

Silikomanganska troska kao agregat za asfalt i beton

Ante Jadrijević, Vladimir Bermanec, Dalibor Oršulić, Željka Žigovečki Gobac

Ključne riječi

asfalt,
beton,
agregat,
silikomanganska (SiMn)
troska,
tvornica TEF u Šibeniku

Key words

asphalt,
concrete,
aggregate,
silicomanganese (SiMn)
slag,
TEF Factory in Šibenik

Mots clés

asphalte,
béton,
granulat,
laitier de silicomanganèse
(SiMn),
Usine TEF à Šibenik

Ключевые слова

асфальт,
бетон,
агрегат,
силикомарганцевый
(SiMn) шлак, завод
«TEF» из Шибеника

Schlüsselworte

Asphalt,
Beton,
Zuschlagstoff,
Silikomanganschlacke
(SiMn),
Fabrik TEF in Šibenik

A. Jadrijević, V. Bermanec, D. Oršulić, Ž. Žigovečki Gobac

Izvorni znanstveni rad

Silikomanganska troska kao agregat za asfalt i beton

Istraživanje agregata od drobljene silikomanganske troske (SiMn) je pionirski rad jer nisu poznate informacije da se takav materijal ikada proizvodio i primijenio u svijetu. Agregat je ispitan prema europskim normama za asfalte i betone te prema dodatnim tehnološkim i ekološkim propisima za industrijski proizvedene materijale. Utvrđeno je da je agregat tvornice TEF iz Šibenika kvalitetan materijal pa je primijenjen u proizvodnji asfalta na cesti Vinjani Donji - Vinjani Gornji.

A. Jadrijević, V. Bermanec, D. Oršulić, Ž. Žigovečki Gobac

Original scientific paper

Silicomanganese slag as aggregate for asphalt and concrete

The study of aggregate made of crushed silicomanganese (SiMn) slag can be considered a pioneering work as no information can be found that this material has ever been manufactured and used anywhere in the world. The aggregate has been tested according to European standards for asphalt and concrete, and in keeping with additional technological and environmental regulations for industrially produced materials. It has been established that the aggregate produced in the Šibenik-based Electrode and Ferroalloy Plant (TEF) is a good-quality material, which is why it has been used in asphalt production for the road Vinjani Donji - Vinjani Gornji.

A. Jadrijević, V. Bermanec, D. Oršulić, Ž. Žigovečki Gobac

Ouvrage scientifique original

Laitier de silicomanganèse comme granulat pour asphalte et béton

L'étude des granulats faits du laitier concassé de silicomanganèse (SiMn) peut être considérée comme un travail tout à fait novateur puisque nous ne possédons aucune information que ce matériau a été produit ou utilisé jusqu'à présent dans n'importe quelle partie du monde. Ce granulat a été analysé selon les normes européennes pour asphalte et béton, et conformément aux autres règlements technologiques et environnementaux pour matériaux fabriqués industriellement. Il a été démontré que les granulats fabriqués dans l'usine d'électrodes et d'alliages ferreux (TEF) basée à Šibenik sont un matériau de bonne qualité et, pour cette raison, ces granulats ont été utilisés dans la production d'asphalte pour la route Vinjani Donji - Vinjani Gornji.

A. Ядриевич, В. Берманец, Д. Ориулич, Ж. Жиговечки Гобац

Оригинальная научная работа

Силикомарганцевый шлак в качестве агрегата для асфальта и бетона

Исследование агрегата из дробленого силикомарганцевого шлака (SiMn) является новаторским делом, так как нет информации, что подобный материал когда-либо производился и применялся в мире. Агрегат тестирован в соответствии с европейскими стандартами для асфальта и бетона, а также в соответствии с дополнительными технологическими и экологическими нормами для материалов, произведенных промышленным способом. Установлено, что агрегат завода «TEF» из Шибеника является качественным материалом, и он применен при производстве асфальта для автодороги Виньяны Доньи - Виньяны Горньи.

A. Jadrijević, V. Bermanec, D. Oršulić, Ž. Žigovečki Gobac

Wissenschaftlicher Originalbeitrag

Silikomanganschlacke als Zuschlagstoff für Asphalt und Beton

Die Untersuchung des Zuschlagstoffs aus zerkleinerter Silikomanganschlacke (SiMn) ist eine Pionierarbeit, da Informationen nicht bekannt sind dass solches Material irgendwann in der Welt hergestellt und angewendet wurde. Der Zuschlagstoff ist untersucht nach europäischen Normen für Asphalt und Beton und nach zusätzlichen technologischen und ökologischen Vorschriften für industriell hergestellte Materiale. Festgestellt wurde dass der Zuschlagstoff der Fabrik TEF aus Šibenik ein qualitativvoller Material ist, so wurde er in der Herstellung des Asphalts für die Strasse Vinjani Donji - Vinjani Gornji angewendet.

Autori: Dr. sc. Ante Jadrijević, dipl. ing. građ., Dalibor Oršulić, dipl. ing. geol., CSS d.o.o. Zagreb; prof. dr. sc. Vladimir Bermanec, dipl. ing. geol.; dr. sc. Željka Žigovečki Gobac, prof. geol. i geogr., Prirodoslovno-matematički fakultet, Geološki zavod, Zagreb

1 Uvod

Šibenska tvornica elektroda i ferolegura TEF osnovana je 1904. za Austro - Ugarske Monarhije, a ugašena je 1994. u Republici Hrvatskoj. Tijekom 90 godina prošlog stoljeća manganska se ruda dopremala iz raznih zemalja, a tvornica je proizvodila manganske legure. Troska se odlagala pokraj tvornice na morskoj obali. Procijenjena je količina odložene troske 800.000 tona. Ugašena tvornica TEF nalazi se na sjeverozapadnom obalnom dijelu Šibenika. Taj dio obale ima idealnu perspektivu za razvoj grada, a jedina zapreka tome su upravo odlagališta manganske troske.

Na svježem je prijelomu drobljena silikomanganska troska (SiMn) svijetlozelene do tamnozeleno plave boje (slika 1.), ali kasnije čestice mangana na površini oksidiraju pa drobljena zrna poprimaju sivo-crnu boju. To se događa i s prašinom pa je za proizvodnje mangana cijela gradska četvrt Šibenika u blizini tvornice bila prljava i zbog toga je dobila naziv "Crnica".



Slika 1. Krupni agregat od silikomanganske troske (SiMn)

2 Izdvajanje zaostalog mangana iz troske

Tijekom 2007. utvrđeno je da troska sadrži još i 5 % - 15 % manganskih legura, pa je engleska tvrtka "Wesbrooke Resources" u suradnji sa zagrebačkom tvrtkom MLM d.o.o. odlučila izdvajati i eksploatirati zaostali mangan. U tu svrhu angažirane su tvrtke Visoki Napon d.o.o. i Gratex d.o.o. iz Zagreba koje su drobile trosku u primarnim čeljusnim drobilicama do maksimalne veličine zrna 150 mm. Drobljenje se nastavilo u konusnim drobilicama iz kojih je izlazila drobljena SiMn troska granulacije 0/25 mm. Taj se materijal separirao mokrim postupkom u dvije frakcije 0/5 i 5/25 mm pri čemu su odstranjene fine muljevite čestice metodom taloženja.

U Šibeniku je instalirano posebno postrojenje namijenjeno izdvajanju manganskih legura iz krupne frakcije 5/25 mm (slika 2.).



Slika 2. Postrojenje za razdvajanje frakcija 0/5 i 5/25 mm i izdvajanje manganskih legura iz krupne frakcije

Zrna mangana i manganskih legura imaju veću gustoću pa su se od ostale mase agregata izdvajala metodom taloženja u vodi kroz specijalnu rešetku. Preostali je dio frakcije 5/25 mm sirovina za proizvodnju fracioniranog agregata za asfalte i betone.

Iz sitne frakcije 0/5 mm još nije izdvojen zaostali mangan, a za to će trebati instalirati novo postrojenje.

3 Drobljenje i separiranje agregata

SiMn troska velike tvrdoće i čvrstoće drobljena je snažnim konusnim drobilicama švedske tvrtke "Svedala", a povoljan kubičast oblik zrna dobiven je postupnim prilagođavanjem rada postrojenja (slika 3.).



Slika 3. Drobišni i separacijsko postrojenje industrijskog agregata. U pozadini se vidi postrojenje za izdvajanje mangana

Drobilišno i separacijsko postrojenje proizvodi frakcije agregata 0/4, 4/8, 8/11, 11/16 i 16/22 mm za asfalte i betone.

4 Ispitivanje agregata

U razdoblju od 2008. do 2010. godine temeljito se ispitivala i analizirala fizikalno-mehanička, mineraloška, kemijska i radiološka svojstva drobljenoga industrijskog agregata, kao i njihov utjecaj na okoliš [1] u sljedećim institucijama: CSS d.o.o. (fizikalno-mehanička svojstva); Prirodoslovno-matematički fakultet - Geološki zavod (mineraloška analiza i određivanje štetnih sastojaka); Institut Ruđer Bošković (radiološka analiza i analiza eluata prema HRN EN 1744); Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba (analiza eluata prema DIN-u 38414), Centra d.o.o. (kemijska analiza) i Ramtech d.o.o. (ispitivanja asfalta).

Stari hrvatski propisi za asfalte i betone isključili su industrijske agregate iz primjene pa stoga nismo niti mogli imati iskustva s agregatom od drobljene troske. Nove europske norme dopuštaju primjenu industrijskih agregata, ali se SiMn troska ne spominje. Tehnički odbor CEN/TC 154 nije imao iskustva s takvim materijalom što potvrđuje i nedostatak literature o toj temi. Postoje informacije da se SiMn troska istraživala kao pucolanski dodatak cementu [2], ali ne i kao agregat.

5 Fizikalno – mehanička svojstva agregata

Fizikalno - mehanička ispitivanja prema normama iz nizova EN 13043 i EN 12620 provedena su u Centralnom laboratoriju CSS-a u Zagrebu. Opisana su važnija fizikalno-mehanička svojstva agregata a rezultati su prikazani u tablici 1.

5.1 Granulometrijski sastav

Sitni agregat 0/4 mm pripada granulometrijskom razredu $G_F 85$ s modulom zrnatosti $FM = 2,88 \pm 0,12$ (razred CF), a krupne frakcije iznad 4 mm pripadaju granulometrijskom razredu $G_C 90/15$.

Tijekom suhog prosijavanja agregata količina finih čestica $\leq 63 \mu m$ u frakciji 0/4 mm kretala se između 4 i 8 %, a u krupnim je frakcijama bila manja od 1 %. Kvaliteta finih čestica, ispitana metodom metilenskog modri-la (postignut je razred $MB_F 10$) i metodom ekvivalenta pijeska (postignut je $SE \geq 80$ a potrebno je ≥ 60 vis.% za asfalte), povoljna je jer se fine čestice sastoje samo od prašine industrijskog agregata.

5.2 Oblik zrna

Oblik zrna i uglatost sitnog agregata 0/4 mm kontrolirao se metodom ispitivanja vremena protoka agregata kroz standardni lijevak, a postignut je razred $E_{CS} 20$.

Oblik zrna krupnog agregata kontrolirao se određivanjem indeksa plosnatosti i određivanjem indeksa oblika zrna, a postignuti su razredi FI_{20} i SI_{20} . Dobiveni razredi zadovoljavaju sve zahtjeve koji se postavljaju za asfalte i betone.

5.3 Gustoća i upijanje vode

Agregat od SiMn troske karakterizira vrlo mala poroznost. Gustoća agregata, izražena kao gustoća zrna s porama (ρ_{rd}) rabi se u asfaltu, dok se gustoća agregata u zasićenom, površinski suhom stanju (ρ_{ssd}) rabi u betonu. Gustoće (ρ_{rd} i ρ_{ssd}) variraju od 2,94 do 3,00 Mg/m^3 pa su frakcije svrstane među agregate uobičajene težine (2,00-3,00 Mg/m^3).

Upijanje vode sitnog agregata kreće se u rasponu od 0,5 do 0,9 mas. %, a krupnog agregata od 0,2 do 0,6 mas. %. Dobiveni rezultati zadovoljavaju razred WA_{241} .

5.4 Skupljanje

Skupljanje vodom zasićenog SiMn agregata zbog sušenja, ispitano prema EN 1367-4, iznosi 0,020 %, a to je znatno manje od dopuštenih $\leq 0,075$ % za betone.

5.5 Otpornost na drobljenje, habanje i abraziju

Ispitivanja agregata na drobljenje (Los Angeles), habanje (Micro Deval) i abraziju (AAV) pokazala su veliku otpornost SiMn troske u habajućim slojevima asfalta i betona za sve vrste prometnog opterećenja, ali i veliku otpornost protiv djelovanja drugih vrsta abrazije.

Otpornost agregata na drobljenje uvelike ovisi o obliku zrna za razliku od otpornosti na habanje i abraziju koje uglavnom ovise samo o mehaničkim svojstvima troske.

Ispitani agregat pripada razredima LA_{20} , $M_{DE} 10$ i AAV_{10} . Rezultati otpornosti agregata na drobljenje (LA) kretali su se između 15 i 16 % mase, a to zadovoljava hrvatske propise za habajući sloj asfalta u cestogradnji.

5.6 Otpornost na mraz

Otpornost na djelovanje mraza ispitivala se metodom kristalizacije $MgSO_4$ i metodom zamrzavanja i odmrzavanja. Dobiveni rezultati zadovoljavaju strogi razred MS_{18} odnosno F_1 .

5.7 Polirnost

Priprema za ispitivanje provodi se dvokratnim mokrim poliranjem slijepjenih zrna agregata na zaobljene pravokutne bakelitne pločice najprije grubim, a zatim finim pijeskom od korunda pomoću rotacijskih gumenih kotača. Otpornost protiv klizavosti ispoliranog agregata od SiMn troske ocijenjena je uspoređivanjem s etalonskim

Tablica 1. Fizikalno-mehanička svojstva frakcija agregata i razredi kvalitete za asfalt i beton

FRAKCIJA # mm	SVOJSTVA AGREGATA	NORME HRN	JEDINICE	RASPON REZULTATA	RAZREDI KVALITETE EN 12620, EN 13043
0/4	Granulometrijski sastav (G_F)	EN 933-1	# mm	0 - 5.6	$G_F 85; f_{10}$
	Indeks protoka - uglatost (E_{CS})	EN 933-6	s	23 - 24	$E_{CS} 20$
	Ekvivalent pijeska (SE)	EN 933-8	%vis.	80 - 85	$SE \geq 80$
	Isp. metilenskim modrilom (MB_F)	EN 933-9	g/kg	0.2 - 0.4	$MB_F 10$
	Gustoća zrna s porama (ρ_{rd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.94 - 2.98	$(2.96 \pm 0.05)^+$
	Gustoća zasićenih zrna - ZPS (ρ_{ssd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.96 - 3.00	$(2.97 \pm 0.05)^+$
	Upijanje vode (WA_{24})	EN 1097-6	%mas.	0.6 - 0.8	$WA_{24} 1$
Modul finoće (FM)	EN 12620	-	2.76 - 3.00	CF	
4/8	Granulometrijski sastav (G_C)	EN 933-1	# mm	2 - 8	$G_C 90/15; f_{1.5}$
	Indeks plosnatosti zrna (FI)	EN 933-3	%mas.	15 - 18	FI_{20}
	Indeks oblika zrna $\geq 3:1$ (SI)	EN 933-4	%mas.	14 - 17	SI_{20}
	Gustoća zrna s porama (ρ_{rd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.95 - 2.97	$(2.96 \pm 0.05)^+$
	Gustoća zasićenih zrna - ZPS (ρ_{ssd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.96 - 2.98	$(2.97 \pm 0.05)^+$
	Upijanje vode (WA_{24})	EN 1097-6	%mas.	0.4 - 0.6	$WA_{24} 1$
8/11	Granulometrijski sastav (G_C)	EN 933-1	# mm	4 - 11	$G_C 90/15; f_{1.5}$
	Indeks plosnatosti zrna (FI)	EN 933-3	%mas.	8 - 11	FI_{20}
	Indeks oblika zrna $\geq 3:1$ (SI)	EN 933-4	%mas.	7 - 8	SI_{20}
	Gustoća zrna s porama (ρ_{rd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.94 - 2.96	$(2.95 \pm 0.05)^+$
	Gustoća zasićenih zrna - ZPS (ρ_{ssd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.95 - 2.97	$(2.96 \pm 0.05)^+$
	Upijanje vode (WA_{24})	EN 1097-6	%mas.	0.2 - 0.5	$WA_{24} 1$
	Polirnost (PSV)	EN 1097-8	-	35 - 36	PSV_{34}
	Otpornost na abraziju (AAV)	EN 1097-8	-	1.6 - 2.0	AAV_{10}
	Prionljivost stand. bitumena *	EN 12697-11	%	80 - 85	>80
Prionljivost polim. bitumena *	EN 12697-11	%	>90	>90	
11/16	Granulometrijski sastav (G_C)	EN 933-1	# mm	8 - 16	$G_C 90/15; f_{1.5}$
	Indeks plosnatosti zrna (FI)	EN 933-3	%mas.	11 - 14	FI_{20}
	Indeks oblika zrna $\geq 3:1$ (SI)	EN 933-4	%mas.	6 - 13	SI_{20}
	Otpornost na habanje (M_{DE})	EN 1097-1	-	5.4 - 6.3	$M_{DE} 10$
	Otpornost na drobljenje (LA)	EN 1097-2	%mas.	15 - 16	LA_{20}
	Gustoća zrna s porama (ρ_{rd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.94 - 2.96	$(2.95 \pm 0.05)^+$
	Gustoća zasićenih zrna - ZPS (ρ_{ssd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.95 - 2.98	$(2.96 \pm 0.05)^+$
	Upijanje vode (WA_{24})	EN 1097-6	%mas.	0.2 - 0.5	$WA_{24} 1$
	Otpornost na smrzavanje (F)	EN 1367-1	%mas.	1.2	F_1
	Magnezij-sulfat test (MS)	EN 1367-2	%mas.	9 - 11	MS_{18}
16/22	Granulometrijski sastav (G_C)	EN 933-1	# mm	8 - 25	$G_C 90/15; f_{1.5}$
	Indeks plosnatosti zrna (FI)	EN 933-3	%mas.	11 - 16	FI_{20}
	Indeks oblika zrna $\geq 3:1$ (SI)	EN 933-4	%mas.	9 - 13	SI_{20}
	Gustoća zrna s porama (ρ_{rd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.93 - 2.97	$(2.95 \pm 0.05)^+$
	Gustoća zasićenih zrna - ZPS (ρ_{ssd})	EN 1097-6	Mg/m ³	2.94 - 2.98	$(2.96 \pm 0.05)^+$
	Upijanje vode (WA_{24})	EN 1097-6	%mas.	0.4 - 0.7	$WA_{24} 1$

* Odnosi se samo na asfalt; + Deklaracija proizvođača agregata

agregatom od kvarcnog dolerita kontroliranog podrijetla iz Velike Britanije. Postignut je razred polirnosti PSV₃₄.

5.8 Prionljivost

Prionljivost bitumena na zrna agregata ispitana je običnim i polimernim bitumenom. Obavijena se zrna agregata podvrgavaju mehaničkom tretmanu kojim se pokušava odvojiti bitumenski film.

Rezultati ispitivanja su zadovoljili uvjet za bitumenizirane nosive slojeve (> 80 % obavijene površine), dok su rezultati s polimernim bitumenom zadovoljili uvjet za habajuće slojeve (> 90 % obavijene površine) prema hrvatskim propisima.

U betonu je utvrđena slabija prionljivost cementnog matriksa na staklasta silikatna zrna agregata pa to nepovoljno utječe na njegovu vlačnu čvrstoću.

6 Utjecaj agregata na promjenu volumena betona i asfalta

Utjecaj agregata od drobljene troske na povećanje volumena betona i asfalta može nastati zbog naknadne hidratacije pojedinih reaktivnih oksida ili zbog alkalno – silikatne reakcije nekristalizirane staklaste osnove s alkalijama iz cementa.

6.1 Volumenska stabilnost

Kontrola volumenske stabilnosti agregata od drobljene troske obvezna je za razliku od kontrole prirodnoga kamenog agregata. U asfaltu i betonu s industrijskim agregatom može doći do naknadne hidratacije slobodnog MgO (periklas) ili CaO (vapno) pa se promjena volumena kontrolira ubrzanom hidratacijom pomoću pregrijane vodene pare prema HRN EN 1744-1. Ispitivanjem volumenske stabilnosti agregata od SiMn troske registrirano je povećanje volumena 0,5 – 1,8 vol. % (razred V_{3,5}), što je povoljan rezultat za asfalte, dok u normi za betone zasad nije postavljen zahtjev.

6.2 Potencijalna alkalno – silikatna reakcija

Agregat od SiMn troske sadrži znatne količine amorfne silikatne tvari u kojoj su fino raspršene čestice mangana i sintetskih minerala. Trebalo je dokazati da ta faza troske ne reagira s alkalijama (Na₂O i K₂O) iz cementa i tako uzrokuje alkalno – silikatnu reakciju odnosno da ne izaziva naknadno povećanje volumena betona u vlažnoj sredini.

Rezultati ispitivanja prema metodi ASTM C 1260-94 nisu potvrdili alkalno - silikatnu reakciju.

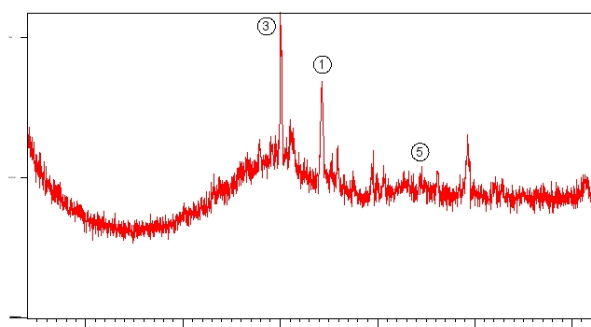
Prije otprilike 35 godina izrađene su betonske kocke s agregatom od SiMn troske i od njih je izvedena kolnička

konstrukcija u krugu tvornice TEF. Nakon dugotrajne upotrebe u promjenjivim higroskopskim uvjetima, na kolničkoj konstrukciji nisu primijećeni nikakvi tragovi alkalno – silikatne reakcije, jedino što se je oljuštio površinski sloj od cementnog morta izložen teškom prometnom opterećenju.

7 Mineraloške i kemijske analize

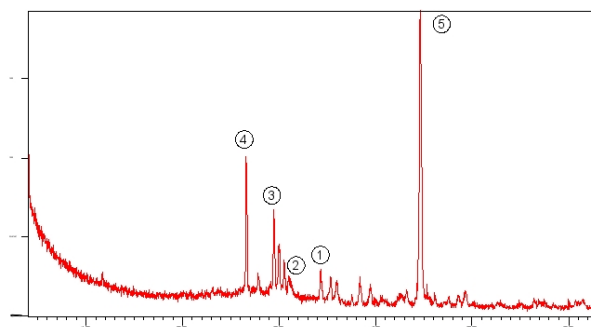
7.1 Mineraloška analiza

Mineraloška analiza faznog sastava SiMn troske provedena je rentgenskom difrakcijom, elementnom analizom elektronskim mikroskopom, gama - spektrometrijom i testovima izlučivanja na eluatima.



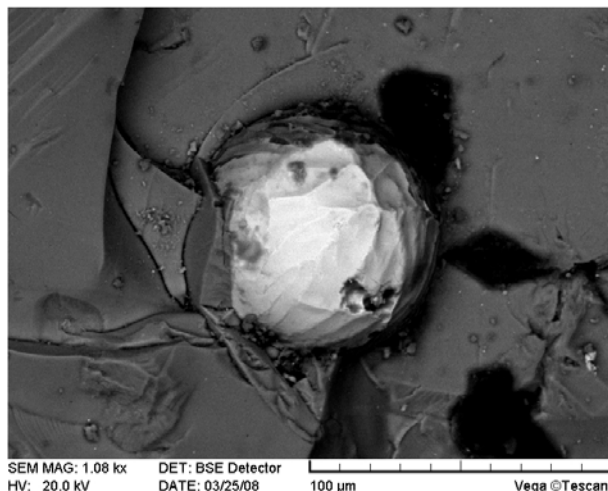
Slika 4. Uzorak bogat silikomanganskim staklom koje uzrokuje povišenje bazne linije. Na difraktogramu se vidi prisutnost alabandita (1), klinopiroksena (3) i ferrosilikomangana (5)

SiMn troska sastoji se od staklaste silikatne tvari pomiješane s raspršenim česticama mangana i različitim nanokristaliničnim do mikrokristaliničnim fazama (slika 4.), koje su nastale reakcijom u taljevini ili naknadnom rekristalizacijom. Tome pripadaju sintetski minerali (slika 5.): klinopiroksen, akermanit, visokotemperaturni kvarc, ramsdelit, a u manjim količinama kalcit, stihtit, gupeit, barit, mervinit i brucit. Dio tih faza potječe iz ruda koje su upotrijebljene u tehnologiji dobivanja silikomangana kao npr. alabandit (MnS) i rutil (TiO₂).



Slika 5. Sintetski minerali: alabandit (1), akermanit (2), klinopiroksen (3), visokotemperaturni kvarc (4) i ferrosilikomangan (5) identificirani rentgenskom difrakcijom

U iskapanoj troski nalazi se zaostala količina legura mangana, željeza i silicija. Te se legure pojavljuju u vidu nodula (slika 6.) promjera nekoliko "µm" do nekoliko "mm", a rjeđe u vidu grumenja.



Slika 6. Nodula ferosilikomangana ϕ 60 µm u staklastoj osnovi troske snimljena pomoću elektronskog mikroskopa

Legure nisu izjednačenoga sastava, a među njima prevladava ferosilikomangan ($\text{Fe}_{1,6}\text{Mn}_{8,4}\text{Si}_6$). Manganske su legure većim dijelom izdvojene mehaničkim postupkom, a manjim su dijelom ostale u agregatu.

Navedene su faze u SiMn troski ekvivalenti prirodnih minerala koji nastaju u sredinama s visokotemperaturnom kontaktnom metamorfozom ili u bazičnim stijenama vulkanskog podrijetla.

7.2 Kemijska analiza

Kemijskim analizama SiMn troske prema HRN EN 1744-3 određene su prosječne količine sljedećih oksida: SiO_2 (34,3 %), Al_2O_3 (15,3 %), Mn_2O_3 (15,6 %), CaO (8,3 %) koje iznose ukupno 73,5 % mase, a u manjim količinama MgO (5,1 %), K_2O (1,9 %), Na_2O (0,6%), Fe_2O_3 (1,1 %), TiO_2 (0,7 %). Količina netopivog ostatka bila je 1,1 %.

Bazična otopina eluata imala je pH-faktor 8,8.

Analizama samljevenih zrna dobivena je ukupna količina sumpora 0,7...1,6 % mase (dopušteno u betonu $S \leq 2$ %), pri čemu je količina sulfata (SO_3), topivih u kiselini, bila 0,20...0,24 % (dopušteno u betonu ≤ 1 % za razred AS_1). Sadržaj sulfida iznosio je 0,6...1,5 % mase, a to se pretežno odnosi na mineral alabandit. Sulfati i sulfidi manje su štetni u SiMn troski nego u prirodnom agregatu, jer se pojavljuju kao fino raspršene čestice zarobljene unutar guste staklaste osnove.

8 Ekološki zahtjevi

Europske se norme pozivaju na Mandate M/125 [3], prema kojima se ispituju i ocjenjuju ekološki zahtjevi prije upotrebe industrijskog agregata.

8.1 Radioaktivno zračenje

Radioaktivno zračenje uzoraka agregata određeno je mjerenjem koncentracije aktivnosti radioaktivnih elemenata: kalija (^{40}K), radija (^{226}Ra i ^{228}Ra), torija (^{232}Th), urana (^{228}U) i umjetnih radionuklida na višekanalnom gama – spektrometru.

U hrvatskim pravilnicima, koji se odnose na radioaktivnost i ionizirajuća zračenja, za građevinske materijale vrijede sljedeće granice: ≤ 3000 Bp/kg za ^{40}K , ≤ 200 Bp/kg za ^{232}Th i ≤ 300 Bp/kg za ^{226}Ra , a dodatno se traži da bude zadovoljen uvjet:

$$C_{\text{K-40}}/3000 + C_{\text{Th-232}}/200 + C_{\text{Ra-226}}/300 \leq 1$$

Manganska se ruda dopremala iz raznih zemalja pa se s obzirom na radioaktivnost materijal pokazao kao neizjednačen. Pojedini su uzorci prelazili dopuštenu granicu, ali je miješani agregat kao cjelina zadovoljio navedene kriterije.

8.2 Oslobođanje teških metala

Oslobođanje teških metala ispitivalo se prema DIN-u 38414-4 i prema HRN EN 1744-3. Analize su provedene na eluatima dobivenim nakon izluživanja agregata. Prema DIN-u analiza eluata provodila se plinskom i tekućom kromatografijom te spektrometrijom masa, zatim apsorpcijskom i infracrvenom spektrometrijom, dok je prema HRN EN 1744-3 analiza provedena fluorescencijom X-zraka na MiniPal 4 spektrometru.

Prema rezultatima ispitivanja, količine teških metala, koje bi šibenski agregat mogao otpustiti u okoliš, manje su od graničnih vrijednosti.

8.3 Oslobođanje PAH – ova i drugih štetnih tvari

Oslobođanje fenola, fluorida, klorida, sulfata i otopljenoga organskog ugljika ispitano je na eluatima. Također je ispitana prisutnost policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), polikloriranih bifenila (PCB), aromatskih ugljikovodika (BTEX), mineralnih ulja i totalnog organskog ugljika (TOC).

Rezultati ispitivanja pokazali su da su količine PAH-ova i drugih štetnih tvari, koje bi mogle onečistiti okoliš, manje od graničnih vrijednosti.

9 Otpornost asfalta na klizanje

U tvrtki Ramtech d.o.o. provedena su ispitivanja klizavosti na asfaltu izrađenom s agregatom od SiMn troske.

Uzorci su tretirani napravom za trošenje površine asfalta prema HRN EN 12697-43, a zatim se na njima ispitivalo trenje standardnim njihalom prema HRN EN 1097-8 [4]. Dobiveni su povoljni rezultati pa je agregat primijenjen za izradu asfalta na cesti Vinjani Donji - Vinjani Gornji (slika 7.).



Slika 7. Cesta Vinjani Donji - Vinjani Gornji

10 Zaključak

Istraživanje i primjena agregata od drobljene SiMn troske pionirski je rad jer nisu poznate informacije da se takav materijal ikada proizvodio i primijenio u svijetu.

Konusnim drobilicama dobiven je povoljan oblik zrna agregata, a zatim je suhim prosijavanjem postignut kvalitetan granulometrijski sastav frakcija 0/4, 4/8, 8/11,

11/16 i 16/22 mm. Agregat od SiMn troske posjeduje izuzetnu otpornost na drobljenje ($LA < 16\%$), habanje, abraziju i djelovanje mraza, a upijanje vode mu je manje od 1% mase. Gustoća agregata odgovara uobičajenoj težini tj. iznosi $2,97 \pm 0,03 \text{ Mg/m}^3$. Utvrđeno je da agregat zadržava volumensku stabilnost pri različitim fizikalnim i kemijskim djelovanjima. U agregatu nisu pronađeni štetni sastojci u nedopuštenim količinama za betone i asfalte.

Šibenski se agregat sastoji od staklaste silikatne tvari pomiješane s finim česticama mangana i različitim nanokristaliničnim do mikrokristaliničnim fazama. Ovamo pripadaju sintetski minerali: klinopiroksen, akermanit, alabandit, visokotemperaturni kvarc, ramsdelit i dr., kao i legure ferosilikomangana.

Površina zrna agregata je glatka. Prionljivost sa standardnim bitumenom zadovoljava zahtjev za nosive slojeve asfalta, a s polimernim bitumenom zadovoljava i habajuće slojeve.

Prema rezultatima ispitivanja na eluatima agregat od SiMn troske je neopasan materijal za okoliš. Manganska ruda se dopremala iz raznih zemalja pa su pojedini uzorci troske prelazili dopuštenu granicu radioaktivnosti, ali je miješani agregat kao cjelina zadovoljio.

Ispitani agregat od SiMn troske pokazao se pogodnim sastojkom za izradu asfalta ili za betone u niskogradnji.

LITERATURA

- [1] Jadrijević, A.; Oršulić, D.: *Elaborat o ocjeni pogodnosti frakcija industrijskog agregata dobivenog drobljenjem manganske troske sa separacije "Crnica" Šibenik*, CSS d.o.o. - Zagreb, lipanj 2009. (s priložima)
- [2] Frias, M.; Sanchez de Rojas, M. I.; Santamaria, J.; Rodriguez, C.: *Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material*, Cement and Concrete Research, 2006, 36.
- [3] Mandate M/125 Aggregates, CEN, European Commission, General Direction Industry, Brussels, July 1998, Amendment rev.1 EN, June 2010.
- [4] Ramljak, Z. i suradnici: *Izveštaj o ispitivanju otpornosti prema klizanju asfalta*, Ramtech d.o.o. - Zagreb, svibanj 2009.