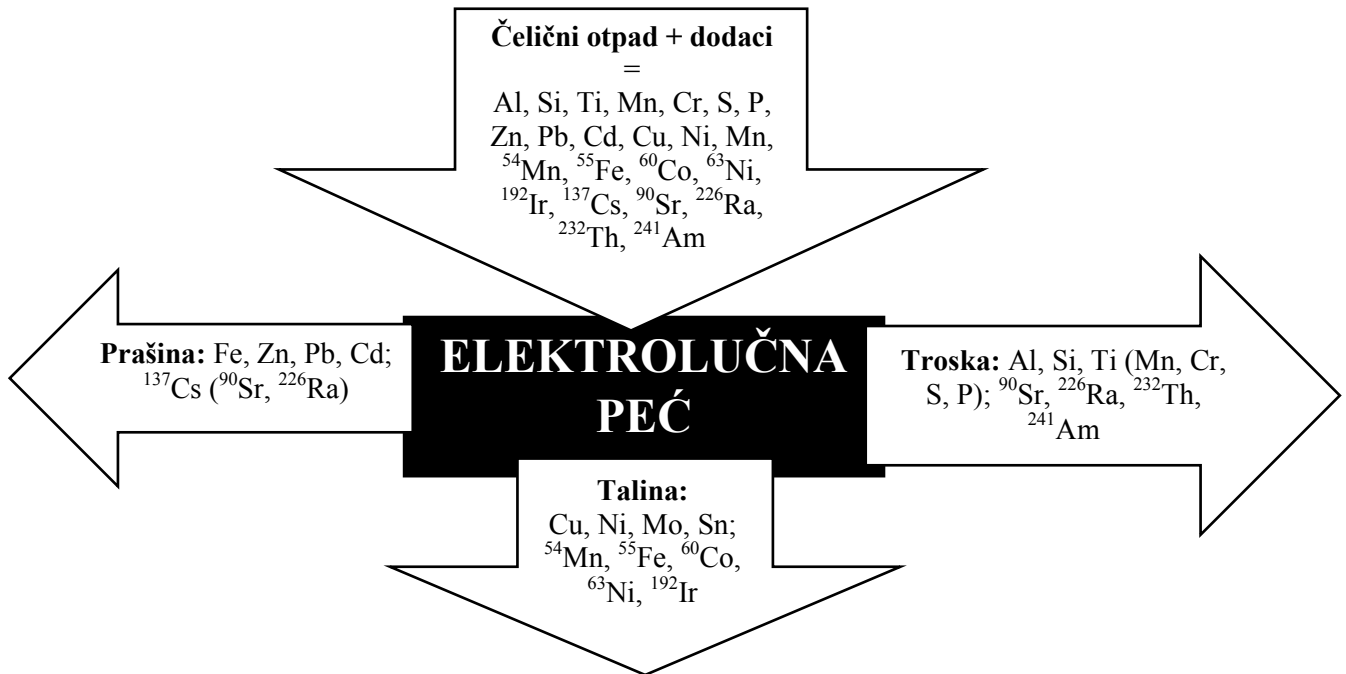
Radioaktivni elementi u čeličnom otpadu uglavnom dolaze u obliku odbačene ili istrošene opreme koja sadrži radionuklide, a ima široku primjenu u medicini, industriji, vojnoj industriji i nuklearnoj tehnici [19]. Kod uporabe čeličnog otpada u kojem je moguća prisutnost radionuklida pri izradi čelika u čeličanama i ljevaonicama, postoji opasnost od njihove moguće disperzije u okoliš. Od radioaktivnih elemenata u čeličanama se najčešće pojavljuju ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{226}Ra , ^{192}Ir , ^{232}Th , ^{90}Sr i ^{241}Am . Prirodnim radioaktivnim izotopima smatraju se ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , i ^{238}U , dok se ^{137}Cs smatra umjetnim radioaktivnim izotopom. Tijekom procesa proizvodnje čelika radioaktivni elementi se raspodjeljuju između taline, prašine i troske, ovisno o njihovim fizikalnim i kemijskim svojstvima, tablica 5 i slika 9.

Tablica 5. Neka od svojstava radionuklida i njihova raspodjela tijekom procesa u ELP [19]

| Izotop | Toksičnost | Rasprostranjenost | Primarno zagađenje |
|-------------------|-----------------|-------------------|--------------------|
| ^{60}Co | mali do srednji | mala | talina |
| ^{226}Ra | visoki | velika | troska; prašina |
| ^{137}Cs | srednji | velika | prašina |
| ^{192}Ir | srednji | mala | talina |
| ^{241}Am | visoki | velika | troska |
| ^{232}Th | visoki | mala | troska |
| ^{90}Sr | visoki | velika | troska; prašina |

Iz tablice 5 je vidljivo da se u talini zadržavaju ^{60}Co i ^{192}Ir , u elektropećnu prašinu odlazi ^{137}Cs i manje količine ^{90}Sr i ^{226}Ra , a u trosku se izdvajaju ^{226}Ra , ^{241}Am , ^{232}Th i ^{90}Sr . U čeličanskoj se troski također može pronaći ^{40}K .

Također je vidljivo da veliku rasprostranjenost imaju radij, cezij, americij i stroncij. Vremena poluraspada ovih radionuklida znatno se razlikuju. Vrijeme poluraspada ^{90}Sr je 29,1 godina, ^{241}Am 432 godine, ^{226}Ra 1620 godina te ^{232}Th $1,4 \times 10^{10}$ godina.



Slika 9. Raspodjela radionuklida između prašine, troske i taline tijekom elektropećnog procesa proizvodnje čelika

S obzirom na opasnost od mogućeg štetnog djelovanja proizvedenog čelika ili pak nastalog proizvodnog otpada ukoliko sadrže radionuklide, vrlo je bitno spriječiti ulazak radionuklidima onečišćenog čeličnog otpada u čeličanu. Stoga je potrebno primijeniti mjere nadzora i kontrole čeličnog otpada na samom ulazu u čeličanu i/ili kontrolu prisutnosti radionuklida u otpadu prije samog ulaganja u elektropeć. Jednako tako, a u svrhu zaštite okoliša od širenja radionuklida, trebalo bi na njihovu prisutnost ispitati i proizvedeni čelik kao i sve vrste proizvodnog otpada nastalog u procesu proizvodnje.

Tako bi trebalo npr. prije uporabe ili odlaganja čeličanske troske ispitati u njoj sadržaj radionuklida, jer pri prekoračenju određene koncentracije radionuklida odnosno njihove aktivnosti u bilo kojem materijalu ili proizvodu, taj materijal ili proizvod postaje opasan za okoliš te zdravlje ljudi. Ovo se odnosi i na trosku, pa ukoliko izmjerena aktivnost radionuklida u troski ne prelaze propisane koncentracije, ovisno o njoj namjeni, troska se može upotrebljavati u tu svrhu. O propisanim vrijednostima radioaktivnosti u materijalima, govorimo uglavnom, kada je riječ o materijalima koji se koriste u graditeljstvu, pa uz sve nemetalne materijale (cement, beton, opeke, crijep i sl.) važna je i radioaktivnost čelika korištenog u graditeljstvu.

Budući da su sakupljanje čeličnog otpada i njegovo korištenje u proizvodnji čelika prilično rasprostranjene djelatnosti, Europska Komisija je još 1999. godine donijela niz zaključaka o kontroli i nadzoru metalnog otpada radi određivanja prisutnosti radionuklida, pri

čemu je važna suradnja stručnjaka i prerađivača, edukacija rukovatelja metalnim otpadom te razvijanje sustava zaštite od zračenja [19]. Budući da u Republici Hrvatskoj još uvijek nema odgovarajuće legislative, nužno je koristiti postojeće međunarodne preporuke i propise.

Prvenstveno bi zbog zaštite zdravlja ljudi i uklanjanja mogućnosti onečišćenja okoliša trebalo izgraditi sustav za praćenje radionuklida u čeličanama i ljevaonicama RH.

3.1 Značaj radioaktivnosti troske za njenu primjenu u graditeljstvu

Troska se kroz povijest primjenjivala na razne načine. Postoje zapisi da se u Njemačkoj 1589. godine koristila pri izradi topovskih kugli, a u Engleskoj se od 1652. koristila u proizvodnji streljiva. U industriji cementa počinje se primjenjivati u Njemačkoj 1852., za izradu mineralne vune u Walesu se koristi od 1840. Za izradu ojačanog betona koristila se 1892. u Njemačkoj, a u Japanu je troska korištena pri izradi opeka od 1901. U prošlosti primjena čeličanske troske nije bila atraktivna zbog velike količine raspoložive visokopećne troske. Smanjenjem raspoloživih količina visokopećne troske zbog gašenja procesa proizvodnje sirovog željeza te zbog porasta proizvodnje čelika elektropećnim postupkom, rastu značaj i primjena čeličanske troske. Čeličanska se troska komercijalno koristi od sredine 19. stoljeća. Početkom 20. stoljeća bilježi se ubrzani razvoj i unapređenje industrijskih procesa u kojima se čeličanska troska koristi kao sekundarna sirovina.

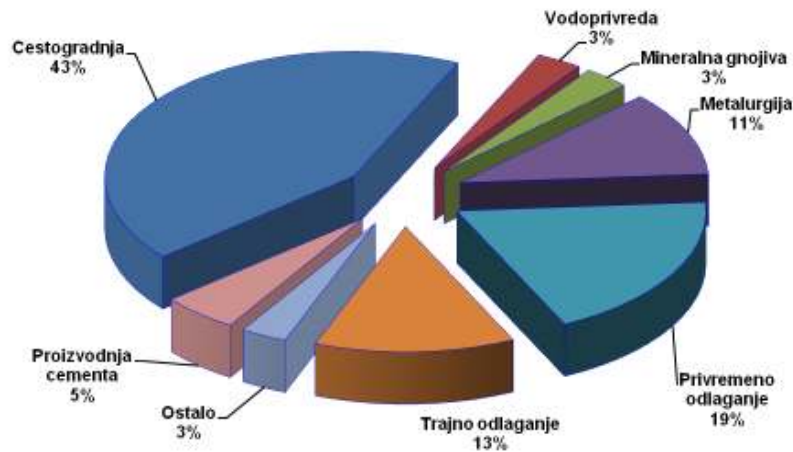
Troska se danas najčešće primjenjuje u graditeljstvu, uređenju odlagališta otpada, održavanju riječnih korita i morske obale te u ostalim vrstama industrije i u poljoprivredi. U graditeljstvu se troska koristi kao agregat u cestogradnji, za sprječavanje poledice u zimskim uvjetima, uređenje nasipa, uređenje morskih luka, nasipanje neasfaltiranih cesta, za željezničke nasipe, kao granulirana ispuna kod polaganja cjevovoda, kao nasipni materijal u krajobraznoj arhitekturi te kao ispuna za drenaže. Na odlagalištima otpada, troska se koristi za prekrivanje otpada. Također troska se za održavanje riječnih korita i morske obale koristi za uređenje nasipa, uređenje morskih luka, uređenje obale i za sprječavanje erozije. U ostalim industrijskim granama troska se koristi kao agregat za proizvodnju cementa i betona, kao talitelj u čeličanama, za pokrivanje krovova, kao punilo pri proizvodnji boja, polimera i sličnih proizvoda te kao mineralna vuna. U poljoprivredi se troska koristi za reguliranje pH tla te obogaćivanje tla kalcijem, magnezijem i sličnim tlu potrebnim materijalima [20].

U cestogradnji se proizvodni ostaci koriste kao zamjena za prirodne mineralne agregate, čime se smanjuje iskorištavanje neobnovljivih mineralnih izvora, smanjenje negativnih utjecaja na okoliš do kojih dolazi zbog eksploatacije i transporta tih materijala te se naravno smanjuje količina proizvodnih ostataka koja se odlaže na odlagališta otpada.

Na temelju ranijih istraživanja i radova [21-24] reciklirani materijali koji se koriste u graditeljstvu razvrstavaju se prema njihovom izvoru na:

- proizvodni otpad i nusproizvodi (jalovina, metalurška troska, ljevaonički pijesak, troska iz termoelektrani na ugljen, ugljena prašina, troska iz spalionica čvrstog otpada, i sl.),
- otpad nastao pri popravcima i rekonstrukciji prometnica (asfaltni i betonski kolnički materijali),
- građevinski otpad i nusproizvodi (opeke, crijep, drobljeni beton, keramičke pločice, i sl.).

Prema posljednjim dostupnim podacima europskog udruženja za trosku EUROSAG, tijekom 2012. u Europi je nastalo 24,7 milijuna tona čeličanske troske, a dio nastalih količina je ponovno uporabljen dok je dio odložen na odlagališta, slika 10.



Slika 10. Uporaba čeličanske troske u EU u 2012. godini [11]

Danas se, uz tradicionalne materijale kao što su mineralne sirovine, u graditeljstvu sve više koriste suvremeni materijali kao što su metali, metalne legure, staklo i plastika. Prema načelima održivog razvoja pri izboru materijala za upotrebu važno je da taj materijal sam ili u djelovanju s drugim materijalima i vanjskim uvjetima što je manje utječe na okoliš. Samim time, pokušavaju se što više zaštititi neobnovljivi izvori mineralnih sirovina, koje se koriste kao kameni agregat u graditeljstvu. Agregat je prirodni granulirani materijal koji se koristi u graditeljstvu. Budući da su prirodni kameni agregati neobnovljivi, potrebno je pronalaziti nove, alternativne izvore. Jedan od glavnih alternativnih mineralnih agregata su troske iz proizvodnje čelika i željeza.

U cestogradnji agregat je uglavnom inertna komponenta ili ispunja cestograđevnih materijala, na primjer betona, mortova, asfaltbetona i bitumenske mješavine za gornje i donje nosive slojeve cesta svih razreda prometnog opterećenja.

Osim uvjeta da je agregat dostupan u odgovarajućoj količini, on mora posjedovati određena svojstva kako bi se mogao upotrebljavati u cestogradnji. Najvažnija su fizikalna svojstva agregata te način na koji će se ponašati u određenim uvjetima. Zbog toga je prije uporabe troske kao agregata u cestogradnji neophodno provesti cijeli niz ispitivanja njenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Osim fizikalnih svojstava, važno je analizirati radioaktivna svojstva materijala prije njihove uporabe, tablica 6.

Tablica 6. Tipična i maksimalna radioaktivnost često upotrebljivanih građevinskih materijala u EU [25]

| Materijal | Tipična aktivnost (Bq/kg) | | | Maksimalna aktivnost (Bq/kg) | | |
|--|---------------------------|-------------------|-----------------|------------------------------|-------------------|-----------------|
| | ²²⁶ Ra | ²³² Th | ⁴⁰ K | ²²⁶ Ra | ²³² Th | ⁴⁰ K |
| Najčešći građevinski proizvodi (mogu biti uključeni i nusproizvodi) | | | | | | |
| cement | 40 | 30 | 400 | 240 | 190 | 1600 |
| glinena opeka | 50 | 50 | 670 | 200 | 200 | 2000 |
| vapnena opeka | 10 | 10 | 330 | 25 | 30 | 700 |
| prirodno građevinsko kamenje | 60 | 60 | 640 | 500 | 310 | 4000 |
| prirodni gips | 10 | 10 | 80 | 70 | 100 | 200 |
| Najčešće korišteni industrijski nusproizvodi | | | | | | |
| fosfogips | 390 | 20 | 60 | 1100 | 160 | 300 |
| visokopećna troska | 270 | 70 | 240 | 2100 | 340 | 1000 |
| ugljena prašina | 180 | 100 | 650 | 1100 | 300 | 1500 |

Građevinski materijali često sadrže ²²⁶Ra, ²³²Th i ⁴⁰K zbog prisutnosti ovih radionuklida u prirodnim sirovinama ili u recikliranim industrijskim proizvodima poput čeličanske troske ili ugljene prašine. Koncentracija radionuklida u konačnom proizvodu bit će manja nego u korištenom nusproizvodu zbog prisutnosti drugih inertnih materijala. Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi RH predstavilo je 2008. godine kriterije za udio prirodnih radionuklida u sirovinama i građevinskom materijalu, s ciljem ograničenja prirodne radijacije unutar građevina.

Da bi se materijal mogao upotrebljavati kao sirovina odnosno građevinski materijal, aktivnost radioaktivnih izotopa ne smije prekoračivati zadane vrijednosti karakteristične za svaki izotop. Za ²²⁶Ra zadana je aktivnost od 300 Bq/kg, za ²³²Th 200 Bq/kg i 3000 Bq/kg za ⁴⁰K. Ukupna se radioaktivnost računa prema sljedećoj formuli te mora biti manja ili jednaka 1.

$$(C_{Ra}/300) + (C_{Th}/200) + (C_K/3000) \leq 1 \quad (1)$$

Kako bi bilo moguće usporediti specifične aktivnosti materijala koji sadrže različite udjele ²²⁶Ra, ²³²Th i ⁴⁰K uvedena je oznaka za ekvivalentnu koncentraciju radija, Ra_{eq} , definirana istraživanjima koja su pokazala da 370 Bq/kg ²²⁶Ra, 259 Bq/kg ²³²Th i 4810 Bq/kg ⁴⁰K proizvode jednaku količinu gama zračenja. Prema tome, Ra_{eq} izračunava se prema sljedećoj formuli:

$$Ra_{eq} = C_{Ra} + 1,43C_{Th} + 0,077C_K, \quad (2)$$

gdje C_{Ra} , C_{Th} i C_K predstavljaju koncentracije aktivnosti ²²⁶Ra, ²³²Th i ⁴⁰K u Bq/kg [26].

Kao dopuštena godišnja doza zračenja koja se ne smije prekoračiti najčešće se navodi 1 mSv. Proučavanjem radioaktivnosti sirovina i građevinskog materijala koji se koristi u Hrvatskoj [26] zaključeno je da je godišnja doza zračenja koja djeluje na ljude 0,183 mSv i kao takva, ne prelazi dopuštenu graničnu vrijednost.

Uporaba domaće elektropećne troske u cestogradnji

Iako Hrvatska metalurgija nije po svojoj proizvodnji značajna u europskim razmjerima, ima vrlo dugu tradiciju. Relativno rano nusproizvodi iz procesa metalurgije počeli su se koristiti kao sirovina u drugim industrijskim procesima. U razdoblju od 1959. do 1976. godine u Željezari Sisak visokopećna troska koristila se za izradu metalurškog cementa od kojeg su se proizvodile opeke. Proizvodnja metalurškog cementa i opeka obustavljena je 1977. godine, nakon čega se visokopećna troska prodavala hrvatskim proizvođačima cementa, sve dok 1991. godine nije prekinuta proizvodnja sirovog željeza i zaustavljen rad visokih peći [27]. Time je također, sve do 2007. godine, zaustavljen razvoj primjene metalurških troski u Hrvatskoj.

Krajem 2007. godine u okviru znanstveno-istraživačke djelatnosti sisačke čeličane počela se istraživati mogućnost bezdeponijskog zbrinjavanja elektropećne troske, s naglaskom na njihovu uporabu u cestogradnji. Proveden je niz ispitivanja mehaničkih, fizikalnih i kemijskih svojstava troske koja je nastala u proizvodnji ugljičnih čelika u ovoj čeličani.

Analizom dobiveni rezultati pokazali su da se među najzastupljenijim oblicima minerala u troski nalaze visticit (FeO), dikalcijev i trikalcijev silikat ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ i $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_5$) i mayenit ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) te je moguća postojanost faza $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ i $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Također sadrže mali udio CaO i MgO, čime zadovoljavaju propisanu volumnu stabilnost za uporabu u cestogradnji kao zamjena za prirodni mineralni agregat. Daljnja ispitivanja su pokazala da i druga relevantna svojstva poput geometrijskih svojstava troske, granulometrijskog sastava frakcija, otpornosti na trošenje u mokrom stanju, otpornosti na predrobljavanje, vrijednosti polirnosti, gustoće i upijanja vode, također zadovoljavaju svojstva materijala za uporabu u cestogradnji. Istovremeno su ti rezultati uspoređeni s rezultatima ispitivanja istih svojstava za prirodni agregat, pri čemu je utvrđeno da troske imaju približno jednako dobra svojstva, tablica 7 [28].

Tablica 7. Usporedba mehaničkih svojstava čeličanske troske i vapnenca [28]

| Svojstvo | Elektropećna troska | Vapnenac |
|--|---------------------|-----------------|
| Otpornost na fragmentaciju (LA) | 13 | 29 |
| Otpornost na abraziju (mikro-Deval) | 8 | 11 |
| Otpornost na smrzavanje (Mg_2SO_4 , % po jedinici mase) | 1.0 | 1.7 |
| Otpornost na smrzavanje i odleđivanje (% po jedinici mase) | 0.4 | 0.3 |
| Vrijednost polirnosti | 70 | 32 |
| Upijanje vode (% po jedinici mase) | 1.7 | 0.8 |
| Gustoća uzorka (Mg/m^3) | 3.4 | 2.6 |
| Stabilnost volumena (% V/V) | 2.9 | nije relevantno |

Kao dio istraživanja izvršeno je probno asfaltiranje izabranih prometnica srednjeg prometnog opterećenja, za što je izabran asfalt tipa asfaltbeton (AB11) koristeći trosku iz sisačke čeličane. U tom eksperimentu je oštećeni postojeći sloj asfalta zamijenjen novim slojem asfalta tipa AB11, sastava 70% troska i 30% karbonatnog agregata uz bitumen

standardne kakvoće. Granulacija upotrijebljene troske bila je 0/4 mm, 4/8 mm i 8/11 mm. Rezultati ispitivanja svih propisanih parametara asfaltne mješavine s elektropečnom troskom uspoređeni su s asfaltnim slojem od 100% prirodnog agregata te je utvrđeno kako ova vrsta asfaltne mješavine u potpunosti zadovoljava sve zahtjeve [28].

Analizirana je i radioaktivnost troske. Da bi se elektropečna troska mogla upotrebljavati kao agregat, aktivnost radioaktivnih izotopa ne smije prekoračivati zadane vrijednosti karakteristične za svaki izotop. Za ^{226}Ra zadana aktivnost je 300 Bq/kg, za ^{232}Th 200 Bq/kg i 3000 Bq/kg za ^{40}K . Ukupna se radioaktivnost računa prema već navedenoj formuli (1) [14].

Tablica 8. Rezultati γ -spektrometrijske analize elektropečne troske [14]

| Granulacija Troske | Aktivnost, Bq/kg | | | | $(C_{\text{Ra}}/300) + (C_{\text{Th}}/200) + (C_{\text{K}}/3000) \leq 1$ |
|-----------------------|------------------|--|-------------------|------------------|--|
| | ^{40}K | ^{232}Th (^{228}Ra) | ^{226}Ra | ^{238}U | |
| 0/4 | 22.0±2.8 | 14.4±0.9 | 24.0±0.8 | 24.1±2.8 | 0.159 |
| 4/8 | <8.42 | 11.0±2.1 | 13.4±1.9 | 9.05±3.7 | <0.110 |
| 8/16 | 14.2±6.2 | 9.66±2.1 | 16.9±2.2 | 13.2±4.4 | 0.109 |
| 16/32 | 14.2±6.8 | 10.2±2.1 | 14.8±2.0 | 13.3±4.5 | 0.105 |

Provedenom γ -spektrometrijskom analizom, tablica 8, utvrđeno je da je radioaktivnost troske u propisanim granicama te je elektropečna troska i u tom pogledu sigurna za uporabu u cestogradnji.

Dr. T. Sofilić i suradnici su, u svrhu utvrđivanja mogućnosti korištenja elektropečne troske u cestogradnji, proveli istraživanje na troski iz čeličana u Sisku i Splitu. Na uzorcima je provedena γ -spektrometrijska analiza te je utvrđeno, da sukladno očekivanjima, uzorci sadrže ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{238}U i ne sadrže umjetne radionuklide, tablica 9 [29].

Tablica 9. Rezultati radioaktivnosti elektropečne troske [29]

| Troska | Aktivnost (Bq/kg) | | | Vrijednost indeksa |
|----------------------|-------------------|---|-------------------|--------------------|
| | ^{40}K | ^{232}Th (^{228}Ra) | ^{226}Ra | |
| Frakcija (0/4 mm) | 22 | 14,4 | 24 | 0,16 |
| Frakcija (4/8 mm) | <8,4 | 11,0 | 13,4 | <0,11 |
| Frakcija (8/16 mm) | 14,2 | 9,7 | 16,9 | 0,11 |
| Frakcija (16/32 mm) | 14,2 | 10,2 | 14,8 | 0,11 |
| Uzorak A | 36,9 | 9,8 | 17,1 | 0,12 |
| Uzorak B | 15,3 | 6,7 | 17,7 | 0,10 |
| Uzorak C | 25,7 | 13,1 | 14,6 | 0,12 |
| Dopuštena vrijednost | 3000 | 200 | 300 | 1.00 |

Također su utvrđene koncentracije radionuklida u materijalima koji se dodaju u elektrolučnu peć, kao što su nemetalni dodaci, ferolegure, grafitne elektrode te drugi materijali koji se koriste u samom procesu, tablica 10 [29].

Tablica 10. Rezultati γ -spektrometrijske analize materijala korištenih u elektropećnom postupku [29]

| Uzorak | Aktivnost (Bq/kg) | | | |
|-----------------------|-------------------|---|-------------------|------------------|
| | ^{40}K | ^{232}Th (^{228}Ra) | ^{226}Ra | ^{238}U |
| SiMn | <LLD* | <LLD* | <LLD* | <LLD* |
| FeSi | $10,0 \pm 2,0$ | <LLD* | $2,2 \pm 0,6$ | $2,2 \pm 0,6$ |
| Boksit | $34,2 \pm 7,2$ | $147,2 \pm 4,1$ | $59,6 \pm 1,9$ | $58,9 \pm 6,3$ |
| Fluorit | $10,0 \pm 2,0$ | $2,7 \pm 1,1$ | $123,8 \pm 2,3$ | $118,5 \pm 7,5$ |
| Vapno | <LLD* | <LLD* | <LLD* | <LLD* |
| Koks | $10 \pm 1,1$ | <LLD* | $2,0 \pm 0,5$ | $2,0 \pm 0,4$ |
| Grafitne elektrode | $46,4 \pm 8,7$ | <LLD* | $2,5 \pm 0,5$ | $2,5 \pm 0,6$ |
| Vatrostalni materijal | $22,2 \pm 6,0$ | $2,5 \pm 0,7$ | $9,1 \pm 0,9$ | $8,7 \pm 3,1$ |

* LLD (engl. *lower limit of determination*) – donja granica određivanja

Ovim istraživanjem dokazano je da su izmjerene koncentracije radionuklida u uzorcima iz obje čeličane znatno niže od dopuštenih graničnih vrijednosti u RH te su po tom kriteriju pogodni za uporabu u cestogradnji.

4. ZAKLJUČAK

U ovom preglednom radu su ukratko prikazani postupci kojima nastaje čeličanska troska, navedena su njena svojstva i mogućnosti uporabe u graditeljstvu i cestogradnji. Naglasak je stavljen na svojstvo radioaktivnosti čeličanske troske i na utjecaj ovog svojstva na primjenjivost troske u drugim procesima ili djelatnostima. Također su navedeni podaci o radioaktivnosti drugih sirovina i građevinskih materijala, s ciljem usporedbe dostupnih rezultata te nemetalnih dodataka, ferolegura, grafitnih elektroda i drugih materijala koji se koriste u elektrolučnoj peći.

Dosadašnjim istraživanjima utvrđeno je da elektropećna troska posjeduje odlična fizikalna, kemijska i mehanička svojstva te se zbog toga treba što više upotrebljavati, a što manje odlagati. Trajno odlaganje troske ekonomski je neisplativo, zauzima veliku površinu, a korisna svojstva troske se nepovratno gube. Zato je neophodno promatrati trosku kao nusproizvod, a ne kao proizvodni otpad.

Sama troska može sadržavati radioaktivne izotope, od kojih su najčešće prisutni prirodni radionuklidi ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th , dok ne sadrži nijedan umjetni radionuklid. Pregledom dostupnih literaturnih izvora zaključeno je da je radioaktivnost troske daleko ispod graničnih vrijednosti za sirovine i građevinski materijal propisanih u RH te je pogodna za primjenu u graditeljstvu i cestogradnji.

5. LITERATURA

1. Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN br. 117/14).
2. I. Androjić, G. Kaluđer, Utjecaj recikliranog punila na svojstva asfaltne mješavine, *Građevinar* **69**, 3 (2017), 207-214
3. T. Sofilić, I. Brnardić, Održivo gospodarenje otpadom, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
4. Sofilić T., Merle V., Rastovčan-Mioč A., Čosić M., Sofilić U. Steel Slag Instead Natural Aggregate in Asphalt Mixture. *Archives of metallurgy and materials*, 55, 3 (2010) 657-668
5. M. Gojić, Metalurgija čelika, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2005.
6. <http://www.euroslag.com/products/statistics/2012/> (5.6.2017.)
7. The World Steel Assosiation, *Steel Statistical Yearbook*, 2016.
8. <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/steel.html> (26.5.2017.)
9. <https://www.indiamart.com/enteco-engineers-ltd/other-products.html> (28.5.2017.)
10. <http://tehnologicaland.blogspot.hr/2010/11/steelmaking.html> (7.6.2017.)
11. M. Selanec, Troska iz procesa proizvodnje čelika elektropečnim postupkom kao mineralni agregat u cestogradnji, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
12. T. Sofilić, Onečišćenje i zaštita tla, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
13. R. Remus, M. A. Aguado-Monsonet, S. Roudier, L. Delgado Sancho, JRC Reference Report, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), EUR 25521 EN, European Integrated Pollution Prevention and Control bureau, Seville, Spain, 2013.
14. T. Sofilić, A. Mladenovič, U. Sofilić, Defining of EAF Steel Slag Application Possibilities in Asphalt Mixture Production, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Managment* **19**, 2 (2011) 148-157
15. T. Sofilić, M. Čosić, A. Mladenovič, I. M. Asi, U. Sofilić, Čeličanska elektropečna troska umjesto prirodnog mineralnog agregata u asfaltnom habajućem sloju, *Ljevarstvo* **53**, 3-4 (2011) 71-76
16. U. Sofilić, Komparativna istraživanja procesa usitnjavanja elektropečne troske i dolomita, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
17. <http://www.euroslag.org/products/properties/> (14.6.2017.)
18. M. Novaković, Zaštita od ionizirajućih zračenja: propisi u Republici Hrvatskoj s komentarima, *Ekoteh-dozimetrija*, Zagreb, 2001.
19. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Š. Cerjan-Stefanović, Radioaktivni materijali u čeličnom otpadu, *Strojarstvo* **43**, 1-3 (2001) 65-70
20. U. Sofilić, komparativna istraživanja procesa usitnjavanja elektropečne troske i dolomita, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
21. A. C. Freire, J. M. C. Neves, R. Pestana, Analysis of the Properties of Recycled Aggregates for Unbound Granular Asphalt Pavement Layers, 11th International Conference on Asphalt Pavements, Japan, 2010.
22. P. R. Herrington, I. Kvatch, K. O'Halloran, Assessing the Environmental Effects of New and Recycled Materials in Road Construction: Proposed Guidelines, *Transfund New Zealand Research Report* **306**, 6 (2006) 12-15

23. U. M. Mroueh, P. Eskola, J. Laine-Ylijoki, Life-Cycle Impacts of the Use of Industrial By-Products in Road and Earth Construction, *Waste Manage* **21**, 3 (2001) 271-277
24. A .C. Carpenter, K. H. Gardner, Use of Industrial By-Products in Urban Roadway Infrastructure Argument for Increased Industrial Ecology, *Journal of Industrial Ecology* **13**, 6 (2009) 965-977
25. T. Sofilić, D. Barišić, U. Sofilić, Natural Radioactivity in Steel Slag Aggregate, *Archives of Metallurgy and Materials* **56**, 3 (2011) 627-634
26. T. Sofilić, D. Barišić, U. Sofilić, M. Đureković, Radioactivity of some building and raw materials use din Croatia, *Polish Journal of Chemical Technology* **13**, 3 (2011) 23-27
27. Z. Čepo, *Željezara Sisak 1938-1978*, Ed.: SOUR MK-ŽS, Sisak, 1978, str. 284.
28. T. Sofilić, I. M. Asi, M. Čosić, U. Sofilić, Utilization of Steel Slag as Alternative Aggregate in Asphalt Wearing Cours, *Proceeding Book of the 11th International Foundrymen Conference, Foundry Industry – Significance and Future Challenges*, 378-389, Opatija, Hrvatska, 2011.
29. T. Sofilić, D. Barišić, A. Rastovčan Mioč, U. Sofilić, Radionuclides in steel slag intended for road construction, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **284**, 1 (2010) 73-77

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Matea Sekulić

Datum i mjesto rođenja: 23. veljače 1992., Sisak

Adresa: Sisačka ulica 196, 44273 Sela

Telefon: 044/636-587, 091/953-2072

E-mail: matea.sekulic8@gmail.com

Obrazovanje:

1998.-2006. - Osnovna škola Sela

2006.-2010. - Gimnazija Sisak

2014.-2017. - Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

Vještine:

Rad na računalu

Strani jezik: Engleski

Vozački ispit: B kategorija