Čeličanske troske iz procesa proizvodnje elektropećnim postupkom kao nusproizvodi

Lučić, Dario

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:768107

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Dario Lučić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Dario Lučić

ČELIČANSKE TROSKE IZ PROCESA PROIZVODNJE ELEKTROPEĆNIM POSTUPKOM KAO NUSPROIZVODI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić – predsjednica
Izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić – član
Doc. dr. sc. Tahir Sofilić – član
Prof. dr. sc. Ankica Rađenović – zamjenski član

Sisak, srpanj 2017.

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću na svim stručnim savjetima, uputama i pomoći tijekom izrade završnog rada.
Velike zahvale doc. dr. sc. Tahiru Sofiliću na uloženom vremenu i trudu pri izradi rada te mnogim stručnim savjetima.
Također veliko hvala prof. dr.sc. Ankici Rađenović na savjetima i pomoći prilikom izrade završnog rada.
Hvala mojim roditeljima, zaručnici i prijateljima na nesebičnoj podršci i razumijevanju tijekom studiranja.

SAŽETAK

U proizvodnji čelika elektropećnim postupkom nastaju dvije različite vrste troske, crna koja nastaje u elektrolučnoj peći i bijela koja nastaje u lonac-peći. Nastale troske se prije zbrinjavanja miješaju i predaju ovlaštenom sakupljaču uz određene troškove. Da bi trosku, koja kao proizvodni ostatak ima svoju uporabnu vrijednost, tretirali kao nusproizvod, potrebno je zadovoljiti određene uvjete, od kojih je najvažniji utvrđivanje fizikalno-kemijskih karakteristika.

U ovom radu su uspoređene crna i bijela troska s obzirom na njihove fizikalno-kemijske karakteristike te, s obzirom na različitosti prikazane su mogućnosti upotrebe istih. Prema literaturnim podacima obje troske su neopasni otpad, a kao takav se mogu koristiti u razne svrhe (cementnoj industriji, cestogradnji kao zamjena prirodnih mineralnih agregata, poljoprivredi kao poboljšivači tla itd). Kemijski sastav troski je pokazao da se bijela troska od crne najviše razlikuje po sadržaju Ca i Mg zbog čega se ove troske ne bi smjele miješati. Naime, s obzirom na navedeno, svaka od njih može pronaći svoju specifičnu namjenu i mjesto na tržištu. Stoga bi trebalo navedene troske, uz zadovoljavanje zakonom propisanih uvjeta, preimenovati iz otpada u nusproizvod, a time bi se umjesto odlaganja troske, iste predale kupcima, što bi pridonijelo smanjenju troškova proizvodnje sirovog čelika te u konačnici dovelo do približavanja procesa proizvodnje čelika načelima kružnog gospodarstva.

Ključne riječi: crna troska, bijela troska, čelik, elektropećni postupak

STEEL SLAGS FROM THE ELECTRIC ARC FURNACE PROCESS AS BY-PRODUCT

ABSTRACT

In the production of steel by the electric arc furnace (EAF) process two different types of slags were produced, EAF slag or *black* slag and ladle furnace (LF) slag or a *white* slag. Produced slags prior to disposal were mixed and handed to a licensed waste collector with certain costs. In order to treat slags, remains from production with its usage value, as a co product, it is necessary to meet certain conditions of which the most important are physico-chemical characteristics.

In this paper the black and white slag were compared through their physico-chemical characteristics, and regarding their differences, the possibilities of using them were shown. According the literature it was established that both slags are non-hazardous waste, and as such can be used for various purposes (cement industry, road construction as a substitute for natural mineral aggregates, agriculture for soil improvement etc.). The chemical composition of the slags showed that the white slag from black differs most in the content of Ca and Mg so that those slags should be collected separately. Namely, with regard to the above, each of them can find their specific purpose and a place in the market. Therefore, mentioned slags, through meeting the legal issued conditions, should be renamed from the waste to co-product, and therefore instead of disposal slag should be handed to customers, which would contribute to reducing the production cost of crude steel and at the end to the approaching of steel production process toward principles of the circular economy.

Keywords: black slag, white slag, steel, electric arc furnace process

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. PROIZVODNJA ČELIKA 2

2.1. Proizvodnja čelika elektropećnim postupkom 3

2.2. Opis elektropećnog postupka 4

2.2.1. Elektrolučna peć 6

2.2.2. Lonac-peć 7

3. ČELIČANSKE TROSKE IZ PROCESA PROIZVODNJE ELEKTROPEĆNIM POSTUPKOM. 8

3.1. Razvrstavanje crne i bijele troske 11

3.2. Fizikalno-kemijske karakteristike crne troske 14

3.3. Fizikalno-kemijske karakteristike bijele troske 15

3.4. Usporedba crne i bijele troske 16

3.5. Upotreba troski nastalih u elektropećnom procesu proizvodnje čelika 17

3.5.1. Crna troska 18

3.5.2. Bijela troska 19

4. ZAKLJUČAK 21

5. LITERATURA 22

1. UVOD

Zbog nastojanja čovjeka da okoliš podredi i prilagodi svojim potrebama svakim je danom sve veća količina onečišćujućih tvari koje se ispuštaju, a imaju negativno djelovanje na okoliš. Izvore onečišćenja dijelimo na prirodne i antropogene izvore. Antropogeni izvori onečišćenja su oni za čiji je nastanak kriv čovjek, odnosno koji su nastali zbog civilizacijskog napretka bez obaziranja na ugrožavanje čovječanstva te štetan učinak prema okolišu. Prirodni izvori onečišćenja su izvori za koje su odgovorne fizikalno-kemijske reakcije u okolišu, a koje rezultiraju poplavama, potresima, erupcijama vulkana i slično. Također uz navedeno postoji velika povezanost između antropogenih izvora onečišćenja i prirodnih izvora. Povezanost je u tome što antropogene onečišćujuće tvari djeluju na prirodu tako da se u njoj događaju fizikalno-kemijski procesi koji dovode do pojava poplava, orkanskih nevremena, snježnih mećava, ekstremno niskih temperatura u područjima u kojima zbog geografskog položaja ne odgovaraju takve vremenske neprilike. Također uz navedeno, postoji direktni utjecaj antropogeno nastalih onečišćujućih tvari na čovjekovo zdravlje unosom u organizam raznim načinima poput ingestijom, udisanjem i perkutano. U posljednjih stotinjak godina tzv. *vrijeme industrijske revolucije* vidljivo je da je čovjekov negativan utjecaj na okoliš u znatnom porastu jer najviše onečišćenja dolazi upravo iz industrijskih postrojenja.

Promatrajući grane industrijske proizvodnje poznato je da uz energetska postrojenja, kemijsku i naftnu industriju znatan potencijal za narušavanje okoliša ima i metalurška industrija. Ovisno o vrsti metalurških procesa ovise i vrste onečišćujućih tvari koje se javljaju u procesu. Onečišćujuće tvari, poput teških metala npr. Cr, Pb, Cu, Zn uglavnom su vezane za čestice prašine te mogu depozicijom iz zraka dospjeti na tlo i vode i tako onečistiti okoliš. U elektropećnom postupku proizvodnje čelika uz navedene onečišćujuće tvari nastaju prašine i to od vatrostalnih materijala, troske, i elektropećna prašina te plinovi poput SO_2, NO_x, CO, CO_2, HF, HCl, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), poliklorirani bifenili (PCB), poliklorirani dibenzo–*p*–dioksini i poliklorirani dibenzofurani (PCDD/F) itd. koji nekontroliranim ispuštanjem onečišćuju okoliš. Također, u metalurškim procesima nastaju različiti proizvodni ostaci koji po svojim karakteristikama mogu biti razvrstani kao otpadi i/ili nusproizvodi. Posebno značajno mjesto zauzimaju troske iz proizvodnje željeza i čelika, koje su od najranije povijesti nalazile svoju ulogu kao sekundarne sirovine i predstavljale *nusproizvod* [1]. S obzirom da ukupna proizvodnja čelika u svijetu, bez obzira na vrstu procesa kojim se čelik proizvodi, ima uglavnom rastući trend, potrebno je posvetiti pažnju zbrinjavanju troski kao najzastupljenijem proizvodnom otpadu i/ili nusproizvodu ovih procesa. Nekontrolirano odlaganje neobrađene troske te ostalih proizvodnih nusproizvoda i/ili otpada na nezaštićene površine može dovesti do onečišćenja tla kroz depoziciju onečišćujućih tvari potpomognutih atmosferilijama. Stoga se razvijaju nove metode i alati koji za krajnji rezultat doprinose održivom gospodarenju otpadom.

U ovom radu su uspoređene dvije različite troske koje nastaju u proizvodnji čelika elektropećnim postupkom, crna koja nastaje u fazi pretaljivanja uloška u elektrolučnoj peći i bijela koja nastaje u lonac-peći. Također su prikazane prednosti upotrebe pojedinih troski ovisno o vrsti troske i njenim fizikalno-kemijskim karakteristikama. Prikazani su neki od primjera upotrebe troski što proizvodnju čelika približava načelima kružnog gospodarstva kao i cilju nacionalnog prioriteta tzv. bez – deponijskom konceptu gospodarenja otpadom.

2. PROIZVODNJA ČELIKA

Podaci za svjetsku proizvodnju čelika svim postupcima u razdoblju od 1995. do 2015. god. kretale su se od 752.2 mil t (1995.) do 1.62 mlrd t (2015.) dok je u istom razdoblju ukupna količina proizvedenog čelika u Europskoj uniji (EU) iznosila od 158.8 mil t (1995.) do 166.1 mil t (2015.), tablica 1 [2].

Tablica 1. Količine proizvedenog čelika svim postupcima u razdoblju 1995.-2015. godine [2]

Godina	Proizvodnja čelika, t		
	Svijet	EU	Hrvatska
1995	752.271.000	158.800.000	45.000
1996	750.090.000	146.565.000	46.000
1997	798.944.000	159.867.000	69.000
1998	777.320.000	159.888.000	101.000
1999	788.971.000	155.209.000	74.000
2000	847.671.000	163.358.000	71.000
2001	850.413.000	158.497.000	58.000
2002	903.925.000	158.686.000	34.000
2003	969.732.000	160.975.000	41.000
2004	1.068.647.000	169.071.000	86.000
2005	1.138.786.000	165.125.000	73.000
2006	1.250.098.000	207.386.000	81.000
2007	1.348.108.000	210.260.000	75.000
2008	1.343.429.000	198.705.000	89.000
2009	1.238.755.000	139.436.000	43.000
2010	1.433.433.000	172.911.000	95.000
2011	1.538.003.000	177.791.000	96.000
2012	1.560.131.000	168.589.000	1.000
2013	1.650.354.000	166.356.000	135.000
2014	1.669.894.000	169.301.000	167.000
2015	1.620.408.000	166.115.000	122.000

Vrlo bitno je napomenuti da u Europi, prema dostupnim podacima za 2012. godinu europskog udruženja za trosku EUROSLAG, nastalo je 24,7 milijuna tona čeličanske troske te je trajno odloženo 13% dok je privremeno odloženo 19% od ukupne količine proizvedenih troski [3].
S obzirom na to da se u ovom radu pažnja posvećuje troskama koje nastaju u procesu proizvodnje čelika elektropećnim postupkom, nameće se pitanje koje su to količine čelika proizvedene elektropećnim postupkom i koliko su iznosile količine nastalih troski? (tablica 2). Postupak proizvodnje čelika elektropećnim postupkom je vrlo raširen, a to je vidljivo iz podataka da gotovo 26% čelika na svjetskoj razini potječe iz navedenog načina proizvodnje, dok na razini Europe 65% te Europske unije 39%. Podaci za velike proizvođače čelika govore da se elektropećni postupak za dobivanje čelika koristi 63% u SAD-u, 70% u Turskoj, 73% u Italiji u odnosu na ukupnu proizvodnju čelika [2].
Kada je riječ o elektropećnom postupku dobivanja čelika tada se podrazumijeva dobivanje čelika u elektrolučnoj peći uz upotrebu lonac-peći bez obzira što i neki drugi postupci

dobivanja čelika također koriste električnu energiju poput kisikovih konvertora, indukcijskih peći i slično.

2.1. Proizvodnja čelika elektropećnim postupkom

U razdoblju od 1995. do 2015. god. u svijetu je proizvedeno od 245.3 mil t (1995.) do 408.7 mil t (2015.) čelika elektropećnim postupkom, dok su se količine u Europi kretale od 54.4 mil t (1995.) do 65.5 mil t (2015.), tablica 2 [2]. Pošto ne postoje potpuni podaci o količinama nastalih troski u navedenom razdoblju, one se mogu samo procijeniti. Naime, pođe li se od činjenice da prema literaturnim podacima [4] nastaje od 60 do 270 kg crne troske i 10 do 80 kg bijele troske po toni proizvedenog čelika, prosječnim izračunom procijenjena je količina troski koje nastaju u procesu proizvodnje čelika elektropećnim postupkom u razdoblju od 1995.-2015., tablica 2.

Tablica 2. Količine proizvedenog čelika elektropećnim postupkom i procjena količina troski u razdoblju 1995.-2015. godine [2]

PROIZVODNJA ČELIKA U ELEKTROPEĆI			SVIJET		EU	
GODINA	**SVIJET**	**EUROPA**	**CRNA TROSKA**	**BIJELA TROSKA**	**CRNA TROSKA**	**BIJELA TROSKA**
1995	245.341.000	54.428.000	40.481.265,00	11.040.345,00	8.980.620,00	2.449.260,00
1996	249.990.000	55.342.000	41.248.350,00	11.249.550,00	9.131.430,00	2.490.390,00
1997	269.753.000	63.790.000	44.509.245,00	12.138.885,00	10.525.350,00	2.870.550,00
1998	261.237.000	65.906.000	43.104.105,00	11.755.665,00	10.874.490,00	2.965.770,00
1999	264.517.000	63.664.000	43.645.305,00	11.903.265,00	10.504.560,00	2.864.880,00
2000	287.389.000	69.846.000	47.419.185,00	12.932.505,00	11.524.590,00	3.143.070,00
2001	285.110.000	69.816.000	47.043.150,00	12.829.950,00	11.519.640,00	3.141.720,00
2002	304.886.000	69.430.000	50.306.190,00	13.719.870,00	11.455.950,00	3.124.350,00
2003	324.453.000	70.231.000	53.534.745,00	14.600.385,00	11.588.115,00	3.160.395,00
2004	353.025.000	75.215.000	58.249.125,00	15.886.125,00	12.410.475,00	3.384.675,00
2005	359.969.000	72.560.000	59.394.885,00	16.198.605,00	11.972.400,00	3.265.200,00
2006	396.720.000	83.418.000	65.458.800,00	17.852.400,00	13.763.970,00	3.753.810,00
2007	431.466.000	84.708.000	71.191.890,00	19.415.970,00	13.976.820,00	3.811.860,00
2008	429.295.000	82.740.000	70.833.675,00	19.318.275,00	13.652.100,00	3.723.300,00
2009	356.541.000	61.226.000	58.829.265,00	16.044.345,00	10.102.290,00	2.755.170,00
2010	421.750.000	71.147.000	69.588.750,00	18.978.750,00	11.739.255,00	3.201.615,00
2011	454.198.000	75.825.000	74.942.670,00	20.438.910,00	12.511.125,00	3.412.125,00
2012	448.349.000	70.487.000	73.977.585,00	20.175.705,00	11.630.355,00	3.171.915,00
2013	428.808.000	66.292.000	70.753.320,00	19.296.360,00	10.938.180,00	2.983.140,00
2014	430.042.000	66.039.000	70.956.930,00	19.351.890,00	10.896.435,00	2.971.755,00
2015	408.670.000	65.497.000	67.430.550,00	18.390.150,00	10.807.005,00	2.947.365,00
UKUPNO			1.222.898.985,00	333.517.905,00	240.505.155,00	65.592.315,00

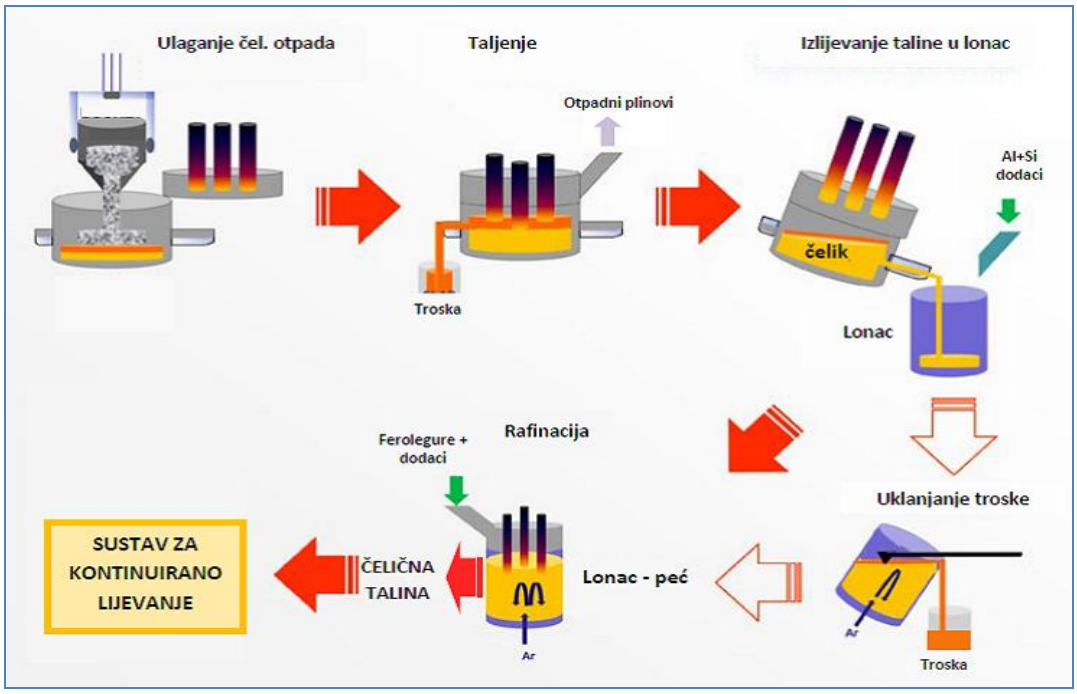
Procijenjene količine troski koje nastaju u elektropećnom procesu u razdoblju 1995. do 2015. godine na globalnoj razini kretale su se u prosjeku 1.2 mlrd t za crnu trosku i 333.5 mil t za bijelu trosku, dok istovremeno su se u Europi kretale između 240.5 mil t za crnu trosku i 65.6 mil t za bijelu trosku. Prema procijenjenim vrijednostima količina prikazanih u tablici 2, može se zaključiti da su količine nastalih troski daleko od zanemarivih. S obzirom na navedeno, od iznimne je važnosti poznavati fizikalno-kemijska svojstva troski i naći najpogodnije načine njihove upotrebe kako bi se spriječilo bezvrijedno odlaganje.
Iz navedenih tablica 1 i 2 može se zaključiti da proizvodnja čelika uglavnom raste s gospodarskim razvitkom koji povlači potrebe za sve većim količinama čelika s obzirom na njegovu rasprostranjenu upotrebu. Zbog svojih svojstava čelik ima višestruku uporabu te je vidljiva uporaba čelika gotovo u svakom segmentu čovjekovog djelovanja. Vrlo lako je pronašao svoju primjenu u automobilskoj industriji, brodogradilištu i građevinarskoj industriji. Primjena čelika će ovisiti o njegovim svojstvima kao što je kemijski sastav, mehaničke karakteristike te mikrostrukturi. Pošto se čelik definira kao željezna legura s najviše 2,06% masenog udjela ugljika i nizom drugih elemenata poput Mn, Si, S, P itd. može se zaključiti, što je i eksperimentalno dokazano, da se variranjem udjela legirnih elemenata dobije čelik različitih svojstava [5]. Uz navedeno bitno je i svojstvo recikličnosti odnosno da čelik kao materijal ima visoki stupanj ponovne iskoristivosti što je vrlo poželjno u cilju zaštite prirodnih resursa i energenata.

2.2. Opis elektropećnog postupka

Proizvodnja čelika elektropećnim postupkom se provodi u dvije peći, elektrolučnoj peći i lončastoj peći, (u nastavku lonac-peć). U elektrolučnoj peći se električna energija pretvara u toplinsku, a rade na principu stvaranja električnog luka između grafitnih elektroda prilikom čega se oslobađa dovoljna količina toplinske energije za vođenje procesa proizvodnje čelika.
Faze dobivanja čelika elektropećnim postupkom su:

- Ulaganje metalnog uloška,
- Taljenje,
- Oksidacija i rafinacija,
- Izlijevanje u lonac.

U fazi ulaganja metalnog otpada kao sirovina se podrazumijeva čelični otpad te se uz njega dodaju različiti nemetalni dodatci kao što su vapno, dolomit, kalcijev fluorit sl. radi snižavanja tališta troske, gdje vapno još ima ulogu formiranja troske.
Prilikom taljenja čelika formira se troska u elektrolučnoj peći koja je crne boje i drugačijeg sastava od troske bijele boje koja nastaje u lonac-peći. Formiranje troske je od velike važnosti te se za njeno formiranje koristi vapno koje se dodaje u uložak. Nakon formiranja troske hidrauličkim mehanizmom se elektrolučna peć naginje te dolazi do odlijevanja crne troska. Na slici 1 [6] prikazane su faze koje se odvijaju u procesu dobivanja čelika elektropećnim postupkom.



Slika 1. Prikaz faza u proizvodnji čelika elektropećnim postupkom u kombinaciji sa lonac-peći [6]

Kako bi troska bila fluidna za njeno snižavanje tališta, kao što je napomenuto, koriste se različiti nemetalni dodaci poput vapna, dolomita, kalcijev fluorit i sl. [7]. Ovisno o agregatnom stanju u kojem se uložak nalazi ovisi i vrijeme potrebno za proces taljenja uloška. Većinom proces taljenja u elektrolučnoj peći traje nešto manje od sat vremena ako se uložak nalazi u djelomično tekućem agregatnom stanju, dok za uložak koji je u potpunosti u krutom agregatnom stanju vrijeme potrebno za taljenje iznosi nešto više od sat vremena što je češći slučaj. Razlog učestalosti korištenja uloška koji je u krutom stanju je taj što je uložak za elektrolučnu peć većinom tzv. *staro željezo* koje je u potpunosti u krutom stanju. Ovisno o zahtijevanoj kvaliteti i sastavu čelika ponekad je potrebno dodati sirovo željezo u uložak jer posjeduje nizak sadržaj oligoelemenata i dobiva se čelik veće čvrstoće. Najveći izvor onečišćenja u elektrolučnoj peći za vrijeme proizvodnje čelika je upravo u tome što u ulošku peći u čeličnom otpadu mogu biti različite tvari, anorganskog i organskog porijekla koje se tijekom procesa taljenja oslobađaju u obliku plinova, para i prašina te pod utjecajem termodinamičkih uvjeta mogu tvoriti nove toksične spojeve.
Nakon što se rastaljena čelična talina iz elektrolučne peći prelije u lonac-peć na rafinaciju, u ovoj tzv. fazi sekundarne metalurgije, nastavlja se niz kemijskih reakcija oksidacija koje uključuju odsumporavanje, odfosforavanje, itd. Provođenje rafinacije, tj. postizanja čelika željenog kemijskog sastava, je od velike važnosti, a provodi se dodatkom ferolegura izravno u lonac-peć. U lonac-peći dolazi do nastajanja bijele troske koja ima vrlo značajnu ulogu jer apsorbira produkte reakcija, sprječavaju reoksidaciju taline kisikom iz zraka, sprječavaju hlađenje taline, uklanjanje štetnih primjesa sumpora itd. Po svome sastavu bijela troska se razlikuje od crne troske, a samim time i njena daljnja upotreba u drugim procesima [8].
Kada je postignut željeni sastav talina se odvodi u sustav za kontinuirano lijevanje gdje se lijevaju poluproizvodi za daljnju preradu u konačne proizvode postupcima poput valjanja, kovanja ili vučenja. Isto tako, čelik se može lijevati i u ingote koji su pogodni za transport [5].

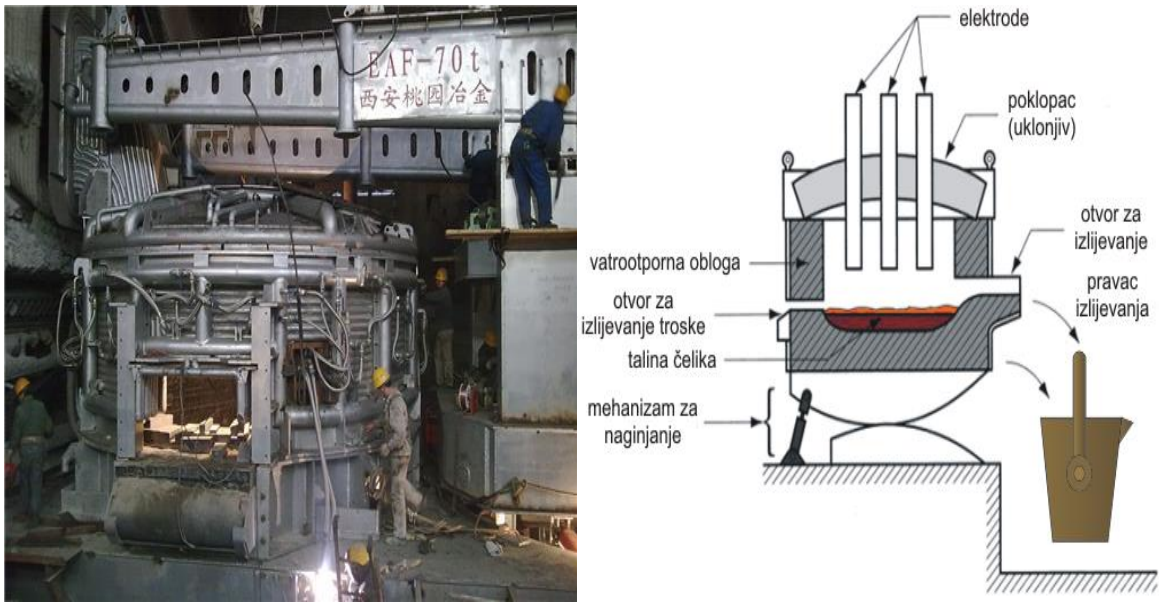
Na ovakav način elektrolučne peći imaju svrhu za pretaljivanje čelika a lonac-peći imaju ulogu rafinacije i dobivanje željenog sastava čelika.

2.2.1. Elektrolučna peć

Elektrolučna peć za dobivanje čelika je najraširenija vrsta peći za proizvodnju čelika koju je na prijelazu između 19. i 20. stoljeća izumio Paul Louis Heroult, kemičar iz Francuske. Prva takva peć je dobila ime po njemu i zvala se Heroultova elektrolučna peć. Električni luk je otkriven 1800. godine, a proizvodnja čelika u elektrolučnoj peći je počela 1906. godine u Njemačkoj. Spoznaja o koristi i prednosti elektrolučne peći brzo se proširila svijetom a to je vidljivo iz toga što je desetak godina nakon korištenja prve elektrolučne peći proizvedeno još 733 peći [5].
Postoje različiti kapaciteti elektrolučnih peći, a glavna podjela obuhvaća:

- male elektrolučne peći kapaciteta do 50 tona,
- srednje elektrolučne peći kapaciteta od 50 do 100 tona,
- velike elektrolučne peći kapaciteta od 100 do 200 tona.

U novije vrijeme kapacitet elektrolučnih peći je do 180 tona, no uvidom u spoznaju da povećanjem kapaciteta peći raste i ekonomičnost proizvodnje čelika danas se nastoji proizvoditi peći velikih kapaciteta. Cijena proizvodnje čelika ima veliku ulogu u konkurentnosti na tržištu i održivoj proizvodnji. Kako se u znanosti gotovo sve bazira na eksperimentalnim podacima tako je i u metalurškoj znanosti provedeno testiranje isplativosti proizvodnje čelika s obzirom na kapacitet peći. Utvrđeno je da povećanjem kapaciteta elektrolučne peći sa 10 tona na 30 tona cijenu čelika smanjuje za 25 %, a povećanje kapaciteta sa 30 tona na 70 tona cijenu proizvodnje čelika smanjuje za čak 50 % [5]. Potreba za pećima koje se odlikuju velikom fleksibilnošću u svrhu zadovoljavanja tržišta se nazivaju visokoučinske peći (eng. *Ultra High Power, UHP*), slika 3 [9, 10]. Ovakve peći čine jezgru mini-čeličana.



Slika 3. Elektrolučna peć [9, 10]

2.2.2. Lonac-peć

U lonac-peći (slika 4) se vrši rafinacija dodatkom ferolegura kroz otvor hlađenog pokrova lonca te se temperatura taline održava pomoću električne energije i to električnim lukom preko elektroda [11]. Kako bi se postigla homogenizacija taline i ubrzalo vrijeme taljenja ferolegura, talina u lonac-peći se propuhuje inertnim plinovima poput argona i dušika te se prati kvaliteta čelika kemijskom analizom. Nakon lonac-peći, kao što je prethodno opisano, talina se odvodi u sustav za kontinuirano lijevanje gdje se lijevaju poluproizvodi ili ingoti.



Slika 4. Lonac-peć [11]

3. ČELIČANSKE TROSKE IZ PROCESA PROIZVODNJE ELEKTROPEĆNIM POSTUPKOM

Troske nastale elektropećnim postupkom se svrstavaju u metalurške troske koje se razvrstavaju s obzirom na procese u kojima nastaju. Tako postoje *željezne troske* i to visokopećne i čeličanske troske i *neželjezne troske* koje nastaju pri proizvodnji lakih metala te postoje još i ostale troske koje nastaju u spalionicama i termoenergetskim postrojenjima. Uz čeličanske troske nastaju i troske iz sekundarne metalurgije čelika koje nastaju s obzirom na potražnju za posebno legiranim čelikom (slika 5) [12].



Slika 5. Razvrstavanje *željeznih* troski po mjestu nastanka [12]

Elektropećnim postupkom u elektrolučnoj peći mogu nastati dvije različite troske s obzirom na to proizvodi li se ugljični čelik ili visoko kvalitetni legirani čelik i to crna troska nastala prilikom dobivanja ugljičnih čelika te bijela troska kod visoko legiranih čelika. Nadalje, u lonac-peći, prilikom proizvodnje visokokvalitetnih čelika formira se sekundarna bijela troska.
U ovom radu se promatra crna i bijela troska sa stajališta nusproizvoda iz procesa dobivanja čelika. Elektropećne troske se najčešće sastoje od niza oksidnih komponenata, a kemijski sastav im je relativno složen te ovisi o količini i vrsti troskotvornih elemenata koji se dodaju prilikom izrade taline. Nadalje, sastav troski ovisi i o porijeklu te kvaliteti tzv. *starog željeza* odnosno čeličnog otpada kao količini i vrsti legirnih elemenata koji se dodaju za dobivanje različitih čelika te termodinamičkih uvjeta. Troska se sastoji od oksida kalcija, željeza, silicija, aluminija, magnezija, mangana itd. koji su povezani u složene spojeve kalcijevih silikata, aluminosilikata i aluminoferita [13]. Na slici 6 je prikazana crna troska iz procesa proizvodnje ugljičnih čelika elektrolučnim postupkom [14].



Slika 6. Crna troska iz procesa proizvodnje ugljičnih čelika elektrolučnim postupkom [14]

Nakon petaljivanja uloška, odvajanja crne troske i prelijevanja taline u lonac-peć slijede postupci sekundarne metalurgije koji se odvijaju u lonac-peći. Modernizacijom procesa proizvodnje čelika, elektrolučne peći su postale isključivo agregati za pretaljivanje čeličnog otpada, a lonac za prijam tekućeg čelika. Nakon provedene obrade taline u lonac-peći slijedi odvajanje bijele troske koja je po sadržaju pojedinih elemenata drugačija od crne troske. Nakon kemijskom analizom provjerene kvalitete čelične taline, najčešće se odvodi na sustav za kontinuirano lijevanje čelika. Na slici 7 je prikazan izgled bijele troske nakon hlađenja i separacije po frakcijama [15].



Slika 7. Bijela troska [15]

Struktura čeličanskih troski temelji se na dvo- i tro-komponentnim sastavima tipa CaO – SiO_2, CaO – FeO, CaO – SiO_2 – MnO, CaO – Al_2O_3, CaO – FeO – SiO_2 i CaO – SiO_2 – FeO – MgO, a najzastupljeniji minerali u troskama su dikalcijevi i trikalcijevi silikati te se pojavljuju i različiti aluminati i silikati. Čeličane često miješaju bijelu i crnu trosku pa njen sastav ovisi i o omjerima pomiješanih troski.
S ciljem daljnje upotrebe čeličanske troske od velikog značaja je proces hlađenja i prskanje vodom. Troska se izlijeva u lonce s vatrostalnim oblogom, koji mogu biti smješteni na željezničkim vagonima ili cestovnim vozilima što je prikazano na slici 8 [16], te se njima odvozi do mjesta na koje se izlijeva i hladi. Prostori za hlađenje su najčešće betonirane površine ili bazeni u kojima se hlađenje može provoditi na zraku u atmosferskim uvjetima ili pak ubrzano potpomognuto vodom što je prikazano na slici 9 [17].



Slika 8. Izlijevanje troske na mjesto za hlađenje [16]



Slika 9. Hlađenje troske potpomognuto vodenim topovima [17]

Hlađenje potpomognuto vodom je od velike važnosti pogotovo ako se troska neposredno nakon hlađenja obrađuje i priprema za upotrebu. Na ovaj način, hlađenjem i kvašenjem, u trosci se eliminiraju slobodni oksidi CaO i MgO, čije bi postojanje moglo umanjiti kvalitetu troske kao materijala namijenjenog graditeljstvu. Postupkom brzog hlađenja troske ubrzava se postupak starenja koji ako se odvija u atmosferskim uvjetima može trajati i do nekoliko godina.
Nadalje, vrlo bitno je napomenuti da se hlađenjem i postupkom starenja troske ujedno vrši stabilizacija troske tj. prevođenje CaO prema $Ca(OH)_2$ te uz utjecaj CO_2 iz zraka u konačnici nastaje stabilni $CaCO_3$. U slučaju prisutnosti CaO u troski te njenoj primjeni u cestogradnji može doći do bubrenja u doticaju s vodom, a posljedica je napuhivanje asfaltne mješavine na cesti.

3.1. Razvrstavanje crne i bijele troske

Prije bilo kakvog recikliranja/oporabe nekog materijala potrebno ga je razvrstati ovisno o njegovim fizikalno-kemijskim karakteristikama i potencijalnoj opasnosti na zdravlje ljudi i okoliš. Pošto troske zauzimaju najveći udio u ukupnoj količini odlaganih proizvodnih otpada u procesu proizvodnje čelika elektropećnim postupkom od velike je važnosti utvrditi dali su troske opasan ili neopasan otpad o čemu uvelike ovisi daljnja upotreba i privremeno odlaganje troski. Kako bi se provjerilo da li su troske iz elektropećnog postupka proizvodnje ugljičnih čelika opasan otpad, radi se analiza eluata elektropećne troske [8]. Analiza eluata se provodi za određivanje vrijednosti pojedinih parametara onečišćenja otpada koja nam pomaže u klasifikaciji analiziranog otpada. Najčešće se koriste standardizirane metode za određivanje sadržaja metala spektrometrijom atomske apsorpcije upotrebom tehnike plamena, grafitne kivete i hidridnog sustava. Uvažavajući rezultate iz literature [18, 19] određivanja kemijskog sastava eluata ovog otpadnog materijala, utvrđeno je da ga je moguće odložiti na odlagalište neopasnog otpada što je od velike važnosti za daljnju obradu i upotrebu troski (tablica 3). Potrebno je napomenuti da troska koja nastaje u procesima proizvodnje visoko legiranih čelika može sadržavati i legirajuće elemente poput Cr, Ni ili V čime njeno razvrstavanje u neopasni otpad može biti upitno.

Tablica 3. Usporedba literaturnih rezultata [18, 20] ispitivanja parametara u eluatu crne i bijele troske namijenjenih trajnom odlaganju na odlagalištu neopasnog otpada sukladno propisima RH [21]

Parametar	**mg/kg suhe tvari**		
	GV (*L/S = 1L/100g)	**Crna troska [18]**	**Bijela troska [20]**
pH	>6	11,17	11,01
As	2	<0,001	<0,001
Ba	100	67,41	5,92
Cd	1	<0.001	0,002
Cr	10	1,33	0,15
Cu	50	0,170	0,07
Hg	0.2	0,003	<0,001
Mo	10	<0,001	<0,01
Ni	10	<0,001	0,04
Pb	10	0,023	<0,01
Sb	0.7	<0,001	<0,01
Se	0.5	<0,001	<0,01
Zn	50	0,090	0,03
Cl^-	15000	5,0	63
F^-	150	4,5	<1
SO_4^{2-}	20000	10,0	10
Otop.org. ugljik – DOC/C	800	51,6	36
Ukupno otopljena tvar	60000	12100	9800

*L/S=tekuće (dest. voda/uzorak <2 mm, 24 sata uz miješanje), filtriranje = eluat

Nadalje, prema *Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* [22] te sukladno normi HRN ISO 7851:1998 elektropećne troske se mogu razvrstati i u *anorganske poboljšivače tla.*

Prije bilo kakvog daljnjeg postupka gospodarenja troskom, potrebno je posvetiti pozornost jednoj od vrlo značajnih svojstava - svojstvu radioaktivnosti. Radioaktivnost je sposobnost tvari da emitira zračenje te ne ovisi o masi ili volumenu tvari, već isključivo o broju raspada atoma u jedinici vremena. Najznačajniji izvor radionuklida u proizvodnji čelika elektropećnim postupkom je čelični otpad koji može sadržavati radioaktivne tvari. Takav čelični otpad može doći u obliku odbačene ili istrošene opreme koja sadrži radionuklide, a ima široku primjenu u medicini, industriji, vojnoj industriji i nuklearnoj tehnici [23]. Ukoliko se upotrebljava čelični

otpad u kojem postoji prisutnost radionuklida pri izradi čelika elektropećnim postupkom, postoji opasnost od njihove moguće disperzije u okoliš. Najčešći radioaktivni elementi koji se pojavljuju u čeličanama su ^{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.
Vrlo je bitno prije upotrebe 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 zdravlje ljudi i okoliš. Ukoliko izmjerena aktivnost radionuklida u trosci ne prelaze propisane koncentracije, ovisno o njenoj 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.
Sofilić i suradnici su, u svrhu utvrđivanja mogućnosti korištenja elektropećne troske u cestogradnji, proveli istraživanje na trosci iz čeličana u Sisku i Splitu, tablica 4 [24].

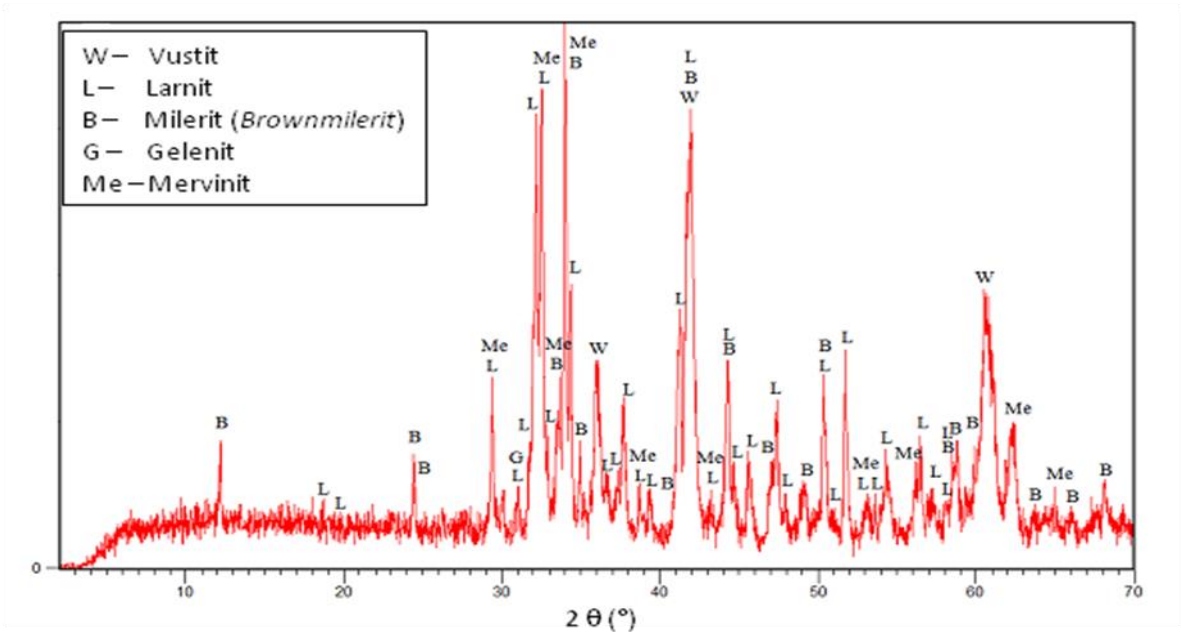
Tablica 4. Rezultati radioaktivnosti elektropećne troske [24]

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

Na uzorcima su proveli γ- spektrometrijsku analizu te je utvrđeno, da sukladno očekivanjima, uzorci sadrže ^{40}K, ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{238}U, ali ne sadrže umjetne radionuklide. Da bi se elektropećna 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. Vrijednost indeksa radioaktivnosti mora biti manja ili jednaka 1 [25]. Rezultati su pokazali da je izmjerena vrijednost daleko manja od dopuštene vrijednosti radioaktivnosti za upotrebu troske u cestogradnji te kao takva se može koristiti kao agregat u cestogradnji. Ovisno o upotrebi u drugim procesima potrebno je usporediti dobivene rezultate sa dopuštenim vrijednostima za ciljanu upotrebu kako bi se spriječilo narušavanje ljudskog zdravlja i okoliša.

3.2. Fizikalno-kemijske karakteristike crne troske

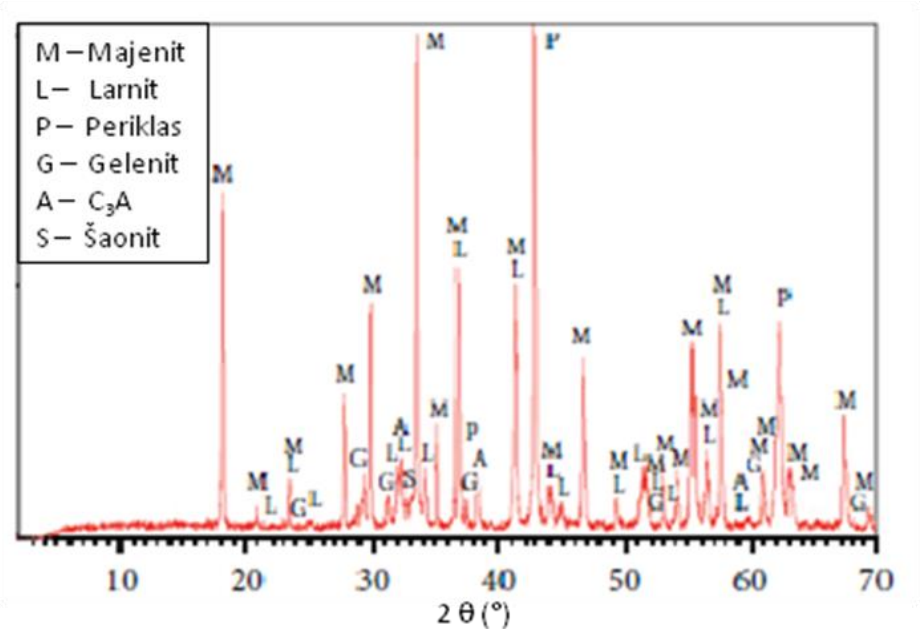
Najznačajniji otpad od svih otpada i nusproizvoda nastalih u elelektropećnom procesu proizvodnje čelika je elektropećna troska (crna troska) a količina koja nastaje se kreće u količinama od 60 do 270 kg t^{-1} sirovog čelika (poglavlje 2.1.). Elektropećna troska se danas u mnogim razvijenim zemljama naziva nusproizvodom, dok se nažalost još uvijek u mnogim zemljama, pa tako i u Hrvatskoj, razvrstava najčešće u neopasni otpad i označava ključnim brojem 10 02 02 , iako po svojim karakteristikama i primjenjivosti kako u metalurgiji, tako i u drugim industrijama, opravdano zaslužuje naziv nusproizvod [26]. Početkom 20. stoljeća bilježi se ubrzani razvoj i konfiguriranje proizvodnih procesa u kojima se čeličanska troska koristi kao sekundarna sirovina. Značaj čeličanske troske i njena primjena je rasla zbog povećanja proizvodnje čelika elektropećnim postupkom a njena primjena je sve zastupljenija u različitim granama industrije.
Na temelju literaturnih podataka o kemijskom sastavu čeličanskih troski može se zaključiti da se sadržaj pojedinih oksida kreće u vrlo širokim granicama, što je posljedica kvalitete proizvedenog čelika odnosno kvalitete i sastava čeličnog otpada upotrijebljenog kao sirovinske osnove. Nadalje, sastav će ovisiti i o vrsti te udjelu pojedinih nemetalnih dodataka, upotrijebljenoj vrsti i količini ferolegura kao i ostalih tehnoloških parametara. Tako se CaO kreće u rasponu, (tablica 5) od 18,4-60 %, FeO (2,5 – 41,2 %), Fe_2O_3 (1 – 31,2 %), SiO_2 (6,5 – 35 %), MgO (1,3 – 31,3 %), Al_2O_3 (1 – 13,44 %), MnO (0,60 – 12 %), Na_2O (0,06 – 0,5 %), K_2O (0,02 – 0,2 %), P_2O_5 (0,01 – 1,8 %), a Sofilić i sur. su došli do slijedećih rezultata, sadržaj CaO 33,2%, Fe_2O_3 29,64%, SiO_2 10,08%, MgO 13.09%, Al_2O_3 1,66%, MnO 6,18%, Na_2O 0,02% i K_2O 0,06% [13].
Sagledavši mineraloški sastav čeličanske troske iz procesa proizvodnje nelegiranih čelika elektrolučim postupkom, odnosno crne troske, vidljivo je da se sastoje od mješavine različitih minerala relativno složenog kemijskog sastava. Na slici 10 prikazan je difraktogram dobiven difrakcijskom analizom X-zraka te su u tablici 6. prikazani minerali crne troske [18].



Slika 10. Difraktogram elektropećne troske [18]

3.3. Fizikalno-kemijske karakteristike bijele troske

Kao i kod crne troske i sadržaj bijela se kreče u širokim granicama (tablica 5): CaO (30–60 %), SiO_2 (2–35 %), Al_2O_3 (4,1–35,76 %), MgO (1–12,6 %), FeO (0–15 %), MnO (0–5 %), Cr_2O_3 (0,03–0,37 %), P_2O_5 (0–0,4 %), TiO_2 (0,2–0,9 %), K_2O (0,01– 0,02 %) i Na_2O (0,06–0,07 %) [27-37]. Istraživanjima troske iz lonac-peći koje su proveli Rađenović i sur. [20] utvrđen je sljedeći sastav spojeva: CaO 48,37 %, SiO_2 15,00 %, Al_2O_3 14,30 %, MgO 15,25 %, FeO 1,54 %, MgO 15,25 %, K_2O 0,36 % i K_2O 0,36 %.
Rezultati mineraloškog sastava bijele troske prikazan je difraktogramom na slici 11 te su rezultati uspoređeni s mineraloškim sastavom crne troske u tablici 6.



Slika 11. Difraktogram bijele troske iz lonac-peći [20]

Bijela troska koja nastaje u lonac-peći prilikom proizvodnje čelika elektropećnim postupkom se razlikuje od crne troske po sastavu i količini, te je po toni taline nekoliko puta manja od količine elektropećne troske i iznosi samo 10-80 kg t^{-1} [4].

3.4. Usporedba crne i bijele troske

U tablici 5 su uspoređeni rezultati kemijskih analiza te su dane razlike u sastavima crne i bijele troske.

Tablica 5. Usporedba literaturnih rezultata kemijskih analiza uzoraka crne i bijele troske [13, 27-37]

Oksid	**w (%)**	
	Crna troska [13]	**Bijela troska [27-37]**
CaO	18,4-60,0	30-60
FeO	2,5-41,2	0-15
Fe_2O_3	1,0-31,2	-
SiO_2	6,5-35,0	2-35
Al_2O_3	1-13,44	4,1-35,76
MgO	1,3-31,3	1-12,6
MnO	0,6-12,0	0-5
Na_2O	0,06-0,5	0,06-0,07
K_2O	0,02-0,2	0,01-0,02

S obzirom na rezultate iz tablice 5 utvrđeno je da crna troska sadrži veće količine FeO i Fe_2O_3 što joj i daje crnu boju. Uz navedeno vidljiva je razlika u sadržaju MgO i MnO.
U tablici 6 su uspoređeni literaturni mineraloški sastavi crne i bijele troske [18, 20].

Tablica 6. Usporedba mineraloških sastava crne [18] i bijele troske [20]

Crna troska	**Bijela troska**
Vustit FeO	Majenit $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, $C_{12}A_7$
Larnit β-$2CaO \cdot SiO_2$, β-Ca_2SiO_4	Larnit β-$2CaO \cdot SiO_2$, β-Ca_2SiO_4
Milerit (brownmillerit) $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$, C_4AF	Periklas MgO
Gelenit $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $Ca_2Al_2SiO_7$	Gelenit $2CaO \cdot Al_2O_2 \cdot SiO_2$, $Ca_2Al_2SiO_7$
Mervinit $Ca_2Mg(SiO_4)_2$, C_3MS_2	Trikalcij aluminat $3CaO \cdot Al_2O_3$, $Ca_3Al_2O_6$, C_3A
	Šaonit γ-$2CaO \cdot SiO_2$, γ-Ca_2SiO_4

Može se zaključiti da su zajednički minerali obiju troski larnit i gelenit dok crna troska još uz njih sadrži vustit, milerit te mervinit, a bijela troska iz lonac-peći majenit, periklas, trikalcij aluminat te šaonit.

Sagledavši kapacitete dobivanja čelika elektropećnim postupkom vidljivo je da bez obzira na manju količinu proizvedene bijele troske dolazi do pojave značajnih količina (tablica 2) koje se mogu upotrijebiti bilo u vlastitom procesu proizvodnje čelika u kojem ova troska i nastaje, bilo u nekim drugim industrijama kao npr. industrija cementa (kao dodatak sirovini) ili graditeljstvo (izrada građevinske žbuke, mineralni agregat u cestogradnji, izradi betona, itd.). Također, rezultati dobiveni za mineraloški sastav u skladu su s rezultatima dobivenim kemijskom analizom troski.

3.5. Upotreba troski nastalih u elektropećnom procesu proizvodnje čelika

Kao što je ranije rečeno u svijetu nastaju velike količine raspoloživih elektropećnih troski, određenih mineraloških sastava i kemijskih neopasnih svojstava. S obzirom na navedene karakteristike, troske mogu biti upotrijebljene u raznim granama ljudske djelatnosti te bi je trebalo iz otpada prevesti u nusproizvod. Ovisno o sastavu troski ovisi i njihova daljnja upotreba u nekim drugim procesima.
Najznačajnija područja primjene troski su [38]:

- cestogradnja,
- vodoprivreda,
- željeznički kolnički zastori,
- krovopokrivanje (*roofing)*

Ostala područja primjene troski su:

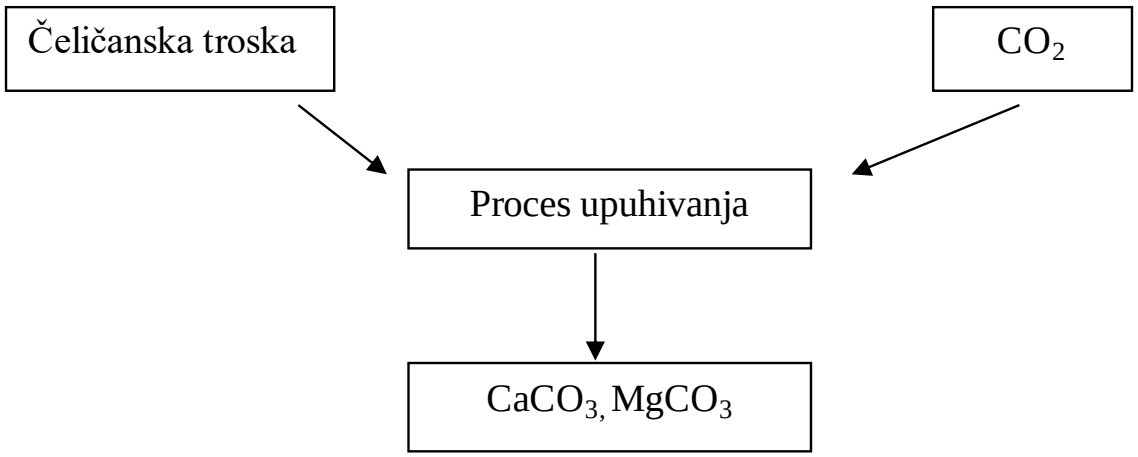
- proizvodnja mineralne vune,
- proizvodnja klinkera,
- proizvodnja betonske galanterije,
- proizvodnja stakla,
- proizvodnja mineralnih gnojiva,
- proizvodnja filtarskih medija za pročišćavanje voda,

Troske se mogu primijeniti i u poljoprivredi za:

- poboljšavanje hranidbenih svojstava tla,
- neutralizaciju kiselog tla i vode,
- revitalizaciju tla,
- unos bioelemenata u tlo i održavanje ravnoteže mikroorganizama u tlu.

3.5.1. Crna troska

Osim navedenog, jedna od značajnijih primjena troske je mineralna karbonatizacija troskom. Problematika modernog društva je prekomjerna emisija CO_2 iz raznih procesa, a najčešće iz procesa izgaranja fosilnih goriva. Prekomjerna emisija CO_2 u atmosferu uzrokuje negativne promjene u okolišu koje utječu na zdravlje ljudi, pa je od velike važnosti reduciranje emisije CO_2 u atmosferu.
Industrija čelika emitira velike količine CO_2 u atmosferu, stoga je od velike važnosti primjenjivati nova znanja i tehnike u sprječavanju emitiranja istih. Elektropećna troska je po svojem sastavu vrlo pogodna za korištenje u procesu mineralne karbonatizacije. Zbog sadržaja velikih količina raznih oksida u troski (tablica 5), isti potpomažu u stvaranju karbonata. U tome ima značajnu ulogu CaO kao reaktivna komponenta kalcijevih silikata kojeg ima u značajnim količinama. Cijena prirodnih silikata je znatno veća u odnosu na trosku za koju pojedine tvrtke su dužne plaćati zbrinjavanje. Iz navedenog je vidljivo kako upotreba troske u procesu mineralne karbonatizacije koja ima za cilj sekvestraciju CO_2 ima značajne prednosti nad ostalim mineralnim sirovinama te njihova upotreba može znatno doprinijeti ekonomski isplativu bilancu za proizvođače čelika.
Zbog visokog sadržaja CaO, troska je pogodna za vezanje CO_2 jer ima sposobnost da se na 1 kg troske veže 0,25 kg CO_2. Podatak govori da se u SAD-u na godišnjoj razini sekvestrira oko 4,6 Mt CO_2 pomoću čeličanske troske i troske dobivene iz visoke peći. Na slici 12 je prikazan osnovni princip sekvestracije CO_2 pomoću čeličanske troske.
U procesu uklanjanja ugljičnog dioksida pomoću troske moguće je koristiti različite troske. U ovom radu je opisan elektropećni postupak proizvodnje čelika, a uzevši u obzir da troska iz ovog procesa u prosjeku sadrži 18,4-60% masenog udjela CaO i 1,3-31,3% MgO postoji veliki potencijal za njenu upotrebu u sekvestraciji CO_2. Ako uzmemo najmanju količinu troske koja nastaje po toni čelika npr. 65-80 kg/t čelika uz pretpostavku da će sav CaO i MgO preći u karbonate troska ima mogućnost vezati 35-45% CO_2 iz proizvodnje čelika elektrolučnim postupkom. Nastajanjem većih količina troske (što je češći slučaj zbog onečišćenja u šarži za taljenje), eksponencijalno raste i postotak sekvestracije CO_2 zbog prisutnosti većih količina oksida koji prelaze u karbonate [39].



Slika 12. Osnovni princip sekvestracije CO_2 pomoću čeličanske troske [39].

Sagledavši proizvodnju čelika vidljivo je da troska predstavlja određeni trošak tvrtkama no zahvaljujući istraživanjima pronađeno je mjesto i način uporabe čeličanske troske u smanjenju emisija CO_2. Smanjivanjem emisija CO_2 dolazi i do uštede na razini države jer po načelu *onečišćivač plaća* vidljivo je da se smanjivanjem emisije CO_2 može trgovati sa preostalom kvotom emisije u atmosferu koja je propisana zakonom te tako pojeftiniti proizvodnju čelika što igra veliku ulogu u konkurentnosti na tržištu.
Kako je prethodno napomenuto najznačajnija upotreba elekropećne troske je upotreba u cestogradnji kao zamjena prirodnog agregata u izradi asfaltne mješavine. Rezultati ispitivanja svih propisanih parametara asfaltne mješavine s elektropećnom troskom uspoređeni su s asfaltnim slojem od 100% prirodnog agregata, te je utvrđeno kako ova vrsta asfaltne mješavine u potpunosti zadovoljava sve zahtjeve Analizom dobiveni rezultati prikazani u tablicama 5 i 6 te nakon uspoređivanja sa svojstvima prirodnog agregata korištenog u izradi asfaltne mješavine dokazano je da zadovoljavaju propisana svojstva. Također sadrže mali udio CaO i MgO, čime zadovoljavaju 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 [40].
S obzirom na sastav bijele troske iz lonac-peći i ona bi se mogla koristiti za istu namjenu.

3.5.2. Bijela troska

Iz literaturnih podataka je razvidna manja mogućnost upotrebe bijele troske za razliku od crne troske. S obzirom na različitosti u sastavu crne i bijele troske očekivalo bi se da će se i u literaturi pronaći podjela uporabi tih troski s obzirom na navedeno, ali nažalost taj dio još uvijek nije dovoljno istražen.
Nailazimo na podatak da zbog svoje volumetrijske stabilnosti bijela troska lako pronalazi svoju upotrebu u graditeljstvu. Jedna od glavnih mogućnosti upotrebe je u proizvodnji portlandskog cementnog klinkera [41]. Uz uporabu u izradi cementa načelima supstitucije, bijela troska se može koristiti umjesto prirodnih agregata ili drugih skupih materijala. Vezano na zamjenu prirodnih agregata s troskom, istraživanjima je dokazano da se bijela troska može koristiti umjesto prirodnog pijeska u izradi morta i betona te u poljoprivredi. Upravo ovdje nailazimo, s obzirom na različit sastav crne i bijele troske, da je bijela troska pogodnija u korištenju za poljoprivredne svrhe (poboljšivač tla i za ishranu bilja) zbog svog većeg sadržaja CaO te manjeg sadržaja FeO (tablica 5). Nadalje, može se koristiti za nasipavanje cesta, pročišćavanje voda (adsorbent) i pokrivanje odlagališta. Izgradnja cesta zahtjeva različite materijale različitih frakcija za čije korištenje je potrebno provesti više zahvata uz veliku potrošnju energije. Uz navedeno, trošenje prirodnih neobnovljivih izvora materijala je ograničeno, stoga uzevši u obzir podatak da se godišnje koristi 30.000 mil. t prirodnog agregata potrebno je pronalaziti rješenja za smanjenje potrošnje istog upotrebom drugih materijala poput troske [41].
Bijela troska se za razliku od crne troske može koristiti u izradi sintetičkog dodatka koji se nadalje koristi u procesu proizvodnje čelika. Sintetički dodatak se dodaje u lonac-peć uz sve ostale prethodno navedene dodatke, a doprinosi smanjenju potrebe za dodacima koji se inače koriste u procesu proizvodnje čelika elektropećnim postupkom.

Upotrebom sintetičkog dodatka poboljšano je uklanjanje sumpora za ~ 30%. U konačnici to sve doprinosi i ekonomskoj računici te smanjenju količini odložene bijele troske nastale u lonac-peći.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu uspoređene su crna i bijela troska iz elektropećnog postupka proizvodnje čelika s obzirom na fizikalno-kemijske karakteristike. S obzirom na njihove različitosti prikazane su mogućnosti korištenja istih.
Pregledom literature ustanovljeno je da se obje troske svrstavaju u neopasni otpad te se kao takve mogu odlagati na odlagališta neopasnog otpada. Literaturni rezultati analize radioaktivnosti troski ukazuju da su vrijednosti daleko manje od dopuštenih vrijednosti radioaktivnosti za upotrebu u cestogradnji i građevini. Nadalje, prema *Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* elektropećne troske se mogu razvrstati i u *anorganske poboljšivače tla.*
Kemijski sastav troski je pokazao da se razlikuju po sadržaju i vrsti kemijskih spojeva. Crna troska je bogatija sa MgO i MnO te FeO i Fe_2O_3 što joj i daje crnu boju, a siromašnija sa CaO, Al_2O_3.
Obje troske sadrže zajedničke minerale larnit i gelenit dok crna još uz njih sadrži vustit, milerit te mervinit, a bijela majenit, periklas, trikalcij aluminat te šaonit. Mineraloški sastav je u skladu s rezultatima dobivenih kemijskom analizom.
U Hrvatskoj se troske najčešće razvrstavaju u neopasni otpad, ali prema svojim karakteristikama i primjenjivosti kako u metalurgiji, tako i u drugim industrijama trebale bi se razvrstati kao nusproizvod.
S obzirom na literaturu i dostupne rezultate za troske iz elektopećnog postupka, svaka može pronaći svoju primjenu u cestogradnji, vodoprivredi, izradi željezničkih kolničkih zastora, krovopokrivanju, proizvodnji mineralne vune, proizvodnji klinkera, proizvodnji betonske galanterije, proizvodnji stakla, proizvodnji mineralnih gnojiva, proizvodnji filtarskih medija za pročišćavanje voda, te u poljoprivredi za: poboljšavanje hranidbenih svojstava tla, neutralizaciju kiselog tla i vode, revitalizaciju tla, unos bioelemenata u tlo i održavanje ravnoteže mikroorganizama u tlu.
Bijela troska za razliku od crne:

- je pogodnija u korištenju za poljoprivredne svrhe zbog većeg sadržaja CaO i manjeg sadržaja FeO,
- je bolja za proizvodnju cementa,
- se može koristiti u izradi sintetičkog dodatka koji se nadalje koristi u procesu proizvodnje čelika.

Različitost svojstava troski omogućuje njihovu različitu primjenu koja prema našim spoznajama još nije dovoljno istražena te bi se buduća istraživanja mogla usmjeriti ka tome. Stoga bi trebalo navedene troske, uz zadovoljavanje zakonom propisanih uvjeta, preimenovati iz otpada u nusproizvod.

5. LITERATURA

[1] Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN br. 117/14).
[2] The World Steel Assosiation, Steel Statistical Yearbook, 2016.
[3] Selanec, M.: *Troska iz procesa proizvodnje čelika elektropećnim postupkom kao mineralni agregat u cestogradnji*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
[4] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel production, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, (Integrated Pollution Prevention and Control) EUROPEAN COMMISSION JOINT RESEARCH CENTRE, Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit, European IPPC Bureau, June 2011, p. 427.
[5] Gojić, M.: *Metalurgija čelika*, Sisak, Metalurški fakultet, Sisak, 2006.
[6] http://econ243.academic.wlu.edu/2016/03/07/bof-and-eaf-steels-what-are-the-differences/ (12.06.2017.)
[7] Glavaš, Z., Dolić, N., *Metalurgija željeza*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2014.
[8] Sofilić, T., Brnardić, I.: *Održivo gospodarenje otpadom*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2013.
[9] http://hr.tymecfurnace.com/electric-arc-furnace/70t-electric-arc-furnace.html (12.06.2017.)
[10] http://textarchive.ru/c-2289447-pall.html (12.06.2017.)
[11] http://b2b-sy.com/news/3061/ (21.06.2017.)
[12] http://www.euroslag.com/products/ (25.06.2017.)
[13] Sofilić, T., Mladenovič, A., Sofilić, U., *Defining of EAF steel slag application possibilities in asphalt mixture production*, Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 19 (2011) 148-157.
[14] http://ispatguru.com/steel-making-slag/ (25.06.2017.)
[15] http://www.aeiforos.gr/en/ladle_furnace_slag (28.06.2017.)
[16] http://www.viktormacha.com/klicova-slova/dk-recycling-slag-pouring-67.html (28.06.2017)
[17]http://www.hennlichengineering.com/fileadmin/user_upload/HCZ/Reference/Engineering/MD/Steel/Fog_cannon_GUN30_slag_cooling_3.jpg (05.07.2017.)
[18] Sofilić T., Poljak M., Brnardić I., Lazarević B., Rađenović A.: *Čeličanska troska kao poboljšivač tla i sredstvo za popravak kiselosti poljoprivrednog tla,* Treći naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem "5. juni - Svjetski dan zaštite okoliša", Ibrahimpašić, I., Makić, H., Bećiraj, A., Džaferović, A., Talić, M. (ur.): Bihać, BiH: Univerzitet u Bihaću, Biotehnički fakultet, 2015. 15-24.
[19] Sofilić, T., Mladenovič, A., Oreščanin, V., Barišić, D.: *Characterization of ladle furnace slag from the carbon steel production, 13th International foundrymen conference "Inovative Foundry Process and Materials"* , Glavaš, Z. ; Zovko-Brodarac, Z. ; Dolić, N. ; Vanić, L. (ur.), Sisak : University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, 2013. 354-369.
[20] Rađenović, A., Malina, J., Sofilić, T.: *Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent,* Advances in Materials Science and Engineering, 2013 (2013) 198240-1-198240-6.

[21] *Pravilnik o načinima i metodama odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada* (NN br. 117/07, 111/11, 17/13, 62/13).
[22] *Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja* (NN br. 9/14).
[23] Sofilić, T., Rastovčan-Mioč, A., Cerjan-Stefanović, Š.: *Radioaktivni materijali u čeličnom otpadu*, Strojarstvo, 43 (2001) 65-70.
[24] Sofilić, T., Barišić, D., Rastovčan Mioč, A., Sofilić, U.: *Radionuclides in steel slag intended for road construction*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 284 (2010) 73-77.
[25] Sofilić, T., Mladenovič, A., Sofilić, U.: *Defining of EAF Steel Slag Application Possibilities in Asphalt Mixture Production*, Jurnal of Environmental Engineering and Landscape Managment, 19 (2011) 148-157.
[26] *Uredba o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada* (NN br. 50/05, 39/09).
[27] Qian, G. R., Tay, J. H., DD Sun, Z.Y. Lai: *Hydrothermal reaction of autoclave stability of Mg bearing RO phase in steel slag. British Ceramic Transactions*, 101 (2002) 159-164.
[28] Shi, C.: *Steel slag – its production, processing and cementitious properties*, Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, 16 (2004) 230- 236.
[29] Manso, J. M., Losanez, M., Polanco, J. A., Gonzalez, J. J.: *Ladle furnace slag in construction.* Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, 17 (2005) 513-518.
[30] Mihok, L., Seilerová, K., Frohlichová, M.: *Influence of Steel Cleanliness by Ladle Furnace Processe*s, Materials Science, 11 (2005) 320-323.
[31] Gomes, J. F. P., Pinto, C. G.: *Leaching of Heavy Metals from Steelmaking Slags*, Revista Metalurgia Madrid, 42 (2006) 409-416.
[32] Engström, F.: *Mineralogical Influence of Different Cooling Conditions on Leaching Behaviour of Steelmaking Slags*, Licentiate Thesis, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, 2007.
[33] Tossavainen, M., Engstrom, F., Yang, Q., Menad, N., Larsson, M. N., Bjorkman, B.: *Characteristics of steel slag under different cooling conditions*, Waste Management, 27 (2007) 1335-1344.
[34] Nicolae, M., Vilciu, I., Zaman, F.: *X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction,*. U.P.B. Sci. Bull., 69 (2007) 99-108.
[35] Setien, J., Hernandez, D., Gonzalez, J. J.: *Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material. Construction and Building Materials*, 23 (2009) 1788-1794.
[36] Nicolae, M., Vilciu, I., Stoica, E-D.: *Research on the mechanism of damage line bricks in the slag and LF*, Annals of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, Tome IX, Fascicule, 2 (2011) 117-120.
[37] Yildirim, I. Z., Prezzi, M.: Chemical, Mineralogical and Morphological Properties of Steel Slag, http://downloads.mts.hindawi.com/MTS Files/ACE/papers/RMSCE/463638.v2.pdf?AWSAccessKeyId=0CX53QQSTHRYZZQR KA02&Expires=1314127041&Signature=u9jnw1j2ICV2wvAtoEir2ivMSoo%3D (12.7.2017.)
[38] U. Sofilić, *Komparativna istraživanja procesa usitnjavanja elektropećne troske i dolomita*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
[39] Havliček, L.: *Primjena elektropećne troske za vezivanje CO_2 nastalog pri proizvodnji čelika*, diplomski rad, Metalurški fakultet 2011.
[40] Sofilić, T., Asi, I. M., Ćosić, M., Sofilić, U.: *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, Opatija, Hrvatska, 2011., 378-389.
[41] Skaf, M., Ortega-López, V., Fuente-Alonso, J. A., Santamaría, A., Manso, J. M.: *Ladle furnace slag in asphalt mixes*, Construction and Building Materials 122 (2016) 488–495.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Dario Lučić
Datum i mjesto rođenja: 14. studeni 1994., München, Njemačka
Adresa: Otona Kučere 154, 44250 Petrinja
Telefon: 044/812-552, 095/588-29-21
E-mail: dario.lucic.94@hotmail.com

OBRAZOVANJE:

2001.- 2009. – Osnovna škola „Dragutina Tadijanovića“ Petrinja.
2009.- 2013. – Tehnička škola Sisak, smjer Tehničar za električne strojeve s primjenjenim računalstvom.
2014.- 2017. – Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija.

ZNANJA I VJEŠTINE:

- engleski jezik: odlično
- korištenje rada na računalu u MS Office
- položen vozački ispit B kategorije
- pouzdan, odgovoran i ambiciozan
- marljiv i prilagodljiv novoj okolini
- spreman učiti i usavršavati znanja i vještine