



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VÝVOJ SOLIDIFIKÁTU NA BÁZI KARBONATACE ODPADŮ

DEVELOPMENT OF THE MATERIAL FOR SOLIDIFICATION BASED ON CARBONATION OF WASTE
MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Mária Mikulová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1602/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Mária Mikulová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Másilko, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vývoj solidifikátu na bázi karbonátce odpadů

Zadání bakalářské práce:

Implementace různých druhů odpadních materiálů do připraveného pojiva.
Sledování vlivu přídavku odpadních materiálů na výsledné vlastnosti solidifikátu.
Stanovení konečného složení solidifikátu s ohledem na vybrané vlastnosti.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Mária Mikulová
student(ka)

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cieľom tejto práce bolo vytvoriť solidifikát z odpadných materiálov z výroby ocele. Ako spojivo bola využitá panvová troska (PTU), predupravená demetalizáciou, ako plnivá boli použité Fe kaly a zmes trosiek a sutín (ZTS) z Třineckých železáren, a. s. Spojivové vlastnosti PTU spočívajú vo vysokom obsahu kalcium silikátov, ktoré sú schopné reagovať s CO_2 a vyvírať tak uhličitaný, najmä kalcit (CaCO_3), ktoré sa chovajú ako spojivo – tento proces sa nazýva karbonatácia. Ako prvý bol sledovaný vplyv náhrady PTU jednotlivými plnivami na pevnosť v tlaku karbonatovaných skúšobných telies. Na základe týchto výsledkov boli navrhnuté tri solidifikáty, u ktorých bola sledovaná pevnosť v tlaku ihneď po karbonatácii a po 28 dňoch, vylúhovateľnosť, nárast hmotnosti po karbonatácii, mineralogické zloženie a obsah uhlíka. Po 28 dňoch vzrástla pevnosť všetkých troch solidifikátov nad požadovaných 10 MPa. Ako referenčná vzorka bola použitá a analyzovaná čistá karbonatovaná PTU.

ABSTRACT

The aim of this thesis was to create a material by solidification of waste materials from steel production. Ladle furnace slag (LFS) pre-treated by demetallization was used as a binder, Fe sludge and a mixture of slags and debris (MSD) coming from Třinecké železáreny were used as fillers. The binding properties of LFS are the result of a high content of calcium silicates, which are able to react with CO_2 and thus create carbonates, mainly calcite (CaCO_3), which act as a binder – this process is called carbonation. Firstly, an effect of substitution of LFS by individual fillers on compressive strength of carbonated testing samples was examined. Based on these results, three solidified materials were proposed, of which compressive strength immediately after carbonation and after 28 days was observed. Leaching behaviour, weight gain of the samples after carbonation, their mineralogical composition, and carbon content were examined as well. Compressive strength of all three solidified materials raised above required 10 MPa after 28 days. Pure carbonated LFS was used and analysed as a reference sample.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

panvová troska, Fe kaly, oxid uhličité, vylúhovateľnosť, pevnosť v tlaku

KEY WORDS

ladle furnace slag, Fe sludge, carbon dioxide, leaching, compressive strength

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

MIKULOVÁ, Mária. *Vývoj solidifikátu na bázi karbonatace odpadů*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131627>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jiří Másilko.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....

Podpis študenta

POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som sa chcela veľmi pekne poďakovať môjmu vedúcemu Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D za odborné vedenie, cenné rady a dobrú náladu v priebehu celého roka. Nemalá vďaka patrí mojej rodine a priateľovi za materiálnu a emočnú podporu počas celého štúdia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	8
2.1	Troska	8
2.1.1	Vysokopecná troska	9
2.1.1.1	Vzduchom chladená vysokopecná troska	9
2.1.1.2	Granulovaná vysokopecná troska	10
2.1.2	Oceliarska troska	11
2.1.2.1	Konvertorová oceliarska troska	11
2.1.2.2	Oceliarska troska z elektrickej oblúkovej pece.....	13
2.1.2.3	Panvová troska	13
2.2	Solidifikácia.....	14
2.2.1	Hodnotenie kvality solidifikátov	16
2.2.1.1	Vylúhovateľnosť	17
2.3	Karbonatácia trosiek	18
2.3.1	Proces karbonatácie	19
2.3.2	Komerčné využitie karbonatácie trosiek	21
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	22
3.1	Vstupné materiály	22
3.1.1	Panvová troska upravená.....	22
3.1.2	Fe kaly	25
3.1.3	Zmes trosiek a suťin.....	27
3.2	Druhy pripravených solidifikátov	29
3.3	Postup prípravy solidifikátov.....	30
3.4	Použité metódy	31
3.4.1	Laserová difrakčná analýza	32
3.4.2	Röntgenová difrakčná analýza	32
3.4.3	Röntgenová fluorescenčná spektrometria	32
3.4.4	Skenovacia elektrónová mikroskopia.....	32
3.4.5	Analýza obsahu uhlíka	33
3.4.6	Vylúhovacie skúšky	33
3.4.7	Emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou	33
3.4.8	Skúška pevnosti v tlaku.....	33
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	34
4.1	Pevnosť v tlaku	34
4.2	Nárast hmotnosti po karbonatácii a analýza obsahu uhlíka.....	36
4.3	Vylúhovateľnosť.....	37

4.4	Röntgenová difrakčná analýza.....	39
4.5	Skenovacia elektrónová mikroskopia.....	40
4.6	Porovnanie vyvinutých solidifikátov.....	43
5	ZÁVER.....	44
6	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	46
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	49

1 ÚVOD

Oceľ už mnohé roky predstavuje nenahraditeľný konštrukčný materiál, ktorého produkcia každým rokom rastie. V roku 2019 bolo celosvetovo vyprodukovaných 1880,1 Mt ocele, z toho 53 % pripadá Číne. Európska únia ako druhý najväčší producent vyrobila 159,4 Mt ocele. Hoci v roku 2020 v dôsledku pandémie objem výroby ocele klesol o 0,9 %, trend nárastu produkcie je jasne daný, čo potvrdzujú aj štatistiky za prvých päť mesiacov roku 2021, kedy produkcia v každom mesiaci oproti predchádzajúcemu roku vzrástla v rozmedzí 4–23 %.

Priemerne vznikne na 1 t ocele približne 1,8 t CO₂. Za rok 2019 teda celosvetový oceľarsky priemysel vypustil do ovzdušia približne 3,5 Gt CO₂, z toho cca 2,6 Gt boli tzv. priame emisie, pochádzajúce z použitia paliva, a 0,9 Gt boli tzv. nepriame emisie z výroby použitej elektrickej energie. Priame emisie CO₂ z výroby ocele tvoria teda približne 8 % celosvetových emisií CO₂, vznikajúcich ľudskou činnosťou [39].

Okrem CO₂ a iných skleníkových plynov vzniká popri výrobe ocele aj veľké množstvo pevných vedľajších produktov resp. odpadov, ako napr. troska, kaly, popolčeky, výmurovky pecí atď. Veľké množstvo z týchto odpadov je recyklované buď priamo v procese výroby ocele alebo sú predávané ďalším spoločnostiam a napr. pridávané do cementu. Avšak približne 20 % týchto pozostatkov z výroby je stále skládkovaných [40]. Skládky takýchto materiálov sa nachádzajú aj v areáli Třineckých železáren. Konkrétne sa jedná o Fe kaly a tzv. zmes trosiek a sutín. Spoločnosť sa ich rozhodla zlikvidovať a jednou z možností je ich solidifikácia. Aby však bol tento proces výhodný, ako spojivo pre solidifikát je využitý ďalší odpadný materiál z výroby ocele, a to panvová troska. Jej spojivové vlastnosti spočívajú v tvorbe uhličitanov reakciou rozpustených kalcium silikátov s CO₂. Tento proces sa nazýva karbonatácia. Okrem využitia nerecyklovateľných odpadov tak dôjde aj k súčasnosti veľmi žiadanej sekvestracii uhlíka, a teda k zníženiu obsahu CO₂ v atmosfére.

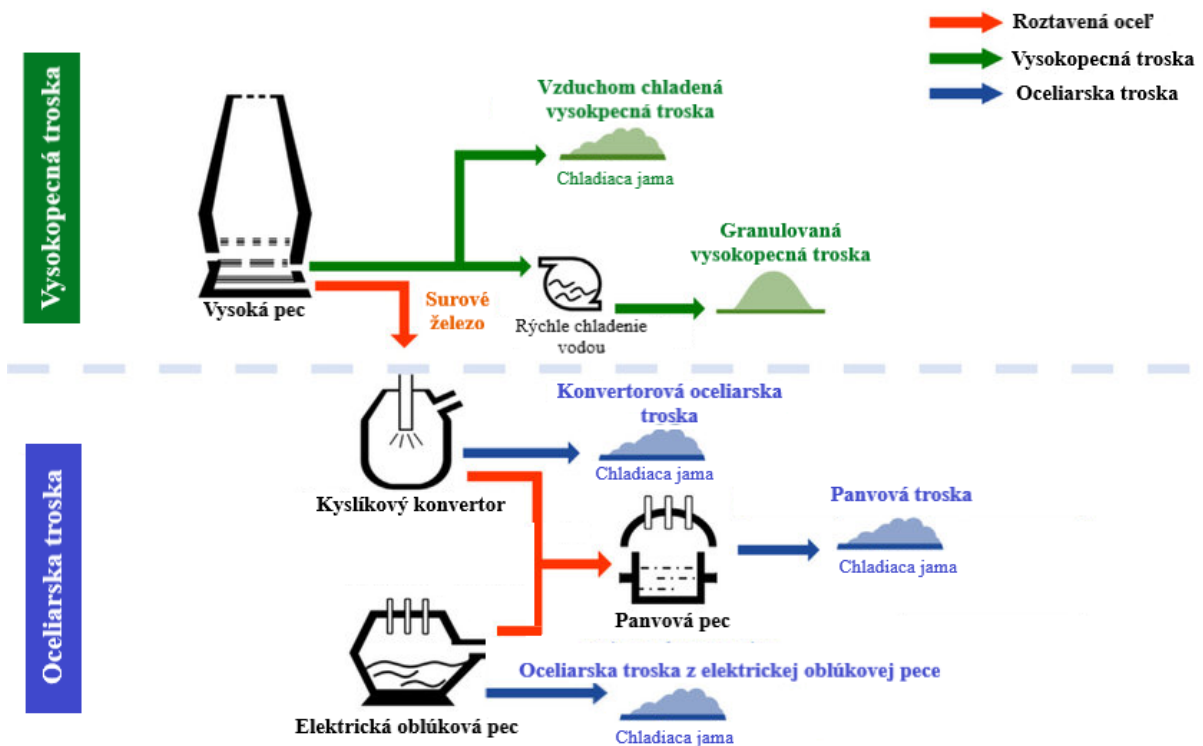
2 TEORETICKÁ ČASŤ

Teoretická časť tejto práce predstavuje železnú trosku, ktorá je jednou z hlavných surovín pre tvorbu solidifikátu. Ďalej je popísaná solidifikácia, teda spôsob spracovania odpadov, ktorý je využitý v experimentálnej časti tejto práce, a karbonatácia trosiek, ktorá umožňuje trosku použiť ako spojivo pre solidifikát.

2.1 Troska

Troska je vedľajší produkt metalurgických výrob. Bežne sa rozdeľuje na trosku železnú, pochádzajúcu z výroby železa a ocele, a neželeznú, ktorá vzniká pri výrobe iných kovov ako napr. medi, niklu atď. [1].

V závislosti od procesu, pri ktorom troska vzniká, rozlišujeme dva základné druhy železnej trosky – vysokopecnú trosku a oceliarsku trosku. Vysokopecná troska (*blast furnace slag*, BFS) vzniká pri tavení a redukcii železnej rudy vo vysokej peci. Oceliarska troska (*steelmaking slag*, SS) je produkovaná v procese premeny surového železa na oceľ alebo pri recyklácii oceľového odpadu. Obe tieto trosky sa na základe spôsobu vzniku resp. spracovania rozdeľujú na niekoľko typov (stručný prehľad je uvedený na obr. 1) [2].



Obr. 1 Prehľad vzniku a rozdelenia základných druhov železnej trosky, upravené z [18]

Z mineralogického hľadiska pozostávajú trosky zo zmesi kremičitanov a hlinito-kremičitanov horčíka a vápnika, v spojení s ďalšími zlúčeninami železa, síry, mangánu a iných stopových prvkov [2]. Chemické zloženie bežných typov trosiek je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie bežných typov vysokopečnej a oceliarskej trosky; ABS – vzduchom chladená vysokopečná troska, GBS – granulovaná vysokopečná troska, BOFS – konvertorová troska, EAFS – troska z elektrickej oblúkovej pece, LFS – panvová troska [3]

Druh trosky		Chemické zloženie (%)							Voľný CaO
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe (celkovo)	SO ₃	MnO	
Vysokopečná troska	ABS	30–45	30–40	10–15	5–15	0–1	0–2	0–1	–
	GBS	30–45	30–40	10–15	5–15	0–1	0–2	0–1	–
Oceliarska troska	BOFS	30–50	10–15	1–3	5–15	10–30	0,1–0,3	1–5	2–10
	EAFS	20–40	10–20	2–10	5–15	20–40	0,1–0,5	2,5–5	0,5
	LFS	35–60	5–50	1–30	4–18	0–5	0–3	0–2	0,5–20

2.1.1 Vysokopečná troska

Základnou surovinou pre vznik BFS je vápenec, ktorý sa pridáva do surovinovej zmesi pre výrobu železa ako troskotvorná prísada. Tá uľahčuje oddelenie tzv. hlušiny (neželezné zložky obsiahnuté v železnej rude ako napr. oxid kremičitý, oxid hlinitý a pod.) od roztaveného železa tým, že znižuje jej bod topenia. Okrem vápenca a neželezných oxidov obsahuje BFS aj popol z koksu, ktorý sa pri výrobe železa používa ako palivo a zároveň ako redukčné činidlo. Na každú tonu surového železa je vyprodukovaných približne 290 kg BFS.

Troska sa z vysokej pece vypúšťa v pravidelných intervaloch v roztavenom stave, pričom dosahuje teplotu približne 1500 °C. Takáto troska sa chladí dvomi spôsobmi a na základe toho sa rozdeľuje na vzduchom chladenú BFS a granulovanú BFS [2].

2.1.1.1 Vzduchom chladená vysokopečná troska

Najjednoduchším spôsobom spracovania kvapalnej trosky je liatie do troskových jám, kde dochádza k jej pomalému chladnutiu za atmosférických podmienok. Takto vzniká vzduchom chladená vysokopečná troska (*air-cooled blast furnace slag*, ABS).

Pomalé chladnutie umožňuje vznik stabilných kryštalických fáz. K najzastúpenejším minerálom v ABS patrí melilit – pevný roztok minerálov gehlenitu ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) a akermanitu ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) so všeobecným vzorcom $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_{207}$, ďalej merwinit ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), wollastonit (CaSiO_3), oldhamit (CaS), rankinit ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$) a ďalšie.

Vzniknutá ABS má kamenný vzhľad a je bledosivej až tmavosivej farby v závislosti na chemickom zložení (obr. 2). Má pórovitú štruktúru, ktorá má výrazný vplyv na fyzikálne vlastnosti ABS, hlavne na hustotu a schopnosť absorpcie, ktoré ovplyvňujú aj možnosti jej ďalšieho využitia. Nízky obsah reaktívnej sklovitej fázy znemožňuje využitie ABS v cemente. Naopak ABS je vhodná ako náhrada kameniva hlavne v asfaltových zmesiach a v betóne, využíva sa napríklad aj na vytváranie podlôží pri výstavbe ciest. Jej výhodou v porovnaní s prírodnými kamenivami je, okrem nízkej ceny, nižšia hustota, čím sa znižuje aj hmotnosť výrobkov. Hlavnou nevýhodou ABS je vyššia schopnosť absorpcie vody, a preto nie je vhodná

ako náhrada kameniva vo všetkých materiáloch a jej implementáciu je potrebné dôsledne preštudovať [1, 5].



Obr. 2 Vzduchom chladená vysokopecná troska [4]

2.1.1.2 Granulovaná vysokopecná troska

Prudkým ochladením tekutej trosky v prúde vody alebo vzduchu vzniká granulovaná vysokopecná troska (*granulated blast furnace slag*, GBS). Častejšie je využívané granulovanie pomocou vody, kedy je roztavená troska vpúšťaná do granulačnej nádrže, čiastočne naplnenej vodou. Do prúdu tečúcej trosky je z boku pod vysokým tlakom sprejovaná studená voda, čím sa z trosky vytvárajú kvapôčky, ktoré dopadajú do vody v granulačnej nádrži, kde tuhnú. Takto vzniknutá GBS je spolu s vodou pumpovaná do odvodňovacieho bubna, kde je oddelená od vody a nasýpaná na dopravník, ktorý ju odvezie na skládku, kde dochádza k odstráneniu prebytočnej vlhkosti [6]. Troska sa ďalej spracováva hlavne mletím, pričom sa z nej magneticky odstraňujú zvyšky železa.

Pri rýchlom chladení vzniká len veľmi malé množstvo kryštalických fáz, resp. nevznikajú žiadne. Vysoký obsah amorfných sklovitých fáz ovplyvňuje nielen vzhľad GBS, ale aj jej vlastnosti a tým aj možnosti využitia. Vzniknutá GBS má sklovitý vzhľad a jednotlivé fragmenty sú vo veľkosti piesku alebo drobného štrku (približne 1–1,5 mm) (obr. 3). Reaktívne sklovité fázy spôsobujú, že mletá GBS má hydraulické vlastnosti. To ju robí vhodnou predovšetkým pre využitie v cementových zmesiach. Tzv. troskové cementy s rôznym obsahom mletej GBS sa využívajú po celom svete. Európska norma na cement EN 197-1 uvádza deväť rôznych cementových zmesí obsahujúcich trosku, ktorej obsah tvorí 6–95 % celkovej hmotnosti zmesi. Okrem cementu sa GBS využíva aj pre výrobu malty, cementového mlieka, nemletá sa využíva ako kamenivo v betóne alebo pri výstavbe ciest [8, 9].



Obr. 3 Granulovaná vysokopečná troska [7]

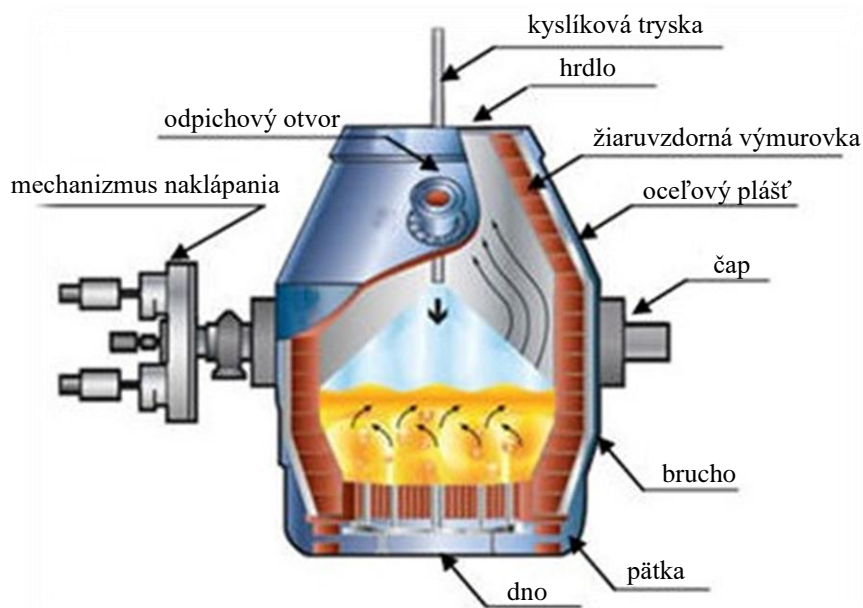
2.1.2 Oceliarska troska

Od druhej polovice 20. storočia prevládajú vo výrobe ocele dva procesy – výroba v kyslíkovom konvertore alebo v elektrickej oblúkovej peci. Podľa týchto procesov rozdeľujeme aj SS na konvertorovú a SS z elektrickej oblúkovej pece. Okrem týchto dvoch druhov rozoznávame aj panvovú trosku, ktorá vzniká pri tzv. mimopecnom spracovaní ocele v panvovej peci.

Podobne ako pri BFS je základom pre vznik SS vápenec alebo dolomit. Z chemického hľadiska je hlavný rozdiel medzi SS a BFS v obsahu železa a vápna, ktorý je v SS troske vyšší (tab. 1). Keďže rafinácia ocele prebieha rýchlo, nie všetok vápenec z troskotvorných prísad sa stihne rozpustiť, a tak zostáva v SS v podobe voľného vápna (CaO). Vyšší obsah železa je spôsobený tým, že SS sa vyrába oxidačnými procesmi na rozdiel od BFS, vznikajúcej v redukčnom procese [2, 4, 10].

2.1.2.1 Konvertorová oceliarska troska

Konvertorová oceliarska troska (*basic oxygen furnace slag*, BOFS) vzniká v procese premeny surového železa na oceľ v kyslíkovom konvertore. Kyslíkový konvertor je cylindrická nádoba so zúženým hrdlom, tvorená oceľovým plášťom a vo vnútri žiaruvzdornou výmurovkou, najčastejšie z magnezitu. Naklápanie konvertora zabezpečujú čapy, umiestnené z vonkajšej strany oceľového plášťa. Vo vrchnej časti konvertora sa nachádza odpichový otvor, ktorý má taký tvar a je situovaný tak, aby sa pri odpichu zamedzilo prieniku BOFS do panvy. Cez hrdlo sa do konvertora zasúva kyslíková tryska – viacstenná rúra o priemere až 300 mm a dĺžke 21 m, ktorá musí byť chladená vodou. Súčasťou kyslíkového konvertora je aj systém na odstraňovanie konvertorového plynu, ktorý je tvorený oxidom uhoľnatým a oxidom uhličitým. Najväčšie konvertory, ktoré spracovávajú až 360-tonové vsádzky, majú výšku približne 11 m a priemer 8 m [12, 13]. Schéma kyslíkového konvertora je uvedená na obr. 4.



Obr. 4 Schéma kyslíkového konvertora [12]

V prvom kroku výroby ocele sa konvertor nakloní, skontroluje sa výmurovka a následne sa doň pomocou vsádzacích košov vsadí oceľový odpad, ktorý sa rovnomerne rozmiestni na dne, keď sa konvertor vyrovná do zvislej polohy. Následne sa konvertor znovu nakloní a z ľavej panvy sa doň po častiach vleje surové železo. Po opätovnom vyrovnaní konvertora do zvislej polohy sa cez hrdlo spustí tryska, ktorá do železa fúka technicky čistý kyslík. Kyslík reaguje s uhlíkom a inými prvkami (kremík, síra, fosfor atď.) za vzniku oxidov, ktoré sa spájajú s troskotvornými surovinami za vzniku trosky. Troskotvorné prísady (vápenec a dolomit) sa pridávajú v dvoch fázach, najprv na začiatku fúkania a potom po vytvorení prvotnej trosky v 3. až 6. minúte. Nakoniec je konvertor naklopený a oceľ je z neho odpichnutá cez otvor do ľavej panvy. Odpich je zastavený v momente, ako sa začne liat' tekutá troska. Vtedy je konvertor otočený a troska je vyliata hrdlom do troskovej panvy. Teplota BOFS pred odpichom je približne 1640–1720 °C. Na monitorovanie a zastavenie odpichu v pravom momente sa v súčasnosti využívajú inteligentné systémy, založené na infračervenom žiarení. Celý proces výroby ocele v konvertore trvá 30–45 min [12, 13]. Na každú tonu ocele je vyprodukovaných asi 110 kg BOFS [2].

Vzniknutá BOFS je následne chladená vzduchom v troskových jamách, čo umožňuje vznik minerálov. Z mineralogického hľadiska sa v BOFS najčastejšie vyskytuje dikalcium silikát (Ca_2SiO_4), dikalcium ferit ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) a wüstit ($(\text{Fe}_{(1-x-y)}, \text{Mg}_x, \text{Mn}_y)\text{O}_z$). Keďže BOFS obsahuje relatívne veľké množstvo železa, prvým krokom v jej spracovaní po chladení je demetalizácia. Demetalizovaná BOFS (obr. 5) je využívaná najčastejšie v civilnom inžinierstve pri výstavbe ciest, priehrad atď. Problémy však spôsobuje voľné vápno obsiahnuté v BOFS, ktoré podlieha hydratácii, spojenej s objemovými zmenami. Pre zvýšenie objemovej stability sa roztavená troska v panvách upravuje pomocou oxidu kremičitého alebo sa BOFS necháva prirodzene starnúť na vzduchu po dobu asi 6–9 mesiacov. Starnutie môže byť urýchlené použitím vodnej pary. Vyšší obsah voľného vápna umožňuje využívať BOFS ako vápenné hnojivo, vhodné pre všetky typy pôdy [4, 11].



Obr. 5 Konvertorová oceliarska troska [4]

2.1.2.2 Oceliarska troska z elektrickej oblúkovej pece

Približne jedna štvrtina celosvetovo vyprodukovanej ocele pochádza z elektrickej oblúkovej pece. V tomto procese výroby ocele je vsádzka tvorená majoritne oceľovým šrotom, minoritne potom surovým železom v pevnom skupenstve. Tieto materiály sú v peci roztavené pomocou elektrického oblúka, ktorý vzniká medzi grafitovými elektródami a vsádzkou. Do vsádzky sa pridáva vápenec alebo dolomit, ktorý sa zmiešava s nekovovými zložkami šrotu a s prvkami nekompatibilnými s oceľou, čím sa vytvára troska z elektrickej oblúkovej pece (*electric-arc furnace slag*, EAFS). Roztavená troska sa udržiava na povrchu ocele. Po dosiahnutí požadovaného obsahu uhlíka, je oceľ odpichnutá, následne je z pece vyliala aj troska. Pri odpichu dosahuje teplotu okolo 1600 °C. Troska je pomaly chladená na vzduchu, rovnako ako BOFS. Na každú tonu vyrobenej ocele vznikne približne 100–150 kg EAFS.

Vzniknutá kryštalická EAFS (obr. 6) je tvrdý, nepórovitý materiál kubického tvaru. Vyniká odolnosťou voči opotrebovaniu a afinitou k bitúmenu, čo ju robí ideálnym kamenivom pre asfaltové a všeobecne cestné povrchy [4, 14].

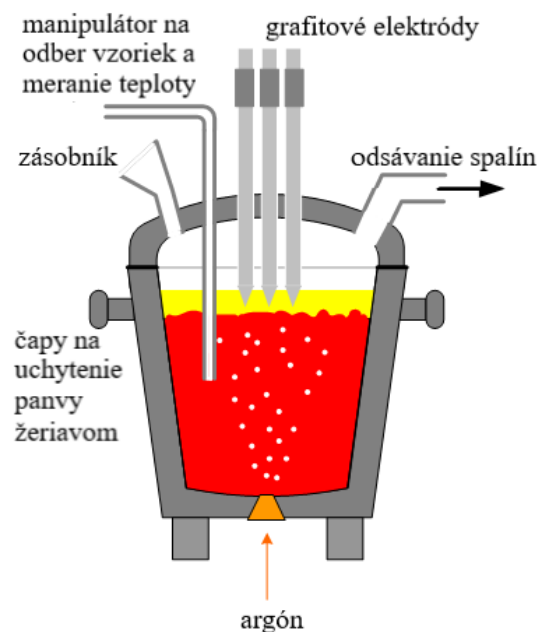


Obr. 6 Oceliarska troska z elektrickej oblúkovej pece [4]

2.1.2.3 Panvová troska

Panvová troska (*ladle furnace slag*, LFS) pochádza z tzv. mimopecného alebo sekundárneho spracovania ocele, v ktorom sa upravuje konečné chemické zloženie a teplota ocele

z kyslíkového konvertora alebo z elektrickej oblúčovej pece. Mimopecné spracovanie zahŕňa dezoxidáciu, legovanie, odsírenie, rafináciu ocele od inklúzií a chemickú a tepelnú homogenizáciu ocele. Tieto procesy sa vykonávajú v panvových peciach, čo sú v podstate malé elektrické oblúčové pece, obsahujúce veko s tromi grafitovými elektródami, ktoré sa nasunie na liacu panvu so surovou oceľou. Zospodu je do panvy vháňaný inertný plyn, najčastejšie argón, zvrchu sa pridáva železný šrot [13, 16]. Schéma panvovej pece je uvedená na obr. 7.



Obr. 7 Schéma panvovej pece, upravené z [15]

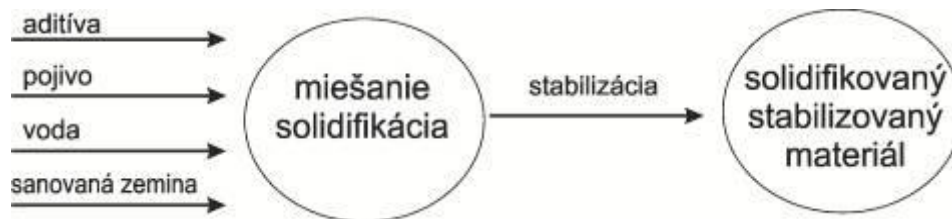
Vzniknutá LFS je po naklonení panvy zoškrabnutá z povrchu ocele a chladená na vzduchu. Následne je drvená a demetalizovaná od zvyškov ocele. Pomalým chladením vznikajú kryštalické fázy, tvorené hlavne mayenitom ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), periklasom (MgO) a larnitom ($2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$). Ako vidieť v tab. 1, chemické zloženie LFS býva veľmi rôznorodé a závisí najmä na type a množstve šrotu, pridávaného do panvovej pece, a type vyrábanej ocele. Pre LFS je typický vysoký obsah CaO , preto je používaná ako vápenné hnojivo. Ďalšie využitie nachádza v produkcii portlandského slinku ako náhrada vápenca. Ďalšie potenciálne využitie LFS je v podobe adsorbentu v čistení odpadových vôd, čo je možné vďaka jej pórovitému povrchu [4, 17].

2.2 Solidifikácia

Solidifikácia je jeden zo spôsobov spracovania kontaminovaných odpadov, počas ktorého dochádza k fyzikálnej premene sypkého alebo kvapalného odpadu na pevný, mechanicky odolný a netoxický materiál s nízkou priepustnosťou. Toxické látky z odpadov (napr. ťažké kovy) sú tak vo vzniknutom solidifikáte uzavreté a je spomalený alebo znemožnený ich transport do prostredia. Chemické vlastnosti kontaminantov však týmto procesom nemusia byť ovplyvnené.

Solidifikácia je často spájaná s pojmom stabilizácia pod označením S/S. Termín solidifikácia a stabilizácia (S/S) zahŕňa rad technológií a procesov využívaných k detoxikácii

odpadov a sanácii kontaminovaného prostredia prostredníctvom chemických, fyzikálnych a termálnych procesov alebo ich vhodnej kombinácie. Stabilizácia je proces zabezpečujúci chemické viazanie kontaminantov do stabilnej a málo rozpustnej formy. V tomto procese sa nemusia meniť fyzikálne vlastnosti spracovaného odpadu [19]. Schéma využitia S/S je uvedená na obr. 8.



Obr. 8 Schéma využitia solidifikácie a stabilizácie [19]

Technológia solidifikácie je realizovaná miešaním spracovávaného odpadu so spojivom, prípadne s aditívami. Spojivá sa využívajú anorganické aj organické alebo ich kombinácie. Organické spojivá sa využívajú hlavne pri spracovaní rádioaktívneho odpadu alebo niektorých typov organického odpadu, nevhodných pre termickú likvidáciu. Výhodou týchto typov spojív, kam zaraďujeme napr. bitúmenové a epoxidové živice alebo polyestery, je vysoká hydrolytická stabilita vzniknutého solidifikátu a jeho odolnosť voči biodegradácii.

V praxi najvyužívanejšie anorganické spojivá pre solidifikáciu sú cement, popolčeky zo spaľovania zinku, kadmia, ortuti, olova a arzenu, z procesu galvanického pokovovania a ďalší metalurgický odpad, obsahujúci olovo, arzén a antimón, ako aj v predchádzajúcej kapitole spomínaná GBS alebo vápno. Anorganické spojivá sú vhodné pre rôzne druhy odpadov, sú lacné a všeobecne je ich využitie jednoduché. Aplikácia anorganických spojív môže byť podporená prídavkom rôznych aditív, ktoré zlepšujú vlastnosti výsledných solidifikátov. Prispievajú k fyzikálno-chemickým interakciám v pevnej fáze a tak zvyšujú odolnosť solidifikátu voči vplyvom životného prostredia. Takto sa využíva napr. aktívne uhlie, ktoré sorbuje organické látky, ďalej rozpustné kremičitany, stabilizujúce portlandský cement, alebo hlinky (íly), sorbujúce kvapalné a špecificky viazané anióny a katióny. Ako aditívum sa využíva aj popolček zo spaľovania hnedého uhlia v tepelných elektrárňach.

Podľa typu použitého spojiva rozoznávame tri hlavné solidifikačné technológie, a to cementácia, bitumenácia a vitrifikácia. Cementácia je miešanie odpadu s cementom za normálnej teploty. Jej hlavnou výhodou je nízka cena. Miešanie odpadov s asfaltovými typmi spojív za zvýšenej teploty sa nazýva bitumenácia. Takto vznikajú solidifikáty vyššej kvality. Tretím typom solidifikačných technológií je vitrifikácia, teda tavenie solidifikovaných materiálov so sklotvornými látkami za vysokých teplôt, čím sa znižuje objem odpadu a vzniká vysoko inertné sklo, vhodné pre stavebné účely [19]. Jednou zo v súčasnosti intenzívne skúmaných a rozvíjajúcich sa solidifikačných technológií je aj urýchlená karbonatácia. Touto technológiou sú odpady spevnené a stabilizované vďaka uhličitanom, vznikajúcim reakciou rozpustených vápenatých a horečnatých iónov s oxidom uhličitým [20].

Technológia S/S je primárne využívaná na sanáciu odpadov s anorganickými kontaminantmi, ako sú napr. ťažké kovy alebo rádioaktívne prvky. Sanáciu odpadov obsahujúcich organické zlúčeniny častokrát komplikuje prchavá povaha týchto zlúčenín.

Takéto odpady môžu byť predupravené spaľovaním, čím sa odstránia prechavé látky [21]. Vhodnou solidifikačnou technológiou pre materiály so stabilnejšími organickými kontaminantmi, ako sú napr. ťažké uhľovodíky, polychlórované bifenyly, halogénované aj nehalogénované pesticídy, je bitumenácia. Avšak účinnosť S/S na tento druh odpadov je aj tak rádovo nižšia ako u anorganického znečistenia.

Sanácia technológiou S/S môže prebiehať *in-situ*, kedy je spojivo priamo implementované do kontaminovaného miesta, napr. do znečistenej pôdy, kalových lagún a pod., alebo *ex-situ*, kedy sa kontaminovaný materiál odoberie, solidifikuje sa buď priamo na mieste alebo v špecializovanej prevádzke, a následne je stabilizovaný produkt vrátený na pôvodné miesto alebo vyvezený na skládku, prípadne využitý ako stavebný materiál [19].

Výhody a nevýhody S/S závisia od druhu odpadu, použitého spojiva, typu procesu a ďalších špecifických faktorov. Vo všeobecnosti sú však najväčšími výhodami tejto technológie relatívne nízka cena a jednoduchá aplikácia. Hlavným problémom je, že toxické látky, obsiahnuté v odpade, z prostredia nie sú odstránené ani sa nezníži ich toxicita, je len obmedzená ich mobilita. Dlhodobým vplyvom prírodných podmienok môže dochádzať k zníženiu stability solidifikátov a toxické látky sa môžu znova uvoľniť. Preto by sa mali takto vzniknuté solidifikáty stále kontrolovať ako nebezpečný odpad. Druhým veľkým problémom je, že použitím anorganických spojív, ako je napr. cement, sa výrazne (niekedy až dvojnásobne) zvyšuje objem odpadu. Okrem toho je výroba cementu zdrojom až 10 % celosvetových emisií CO₂. Celkový dopad S/S nebezpečných odpadov na životné prostredie teda nie je úplne jednoznačný [19, 22].

2.2.1 Hodnotenie kvality solidifikátov

Cieľom S/S odpadov je vytvoriť materiál, ktorý bude bezpečne uložitelný na skládke alebo využiteľný pre stavebné účely. Kvôli tomu je nutná charakterizácia chemických a fyzikálnych vlastností vzniknutých solidifikátov, pre ktorú existuje rad analytických metód.

Z fyzikálneho hľadiska je dôležitá najmä pevnosť v tlaku, prípadne v ťahu, ktorá predikuje správanie solidifikátu pri mechanickom namáhaní, vzniknutom napr. pri zemných prácach v mieste uloženia. Tieto fyzikálne vlastnosti sú dôležité aj pri využití solidifikátov v stavebníctve, kedy sa môžu testovať aj ďalšie vlastnosti, ako je napríklad oteruvzdornosť. Všeobecne platí, že vyššia pevnosť solidifikátu zabezpečuje kvalitnejšie fyzikálne bariéry, ktoré zabraňujú transportu kontaminantov do prostredia.

Ďalšími dôležitými parametrami, ktoré poskytujú informácie o fyzikálnej stabilite solidifikátov, sú odolnosť voči poveternostným vplyvom a trvanlivosť. Tieto sa určujú testami na odolnosť voči mrazu a topeniu, voči teplotným výkyvom, biodegradácii alebo vplyvu vody.

Jednou z často zisťovaných vlastností je aj priepustnosť pre vodu, ktorej hodnota koeficientu sa u solidifikátov zvyčajne pohybuje v rozmedzí 10^{-4} – 10^{-8} cm·s⁻¹. Táto hodnota by u solidifikátov ukladaných pod zem nemala presiahnuť 10^{-5} cm·s⁻¹.

K charakterizácii štruktúry a kryštalografii solidifikátov, k identifikácii atómov a jednotlivých funkčných skupín a k posudzovaniu kvality povrchu sa používa röntgenová difrakčná analýza, nukleárna magnetická rezonancia, resp. rastrovací metóda elektrónovej mikroskopie [23].

2.2.1.1 Vylúhovateľnosť

Najdôležitejšou charakteristikou solidifikátov, ktorá je aj právne ošetrená, je vylúhovateľnosť, teda uvoľnenie kontaminantov zo solidifikátu do kvapaliny, ktorá je s ním v kontakte. Touto kvapalinou je najčastejšie destilovaná voda, no robia sa aj skúšky vylúhovateľnosti s roztokom kyseliny octovej a vodnými roztokmi zmesi kyseliny dusičnej a sírovej, ktoré simulujú kyslé dažde.

Vylúhovacie skúšky sa rozdeľujú na štyri základné skupiny: jednorazové, statické, dynamické a modifikované. Rozdiel je hlavne v počte extrakčných cyklov, v dĺžke lúhovania a type lúhovacieho média.

Jednorazové skúšky sú založené na jednom extrakčnom cykle s rôznou dĺžkou trvania, pričom sa využívajú rôzne typy lúhovacích médií. Výsledky týchto skúšok sa môžu výrazne líšiť, hlavne z dôvodu rozdielných hodnôt pH lúhovacích roztokov. Tieto skúšky nie sú vhodné pre určovanie dlhodobej stability solidifikátov a mali by sa kombinovať s ďalšími testami.

Pri statických testoch je vzorka solidifikátu dlhodobo uložená v lúhovacom médiu a v pravidelných intervaloch (niekoľkokrát za rok) sa vykonávajú odbery pre analýzu. Tieto testy sa vyžívajú pre dlhodobú predikciu stability solidifikátu vo vlhkom prostredí, napr. keď je trvalo v kontakte s podzemnou vodou.

K simulácii podmienok, kedy je solidifikát obmývaný prúdiacou kvapalinou, sa využívajú dynamické skúšky. Pôvodný lúhovací roztok je v rôznych časových intervaloch nahradzovaný novým roztokom, čím sa zabezpečuje vysoký koncentračný gradient.

Modifikované vylúhovacie skúšky zahŕňajú napr. sekvenčnú chemickú extrakciu, ktorá pozostáva z viacerých extrakčných cyklov, pričom sa znižuje pH lúhovacích roztokov [23].

Limitné hodnoty vylúhovateľnosti odpadov ukladaných na skládku v Českej republike udávala do konca roka 2020 vyhláška č. 294/2005 Sb. o podmienkach ukladania odpadov na skládku a ich využívania na povrchu terénu a zmene vyhlášky č. 383/2001 Sb. o podrobnostiach nakladania s odpadmi. Táto vyhláška bola k 1. 1. 2021 zrušená novým zákonom o odpadoch č. 541/2020 Sb., ktorý sa však o vylúhovateľnosti odpadov nezmieňuje, a preto sú v tejto práci uvedené údaje z pôvodnej vyhlášky č. 294/2005 Sb. Príloha č. 7 tejto vyhlášky uvádza, že odpady upravené stabilizáciou (napr. solidifikáciou, vitrifikáciou, zatavením do síry atď.) sú pred uložením na skládku hodnotené len na základe výluhu. Tento výluh je v prípade sypkých odpadov, ako uvádza príloha č. 2 tejto vyhlášky, pripravený podľa normy ČSN EN 12457-4 (83 8005). V prípade upravených odpadov s pevnou konzistenciou, typu stavebných materiálov (napr. betón, asfalt) alebo skla, je pre výluh zhotovená vzorka odpadu v tvare valca s priemerom 4 cm a hmotnosťou (100 ± 10) g [24]. Najvyššie prípustné koncentrácie látok vo vodných výluhoch pre jednotlivé triedy vylúhovateľnosti, dané prílohou č. 2 vyhlášky č. 294/2005 Sb., sú uvedené v tab. 2.

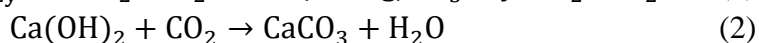
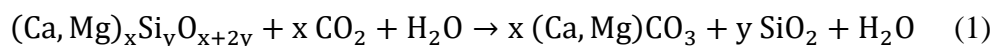
Tab. 2 Najvyššie prípustné koncentrácie ukazovateľov vo vodných výluhoch pre jednotlivé triedy vylúhovateľnosti odpadov ukladaných na skládku v ČR [24]

Ukazovateľ	Trieda vylúhovateľnosti			
	I mg/l	IIa mg/l	IIb mg/l	III mg/l
DOC (rozpustený organický uhlík)	50	80	80	100
Jednosýtné fenoly	0,1			
Chloridy	80	1500	1500	2500
Fluoridy	1	30	15	50
Sírany	100	3000	2000	5000
As	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	2	30	10	30
Cd	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr celkový	0,05	7	1	7
Cu	0,2	10	5	10
Hg	0,001	0,2	0,02	0,2
Ni	0,04	4	1	4
Pb	0,05	5	1	5
Sb	0,006	0,5	0,07	0,5
Se	0,01	0,7	0,05	0,7
Zn	0,4	20	5	20
Mo	0,05	3	1	3
RL (rozpustené látky)	400	8000	6000	10000

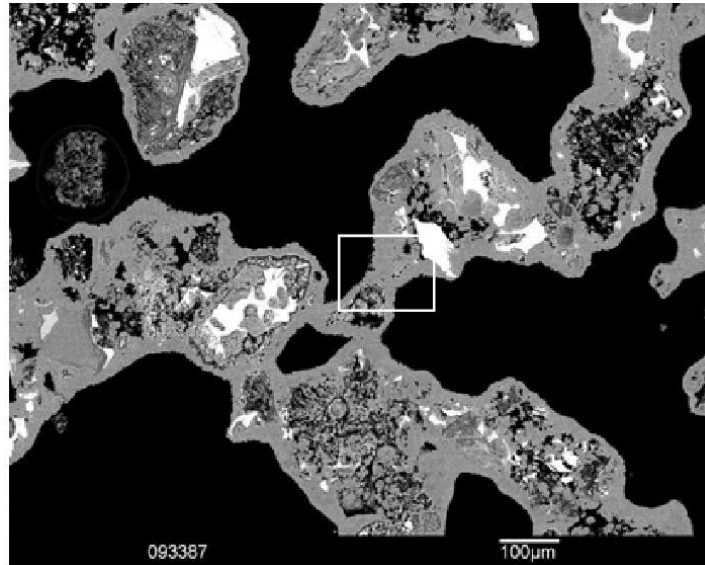
2.3 Karbonatácia trosiek

Využitie trosiek nevykazujúcich hydraulické vlastnosti (hlavne SS) je obmedzené prevažne len na kamenivo v civilnom inžinierstve, prípadne na vápenné hnojivo v poľnohospodárstve. Problémy v ich využití spôsobuje objemová nestálosť v dôsledku vysokého obsahu voľného vápna a taktiež fakt, že po demetalizácii, pri ktorej dochádza k drveniu alebo mletiu trosky, je časť trosky vo forme veľmi jemného prášku nevyužiteľná, kvôli zvýšeným hodnotám vylúhovateľnosti niektorých kovov, napr. Cr a Mo. Jednou z relatívne novších možností spracovania týchto trosiek je urýchlená karbonatácia (*accelerated carbonation*, AC). Tento proces spája recykláciu inak skládkovaných odpadných materiálov – trosiek so v súčasnosti veľmi žiadanou sekvestráciou oxidu uhličitého [20, 25].

Potenciál SS podliehať karbonatácii vychádza z vysokého obsahu vápnika a horčička v týchto troskách. Rozpustené kalcium a magnézium silikáty (napr. Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) reagujú s CO_2 za vzniku uhličitanu vápenatého (kalcitu) alebo horečnatého (magnezitu), prípadne zmesných uhličitanov (rovnica 1) a hydrátov kalcium silikátov (CSH), ktoré sa chovajú ako spojivo. Kalcit vzniká takisto reakciou portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) s CO_2 (rovnica 2) [20, 26].



Uhličitanové minerály, spájajúce častice trosky (šedá oblasť), vzniknuté pri karbonatácii BOFS sú zobrazené na snímke zo skenovacieho elektrónového mikroskopu na obr. 9. Častice trosky pred karbonatáciou neboli zlisované, preto sú na obrázku viditeľné pomerne veľké póry (čierne oblasti) [20].



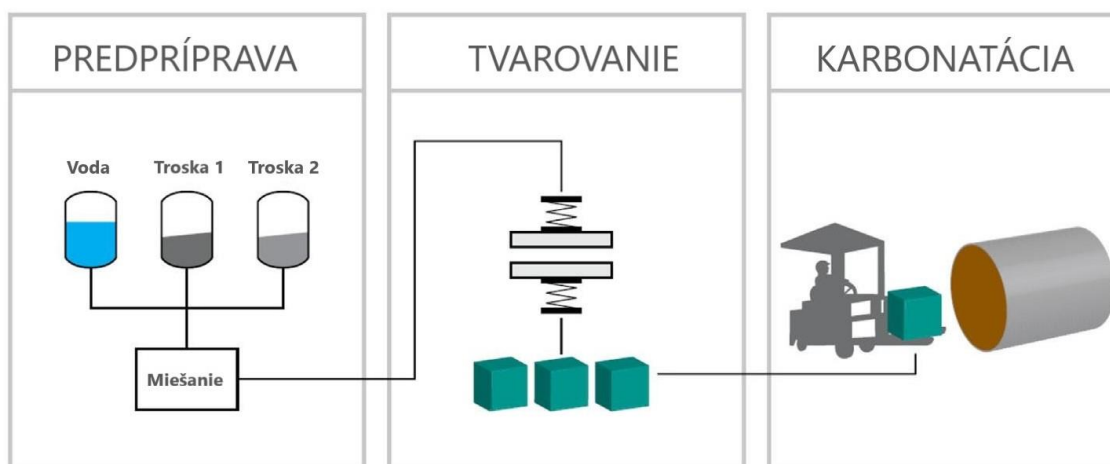
Obr. 9 Uhličitanové minerály, vzniknuté pri karbonatácii konvertorovej oceliarskej trosky (šedá farba), zachytené skenovacím elektrónovým mikroskopom [20]

Karbonatačné reakcie prebiehajú v troskách aj prirodzene, avšak extrémne pomaly. Vysokou koncentráciou CO_2 , za vyššieho tlaku a vo vlhkom prostredí sa však prirodzená karbonatácia dá urýchliť na rozpätie niekoľkých minút alebo hodín.

Využitie AC trosiek bolo spočiatku vnímané hlavne ako spôsob sekvestrácie CO_2 , čiže zachytenia CO_2 v pevnej, termodynamicky stabilnej forme, čím sa zníži jeho nežiadúci nadmerný obsah v atmosfére. Jeden kilogram trosky dokáže takto pohltiť až 150 g CO_2 . Karbonatovaná troska však vykazuje vysokú pevnosť a vhodné environmentálne vlastnosti (nízka vylúhovateľnosť ťažkých kovov), preto sa začalo skúmať aj jej využitie ako spojivo, resp. stavebný materiál [20, 27].

2.3.1 Proces karbonatácie

Príprava konštrukčných materiálov procesom karbonatácie trosky prebieha v troch hlavných krokoch. Najprv je troska namletá na potrebnú jemnosť a následne zmiešaná s vhodným množstvom vody, prípadne s ďalšími prísadami, ako je napr. iný druh trosky alebo odpady, ktoré musia byť solidifikované. Druhým krokom je vytváranie troskovej zmesi do požadovaného tvaru s využitím napr. hydraulického lisu. Takto pripravené vzorky sú uložené do autoklávu, kde sú v oxidom uhličitom obohatenej atmosfére, za zvýšeného tlaku a teploty karbonatované po dobu niekoľkých hodín [20]. Zjednodušená schéma tohto procesu je uvedená na obr. 10.



Obr. 10 Schéma procesu karbonatácie trosky, upravené z [20]

Karbonatačná schopnosť trosiek je charakterizovaná množstvom pohlteneho CO_2 za určitý čas. Toto množstvo je možné určiť dvomi metódami: metódou prírastku hmotnosti a metódou hmotnostnej krivky. Prvá z týchto metód určuje množstvo pohlteneho CO_2 porovnaním hmotnosti trosky pred a po karbonatácii. Druhá metóda zaznamenáva prírastok hmotnosti celého karbonatačného systému počas celej doby karbonatácie [26]. Absorpciu CO_2 pri karbonatácii ovplyvňuje viacero faktorov, ako sú reakčné podmienky (teplota, tlak, koncentrácia CO_2), veľkosť častíc trosky alebo jej mineralogické zloženie.

Vplyv teploty úzko súvisí s mineralogickým zložením trosky, a preto je náročné ho odhadnúť. Na jednej strane sa rozpustnosť CO_2 zo zvýšenou teplotou znižuje, na druhej strane sa rozpustnosť minerálov obsahujúcich Ca a Mg môže s rastúcou teplotou zvýšiť, ale aj znížiť. Napr. Quaghebeur (2015) vo svojom experimente uvádza, že zatiaľ čo v prípade trosky z výroby nehrdzavejúcej ocele zvýšením teploty došlo k nárastu absorpcie CO_2 , pri BOFS mal nárast teploty opačný efekt. Toto zdôvodňuje rozdielnym mineralogickým zložením oboch trosiek. V BOFS má výrazné zastúpenie portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ktorého rozpustnosť s rastúcou teplotou klesá, naopak rozpustnosť Ca-Mg silikátov, ktoré majú vysoké zastúpenie v troske z výroby nehrdzavejúcej ocele, sa s rastúcou teplotou zvyšuje.

Vplyv veľkosti častíc trosky je jednoznačnejší. Mletím trosky na menšie častice sa zvyšuje jej špecifický povrch, a teda aj reakčná plocha, a tým rastie aj množstvo pohlteneho CO_2 . Okrem toho sa podľa Quaghebeura (2015) na povrchu častíc väčších ako $125\ \mu\text{m}$ vytvára vrstva uhličitanových minerálov, ktorá zabraňuje ďalším reakciám a vnútro častíc tak zostáva nezreagované.

Vyšší tlak CO_2 počas karbonatačného procesu má pozitívny vplyv na absorpciu CO_2 a zároveň aj na pevnosť v tlaku vzniknutých solidifikátov. Vyšší tlak jednak zvyšuje rozpustnosť CO_2 vo vode, čo je potrebné pre priebeh karbonatačnej reakcie, a zároveň núti vodu a CO_2 prenikať aj do menších pórov v karbonatovaných solidifikátoch.

Koncentrácia CO_2 neovplyvňuje celkové množstvo pohlteneho CO_2 , avšak ovplyvňuje rýchlosť absorpcie. Preto na dosiahnutie rovnakej úrovne karbonatácie, a teda aj rovnakej pevnosti v tlaku solidifikátov, je pri nižších koncentráciách CO_2 potrebný dlhší procesný čas.

Toto zistenie je uplatniteľné v priemyselných aplikáciách, kde by na karbonatáciu mohli byť využívané spaliny z výroby [20, 28].

2.3.2 Komerčné využitie karbonatácie trosiek

Karbonatácia trosiek je v súčasnosti intenzívne skúmaná oblasť, no jej komerčné využitie je ešte len v začiatkoch. Jednou zo spoločností, ktorá sa snaží dostať produkty z karbonatovanej trosky na trh, je belgická firma Orbix. Orbix v spolupráci s výskumnými centrami VITO a Walloon CTP vyvinuli patentovanú technológiu Carbstone Innovation, ktorá zahŕňa výrobu stavebných dielov (napr. dlaždíc, škridiel, tvárnic) pomocou AC trosky. Touto technológiou sú schopní vytvoriť produkty s pevnosťou v tlaku aj viac ako 100 MPa. Momentálne pracujú na výstavbe pilotnej továrne vo Valónsku, kde bude proces testovaný a ďalej vyvíjaný na industriálnej úrovni [29].

Priviesť produkty z karbonatovanej trosky na trh sa snaží aj kanadská spoločnosť CarbiCrete so sídlom v Quebecu. CarbiCrete je zároveň aj názov patentovanej technológie karbonatácie trosky, ktorú firma využíva na produkciu najmä tvárnic. V auguste 2020 v Drummondville, v provincii Quebec, v spolupráci so stavebnou firmou Patio Drummond bol spustený pilotný projekt na ich veľkoobjemovú výrobu. Firma plánuje vyrábať až 25000 ks denne. V pilotnom projekte CarbiCrete pre ich výrobu využíva rovnaký výrobný proces ako pre bežné betónové tvárnice s rozdielom vo vytvrdzovacom procese [30].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti tejto práce sú charakterizované vstupné materiály pre vývoj solidifikátu, stručne predstavené metódy, použité k ich analýze a k analýze solidifikátu, a popísaná príprava vzoriek solidifikátu a priebeh hodnotenia jeho vlastností.

3.1 Vstupné materiály

Na prípravu solidifikátu v experimentálnej časti tejto práce boli použité nasledovné materiály:

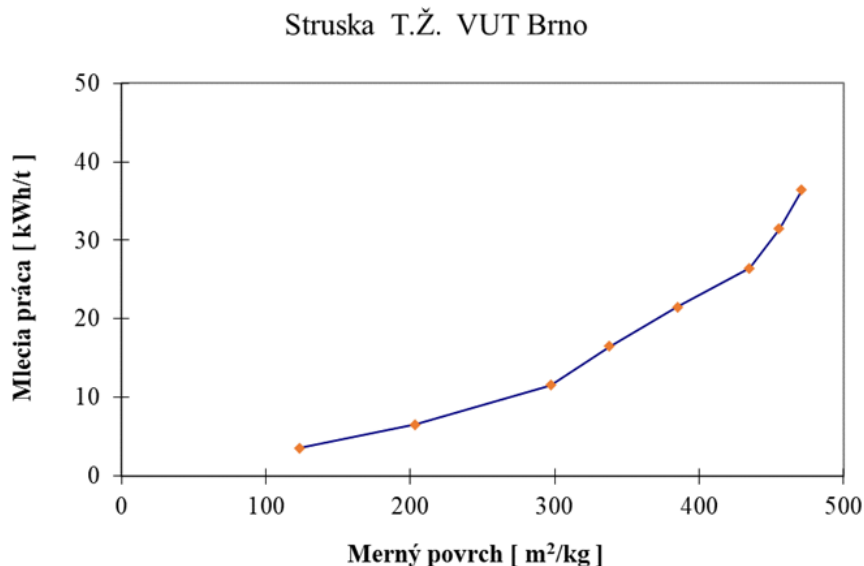
- panvová troska upravená (spojivo),
- Fe kaly (plnivo),
- zmes trosiek a sutín z výroby ocele (plnivo),
- oxid uhličitý technický 2.5, čistota 99,5 % (karbonatačné médium).

Okrem oxidu uhličitého sú všetky použité materiály vedľajšími produktami z výroby ocele v Třineckých železárnach, a. s.

3.1.1 Panvová troska upravená

Panvová troska upravená (PTU) pochádza z mimopecného spracovania ocele v Třineckých železárnach, a. s. a jej úprava spočíva v magnetickej demetalizácii po vychladnutí. Takto upravená troska bola v laboratóriu sušená pri 100 °C po dobu 24 h. Jej vlhkosť pred sušením bola stanovená na $(7,60 \pm 0,56)$ hm.%.

Následne bola vo Výskumnom ústave stavebných hmot, a. s. stanovená meliteľnosť PTU metódou podľa Zeisla, ktorej výstupom je množstvo špecifickej energie (mlecej práce), potrebné k dosiahnutiu daného merného povrchu, stanoveného Blainovou metódou. Namerané dáta sú graficky znázornené na obr. 11. Zároveň bola stanovená merná hmotnosť trosky ako $3343 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.



Obr. 11 Výstup zo stanovenia meliteľnosti panvovej trosky podľa Zeisla

Na základe údajov zo stanovenia meliteľnosti a údajov o vplyve jemnosti mletia na mechanické vlastnosti karbonatovaných skúšobných telies bola pre tvorbu solidifikátu zvolená PTU

s merným povrchom podľa Blaina cca $250 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Tento merný povrch bol dosiahnutý mletím na vibračnom mlyne po dobu 60 min. Na obr. 12 je zobrazená PTU pred mletím (vľavo) a po mletí (vpravo).



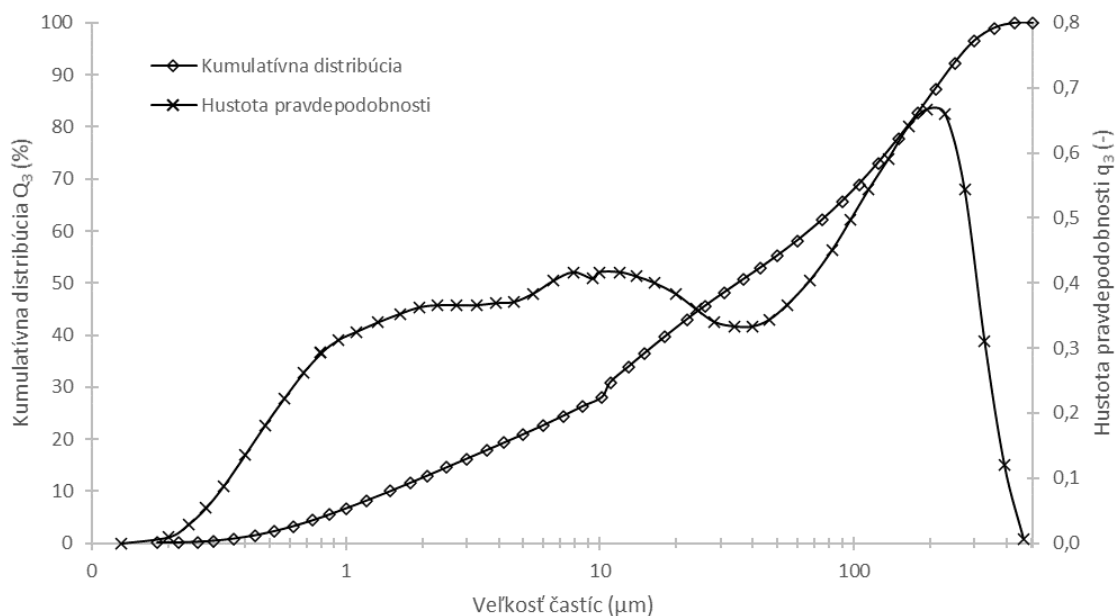
Obr. 12 Panvová troska upravená pred mletím (vľavo) a po mletí (vpravo) na vibračnom mlyne po dobu 60 min

Sitovou analýzou bola stanovená granulometria tejto trosky. Výsledky sú uvedené v tab. 3. Najväčší hmotnostný podiel má frakcia častíc menších ako 0,063 mm, podiel častíc väčších ako 0,800 mm, resp. 0,500 mm je menší ako 1 hm.%.

Tab. 3 Výsledky sitovej analýzy panvovej trosky a jej charakteristiky

Veľkosť oka sít mm	Percentuálne zastúpenie častíc hm. %	Merný povrch $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
0,800	0,13	250
0,500	0,37	
0,250	5,16	Merná hmotnosť $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
0,125	24,97	
0,090	12,18	3343
0,063	15,20	
miska	41,98	

Granulometria bola stanovená taktiež laserovou difrakčnou analýzou, ktorej výsledky sú znázornené na obr. 13. Z nej vyplýva, že 99 % častíc je vo veľkosti do $(363 \pm 7) \mu\text{m}$, 50 % častíc vo veľkosti do $(35 \pm 1) \mu\text{m}$.



Obr. 13 Výstup zo stanovenia granulometrie panvovej trosky laserovou difrakčnou analýzou

Tab. 4 Mineralogické a prvkové zloženie panvovej trosky upravenej

Fáza	hm. %	Prvok	hm. %
Kremeň	4	Mg	4,07
Calcio-olivín	28	Al	4,45
Larnit	20	Si	7,37
Periklas	7	P	0,06
Brucit	2	S	0,72
Wüstit	7	K	-
Portlandit	3	Ca	32,15
Brownmillerit	13	Ti	0,14
Akermanit	2	Cr	0,13
Mayenit	7	Mn	0,91
Katoit	1	Fe	4,25
Sjoegrenit	1	Zr	-
Kalcit	3	Ba	-
		LE	45,71

Mineralogické zloženie PTU je komplikované a pomerne nestabilné, pretože závisí na type vyrábanej ocele a spôsobe jej chladenia. Bolo stanovené röntgenovou difrakčnou analýzou (*X-ray diffraction*, XRD). Medzi najzastúpenejšie kryštalické fázy patrí larnit (β - Ca_2SiO_4 , skr. β - C_2S , 20 %), calcio-olivín (γ - Ca_2SiO_4 , skr. γ - C_2S , 28 %), brownmillerit ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, 13 %),

wüstit (FeO, 7 %), periklas (MgO, 7 %), mayenit (Ca₁₂Al₁₄O₃₃, 7 %) a kremeň (SiO₂, 4 %). Okrem týchto sa v PTU nachádzajú aj minoritné fázy s obsahom do 3 %, a to napr. portlandit (Ca(OH)₂), kalcit (CaCO₃), akermanit (Ca₂MgSi₂O₇), a výrazný podiel má aj amorfná fáza. Prehľad kryštalických fáz prítomných v PTU je uvedený v tab. 4.

Pre charakterizáciu PTU bolo zistené aj jej prvkové zloženie pomocou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie (*X-ray fluorescence*, XRF). Po tzv. ľahkých prvkoch (*light elements*, LE) s protónovým číslom menším ako 12, ktoré spektrometer nedokáže rozlíšiť (hlavne H, C, O, N, Na) je najzastúpenejším prvkom Ca (32,15 %). Vo vyššom množstve je zastúpený Si (7,37 %), Al (4,45 %), Fe (4,25 %) a Mg (4,07 %). Prvkové zloženie PTU je uvedené v tab. 4.

3.1.2 Fe kaly

Fe kaly patria medzi odpady z výroby ocele. Vznikajú pri tzv. mokrom čistení spalín, kedy sú spaliny, unikajúce z kyslíkového konvertora, v priestore plynočistiarne skrápané vodou, čím vzniká kal, ktorý je s vodou odvádzaný do usadzovacích nádrží typu Dorr, kde dochádza k jeho usadzovaniu. Následne sú tieto kaly vysušené a obvykle uložené na skládku [34].

Vlhkosť použitých Fe kalov bola stanovená na (32,49±0,19) hm.%. Fe kaly neboli sušené pred implementáciou do solidifikátov. Z dôvodu vysokej vlhkosti sa v Fe kaloch vytvárajú aglomeráty, ktoré sa však pri spracovaní ľahko rozotrujú. Fotografia Fe kalov je na obr. 14.



Obr. 14 Fe kaly

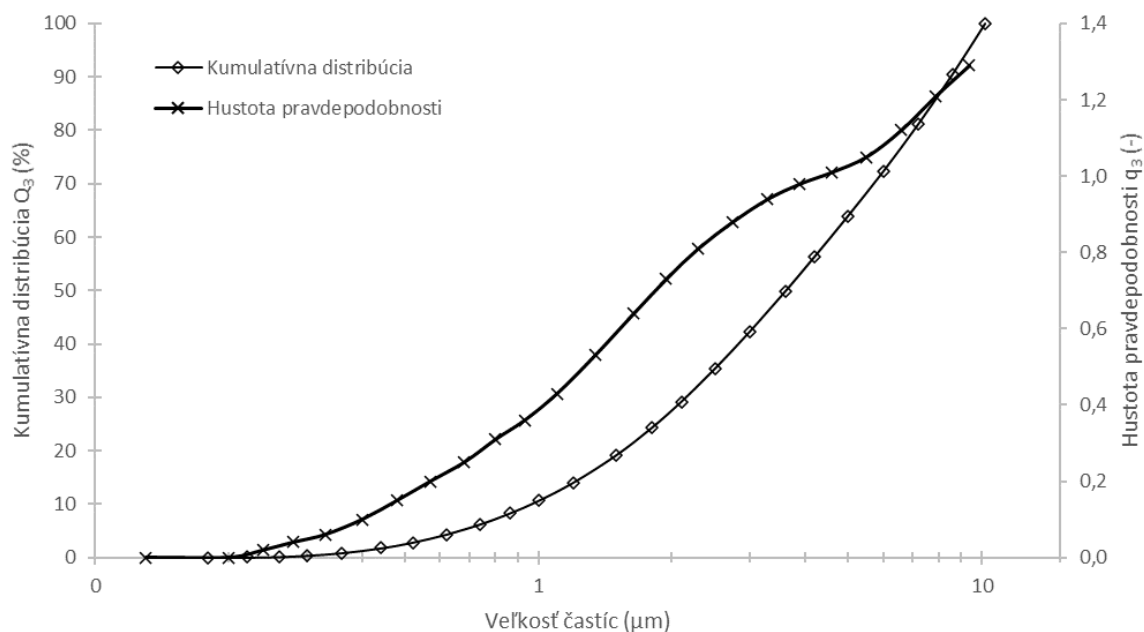
Granulometria Fe kalov bola stanovená sitovou analýzou aj laserovou difrakčnou analýzou. Výsledky sitovej analýzy sú uvedené v tab. 5. Najväčšie zastúpenie, 57,46 hm.%, má frakcia častíc menších ako 0,063 mm. Frakcia na site s veľkosťou oka 1,25 mm je tvorená aglomerovanými časticami.

Tab. 5 Výsledky sitovej analýzy Fe kalov

Veľkosť oka sita mm	Percentuálne zastúpenie častíc hm. %
1,25	9,53*
0,800	1,07
0,500	0,72
0,250	7,81
0,125	9,20
0,090	6,52
0,063	7,68
miska	57,46

* táto frakcia je tvorená aglomerovanými časticami

Výsledky laserovej difrakčnej analýzy sú zobrazené na obr. 15. Vyplýva z nej, že 99 % častíc je vo veľkosti do (10 ± 0) μm . Rozdiel medzi výsledkami sitovej a laserovej difrakčnej analýzy je spôsobený tým, že prvá menovaná metóda udáva hmotnostné rozdelenie častíc, druhá metóda udáva početné rozdelenie častíc. Sitová analýza bola taktiež ovplyvnená tvorbou aglomerátov. Dá sa však konštatovať, že Fe kaly sú veľmi jemné.

**Obr. 15** Výstup zo stanovenia granulometrie Fe kalov laserovou difrakčnou analýzou

Mineralogické zloženie Fe kalov bolo zistené pomocou XRD. Fe kaly sú tvorené hlavne oxidmi železa, napr. hematit (Fe_2O_3 , 22 %), magnetit (Fe_3O_4 , 7 %), wüstit (FeO , 2 %), ankerit ($\text{Ca,Mg,Fe}(\text{CO}_3)_2$, 5 %), najväčší podiel kryštalickej fázy však tvorí kremeň (SiO_2 , 41 %) a kalcit (CaCO_3 , 18 %). Ďalej sa ešte v Fe kaloch nachádza kaolinit ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, 4 %) a malé množstvo čistého železa (1 %). Výsledky XRD sú uvedené v tab. 6.

Prvkové zloženie Fe kalov bolo určené pomocou XRF. Najzastúpenejším prvkom je Fe (27,43 hm.%), po ňom Si (7,64 hm.%) a Ca (7,44 hm.%). Takmer 50 hm.% tvoria LE. Ďalej sa v Fe kaloch nachádza Mg (3,57 hm.%), Al (2,92 hm.%), Zn (1,39 hm.%) a ďalšie prvky s obsahom do 1 hm.% ako napr. Mn, Pb, S atď. Celé prvkové zloženie Fe kalov je uvedené v tab. 6.

Tab. 6 Mineralogické a prvkové zloženie Fe kalov

Fáza	hm.%	Prvok	hm.%
Kremeň	41	Mg	3,57
Hematit	22	Al	2,92
Magnetit	7	Si	7,64
Kalcit	18	P	0,10
Wuestit	2	S	0,61
Ankerit	5	K	0,26
Kaolinit	4	Ca	7,44
Železo	1	Ti	0,08
		Mn	0,60
		Fe	27,43
		Zn	1,39
		Sr	0,02
		Sn	0,01
		Ba	0,08
		Pb	0,30
		Bi	0,02
		LE	47,14

3.1.3 Zmes trosiek a sutín

Zmes trosiek a sutín (ZTS) je tvorená odpadmi z výroby železa a ocele, ktoré sa desiatky rokov hromadili na skládke v areáli Třineckých železáren. Skládované boli okrem rôznych trosiek napr. výmurovky pecí.

Vlhkosť ZTS bola stanovená na $(7,08 \pm 0,71)$ hm.%. V laboratóriu bola ZTS drvená na čeľušťovom mlyne tak, aby výsledná veľkosť častíc bola vhodná pre tvorbu solidifikátu. Fotografia takto upravenej ZTS je uvedená na obr. 16.



Obr. 16 Zmes sutín a trosiek po drvení na čelúst'ovom mlyne

Následne bola stanovená granulometria častíc sitovou analýzou. Jej výsledky sú uvedené v tab. 7. Častice menšie ako 0,125 mm tvoria 12,52 hm.% ZTS. Najväčšie zastúpenie, 32,75 hm.%, majú častice vo veľkosti 2–4 mm, nezanedbateľnú časť, 8,76 hm.%, však tvoria častice väčšie ako 4 mm.

Tab. 7 Výsledky sitovej analýzy zmesi trosiek a sutín

Veľkosť oka sita mm	Percentuálne zastúpenie častíc hm. %
4	8,76
2	32,75
1,25	13,10
0,800	6,89
0,500	7,55
0,250	10,39
0,125	8,05
miska	12,52

Z mineralogického hľadiska, ktoré bolo určené XRD, je ZTS tvorená hlavne kremeňom (SiO_2 , 35 %) a akermanitom ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 36 %). Ďalej obsahuje napr. muskovit ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, 7 %), kalcit (CaCO_3 , 6 %) a pseudowollastonit ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, 6 %) a minoritné fázy s obsahom do 3 %, napr. hematit (Fe_2O_3). Taktiež obsahuje malý podiel amorfnej fázy. Prehľad kryštalických fáz v ZTS je uvedený v tab. 8.

Prvkové zloženie ZTS bolo zistené pomocou XRF a je uvedené v tab. 8. Najväčší podiel, 49,60 %, tvoria LE. Výrazne zastúpený je Si (17,02 %), Ca (13,38 %) a Fe (9,02 %), v menšom množstve sa vyskytuje aj Al (5,13 %), Mg (2,35 %) a Mn (1,46 %). Obsah ďalších prvkov, ako napr. Ti, P, S, je do 1 %.

Tab. 8 Mineralogické a prvkové zloženie zmesi trosiek a sutín

Fáza	hm. %	Prvok	hm. %
Kremeň	35	Mg	2,35
Akermanit	36	Al	5,13
Hematit	2	Si	17,02
Kalcit	6	P	0,20
Forsterit	3	S	0,49
Muskovit	7	K	0,72
Pseudowollastonit	6	Ca	13,38
Hydrát $\text{Na}_4(\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	3	Ti	0,28
		Mn	1,46
		Fe	9,02
		Zn	0,09
		Ba	0,08
		LE	49,60

3.2 Druhy pripravených solidifikátov

Solidifikáty boli pripravované z PTU ako spojiva a Fe kalov a ZTS ako plnív. V prvej časti experimentu boli pripravované solidifikáty s prídavkom každého plniva zvlášť v rôznych množstvách a bol pozorovaný ich vplyv na pevnosť v tlaku karbonatovaných skúšobných telies. Pre tento účel boli pripravené vzorky s obsahom Fe kalov 10 hm.%, 20 hm.%, 30 hm.% a 40 hm.% a vzorky s obsahom ZTS 10 hm.%, 20 hm.%, 30 hm.%, 40 hm.%, 50 hm.%, 60 hm.% a 70 hm.%. Okrem PTU a plniva bola do zmesí pridávaná aj destilovaná voda tak, aby výsledná vlhkosť zmesi bola približne 11 hm.%. Množstvo pridanej destilovanej vody na 240 g zmesi pre každý typ solidifikátu je uvedené v tab. 9. Ako referenčná vzorka bola použitá karbonatovaná čistá PTU, označená A.

V druhej časti experimentu boli na základe výsledkov z prvej časti pripravené dva zmesné solidifikáty (s prídavkom oboch plnív), označené C a D, a solidifikát B s obsahom 75 hm.% ZTS a 25 hm.% PTU. Solidifikát C obsahoval 50 hm.% ZTS, 20 hm.% Fe kalov a 30 hm.% PTU. Solidifikát D obsahoval 42,5 hm.% ZTS, 27,5 hm.% Fe kalov a 30 hm.% PTU. Opäť bola pridávaná aj destilovaná voda tak, aby výsledná vlhkosť zmesi bola približne 11 hm.%. Ako referenčná vzorka bola opäť použitá karbonatovaná čistá PTU, označená A.

Prehľad zloženia všetkých pripravených vzoriek je uvedený v tab. 9.

Tab. 9 Zloženie pripravených solidifikátov a množstvo destilovanej vody pridanej k 240 g zmesi; PTU – panvová troska upravená, ZTS – zmes trosiek a sutín

Označenie vzorky	Zloženie (hm.%)			Destilovaná voda na 240 g zmesi (ml)
	PTU	Fe kaly	ZTS	
Fe 10 %	90	10	0	18,4
Fe 20 %	80	20	0	10,4
Fe 30 %	70	30	0	2,4
Fe 40 %	60	40	0	0
ZTS 10 %	90	0	10	24,0
ZTS 20 %	80	0	20	22,8
ZTS 30 %	70	0	30	21,6
ZTS 40 %	60	0	40	20,4
ZTS 50 %	50	0	50	19,2
ZTS 60 %	40	0	60	18,0
ZTS 70 %	30	0	70	16,8
A	100	0	0	26,4
B	25	0	75	16,8
C	30	20	50	6
D	30	27,5	42,5	0

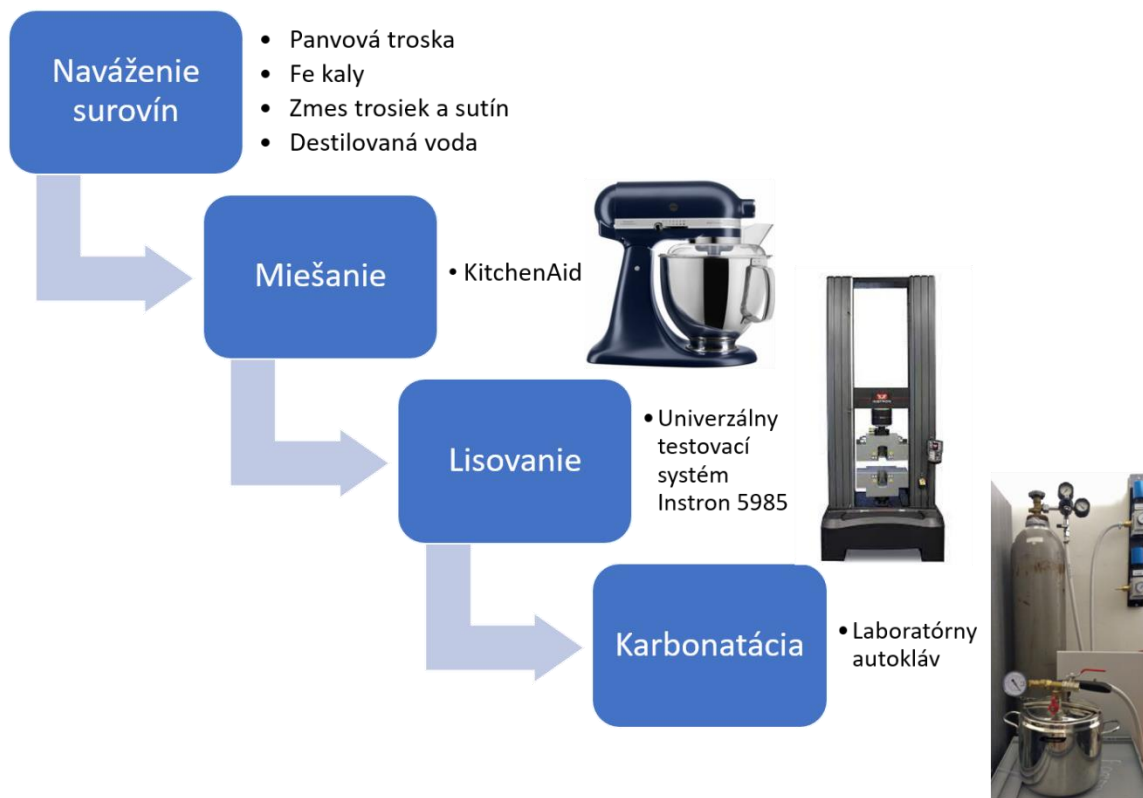
3.3 Postup prípravy solidifikátov

Príprava solidifikátov spočívala v štyroch krokoch, ktoré sú schematicky zobrazené na obr. 17: naváženie surovín, miešanie, lisovanie a karbonatácia.

Vždy bolo navážených spolu 240 g zmesi, ktorá bola po zamiešaní rozdelená na tri vzorky. Miešanie prebiehalo na kuchynskom robote KitchenAid podľa štandardného postupu pre maltoviny: 30 s miešanie na nízkych otáčkach, 30 s na vyšších otáčkach, 1 min pauza, počas ktorej bola zmes premiešaná špachtľou, 1 min miešanie na vyšších otáčkach.

Následne boli zalisované vzorky v tvare valca o priemere 30,3 mm, výške cca 50 mm a hmotnosti okolo 80 g. Lisovanie prebiehalo na univerzálnom testovacom systéme Instron 5985 s meracou hlavou 250KN po dobu 30 s pri tlaku 10 MPa a následnom zvýšení tlaku na 16 MPa po dobu 2 min.

Takto pripravené vzorky boli zvažované a vložené do laboratórneho autoklávu a karbonatované po dobu 24 hod pri parciálnom tlaku CO₂ 0,6 bar (pretl.). Po vybratí z autoklávu boli vzorky opäť zvažované a podrobené skúškam pevnosti v tlaku. U solidifikátov A, B, C a D boli vykonané aj vylúhovacie skúšky a skúšky pevnosti v tlaku po 28 dňoch. Dovtedy boli vzorky uložené v prostredí so 100% relatívnou vlhkosťou vzduchu pri laboratórnej teplote.



Obr. 17 Schéma prípravy vzoriek solidifikátov

Fotografia pripravených solidifikátov A, B, C, D po karbonatácii je zobrazená na obr. 18.



Obr. 18 Vzorky solidifikátov A, B, C, D po karbonatácii

3.4 Použité metódy

Na charakterizáciu vstupných materiálov a výsledných solidifikátov boli použité nasledovné metódy: laserová difrakčná analýza, röntgenová difrakčná analýza, röntgenová fluorescenčná spektrometria, analýza uhlíka a síry, skenovacia elektrónová mikroskopia, skúška pevnosti

v tlaku a vylúhovacia skúška s emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou. Tieto metódy sú stručne predstavené v tejto podkapitole.

3.4.1 Laserová difrakčná analýza

Laserová difrakčná analýza je metóda slúžiaca na meranie veľkosti častíc v rozmedzí stoviek nanometrov až niekoľkých milimetrov. Princípom je meranie difrakčných obrazcov, ktoré vznikajú prechodom laserového lúča cez dispergovaný materiál a poskytujú informácie o veľkosti častíc daného materiálu [35].

Meranie prebiehalo na prístroji Helos R (Atest Sp. z o.o.). Bol použitý dispergačný tlak 2 bar a šírka trysky 4 mm. Pred meraním boli vzorky sušené pri teplote 100 °C po dobu 24 hod a v prípade potreby boli rozotrené vzniknuté aglomeráty.

3.4.2 Röntgenová difrakčná analýza

Röntgenová difrakčná analýza je metóda, ktorá poskytuje informácie o zložení a množstve kryštalických fáz v pevných látkach. Funguje na princípe elastického rozptylu (bez straty energie) röntgenových lúčov, ku ktorému dochádza pri ich interakcii s elektrónmi v analyzovanej látke. Keď sú atómy pravidelne usporiadané, ako napr. v kryštálovej mriežke, difraktované lúče vytvárajú ostré interferenčné maximá. Z nich je vytvorený tzv. difraktogram, z ktorého sa dajú určiť informácie o kryštalickej štruktúre látky [31].

Analýza bola vykonaná na prístroji Empyrean od firmy Panalytical s nasledujúcim nastavením: Cu anóda, napätie 40 kV, prúd 30 mA, clony PDS 10 mm, rozsah merania 5-90 °2 θ , krok 0,013 °2 θ , čas na krok 96 s. Dáta boli vyhodnotené v programe HighScore Plus. Vzorky boli pripravené v prípade potreby rozomletím na vibračnom mlyne, vysušením a rozomletím v achátovej miske.

3.4.3 Röntgenová fluorescenčná spektrometria

Röntgenová fluorescenčná spektrometria je nedeštruktívna metóda, ktorá poskytuje informácie o prvkovom zložení látok na základe merania sekundárneho (fluorescenčného) röntgenového žiarenia, emitovaného zo vzorky, ktorá bola excitovaná primárnym röntgenovým žiarením. Každý prvok vyžiari charakteristickú sériu sekundárnych röntgenových lúčov, podľa ktorých sa dá určiť kvalitatívne aj kvantitatívne zloženie materiálu [32].

Na analýzu vstupných materiálov bol použitý ručný spektrometer Vanta VCR (Olympus) a metóda geoChem-FCH. Materiály boli pre meranie pripravené rovnako ako pre laserovú difrakčnú analýzu.

3.4.4 Skenovacia elektrónová mikroskopia

Skenovacia elektrónová mikroskopia (*scanning electron microscopy*, SEM) je inštrumentálna metóda, využívajúca fokusované zväzky elektrónov k vykresleniu trojdimenzionálnych obrázkov s vysokým rozlíšením, ktoré poskytujú informácie o zložení, morfológii a topografii analyzovaných pevných vzoriek. Elektróny, v tomto prípade emitované volfrámovým vláknom, sú urýchlené kladne nabitou anódou a sériou šošoviek fokusované na vzorku. Pri interakcii elektrónov s atómami vzorky vznikajú rôzne typy signálov, ktoré sú zachytávané detektormi a spracovávané počítačom, ktorý vykreslí výslednú snímku [33].

Snímky iónového výbrusu solidifikátu A boli vytvorené na skenovacom elektrónovom mikroskope JSM-7600F od spoločnosti JEOL. Výbrus bol následne analyzovaný prvkovým analyzátorom EDS Oxford Ultim Max 100.

3.4.5 Analýza obsahu uhlíka

Celkový obsah C a zároveň aj S v materiáloch sa určuje tzv. C/S analýzou. Princíp tejto analýzy spočíva v spálení presne zváženej vzorky v prúde kyslíka, čím dôjde k prevedeniu všetkých zlúčenín, obsahujúcich C a S, na CO₂ a SO₂. Tieto plyny sú následne dopravené do detektorov, ktorými je stanovené ich presné množstvo a prepočítané na hmotnostne percentuálny obsah C a S vo vzorke [36].

Obsah C bol stanovený v solidifikátoch A, B, C a D, ktoré boli pomleté na vibračnom mlyne na jemný prášok. Pre porovnanie bola C/S analýza vykonaná na vstupných surovinách (PTU, ZTS, Fe kaly), ktoré boli v prípade potreby vysušené. Analýza bola vykonaná spaľovacím analyzátorom G4 ICARUS CS HF od spoločnosti Bruker.

3.4.6 Vylúhovacie skúšky

Vylúhovacie skúšky boli vykonané na solidifikátoch A, B, C a D a pre porovnanie na vstupných materiáloch. Vzorky solidifikátov o hmotnosti (85±5) g boli zaliate destilovanou vodou o množstve desaťnásobku hmotnosti vzorky. Vzorky vstupných materiálov boli navážené tak, aby hmotnosť sušiny mala (80±2) g a taktiež boli zaliate destilovanou vodou o množstve desaťnásobku svojej hmotnosti. Nádoby so vzorkami boli umiestnené do trepačky hlava-päta a vertikálne otáčané rýchlosťou 8 ot./min po dobu 24 hod. Následne sa nechali výluhy voľne sedimentovať 15 min a potom boli prefiltrované membránovými filtrami s pórmami o veľkosti 0,45 μm. Zloženie výluhov bolo stanovené emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES).

3.4.7 Emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou

Pre stanovenie prvkového zloženia roztokov je využívaná ICP-OES. Jej princípom je excitácia a následná deexcitácia atómov vzorky, ktorá bola rýchlym odparením prevedená do plynného stavu, pričom dochádza k vyžiareniu fotónov s vlnovými dĺžkami, charakteristickými pre každý prvok. Takto vznikajú emisné spektrá, na základe ktorých je možné určiť kvalitatívne a kvantitatívne zloženie vzorky [37].

Na analýzu prvkového zloženia výluhov bol použitý optický emisný spektrometer s indukčne viazanou plazmou Jobin Yvon Ultima 2 od spoločnosti Horiba Scientific Ltd.

3.4.8 Skúška pevnosti v tlaku

Pevnosť v tlaku udáva veľkosť napätia dosiahnutého pri zániku celistvosti skúšobnej vzorky. Skúšobná vzorka je umiestnená medzi oceľové dosky a je na ňu vyvíjaný rovnomerný tlak. Lom vzorky by mal mať tvar presýpacích hodín, inak je vzorka z merania vylúčená [38].

Pevnosť v tlaku solidifikátov bola stanovená na univerzálnom testovacom systéme Instron 5985 s meracou hlavou 250KN. Vzorky mali tvar valca o priemere 30,3 mm a výške cca 50 mm.

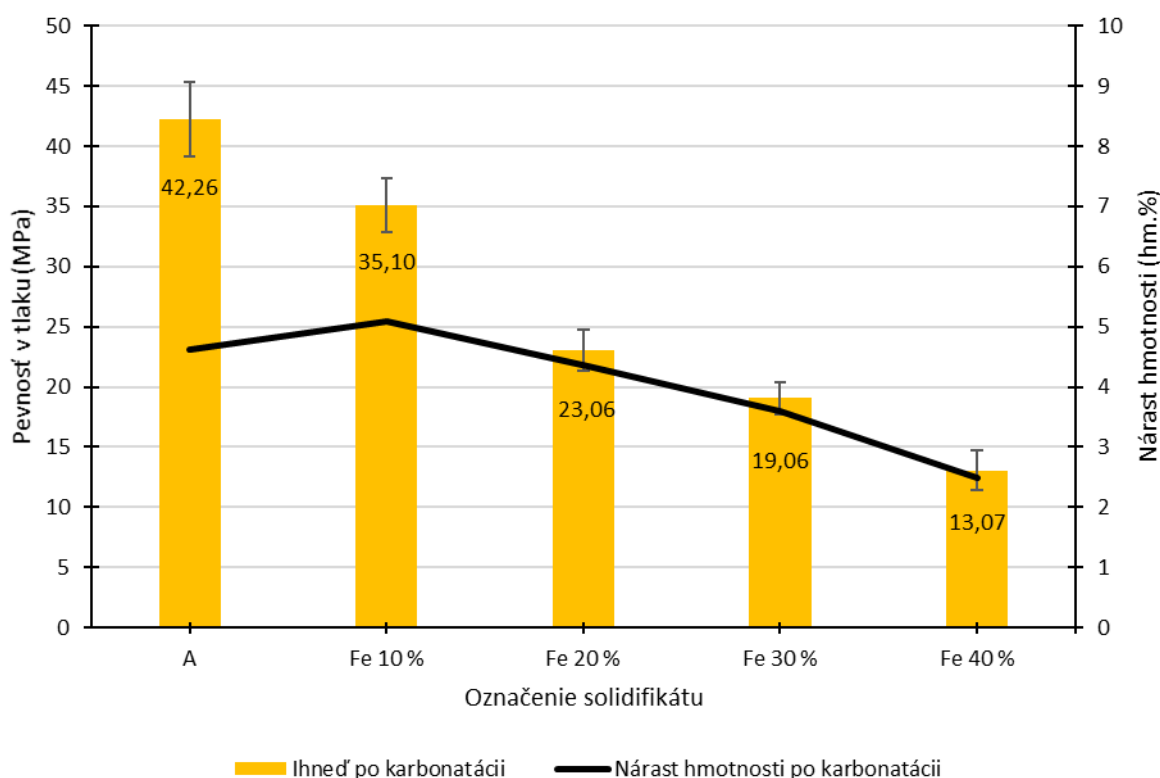
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najdôležitejšími faktormi, ktoré ovplyvnili vývoj a výber konečného zloženia solidifikátu sú pevnosť v tlaku a vylúhovateľnosť. Požiadavky na solidifikát boli: pevnosť v tlaku min. 10 MPa a splnenie limitov pre najnižšiu triedu vylúhovateľnosti podľa vyhlášky č. 294/2005 Sb. pri čo najväčšom množstve spotrebovaných plnív. Pre priblíženie zmien, ktoré vo vzorkách nastali počas karbonatácie, bola na vybraných vzorkách vykonaná aj analýza obsahu uhlíka a XRD. Solidifikát A bol charakterizovaný aj pomocou SEM. Výsledky týchto skúšok a analýz sú predstavené v tejto kapitole.

4.1 Pevnosť v tlaku

Ako prvý bol sledovaný vplyv náhrady PTU Fe kalmi na pevnosť v tlaku karbonatovaných skúšobných telies. Výsledky tlakových skúšok sú graficky znázornené na obr. 19. Ako referenčná vzorka bola použitá čistá karbonatovaná PTU, označená A. Tá dosiahla priemernú hodnotu pevnosti v tlaku okamžite po karbonatácii ($42,26 \pm 3,08$) MPa.

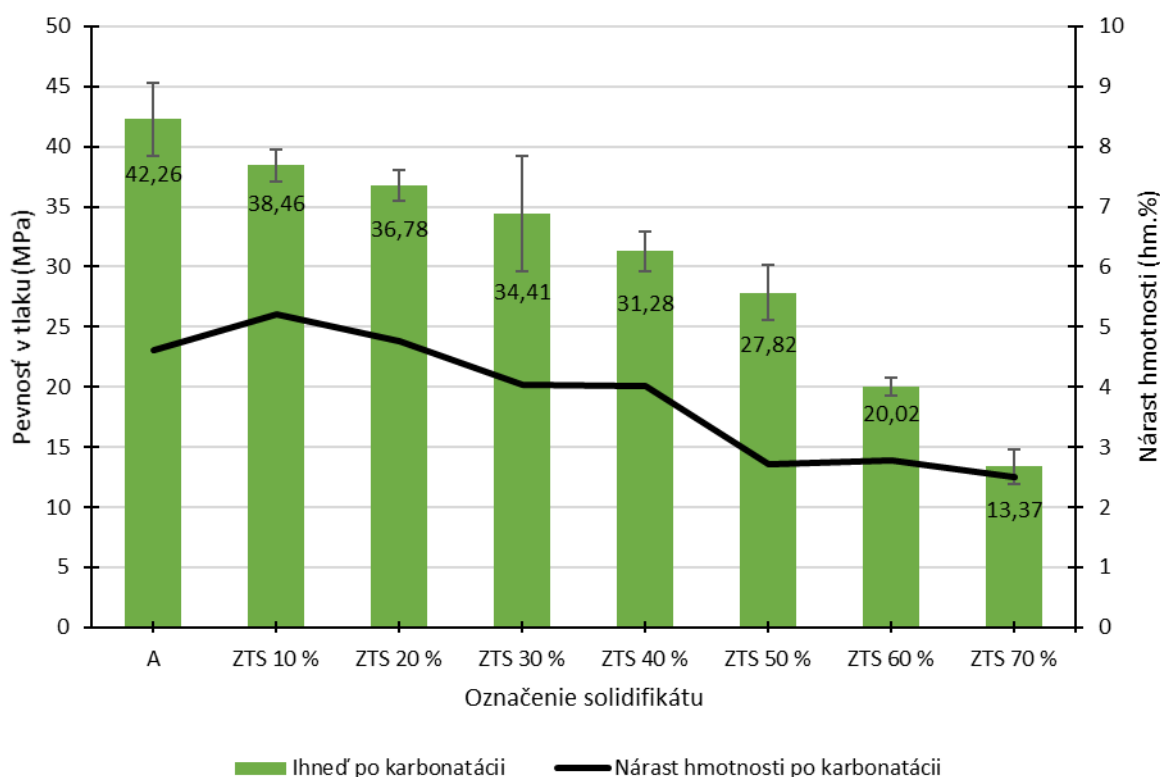
S prídavkom Fe kalov pevnosť podľa očakávania klesala, keďže Fe kaly neobsahujú rozpustné vápenaté minerály, ktoré zabezpečujú priebeh karbonatačnej reakcie. Náhrada viac ako 40 % nebola možná, keďže už pri 40 % bol obsah vody v zmesi, aj bez prídavku destilovanej vody, príliš vysoký.



Obr. 19 Graf pevnosti v tlaku a nárastu hmotnosti vzoriek s prídavkom Fe kalov

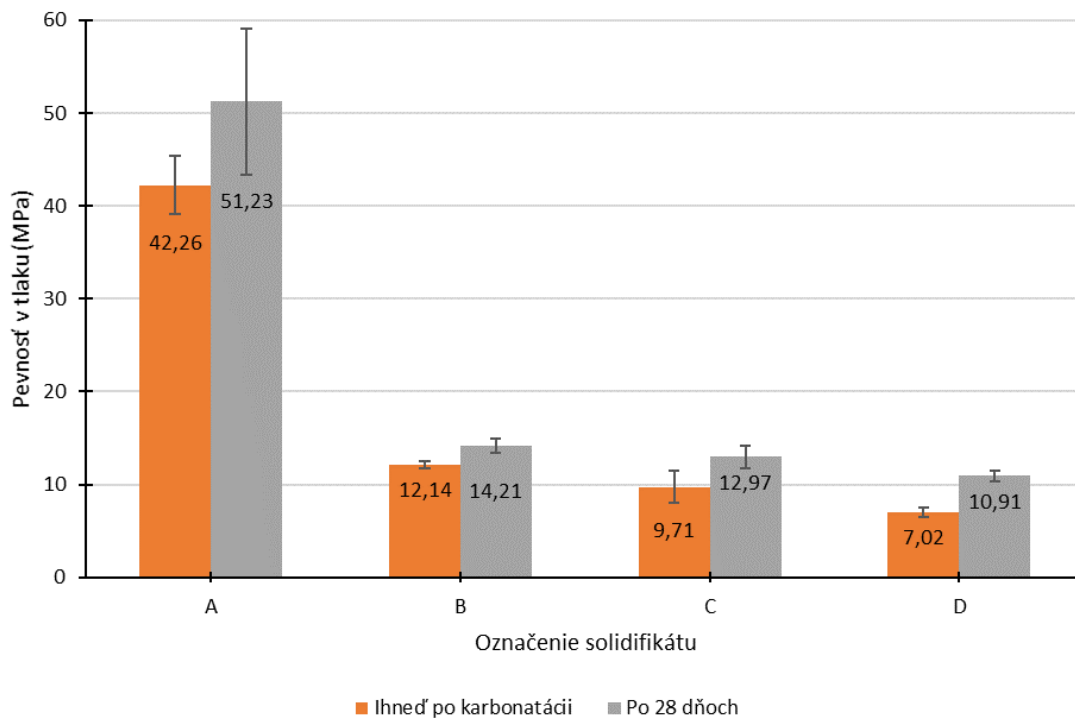
Výsledky skúšok pevnosti v tlaku vzoriek s prídavkom ZTS sú uvedené na obr. 20. S rastúcim množstvom pridanej ZTS pevnosť solidifikátov klesá, avšak nie tak rapídne ako v prípade prídavku Fe kalov, čo je spôsobené vhodne vyskladanou granulometriou solidifikátu, keďže prostredníctvom ZTS sú tu zastúpené aj väčšie častice. Vďaka tomuto a vďaka nízkej vlhkosti

ZTS bolo možné pripraviť solidifikáty s obsahom ZTS až 70 hm.% s uspokojujúcou pevnosťou.



Obr. 20 Graf pevnosti v tlaku a nárastu hmotnosti vzoriek s prídavkom zmesi trosiek a sutín

Na základe predchádzajúcich údajov tak, aby bolo využité čo najväčšie množstvo plnív a aby pevnosť vzoriek bola aspoň 10 MPa, bolo zvolené zloženie solidifikátov B, C a D. Pevnosť v tlaku týchto solidifikátov a referenčnej vzorky A ihneď po karbonatácii a po 28 dňoch je graficky znázornená na obr. 21. Solidifikát B s obsahom 75 hm.% ZTS dosiahol okamžite po karbonatácii pevnosť $(12,14 \pm 0,42)$ MPa, ktorá sa po 28 dňoch zvýšila na $(14,21 \pm 0,76)$ MPa. Pevnosť solidifikátu C (20 hm.% Fe kalov, 50 hm.% ZTS, 30 hm.% PTU) ihneď po karbonatácii bola $(9,71 \pm 1,71)$ MPa, po 28 dňoch sa zvýšila na $(12,97 \pm 1,19)$ MPa. Najnižšiu pevnosť, a to $(7,02 \pm 0,54)$ MPa, dosiahol solidifikát D, obsahujúci 27,5 hm.% Fe kalov, 42,5 hm.% ZTS a 30 hm.% PTU, ktorý bol pripravený bez prídavku destilovanej vody. Po 28 dňoch však pevnosť aj tohto solidifikátu narástla nad požadovaných 10 MPa, a to na $(10,91 \pm 0,52)$ MPa.



Obr. 21 Graf pevnosti v tlaku solidifikátov A, B, C, D okamžite po karbonatácii a po 28 dňoch

4.2 Nárast hmotnosti po karbonatácii a analýza obsahu uhlíka

Nárast obsahu uhlíka v solidifikátoch, a teda aj ich hmotnosti, je spôsobený pohlcovaním CO_2 . Množstvo pohlteneho CO_2 závisí od schopnosti solidifikátov s ním reagovať, a teda karbonatovať. Priemerný percentuálny nárast hmotnosti vzoriek solidifikátov Fe 10–40 % a ZTS 10–70 % je graficky znázornený čiernou krivkou na obr. 19, resp. 20. Najvyšší nárast hmotnosti bol predpokladaný u referenčnej vzorky – solidifikátu A, keďže PTU obsahuje najvyššie množstvo kalcium silikátov a portlanditu, ktoré reagujú s CO_2 . U tohto solidifikátu bol priemerný nárast hmotnosti vzoriek po karbonatácii $(4,61 \pm 0,19)$ hm.%. Avšak u vzoriek Fe 10 % a ZTS 10 % bol nárast hmotnosti ešte vyšší, a to $(5,09 \pm 0,39)$ hm.%, resp. $(5,21 \pm 0,26)$ hm.%. Nárast hmotnosti však nie je spôsobený výlučne pohltitím CO_2 , ale aj zvýšením vlhkosti vzoriek pravdepodobne v dôsledku vzniku H_2O pri karbonatačnej reakcii portlanditu. Preto sa aj napriek vyššiemu nárastu hmotnosti pevnosť týchto vzoriek nezvýšila, ale znížila.

S rastúcim podielom Fe kalov v solidifikátoch takmer lineárne klesal prírastok hmotnosti, čo je spôsobené klesajúcou schopnosťou vzoriek reagovať s CO_2 . Rastúci podiel ZTS v solidifikátoch sa tiež prejavil v poklese nárastu hmotnosti, tento pokles však nebol takmer lineárny ako u Fe kalov, čo je spôsobené menšou homogenitou zloženia ZTS.

Percentuálny nárast hmotnosti solidifikátov A, B, C a D po karbonatácii je uvedený v tab. 10. Keď neberieme do úvahy solidifikát A, ktorý bol použitý ako referenčná vzorka, najvyšší nárast hmotnosti po karbonatácii bol zaznamenaný u solidifikátu B, $(2,19 \pm 0,19)$ hm.%, čo zodpovedá tomu, že tento solidifikát dosiahol najvyššie pevnosti. Nárast hmotnosti u solidifikátov C a D bol v rozmedzí 1–2 hm.%.

Tab. 10 Nárast hmotnosti solidifikátov po karbonatácii a obsah uhlíka v solidifikátoch a vstupných surovinách

Solidifikát	A	B	C	D
Nárast hmotnosti (hm.%)	4,61±0,19	2,19±0,19	1,24±0,12	1,74±0,29
Obsah uhlíka (hm.%)	2,57	5,54	6,52	6,58
Vstupné suroviny	PTU	ZTS	Fe kaly	
Obsah uhlíka (hm.%)	0,28	7,63	14,48	

Analýze obsahu uhlíka, ktorej výsledné hodnoty sú uvedené v tab. 10, boli podrobené vstupné materiály a solidifikáty A, B, C a D. Najvyšší obsah uhlíka, 14,48 hm.%, bol zistený u Fe kalov, čo súhlasí s ich mineralogickým zložením, v ktorom má vysoké zastúpenie kalcit. Najnižší obsah uhlíka má PTU, len 0,28 hm.%. Vďaka karbonatácii však obsah uhlíka u PTU vzrástol takmer 10-násobne na 2,57 hm.%.

Keďže nebola spravená analýza obsahu uhlíka nekarbonatovaných zmesí solidifikátov B, C a D, nárast obsahu uhlíka v týchto solidifikátoch sa nedá jednoznačne určiť. Obsah uhlíka v týchto solidifikátoch je pomerne vysoký, výrazne vyšší ako v solidifikáte A, to je však spôsobené vysokým obsahom uhlíka vo vstupných surovinách. Z percentuálneho nárastu hmotnosti je možné predpokladať najvyšší nárast obsahu uhlíka v solidifikáte B a porovnateľne nízky nárast v solidifikátoch C a D.

4.3 Vylúhovateľnosť

Vylúhovateľnosť bola stanovená u vstupných surovín a solidifikátov A, B, C a D. Zloženie výluhov zo vstupných surovín, stanovené ICP-OES, je uvedené v tab. 11. V tabuľke sú bledočervenou farbou zvýraznené hodnoty, ktoré nespĺňajú triedu vylúhovateľnosti I podľa vyhlášky č. 294/2005 Sb. a spôsobili by tak zaradenie solidifikovaných materiálov do triedy vylúhovateľnosti IIb. Tmavočervenou farbou a tučným písmom je vyznačená hodnota, ktorá nespĺňa ani triedu vylúhovateľnosti IIb a solidifikát by tak musel byť zaradený do triedy vylúhovateľnosti IIa. Limitné hodnoty pre triedy vylúhovateľnosti sú uvedené v kapitole 2.2.1.1 Vylúhovateľnosť v tab. 2.

Vo všetkých troch vstupných materiáloch je problémovým prvkom Se, u Fe kalov nespĺňa limitné hodnoty triedy I ani Sb a najviac nadlimitných hodnôt má ZTS, a to u prvkov: Cd, Ni, Pb, Sb a Se.

Tab. 11 Zloženie výluhov z panvovej trosky upravenej (PTU), Fe kalov a zmesi trosiek a sutín (ZTS), stanovené emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou

Vstupné suroviny	PTU	Fe kalý	ZTS
Kov	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Al	0,941	0,058	1,113
As	0,007	0,002	0,005
Ba	0,944	0,015	0,050
Cd	0	0	0,007
Cr	0,015	0,012	0,023
Cu	0,008	0,018	0,034
Fe	0,016	0,021	0,001
Mn	0	0	0
Mo	0,004	0	0,032
Ni	0,024	0,034	0,054
Pb	0,010	0	0,061
Sb	0	0,011	0,065
Se	0,011	0,046	0,236
Si	0,333	2,476	11,355
Zn	0	0	0
Na	15,383	14,921	3,382
K	9,483	56,170	6,467
Mg	0,538	30,448	0,508
Ca	392,670	25,250	48,082

Zloženie výluhov solidifikátov A, B, C a D, stanovené ICP-OES, je uvedené v tab. 12. Bledočervenou farbou sú opäť vyznačené hodnoty, ktoré nespĺňajú limity pre triedu vylúhovateľnosti I a majú tak za následok zaradenie solidifikátu do triedy vylúhovateľnosti IIb. Limitné hodnoty pre triedu I spĺňa iba solidifikát C, avšak neistota stanovenia Se bola až v tisíckach percent. Selén nespĺňa limitné hodnoty triedy I u zvyšných troch solidifikátov, u solidifikátu B je nadlimitný aj Ni. Vo výluhu solidifikátu A sú zvláštne nadlimitné hodnoty Mo a Sb, ktoré boli v nesolidifikovanej PTU hlboko pod limitom, resp. vôbec neboli zaznamenané. Toto však, rovnako ako aj vysoká neistota stanovenia Se v solidifikáte C a rozporuplné výsledky zloženia výluhov vstupných surovín a ich prvkového zloženia, stanoveného XRF, môže byť spôsobené vysokým obsahom Ca, Na, Si a K vo výluhoch, ktoré mohli spôsobiť šum pri stanovovaní ostatných prvkov. Druhou príčinou nekonzistentných výsledkov môže byť obsah niektorých prvkov na hranici stanoviteľnosti pre ICP-OES. Pre lepšie stanovenie zloženia výluhov by preto bolo potrebné zvoliť presnejšiu metódu, napr. hmotnostnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou, a spraviť viac ako dve merania, čo však nedovoľuje rozsah tejto práce.

Tab. 12 Zloženie výluhov solidifikátov A, B, C, D, stanovené emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou a ich rozdelenie do tried vylúhovateľnosti podľa vyhlášky č. 294/2005 Sb.

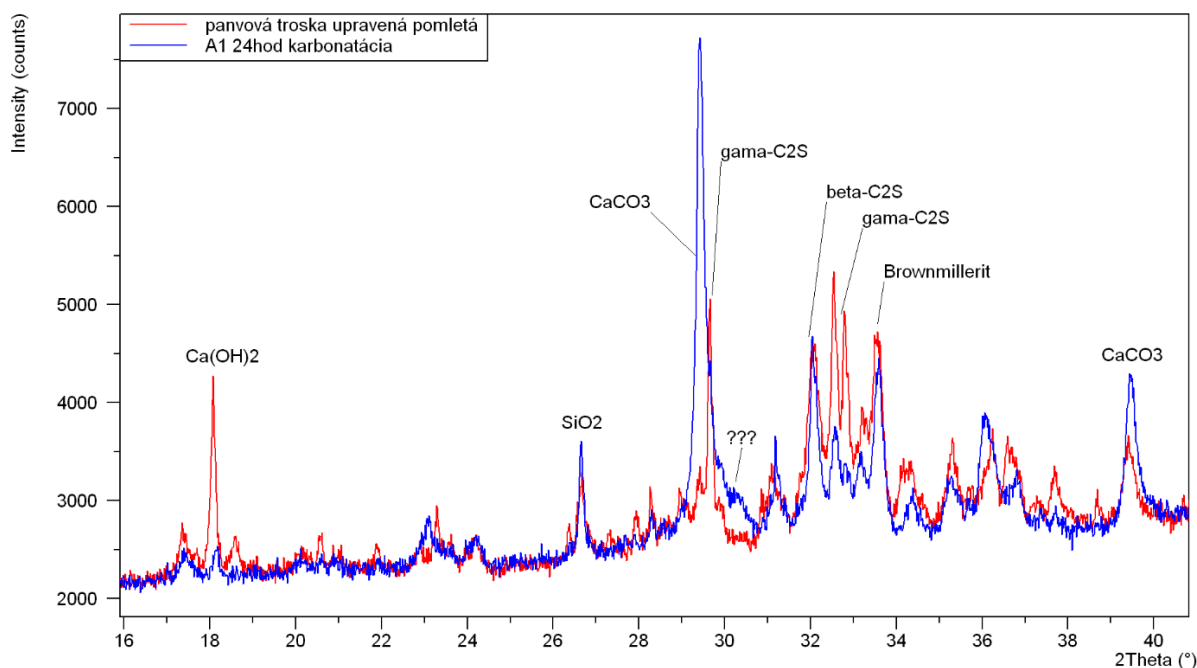
Solidifikát	A	B	C	D
Kov	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Al	0,976	0,369	0,523	0,643
As	0,003	0,004	0,003	0
Ba	0	0	0,002	0,002
Cd	0	0	0	0
Cr	0,013	0,013	0,013	0,015
Cu	0,011	0,012	0,011	0,013
Fe	0,016	0,040	0,035	0,040
Mn	0,000	0	0,000	0
Mo	0,106	0,004	0,002	0,003
Ni	0,027	0,056	0	0,017
Pb	0	0	0	0
Sb	0,013	0	0	0
Se	0,018	0,017	0	0,029
Si	3,885	8,789	11,360	12,390
Zn	0	0	0	0
Na	2,206	1,963	2,370	3,151
K	1,382	2,033	3,589	5,024
Mg	0,717	3,116	1,113	0,781
Ca	19,457	12,292	18,456	16,359
Trieda vylúhovateľnosti	Iib	Iib	I	Iib

4.4 Röntgenová difrakčná analýza

Karbonatácia solidifikátov spočíva v reakcii rozpustených iónov Ca^{2+} s CO_2 , ktorej výsledkom je CaCO_3 – kalcit. Najvyšší nárast obsahu kalcitu bol pozorovaný, podľa očakávania, u solidifikátu A, keďže PTU, spomedzi použitých vstupných surovín, obsahuje najvyšší podiel minerálov, poskytujúcich Ca^{2+} . Difraktogramy nekarbonatovanej PTU a solidifikátu A ihneď po karbonatácii sú porovnané na obr. 22. U solidifikátu A je badateľný pokles obsahu $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ a portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ktoré počas karbonatácie zreagovali s CO_2 , a výrazný nárast obsahu kalcitu, ktorý je výsledkom karbonatačnej reakcie. Karbonatačnej reakcie sa nezúčastnil $\beta\text{-C}_2\text{S}$, čo môže byť spôsobené jeho horšou meliteľnosťou oproti $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Takto mohli zostať v PTU väčšie zrná $\beta\text{-C}_2\text{S}$, ktoré sa horšie rozpúšťajú, a teda sú menej reaktívne. V okolí $30^\circ 2\theta$ je zaznamenaná širšia difrakcia, na obr. 22 označená „??“, ktorá pravdepodobne predstavuje zmesný uhličitan, obsahujúci ióny Mg^{2+} , Fe^{2+} , prípadne aj ďalších prvkov, ktorý je taktiež produktom karbonatačných reakcií.

Nárast obsahu kalcitu sa u solidifikátov B, C a D nedá popísať tak jednoznačne ako u solidifikátu A, keďže pomocou XRD neboli analyzované nekarbonatované zmesi. V každom z týchto solidifikátov však bol zaznamenaný pomerne vysoký obsah kalcitu – okolo 15 hm. %.

Vzorky všetkých štyroch solidifikátov boli podrobené XRD ihneď po karbonatácii a po 28 dňoch od karbonatácie, avšak medzi týmito meraniami nebol zaznamenaný výraznejší rozdiel.



Obr. 22 Porovnanie výseku difraktogramov nekarbonatovanej panvovej trosky upravenej (červená) a solidifikátu A –karbonatovanej panvovej trosky upravenej (modrá)

4.5 Skenovacia elektrónová mikroskopia

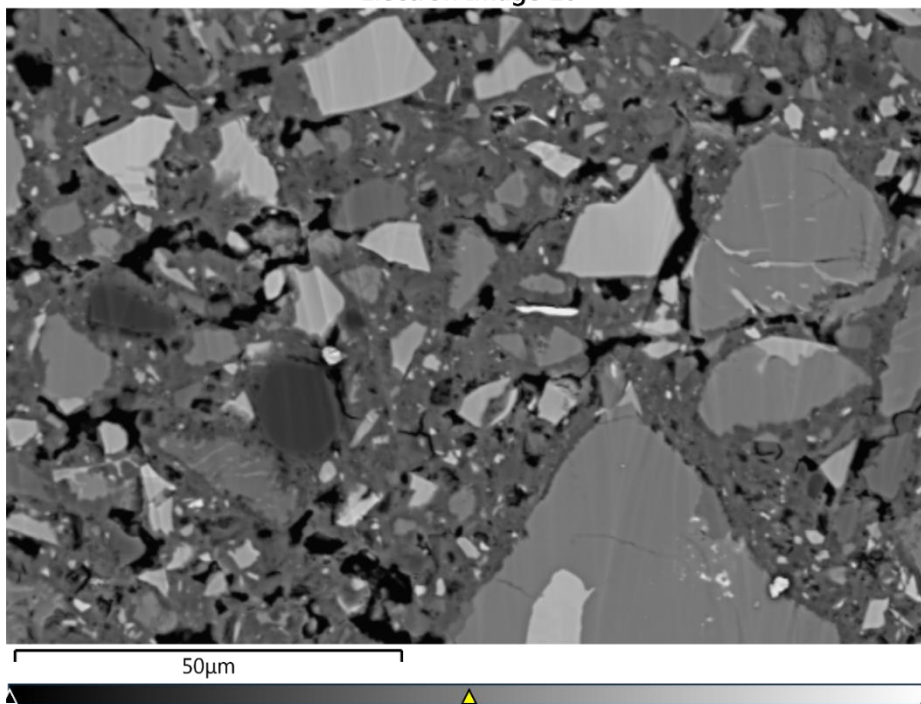
Pre štúdium mikroštruktúry pomocou SEM bol ako najvhodnejší vybraný solidifikát A, u ktorého je výskyt kalcitu ako karbonatačného produktu najvyšší. Zo vzorky solidifikátu bol vytvorený iónový výbrus tak, aby boli karbonatačné produkty na snímke čo najlepšie viditeľné. Následne bola na výbruse vykonaná prvková analýza a na snímkach boli vytvorené prvkové mapy, zobrazujúce rozloženie jednotlivých prvkov.

Na obr. 23 je snímka vytvorená v režime sekundárnych elektrónov, ktorý bol zvolený pre lepšie vykreslenie vzorky. Svetlejšou farbou sú zobrazené ťažšie prvky, ako napr. Fe, Mn, tmavšie časti zodpovedajú ľahším prvkom, ako napr. Mg, C, Ca. Z tejto snímky bola vytvorená farebná prvková mapa, zobrazená na obr. 24. Keďže PTU obsahuje veľké množstvo rôznych prvkov, ktoré by nebolo možné prehľadne farebne rozlíšiť na jednom obrázku, na obr. 24 sú vyznačené len štyri prvky, ktoré sa prekrývajú len minimálne – C, Si, Mg a Fe. Na obr. 25 sú zobrazené prvkové mapy predchádzajúcich štyroch prvkov a kyslíka a vápnika, pričom vyznačený je vždy len jeden z nich.

Fialovou farbou je vyznačený uhlík, ktorého výskyt, ako vidieť na obr. 25, sprevádza kyslík a vápnik, čo zodpovedá chemickému zloženiu kalcitu. Na mape vidieť, že kalcit je rovnomerne rozložený medzi zrnami ostatných zlúčenín, ktoré obaluje a spája. Ďalej sú na mape viditeľné pomerne veľké zrná, obsahujúce Si, Ca a v menšom množstve O, čo by mohli byť nezreagované kalcium silikáty. Z pohľadu horčička sú na mape výrazné dve zrná, ktoré svietia aj u kyslíka, z čoho vyplýva, že sa jedná o periklas (MgO). Žltou farbou sú vyznačené

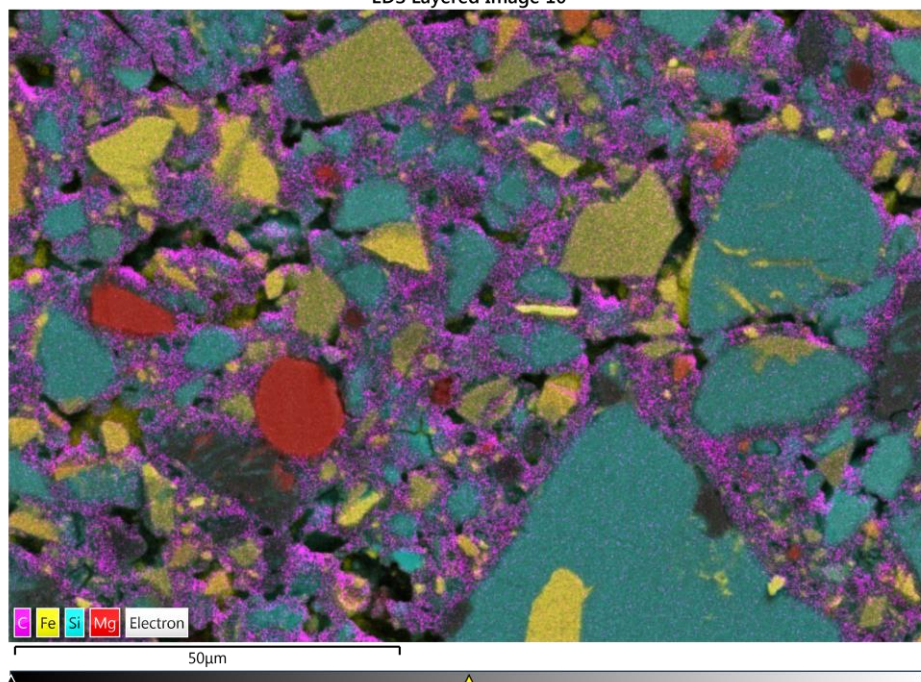
oblasti, obsahujúce Fe. Tieto sú viditeľné aj na mapách kyslíka a horčíka, a preto je možné predpokladať, že ide o oxidy železa, prípadne zmesné oxidy s horčíkom.

Electron Image 10

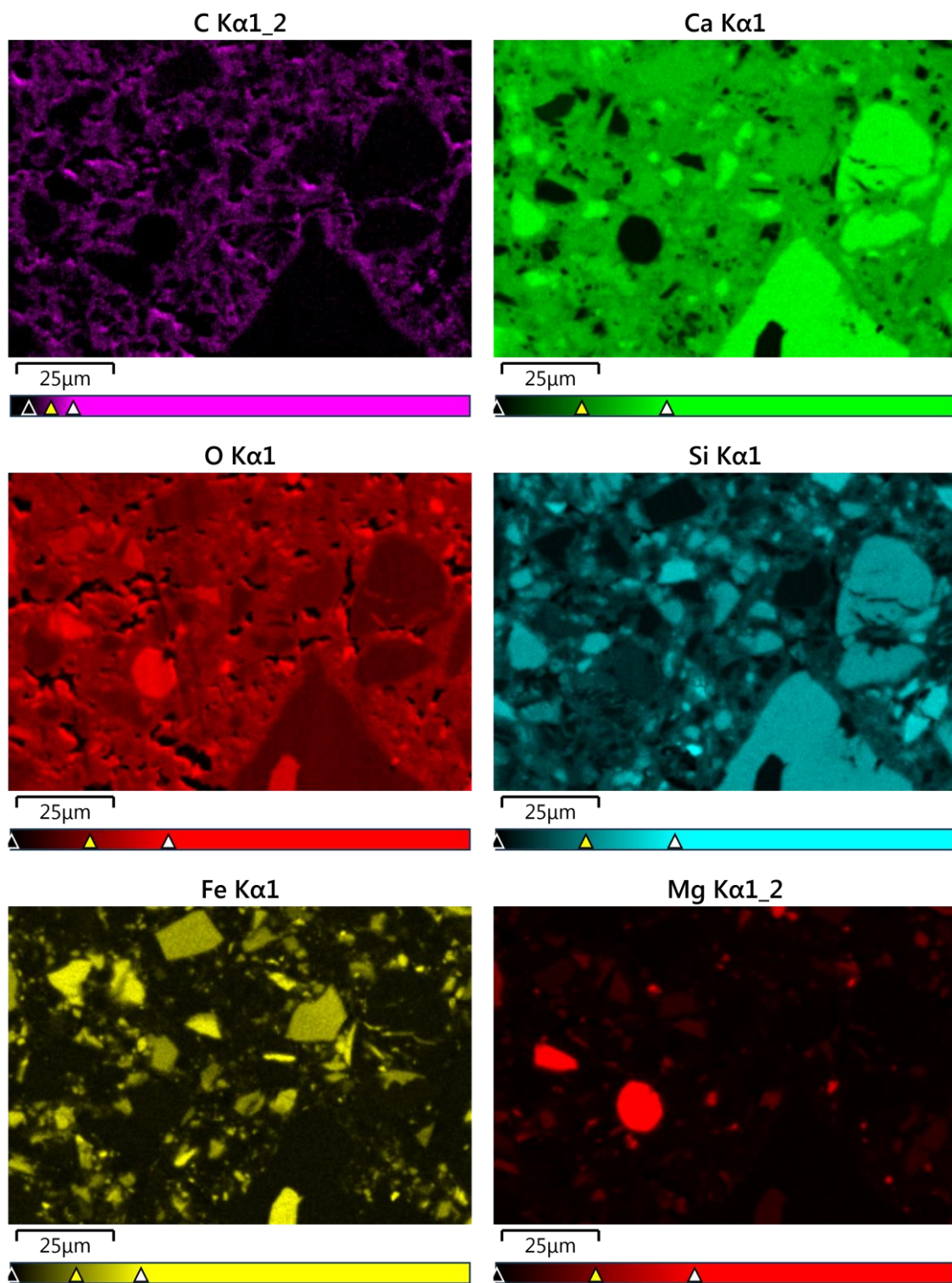


Obr. 23 Snímka iónového výbrusu solidifikátu A zo skenovacieho elektrónového mikroskopu

EDS Layered Image 10



Obr. 24 Prvková mapa iónového výbrusu solidifikátu A



Obr. 25 Prvkové mapy solidifikátu A, zobrazujúce jednotlivé prvky

4.6 Porovnanie vyvinutých solidifikátov

Zhrnutie vlastností solidifikátov B, C a D je uvedené v tab. 13. Vlastnosti solidifikátu A v tab. 13 nie sú uvedené, keďže solidifikát A vo svojej podstate nie je solidifikát (neobsahuje žiadne plnivo); bol tak nazvaný len pre zjednodušenie popisu vzoriek.

Tab. 13 Zhrnutie vlastností solidifikátov B, C, D

Zloženie (hm.%)	Solidifikát		
	B	C	D
PTU	25	30	30
Fe kaly	0	20	27,5
ZTS	75	50	42,5
Destilovaná voda na 240 g zmesi (ml)	16,8	6	0
Pevnosť okamžite po karbonatácii (MPa)	12,14	9,71	7,02
Pevnosť po 28 dňoch (MPa)	14,21	12,97	10,91
Nárast hmotnosti po karbonatácii (hm.%)	2,19	1,24	1,74
Trieda vylúhovateľnosti	I b	I	I b
Nadlimitné prvky	Ni, Se	–	Se

Spomedzi všetkých troch solidifikátov dosiahol najvyššiu pevnosť a najvyšší percentuálny nárast hmotnosti solidifikát B. Jeho výhodou je taktiež najvyšší obsah plniva, hoci len jedného druhu. Nevýhodou je potreba pridať najvyššie množstvo vody spomedzi týchto troch solidifikátov, a to 16,8 ml na 240 g, čo by v prepočte na väčšiu výrobu bolo 70 l na 1000 kg zmesi. Kvôli nadlimitným hodnotám koncentrácie Ni a Se vo výluhu, je tento solidifikát zaradený do triedy vylúhovateľnosti I**b**. Avšak z dôvodov spomínaných v kapitole 4.3 Vylúhovateľnosť je správnosť stanovenia koncentrácie týchto prvkov otázna, a teda aj zaradenie solidifikátov do tried vylúhovateľnosti nie je s konečnou platnosťou.

Solidifikát C dosiahol, aj napriek najnižšiemu priemernému percentuálnemu nárastu hmotnosti, pevnosť v tlaku po 28 dňoch ($12,97 \pm 1,19$) MPa. Tento solidifikát ako jediný spĺňa podmienky pre zaradenie do triedy vylúhovateľnosti I.

Solidifikát D dosiahol najnižšiu pevnosť v tlaku, hoci jeho priemerný percentuálny nárast hmotnosti bol vyšší ako u solidifikátu C. Výhodou tohto solidifikátu je to, že obsah surovín bol nastavený tak, aby ich vlastná vlhkosť bola dostatočná pre spojenie zmesi a priebeh karbonatácie a nemusela tak byť pridaná žiadna voda. Zaradenie do triedy vylúhovateľnosti I**b** spôsobila vyššia koncentrácia Se vo výluhu.

5 ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo vyvinúť solidifikát z odpadných surovín z výroby ocele. Požiadavky na solidifikát boli pevnosť v tlaku min. 10 MPa a splnenie limitov pre najnižšiu triedu vylúhovateľnosti podľa vyhlášky č. 294/2005 Sb. pri čo najväčšom množstve spotrebovaných plnív. Ako spojivo bola využitá panvová troska (PTU), predupravená demetalizáciou, ktorej spojivové vlastnosti spočívajú vo vysokom obsahu kalcium silikátov, ktoré sú schopné reagovať s CO_2 a vyvírať tak uhličitaný, najmä kalcit (CaCO_3), ktoré sa chovajú ako spojivo. Tento proces sa nazýva karbonatácia. Ako plnivá boli použité Fe kaly a zmes trosiek a suťín (ZTS) z Třineckých železáren, a. s.

Vstupné suroviny boli pred použitím upravené tak, aby mali vhodné vlastnosti pre tvorbu solidifikátu. To znamená, že panvová troska bola vysušená a pomletá na merný povrch cca $250 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Zvyšné dve suroviny boli ponechané s pôvodnou vlhkosťou – Fe kaly ($32,49 \pm 0,19$) hm.% a ZTS ($7,08 \pm 0,71$) hm.%. ZTS bola pomletá tak, aby veľkosť častíc bola vhodná pre tvorbu solidifikátu. Následne bola stanovená granulometria vstupných surovín pomocou sitovej analýzy a u PTU a Fe kalov aj laserovou difrakčnou analýzou, ich mineralogické zloženie pomocou XRD a prvkové zloženie pomocou XRF.

Pre zistenie vplyvu zvyšujúceho sa obsahu plniva v solidifikáte na jeho pevnosť v tlaku boli pripravené vzorky solidifikátov s obsahom Fe kalov 10 hm.%, 20 hm.%, 30 hm.% a 40 hm.% a vzorky s obsahom ZTS 10 hm.%, 20 hm.%, 30 hm.%, 40 hm.%, 50 hm.%, 60 hm.% a 70 hm.%, pričom zvyšok tvorila PTU. Okrem PTU a plniva bola do zmesí pridávaná aj destilovaná voda tak, aby výsledná vlhkosť zmesi bola približne 11 hm.%. Na základe výsledkov pevnosti v tlaku týchto vzoriek boli pripravené tri solidifikáty, označené B, C a D. Ich zloženie bolo nasledovné: solidifikát B – 75 hm.% ZTS a 25 hm.% PTU (pridaná destilovaná voda na 240 g zmesi: 16,8 ml), solidifikát C – 50 hm.% ZTS, 20 hm.% Fe kalov a 30 hm.% PTU (pridaná destilovaná voda na 240 g zmesi: 6 ml), solidifikát D – 42,5 hm.% ZTS, 27,5 hm.% Fe kalov a 30 hm.% PTU (pridaná destilovaná voda na 240 g zmesi: 0 ml). Ako referenčná vzorka bola použitá karbonatovaná čistá PTU, označená A (pridaná destilovaná voda na 240 g zmesi: 26,4 ml). Solidifikáty boli charakterizované skúškou pevnosti v tlaku ihneď po karbonatácii a po 28 dňoch s uložením v prostredí so 100% relatívnou vlhkosťou a vylúhovacími skúškami. Výsledky týchto dvoch skúšok boli kritické pre výber konečného zloženia solidifikátu. Ďalej boli na vzorkách vykonané aj XRD, SEM a analýza obsahu uhlíka. Taktiež bol sledovaný percentuálny nárast hmotnosti vzoriek po karbonatácii.

Z troch solidifikátov B, C a D dosiahol najvyššie pevnosti v tlaku ihneď po karbonatácii aj po 28 dňoch solidifikát B, ($12,14 \pm 0,42$) MPa, resp. ($14,21 \pm 0,76$) MPa. Solidifikát C dosiahol pevnosť ihneď po karbonatácii ($9,71 \pm 1,71$) MPa, po 28 dňoch sa zvýšila na ($12,97 \pm 1,19$) MPa. Najnižšiu pevnosť ihneď po karbonatácii, ($7,02 \pm 0,54$) MPa, dosiahol solidifikát D. Po 28 dňoch sa zvýšila na ($10,91 \pm 0,52$) MPa, a teda všetky tri solidifikáty po 28 dňoch prekročili minimálnu požadovanú pevnosť v tlaku 10 MPa.

Vylúhovacie skúšky prebiehali po dobu 24 hod na trepačke hlava-päta, pričom boli vzorky solidifikátov zaliate vodou o množstve 10-násobku svojej hmotnosti. Zloženie výluhov bolo stanovené metódou ICP-OES. Podľa vyhlášky č. 294/2005 Sb. boli na základe koncentrácie jednotlivých prvkov vo výluhoch solidifikáty rozdelené do tried vylúhovateľnosti nasledovne: solidifikát B – trieda vylúhovateľnosti IIb, solidifikát C – trieda vylúhovateľnosti I, solidifikát

D – trieda vylúhovateľnosti IIb. Výsledné koncentrácie niektorých prvkov vo výluhoch, stanovené ICP-OES sú však nekonzistentné, a preto sa rozdelenie do tried vylúhovateľnosti nedá považovať za konečné a bolo by potrebné skúšky vylúhovateľnosti zopakovať a využiť väčší počet meraní, prípadne presnejšiu metódu stanovenia zloženia výluhov.

Keďže malo byť vybraté jedno konečné zloženie solidifikátu, ako najvhodnejší bol zvolený solidifikát C, ktorý na rozdiel od solidifikátu B obsahuje obe plnivé a zároveň má vyššiu pevnosť v tlaku ako solidifikát D. Solidifikáty podobného typu v kapsulovej forme sa najčastejšie využívajú ako uzatvárajúca vrstva skládok odpadov, na tvarovanie terénu po rekultivácii ekologických záťaží, na zahľadzovanie terénu po banskej činnosti, na rôzne násypy, zásypy a podkladné vrstvy pri výstavbe pozemných komunikácií a pod. Pre takéto využitie by bolo vhodné, okrem opätovného premerania vylúhovateľnosti solidifikátu, sledovať aj napr. dlhodobý vývoj pevnosti v tlaku, objemovú rozťažnosť vzoriek, odolnosť voči poveternostným podmienkam, či dlhodobú vylúhovateľnosť.

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] MORIAN, Dennis A., Thomas VAN DAM a Rohan PERERA, 2012. *Use of Air-Cooled Blast Furnace Slag as Coarse Aggregate in Concrete Pavements* [online]. Conneaut Lake, Pennsylvania, USA [cit. 2020-11-23]. Dostupné z: <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/concrete/pubs/hif12008.pdf>
- [2] *Nippon Slag Association* [online], 2003-. Tokyo: Nippon Slag Association [cit. 2020-11-23]. Dostupné z: <https://www.slg.jp/e/index.htm>
- [3] THOMAS, Carlos, Julia ROSALES, Juan Antonio POLANCO a Francisco AGRELA, 2019. Steel slags. *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete* [online]. Elsevier, 2019, s. 169-190 [cit. 2020-11-23]. ISBN 9780081024805. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102480-5.00007-5
- [4] *EUROSLAG: The European Slag Association* [online]. Duisburg-Rheinhausen: EUROSLAG [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: <https://www.euroslag.com/>
- [5] RÍOS, José, Adelardo VAHÍ, Carlos LEIVA, Antonio MARTÍNEZ-DE LA CONCHA a Héctor CIFUENTES, 2019. Analysis of the Utilization of Air-Cooled Blast Furnace Slag as Industrial Waste Aggregates in Self-Compacting Concrete. *Sustainability* [online]. **11**(6) [cit. 2020-11-25]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su11061702
- [6] Granulated Blast Furnace Slag (GBS). In: *Youtube* [online]. 06.05.2016 [cit. 2020-11-25]. Dostupné z: https://www.youtube.com/watch?v=ReEJBOSY4Rc&ab_channel=MineralProducts1
- [7] YUKSEL, Isa, 2018. Blast-furnace slag. *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete* [online]. Elsevier, 2018, 361-415 [cit. 2020-11-25]. ISBN 9780081021569. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102156-9.00012-2
- [8] Blast Furnace Slag. *Recycled Materials Resource Center* [online]. Madison, Wisconsin, USA: Recycled Materials Resource Center – College of Engineering [cit. 2020-11-27]. Dostupné z: <https://rmrc.wisc.edu/ug-mat-blast-furnace-slag/>
- [9] *Evropská asociace výrobců a zpracovatelů strusky EUROSLAG se zasazuje o běžné využívání strusky ve stavebnictví* [online], 2000. [cit. 2020-11-27]. Dostupné z: <http://www.silmos.cz/file.php?id=1060>
- [10] JUCKES, Lewis. Basics of slag production. In: *Global Slag: your online portal for all things slag related* [online]. Epsom, Surrey: Pro Global Media, 27 October 2011 [cit. 2020-11-29]. Dostupné z: <https://www.globalslag.com/magazine/articles/604-basics-of-slag-production>
- [11] MIHOK, L., P. DEMETER, D. BARICOVÁ a K. SEILEROVÁ, 2006. Utilization of ironmaking and steelmaking slags. *Metalurgija* [online]. Croatian Metallurgical Society, **45**(3), 163–168 [cit. 2020-12-03]. ISSN 0543-5846. Dostupné z: http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=9815
- [12] BULKÓ, B. a J. LEGEMZA. *Výroba ocele v KK* [online]. Košice [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: http://web.tuke.sk/hf-kmzaz/inter/technologie/technologie_vyroba_ocel_v_kk.pdf. Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta.

- [13] NUTTING, Jack, WENTE, Edward F. a E. F. WONDRIS, ed. Steel. In: *Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, April 10, 2019 [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/steel>
- [14] LEGEMZA, J. *Výroba ocele v EOP* [online]. Košice [cit. 2020-12-30]. Dostupné z: http://web.tuke.sk/hf-kmzaz/inter/technologie/technologie_vyroba_ocel_v_eop.pdf. Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta.
- [15] New ladle furnace for ArcelorMittal Gent, 2020. In: *Sweco* [online]. Brussels: Sweco Belgium [cit. 2021-01-01]. Dostupné z: <https://www.swecobelgium.be/en/our-offer/industry/projects/new-ladle-furnace-for-arcelormittal-gent/>
- [16] LEGEMZA, J. a P. DEMETER. *Mimopecné spracovanie ocele* [online]. Košice [cit. 2021-01-05]. Dostupné z: http://web.tuke.sk/hf-kmzaz/inter/technologie/technologie_mpo.pdf. Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta.
- [17] RAĐENOVIĆ, Ankica, Jadranka MALINA a Tahir SOFILIC, 2013. Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. **2013**, 1-6 [cit. 2021-01-05]. ISSN 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2013/198240
- [18] CRIADO, Maria, Xinyuan KE, John L. PROVIS a Susan A. BERNAL, 2017. Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags. *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites* [online]. Elsevier, 2017, 185-220 [cit. 2021-01-21]. ISBN 9780081020012. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102001-2.00008-5
- [19] FRANKOVSKÁ, Jana, Jozef KORDÍK, Igor SLANINKA, et al., 2010. *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží* [online]. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra [cit. 2021-01-23]. ISBN 978-80-89343-39-3. Dostupné z: <https://envirozataze.enviroportal.sk/AtlasSanMetod/Site/default.htm?turl=WordDocuments%2Fsolidifikaciaastabilizcia.htm>
- [20] QUAGHEBEUR, Mieke, Peter NIELSEN, Liesbeth HORCKMANS a Dirk VAN MECHELEN, 2015. Accelerated Carbonation of Steel Slag Compacts: Development of High-Strength Construction Materials. *Frontiers in Energy Research* [online]. 17 December 2015, **3** [cit. 2021-01-24]. ISSN 2296-598X. Dostupné z: doi:10.3389/fenrg.2015.00052
- [21] IOANNIDIS, Th. A. a A. I. ZOUBOULIS, 2005. Solidification/Stabilization of Hazardous Solid Wastes. *Water Encyclopedia* [online]. John Wiley, 15 April 2005 [cit. 2021-01-23]. Dostupné z: doi:10.1002/047147844X.ww237
- [22] SHEN, Zhengtao, Fei JIN, David O'CONNOR a Deyi HOU, 2019. Solidification/Stabilization for Soil Remediation: An Old Technology with New Vitality. *Environmental Science & Technology* [online]. American Chemical Society, September 26, 2019, **53**(20), 11615-11617 [cit. 2021-01-27]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b04990
- [23] KAFKA, Zdeněk a Josef VOŠICKÝ, 1998. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické listy* [online]. **92**(8), 789–793 [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_789-793.pdf

- [24] Vyhláška č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady
- [25] PAN, Shu-Yuan, Yi-Hung CHEN, Chun-Da CHEN, Ai-Lin SHEN, Michael LIN a Pen-Chi CHIANG, 2015. *High-Gravity Carbonation Process for Enhancing CO₂ Fixation and Utilization Exemplified by the Steelmaking Industry* [online]. **49**(20), 12380-12387 [cit. 2021-03-29]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.5b02210
- [26] MAHOUTIAN, Mehrdad, Yixin SHAO, Alfonso MUCCI a Benoit FOURNIER, 2015. Carbonation and hydration behavior of EAF and BOF steel slag binders. *Materials and Structures* [online]. 23 July 2014, **48**(9), 3075-3085 [cit. 2021-02-03]. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-014-0380-x
- [27] GHOULEH, Zaid, Mert CELIKIN, Roderick I. L. GUTHRIE a Yixin SHAO, 2018. Microstructure of Carbonation-Activated Steel Slag Binder. *Journal of Materials in Civil Engineering* [online]. **30**(9) [cit. 2021-03-29]. ISSN 0899-1561. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002421
- [28] CHANG, E.-E., Shu-Yuan PAN, Yi-Hung CHEN, Hsiao-Wen CHU, Chu-Fang WANG a Pen-Chi CHIANG, 2011. CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **195**, 107-114 [cit. 2021-03-29]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.006
- [29] Carbonation, 2018. *Orbix* [online]. Genk: Orbix [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <https://www.orbix.be/en/technologies/carbonation>
- [30] Patio Drummond anchors CarbiCrete test demonstration, 2020. In: *Concrete Products* [online]. Semco Productions, June 25, 2020 [cit. 2021-02-10]. Dostupné z: <http://concreteproducts.com/index.php/2020/06/25/patio-drummond-anchors-carbocrete-test-demonstration/#.XxFaVygZPb>
- [31] DUTROW, Barbara L. a Christine M. CLARK. X-ray Powder Diffraction (XRD). In: *The Science Education Resource Centre* [online]. Carleton College [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [32] What is XRF (X-ray Fluorescence) and How Does it Work? *ThermoFisher Scientific* [online]. 28. 1. 2020 [cit. 2021-6-30]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/>
- [33] THE APPLICATIONS AND PRACTICAL USES OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPES. In: *ATA Scientific Instruments* [online]. ATA Scientific, 02 Aug 2019 [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.atascientific.com.au/sem-imaging-applications-practical-uses-scanning-electron-microscopes/>
- [34] *Návrh vedľajších produktov prevádzky Oceliareň II spoločnosti U. S. Steel Košice, s.r.o.* [online]. 13. 6. 2013 [cit. 2021-03-22]. Dostupné z: https://static.kosice.sk/article/ltrACBv5B0szJ3KZEWxA/3RQdnXpo0vtxwGsNca/pr_loha_1_n_vrh_ved_produkty_oceliare_ii_si_p.docx

- [35] Laser Diffraction (LD). *Malvern Panalytical: a Spectris company* [online]. [cit. 2021-6-30]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>
- [36] ANALYZÁTOR G4 ICARUS CS HF - TYP C. *XRFspektrometre.sk* [online]. [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: <https://www.xrf-spektrometre.sk/elementarny-analyzator-uhlika-a-siry/analyzator-uhlik-sira-g4-icarus.php>
- [37] Principle of ICP Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *HITACHI* [online]. [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-oes.html>
- [38] Pevnosť betonu v tlaku - zkouška. *EBeton* [online]. Svaz výrobců betonu [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: <https://www.ebeton.cz/pojmy/pevnost-betonu-v-tlaku-zkouska>
- [39] *World Steel Association* [online], 2021. Brussels, Belgium: World Steel Association [cit. 2021-7-20]. Dostupné z: <https://www.worldsteel.org/>
- [40] Steel production residues. *Jernkontoret* [online]. Stockholm: Jernkontoret, 5/31/2021 [cit. 2021-7-20]. Dostupné z: <https://www.jernkontoret.se/en/the-steel-industry/production-utilisation-recycling/steel-production-residues/>

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

β -C₂S – larnit, β -Ca₂SiO₄

γ -C₂S – calcio-olivín, γ -Ca₂SiO₄

ABS – vzduchom chladená vysokopecná troska, *air-cooled blast furnace slag*

AC – urýchlená karbonatácia, *accelerated carbonation*

BFS – vysokopecná troska, *blast furnace slag*

BOFS – konvertorová oceliarska troska, *basic oxygen furnace slag*

EAFS – oceliarska troska z elektrickej oblúkovej pece, *electric-arc furnace slag*

GBS – granulovaná vysokopecná troska, *granulated blast furnace slag*

ICP-OES - emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

LE – ľahké prvky, *light elements*

LFS – panvová troska, *ladle furnace slag*

PTU – panvová troska upravená

SEM – skenovacia elektrónová mikroskopia, *scanning electron microscopy*

SS – oceliarska troska, *steelmaking slag*

S/S – solidifikácia a stabilizácia, *solidification and stabilization*

XRD – röntgenová difrakčná analýza, *X-ray diffraction*

XRF – röntgenová fluorescenčná spektrometria, *X-ray fluorescence*

ZTS – zmes trosiek a sutín