

**Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-Technická univerzita Ostrava
CENTRUM NANOTECHNOLGIÍ**

Studijní obor: Chemická metalurgie

DISERTAČNÍ PRÁCE

Ostrava, 2016

Ing. Klára Drobíková



**Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-Technická univerzita Ostrava
CENTRUM NANOTECHNOLGIÍ**



DISERTAČNÍ PRÁCE

Možnosti recyklace jemnozrnných hutnických odpadů

Ing. Klára Drobíková

Chemická metalurgie

Školitel: prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.

Ostrava

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: **Ing. Klára Drobíková**

Název disertační práce: **Možnosti recyklace jemnozrnných hutnických odpadů**

Název disertační práce v angličtině: **Recycling possibilities of fine-grained metallurgical wastes**

Fakulta: **Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství**

Studijní obor: **Chemická metalurgie**

Školitel: **prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.**

Rok obhajoby: **2016**

Klíčová slova: **recyklace, metalurgické odpady, briketace, termická úprava, odpadní plyn**

Klíčová slova anglicky: **recycling, metallurgical waste, briquetting, thermal treatment, waste gas**

Já, Klára Drobíková prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně. Veškerou literaturu a ostatní prameny, z nichž jsem při přípravě disertační práce čerpala, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Ostravě dne

Podpis

Poděkování

Ráda bych na tomto místě poděkovala všem, kteří jakýmkoliv způsobem přispěli k vytvoření této disertační práce. Poděkování patří především prof. Ing. Janě Seidlerové, CSc., školitelce disertační práce, za odborné vedení a všestrannou pomoc. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Romanu Gaborovi, Ph.D., za jeho praktické rady a vytvoření dobrých pracovních podmínek v divizi Laboratoří a zkušeben VÚHŽ a.s. Chtěla bych vyjádřit své hluboké poděkování všem svým kolegům a kamarádům z Centra nanotechnologií. Bez jejich vědecké i osobní podpory by tato práce nikdy nevznikla. V neposlední řadě bych také ráda poděkovala Otakaru Březinovi z divize Laboratoří a zkušeben VÚHŽ a.s.

Nakonec poděkování největší patří mé rodině za jejich pochopení, povzbuzení a především za jejich důvěru během dlouhé cesty k získání akademického titulu Ph.D.

Abstrakt

Předkládaná práce se zabývá výběrem a charakterizací pojiv, které by bylo možno využít pro průmyslovou přípravu briket s vhodnými mechanickými vlastnostmi. Současně sleduje vliv obsahu vybraných pojiv (škrob Unipret, portlandský cement) na redukci oxidů železa ve zkoumaných odpadních materiálech (vysokopecní a konvertorový kal) při tepelné úpravě v laboratorních podmínkách v závislosti na době výdrže při třech zvolených teplotách (900, 1000 a 1100 °C). V neposlední řadě je provedena studie vlivu pojiva na množství a složení odpadního plynu vznikajícího během tepelné úpravy a jeho možný dopad na životní prostředí. Získaná experimentální data byla zpracována mnohorozměrnou analýzou, aby byla prokázána jejich vzájemná souvislost. Provedené experimenty prokázaly vzájemnou souvislost mezi stupněm konverze oxidů železa na kovové železo a obsahem pojiva i teplotě výdrže. Přítomnost pojiva rovněž ovlivnila množství vznikajícího odpadního plynu. Faktorová analýza na smíšených datech (FAMD) dokázala, že zjištěné koncentrace uhlovodíků (methanu, ethanu, ethenu, propanu, propenu, butanu, isobutanu, isobutenu, buta-1,3-dienu) jsou mezi sebou ve vzájemném vztahu (mimo ethyn) a že koncentrace vyšších uhlovodíků a vodíku jsou v nejtěsnějším vztahu s použitými pojivy. Naopak sledované koncentrace ethynu, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého nejsou ve vztahu s použitým pojivem. FAMD neprokázala přímý vliv zvolené konečné teploty termické úpravy na množství vznikajících uhlovodíků, vodíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Rovněž byl prokázán vliv pojiva na obsah PAHs.

Klíčová slova: recyklace, metalurgické odpady, briketace, termická úprava, odpadní plyn

Abstract

This thesis deals with the topic of choice and characterization of applicable binders in the industrial manufacture of briquettes with suitable mechanical properties. At the same time, it is focused on the effect of the amount of the selected binders in the briquettes (Unipret starch, Portland cement) on the iron oxides reduction in the waste materials under study – blast furnace sludge and converter sludge – depending on retention time during the thermal treatment in laboratory (900, 1000, 1100 °C). Moreover, study was conducted on the effect of the binder on the volume and composition of the waste gas originating during the thermal treatment as well as the possible impact of this gas on the environment. In order to find the relationships in the data, the data were assessed using multivariate analyses. Conducted experiments proved relationship between the degree of iron oxide to metal iron conversion and the amount of the binder as well as the retention temperature. The presence of the binder influenced the amount of the produced waste gas as well. Factorial analysis on mixed data proved that the observed concentrations of the hydrocarbons (methane, ethane, ethene, propane, propene, butane, isobutane, isobutene, buta-1,3-diene) are positively correlated with each other (all apart from ethyne) and that the concentration of the hydrocarbons and hydrogen are in close association with the applied binder. On the other hand, observed concentrations of ethyne, carbon dioxide and carbon monoxide were not influenced by the binder used. FAMD did not prove any direct effect of the chosen final temperature of the thermal treatment on the amount of the produced hydrocarbons, hydrogen, carbon dioxide and carbon monoxide. The effect of the choice of the binder on the amount of PAHs was also observed.

Keywords: recycling, metallurgical wastes, briquetting, thermal treatment, waste gas

Obsah

1	Úvod.....	3
2	Cíle disertační práce.....	4
3	Teoretická část	5
3.1	Vznik jemnozrnných metalurgických odpadů.....	5
3.2	Hodnocení jemnozrnných metalurgických odpadů.....	8
3.3	Nakládání s jemnozrnnými metalurgickými odpady.....	10
3.4	Možnosti recyklace	13
3.4.1	Postupy odstranění nežádoucích příměsí	14
3.4.2	Složení odpadních plynů.....	17
3.5	Volba pojiva pro přípravu briket.....	19
4	Experimentální část.....	23
4.1	Materiály	23
4.2	Metody charakterizace	23
4.3	Použité postupy k charakterizaci odpadních materiálů	30
4.4	Briketace	32
4.5	Termická úprava připravených briket	34
4.6	Mnohorozměrná analýza.....	36
5	Výsledky a diskuse.....	37
5.1	Charakterizace použitých materiálů	37
5.2	Mechanické vlastnosti briket.....	45
5.3	Termogravimetrická analýza kalů.....	47
5.4	Laboratorní zkoušky termické úpravy odpadních materiálů	51
5.5	Výsledky laboratorních zkoušek po termické úpravě briket	58
5.5.1	Brikety s použitím pojiva – škrob Unipret.....	59
5.5.2	Brikety s použitím pojiva – portlandský cement	69

5. 6	Zhodnocení vlivu pojiva na složení odpadního plynu a životní prostředí.....	84
6	Závěr	88
	Literatura	91
	Publikační činnost.....	102
	Seznam použitých zkratk.....	105
	Seznam tabulek	107
	Seznam obrázků	108
	Seznam grafů.....	109
	Přílohy	113

1 Úvod

V následujících 15 letech se očekává, že proces výroby oceli a železa v rámci Evropské unie bude realizován z 50-60 % technologiemi vysoké pece a kyslíkových konvertorů. Integrovaná výroba surového železa a oceli i přes snahu minimalizovat produkci odpadů zejména v posledních letech, představuje významný zdroj kapalných, pevných a plyných znečišťujících látek. Vedle velkého množství strusek, které jsou v současné době využívány ve stavebnictví, jsou při několikasupňovém čištění odpadního plynu z výroby aglomerátu, železa a oceli zachyceny tuhé, velice jemné odpadní produkty. Tyto odpady obsahují zpravidla relativně vysoké obsahy toxických kovů, ale rovněž obsahují řádově v desítkách procent železo, které by bylo vhodné recyklovat a využít jako druhotnou surovinu. Poměrně značná část hutních odpadů nemůže být plnohodnotně využita, a je ukládána na skládky, kde tyto odpady negativně ovlivňují životní prostředí. S ohledem na jejich nebezpečné vlastnosti by recyklace měla spočívat v úpravě a následném využití. Příprava briket tvořených odpadem a pojivovým materiálem je jedním z možných řešení, protože tyto brikety lze použít jako součást vsázky do metalurgických agregátů.

Předkládaná práce se zabývá výběrem a charakterizací pojiv, které by bylo možno využít pro průmyslovou přípravu briket s vhodnými mechanickými vlastnostmi. Současně sleduje vliv obsahu vhodného pojiva na redukci oxidů železa ve vybraných odpadních materiálech (vysokopecní a konvertorový kal) při tepelné úpravě v laboratorních podmínkách v závislosti na době výdrže při třech zvolených teplotách (900, 1000 a 1100 °C). V neposlední řadě je provedena studie vlivu pojiva na množství a složení odpadního plynu vznikajícího během tepelné úpravy a jeho dopad na životní prostředí. Získaná experimentální data byla zpracována mnohorozměrnou analýzou, aby byla prokázána jejich vzájemná souvislost.

2 Cíle disertační práce

Provedené práce realizované v rámci disertační práce představují ucelený rámec analýz a zkoušek, které vedou k získání informací o chování jemnozrnných hutnických odpadů, vybraných pojiv a jejich směsí při termické úpravě a stanovení vlivu procesních podmínek na jejich zpracování vzhledem k výstupním produktům a možným environmentálním rizikům. Hlavní cíle disertační práce:

- Komplexní charakterizace jemnozrnných hutních odpadů (vysokopecního a konvertorového kalu) s využitím moderních technik chemické a fázové analýzy.
- Určení vazby polutantů v jemnozrnných hutnických odpadech různými metodami.
- Úprava jemnozrnných hutnických odpadních materiálů pomocí briketace a určení mechanických vlastností připravených briket.
- Stanovení kinetických parametrů probíhajících reakcí z termogravimetrických dat.
- Stanovení chemického složení produktů termické úpravy (pevná fáze, plyn) v závislosti na zvolené teplotě a době výdrže.
- Mnohorozměrná analýza dat.

Disertační práce byla řešena v rámci projektu TA02020777 s názvem „Výzkum a vývoj environmentálně šetrných technologií pro recyklaci hutních odpadů (2012-2014)“ při programu ALFA vyhlášeného Technologickou agenturou České republiky a projektů SP2014/68, SP2015/45, SP2016/57 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy.

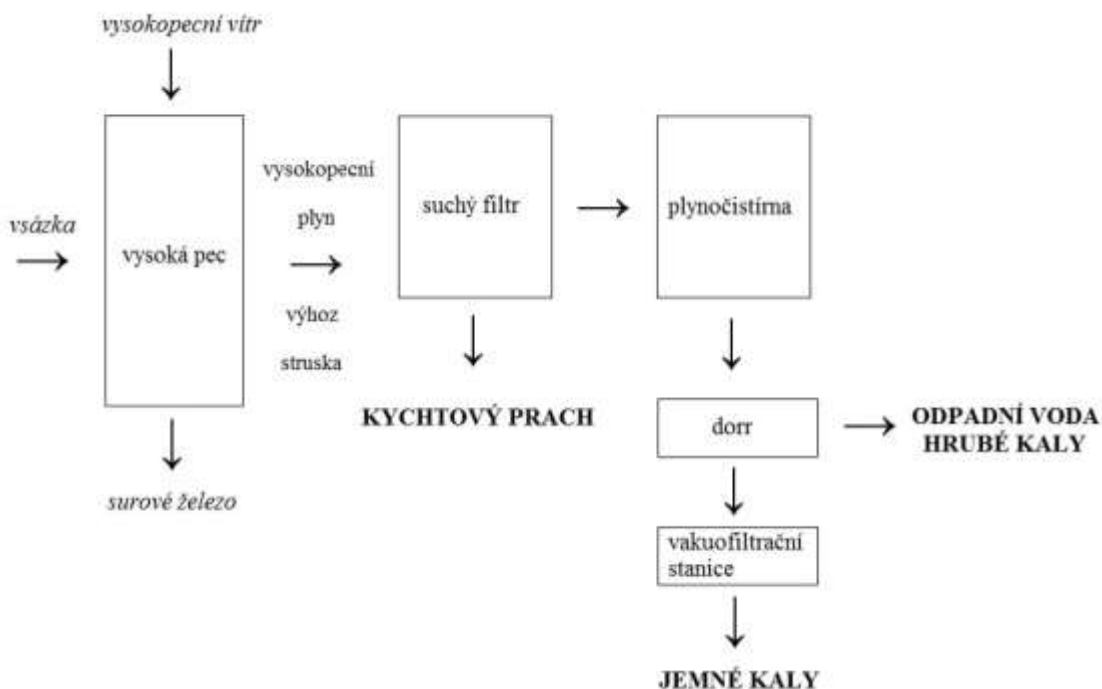
3 Teoretická část

3.1 Vznik jemnozrnných metalurgických odpadů

Výroba železa a oceli stále patří k provozům produkujícím významné množství odpadů, které se negativně podílí na znečištění životního prostředí ať již tuhými produkty nebo polutanty obsaženými ve vypouštěných plynech. Ve snaze zmírnit negativní dopad metalurgických provozů na životní prostředí bylo v posledních letech investováno především do technologií několikasupňového čištění odpadních plynů. K čištění se využívají technologie suchého a mokrého čištění pomocí odlučovačů a filtrů. Plyn zbavený značného množství tuhých znečišťujících částic je dále využíván nebo vypouštěn do ovzduší. Zpravidla nepřekračuje emisní limity stanovené platnými právními předpisy z hlediska obsahu tuhých znečišťujících látek, může však obsahovat podíly tuhých částic menších než 10 mikrometrů, popř. další plynné polutanty.

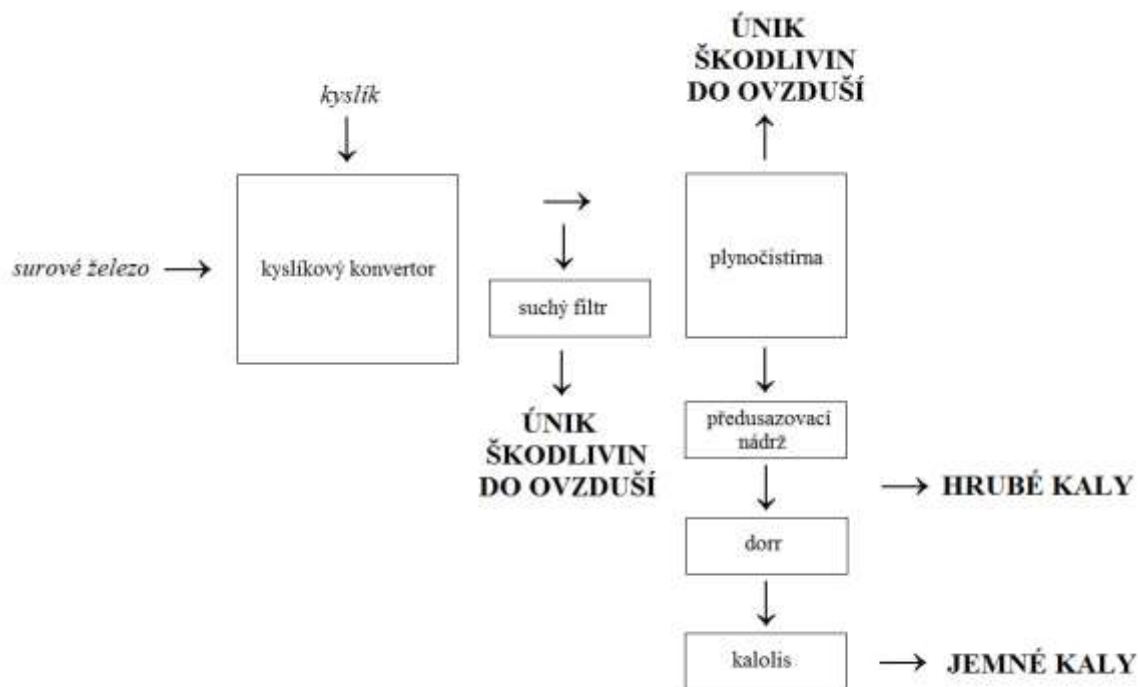
Prvním stupněm čištění vysokopecního plynu za sucha jsou hrubé odlučovače prachu (cyklony a prašníky), v nichž dochází k odloučení nejhrubších prachových podílů. Jedná se o suchý prachový odpad s poměrně vysokým obsahem uhlíku a nízkým obsahem škodlivin. V tomto stupni čištění se zachycený materiál vrací zpět do procesu a je zpracováván na aglomeraci. Druhý stupeň čištění vysokopecního plynu probíhá ve skrubrech (vysokotlaké a nízkotlaké) nebo Venturyho pračkách, ve kterých se částice obsažené v plynu smáčí vodou a jsou odváděny v podobě kalu. Zároveň zde dochází k prvotnímu ochlazení vysokopecního plynu. Posledním stupněm čištění vysokopecního plynu jsou jemné odlučovače (elektrostatické odlučovače) a filtry. Elektrostatické odlučovače se mohou spojovat se skrubry, a lze je používat i při zvýšeném tlaku plynu. Prach je v těchto odlučovačích zachytáván suchým nebo mokrým způsobem. V případě suchého způsobu zachytávání se odloučený prach na elektrodách odstraňuje periodicky oklepáváním a padá do násypek, mokrým způsobem je odloučený prach periodicky splachován vodou. V posledním stupni čištění dochází k finálnímu dočištění vysokopecního plynu a jeho konečnému zchlazení. Takto vyčištěný plyn může být dále využíván v rámci metalurgického podniku jako palivo. Materiál odloučený v druhém stupni čištění dále putuje do usazovacích nádrží (Dorry), kde dochází k jeho zahušťování a následnému odčerpání do homogenizační nádrže. Produktem polojemného a jemného

čištění vysokopecního plynu jsou hrubé a jemné vysokopecní kaly [1]. Schéma vzniku vysokopecních kalů je znázorněn na Obrázku 1.



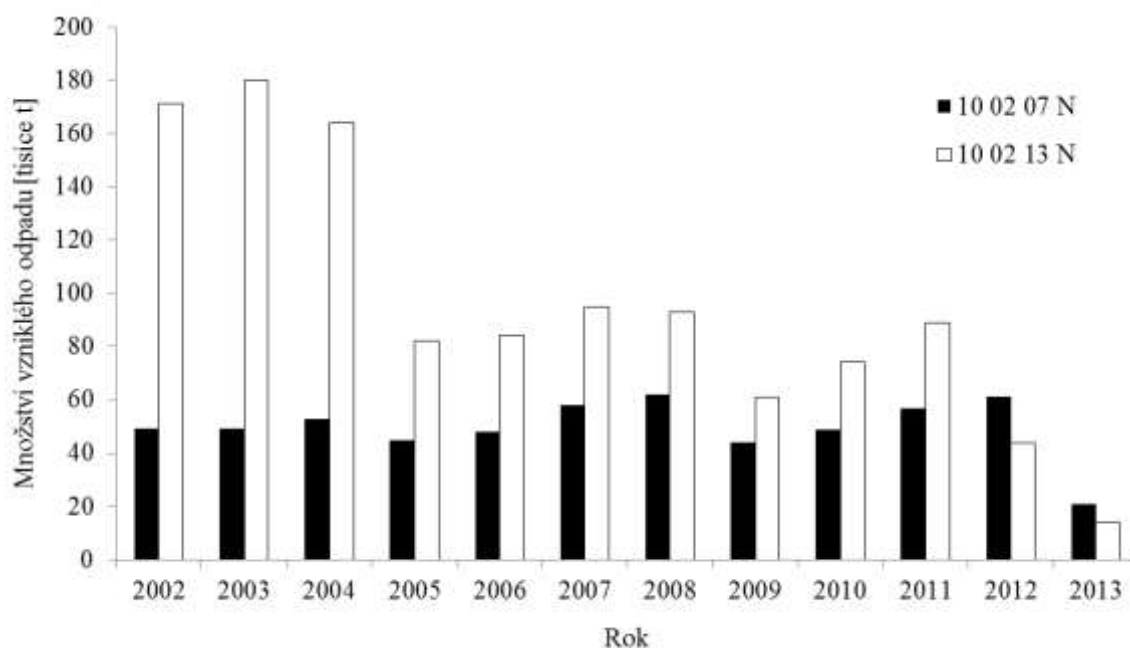
Obrázek 1. Schéma vzniku jemných vysokopecních kalů.

Čištění ocelářenských plynů rovněž probíhá v několika stupních stejně jako čištění vysokopecního plynu. Prvním stupněm čištění ocelářenských plynů jsou hrubé odlučovače prachu, ve druhém stupni čištění ocelářenských plynů jsou částice obsažené v plynu smáčeny vodou a odváděny v podobě kalu. Posledním stupněm čištění ocelářenských plynů jsou jemné odlučovače a filtry. Takto vyčištěný plyn může být dále využíván v rámci metalurgické společnosti jako palivo. Materiál odloučený v druhém stupni čištění v podobě kalu se zahušťuje v usazovacích nádržích, odkud se odčerpává do homogenizační nádrže. Vznikající odpadní průmyslová voda je čištěna v čistírně odpadních průmyslových vod a následně vypouštěna do vodního toku. Produktem čištění ocelářenských plynů jsou hrubé a jemné ocelářenské kaly (Obrázek 2).



Obrázek 2. Schéma vzniku jemných konvertorových kalů.

Vysokopecní a ocelářenské kaly – hrubé i jemné – obsahují značné množství železa především v oxidické formě, ale na druhou stranu i řadu nežádoucích polutantů, a proto jsou zařazovány dle katalogu odpadů do skupiny „N“ nebezpečný odpad pod katalogovým číslem 10 02 07* Pevné odpady z čištění plynů obsahující nebezpečné látky, 10 02 13* Kaly a filtrační koláče z čištění plynu obsahující nebezpečné látky [2]. Produkce těchto odpadních produktů se v ČR podle informačního odpadového hospodářství (ISOH) pohybovala v letech 2002 – 2013 v rozmezí od 21 – 62 tisíc tun odpadu č. 10 02 07* Pevné odpady z čištění plynů obsahující nebezpečné látky a od 13 – 180 tisíc tun odpadu č. 10 02 13* Kaly a filtrační koláče z čištění plynu obsahující nebezpečné látky (Graf 1). Z toho v Moravskoslezském kraji se produkce uvedených odpadů v průměru pohybuje okolo 44 tisíc tun odpadu č. 10 02 07* Pevných odpadů z čištění plynů obsahujících nebezpečné látky a 96 tisíc tun odpadu č. 10 02 13* Kalů a filtračních koláčů z čištění plynu obsahující nebezpečné látky za rok. I když dochází k poklesu produkce těchto odpadních produktů a to následkem snížení produkce železa a oceli, je velká snaha odpadní produkty recyklovat a dále využívat.



Graf 1. Vývoj produkce odpadních materiálů 10 02 07* a 10 02 13* v ČR.

3.2 Hodnocení jemnozrnných metalurgických odpadů

Určení a hodnocení vlastností odpadů v současnosti vychází z platných legislativních postupů, které definují podmínky, za kterých je možné odpad ukládat na skládky. První informací o odpadu poskytnou výsledky chemické analýzy. Především se posuzuje možný vliv odpadu na životní prostředí na základě stanovení definovaných polutantů v pevném odpadu a zkoušky vyluhovatelnosti odpadu ve vodě prováděné dle vyhlášky MŽP 294/2005 Sb. [3] k zákonu 223/2015 Sb. [4], která vychází ze směrnice stanovené Evropským výborem pro standardizaci [5]. Obdobným způsobem se hodnotí odpady v USA v metodice U. S. EPA (Environmental Protection Agency) – metoda TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), podle které se stanoví mobilita těžkých organických látek a vybraných kovů přítomných v kapalných, pevných a vícefázových odpadech. Oba uvedené postupy umožní sledovat pouze obsah jednotlivých polutantů v daném vzorku při styku s definovaným extrakčním činidlem.

Pro detailní studii mobility polutantů v životním prostředí a také při návrhu technologie recyklace je vhodné znát nejen celkové obsahy jednotlivých složek metalurgického odpadu, ale rovněž fázové složení. Vzhledem k rozmanitosti složení

uvedených odpadů, které závisí na vsázce a tedy je proměnné, je určení fázového složení spojeno s využitím více analytických technik a nelze vždy k posouzení vlivu na životní prostředí použít pouze práškovou rentgenovou difrakci. Proto se používají postupy sekvenční extrakce, které se provádějí v libovolném počtu kroků s libovolným počtem extrakčních činidel. Se vzrůstajícím krokem extrakce roste také agresivita činidel. Jeden z nejvyužívanějších a základních postupů sekvenční extrakce je Tessierův sekvenční postup, který rozděluje polutanty do čtyř základních frakcí a matrice: (1) vyměnitelné ionty, (2) prvky vázané na uhličitany, (3) prvky vázané na oxidy manganu a železa, (4) prvky vázané na organickou hmotu a (5) prvky vázané v matrici [6]. Vyměnitelné ionty jsou vázány elektrostatickými silami na povrchu materiálu, v rozpustných minerálech nebo jsou slabě adsorbovány na povrchu minerálních a organických částic [7]. Ionty vázané v této frakci jsou snadno vyluhovatelné vodou nebo slabými roztoky elektrolytů. Silněji vázané jsou prvky v uhličitanové formě, které se uvolňují působením slabě kyselých roztoků. Třetí frakci jsou prvky vázané na oxidy manganu a železa a jsou součástí matrice. Tyto oxidy mají schopnost na svůj povrch vázat těžké kovy a k jejich odstranění se využívají redukční činidla. Polutanty vázané na povrchu organických látek nebo ve formě organokovových sloučenin mohou být uvolňovány oxidačními činidly. Další část toxických prvků může být velmi pevně vázána v matrici v podobě silikátových nebo jílových minerálů nebo ve formě oxidů a karbidů. Odstranění těchto polutantů je možné jen po úplném rozkladu pomocí silných minerálních kyselin nebo pomocí tavidel [8]. Poprvé byla Tessierova extrakce použita v r. 1979 a od této doby byl postup speciální analýzy mnohokrát modifikován co do počtu kroků i použitých činidel. Tessierův postup aplikovaný na sedimenty [6] byl v minulosti mnohokrát modifikován a postupně byl použit na celou řadu různých materiálů. Byly vyvinuty speciální analýzy pro studium polutantů v půdách [9-11], sedimentech [12-19], geologických materiálech [20, 21], popílcích [22, 23], úpravnickém odpadu [24] a kalech [8]. Speciální analýza byla také v posledních letech aplikována na metalurgické odpady [25, 26]. Postup, který byl použit pro sekvenční analýzu popílků, vychází ze Zeien a Brünmmer a rozděluje polutanty do sedmi frakcí: (1) vyměnitelné kovy, (2) kovy vázané na uhličitany, (3) kovy vázané na oxidy manganu, (4) kovy vázané na organickou hmotu, (5) kovy vázané na slabě krystalizující oxidy železa, (6) kovy vázané na krystalizující oxidy železa a (7) kovy vázané na silikáty (prvky vázané v matrici) [22, 23]. Tento časově náročný a složitý postup byl následně

modifikován a zkrácen. Zkrácení sekvenčních extrakcí spočívá ve spojení jednotlivých kroků a polutanty, obsažené ve zkoumaných materiálech jsou rozděleny do méně frakcí. Zkrácená extrakce byla využita např. v pracích [27, 28]. Bodnár, Polyák a Hlavay vytvořili tříkrokovou sekvenční extrakci rozdělující polutanty do tří frakcí: (1) vyměnitelné ionty, (2) prvky vázané na uhličitany a oxidy, (3) prvky vázané na křemičitany a organickou frakci. V druhém případě modifikovali sekvenční extrakci na čtyři kroky: (1) vyměnitelné ionty a prvky vázané na uhličitany, (2) prvky vázané na oxidy Fe a Mn, (3) prvky vázané na organickou hmotu a sulfidy, (4) prvky vázané v matrici. Tyto zkrácené postupy byly dále upraveny a využity pro sekvenční extrakci vysokopecních a ocelářenských kalů [26]. Tento extrakční postup byl zkrácen Kulveitovou, která rozdělila polutanty obsažené ve vysokopecních a ocelářenských kalech do tří kroků (frakcí): (1) vyměnitelné a snadno extrahovatelné formy kovů, (2) kovy vázané na organické látky a (3) kovy vázané v matrici.

Určení způsobu vazby polutantu v daném odpadu může výrazně pomoci při návrhu nových technologií, kterými lze polutanty z daných odpadů odstranit, stabilizovat a poté skládkovat bez negativního vlivu na životní prostředí, nebo recyklovat v samotném metalurgickém komplexu či v jiném průmyslovém odvětví.

3.3 Nakládání s jemnozrnnými metalurgickými odpady

Odpadní produkty z čištění plynů jsou zpravidla skládkovány, je však nutné imobilizovat obsažené toxické prvky. Rovněž pro případné použití v jiných odvětvích je nutné imobilizovat přítomné toxické složky, ale pak se nevyužije efektivně vysoký obsah železa v odpadu.

Jednou z vhodných metod pro snížení mobility polutantů a tedy snížení nebezpečných vlastností odpadů [29-32] je solidifikace/stabilizace (s/s). Jejím cílem je dosažení a udržení požadovaných fyzikálních vlastností a chemické stability, včetně trvalého zadržení polutantů. Stabilizace a solidifikace může být dosaženo mechanickým procesem nebo chemickou reakcí mezi odpadním materiálem a pojivem. Volba pojiva (příspěvy) závisí na charakteru zpracovávaného druhu odpadu a lze použít i kombinaci jedné nebo několika přísad anorganického nebo organického charakteru. Během solidifikace dochází k zapouzdření polutantů z odpadu do pevného produktu

a nemusí přitom docházet k interakci mezi odpadem a pojivem. Migrace polutantů je omezena zmenšením povrchu nebo potažením polutantu nepropustnými sloučeninami [30]. Stabilizace redukuje nebezpečné vlastnosti odpadu chemicky tím, že váže polutanty do stabilní nebo málo rozpustné formy. Fyzikální vlastnosti a manipulovatelnost odpadních materiálů nemusí být během stabilizace změněny. Speciálním způsobem solidifikace je vitifikace, která spočívá ve vytavení odpadu se sklotvornými materiály nebo odpadním sklem. Další metodou je bitumenace, kterou lze fixovat jak anorganické, tak organické odpady a provádí se za zvýšené teploty s použitím pojiv především na bázi živců [33].

Pro trvalé uložení odpadních materiálů se nejčastěji používají hydraulická pojiva (portlandské cementy, struskoportlandské a struskové cementy a speciální rychlovazné cementy), která po smíchání s vodou samovolně tuhnou, a to na vzduchu i pod vodou. Nevýhodou je zvýšení původního objemu odpadu až na dvojnásobek.

Portlandský cement se nejčastěji používá jako pojivo k solidifikaci odpadů ve směsi s vodou a pískem. K této směsi se také často přimíchává popílek s obsahem silikátů, který může vytvářet pucolánové reakce, čímž se podílí na struktuře takto připraveného betonu. Při použití tohoto pojiva se uplatňují minimálně dva stabilizační mechanismy, uzavření odpadu do monolitní hmoty a inkorporace (včlenění) do chemické struktury monolitní hmoty. Použití portlandského cementu jako pojiva je relativně bezpečné, ale dosti nákladné. Volba použití tohoto cementu je zpravidla dána snahou minimalizovat případná budoucí rizika. Nevýhoda tohoto pojiva spočívá v neschopnosti vázat některé kontaminanty z odpadů do cementové matrice. Dochází pouze k jejich enkapsulaci (uzavření), a tím k jejich možnému vyluhování. Portlandský cement se proto používá ve směsi s jinými materiály jako stabilizační/solidifikační prostředky.

Ke stabilizaci/solidifikaci odpadních materiálů se často používají také méně kvalitní a levnější struskové cementy. Tyto pojiva vedou ke snížení pH odpadních materiálů a tím ke snížení vyluhovatelnosti, především toxických sloučenin kovů. Sloučeniny dvojmocného železa a síry přítomné v struskovém cementu jsou výborným redukčním činidlem, umožní přeměnu těchto sloučenin na méně toxické formy. Praktické uplatnění má tento druh pojiva při solidifikaci radioaktivních odpadů.

Dále se také používají nehydraulická pojiva (jemné bílé vápno a vápenný hydrát), která tuhnou pouze na vzduchu. V neposlední řadě jsou jako pojivo využívány tzv. pucolánové materiály [32, 34, 35]. Pucolánové materiály jsou materiály, které nemají samy o sobě vlastnosti cementu, ale obsahují složky, které při kombinaci s vodou a vápnem při běžné teplotě tvoří stabilní materiály podobné betonu. Přirozené pucolány jsou vulkanického původu, umělé jsou vyráběny specificky nebo to jsou odpady či vedlejší produkty z jiných průmyslových, zejména energetických procesů – popílků. Je-li popílek smíchán s vápnem a vodou, reaguje vápník z vápna se silikáty z popílku za tvorby materiálu podobnému cementu. Tato reakce je označována jako pucolánová reakce. Odpadní materiál může být smíchán se směsí popílku s vápnem a vodou jako v případě solidifikace s portlandským cementem, výsledný produkt v tomto případě má však menší pevnost. Nebezpečné složky odpadního materiálu jsou imobilizovány a chráněny proti vyluhování. Popílek je levnější než portlandský cement, a zároveň je odpadním materiálem z energetických procesů. Touto technologií lze tedy odstranit dva rozdílné odpadní materiály jejich vzájemnou reakcí.

Současně se ve stále větší míře začínají rozšiřovat nové technologie, například s použitím emulzifikovaných asfaltů a rozpustných fosfátů nebo s použitím modifikovaného sirného cementu, polymerů a silikátů [36].

Silikáty představují kategorii pojiv, které mohou být smíchány jako kapaliny s vhodně upravenými odpady, které následně po vysušení vytvářejí monolitní matrice. Tyto matrice jsou nerozpustné ve vodě, relativně nereaktivní s mnohými chemickými látkami a dlouhodobě stabilní. Jejich výhodou ve srovnání se sádkou, pucolány a vápnem je jejich schopnost vytvářet gel, který je pružný, ohebný, odolný proti prasknutí a mechanické deformaci. Na druhou stranu tato silikátová technologie není vhodná pro solidifikace odpadů s vysokým obsahem solí kovů [32, 35].

Uvedené postupy umožní upravený odpadní materiál bezpečně ukládat na skládku nebo ho využívat jako druhotnou surovinu (např. ve stavebnictví).

3. 4 Možnosti recyklace

Recyklace celé řady odpadů z metalurgických výrob je do značné míry vyřešena. Příkladem takové recyklace jsou strusky, které jsou ve velké míře využívány jako umělé kamenivo ve stavebnictví, dále jako přísada do struskového cementu a to buď do železoportlandského (30 % strusky se sádrovcem) nebo do vysokopecního, který obsahuje 40–80 % vysokopecní alkalické strusky. Strusky s vysokým obsahem fosforu jsou využívány v zemědělství jako hnojivo.

Plné recyklaci jemnozrnných metalurgických odpadů (v metalurgickém agregátu) brání přítomnost celé řady dalších prvků. Především zpracování šrotu různého charakteru v jednotlivých stupních hutnické výroby má za následek, že jemnozrnné metalurgické odpady obsahují vysoké obsahy Zn ve formě zinkitu (ZnO) a franklinitu ($ZnFe_2O_4$) [37, 38], některé obsahují také Pb a řadu dalších, i toxických prvků. Tyto složky odpadu mají v případě recyklace odpadu zpravidla negativní vliv na kvalitu konečného hutnického výrobku a nemohou být využívány také v jiných odvětvích průmyslu. Dalšími prvky, které komplikují přímou recyklaci jemnozrnných odpadů v hutnictví, jsou Zn, Pb, Cd, Cu, S, Cl, F, Na, K. Obsah uvedených prvků je proměnný a závisí na zpracovávané vsázce (9,0-14,0 hm. % Zn, 0,05-2,0 hm. % Pb, 0,02-0,03 hm. % Cd) [39-43]. Vedle obsahu nežádoucích doprovodných prvků, které negativně ovlivňují konečný produkt (surové železo nebo ocel), je druhým negativním faktorem jemnozrnnost materiálu znemožňující jejich přímé dávkování do metalurgických agregátů. Vysokopecní kaly s obsahem železa kolem 50 hm. % obsahují přibližně 60 % částic menších než 45 μm . Ocelářenské kaly mohou obsahovat až 60 hm. % železa, jsou jemnější a obsahují 70-90 % částic menších než 20 μm [44].

Recyklace jemnozrnných vysokopecních a ocelářenských odpadů je spojena s řešením dvou stěžejních problémů: a) s odstraněním nežádoucích příměsí, b) s přípravou produktu vhodného pro vsázku do vysoké pece nebo ocelářského agregátu.

Při odstranění nežádoucích příměsí se nabízí také možnost získat některý z neželezných kovů a teprve pak zbývající materiál s převažujícím obsahem železa recyklovat v hutnictví železa. Při této aplikaci se využije vysoký obsah železa v odpadu efektivně.

3. 4. 1 Postupy odstranění nežádoucích příměsí

Z přehledu průměrného složení jemnozrnných odpadů vyplývá, že před recyklací je důležité odstranit Zn obsažený v odpadním materiálu [39-43]. Zinek lze z jemnozrnných vysokopecních i ocelářenských kalů odstranit hydrometalurgickými nebo pyrometalurgickými procesy nebo oběma způsoby najednou [45]. Každá z těchto metod má své přednosti i nedostatky. Předností hydrometalurgie je její vysoká flexibilita v průmyslu, navíc je vzhledem k jejím nižším investičním a provozním nákladům ekonomicky výhodnější. Tento proces je také výhodnější s ohledem na životní prostředí. Není spojen s prašností, hlukem a vypouštěním nežádoucích odpadních plynů. Loužicí metody jsou voleny individuálně na základě zpracovávaného materiálu. Volba loužicího procesu závisí nejen na fyzikálních, chemických, fyzikálně-chemických vlastnostech, ale také na mineralogickém složení odpadu. Výzkum v oblasti hydrometalurgického zpracování se stále více rozvíjí, hlavně s ohledem na komplexní zpracování surovin a ochranu životního prostředí [41]. V literatuře je popsáno použití celé řady loužicích roztoků pro hydrometalurgické úpravy. Odpadní materiál může být čištěn jak kyselinami, tak zásadami. Jak je zmíněno v práci [46], metalurgické odpady (kaly, odprašky, struska, popílek) obsahující zinek mohou být louženy jak kyselinou sírovou, kyselinou chlorovodíkovou, tak čpavkem a hydroxidem sodným. Každé loužení je závislé na teplotě, tlaku, koncentraci loužicího roztoku a také na poměru pevné a kapalné fáze. Metalurgické odpady jsou nejčastěji louženy kyselinou sírovou při atmosférickém tlaku [40, 39]. Proces loužení jemnozrnných i hrubozrnných kalů z kyslíkové pece je popsán v práci [39]. Při použití koncentrované kyseliny sírové, jako loužicího média bylo odstraněno 81 % Zn obsaženého v hrubozrnných kálech a 29 % Zn z jemnozrnných kalů. Loužení bylo doprovázeno také ztrátou 18 % Fe z hrubozrnných a 2 % Fe z jemnozrnných kalů. U jemnozrnné frakce je obsah zinku po tomto loužení stále velký a takto upravené kaly nejsou vhodné pro další recyklaci. V práci [40] byly louženy odprašky z elektrické obloukové pece 3 M kyselinou sírovou po dobu 6 hod při teplotě 80 °C, po této době bylo vylouženo 100 % Zn. V případě použití 1 M kyseliny sírové pro loužení konvertorových kalů při teplotě 80 °C po dobu 15 minut, bylo odstraněno téměř 70 % Zn [41].

Pro zvýšení účinnosti loužicího procesu je využívána, jak různá koncentrace kyseliny sírové, tak zvýšený tlak pomocí mikrovlnného ohřevu. Mikrovlnný ohřev byl využit např. v práci [42], kdy loužící suspenze (0,3 M kyselina sírová) byla zahřívána na teplotu 260 °C. Z odpadního materiálu (odprašky z kyslíkové obloukové pece a kaly z tandemové pece) tak bylo odstraněno 92 % zinku. Po přidání peroxidu vodíku do loužící suspenze vzrostl obsah vylouženého zinku na 99 %. Ve studii [43] byly procesem mikrovlnného ohřevu louženy vysokopeční kaly a výsledné množství vylouženého zinku bylo porovnáno s výsledky získanými při loužení bez použití mikrovlnného ohřevu. Obsah vylouženého zinku bez použití mikrovlnného ohřevu po dobu 7 minut a teplotě 65 °C dosahoval 88 %. Působením mikrovlnného ohřevu už po době 3 minut bylo odstraněno až 92 % zinku.

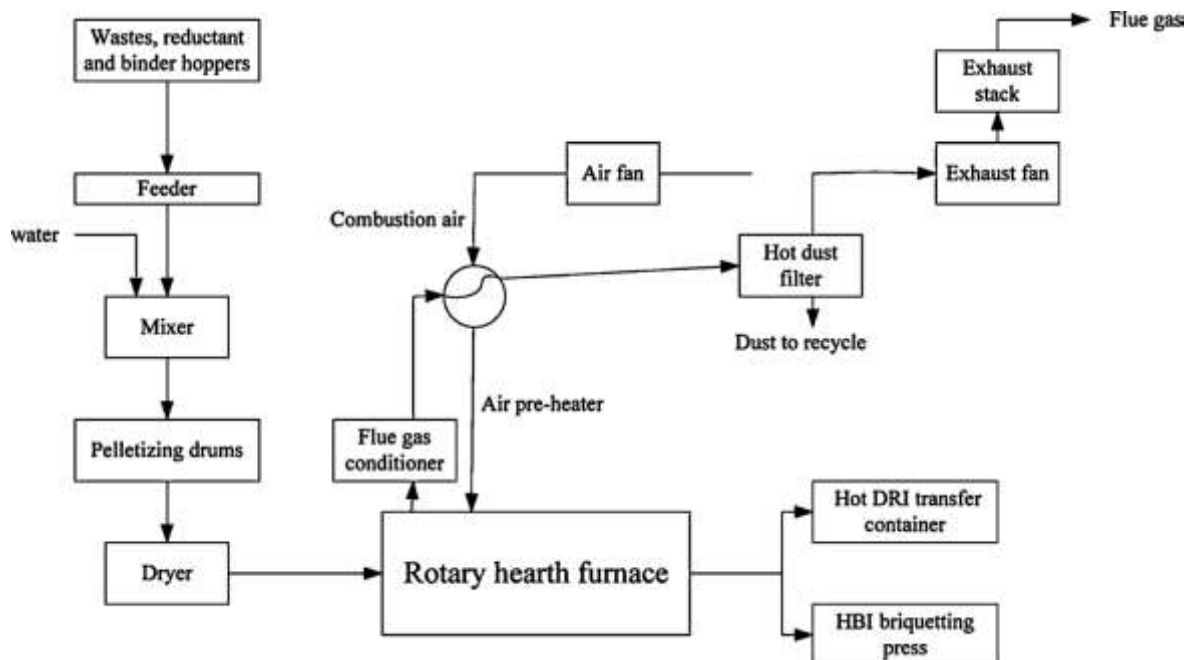
I když převažují hydrometalurgické procesy úpravy kalů pomocí kyselin, je možné také využít jako loužící roztok zásadu. V práci [47] byly vzorky vysokopečního kalu louženy hydroxidem sodným, po třech vyluhovacích krocích bylo odstraněno 95 % zinku, přičemž největší podíl byl odstraněn v prvním kroku (80 %). Obsah zinku v takto upraveném kalu poklesl ze 4,37 % na 0,26 %.

Pyrometalurgické metody k získání kovů z výchozích surovin využívají reakcí za zvýšených nebo vysokých teplot. Typické pyrometalurgické procesy jsou pražení, spékání, tavení, destilace, tepelný rozklad nebo rafinace. Základem pyrometalurgických metod je redukce vytvořených pelet vyrobených ze samotných hutních odpadů nebo z odpadu a redukovadla (grafit, dřevěné uhlí, koks). V průběhu redukce dochází k odstranění nežádoucích polutantů. Plynné polutanty jsou po oxidaci a ochlazení zachycovány na filtrech. Nevýhodou této metody je její velká energetická náročnost [26].

V laboratorních podmínkách bylo provedeno tavení ocelářských odpadů s přísadkou Al_2O_3 , SiO_2 , C a směsí Fe-Si [48, 49]. Výsledky ukazují, že 90 % celkového železa, 95 % chromu a téměř 100 % niklu z odpadních materiálů, může být získáno v podobě směsi roztavených kovů při vhodné teplotě, přísadách a redukčních činidlech.

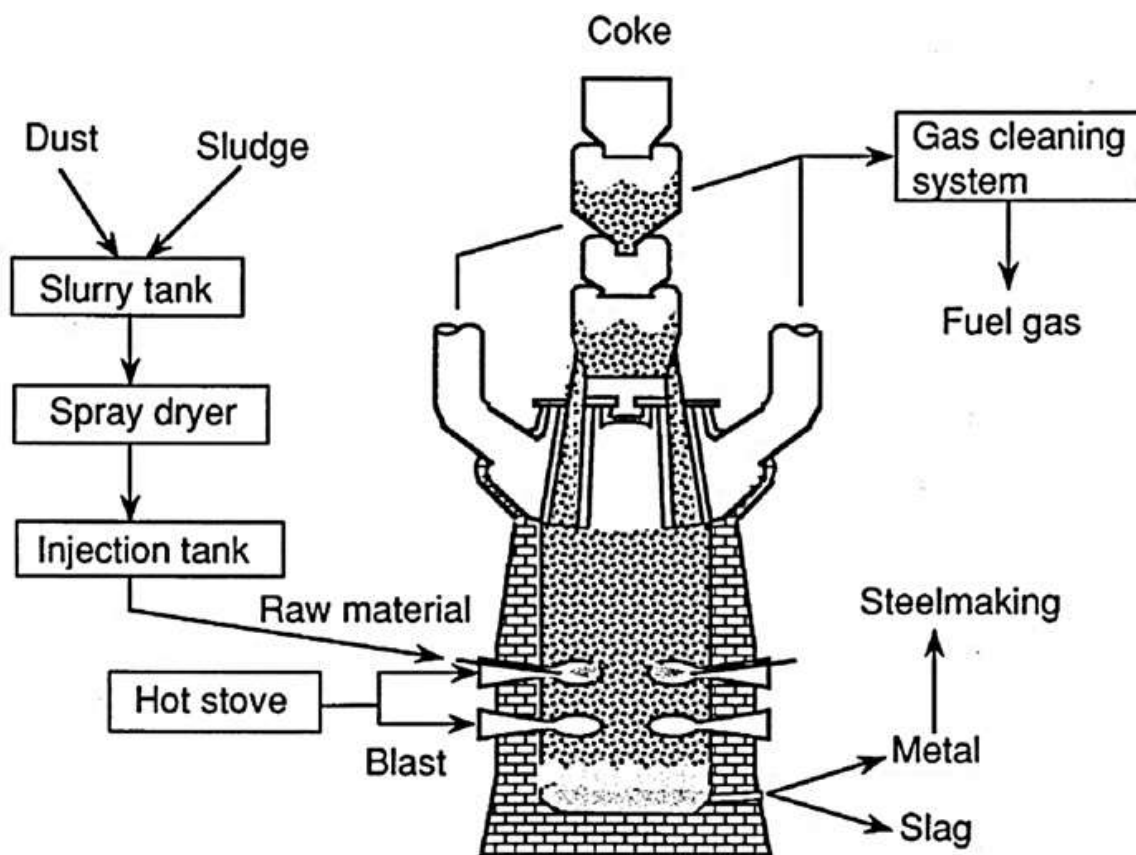
V průmyslu jsou pro metodu tavení odpadních materiálů využívány dva základní postupy: INMECTO v Americe [50] a STAR (Kawasaki Steel Group) v Japonsku [51]. Postup INMECTO (Obrázek 3) je rozdělen do několika kroků: zpracování surovin

(peletizace), proces redukce (rotační nístějová pec), tavení (elektrická oblouková pec) a odlévání (odlévací stroj). Nejvyššího stupně redukce železa (80 %) a niklu (95 %) bylo dosaženo ve druhém kroku procesu (proces redukce v rotační nístějové peci). K redukci chromu docházelo ve třetím kroku procesu (tavení v elektrické obloukové peci) [50, 52].



Obrázek 3. Schéma procesu INMETCO [50].

Japonská společnost Kawasaki Steel Corporation vyvinula postup redukčního tavení (Obrázek 4) pro recyklaci odprašků s obsahem chromu a niklu v šachtové peci [51]. Výhodou tohoto procesu je přímé využití jemnozrnných odprašků bez jakékoliv úpravy (peletizace, briketace). V tomto procesu tavení byla využita dvojitá tryska, kdy horní tryskou byl do pece přiváděn vstupní materiál a spodní tryskou byl horký vzduch. Při spalování koksu dosahovala teplota mezi tryskami vysokých hodnot a redukce kovů probíhala v nístěji snadněji, zatímco nestálé složky (jako je zinek) byl vynášen směrem vzhůru.



Obrázek 4. Recyklace odprašků v šachtové peci (STAR proces) [51].

Odpady zpracované hydrometalurgickými nebo pyrometalurgickými procesy se vracejí zpět do oběhu výroby železa a oceli nebo se využívají ve stavebnictví pro zlepšení vlastností stavebních materiálů. Zároveň se používají také jako náhrada písku a cementu.

3. 4. 2 Složení odpadních plynů

Samotnou recyklaci jemnozrnných metalurgických odpadů doposud komplikují nejen nežádoucí doprovodné prvky (zpravidla i toxické prvky), ale také velikost částic-jemnozrnnost. Briketace nebo peletizace jsou jedním z důležitých procesů, které lze použít pro využití těchto odpadů přímo v metalurgických agregátech. Zpracování odpadu na formu (brikety, pelety) vhodnou pro přímou vsázku do metalurgických agregátů (postupy stabilizace/solidifikace) je rovněž spojeno s řadou požadavků. Nezbytný přísádek pojiva pro přípravu briket nebo pelet by neměl vnášet do procesu výroby složky negativně ovlivňující kvalitu konečného výrobku – surového železa nebo oceli. Neměl

by také zvyšovat produkci plynných polutantů, především organického charakteru, jako jsou polychlorované bifenyly (PCBs) a dioxiny (polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF)) nebo např. polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs). Pro hodnocení uvedených polutantů jsou v různých zemích nastavena různá kritéria. Agentura pro sledování toxických látek a nemocí Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) klasifikovala 17 hlavních PAHs z hlediska potenciální expozice a negativních účinků na lidské zdraví [53]. Následně Americká agentura pro ochranu životního prostředí U. S. EPA (United States Environmental Protection Agency) stanovila na základě výskytu a potenciální toxicity 16 hlavních sledovaných PAHs: acenaften (ACE), acenaftylen (ACY), antracen (ANT), benzo[a]antracen (BaA), benzo[a]pyren (BaP), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[g,h,i]perylene (BghiP), benzo[k]fluoranten (BkF), chrysen (CHR), dibenzo[a,h]antracen (DahA), fluoranten (FLA), fluoren (FLO), fenantren (PHE), indeno[1,2,3-cd]pyren (IcdP), naftalen (NAP), pyren (PYR). Sloučeniny benz[a]antracen (BaA), benzo[a]pyren (BaP) a dibenzo[a,h]antracen (DahA) byly Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny IARC (International Agency for Research on Cancer) zařazeny do kategorie 2A – pravděpodobné lidské karcinogeny [54, 55].

Přes negativní účinky výše uvedených organických polutantů na lidské zdraví je v odborné literatuře relativně málo studií, zabývajících se jejich obsahem v odpadních plynech vznikajících během metalurgických procesů. Studie popisují převážně mechanismy vzniku a destrukce dioxinů během metalurgických procesů tak, jak je tomu například v laboratorní studii pevných vzorků z aglomerace železné rudy z různých oceláren, která prokázala vznik dioxinů a PCB v průběhu aglomerace a chlazení, stejně jako při čištění odpadního plynu pomocí elektrostatických odlučovačů. Obsahy dioxinů v pevných vzorcích z elektrostatických odlučovačů vykazují nejvyšší naměřené hodnoty. Obsahy PCB rostou s teplotou ohřevu od vzorků z aglomerační vsázky přes vzorky odebrané z aglomerační zóny až po vzorky z elektrostatických odlučovačů [56]. V práci A. Buekens [57] dále porovnával naměřené hodnoty polychlorovaných dibenzodioxinů, dibenzofuranů (PCDD/F) a 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) z výroby železa a oceli, výroby mědi a výroby hliníku. Naměřené hodnoty PCDD/F z metalurgických procesů jsou podobné hodnotám získaných ze spaloven komunálních odpadů. Stejně tak jsou podobné naměřené hodnoty 2,3,7,8-TCDD při výrobě mědi

a spalování komunálních odpadů. Největší rozdíly jsou při porovnání hodnot 2,3,7,8-TCDD z výroby hliníku.

Studie provedené ve Velké Británii prokázaly, že největším zdrojem dioxinů je aglomerace železné rudy při výrobě železa a oceli. Průměrná koncentrace PCDD/F v odpadním plynu je 1, 2 ng I-TEQ/N.m³ z 94 měření, což odpovídá přibližnému vypuštění 38 g I-TEQ za rok [58]. I-TEQ je mezinárodní toxický ekvivalent, který umožňuje stanovit odhad případného karcinogenního rizika dioxinů, stejně tak lze pomocí TEQ toxického ekvivalentu stanovit odhad případného karcinogenního rizika PAHs podle rovnice (1):

$$\text{TEQ} = \sum c_i \cdot \text{TEF}_i, \quad (1)$$

kde:

TEQ - toxický ekvivalent [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$],

c_i - koncentrace každé sloučeniny [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$],

TEF_i - toxický ekvivalentní faktor [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$].

Pomocí toxického ekvivalentu byly stanoveny emisní charakteristiky PAHs v průběhu spalovacích procesů uhlí a čistírenských kalů [59, 60], a pyrolýzy polyethylenu (PE), polyvinylchloridu (PVC), pneumatik, textilií, odpadních motorových olejů a další odpadních materiálů [61].

Při studiu možností zpracování jemnozrnných odpadů je proto nutné nejen sledovat změny ve složení tuhé fáze, ale také složení plynné fáze.

3.5 Volba pojiva pro přípravu briket

V průběhu recyklace připravené brikety procházejí celou řadou manipulací, při kterých jsou vystaveny působení vnějších sil. Z uvedeného důvodu je prvotním požadavkem jejich dostatečná pevnost. Brikety by dále měly mít jednotnou velikost, tvar, hmotnost a také složení. Pevnostní charakteristiky briket ovlivňuje celá řada parametrů, jako je tlak použitý při lisování, doba stlačení a v neposlední řadě velikost částic vstupního materiálu. K přípravě kvalitních briket je nezbytné použít vhodné pojivo, jehož volba je velmi důležitá. Pro svou správnou funkci by pojivo mělo splňovat několik základních vlastností. Pojivo by nemělo obsahovat jakékoliv nežádoucí příměsi a mělo by být cenově

dostupné. Pojiva mohou být tuhá i tekutá. Kapaliny nebo suspenze by měly co nejdokonaleji pokrýt celý povrch briketovaného materiálu, tak aby popřípadě pronikly také do pórů. Proto by měly smáčet povrchy spojovaných materiálů a následně také vytvářet adhezni spoje, které musí zůstat pevné i po ztuhnutí pojiva. Mezi pojiva se řadí celá řada anorganických (vápno, cement, jíly, vodní sklo) i organických materiálů (ropné živice, dehet, asfalt, plasty, smola, pryskyřice, škrob a melasa). Melasa a další konvenční pojiva nejsou pro briketaci jemnozrnných metalurgických odpadů vhodná vzhledem k obsahu fosforu a síry. Naopak vhodným pojivem jsou také pryskyřice a plasty [45]. Při volbě pojiva by mohl být také zohledněn vliv jeho komponent na probíhající reakce v metalurgickém agregátu, tedy především vliv na samotnou – redukci oxidu železa.

S ohledem na redukční vlastnosti by uhlík v různých krystalických modifikacích mohl být nejvhodnějším pojivem [62-65]. Z ekonomického hlediska je snahou nalézt co nejlevnější zdroj uhlíku pro redukci s lepšími pojivovými vlastnostmi (např. uhlík obsažený v odpadních plastech, biomase nebo biouhlí). Odpadní materiály z výroby železa a oceli, jako jsou okuje a vysokopecní odprašky (obsahující železo, oxidy železa a jiné sloučeniny), byly briketovány s pojivem obsahujícím organicky vázaný uhlík [66]. Brikety byly připraveny s 2-15 hm. % pojiva a následně byly upravovány pomocí plynu bohatého na kyslík, tak aby selektivně reagoval s vodíkem v pojivu. Brikety připravené touto cestou mohou být vhodnou druhotnou surovinou pro výrobu železa nebo oceli [67].

V poslední době jsou také jako pojivo využívány odpadní plasty, které mají velký potenciál hrát důležitou roli v redukci oxidů železa jako náhrada redukčních plynů (H_2 a CO). Dankwah a kol. [68] studoval redukci vysokopecní strusky smíchané s koksem a polyethylenem (PE). Rychlost redukce oxidů železa ve strusce smíchané se směsí koks/plast byla ve srovnání s čistým koksem značně vyšší. Redukční mechanismus ve směsi tvořené oxidy železa s polyethylenem (PE) při nízkých teplotách byl také studován Murakamim a kol. [69]. Za účelem recyklace odprašků z elektrické obloukové pece pomocí tepelné úpravy byl použit jako přísada polyvinylchlorid [70].

Použití odpadní biomasy je dobrou náhradou používaného koksu. Odpady z dřevařského průmyslu, jako jsou borovicové piliny a cedrové třísky, byly využity pro redukci železné rudy [71-77]. Pro samotnou termickou úpravu bylo připraveno několik směsí s různým poměrem borovicových pilin (10-30 hm. %) a železné rudy. Železná ruda

byla redukována převážně na kovové železo, když bylo do směsi přidáno 30 hm. % borovicových pilin. Redukce začínala přibližně při 670 °C a byla téměř dokončena při 1200 °C [78]. Prázdné ovocné skořápky (EFB char – empty fruit bunch char) byly použity pro přípravu briket s železnou rudou [79]. Tento odpadní materiál je obnovitelným zdrojem, který je bohatý na uhlík a obsahuje málo nežádoucích prvků jako je hliník, křemík a těžké kovy (ve srovnání s uhelným popílkem), ale obsahuje více železa, draslíku a fosforu. Odpadní biomasa z výroby palmového oleje je vhodnou náhradou uhlí, jako zdroje energie při zpracování rud s nízkým obsahem železa [80-81]. Pro přípravu pelet byla použita směs odpadních skořápek palmových jader (PKS – palm kernel shell) a železné rudy [81]. Pelety byly připraveny s obsahem 10, 20, 30 a 40 hm. % PKS s přídavkem vody. Redukce těchto pelet s přídavkem PKS jako redukčním činidlem ukazuje, že oxidy železa v železné rudě mohou být zcela redukovány na magnetit (a částečně na wüstit), pokud směs obsahuje více jak 30 hm. % PKS. Použití biouhlí z biomasy (biomass char) jako náhrady koksu v procesu přímé redukce železa v rotační nístějové peci (RHF) studoval Fu a kol. [82]. V této studii byla popsána redukce železa pomocí biouhlí vzniklého po spálení slupek z rýže, bambusu a kokosových skořápek. Takto připravené biouhlí vykazuje dobré redukční vlastnosti. Mäkelä a kol. [83] studoval možnost využití popílku z biomasy ve směsi s vápnem jako náhrady za cement při přípravě briket. Autoři došli k závěru, že škodlivé prvky obsažené v popílku z biomasy neovlivňují použití tohoto materiálu při briketaci. Použití popílku má však u takto připravených briket za následek významný pokles pevnosti v tlaku.

Vedle odpadní biomasy je využívána celá řada pryskyřic (např. akrylové pryskyřice, formaldehydové pryskyřice, fenolové pryskyřice) pro přípravu briket. Termoplastická pryskyřice byla použita pro přípravu kompozitu železná ruda/uhlík [74]. Kompozit připravený z nanočástic Fe_2O_3 a termoplastické pryskyřice byl zahříván na teplotu 1350 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Částice Fe_2O_3 byly redukovány už při teplotě 650 °C na kovové Fe. Zároveň docházelo k rychlému zplynění uhlíku obsaženého v pryskyřici za méně než 10 min už při teplotě 750 °C.

Fenolová pryskyřice a další pojiva (křemičitan sodný, bentonit, akrylová pryskyřice) byly použity pro přípravu briket pro aglomerační proces [85]. Brikety byly připraveny při 150 °C po dobu 1 hodiny. Z mechanických vlastností připravených briket

vyplývá, že nejlepší vlastnosti mají brikety připravené z fenolové pryskyřice, které si zachovávají svůj tvar z 98 % a jejich pevnost v tlaku je 55 MPa. Benk použil fenol na bázi novalec, resol a směsi obou pryskyřic jako pojivo při výrobě briket z koksového prachu tepelným ohřevem [86-89]. Brikety byly zahřívány na teplotu 470 a 570 °C rychlostí ohřevu 8 °C/min s dobou výdrže 1 hodiny bez přístupu vzduchu a následně u nich byla stanovena pevnost v tahu. Pevnost v tahu briket připravených s pojivem novalec byla 65 MPa a s pojivem resol 72 MPa. Brikety připravené ze směsi novalec a resol pryskyřic nemají požadovanou pevnost v tahu. Brikety byly také tepelně upraveny při 200 °C s dobou ohřevu 8 °C/min a dobou výdrže 2 hodiny za přístupu vzduchu. Bylo potvrzeno, že brikety připravené při nižší teplotě mají dostatečnou pevnost v tahu a mohou být použity jako náhrada koksu ve vysoké peci.

4 Experimentální část

4.1 Materiály

Vzorky jemnozrnného vysokopecního (VP) a konvertorového (KKO) kalu byly odebrány z metalurgického komplexu Ostravska. Vzorkování těchto odpadních materiálů se provádělo v souladu s obecnými požadavky stanovenými v ČSN 015111 [90]. Pro potřeby zajištění odběru a analýzy reprezentativních vzorků musel být během samotného vzorkování zohledněn charakter vzorků a způsob jejich uskladnění. Vzorky byly následně přepraveny a uskladněny po dobu trvání experimentálních prací v uzavřených plastových nádobách při teplotě do 15 °C.

Pojiva, která byla použita k vytvoření směsných briket, byla vybrána na základě provedené literární rešerše a s ohledem na jejich složení a cenovou dostupnost. K experimentálním pracím byl použit škrob s obchodním názvem Unipret (S1), škrob pro přípravu mastných jídel NATURA (S2) a kukuřičný škrob jemný NATURA (S3), portlandský cement (S4), bentonit (S5) a slévárenská struska (S6).

4.2 Metody charakterizace

Chemická analýza pevné fáze

Výsledky prvkové analýzy provedené energiově disperzním rentgenovým fluorescenčním spektrometrem (SPECTRO X-LAB) byly upřesněny analýzou roztoku získaného totálním rozkladem vzorku ve směsi kyselin (kyseliny fluorovodíkovou, lučavkou královskou). Stanovení Pb bylo provedeno pomocí atomové absorpční spektrometrie (UNICAM 969, Chromspec) s plamenovou atomizací. Stanovení As, Mo, Sb a Se bylo provedeno atomovou absorpční spektrometrií (UNICAM 989 QZ, Chromspec) s elektrotermickou atomizací. Koncentrace Ba, Cd, Cr, Cu, Ni a Zn byly stanoveny atomovou emisní spektrometrií (SPECTRO CIROS VISION, Spectro) s indukčně vázaným plazmatem. Koncentrace Hg v pevné fáze byla stanovena atomovou absorpční spektrometrií s termooxidační atomizací (AMA 254). Obsah uhličitánů v odpadních kalech byl stanoven dle normy ČSN 72 0121 [106].

S ohledem na vysoký obsah železa v těchto odpadech byl stanoven obsah celkového železa po totálním rozkladu vzorku (ČSN 72 2041-10) [92] metodou atomové emisní spektrometrie (SPECTRO CIROS VISION, Spectro) s indukčně vázaným plazmatem a obsah kovového a dvojmocné železa dle norem ČSN 72 2041-9 a ČSN 72 2041-11 [93, 94].

Stanovení kongenerů PCB_s v jemnozrnných metalurgických odpadech (kongenery 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) bylo provedeno plynovou chromatografií (AGILENT TECHNOLOGIES 6890N) s hmotnostní detekcí (MS 5975C inert XL). Polycyklické aromatické uhlovodíky PAHs v jemnozrnných metalurgických odpadech byly stanoveny vysokoučinnou kapalinovou chromatografií HPLC (WATERS-ACQUITY I-CLASS SYSTÉM) s připojeným fluorescenčním detektorem (FD) a s detektorem diodového pole (PDA). Vzorky byly analyzovány v gradientovém modu (gradientová eluce). Separace byla provedena na koloně Waters PAH o rozměrech 2,1 cm x 150 mm.

Morfologická analýza

Pro detailní rozbor struktury odpadních materiálů se zaměřením na morfologii částic byl využit rastrovací elektronový mikroskop (QUANTA 450 FEG, FEI Company) s autoemisním zdrojem, který umožňuje generovat a snímat dostupné informace z povrchů vodivých i nevodivých materiálů. Snímky byly pořízeny v modu zpětně odražených elektronů (Back Scattered Electrons – BSE) při zobrazovacím zvětšení 500 krát. Morfologická analýza byla realizována v laboratořích VÚHŽ Dobruška.

Analýza velikosti částic

Velikost částic odpadních kalů byla změřena laserovým analyzátozem (HORIBA LA-950). Analýzy byly prováděny mokrou cestou v destilované vodě, smícháním 0,1 g odpadního kalu v 25 ml destilované vody. Před každým měřením byl stanoven refrakční index analyzovaného vzorku, který pro oba odpadní materiály dosahoval hodnoty 1,45, pro destilovanou vodu dosahuje hodnoty 1,33.

Rentgenová prášková difrakční analýza

Práškové difrakční záznamy všech vzorků byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS). Přístroj je vybaven pozičně citlivým detektorem Vantec a generátorem Krystalloflex K780. Jako zdroj rentgenového záření byla použita kobaltová lampa CoK_α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004 (International Centre for Diffraction Data), obsahující 163 835 fází.

Termická analýza

Termogravimetrické měření bylo provedeno na Katedře chemie VŠB-TU Ostrava přístrojem NETZSCH STA 409 EP. Vzorky vysokopecního (VP) a konvertorového (KKO) kalu o hmotnosti 100 mg byly zahřívány do 1200 °C rychlostí ohřevu 10 °C/min v kelímcích z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v dynamické atmosféře (argon) s průtokem plynu 100 cm³/min.

Metoda termogravimetrické analýzy byla také použita pro charakterizaci vybraných pojiv (škrob Unipret a portlandský cement). Tyto pojiva byly vybrány na základě chemického složení, cenové dostupnosti a mechanických vlastností briket z nich připravených. Vzorky pojiv o hmotnosti 100 mg byly zahřívány do 930 °C (portlandský cement) a 1040 °C (škrob Unipret) rychlostí ohřevu 10 °C/min v kelímcích z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v dynamické atmosféře (argon) s průtokem plynu 100 cm³/min.

Určení kinetických parametrů změn materiálů s teplotou

Termogravimetrická analýza (TG) patří do skupiny metod umožňujících sledování kinetiky heterogenních termických reakcí a odvození jejich základních kinetických konstant: rychlostní konstanty reakce (k), aktivační energie (E), řádu reakce (n) a frekvenčního faktoru (A). Při studiu kinetiky založené na sledování časové závislosti stupně přeměny na základě změn hmotnosti existuje dvojí přístup k řešení – metoda izotermní a neizotermní. Vzhledem k mnoha technologicky důležitým procesům a reakcím, které neprobíhají za konstantní teploty je upřednostňována neizotermní metoda.

Techniky výpočtu kinetických parametrů z termogravimetrických dat vychází z jedné TG křivky (metody jedné křivky) nebo z více naměřených křivek při různých rychlostech ohřevu (metody mnoha křivek). I když fyzikální význam kinetických parametrů určených metodami jedné křivky není zcela jasný, jsou tyto metody schopny obecně dobře popsat TG křivku. Naproti tomu metody mnoha křivek jsou založeny na předpokladech, které ne vždy odpovídají experimentálním datům. Nevýhodou těchto metod je časová náročnost prováděných experimentů [100].

Metody jedné křivky vycházejí z linearizace základní kinetické rovnice, a lze je rozdělit na diferenciální (např. metody Freemanové a Carrolla, Vachušky a Vobořila) a integrální (např. metody Coatsa a Redferna, Horowitza a Metzgera, Chena). Výhodou diferenciálních metod je umožnění současného určení všech tří kinetických parametrů – aktivační energie (E), frekvenčního faktoru (A) a řádu reakce (n). Nevýhodou metody je poměrně značná citlivost k náhodným chybám v experimentálních datech. Tato malá robustnost je způsobena nutností numerické derivace TG křivky. Naopak integrální metody jsou poměrně robustní. Náhodné chyby v datech vypočtené parametry příliš neovlivní. Integrální metody neumožňují přímé určení řádu reakce (n), který je zde nutné předem znát nebo je jeho určení založeno na metodě pokusů a omylů [101, 102].

Při kinetických výpočtech z termogravimetrických dat se vychází ze základní kinetické rovnice:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)g(\alpha), \quad (2)$$

kde:

α – aktuální stupeň přeměny látky,

t – čas,

T – absolutní teplota.

Pro závislost rychlostní konstanty $k(T)$ na absolutní teplotě se používá Arrheniův vztah:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

kde:

A - frekvenční faktor [s^{-1}],

E - aktivační energie [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$],

R - molární plynová konstanta [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$].

Funkce hmotnosti $g(\alpha)$ je závislá na předpokládaném mechanismu reakce. Existuje celá řada tvarů této funkce, přesto se v aplikacích používá tvar analogický kinetice homogenních reakcí:

$$g(\alpha) = (1 - \alpha)^n. \quad (4)$$

Dosazením (3) a (4) do (2) dostaneme kinetickou rovnici ve tvaru:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n. \quad (5)$$

Pro lineární nárůst teploty s rychlostí ohřevu

$$\beta = \frac{dT}{dt}, \quad (6)$$

je možné nahradit závislost stupně přeměny reagující složky na čase jeho závislostí na rostoucí teplotě

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} Ae^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n, \quad (7)$$

za předpokladu, že parametry E , A a n nezávisí na teplotě ani na hmotnosti reagující složky.

Rovnice (5) platí v každém bodě jednoduché TG křivky a tato křivka může být pomocí stejné rovnice teoreticky vypočítána.

Pro získání a zhodnocení kinetických parametrů probíhajících termických procesů u vzorku konvertorového a vysokopecního kalu byla využita metoda přímé nelineární regrese (PNR).

Metoda přímé nelineární regrese

Rozvoj výpočetní techniky umožňuje v poslední době použití integračních metod k přímému nelineárnímu zpracování TG křivek. K výpočtu TG křivky je nutné znát tvar funkce $\alpha = f(t, E, A, n)$, kterou je možné získat integrací rovnice (5). Integrace je v tomto případě možná pouze přibližná s použitím různých aproximací. Nebo je možné použít přímo diferenciální tvar rovnice (5) a vyjádřit závislost hmotnosti na čase a parametrech pomocí rekurentního vztahu. Při zvolení dostatečně malého časového kroku je možné derivace v rovnici (5) nahradit rozdíly. Předpokládáme tak, že TG křivka se skládá z velmi malých lineárních úseků a délkou Δt , ve kterých reakce probíhá konstantní rychlostí.

$$\Delta\alpha = Ae^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n \Delta t. \quad (8)$$

Předpokládáme, že na počátku reakce při teplotě T_0 v čase $t_0 = 0$ stupeň konverze $\alpha_0 = 0$, můžeme další body TG křivky spočítat dle vztahu:

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} + Ae^{-\frac{E}{RT_{i-1}}} (1 - \alpha_{i-1})^n (t_i - t_{i-1}). \quad (9)$$

Pro výpočet teoretické křivky je nutné zvolit parametry E , A , n a časový krok $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ (nejlépe konstantní) a rychlost ohřevu β . Teplota pak v i bodě je v případě konstantního Δt dána vztahem:

$$T_i = i\Delta t\beta. \quad (10)$$

V případě nekonstantního Δt :

$$T_i = T_{i-1} + (t_i - t_{i-1})\beta. \quad (11)$$

Rovnice (10) je pro více paralelně probíhajících dějů aditivní. Pro p různých dějů ji můžeme rozšířit:

$$\alpha_i = \sum_p \alpha_{p,i-1} + \sum_p A_p e^{-\frac{E_p}{RT_{i-1}}} (1 - \alpha_{p,i-1})^{n_p} (t_i - t_{i-1}). \quad (12)$$

Pokud hledáme formální kinetické parametry pro experimentální křivku, pak do rovnice (9) resp. (12) dosazujeme experimentální hodnoty T_i , t_i , a α_0 .

Jako kritérium shody vypočtené a experimentální křivky se obvykle volí reziduální součet čtverců (RSS) definovaný jako:

$$RSS = \sum_{i=1}^p (\alpha v_i - \alpha e_i)^2, \quad (13)$$

kde αv_i resp. αe_i jsou hmotnosti vzorku vypočtené resp. experimentální v i bodě TG křivky. Cílem je nalézt takové odhady parametrů E , A a n , pro které nabývá reziduální součet čtverců (RSS) minimální hodnoty. Běžné optimalizační metody často selhávají a nevedou k reprodukovatelným odhadům, jejich výsledky závisí na počátečních odhadech nebo dávají nereálné hodnoty. Lepších výsledků lze dosáhnout použitím $1/RSS$ jako kritéria shody vypočtené a experimentální křivky. Ideální shoda vypočtené a experimentální křivky poté nastává při maximu této hodnoty.

Výše zmíněné použité metody pro získání a zhodnocení kinetických parametrů probíhajících termických procesů u použitých vzorků mají své výhody i nevýhody. V případě metody Coats-Redferna (CR) je vyhodnocení kinetických parametrů E a A rychlé a časově nenáročné, ale řád reakce n nelze přímo stanovit. Ten je buď znám předem, nebo se hledá metodou pokusů a omylů. Pro správný řád reakce je závislost nejlépe lineární (R^2 blížící se 1). Naproti tomu metoda přímé nelineární regrese (PNR) umožňuje současně vypočítat parametry E , A a n , které objektivně popisují TG křivky a charakterizují probíhající procesy. Tuto metodu lze použít v případě vícesložkových systémů, ve kterých se uskutečňuje několik zároveň probíhajících dějů, jejichž výsledkem jsou překrývající se píky na TG křivkách. Nevýhodou je větší časová náročnost při výpočtech a vyšší nároky na technické vybavení počítače. Metoda PNR vyniká vysokou stabilitou i při velkých chybách v experimentálních datech, naopak metoda CR vykazuje nižší přesnost [103].

Vypočtené kinetické parametry jednak ovlivňují podmínky prováděných experimentů, výběr výpočtové metody a v neposlední řadě i chemické složení studovaných vzorků.

Analýza výluhů

Koncentrace fluoridů, chloridů a síranů ve výluhu byly stanoveny iontovou chromatografií s vodivostním detektorem (WATERS 431, Waters). Koncentrace rtuti ve vodných výluzích byla stanovena AAS s elektrotermickou atomizací (AMA 254, ALTEC). Stanovení Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn bylo provedeno AES s indukčně vázaným plazmatem (SPECTRO CIROS VISION, Spectro). Stanovení As, Mo, Sb a Se bylo provedeno AAS (UNICAM 989 QZ, Chromspec) s elektrotermickou atomizací. Fenolový index byl stanoven v UV-VIS oblasti po separaci destilací spektrofotometricky (LAMBDA 11, Perkin-Elmer). Rozpuštěný organický uhlík byl stanoven analyzátozem MULTI N/C 3100 (Analytik Jena).

4.3 Použité postupy k charakterizaci odpadních materiálů

Test vyluhovatelnosti

Test vyluhovatelnosti byl proveden podle přílohy č. 2 (Vyluhovatelnost a třídy vyluhovatelnosti) k vyhlášce MŽP 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využití na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady [3] (Příloha 1). Z odpadních kalů byl připraven vodný výluh podle ČSN EN 12457-4 [95].

Metoda Toxicity Characteristic Leaching Procedure

Pro stanovení sledovaných parametrů podle metodiky TCLP byly připraveny dva druhy extrakčních činidel:

- A. **Extrakční roztok I.** byl připraven z bezvodé kyseliny octové a 1 M hydroxidu sodného, pH $4,93 \pm 0,05$.
- B. **Extrakční roztok II.** byl připraven pouze z bezvodé kyseliny octové, pH $2,88 \pm 0,05$.

Extrakční činidlo bylo určeno na základě pH suspenze tvořené 5 g vzorku o velikosti částic menší než 1 mm a 96,5 ml demineralizované vody. Suspenze byla míchána po dobu 5 minut a následně u ní bylo změřeno pH, hodnota pH suspenze připravené ze vzorku VP bylo 9,61 a ze vzorku KKO bylo 9,56. K suspenzi bylo přidáno

3,5 ml 1 M kyseliny chlorovodíkové, celá suspenze se zahřála na teplotu 50 °C po dobu 10 min. U takto upravené suspenze, bylo opět změřeno pH, hodnota pH suspenze vzorku VP byla 8,2 a vzorku KKO byla 6,7. Na základě těchto naměřených hodnot pH byl podle postupu metodiky TCLP použit extrakční roztok II.

Tessierova sekvenční extrakce

Postupem podle Tessiera byly extrahovány sledované kovy podle následujícího schématu:

- I. **Vyměnitelné ionty:** vzorek byl extrahován do roztoku 1 M chloridu hořečnatého za plynulého míchání po dobu 1 hodiny, pH 7,0;
- II. **Prvky vázané na uhličitany:** zbytek po I. kroku byl extrahován za plynulého míchání v roztoku 1 M octanu sodného při laboratorní teplotě po dobu 5 hodin, pH roztoku bylo upraveno kyselinou octovou na hodnotu pH 5;
- III. **Prvky vázané na oxidy manganu a železa:** zbytek po II. kroku byl extrahován ve 0,004 M hydroxylaminu-hydrochloridu po dobu 6 hodin za občasného míchání při teplotě 96 °C;
- IV. **Prvky vázané na organickou hmotu:** tuhý zbytek po III. kroku byl extrahován do roztoku 0,02 M kyseliny dusičné s 30% peroxidem vodíku, pH roztoku bylo upraveno kyselinou dusičnou na hodnotu pH 2, po dobu 2 hodin za občasného míchání při teplotě 85 °C. Poté byl k vzorku přidán opět 30% peroxid vodíku a byl extrahován za stejných podmínek další 3 hodiny. Po ochlazení byl přidán 3,2 M octan amonný a vzorek byl ještě 30 minut míchán;
- V. **Prvky vázané v matrici:** zbytek po IV. kroku byl podroben totálnímu rozkladu kyselinou fluorovodíkovou, směsí kyselin chlorovodíkové a dusičné v poměru 3:1 a kyselinou chloristou. Získaný roztok byl převeden do odměrné baňky a doplněn demineralizovanou vodou na daný objem.

V průběhu sekvenční extrakce byla po každém kroku oddělena tuhá fáze filtrací pomocí membránového filtru o velikosti pórů 0,45 µm. Následně byl zbytek vysušen a použit v dalším kroku extrakce. Filtrát byl jímán a následně v něm byla stanovena koncentrace sledovaných prvků (Cd, Pb, Zn).

Sekvenční extrakce dle Polyák

Sledované kovy byly extrahovány podle zkráceného postupu dle Polyák:

- I. **Vyměnitelné a snadno extrahovatelné formy kovů:** vzorek byl extrahován do 1 M octanu amonného po dobu 12 hodin za neustálého míchání při laboratorní teplotě, pH 6;
- II. **Kovy vázané na organické látky:** zbytek po I. kroku byl extrahován 0,025 M NH₄-EDTA po dobu 45 minut za neustálého míchání při laboratorní teplotě, pH 4,60;
- III. **Kovy vázané na matici:** zbytek po II. kroku byl podroben totálnímu rozkladu kyselinou fluorovodíkovou, směsí kyselin chlorovodíkové a dusičné v poměru 3:1 a kyselinou chloristou. Získaný roztok byl poté převeden do odměrné baňky a doplněn demineralizovanou vodou na daný objem.

V průběhu zkrácené sekvenční extrakce byl vzorek s extrakčním činidlem po každém kroku 20 minut odstředován při 5000 otáček/min. Po odstředění byl vzorek dekantován a zbytek ve zkumavce vždy dvakrát promyt 10 ml demineralizované vody. Pokaždé byl vzorek odstředěn a opět dekantován. Zbytek vzorku ve zkumavce byl filtrován přes analytický filtr. Získaný spojený výluh byl stabilizován kyselinou dusičnou a doplněn na definovaný objem demineralizovanou vodou.

4.4 Briketace

Směsi pro přípravu briket byly připraveny ze směsi odpadního materiálu (vysokopecní (VP) nebo konvertorový (KKO) kal) s pojivy (škrob s obchodním názvem Unipret (S1), škrob pro přípravu mastných jídel NATURA (S2), kukuřičný škrob jemný NATURA (S3), portlandský cement (S4), bentonit (S5) a slévárenská struska (S6)). Základ tvořil odpadní materiál o velikosti zrn menších než 1 mm s přidáním 10, 15 a 30 hm. % pojiva Tabulka 1. Homogenizace směsi byla provedena mícháním. Následně bylo přidáno potřebné množství vody (max. 60 ml) a vzniklá směs byla opět důkladně promíchána. Poté byla tato směs podrobena briketovacímu procesu, při kterém byly brikety připravovány lisováním pod zatížením dvou tun. Takto připravené brikety měly tvar válce o průměru 53 mm a průměrné výšce 55 mm. Vytvořené směsné brikety se následně

nechaly vytvrdnout, brikety připravené s organickým pojivem po dobu 24 hodin, brikety s anorganickým pojivem po dobu 7 nebo 28 dní.

Tabulka 1. Seznam směsných briket.

Briketa	Vzorek	Podíl pojiva	Typ pojiva	Doba tuhnutí	Briketa	Vzorek	Podíl pojiva	Typ pojiva	Doba tuhnutí
B1	KKO	15 %	S1	24 hod	B12	VP	15 %	S4	7 dní
B2	KKO		S2		B13	VP		S5	
B3	KKO		S3		B14	VP		S6	
B4	VP		S1		B15	KKO		S4	28 dní
B5	VP		S2		B16	KKO		S5	
B6	VP		S3		B17	KKO		S6	
B7	KKO	30 %	S1	B18	VP	S4			
B8	VP		S1	B19	VP	S5			
B9	KKO	15 %	S4	7 dní	B20	VP	S6	28 dní	
B10	KKO		S5		B21	VP	10 %		S4
B11	KKO		S6						

Pevnostní zkoušky

U vytvořených briket byly sledovány jejich mechanické vlastnosti. Index pádové zkoušky byl stanoven dle ČSN ISO 616: Koks - Stanovení indexů pádové zkoušky [96]. Index pádové zkoušky byl stanoven celkem 2x po 1, 2, 3, 5, 10 a 20 pádech. Čím je hodnota indexu pádové zkoušky větší, tím je větší odolnost zkoušené brikety proti rozpadu. K provedení pádové zkoušky byly použity vždy dvě brikety pro uvedený počet pádů.

Stanovení pevnosti v tlaku bylo provedeno v souladu s normou ČSN ISO 4700: Železnorudné pelety. Stanovení pevnosti v tlaku. [97] bez vyhodnocení a vyjádření výsledků měření uvedené v této normě. Předmětem zkoušky je stanovení maximální tlakové zkoušky F_{max} , která předchází zborcení brikety. Briketa je vložena mezi dvě rovnoběžné desky a zatěžována při konstantní rychlosti. Zkouška je ukončena v okamžiku prudkého poklesu zátěžné síly, která indikuje vznik magistrální trhliny. Hodnoty pevnosti zkoušených briket větší než 2000 N odpovídají požadavkům pro vsázkové suroviny vysoké pece.

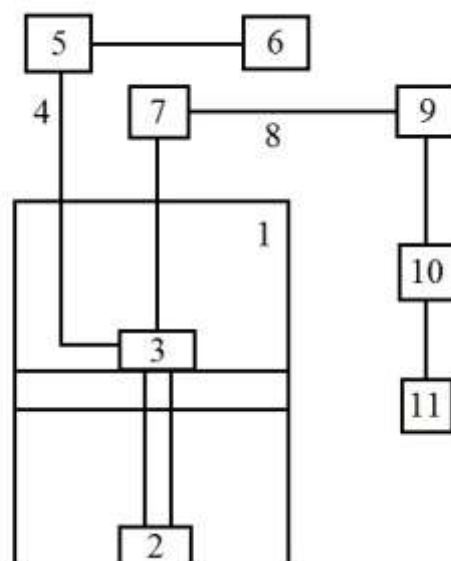
4.5 Termická úprava připravených briket

Použitá laboratorní jednotka pro termickou úpravu směsných briket je tvořena pecí NABERTHERM s váhou (Obrázek 5).



Obrázek 5. Pec NABERTHERM s váhou a retortou.

Laboratorní pec je vytápěna ze dvou stran pomocí keramických topných desek (T_{\max} 1100-1200 °C) s rychlostí ohřevu 10 °C/min. V zadní stěně pece je umístěn otvor pro přístup plynu a otvor pro odvod odpadního plynu, který vede přes chladič, na který navazuje jímka kondenzátu. Odpadní plyn vedoucí z chladiče postupuje dále do plynových hodin a následně do měřicí jednotky (sběr dat), Obrázek 6.



Obrázek 6. Schéma laboratorní jednotky: 1-Pec NABERTHERM, 2-váha, 3-retorta se vzorkem, 4-přívod N₂, 5-regulační ventil, 6-plynová bomba, 7-chladič, 8-odvod spalin, 9-plynové hodiny, 10-měřicí jednotka, 11-PC.

Vzorky jsou vkládány do retorty a ta následně do pece. Průběh termické analýzy je stanoven rychlostí ohřevu (10 °C /min) a dobou výdrže (10, 20, 30, 40, 70 a 100 min) na požadované teplotě (900, 1000 a 1100 °C). Před zpuštěním ohřevu je celá laboratorní aparatura propláchnuta dusíkem. V průběhu termické úpravy vzorků je zaznamenáván pokles hmotnosti vzorku a množství vzniklého odpadního plynu.

Vznikající odpadní plyn byl odebírán do Tedlarových vaků o objemu 1l (Tedlar bag, 1l, CHROMSERVIS) a následně byl analyzován pomocí plynového chromatografu AGILENT TECHNOLOGIES 6890N vybaveným teplotně vodivostním (TCD) a plamenově ionizačním detektorem (FID), injektáž využívá dávkovací smyčku „split/splitless“ pro analýzu plynů. Separace byla prováděna ve dvoukolonovém systému: 1) HP-PLOT Q 30m x 0,53 mm x 40 μm a 2) HP PLOT Molsieve 5A 30 m x 0,53 mm x 25 μm. Vzorky byly injektovány při 150 °C, teplota detektorů byla 250 °C (FID) a 200 °C (TCD) a průtok nosného plynu (helium) byl 6 ml/min. Pec se udržuje při teplotě 65 °C po dobu 2,6 min a poté je zahřívána na teplotu 150 °C rychlostí ohřevu 10 °C/min. Směs kalibračního plynu (SIAD) byla tvořena methanem, ethanem, ethenem, ethynem, propanem, propenem, butanem, butenem, isobutanem, isobutenem, buta-1,3-dienem pro analýzu uhlovodíků, z vodíku, oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a sirovodíku pro analýzu stálých plynů.

Uvedeným postupem byly charakterizovány původní vzorky vysokopecního a konvertorového kalu a pro termickou úpravu vybrané brikety na základě mechanických vlastností tj. brikety připravené z vysokopecního kalu a škrobu Unipret (B4) a vysokopecního kalu a portlandského cementu (B21).

Odběry polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs) byly provedeny pomocí instalace sorpčních trubiček s náplní XAD-2 (styren-divinylbenzenový kopolymer) v odběrové trase plynu termické laboratorní jednotky při úpravě briket. Sorbent byl následně extrahován v ultrazvukové lázni pomocí acetonitrilu. PAHs byly stanoveny podle U. S. EPA metodou HPLC (WATERS-ACQUITY I-CLASS SYSTEM) s připojeným fluorescenčním detektorem (FD) a s detektorem diodového pole (PDA). Vzorky byly analyzovány v gradientovém modu (gradientová eluce). Separace byla provedena na koloně Waters PAH o rozměrech 2,1 cm x 150 mm. Polycyklické aromatické uhlovodíky byly odebrány během termické úpravy briket připravených z vysokopecního kalu a škrobu Unipret (B4) a vysokopecního kalu a portlandského cementu (B21).

4.6 Mnohorozměrná analýza

Byly stanoveny Pearsonovy korelační koeficienty všech dvojic proměnných (množství jednotlivých vznikajících plynů a konečná teplota termické úpravy) a z výsledné korelační matice byl odvozen korelační graf. Následně byla využita Analýza hlavních komponent (Principal component analysis – PCA) k posouzení vztahu mezi množstvím jednotlivých vznikajících odpadních plynů a použitou konečnou teplotou termické úpravy. Výsledek této analýzy byl znázorněn pomocí korelačního kruhu. Všechny statistické analýzy byly provedeny ve statistickém software R [98]. PCA byla provedena v balíčku pro mnohorozměrnou analýzu FactoMineR [99].

Analýza hlavních komponent spočívá v redukci mnohorozměrného prostoru vymezeného všemi sledovanými proměnnými na prostor o méně rozměrech (typicky dvou či tří), což umožňuje snadnější interpretaci korelací mezi jednotlivými proměnnými stejně jako odhalení případných komplexnějších gradientů či trendů v celkovém souboru dat. Rozměry (osy), které jsou výsledkem této analýzy, nazýváme hlavní komponenty a mohou být chápány jako složené proměnné.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Charakterizace použitých materiálů

Chemické a fázové složení kalů

Výsledky chemické anorganické analýzy studovaných vzorků kalů jsou uvedeny v Tabulce 2. Z hlediska využitelnosti odpadních materiálů v metalurgickém procesu je odebraný vzorek KKO vhodnější, protože obsahuje více železa než vzorek VP. Kovové železo v KKO tvoří pouze 12,4 % celkového obsahu železa. Tento podíl je však cca 10x vyšší ve srovnání s podílem železa v kovové formě ve vzorku VP. Vysokopeční kaly obsahují železo, které je převážně vázáno ve třetím oxidačním stupni, na rozdíl od konvertorových kalů, které obsahují více železa, které je převážně vázáno ve druhém oxidačním stupni. Odpadní kaly se liší v obsahu uhlíku, VP kal obsahuje téměř 7x více uhlíku (22,3 hm. %) než KKO (3,27 hm. %). Obsah síry je u obou odpadních materiálů nižší než 0,30 hm. %. Odpadní kaly se liší i obsahem uhličitánů (vyjádřených jako obsah CO_3), VP kal obsahuje téměř 2x méně uhličitánů (2,59 hm %) než KKO (7,04 hm. %). Z porovnání obsahu celkového uhlíku a uhlíku ve formě uhličitánů vyplývá, že vzorek VP obsahuje téměř 22 hm. % uhlíků v jiné formě, než ve formě uhličitánů (např. grafit). Na rozdíl od VP vzorek KKO obsahuje pouze 1,9 hm. % uhlíku v jiných formách než ve formě uhličitánů. Odpadní kaly dále také obsahují nežádoucí prvky jako je kadmium, olovo a zinek. Stanovené obsahy škodlivin překračují nejvýše přípustné koncentrace stanovené vyhláškou 294/2005 [3] u obsahu Cd a Cr v případě obou odpadních materiálů, Hg ve vzorku VP a Ni ve vzorku KKO.

Tabulka 2. Chemické složení odpadních materiálů.

Parametr	Jednotka	VP	KKO	Parametr	Jednotka	VP	KKO
Fe celkové	[hm. %]	39,7	55,8	Mg	[hm. %]	0,7	1,5
Fe ve formě FeO	[hm. %]	3,8	42,9	Na	[hm. %]	0,08	0,12
Fe kovové	[hm. %]	0,57	6,9	S	[hm. %]	0,28	0,19
Al	[hm. %]	0,66	0,13	Si	[hm. %]	3,33	0,93
C	[hm. %]	22,34	3,27	Pb	[hm. %]	0,13	0,2
Ca	[hm. %]	3,21	4,34	Zn	[hm. %]	0,23	1,1
Cd	[hm. %]	< 0,002	< 0,002	As	[μg/g]	< 0,38	< 0,40
Cr	[hm. %]	0,03	0,09	Hg	[μg/g]	0,87	0,24
Cu	[hm. %]	< 0,03	0,03	Ni	[μg/g]	40,7	400
K	[hm. %]	0,7	0,9	V	[μg/g]	24,8	41,8

Stanovené obsahy kongenerů polychlorovaných bifenylnů (PCB_s) ve vzorcích vysokopecního a konvertorového kalu nepřekračují nejvyšší přípustné koncentrace škodlivin (1 mg/kg) pro odpady, které nesmí být ukládány na skládky skupiny odpadů S-inertní odpad (Tabulka 3) [3].

Tabulka 3. Obsah kongenerů PCBs ve vzorcích kalů.

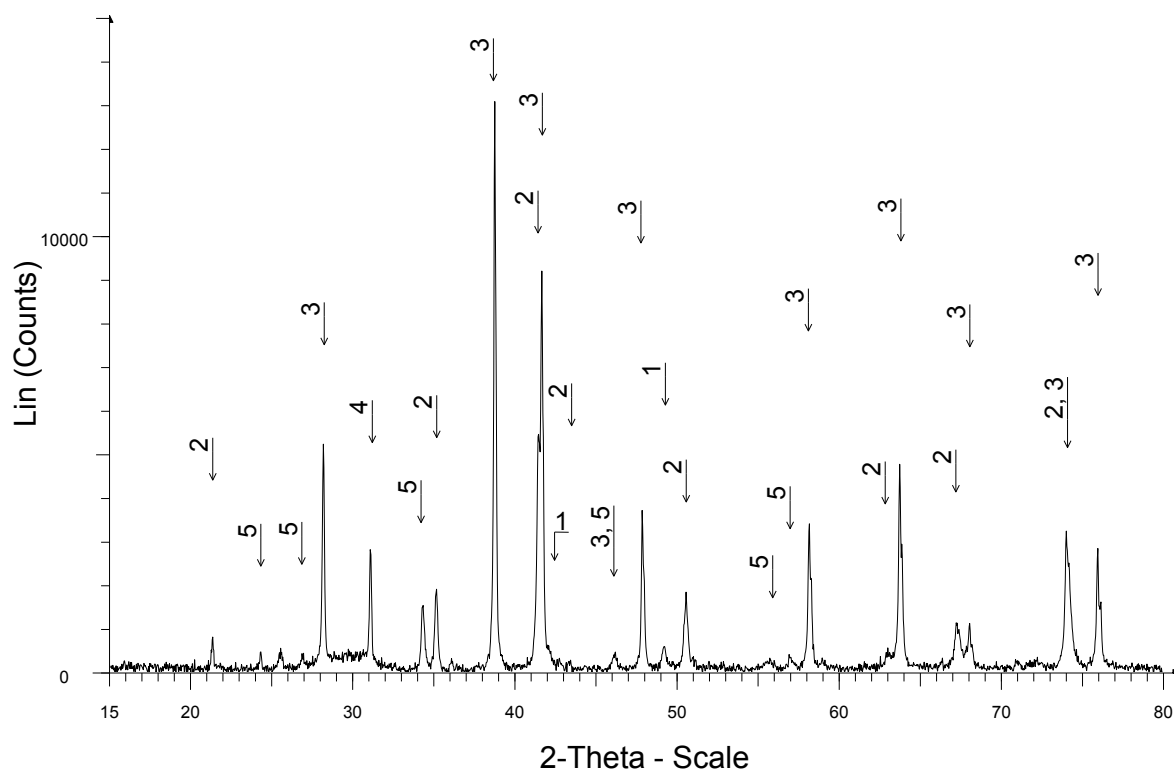
Kongener	Jednotka	VP	KKO
28	[mg/kg]	0,006	0,003
52	[mg/kg]	0,007	0,001
101	[mg/kg]	0,006	0,004
118	[mg/kg]	0,003	0,001
138	[mg/kg]	0,020	0,010
153	[mg/kg]	0,034	0,023
180	[mg/kg]	0,015	0,005
suma	[mg/kg]	0,091	0,047

Stanovené koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs) jsou uvedeny v Tabulce 4. Sledované koncentrace sumy všech 12 sledovaných kongenerů jsou mnohonásobně nižší než je stanovena limitní hodnota (80 mg/kg) dle vyhlášky 294/2005 [3].

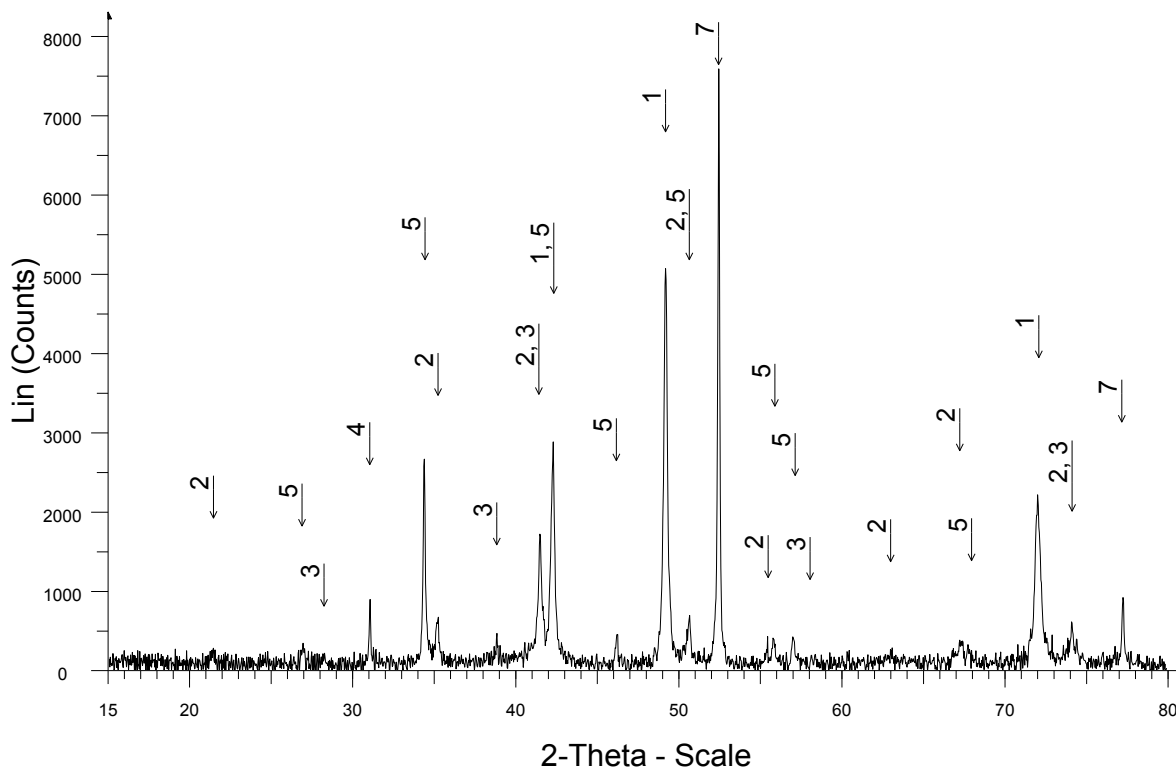
Tabulka 4. Stanovení koncentrace PAHs v sušině.

Parametr	Jednotka	VP	KKO	Parametr	Jednotka	VP	KKO
Naftalen	[mg/kg]	< 0,02	0,05	Benzo(a)antracen	[mg/kg]	0,42	< 0,02
Acenaftylen	[mg/kg]	< 0,02	< 0,02	Chrysen	[mg/kg]	0,82	0,16
Acenaften	[mg/kg]	0,4	< 0,02	Benzo(b)fluoranten	[mg/kg]	0,24	< 0,02
Fluoren	[mg/kg]	0,07	< 0,02	Benzo(k)fluoranten	[mg/kg]	0,11	0,06
Fenantren	[mg/kg]	1,03	0,44	Benzo(a)pyren	[mg/kg]	0,17	1,44
Antracen	[mg/kg]	0,43	0,36	Dibenzo(ah)antracen	[mg/kg]	0,05	0,06
Fluoranten	[mg/kg]	0,65	0,24	Benzo(ghi)perylen	[mg/kg]	0,33	0,43
Pyren	[mg/kg]	1,82	1,26	Indeno(1,2,3-cd)pyren	[mg/kg]	0,07	0,11
				Suma	[mg/kg]	6,61	4,61

Stanovené formy železa chemickou cestou byly potvrzeny prostřednictvím rentgenové práškové difrakční analýzy, jak vyplývá z difrakčních záznamů uvedených na Obrázcích 7 a 8. Základní složkou VP (Obrázek 7) je hematit, magnetit, wüstit, grafit a kalcit. Vzorek KKO (Obrázek 8) převážně obsahuje kovové železo, wüstit, magnetit, hematit, grafit a kalcit.



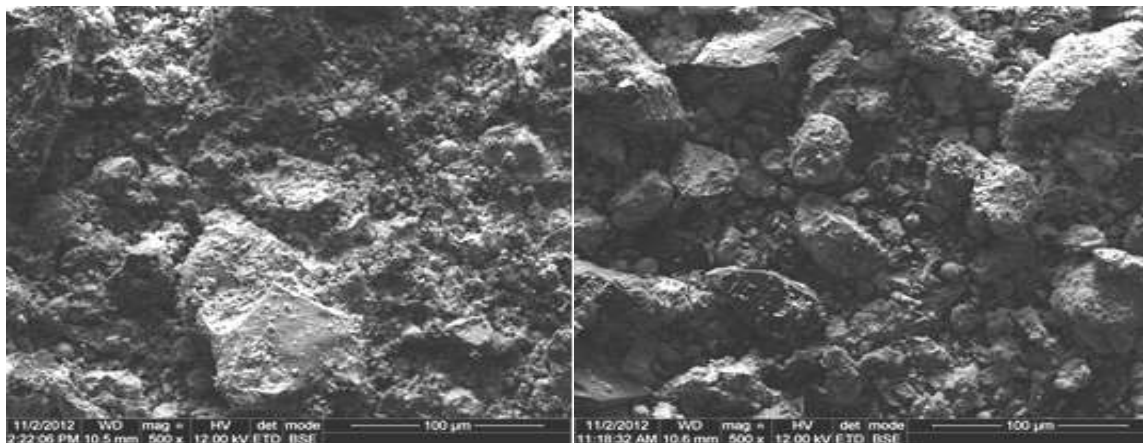
Obrázek 7. XRPD záznam vzorku VP: 1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit.



Obrázek 8. XRPD záznam vzorku KKO: 1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 7-železo.

Morfologie kalů

SEM snímky vzorků odpadních materiálů pořízené pomocí elektronového mikroskopu jsou znázorněny na Obrázku 9. Vzorky odpadních kalů byly tvořeny převážně velikostně i tvarově různými částicemi, které vykazovaly vysokou míru agregace.

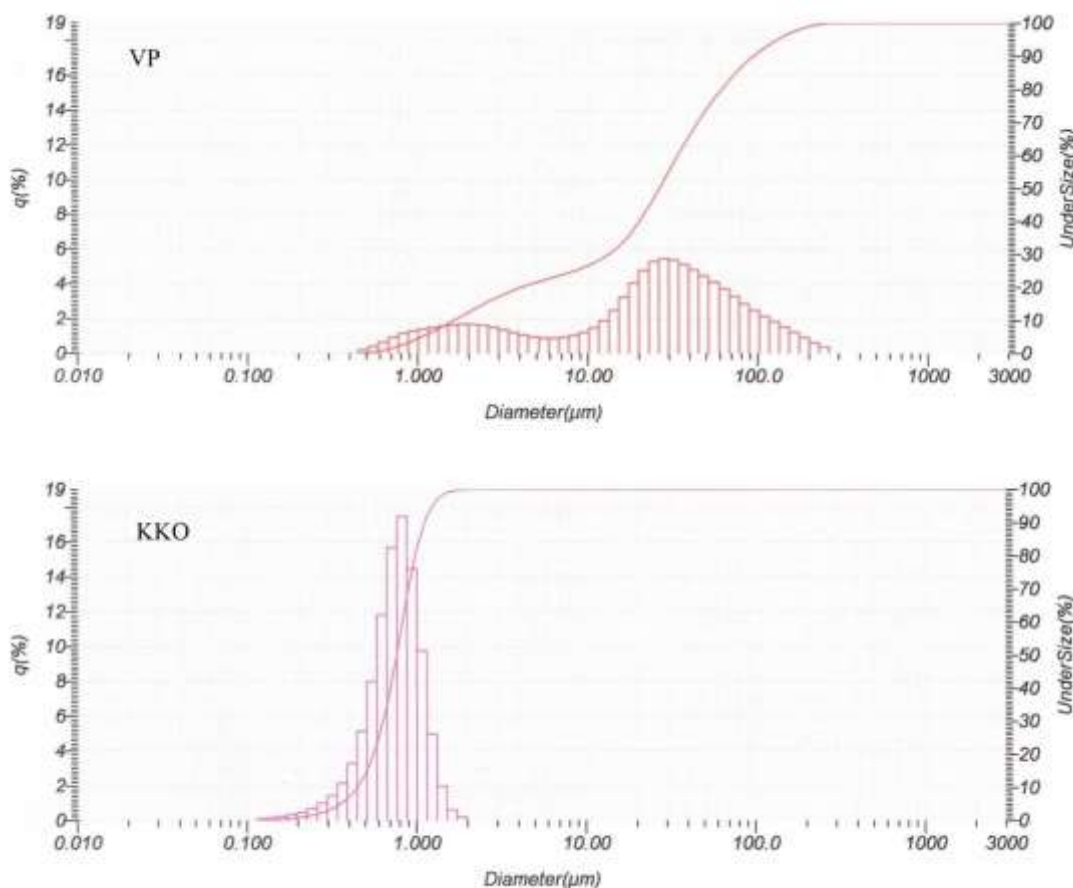


a)

b)

Obrázek 9. SEM snímky: a) vysokopecního kalu (VP) a b) konvertorového kalu (KKO).

Vzorky odpadních kalů se liší ve velikosti částic, jak ukazují distribuční křivky velikosti částic znázorněné na Obrázku 10. Distribuční křivka velikosti částic VP vykazuje 2 maxima (1,98 μm a 29,91 μm), má bimodální charakter. Zatímco distribuční křivka velikosti částic vzorku KKO vykazuje modální charakter s průměrnou velikostí částic 0,76 μm .



Obrázek 10. Distribuční křivky velikosti částic vzorků vysokopecního a konvertorového kalu.

Stanovení následné nebezpečnosti kalů

Naměřené hodnoty parametrů sledovaných dle Vyhlášky 294/2005 Sb. [3] jsou uvedeny v Tabulce 5. Na základě zvýšené koncentrace rozpuštěných látek, antimonu a olova byl vysokopecní kal zařazen do třídy vyluhovatelnosti I Ib. U konvertorového kalu došlo k překročení stanovených limitních hodnot v případě rozpuštěných látek, koncentrace antimonu a molybdenu, a tento odpad byl také zařazen do třídy vyluhovatelnosti I Ib. Na základě zařazení odpadů do třídy vyluhovatelnosti I Ib mohou být ukládány na skládky určené pro ostatní odpad.

Tabulka 5. Složení vodného výluhu.

Parametr	Jednotka	VP	KKO	Parametr	Jednotka	VP	KKO
RL	[mg/l]	416	459	Cr	[mg/l]	< 0,03	< 0,03
DOC	[mg/l]	18,1	16,4	Cu	[mg/l]	< 0,03	< 0,03
Fenolový index	[mg/l]	< 0,05	< 0,05	Hg	[mg/l]	< 0,001	< 0,001
Fluoridy	[mg/l]	5,41	7,12	Mo	[mg/l]	0,03	0,55
Chloridy	[mg/l]	22	46	Ni	[mg/l]	< 0,03	< 0,03
Sírany	[mg/l]	44	84	Pb	[mg/l]	0,11	0,05
As	[mg/l]	< 0,01	< 0,01	Sb	[mg/l]	0,012	0,039
Ba	[mg/l]	0,13	< 0,05	Se	[mg/l]	< 0,01	< 0,01
Cd	[mg/l]	< 0,002	< 0,002	Zn	[mg/l]	< 0,08	< 0,08

V TCLP extraktech připravených dle U. S. EPA byly stanoveny koncentrace Cd, Pb, a Zn (Tabulka 6). Z naměřených koncentrací sledovaných polutantů vyplývá, že koncentrace Cd nepřesahují limitní koncentrace dle U. S. EPA ani u jednoho z extrahovaných vzorků. Pouze v případě vysokopecního kalu byla překročena limitní koncentraci Pb a je nutné ho podle uvedené metodiky zařadit mezi nebezpečné odpady. Ze srovnání uvedeného výsledku se zařazením odpadu podle Vyhlášky 294/05 Sb. [3] je zřejmé, že použité postupy hodnocení vedou k odlišnému hodnocení odpadu.

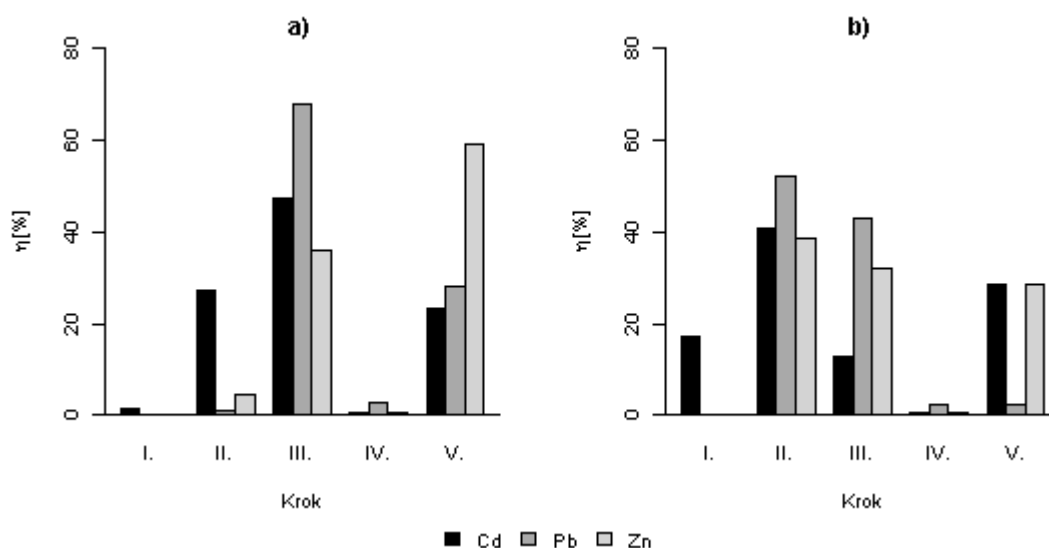
Tabulka 6. Koncentrace Cd, Pb a Zn v TCLP výluhu.

Vzorek	Cd	Pb	Zn
	[mg/l]		
VP	0,27	8,97	42,3
KKO	0,02	0,14	3,27
Limity podle US EPA	1	5	-

Způsob vazby polutantů v kalech

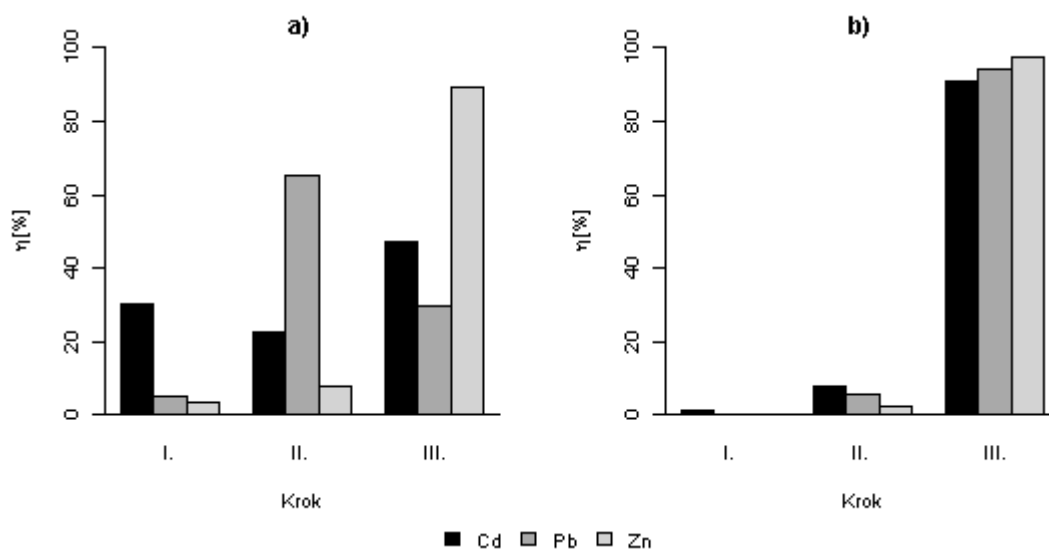
Aplikací selektivního extrakčního postupu podle Tessiera (Graf 2) a zkráceného selektivního extrakčního postupu podle Polyák (Graf 3) bylo možné izolovat jednotlivé frakce a stanovit v nich sledované neželezné kovy (Cd, Pb a Zn).

Z výsledků Tessierovy extrakce vyplývá, že vysokopecní kaly (Graf 2a) v iontovýmenné formě obsahují 1,5 % Cd a méně než 0,3 % Pb a Zn. Téměř 50 % Cd je vázáno na oxidy manganu a železa. Zbývající obsah Cd obsaženého ve vzorku VP je z 27 % vázán na uhličitany a v matrici (25 %). Stejně tak Pb je téměř ze 70 % vázáno převážně na oxidy manganu a železa a zbylých 30 % v matrici. Zatímco Zn je převážně vázán hlavně v matrici (60 %) a oxidech manganu a železa (36 %). V biodostupných formách (součet frakcí I a II - iontovýmenné a vázané na uhličitany) je ze sledovaných prvků nejvíce zastoupeno Cd (29 %), poté Zn (4,6 %) a Pb (1,5 %). Dle výsledků sekvenční extrakce podle Tessiera je u vzorku konvertorového kalu (Graf 2b) pouze Cd (17 %) ze sledovaných prvků vázáno v iontovýmenné frakci, největší množství Cd, tj. 40 % je vázáno na uhličitany a 30 % v matrici. Z výsledků vyplývá, že více jak 50 % Pb přítomného ve vzorku KKO je vázáno na uhličitany a 40 % vázáno na oxidy manganu a železa. Rovněž Zn je převážně vázán na uhličitany (39 %) a oxidy manganu a železa (32 %), zbylých 29 % je vázáno v matrici. V biodostupných formách (součet iontovýmenné a vázané na uhličitany) se sledované prvky s výjimkou Zn (39 %) nachází z více než 50 % (Cd 58 % a Pb 52 %). Z tohoto pohledu je pro životní prostředí vysokopecní kal v porovnání s konvertorovým kalem méně nebezpečný.



Graf 2. Tessierova extrakce vzorků VP a) a KKO b).

U Polyák extrakce je obsah celkového množství Cd obsaženého ve vzorku VP (Graf 3a) téměř rovnoměrně rozložen do všech tří sledovaných frakcí. Nejvíce Cd tj. 47 % je vázáno v matrici, 30 % ve vyměnitelné a snadno extrahovatelné formě kovů a 23 % na organickou hmotu. Na rozdíl od celkového obsahu Zn ve vzorku, který je téměř všechen vázán v matrici (90 %). Z Polyák extrakce vyplývá, že 65 % Pb je vázáno na organickou hmotu a 30 % v matrici. Z Polyák extrakce na rozdíl od Tessierovy extrakce vzorku konvertorového kalu vyplývá, že sledované prvky nejsou vázány ve vyměnitelné a snadno extrahovatelné formě kovů (Graf 3b). Téměř veškerý obsah Cd (91 %), Pb (94 %) i Zn (98 %) ve vzorku KKO je vázán v matrici. Pouze malé množství sledovaných kovů tj. necelých 10 %, je vázáno na organické látky, což je především u Cd více, než bylo zjištěno postupem podle Tessiera.



Graf 3. Polyák extrakce vzorků VP a) a KKO b).

Porovnání podílů sledovaných prvků v iontovýmenné a extrahovatelné formě podle Polyák s výsledky extrakce podle Tessiera je zřejmé, že u VP je tento podíl v dobré shodě se součtem podílů prvků v I a II kroku Tessierova postupu extrakce. Uvedená shoda není pozorována u vzorku KKO. Hodnocení průmyslových odpadů různými postupy může vést k odlišným závěrům a ke správné interpretaci výsledků je zapotřebí použít srovnání více postupů.

Chemické složení pojiv

Výsledky chemické analýzy použitých pojiv jsou uvedeny v Tabulce 7. Z výsledků je zřejmé, že všechna vybraná pojiva jsou z hlediska svého složení vhodná pro přípravu briket. Pojiva se však liší v obsahu celkového uhlíku. Organická pojiva (škrob Unipret (S1), škrob pro přípravu mastných jídel NATURA (S2) a kukuřičný škrob jemný NATURA (S3)) obsahují dvakrát více uhlíku než anorganická pojiva (portlandský cement (S4), bentonit (S5) a slévárenská struska (S6)). Obsah síry v pojivech S2, S3, S5 a S6 je menší než 0,1 hm. %. Škrob Unipret a portlandský cement obsahuje 1,17 hm. %, resp. 2,05 hm. % síry. Všechna vybraná pojiva obsahují pouze zanedbatelné množství olova a zinku.

Tabulka 7. Analýza pojiv.

Parametr	Jednotka	S1	S2	S3	S4	S5	S6
C	[hm. %]	51,9	20,3	20,4	1,6	0,7	< 0,1
S	[hm. %]	1,17	0,04	0,02	2,05	0,09	0,03
Al	[hm. %]	0,12	0,04	0,04	4,26	8,15	12,2
Ca	[hm. %]	0,02	0,01	0,01	25,8	1,42	1,36
Mg	[hm. %]	< 0,10	0,10	0,10	2,37	3,44	1,58
Na	[hm. %]	1,80	0,50	0,50	1,35	2,15	0,54
Si	[hm. %]	0,13	0,02	0,02	16,8	25,1	21,0
K	[hm. %]	0,03	0,05	0,01	0,72	0,50	0,65
Cd	[μg/g]	< 0,3	< 0,3	0,2	< 0,2	< 4	9,5
Cu	[μg/g]	7,8	1,8	2,3	85,1	50,2	19,8
Pb	[μg/g]	4,2	4,6	3,9	30,7	33,6	2,4
Zn	[μg/g]	6,9	0,8	1,3	167	58,0	34,8

5.2 Mechanické vlastnosti briket

Z podílových zastoupení jednotlivých frakcí pádových zkoušek směsných briket tvořených odpadním materiálem a použitými druhy škrobu (škrob Unipret, škrob pro přípravu mastných jídel NATURA a jemný kukuřičný škrob NATURA) vyplynulo, že brikety obsahující 15 hm. % těchto pojiv nemají požadovanou odolnost, s výjimkou briket tvořených KKO i VP se škrobem Unipret. Zvýšením množství škrobu Unipret

na 30 hm. % dochází ke zvýšené odolnosti brikety vůči pádu pouze u VP. Briketa neztrácí soudržnost ani po dvacátém pádu a zachovává si svůj tvar z 99,1 %. V případě brikety tvořené KKO a 30 hm. % škrobu Unipret dochází k postupnému rozpadu a po dvacátém pádu se briketa z 65 % rozpadá. Mechanické vlastnosti briket tvořených odpadním materiálem a použitými druhy škrobu byly stanoveny po 24 hod tuhnutí. Z pádových zkoušek vyplývá, že směsné brikety tvořené 15 hm. % pojiva S5 a S6 nemají požadovanou odolnost a rozpadají se během prvních třech pádů bez ohledu na dobu tuhnutí a odpadní materiál, ze kterého jsou vyrobeny. Brikety připravené z obou odpadů a pojivem S4 si zachovaly svůj tvar i po dvaceti pádech nezávisle na obsahu pojiva a době tuhnutí z více než 50 %.

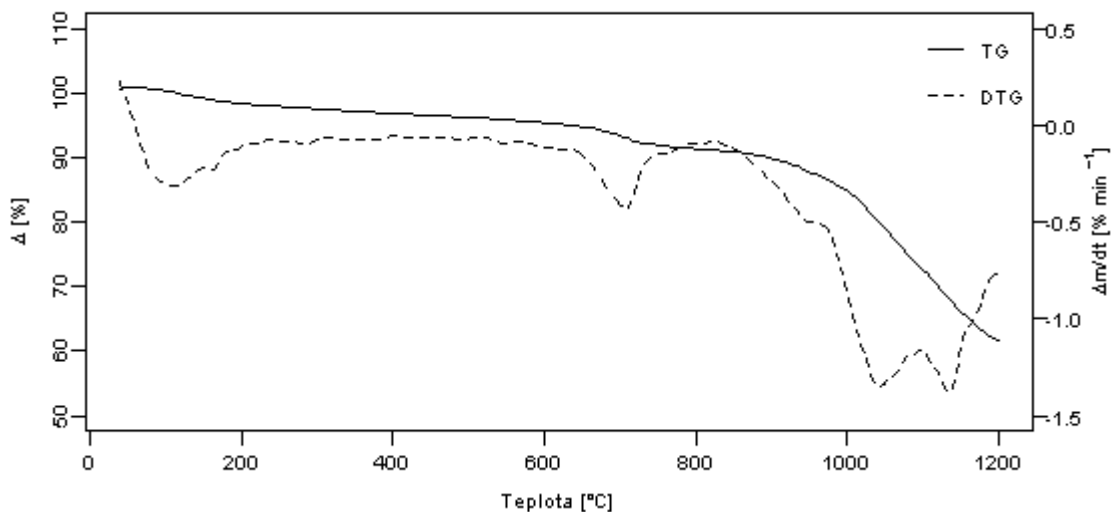
Naměřené maximální tlakové síly (F_{\max} (N)), které předcházejí zborcení brikety, nejsou normovány. Lze je však porovnat s hodnotou pevnosti pelet požadovanou u vsázkových surovin do vysoké pece ($F_{\max} \geq 2000$ N) [97]. Uvedený limit splňovaly směsné brikety připravené ze vzorku KKO se škrobem Unipret, bentonitem, slévárenskou struskou a portlandským cementem. Tento limit dále splňovaly směsné brikety připravené z VP se škrobem Unipret, slévárenskou struskou a portlandským cementem (viz. Příloha 2).

S ohledem na stanovené mechanické vlastnosti připravených briket je možné v praxi použít brikety tvořené odpadním materiálem (VP nebo KKO) a pojivem v podobě škrobu Unipret (15 i 30 hm. %) nebo portlandského cementu (10 i 15 hm. %). Ostatní použitá pojiva nejsou vhodná pro přípravu směsných briket s vysokopecním, resp. konvertorovým kalem.

5.3 Termogravimetrická analýza kalů

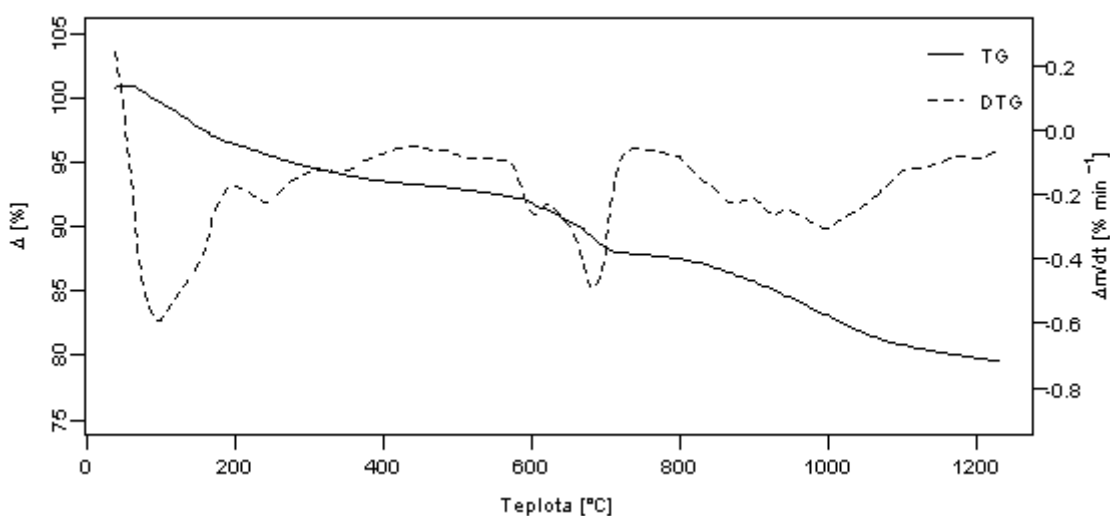
Výsledky termické analýzy vzorků (sušených při laboratorní teplotě) vysokopecního (Obrázek 11) a konvertorového (Obrázek 12) kalu jsou znázorněny pomocí TG a DTG křivek.

Získané hodnoty ukazují, že první ztráta hmotnosti (2,7 hm. %) odpovídá ztrátě zbytkové vlhkosti (40-200 °C). Ztráta hmotnosti v rozmezí teplot od 550-800 °C (3,9 hm. %) je spojena nejen s rozkladem uhličitánů obsažených ve vzorku vysokopecního kalu, ale pravděpodobně také dalších sloučenin, např. přítomných hydroxidů. Uvedené potvrzuje následující výpočet. Za předpokladu, že veškerý hořčík obsažený ve vzorku (0,7 hm. %) je vázán ve formě uhličitanu hořečnatého a ten se při své rozkladné teplotě 560 °C rozložil, byl by hmotnostní úbytek v uvedeném intervalu teplot pouze 1,8 hm. %. Navíc je nutné zohlednit výsledky XRPD analýzy, která jednoznačně potvrdila přítomnost kalcitu, jehož rozkladná teplota se pohybuje nad 900 °C. Znamená to tedy, že stanovený obsah uhličitánů zahrnuje, jak uhličitán vápenatý, tak hořečnatý. Od teploty 800 °C dochází k největšímu úbytku hmotnosti (32,9 %), který je pravděpodobně spojen již s uvedeným rozkladem kalcitu, ale také redukcí oxidů a ztrátě uhlíku.



Obrázek 11. TG a DTG křivky vzorku VP v dynamické atmosféře argonu.

První ztráta hmotnosti (4,6 hm. %) u vzorku KKO (Obrázek 12) odpovídá ztrátě vlhkosti (40-200 °C) stejně jako u vzorku VP. Ztráta hmotnosti (5,3 hm. %) v rozmezí teplot 500-750 °C je rovněž způsobena nejen rozkladem uhličitanu hořečnatého. Obdobně jako u VP za předpokladu veškerého obsahu hořčíku ve formě uhličitanu hořečnatého by v uvedeném rozmezí teplot měl být hmotnostní úbytek menší (2,7 hm. %). Následný hmotnostní úbytek 7,9 hm. % do teploty 1220 °C je pravděpodobně spojen s rozkladem kalcitu, jehož přítomnost potvrdila XRPD difrakce, ztrátou uhlíku i redukcí oxidů v důsledku přítomného uhlíku. Rozdíl v hmotnostním úbytku nad 800 °C u obou vzorků je v dobrém souladu se stanoveným obsahem celkového uhlíku a uhlíku ve formě uhličitanů.



Obrázek 12. TG a DTG křivky vzorku KKO v dynamické atmosféře argonu.

Aplikací metody přímé nelineární regrese byly z naměřených termogravimetrických dat vypočítané kinetické parametry, které jsou uvedené v Tabulce 8. Z porovnání výsledků vyplývá, že reakce probíhající při ohřevu materiálů od teploty 200 °C budou probíhat ve dvou krocích. Z hodnot aktivačních energií vyplývá, že u obou vzorků dochází k rozkladným endotermickým reakcím, které jsou ve druhém teplotním rozmezí 2 – 3 krát energeticky náročnější než rozkladné reakce v prvním teplotním rozmezí (500-800 °C). Z hodnot aktivačních energií lze rovněž usoudit, že probíhající reakce u obou vzorků budou obdobného charakteru. Výrazný rozdíl však bude v jejich rychlosti při teplotách nad 750 °C, protože frekvenční faktor je u vzorku VP řádově vyšší než u KKO.

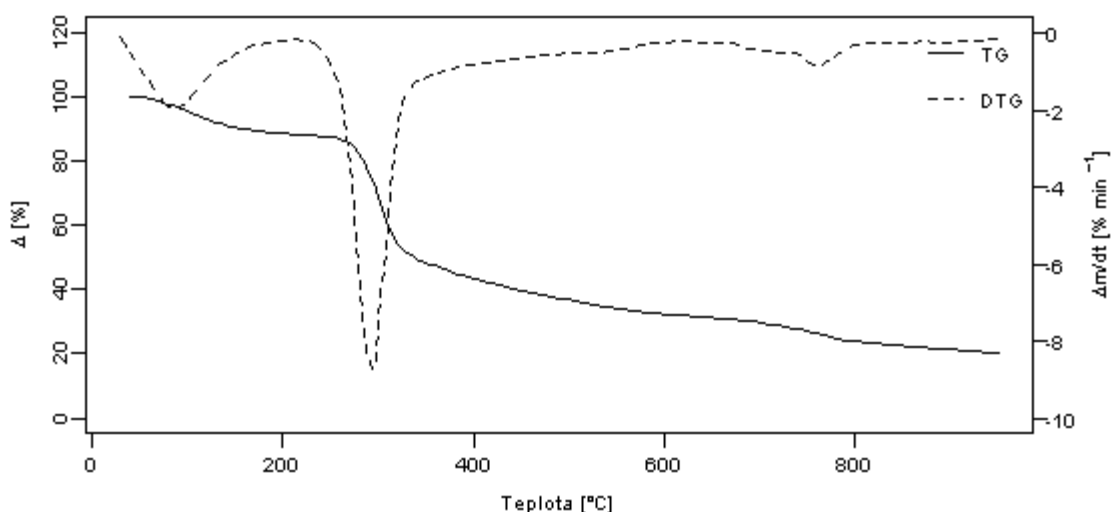
Tabulka 8. Vypočtené kinetické parametry odpadních materiálů.

Vzorek	Teplotní interval [°C]	Metoda přímé nelineární regrese		
		Aktivační energie [kJ.mol ⁻¹]	Řád reakce	Frekvenční faktor[s ⁻¹]
VP	550-800	50	0,2	1,87
	800-1220	160	1,0	2,18.10 ³
KKO	500-750	40	0,1	7,54
	750-1220	120	1,4	6,63

Termogravimetrická analýza vybraných pojiv

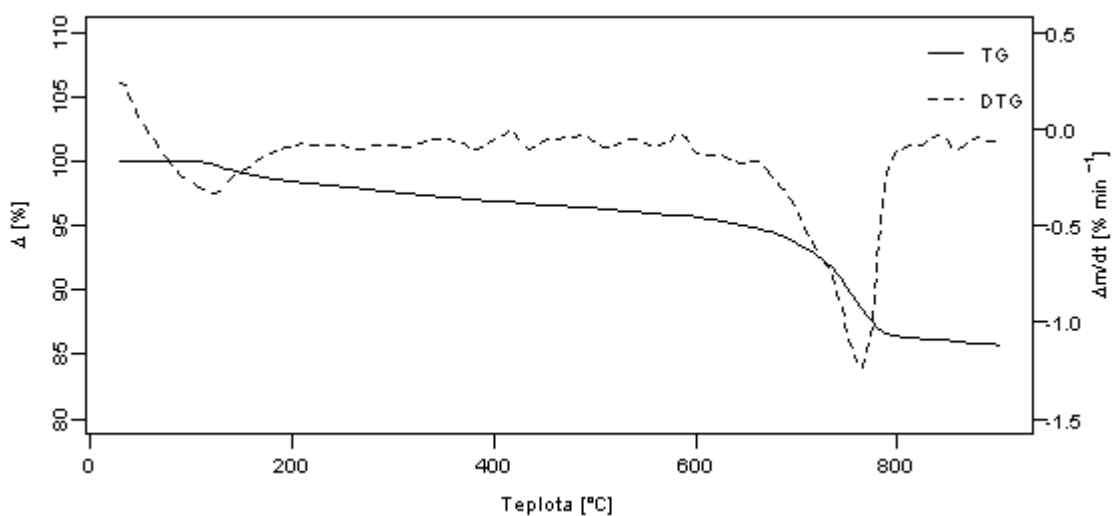
Výsledky termické analýzy vybraných pojiv – škrob Unipret (Obrázek 13) a portlandský cement (Obrázek 14) jsou znázorněny pomocí TG a DTG křivek.

Na Obrázku 13 jsou znázorněny hlavní hmotnostní úbytky škrobu Unipret, první (11,9 hm. %) odpovídá ztrátě vlhkosti (40-200 °C). Druhý (51,9 hm. %) a třetí (3,9 hm. %) úbytek hmotnosti je pravděpodobně spojen s rozkladnými reakcemi polysacharidů, které škrob tvoří.



Obrázek 13. TG a DTG křivky škrobu Unipret v dynamické atmosféře argonu.

V případě portlandského cementu dochází rovněž ke dvěma hlavním úbytkům hmotnosti (Obrázek 14). V souladu s XRPD difrakční analýzou (viz. Příloha 3) je možné usuzovat, že první hmotnostní úbytek je spojen se ztrátou vlhkosti a dehydratací sádrovce (2,4 hm. %) v rozmezí teplot 30-200 °C. Druhý hmotnostní úbytek (8,2 hm. %) v teplotním rozmezí 570-830 °C odpovídá rozkladu magnezitu event. dolomitu. Minerály trikalciium silikát (C₃S), dikalciium silikát (C₂S) a trikalciium aluminát (C₃A), rovněž i grafit (v inertu) v měřeném teplotním rozmezí nepodléhají žádným změnám, tudíž se na TG/DTG křivkách neprojeví. Nad teplotu 930°C probíhá rozklad CaCO₃ a uvolnění CO₂ (mimo záznam z TA).



Obrázek 14. TG a DTG křivky portlandského cementu v dynamické atmosféře argonu.

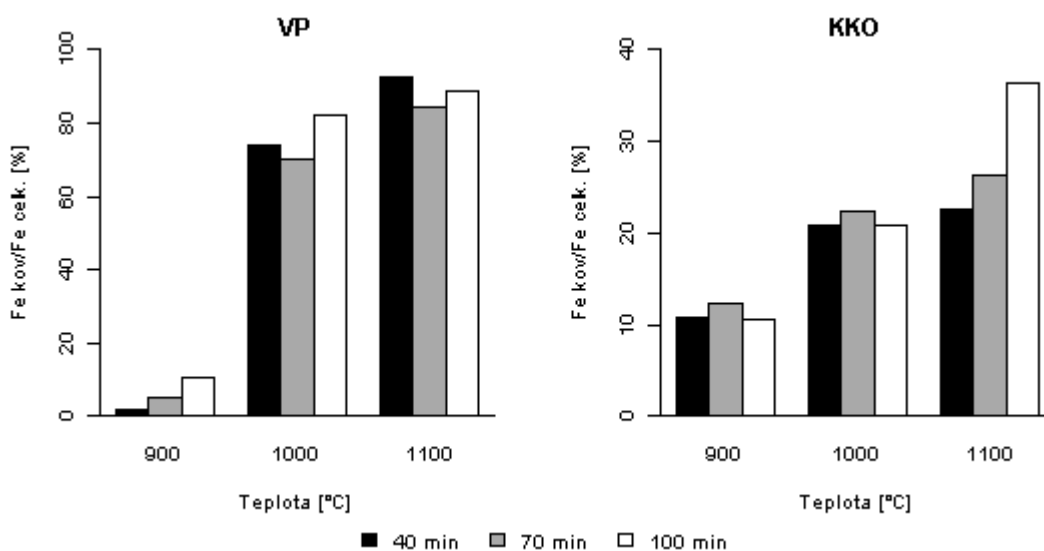
Z porovnání výsledků kinetických parametrů charakterizovaných pojiv vyplývá (Tabulka 9), že změny škrubu Unipret nad teplotou 200 °C budou probíhat ve dvou krocích. Obě změny jsou endotermické. Z hodnot aktivačních energií vyplývá, že u vzorku škrubu Unipret dochází k rozkladným endotermickým reakcím, které v prvním teplotním intervalu (200-500 °C) jsou 8,5 krát energeticky náročnější než procesy probíhající v druhém teplotním intervalu (500-900 °C). V případě portlandského cementu budou změny probíhat pouze v jednom kroku a jsou endotermického charakteru. Uvedené změny souvisí s rozkladem uhličitánů, které byly stanoveny jak chemickou, tak XRPD difrakční analýzou.

Tabulka 9. Vypočtené kinetické parametry použitých poživ.

Vzorek	Teplotní interval [°C]	Metoda přímé nelineární regrese		
		Aktivační energie [kJ.mol ⁻¹]	Řád reakce	Frekvenční faktor[s ⁻¹]
škrob Uniret	200-500	170	2,0	$7,05 \cdot 10^{11}$
	500-900	20	0,6	$7,28 \cdot 10^{-3}$
portlandský cement	500-900	130	0,3	$4,17 \cdot 10^4$

5. 4 Laboratorní zkoušky termické úpravy odpadních materiálů

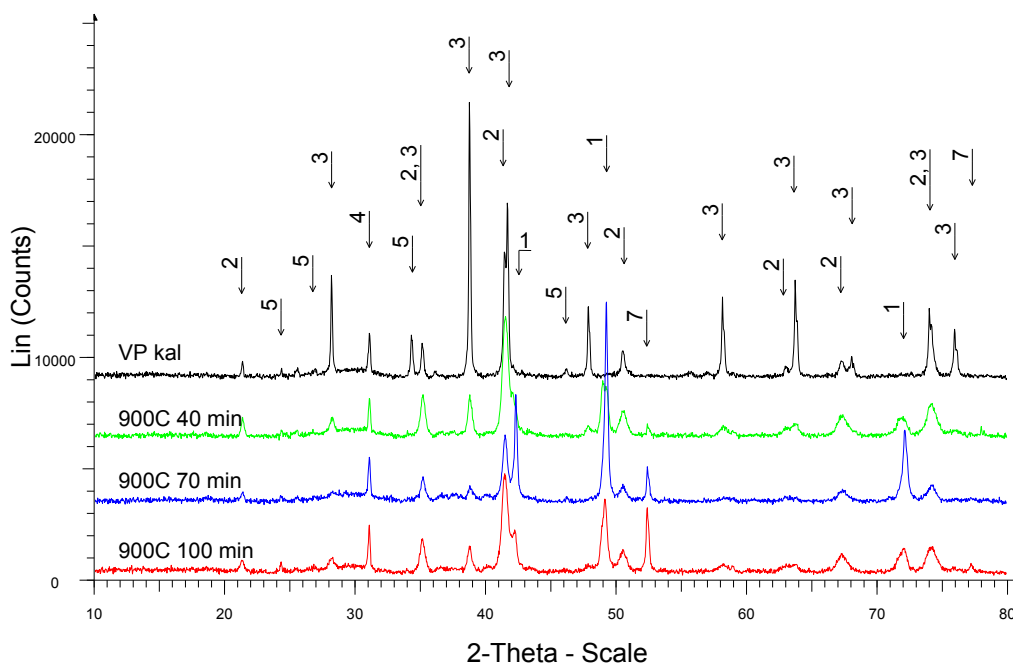
Během termické úpravy původních vzorků VP a KKO kalů dochází k postupné redukci oxidů železa obsažených v těchto odpadních materiálech a roste podíl železa v kovové formě (Graf 4). Podíl kovového železa roste s rostoucí teplotou výrazněji při termické úpravě VP. Doba výdrže na konečné teplotě vzniklý podíl kovového železa výrazně ovlivnila pouze u KKO a konečné teplotě 1100 °C.



Graf 4. Závislost podílu kovového k celkovému obsahu železa v pevné fázi po termické úpravě VP a KKO při různých teplotách a dobách výdrže (40, 70 a 100 min).

Vysokopecní kal

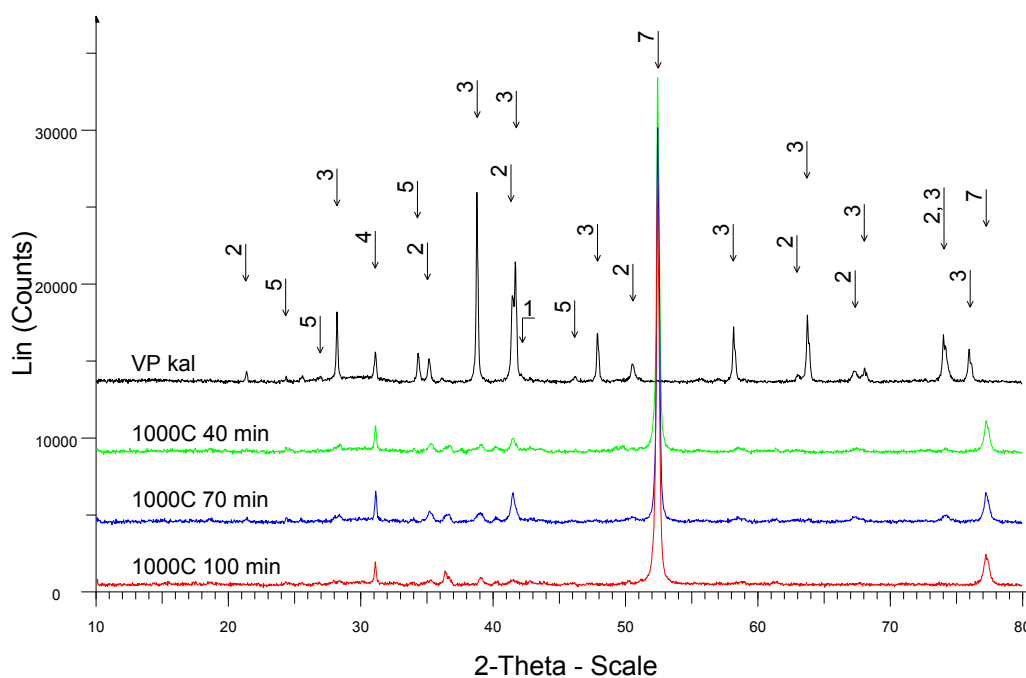
Základní složkou původního vzorku vysokopecního kalu je hematit, magnetit, wüstit, kalcit a grafit. Z porovnání intenzit píků difrakčního záznamu původního vzorku a po jeho termické úpravě při 900 °C (Obrázek 15) vyplývá, že klesá obsah hematitu i magnetitu a dochází k úplnému odstranění kalcitu v důsledku jeho termického rozkladu. Přesto redukčními reakcemi nedošlo k podstatnému zvýšení podílu kovového železa, jak je patrné z Grafu 4. Podíl kovového železa vzrostl s prodlužující se dobou výdrže na úkor obsahu hematitu, jak je patrné z difrakčních záznamů (Obrázek 15). Uvedené redukční reakce pravděpodobně probíhaly postupně i za vzniku wüstitu, jehož obsah ovlivnila také doba výdrže na uvedené teplotě. Uvedené redukce oxidů železa výrazně neovlivnily obsah grafitu.



Obrázek 15. XRPD záznam vzorku VP po termické úpravě při 900 °C
(1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 7-železo).

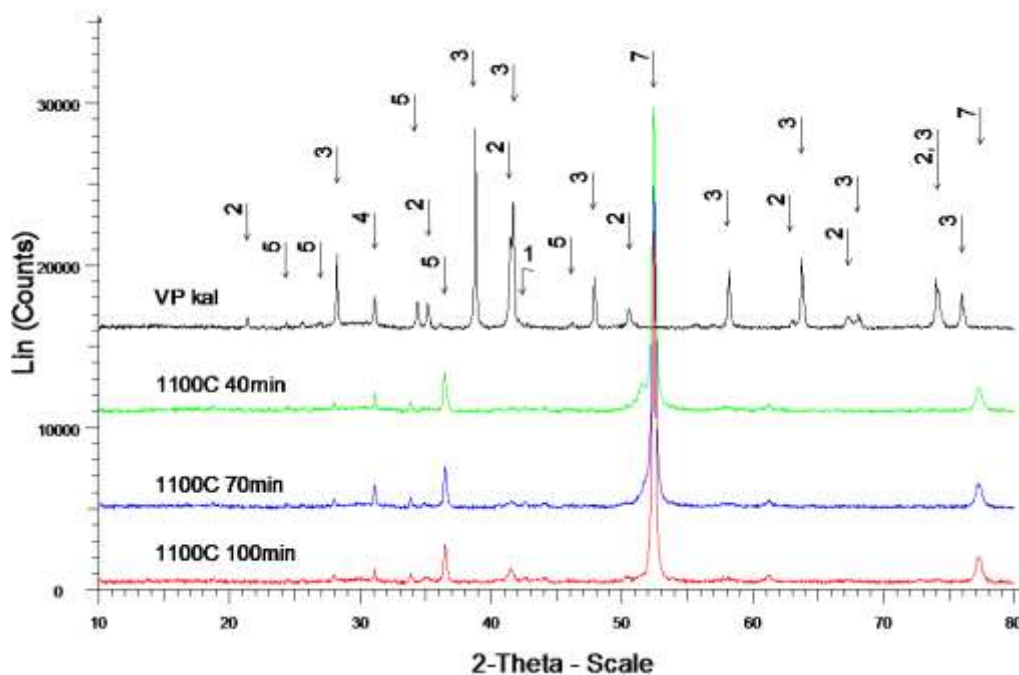
Zvýšením teploty na 1000 °C při všech dobách výdrže došlo k výraznému navýšení podílu kovového železa, jak je patrné z Grafu 4, přičemž s ohledem na nejistotu stanovení kovového železa lze jeho podíl při dobách výdrže 40 a 70 min považovat za obdobný. Z porovnání difrakčních záznamů uvedených na Obrázku 16 je patrné, že kovové železo vzniklo na úkor obsahu hematitu i magnetitu. Ve srovnání s předcházející termickou

úpravou při 900 °C nebyl difrakční analýzou dokázán obsah wüstitu, lze však pozorovat snížení intenzity píku odpovídající grafitu, a tedy se mohl částečně podílet na redukčních reakcích. Rovněž lze pozorovat vymizení difrakčního píku uhličitanu vápenatého.



Obrázek 16. XRPD záznam vzorku VP po termické úpravě při 1000 °C (1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 7-železo).

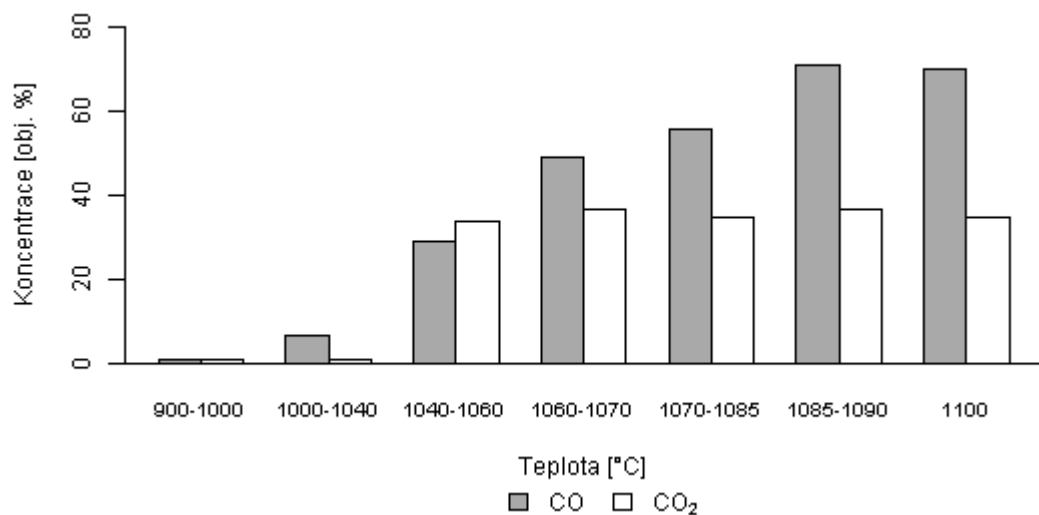
V důsledku zvýšení teploty úpravy na 1100 °C se prohloubily redukční reakce oxidů železa ve srovnání s teplotami 900 a 1000 °C, jak vyplývá z Grafu 4, ale doba výdrže na teplotě 1100 °C neměla na podíl kovového železa výrazný vliv. XRPD difrakční analýza potvrdila přítomnost kovového železa, a rovněž potvrdila úbytek magnetitu, hematitu i grafitu (Obrázek 17). Přítomnost wüstitu nebyla prostřednictvím XRPD difrakcí potvrzena. Ve srovnání s nižšími teplotami lze pozorovat nárůst intenzity difrakčního píku uhličitanu vápenatého.



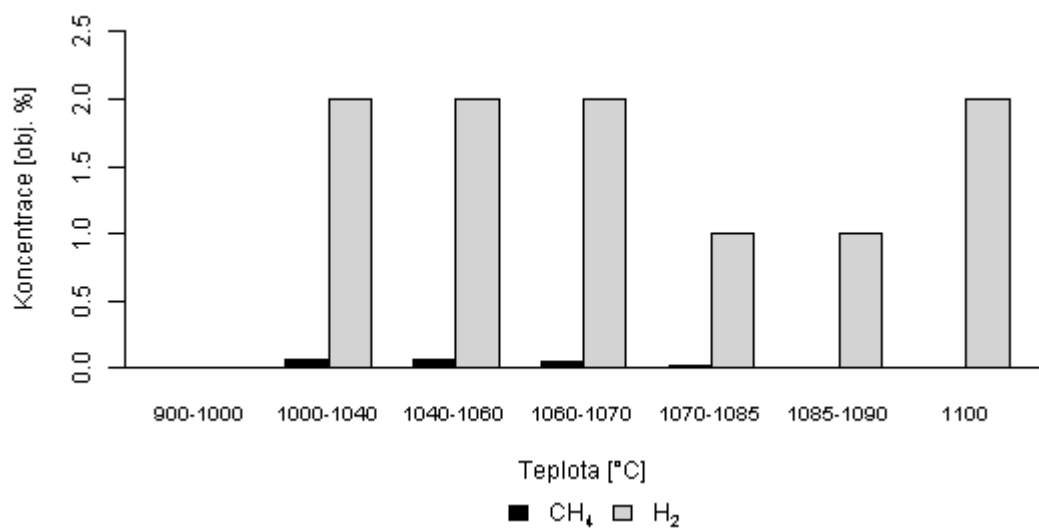
Obrázek 17. XRPD záznam vzorku VP po termické úpravě při 1100 °C
(1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 7-železo).

Během termických úprav původního vzorku VP (vlhkost 9,6 %) bylo sledováno množství a složení vznikajícího odpadního plynu. Vznik plynu byl pozorován od teploty 900 °C a do ukončení ohřevu tj. 1100 °C, vznikalo v průměru 14,7 dm³ odpadního plynu ze 100 g vzorku VP. Ohřevem na teplotu vyšší než 1100 °C již odpadní plyn nevznikal. Měnící se koncentrace oxidu uhličitého a uhelnatého znázorňuje Graf 5 a v souladu s Boudouardovou reakcí koncentrace CO₂ v odpadním plynu s rostoucí teplotou klesala. Naopak bylo zjištěno, že nad teplotu 1000 °C do teploty 1085 °C vzniká nepatrné množství methanu (Graf 6). Od stejné teploty odpadní plyn rovněž obsahoval vodík v koncentraci 2 obj. %, jehož koncentrace v rozmezí teplot 1070-1090 °C poklesla. Tento pokles mohl být způsoben jeho účastí na redukčních reakcích hematitu. Vzniklý methan mohl reagovat s ostatními složkami plynu podle endotermických reakcí, a proto při vyšších teplotách již nebyl detegován:



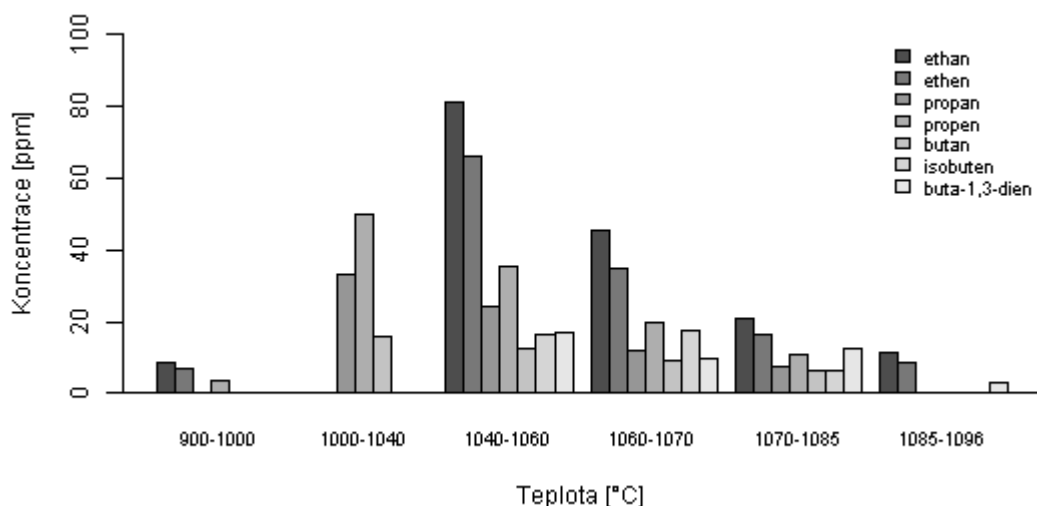


Graf 5. Obsah CO a CO₂ v odpadním plynu po termické úpravě původního vzorku VP.



Graf 6. Obsah CH₄ a H₂ v odpadním plynu po termické úpravě původního vzorku VP.

Koncentrace dalších sledovaných uhlovodíků (Graf 7) narůstá v intervalu 900 °C až 1060 °C a poté pozvolna klesá. Největší množství vyšších uhlovodíků vzniká v rozmezí teplot 1044-1060 °C. Při maximální sledované teplotě (1100 °C) již nevznikají.



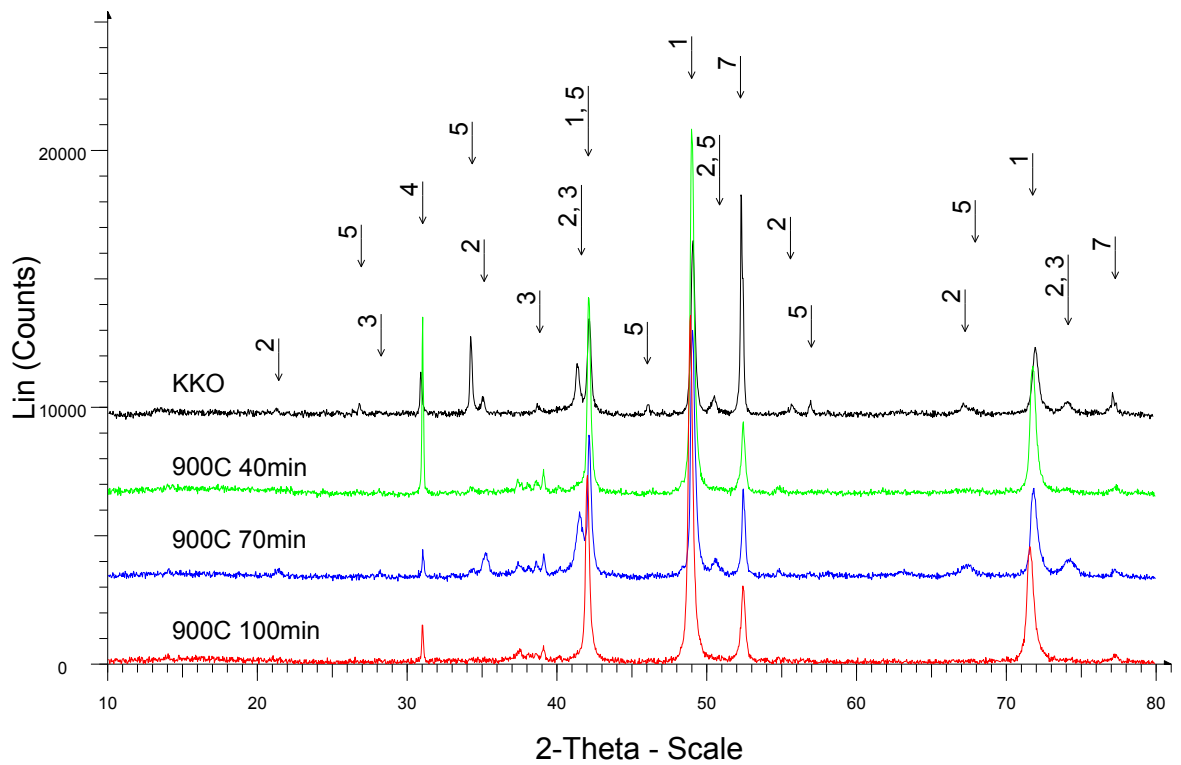
Graf 7. Obsah uhlovodíků v odpadním plynu po termické úpravě původního vzorku VP.

Ze srovnání změn ve složení vzorku po termické úpravě a složení odpadního plynu je zřejmé, že v průběhu termické úpravy muselo dojít k rozkladu uhličitánů a tedy vzniku CO_2 , který mohl reagovat s uhlíkem obsaženým v odpadu za vzniku CO . Vznik vyšších uhlovodíků je pravděpodobně způsoben rozkladnými reakcemi PAH obsaženými ve vzorku VP.

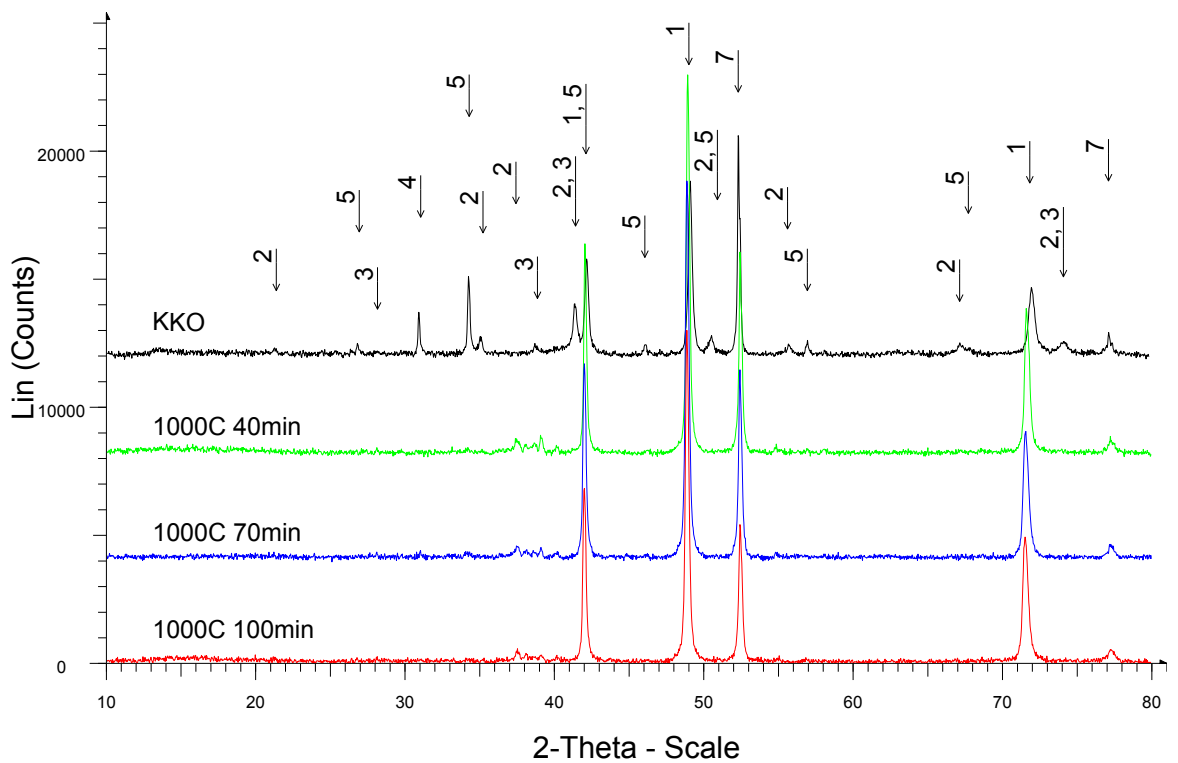
Konvertorový kal

XRPD difrakční záznamy vzorku původního konvertorového kalu a konvertorového kalu po termické úpravě při $900\text{ }^\circ\text{C}$ je znázorněn na Obrázku 18. Základní složkou původního vzorku konvertorového kalu je kovové železo, wüstit, hematit, magnetit, kalcit a grafit. Po termické úpravě vzorku KKO při $900\text{ }^\circ\text{C}$ je z Grafu 4 zřejmé, že podíl kovového železa se s ohledem na nejistotu stanovení nemění. Obdobně jako u vzorku VP dochází k redukci oxidů železa, ale tato redukce neproběhla až ke vzniku kovového železa, protože v jednotlivých vzorcích lze pozorovat daleko výraznější difrakční pík wüstitu (Obrázek 19 a 20). Současně dochází k vymizení difrakční linie kalcitu, a ke snížení intenzity difrakčního píku grafitu.

Zvýšení teploty termické úpravy na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ respektive $1100\text{ }^\circ\text{C}$ nezvýšilo podíl kovového železa (Graf 4), s výjimkou doby výdrže 100 min při teplotě $1100\text{ }^\circ\text{C}$, kdy podíl kovového železa dosahoval téměř 40 %. Zvýšení teploty podpořilo pravděpodobně účast grafitu na redukčních reakcích, protože na difrakčních záznamech vzorků KKO po termické úpravě (Obrázek 19 a 20) nelze difrakční pík grafitu již pozorovat.

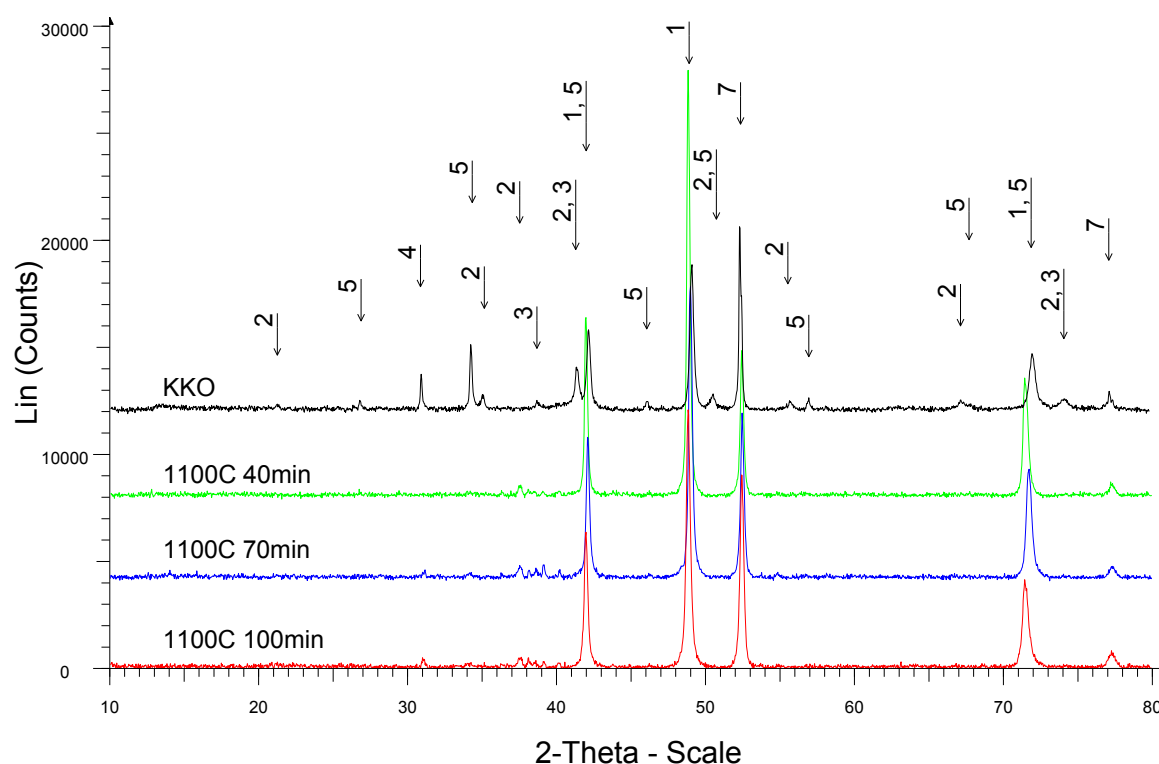


Obrázek 18. XRPD záznam vzorku KKO po termické úpravě při 900 °C
(1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 7-železo).



Obrázek 19. XRPD záznam vzorku KKO po termické úpravě při 1000 °C

(1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 7-železo).



Obrázek 20. XRPD záznam vzorku KKO po termické úpravě při 1100 °C
(1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 7-železo).

Během termické úpravy původního vzorku KKO (vlhkost 11,1 %) v rozmezí teplot 900-1100 °C vzniklo v průměru méně odpadního plynu (4 dm³ odpadního plynu ze 100 g vzorku KKO) než ze vzorku VP. Ohřevem vzorku KKO na teplotu vyšší než 1100 °C již odpadní plyn nevznikal. S ohledem na celkové množství vniklého odpadního plynu nebylo možné sledovat jeho složení v jednotlivých teplotních intervalech, tak jak tomu bylo u vzorku VP.

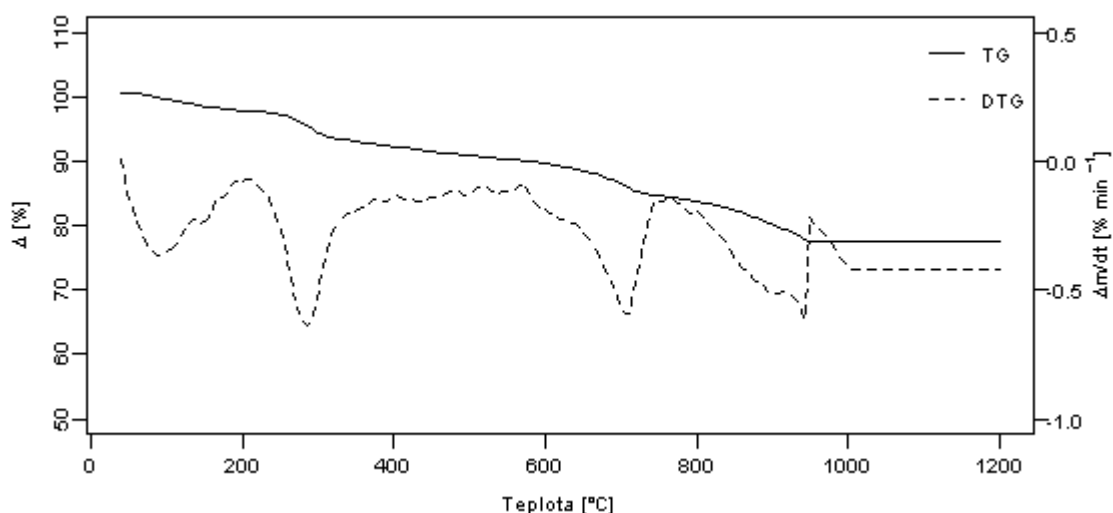
5.5 Výsledky laboratorních zkoušek po termické úpravě briket

Na základě získaných výsledků z charakterizace jednotlivých odpadních materiálů a použitých pojiv byly pro termickou úpravu vybrány směsné brikety tvořené vysokopecním kalem a 15 hm. % škrobu Unipret (B4) a vysokopecním kalem a 10 hm. % portlandského cementu (B21). Uvedené brikety splňovaly požadavky na mechanické vlastnosti při jejich případném praktickém využití.

5. 5. 1 Brikety s použitím pojiva – škrob Unipret

Termogravimetrická analýza

Metoda termogravimetrické analýzy (TGA) byla použita pro charakterizaci briket B4 v dynamickém prostředí argonu v teplotním rozmezí 40-1200 °C (Obrázek 21). První hmotnostní úbytek odpovídá ztrátě vlhkosti (40-200 °C). Následuje úbytek hmotnosti spojený s obsahem polysacharidů ve škrobu v rozmezí teplot 200-500 °C. Úbytek v rozmezí teplot 570-830 °C je spojen s rozkladem uhličitánů obsažených ve vysokopecním kalu. V posledním poklesu hmotnosti dochází k vzájemným chemickým reakcím mezi vysokopecním kalem a škrobem, což způsobuje největší změnu v poklesu hmotnosti od teploty 940 °C. Ze srovnání uvedeného termogravimetrického záznamu čistého pojiva škrobu Unipret (Obrázek 13) a vzorku VP (Obrázek 11) je evidentní, že změny nad 400 °C jsou způsobeny přítomností VP a vzájemnými reakcemi mezi pojivem a VP (Obrázek 21). Tyto změny jsou pravděpodobně způsobeny redukcí oxidů obsažených v odpadním materiálu.



Obrázek 21. TG a DTG křivky brikety B4 v dynamické atmosféře argonu.

Z porovnání vypočtených hodnot aktivačních energií čistého pojiva (Tabulka 9) a VP (Tabulka 8) s aktivační energií připravené brikety (Tabulka 10) vyplývá, že přítomnost VP snížila aktivační energii rozkladných reakcí polysacharidů obsažených

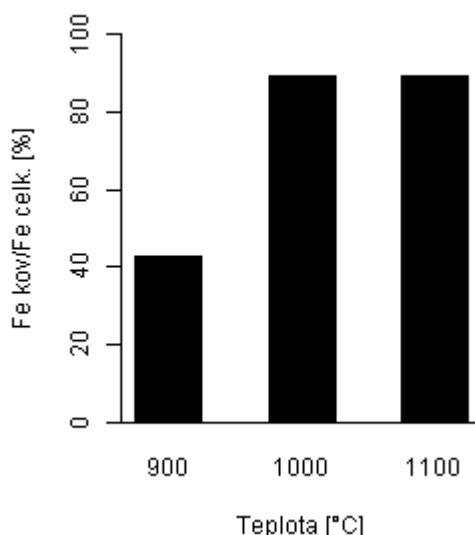
v pojivu v rozmezí teplot 200-500 °C, přičemž řád reakce zůstal nezměněn (2,0). Naopak hodnota frekvenčního faktoru se řádově snížila. Další teplotní interval (400-800 °C) lze porovnat s teplotním intervalem VP 550-800 °C (Tabulka 8). Z porovnání vyplývá, že hodnota aktivační energie se zvýšila zhruba na více než dvojnásobek, změnil se řád reakce (z 0,2 na 0,7), ale došlo k řádovému poklesu frekvenčního faktoru. Nad teplotu 800 °C byla u pojiva prokázána nepatrná změna, a tedy změny pozorované na temogravimetrickém záznamu brikety (Obrázek 21) odpovídají změnám odpadního materiálu VP.

Tabulka 10. Vypočet kinetických parametrů brikety B4.

Teplotní interval [°C]	Metoda přímé nelineární regrese		
	Aktivační energie [kJ.mol ⁻¹]	Řád reakce	Frekvenční faktor[s ⁻¹]
200-400	40	2,0	1,36
400-800	110	0,7	3,30·10 ³

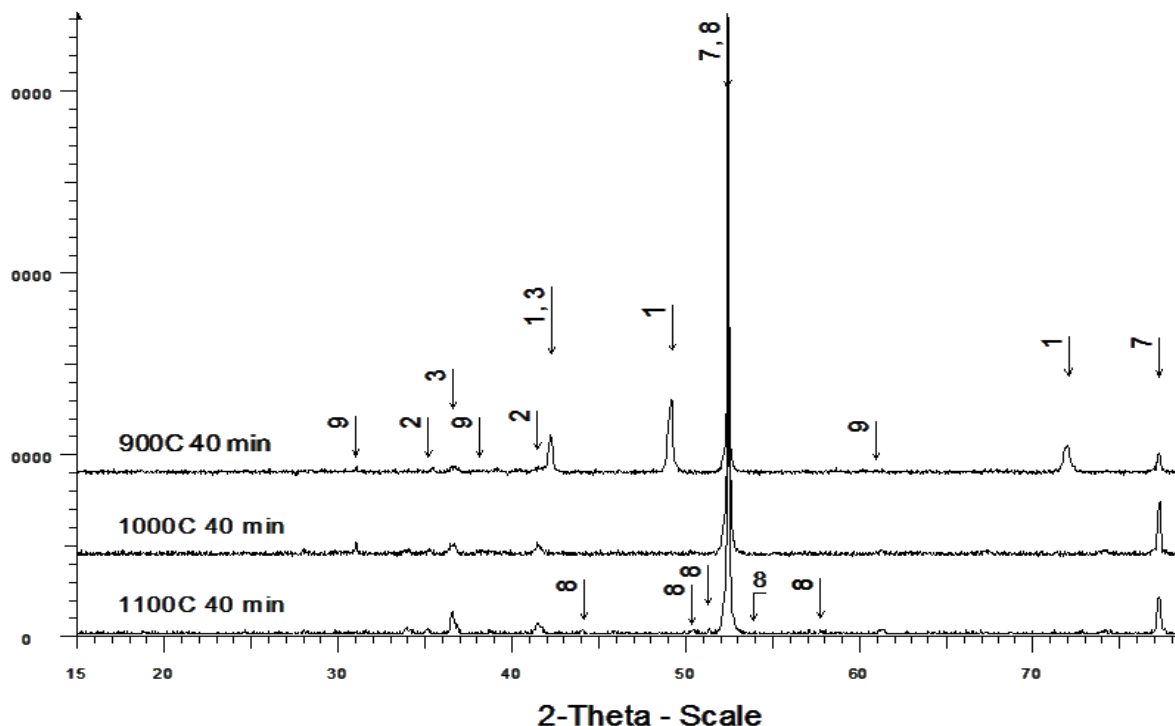
Chemické a fázové složení briket po termické úpravě

Briketa tvořená VP a 15 hm. % škrobu Unipret byla stejně jako původní vzorek VP zahřívána v laboratorní peci na teploty 900, 1000 a 1100 °C, na kterých byla zadržována po dobu 40 minut. Z porovnání podílu kovového železa v tuhé fázi po termické úpravě briket po dobu výdrže 40 minut na uvedených teplotách vyplývá, že při teplotách 1000 °C a 1100 °C bylo dosaženo 90 % podílu (Graf 8). Na rozdíl při nejnižší teplotě, tj. 900 °C byl podíl kovového železa pouze 40 % (Graf 8). Ze srovnání uvedených výsledků s obsahem podílu kovového železa v pevné fázi po termické úpravě VP (Graf 4) při stejných teplotách a době výdrže vyplývá, že přítomnost uvedeného množství pojiva nejvýrazněji ovlivnilo podíl kovového železa jen při nejnižší teplotě, tj. 900 °C. Uvedené zjištění pravděpodobně souvisí s redukcí oxidů železa i uhlíkem vzniklým rozkladem pojiva. Menší nárůst podílu kovového železa je i u teploty 1000 °C (cca 10 %), při teplotě 1100 °C se přítomnost pojiva na podílu kovového železa neprojevila.



Graf 8. Závislost podílu kovového k celkovému obsahu železa v pevné fázi po termické úpravě briket tvořených VP s 15 % škrobu Unipret při různých teplotách a době výdrže 40 min.

XRPD záznam (Obrázek 22) ukazuje, že hlavní složkou brikety B4 po termické úpravě bylo kovové železo. Difrakční záznam dále dokázal přítomnost wüstitu, hematitu, magnetitu, karbidu železa a karbidu vápenatého. Z porovnání difrakčního záznamu původního VP (Obrázek 7) a po jeho termické úpravě při výdrži na stejné teplotě s difrakčním záznamem brikety B4 vyplývá, že stejně jako u původního vzorku i u brikety došlo k úplnému rozkladu kalcitu. Difrakční záznam dále prokázal, že wüstit vznikl při teplotě 900 °C stejně jako v případě termické úpravy samotného VP. Zvýšením teploty na 1000 resp. na 1100 °C jeho přítomnost již nebyla prokázána, a lze předpokládat, že proběhla jeho přímá resp. nepřímá redukce na kovové železo. Na rozdíl od termické úpravy původního vzorku při teplotách 900, 1000 a 1100 °C a době výdrže 40 min byla prokázána přítomnost karbidu železa, a tedy musely proběhnout reakce mezi složkami VP a uhlíkem vzniklým rozkladem pojiva – škrobu Unipret. Uvedené reakce vedly rovněž ke vzniku karbidu vápenatého, ale pouze při nejvyšší teplotě (1100 °C).

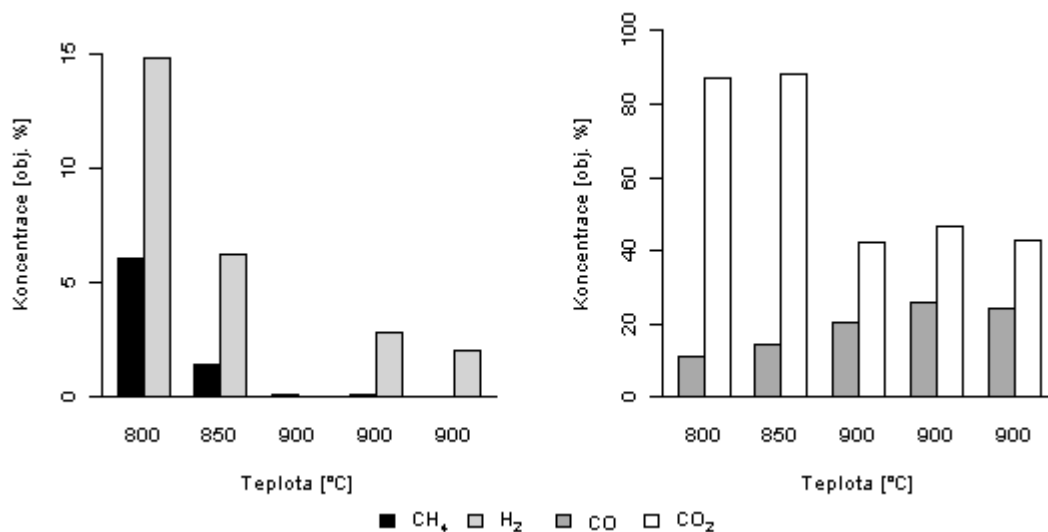


Obrázek 22. XRPD záznam fázového složení briket B4 po termické úpravě: 1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 7-železo, 8-karbid železa a 9-karbid vápenatý.

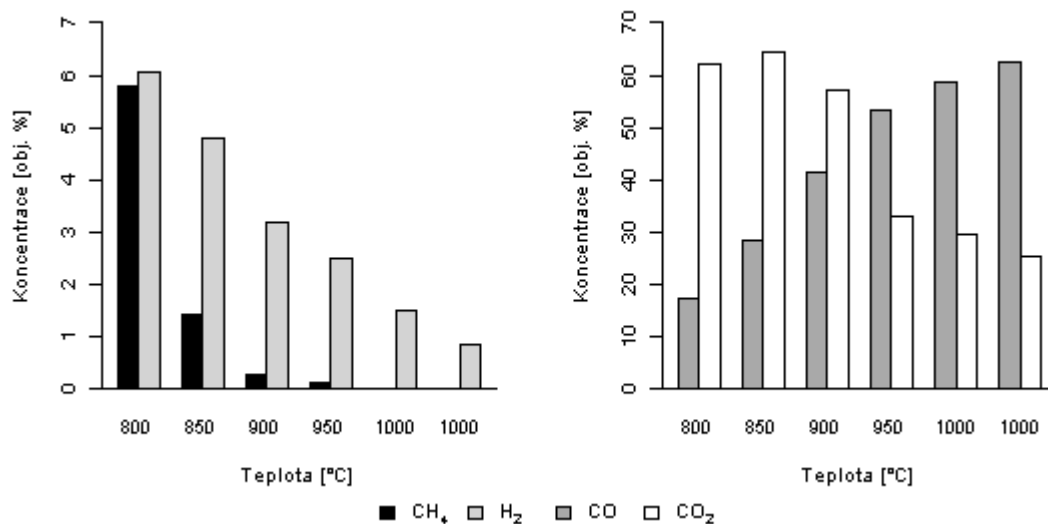
Analýza odpadního plynu vzniklého při termické úpravě briket

Přítomnost 15 hm. % škrobu Unipret v připravené briketě z VP zvýšila množství vznikajícího odpadního plynu v průměru na 20 dm³ odpadního plynu ze 100 g vzorku VP ve srovnání s množstvím plynu vzniklého při termické úpravě původního VP. Současně byl prokázán vývoj plynu již od teploty 800 °C. Odpadní plyn v průběhu ohřevu a 40 minutové výdrži na teplotě 900 °C obsahoval především CO, CO₂, CH₄ a H₂. Koncentrace CO₂, CH₄ a H₂ a uhlovodíků přitom s rostoucí teplotou klesala, zatímco koncentrace CO naopak rostla (Graf 9-11). Největší množství metanu a vodíku vznikalo při 800 °C (při termické úpravě brikety s konečnou teplotou 900 a 1000 °C) v souladu s exotermickými reakcemi:

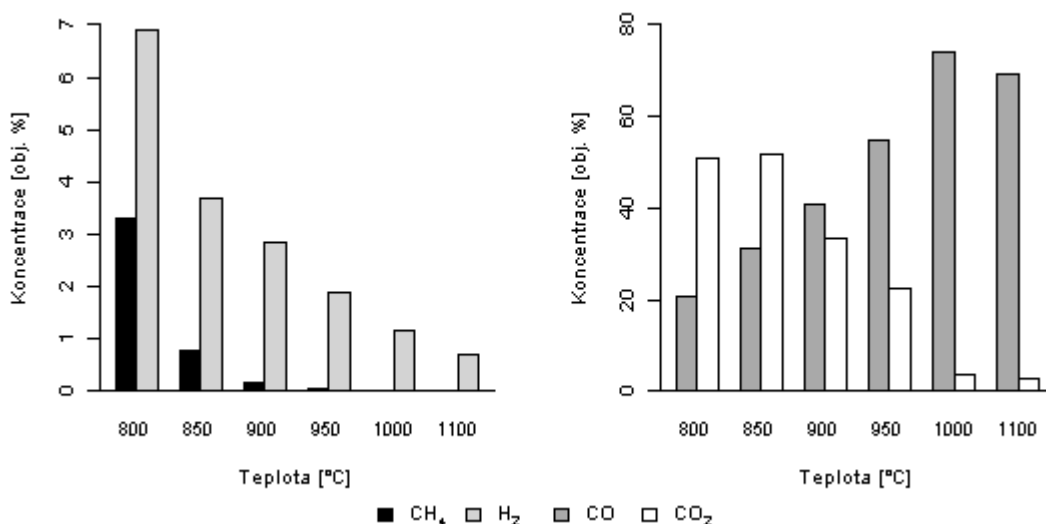




Graf 9. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 900 °C.



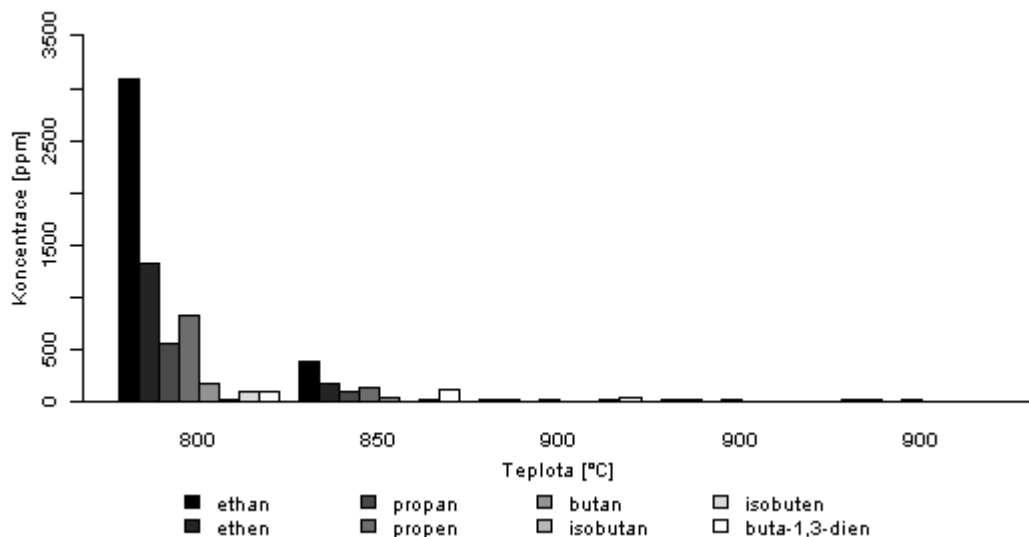
Graf 10. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 1000 °C.



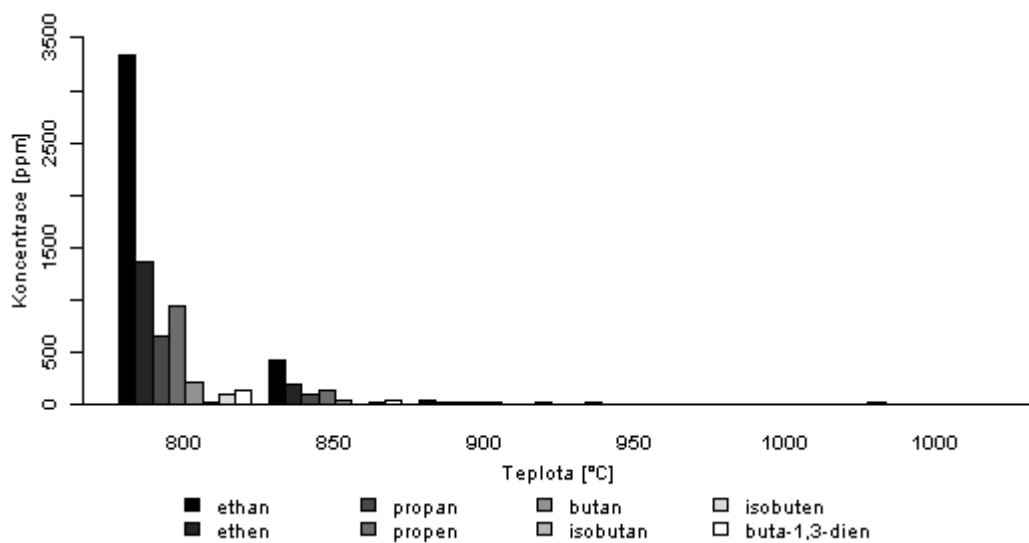
Graf 11. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 1100 °C.

Ze srovnání množství a složení odpadního plynu vznikajícího z termické úpravy brikety s původním VP vyplývá, že přítomnost pojiva (škrob Unipret) vedla ke vzniku prokazatelně většího množství vodíku i methanu a to i při nižších teplotách (800 °C). Přítomnost škrobu ve směsi s VP způsobila vznik významnějšího množství vodíku i methanu a posunula jeho vznik k nižším teplotám, pravděpodobně v důsledku reakcí uhlíku vzniklého rozkladem polysacharidů z pojiva se složkami VP.

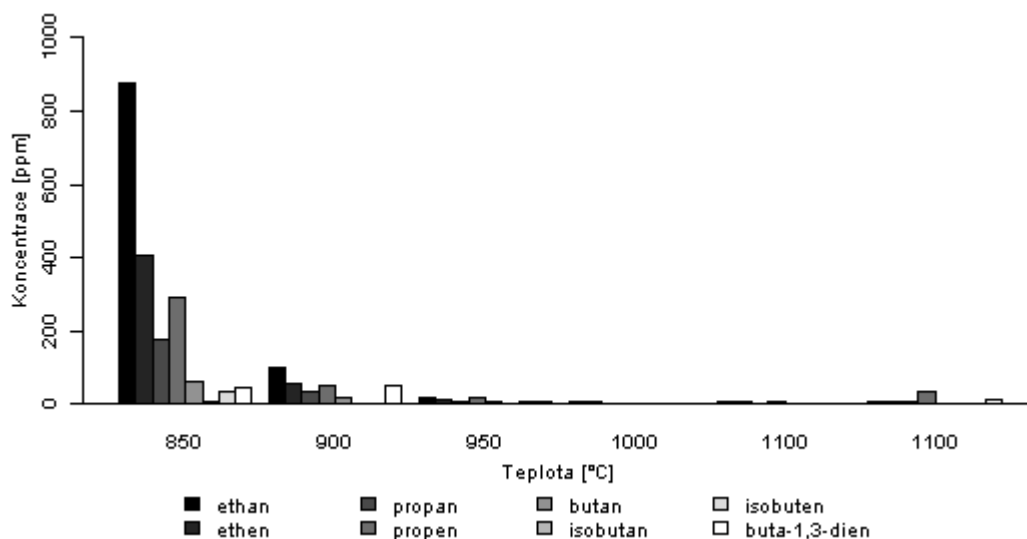
Ze srovnání složení odpadního plynu vznikajícího z termické úpravy brikety s původním VP (Graf 7) vyplývá, že přítomnost pojiva (škrob Unipret) vedla ke vzniku prokazatelně většího množství sledovaných uhlovodíků (Graf 12-14) a to i při nižších teplotách (800 °C resp. 850 °C). Na rozdíl od původního VP byla koncentrace uhlovodíků nejvyšší při nejnižších teplotách a poté pozvolna klesala. Největší množství vyšších uhlovodíků vznikalo během termické úpravy s konečnou teplotou 900 a 1000 °C. Během termické úpravy při teplotě 1100 °C vznikalo 3krát méně sledovaných uhlovodíků. Při maximálních teplotách (900, 1000 a 1100 °C) již téměř nedochází ke vzniku sledovaných uhlovodíků.



Graf 12. Obsah uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 900 °C.



Graf 13. Obsah uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 1000 °C.

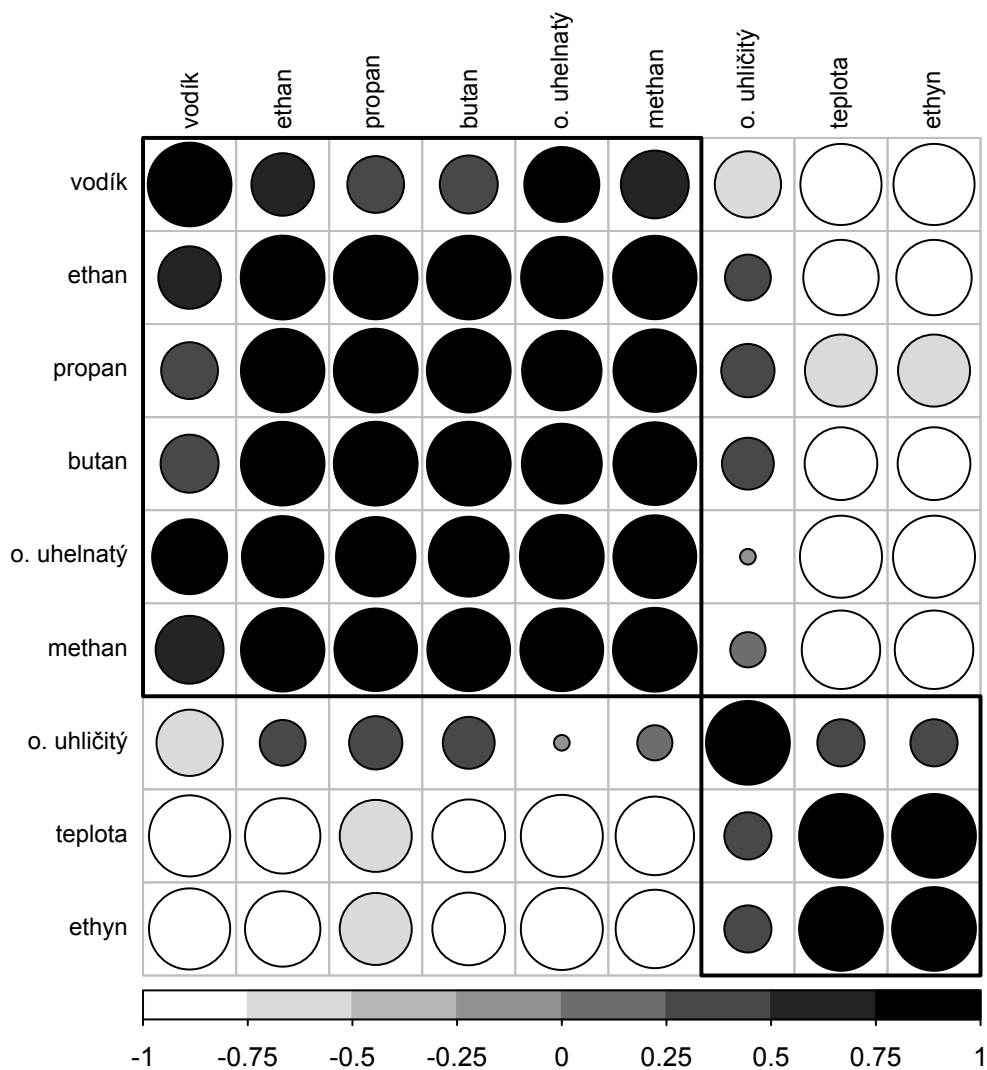


Graf 14. Obsah uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrabu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 1100 °C.

Při termické úpravě brikety trvající 70 a 100 min vznikal plyn opět pouze do 35 min doby výdrže na požadovaných teplotách a proto nebyly tyto experimenty dále hodnoceny.

Mnohorozměrná analýza

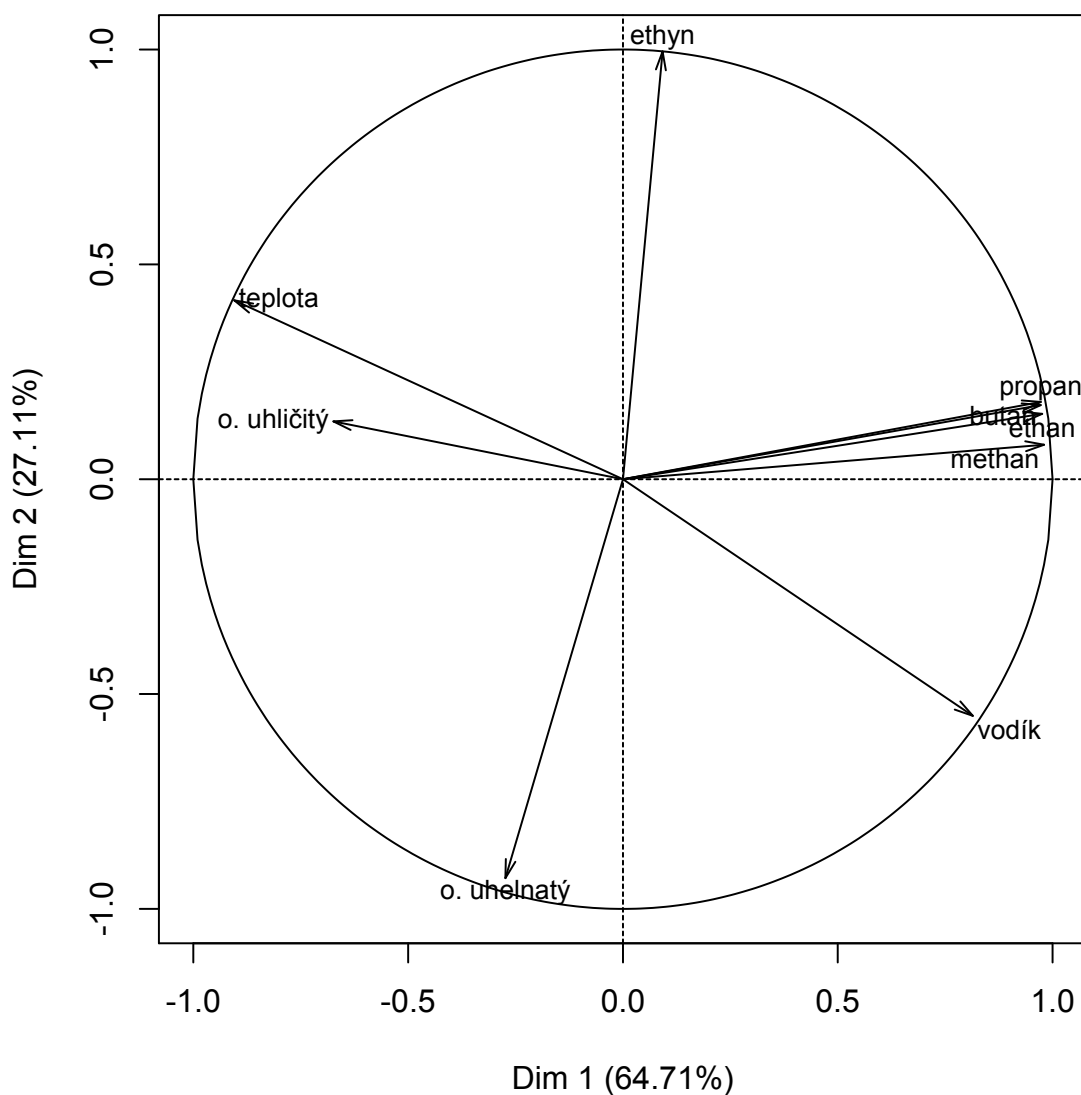
Grafické znázornění Pearsonova korelačního koeficientu mezi jednotlivými dvojicemi proměnných (množství jednotlivých vznikajících plynů a konečné teploty termické úpravy brikety B4) je uvedeno v Grafu 15. Je patrné, že dochází k vytvoření dvou rozdílných skupin proměnných. Nejvýznamnější korelace je mezi uhlovodíky navzájem (mimo ethyn), které jsou negativně zkorelovány s teplotou.



Graf 15. Korelační graf, velikost kruhů představuje význam určené korelace.

Z výsledků analýzy hlavních komponent znázorněných ve formě korelačního kruhu Graf 16 je patrné, že dvě první hlavní komponenty postihují 64,71 % resp. 27,11 % v datech. Jednotlivé proměnné jsou zobrazeny ve formě vektorů, jejichž délka odpovídá reprezentativnosti dané proměnné v modelu a úhel, který svírají, odpovídá jejich vzájemné korelaci. Pokud se úhel, který vektory svírají, blíží k 0° , proměnné jsou pozitivně korelovány, je-li úhel blízký 180° , korelace je negativní a pokud se blíží k 90° , není korelace žádná.

Je patrné, že většina sledovaných uhlovodíků je pozitivně zkorelována mezi sebou navzájem. Mimo tuto korelaci je postaven pouze ethyn, který není korelován ani s jedním uhlovodíkem ani teplotou. Většina uhlovodíků je negativně zkorelována s teplotou stejně jako vodík (zde je negativní korelace ještě výraznější). Většina uhlovodíků je negativně zkorelována s teplotou stejně jako vodík (zde je negativní korelace ještě výraznější). S teplotou je pozitivně zkorelován oxid uhlíčitý, na rozdíl od oxidu uhelnatého, který není zkorelován s žádnou sledovanou proměnnou.

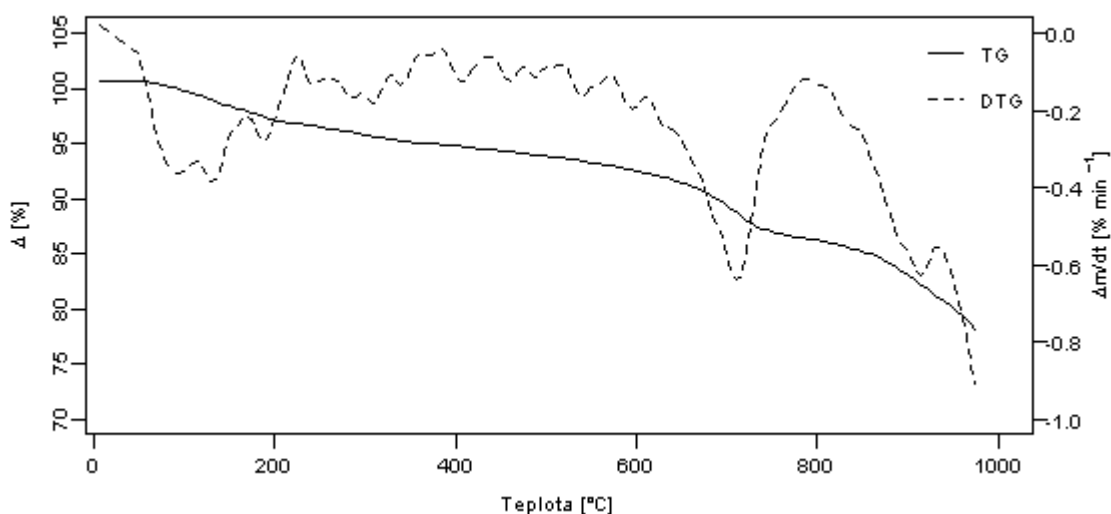


Graf 16. Korelační kruh odvozený z Analýzy hlavních komponent (PCA).

5. 5. 2 Brikety s použitím pojiva – portlandský cement

Termogravimetrická analýza briket

Metoda termogravimetrické analýzy (TGA) byla rovněž použita pro charakterizaci briket B21 v dynamickém prostředí argonu v teplotním rozmezí 50-950 °C (Obrázek 23). První hmotnostní úbytek odpovídá ztrátě absorbované vody (50-200 °C). Úbytek v rozmezí teplot 570-830 °C je spojen s rozkladem uhličitánů obsažených ve vysokopecním kalu a portlandském cementu. Tato skutečnost vyplývá také z porovnání s termogravimetrickým záznamem vzorku VP a portlandského cementu (Obrázek 11 a 14).



Obrázek 23. TG a DTG křivky brikety B21 v dynamické atmosféře argonu.

Vypočtené kinetické parametry jsou uvedené v Tabulce 11. Z hodnoty aktivační energie vyplývá, že dochází k rozkladné endotermické reakci v teplotním rozmezí 400-800 °C. Tato hodnota aktivační energie je srovnatelná s vypočtenou hodnotou aktivační energie portlandského cementu (Tabulka 9) v rozmezí teplot 500-900 °C. Hodnota frekvenčního faktoru reakcí probíhajících v briketě je naopak nižší ve srovnání s reakcemi probíhajícími v portlandském cementu, ale vyšší než u samotného VP.

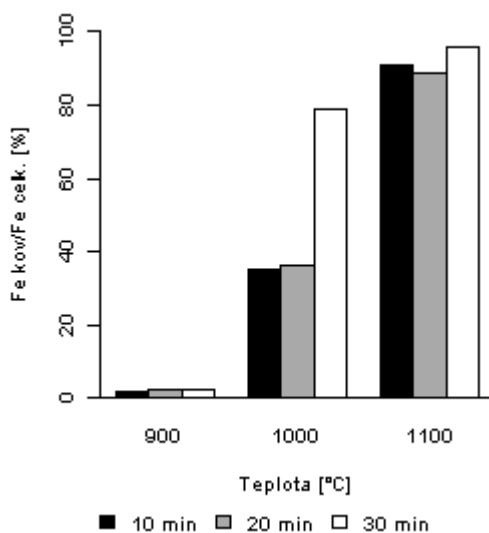
Tabulka 11. Vypočet kinetických parametrů brikety B21.

Teplotní interval [°C]	Metoda přímé nelineární regrese		
	Aktivační energie [kJ.mol ⁻¹]	Řád reakce	Frekvenční faktor[s ⁻¹]
400-800	120	1,6	3,78·10 ³

Chemické a fázové složení briket po termické úpravě

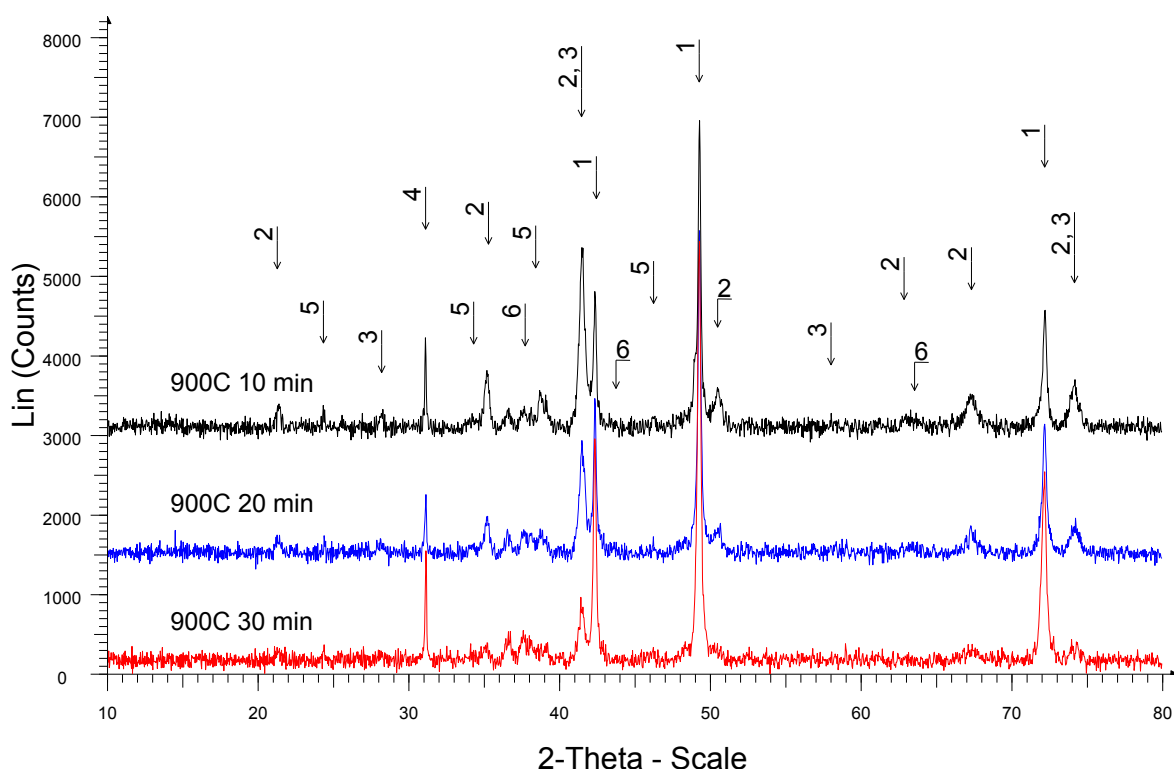
Briketa tvořená VP a 10 hm. % portlandského cementu byla stejně jako původní vzorek VP zahřívána v laboratorní peci na teplotu 900, 1000 a 1100 °C, na které byla zadržována různou dobu (10, 20, 30 min). Doba výdrže na dané teplotě byla ve srovnání s původním vzorkem VP i briketou tvořenou VP a škrobem Unipret kratší, protože měřitelné množství odpadního plynu vznikalo pouze během prvních 30 min výdrže.

Porovnání podílu kovového železa v tuhé fázi po termické úpravě briket znázorňuje Graf 17. Z Grafu 17 vyplývá, že podíl kovového železa výrazně roste s rostoucí teplotou výdrže. Doba výdrže se však výrazněji projevila pouze při konečné teplotě 1000 °C, kde po 30 min výdrže vzrostl podíl kovového železa téměř na dvojnásobek. Přítomnost pojiva nemělo výrazný vliv na podíl kovového železa při konečných teplotách 900 a 1100 °C ve srovnání s podílem kovového železa po termické úpravě vzorku VP (Graf 4). Rozdíl lze pozorovat při konečné teplotě 1000 °C, kdy přítomnost portlandského cementu během 10 a 20 min výdrže na uvedené teplotě snížila podíl kovového železa (Graf 4). Tato skutečnost naznačuje, že mohly přednostně probíhat i jiné reakce než přímé a nepřímé redukce oxidů železa. Prodloužením doby výdrže dochází i k redukci oxidů železa, a tedy podíl kovového železa dosáhl cca 80 % stejně jako u vzorku VP po termické úpravě (Graf 4).



Graf 17. Závislost podílu kovového k celkovému obsahu železa v pevné fázi po termické úpravě briket tvořených VP s 10 % portlandského cementu při teplotách 900, 1000 a 1100 °C a různé době výdrže.

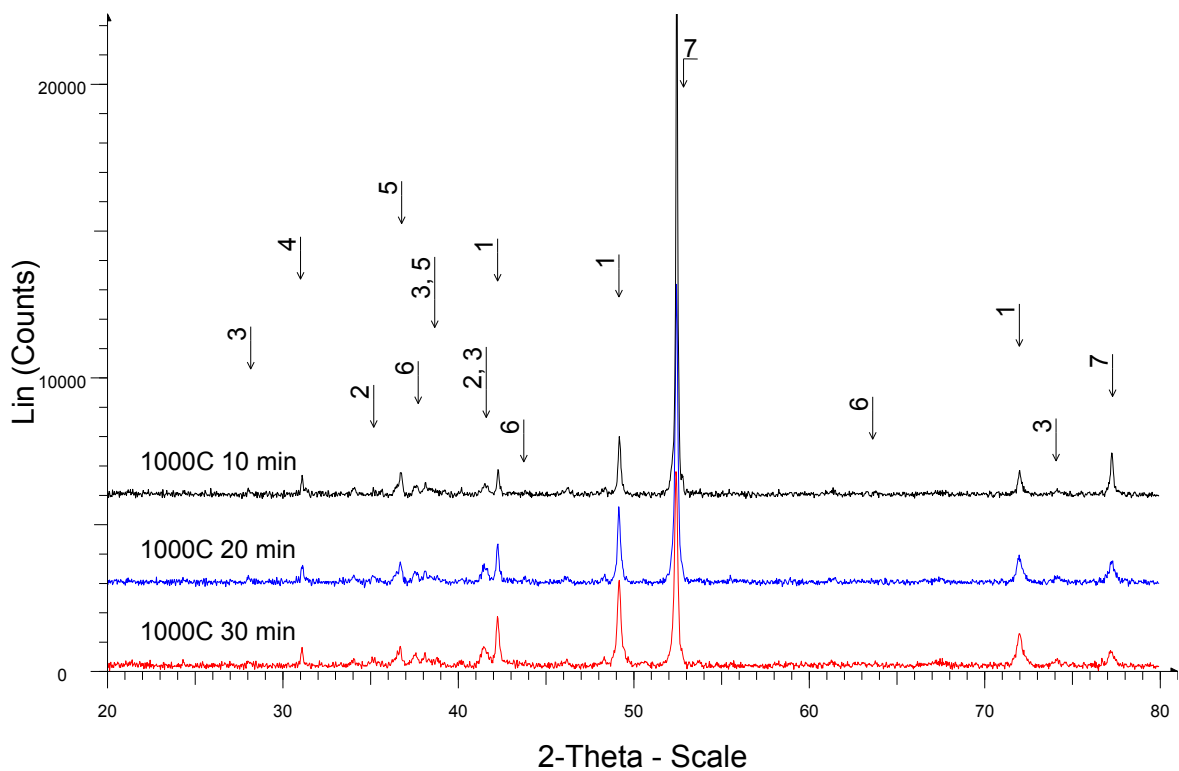
XRPD difrakční záznam (Obrázek 24) ukazuje, že hlavní složkou popisované brikety po termické úpravě je wüstit, hematit a magnetit. V souladu s chemickou analýzou byl obsah kovového železa pod detekční možnosti XRPD analýzy. V důsledku přítomnosti uhličitánů, jak ve vzorku VP, tak v portlandském cementu byla v pevné fázi po termické úpravě brikety identifikována přítomnost oxidu vápenatého. Z intenzit jednotlivých piků difrakčního záznamu lze usuzovat, že briketa po termické úpravě obsahuje významný podíl wüstitu. A tedy pokud začaly probíhat redukční reakce hematitu a magnetitu, proběhly především za vzniku wüstitu.



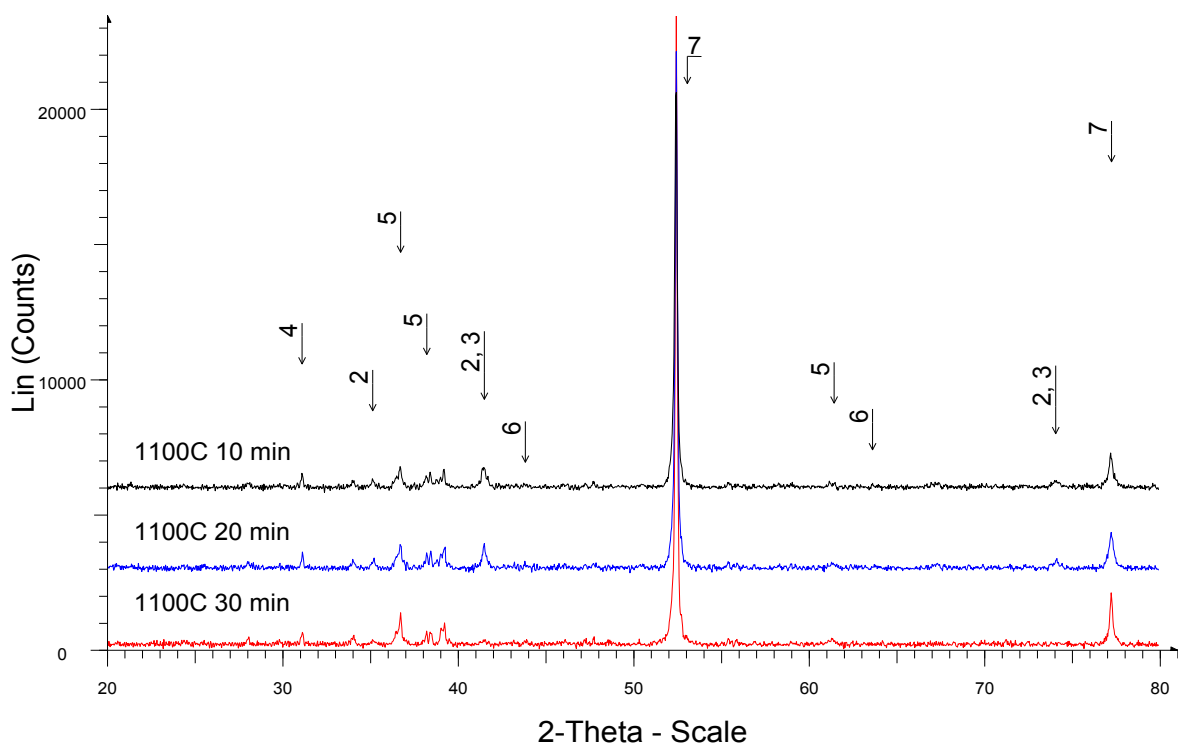
Obrázek 24. XRPD záznam fázového složení briket B21 po termické úpravě při 900 °C (1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 6-oxid vápenatý).

Zvýšením teploty na 1000 °C dochází k prohloubení redukčních reakcí oxidů železa, což dokazuje difrakční záznam na Obrázku 25. V souladu s chemickou analýzou byla dokázána přítomnost kovového železa, došlo k výraznému snížení obsahu wüstitu.

Při teplotě výdrže 1100 °C (Obrázek 26) se železo vyskytuje pouze v kovové formě a v podstatě menším podílu ve formě magnetitu a hematitu. Difrakční záznam nepotvrdil přítomnost wüstitu.



Obrázek 25. XRPD záznam fázového složení briquet B21 po termické úpravě při 1000 °C (1-wüstit, 2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 6-oxid vápenatý, 7-železo).

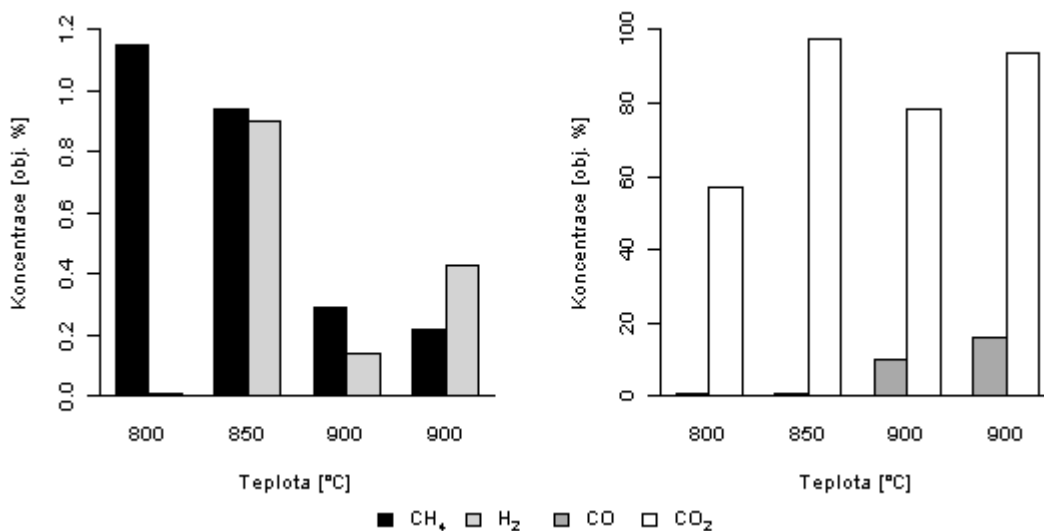


Obrázek 26. XRPD záznam fázového složení briquet B21 po termické úpravě při 1100 °C (2-magnetit, 3-hematit, 4-grafit, 5-kalcit, 6-oxid vápenatý, 7-železo).

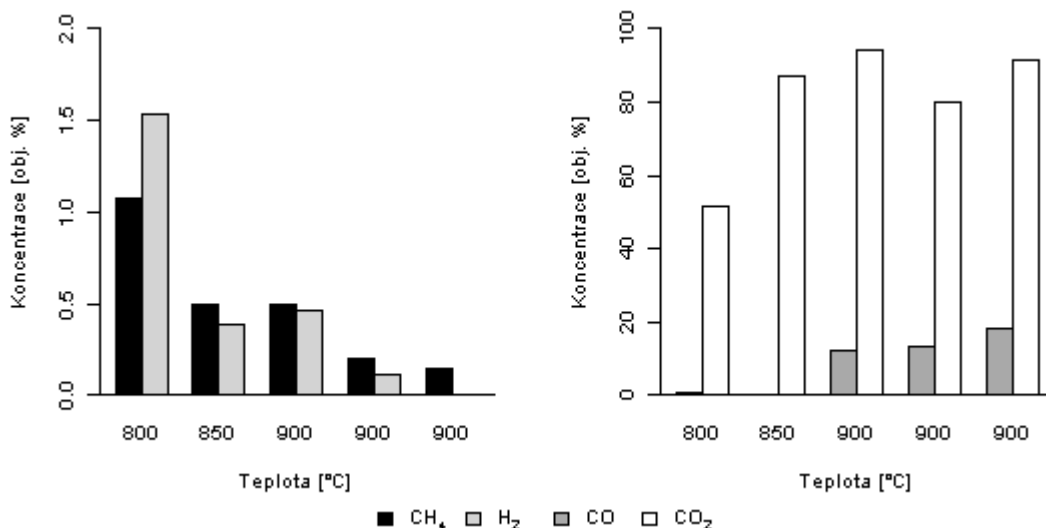
Při všech teplotách výdrže lze v difrakčních záznamech pozorovat i pík kalcitu, a tedy uvedená doba výdrže nebyla dostatečná pro jeho úplný rozklad. Z uvedeného vyplývá, že přítomnost portlandského cementu výrazně ovlivnila redukční reakce oxidů železa, ale zároveň zkrátila dobu potřebnou ke vzniku zhruba 90 % podílu kovového železa na jeho celkovém obsahu pouze při teplotě 1100 °C.

Analýza odpadního plynu

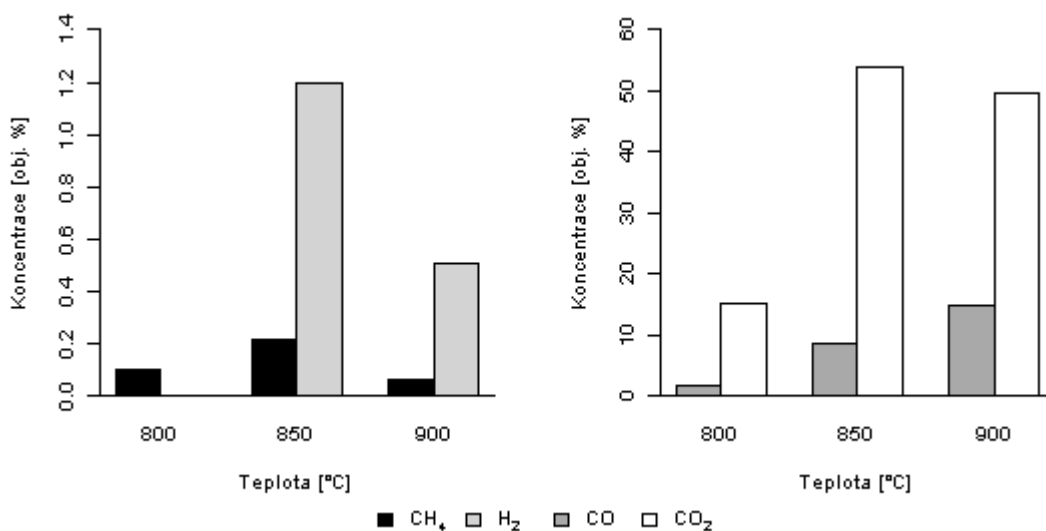
Přítomnost 10 hm. % portlandského cementu ve směsi s VP rovněž zvýšila množství vzniklého odpadního plynu v průměru na 17 dm³ odpadního plynu ze 100 g vzorku VP pouze při teplotě 1000 a 1100 °C v porovnání s množstvím vznikajícího odpadního plynu z VP. Při konečné teplotě 900 °C docházelo ke vzniku menšího množství odpadního plynu (v průměru 6 dm³ odpadního plynu ze 100 g vzorku VP). Koncentrace CO, CO₂, CH₄ a H₂ jsou při všech teplotách výdrže znázorněny v Grafech 18-26. Při teplotní výdrži na 900 °C z Grafů 18-20 vyplývá, že s rostoucí teplotou v intervalu 800-900 °C klesá koncentrace methanu, přičemž nejnižší je u 30 min výdrže. Koncentrace vodíku má klesající tendenci pouze u doby výdrže 20 min a naopak u výdrže 10 a 30 min byla koncentrace vodíku při nejnižší teplotě (800 °C) pod detekčním limitem. Koncentrace CO i CO₂ při dobách výdrže 10 a 20 min jsou srovnatelné. K poklesu koncentrace CO₂ došlo při 30 min době výdrže.



Graf 18. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 900 °C.



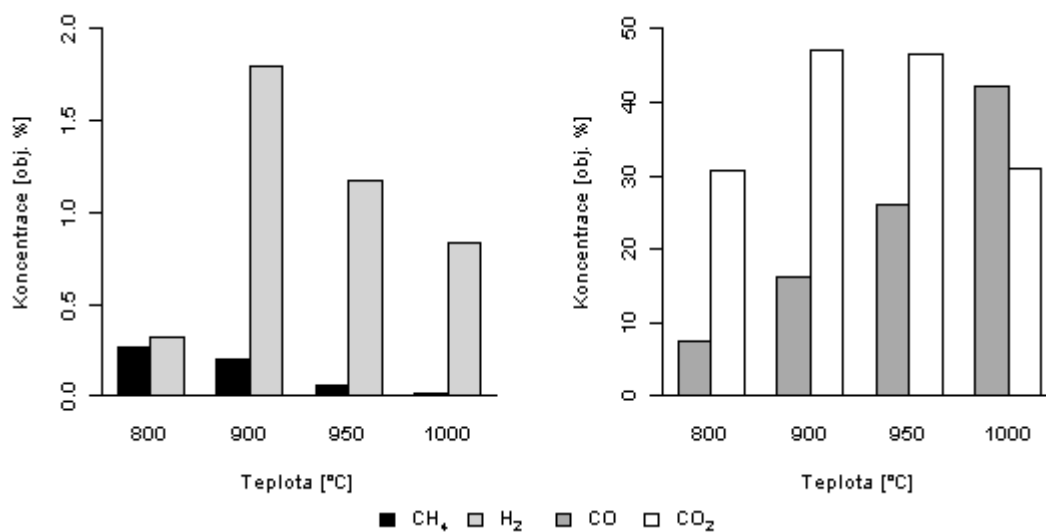
Graf 19. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 900 °C.



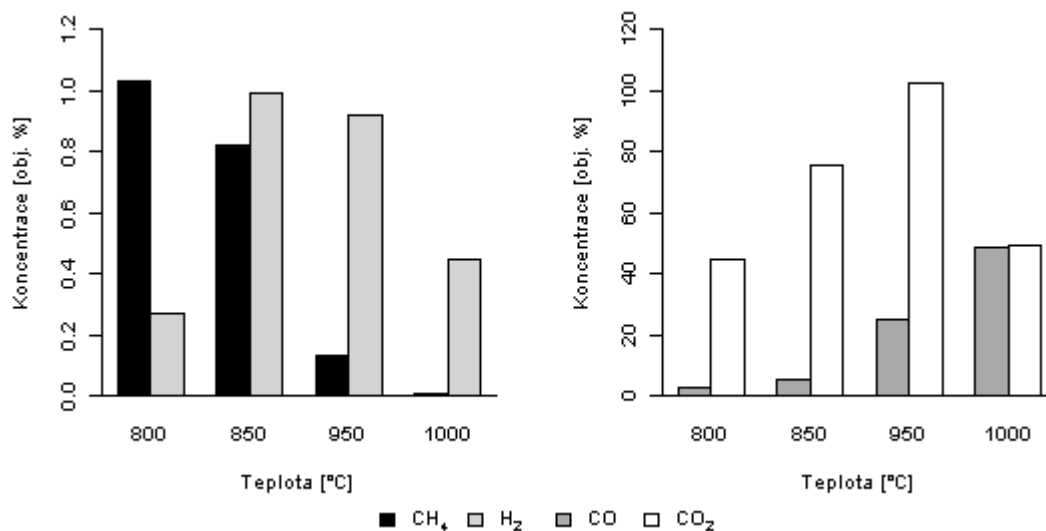
Graf 20. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 900 °C.

Koncentrace methanu při konečné teplotě 1000 °C (Graf 21-23) vzrostla při vzrůstající době výdrže, ale klesala v intervalu 800-1000 °C. Při 1000 °C již byla téměř zanedbatelná. Koncentrace vodíku v odpadním plynu byla rovněž ovlivněna teplotou v rámci intervalu 800-1000 °C, jeho koncentrace, ale nebyla výrazně ovlivněna dobou výdrže. Koncentrace CO rostla v intervalu 800-1000 °C, a naopak koncentrace CO₂

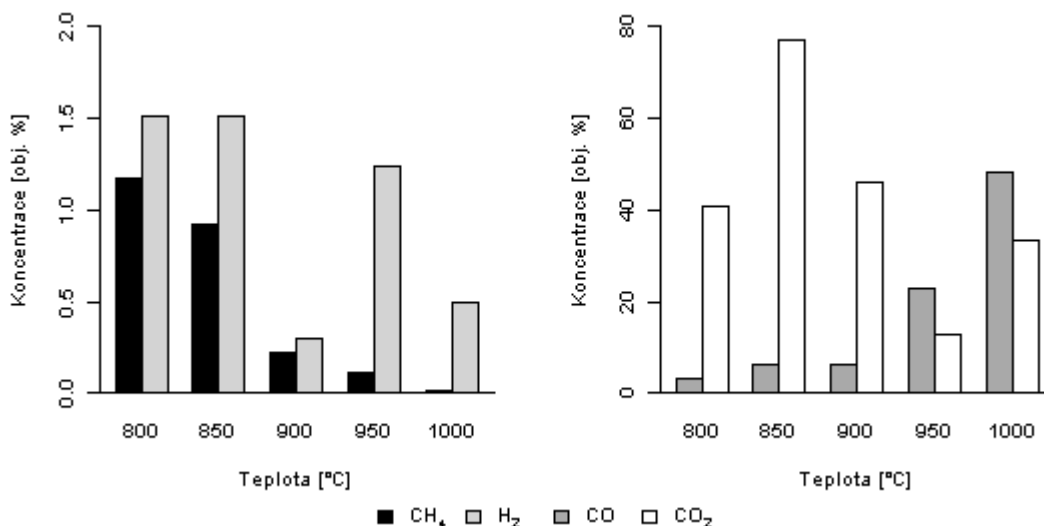
nevykazovala jednoznačnou tendenci, pravděpodobně v důsledku přítomnosti portlandského cementu. Uvedený vliv lze usuzovat také z porovnání popsanych výsledků obsahů CO_2 v odpadním plynu vzniklém termickou úpravou brikety a VP.



Graf 21. Koncentrace CH_4 , H_2 , CO a CO_2 v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 1000 °C.

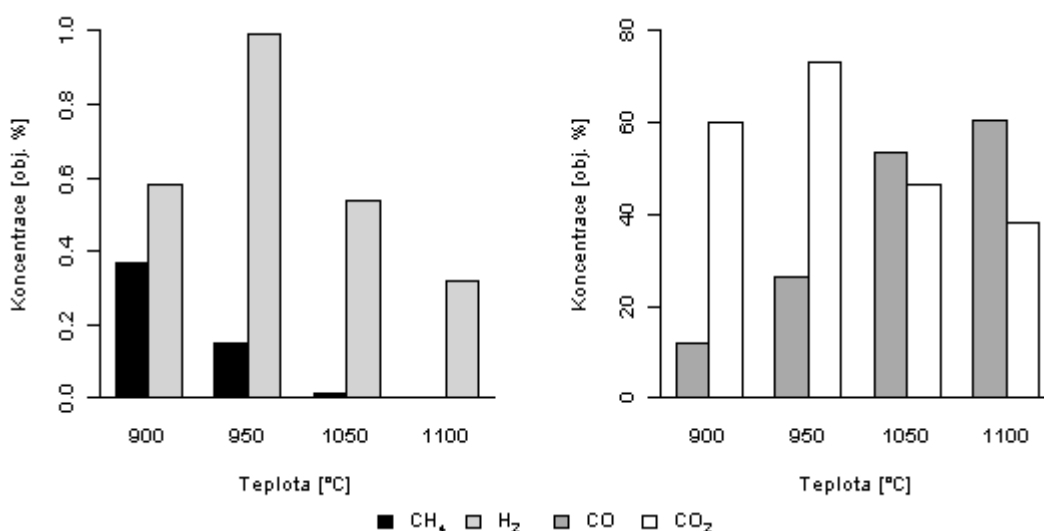


Graf 22. Koncentrace CH_4 , H_2 , CO a CO_2 v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 1000 °C.

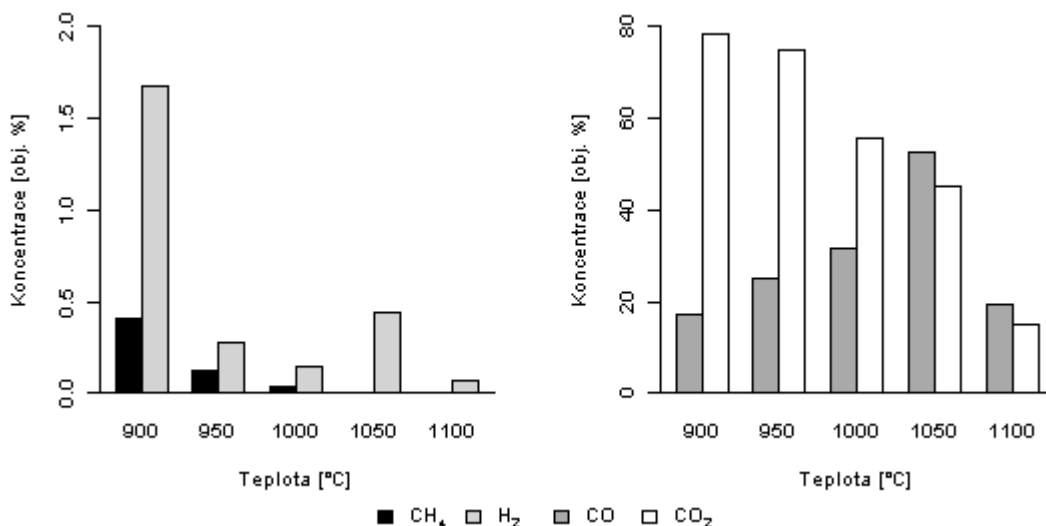


Graf 23. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 1000 °C.

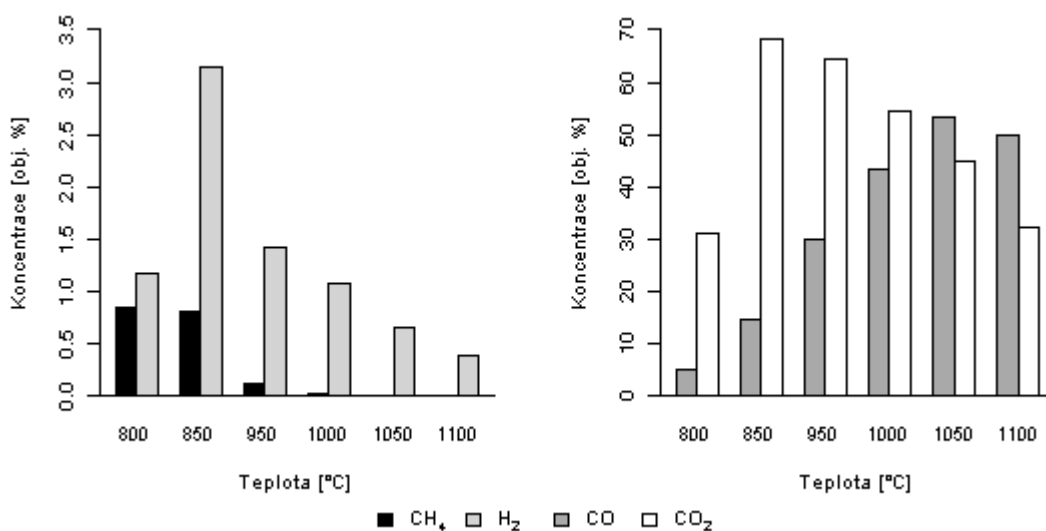
Také při konečné teplotě 1100 °C (Graf 24-26) ve sledovaném teplotním intervalu 900-1100 °C klesá obsah methanu i vodíku. Doba výdrže na 1100 °C ovlivnila koncentraci obou uvedených složek nevýrazně. Ve srovnání s předcházejícími konečnými teplotami výdrže se jednoznačněji mění koncentrace CO a CO₂. Koncentrace CO ve sledovaném teplotním intervalu roste a klesá koncentrace CO₂. Výjimkou jsou stanovené koncentrace obou složek při době výdrže 20 min při teplotě 1100 °C, kde pravděpodobně vlivem odběru vzorku nejsou získané výsledky zcela správné.



Graf 24. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 1100 °C.



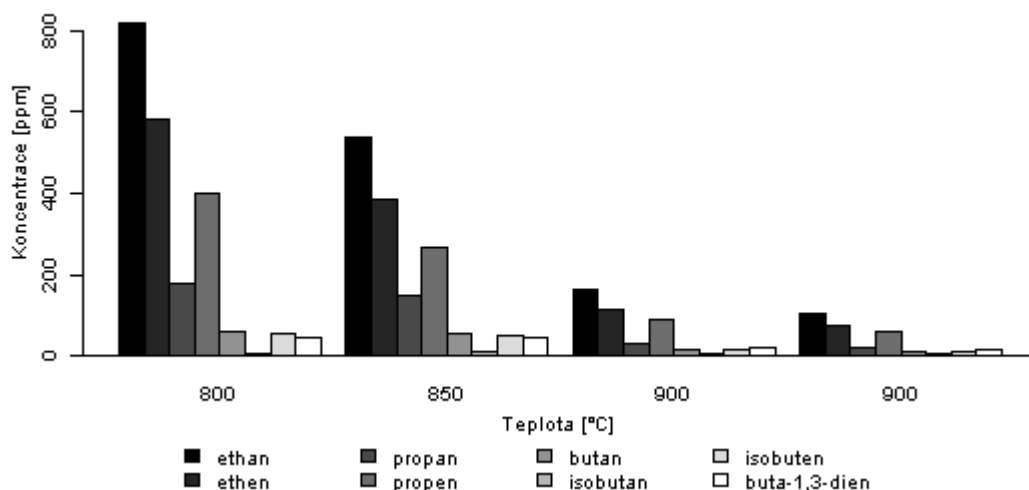
Graf 25. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 1100 °C.



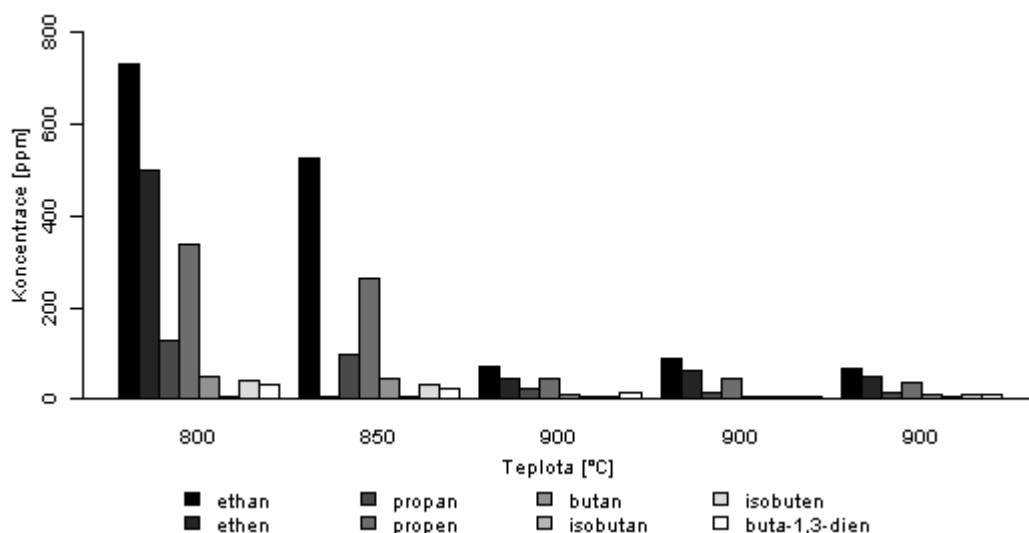
Graf 26. Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 1100 °C.

Ze srovnání složení odpadního plynu vznikajícího z termické úpravy brikety s původním VP (Graf 7) vyplývá, že přítomnost pojiva (portlandský cement) vedla ke vzniku většího množství sledovaných uhlovodíků (Graf 27-35) a to i při nižších teplotách (800 °C resp. 900 °C). Na rozdíl od původního VP byla koncentrace uhlovodíků nejvyšší při nejnižších teplotách a poté pozvolna klesala. Největší množství vyšších uhlovodíků

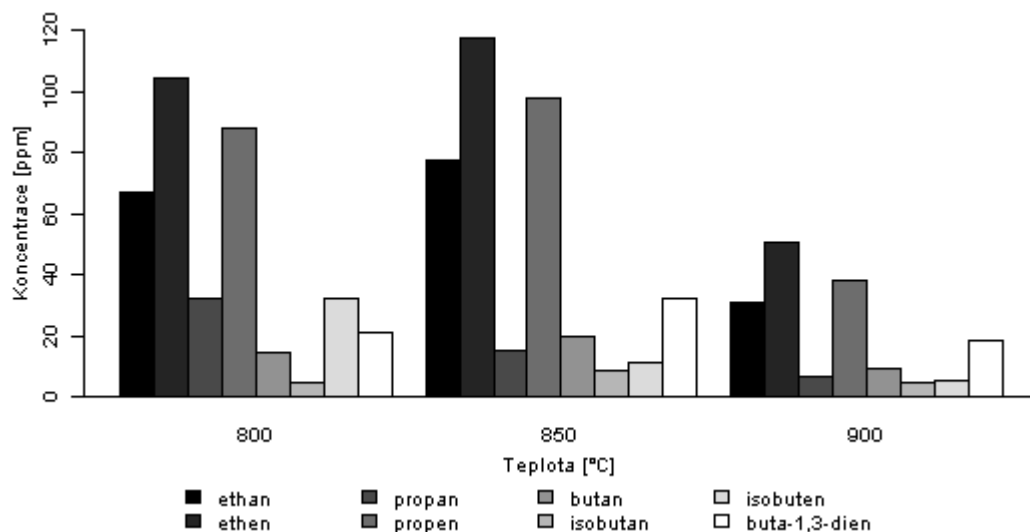
vznikalo během termické úpravy s konečnou teplotou 900 °C a dobou výdrže 10 a 20 min. Během termické úpravy při teplotě 1100 °C vznikalo podstatně méně sledovaných uhlovodíků. S prodlužující se dobou výdrže a se zvyšující se konečnou teplotou výdrže (900, 1000 a 1100 °C) koncentrace sledovaných uhlovodíků jednoznačně klesá.



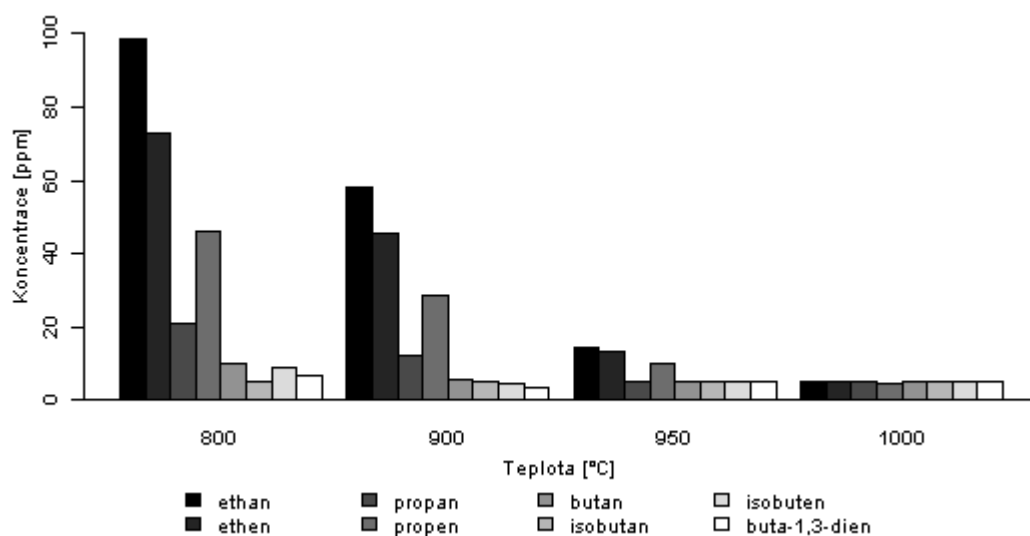
Graf 27. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 900 °C.



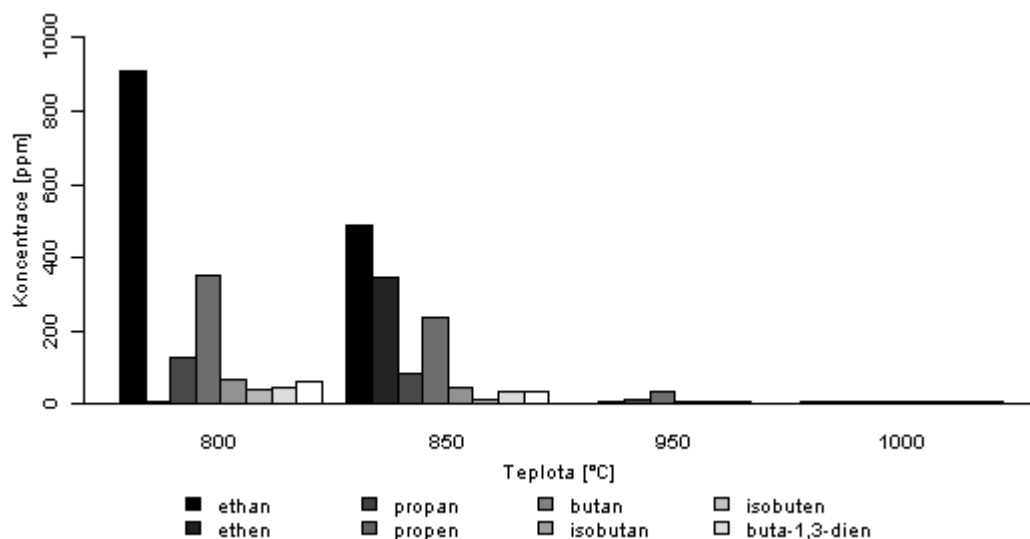
Graf 28. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 900 °C.



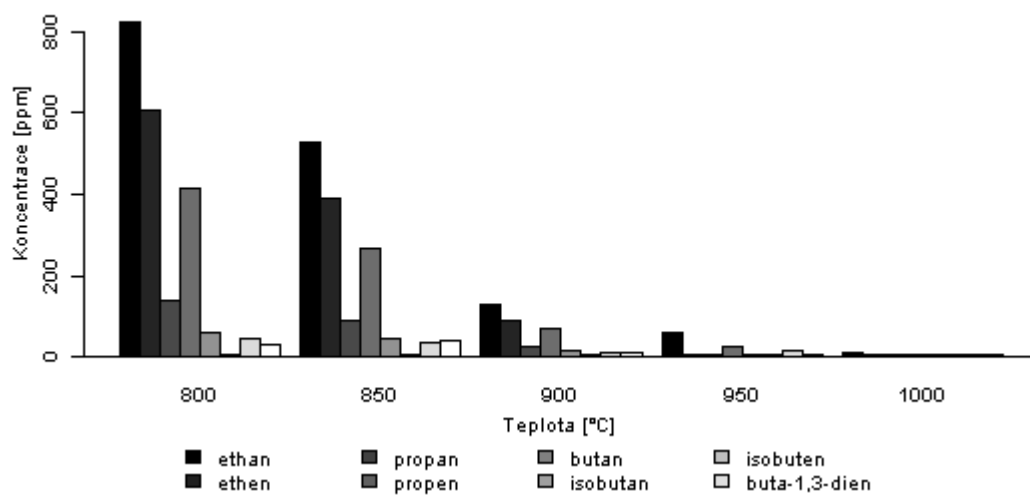
Graf 29. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 900 °C.



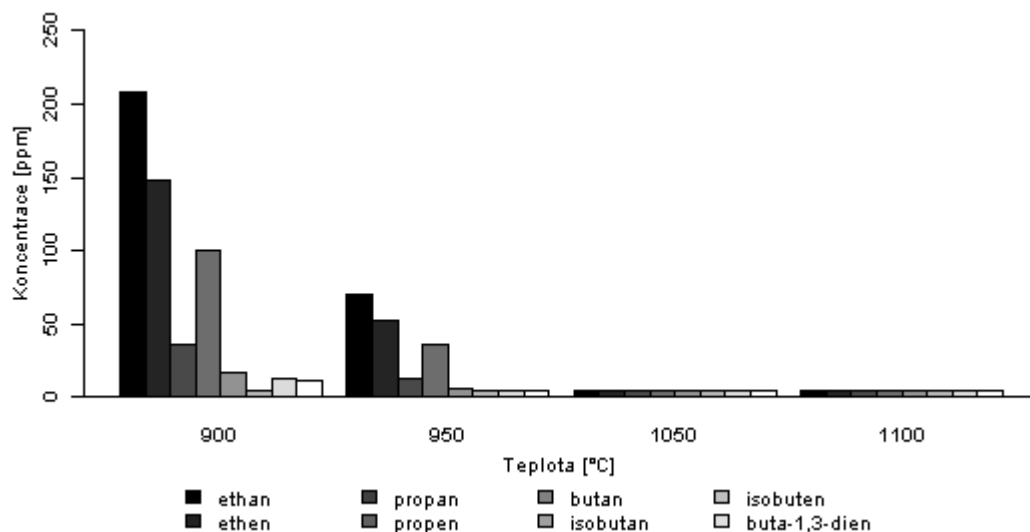
Graf 30. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 1000 °C.



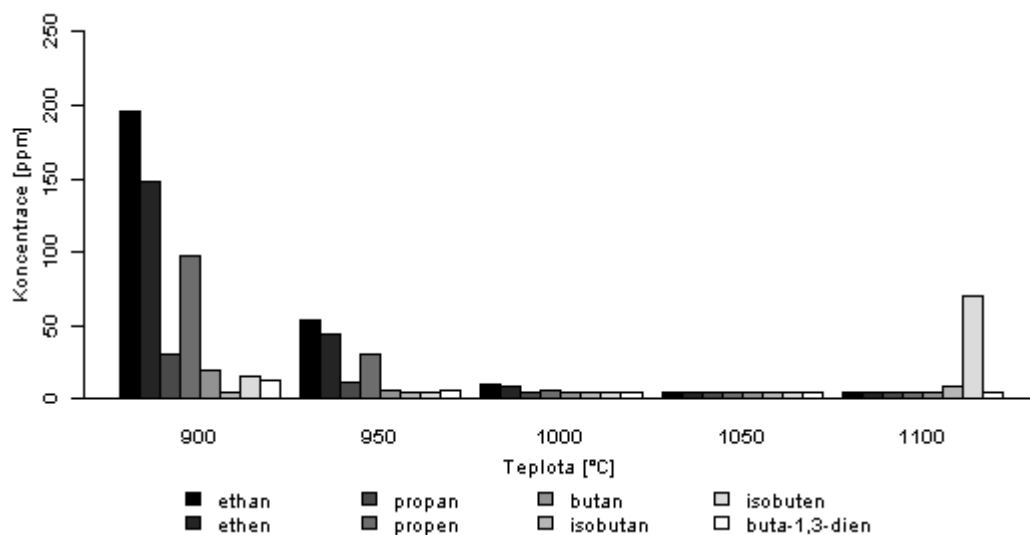
Graf 31. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 1000 °C.



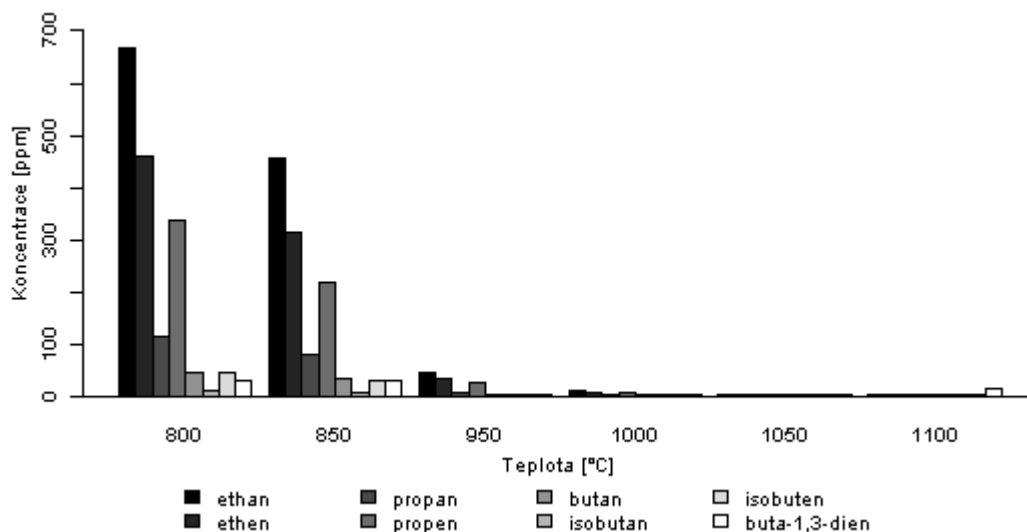
Graf 32. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 1000 °C.



Graf 33. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 1100 °C.



Graf 34. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 1100 °C.

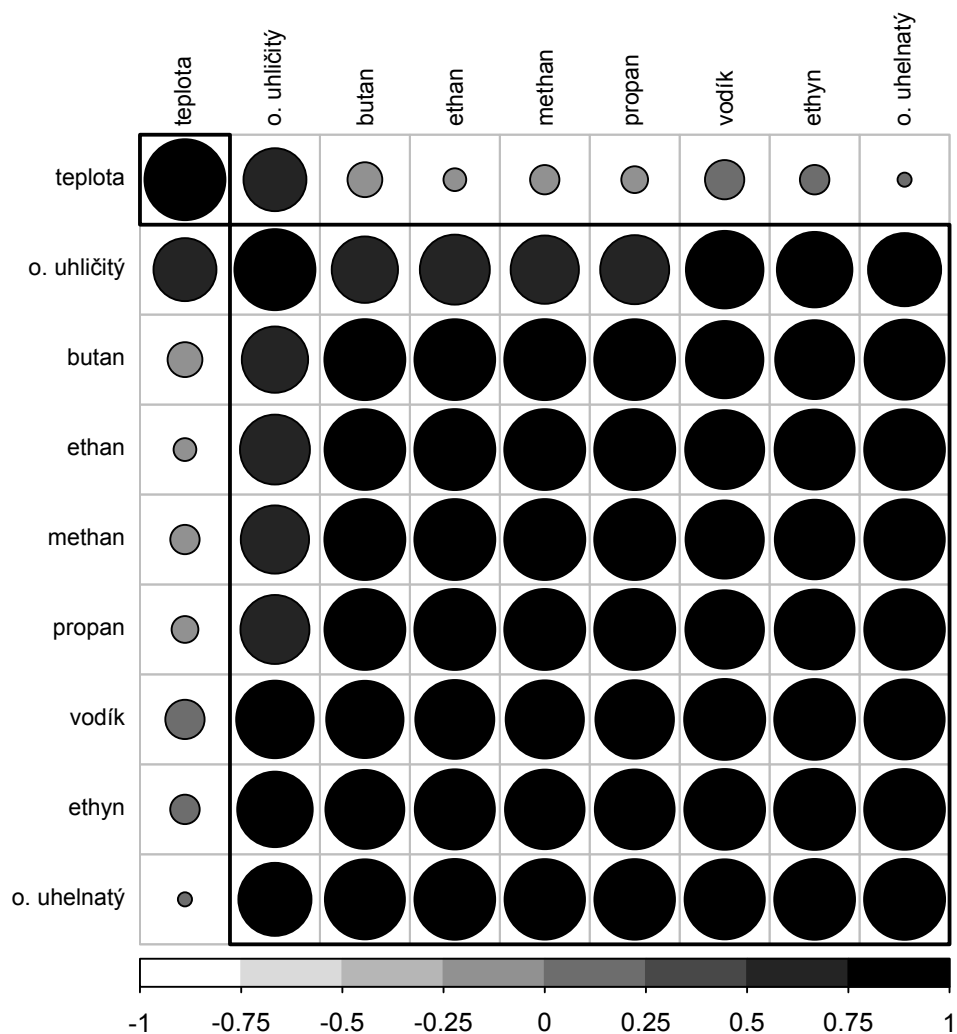


Graf 35. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 1100 °C.

Ze srovnání množství a složení odpadního plynu vznikajícího z termické úpravy brikety s původním VP vyplývá, že přítomnost pojiva (portlandský cement) ovlivnila množství vznikajícího odpadního plynu a vedlo k vzniku vodíku, methanu a ostatních sledovaných uhlovodíků již při nižších teplotách (800 °C).

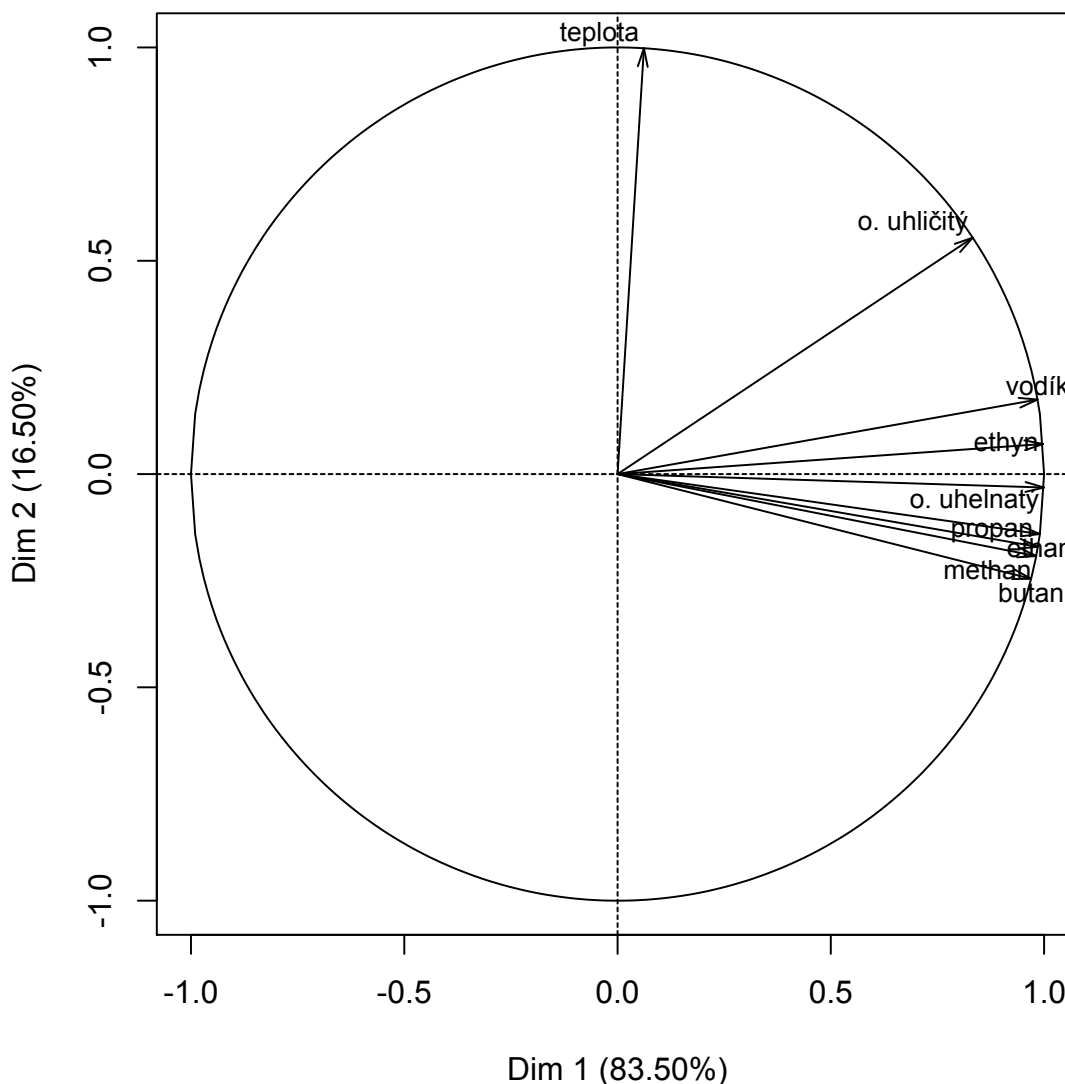
Mnohorozměrná analýza

Grafické znázornění Pearsonova korelačního koeficientu mezi jednotlivými dvojicemi proměnných (množství jednotlivých vznikajících plynů a konečné teploty termické úpravy brikety B21) je uvedeno v Grafu 36. Je patrné, že dochází k vytvoření jedné skupiny proměnných (uhlovodíky, vodík, oxid uhličitý a uhelnatý). Tyto proměnné jsou mezi sebou pozitivně zkorelovány.



Graf 36. Korelační graf, velikost kruhů představuje význam určené korelace.

Z výsledků analýzy hlavních komponent znázorněných ve formě korelačního kruhu Graf 37 je patrné, že dvě první hlavní komponenty postihují 83,50 % resp. 16,50 % v datech. Je patrné, že sledované uhlovodíky jsou pozitivně zkorelovány mezi sebou navzájem včetně ethynu, který v případě odpadního plynu vznikajícího během termické úpravy brikety připravené z VP a škrobu Unipret stál mimo tuto korelaci. Zároveň ani jeden z uhlovodíků není korelován s teplotou. S teplotou nejsou v korelaci také oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Uhlovodíky jsou v tomto případě pozitivně zkorelovány s oxidem uhličitým i uhelnatým na rozdíl od výsledků získaných z odpadního plynu vznikajícího během termické úpravy brikety připravené z VP a škrobu Unipret.

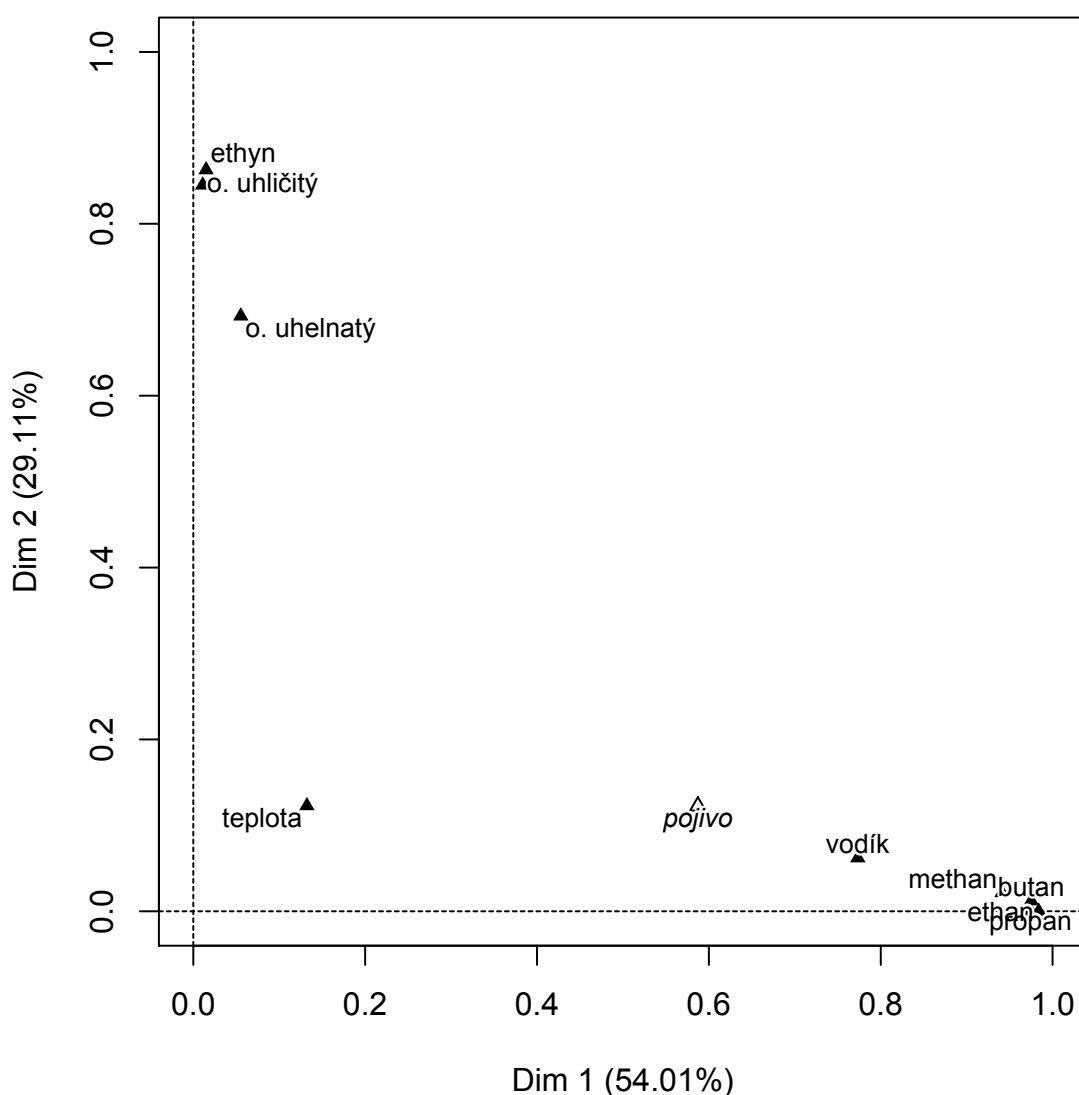


Graf 37. Korelační kruh odvozený z Analýzy hlavních komponent (PCA).

5.6 Zhodnocení vlivu pojiva na složení odpadního plynu a životní prostředí

Zhodnocení vlivu pojiva na složení odpadního plynu bylo provedeno faktorovou analýzou na smíšených datech (Factor Analysis for Mixed Data – FAMD). Jedná se o metodu, která umožňuje provést analýzu na souboru dat tvořených kvantitativními a kvalitativními proměnnými. Nejprve byla provedena mnohorozměrná analýza základních proměnných (uhlovodíky, vodík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a teplota), na které byla následně promítnuta proměnná – pojivo, Graf 38.

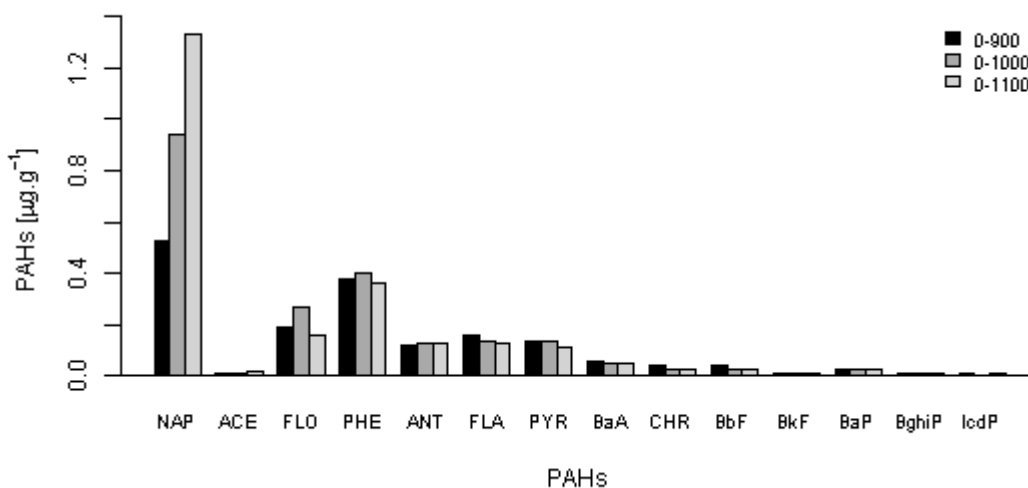
Z výsledků FAMD analýzy znázorněných v Grafu 38 je patrné, že hlavní komponenty postihují 54,01 % resp. 29, 11 % v datech. Je patrné, že - mimo ethyn - jsou zjištěné koncentrace uhlovodíků mezi sebou ve vzájemném vztahu. Zároveň jsou koncentrace uhlovodíků a vodíku v nejtěsnějším vztahu s použitým pojivem (škrob Unipret, portlandský cement). Naopak sledované koncentrace ethynu, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého nejsou ve vztahu s použitým pojivem. FAMD analýza neprokázala přímý vliv zvolené konečné teploty termické úpravy na množství vznikajících uhlovodíků, vodíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého.



Graf 38. Faktorová analýza smíšených dat (FAMD).

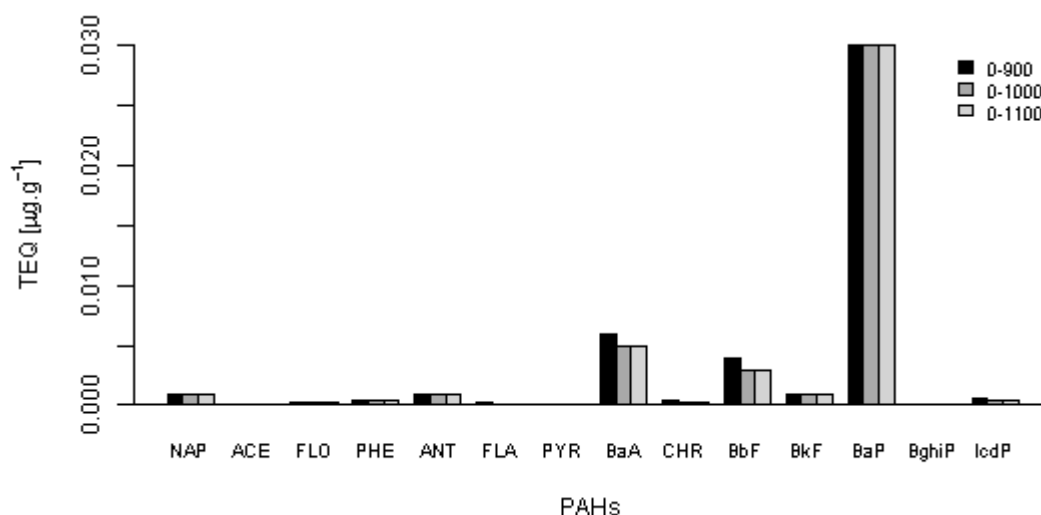
Obsahy jednotlivých 16 prioritních PAHs podle U. S. EPA byly stanoveny při termické úpravě briquet B4 a B21 na konečnou teplotu 900, 1000 a 1100 °C s dobou výdrže 30 min při všech uvedených teplotách.

Celková suma PAHs v odpadním plynu při termické úpravě brikety B4 roste v závislosti na konečné teplotě výdrže. Při konečné teplotě výdrže 900 °C dosahovala 1,74 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (stanovený obsah PAHs v odpadním plynu byl přepočten na jednotku hmotnosti brikety), zatímco při nejvyšší konečné teplotě se zvýšila na 2,40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Závislost obsahu jednotlivých PAHs v odpadním plynu přepočtených na jednotkovou hmotnost upravované brikety na konečné teplotě výdrže je znázorněna v Grafu 39. Z uvedeného grafu je zřejmé, že pouze obsah naftalenu (NAP) v odpadním plynu přepočtený na jednotku hmotnosti brikety roste se zvyšující se teplotou výdrže. Dále byla prokázána přítomnost fluorenu (FLO), fenantrenu (PHE), antracen (ANT), fluorantenu (FLA), chrysen (CHR), benzo(b)fluoranten (BbF) a benzo(a)pyren (BaP) v obsazích 0,16-0,27 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 0,36-0,40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 0,12-0,13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 0,13-0,16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 0,03-0,04 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 0,03-0,04 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, resp. 0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Rozdíly v obsazích uvedených PAHs v závislosti na teplotě výdrže odpovídají nejistotě stanovení. Obsahy ostatních PAHs byly stanoveny pod mezí detekce ($< 0,20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).



Graf 39. Obsahy přítomných PAHs v odpadním plynu po termické úpravě B4.

S ohledem na rozdílné toxikologické vlastnosti sledovaných 16 prioritních PAHs byly vypočítány s využitím tabelovaných toxikologických ekvivalentních faktorů (TEF) toxické ekvivalenty (TEQ) [59]. Z vypočítaných TEQ hodnot (Graf 40) je zřejmé, že vzhledem k stanoveným obsahům jednotlivých sledovaných PAHs je z hlediska karcinogenní rizikovosti nejvíce zastoupen benzo[a]pyren (BaP) a v menší míře benzo[a]antracen (BaA) a benzo[b]fluoranten (BbF) ve všech třech případech termické úpravy B4 (konečná teplota 900, 1000 a 1100 °C s dobou výdrže 40 min při všech uvedených teplotách výdrže). S ohledem na obsahy jednotlivých PAHs a vypočtené hodnoty TEQ je vhodnější při posuzování environmentálních rizik uvádět hodnoty TEQ. Tento závěr je patrný z porovnání výsledků uvedených v grafech 39 a 40, kdy obsah NAP je nejvyšší, ale zdaleka není z hlediska posuzování karcinogenity, tak nebezpečný jako BaP, jehož obsah je několikanásobně nižší.



Graf 40. Vypočtené TEQ PAHs v odpadním plynu po termické úpravě B4.

V analyzovaném odpadním plynu po termické úpravě B21 byly obsahy PAHs podle U. S. EPA stanoveny pod mezí detekce ($< 0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$).

6 Závěr

Předkládaná práce se zabývá problematikou jemnozrnných hutnických odpadů pocházejících z metalurgického komplexu Ostravska. Tyto odpady nejsou doposud plnohodnotně recyklovány a jsou převážně ukládány na skládky, kde negativně ovlivňují životní prostředí. Proto se v posledních letech hledají nové možnosti zpracování a recyklace především ve stávajících hutních agregátech. Jeden ze způsobů jejich využití spočívá ve výrobě briket připravených ze směsi s vhodným pojivem, které nezvýší obsah nežádoucích komponent. Tento postup zaručí snadnější manipulaci s jemnozrnným odpadem a případně usnadní redukci oxidických složek odpadu.

V práci jsou shrnuty současné postupy úpravy hutnických odpadů a metody určení vazby polutantů. K experimentálnímu studiu byly vybrány jemnozrnné vysokopecní a konvertorového kaly. Byla provedena jejich detailní charakterizace, jako je chemická analýza, včetně stanovení vybraných organických polutantů, morfologická, fázová a termogravimetrická analýza. Rovněž byly stanoveny jejich nebezpečné vlastnosti. Z kalů a vybraných šesti druhů pojiv (škrob Unipret, škrob pro přípravu mastných jídel NATURA a kukuřičný škrob jemný NATURA, portlandský cement, bentonit a slévárenská struska) byly připraveny směsné brikety s různým poměrem kalu a pojiva (10, 15, a 30 hm. %). Mechanické vlastnosti těchto briket byly hodnoceny pomocí pádových a tlakových zkoušek. Oba typy kalů a vybrané směsné brikety byly podrobeny řízenému ohřevu do konečných teplot 900, 1000 a 1100 °C s různou dobou výdrže v intervalu od 10-100 min v inertní atmosféře za laboratorních podmínek a za současného odebrání vzniklého plynu. Bylo hodnoceno složení odpadního plynu z hlediska koncentrace methanu, vodíku, oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vyšších uhlovodíků (ethan, ethen, ethyn, propan, propen, butan, buten, isobutan, isobuten, buta-1,3-dien). V tuhém zbytku po termické úpravě byl hodnocen stupeň konverze oxidů železa na jeho kovovou formu.

Charakterizace studovaných vzorků kalů ukázala, že konvertorované kaly obsahují převážně železo v kovové formě a vázané v druhém oxidačním stupni. Na rozdíl od konvertorových kalů, železo ve vysokopecních kalech je vázáno ve třetím oxidačním stupni. Z hlediska nebezpečných vlastností byly oba druhy kalů zařazeny do třídy vyluhovatelnosti IIB dle přílohy č. 2 (Vyluhovatelnost a třídy vyluhovatelnosti) k vyhláše

MŽP 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využití na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.

Z provedeného hodnocení mechanických vlastností připravených směsných briket vyplynulo, že pro průmyslové využití jsou vhodné briкеты připravené z konvertorového kalu a 15 hm. % pojiva škrobu Unipret, nebo portlandského cementu. V případě vysokopecního kalu jsou nejvhodnější směsné briкеты připravené s 15 a 30 hm. % škrobu Unipret i 10 hm. % portlandského cementu.

Z analýzy pevného zbytku po řízeném ohřevu konvertorového kalu nebyla prokázána jednoznačná souvislost mezi konečnou teplotou ohřevu a obsahem železa v kovové formě. Po řízeném ohřevu vysokopecního kalu je obsah kovového železa v konečném tuhém zbytku mnohem výraznější než v případě konvertorového kalu a dochází až k 90% redukci oxidů železa. Na redukci oxidů železa měla pozitivní vliv přítomnost škrobu Unipret zejména u nejnižší teploty (900 °C). Naopak přítomnost portlandského cementu u nižších teplot (900 °C a 1000 °C) prokazatelně potlačila konverzi oxidů železa na kovové železo.

Ze srovnání množství odpadního plynu vznikajícího během termické úpravy obou studovaných briket s původním vzorkem vysokopecního kalu vyplývá, že přítomnost obou pojiv zvýšila množství vzniklého odpadního plynu. Odpadní plyn vždy obsahoval především oxid uhličitý a uhelnatý, vodík, methan i sledované vyšší uhlovodíky v různých koncentracích. Obsah pojiv ovlivnil počáteční teplotu vzniku odpadního plynu směrem k nižším teplotám. V obou typech sledovaných briket odpadní plyn obsahoval prokazatelně vyšší koncentrace vodíku, methanu i vyšších uhlovodíků ve srovnání se složením odpadního plynu vznikajícího během termické úpravy samotných odpadů. Z hodnocení získaných výsledků pomocí faktorové analýzy na smíšených datech (FAMD) vyplývá, že zjištěné koncentrace uhlovodíků jsou mezi sebou ve vzájemném vztahu (mimo ethyn). Zároveň jsou koncentrace uhlovodíků a vodíku v nejtěsnějším vztahu s použitými pojivy (škrob Unipret, portlandský cement). Naopak sledované koncentrace ethynu, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého nejsou ve vztahu s použitým pojivem. FAMD neprokázala přímý vliv zvolené konečné teploty termické úpravy na množství vznikajících uhlovodíků, vodíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Bylo prokázáno, že odpadní plyn vznikající při termické úpravě briket s přídavkem škrobu Unipret obsahuje významnější množství

PAHs. Jejich obsah se s rostoucí teplotou zvyšuje. Nejvýznamnější složkou sumy PAHs je naftalen. Z hlediska negativního vlivu na životní prostředí hodnoceného pomocí toxického ekvivalentu má však nejvýraznější zastoupení benzo-(a)-pyren.

Předložená disertační práce prokázala, že při komplexním hodnocení možnosti recyklace jemnozrnných metalurgických kalů je vhodné nejen sledovat vliv přidaného pojiva na redukci oxidů železa, ale je vhodné se zabývat také složením vznikajících odpadních plynů.

Literatura

- [1] DAS, B.; PRAKASH, S.; REDDY, P. S. R.; MISRA, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007, vol. 50, no. 1, s. 40-57.
- [2] Vyhláška č. 93/2016 Sb. o Katalogu odpadů. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2016.
- [3] 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. Sbírka zákonů Česká republika, 2009 částka 105, s. 5411-5444.
- [4] Zákon č. 223/2015 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 169/2013 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, zákon č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 56/2001 Sb., o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích, ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů Česká republika, 2015 částka 92.
- [5] European Committee for Standardization (2002). European Standard: Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. EN 12457-4. Brussels, Belgium.
- [6] TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 1979, vol. 51, no. 7, s. 844-851.
- [7] SPEAR, T. M.; SVEE, W.; VINCENT, J. H.; STANISCH, N. Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting. *Environmental Health Perspectives*, 1998, vol. 106, no. 9, s. 565-571.

- [8] GABOR, R.; SEIDLEROVÁ, J. Zhodnocení aplikací postupů vyluhovatelnosti Zn, Cd, Pb, Cr pro jemnozrnné metalurgické kaly. *Chemické listy*, 2012, vol. 106, no. 8, s. 773-776.
- [9] GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in analytical chemistry*, 2002, vol. 21, no. 6-7, s. 451-467.
- [10] ZIMMERMAN, A. J.; WEINDORF, D. C. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: A review of procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010, Vol. 2010, Article ID 387803, 7 pages, doi:10.1155/2010/387803
- [11] THÖMING, J.; CALMANO, W. Applicability of single and sequential extractions for assessing the potential mobility of heavy metals in contaminated soils. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 1998, vol. 26, no. 6, s. 338-343.
- [12] SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A. C. Trace Metal Chemistry in Arid zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. *Soil Scientific Society American Journal*, 1982, vol. 46, no. 2, s. 260-264.
- [13] SHUMAN, L. M.; HARGROVE, W. L. Effect of Tillage on the Distribution of Manganese, Copper, Iron, and Zinc in Soil Fractions. *Soil Scientific Society American Journal*, 1985, vol. 49, no. 5, s. 1117-1121.
- [14] ZEIHEN, H.; BRÜMMER, G. W. Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 1989, vol. 59, s. 505-510.
- [15] CAUWENBERG, P.; MAES, A. Influence of Oxidation on Sequential Chemical Extraction of Dredged River Sludge. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 1997, vol. 68, no. 1, s. 47-57.
- [16] VENDITTI, D.; DURÉCU, J.; BERTHELIN, J. A Multidisciplinary Approach to Assess History, Environmental Risks, and Remediation Feasibility of Soils Contaminated by Metallurgical Activities. Part A: Chemical and Physical

- Properties of Metals and Leaching Ability. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, vol. 38, s. 411 - 420.
- [17] BOROVEC, Z. Speciace prvků v kontaminovaných půdách, kalech, říčních a jezerních sedimentech. *Vodní hospodářství*, 2000, no. 1, s. 1-5. ISSN 1210-4922.
- [18] SZÁKOVÁ, J.; TLUSTOŠ, P.; PAVLÍKOVÁ, D.; BALÍK J. Použitelnost různých extrakčních činidel pro stanovení podílu půdního arsenu využitelného rostlinami. *Chemické Listy*, 1997, vol. 91, no. 8, s. 580-584.
- [19] CALVET, R.; BOURGEOIS, S.; MSAKY, J. J. Some Experiments on Extraction of Heavy Metals Present in Soil. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 1990, vol. 39, no. 1, s. 31-45.
- [20] HALL, G. E. M.; GAUTHIER, G.; PELCHAT, J-C.; PELCHAT, P.; VAIVE, J. E. Application of a sequential extraction scheme to 10 geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, vol. 11, no. 9, s. 787-796.
- [21] TOSSAVAINEN, M.; FORSSBERG, E. Leaching behaviour of rock material and slag used in road construction-aminera-logical interpretation. *Steel Research*, 2000, vol. 71, no. 11, s. 442-448.
- [22] HLAVAY, J.; POLYÁK, K.; BÓDOG, I.; CSÓK, Z. Importance and determination of chemical species in solid samples. *Microchemical journal*, 1995, vol. 51, no. 1-2, s. 53-63.
- [23] POLYÁK, K.; BÓDOG, I.; HLAVAY, J. Determination of chemical species of selected trace elements in fly ash. *Talanta*, 1994, vol. 41, no. 7, s. 1151-1159.
- [24] LIN, Z. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *The Science of the Total Environment*, 1997, vol. 198, no. 1, s. 13-31.
- [25] POLYÁK, K.; BÓDOG, I.; HLAVAY, J. Magyar Kémiai Folyóirat. 1995, vol. 101, s. 24-30.

- [26] KULVEITOVÁ, H. Chemická speciace zinku, kadmia a olova a jejich vyluhování z tuhých metalurgických emisí. Ostrava, 1999. Disertační práce na fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava. Vedoucí disertační práce Kuchař Lumír
- [27] BODNÁR, E.; POLYÁK, K.; HLAVAY, J. Material transport between the atmosphere and sediment of the Lake Balaton. *Microchemical Journal*, 2005, vol. 79, no. 1-2, s. 221-230.
- [28] HLAVAY, J.; POLYÁK, K. Chemical Speciation of Elements in Sediment Samples Collected at Lake Balaton. *Microchemical Journal*, 1998, vol. 58, no. 3, s. 281-290.
- [29] VALLS, S.; VÁZQUEZ, E. Stabilisation and solidification of-sewage sludges with Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, no. 10, s. 1671-1678.
- [30] SPENCE, R. D.; SHI C. *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*. Boca Raton: CRC Press, c2005. ISBN 1-56670-444-8.
- [31] CHEN, Q. Y.; TYRER, M.; HILLS, C. D.; YANG, X. M.; CAREY, P. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: A review. *Waste Management*, 2009, vol. 29, no. 1, s. 390-403.
- [32] KURAŠ, M. Pojiva pro solidifikaci odpadů. *Odpadové fórum*, 2012, vol. 1, s. 22-23.
- [33] KAFKA, Z.; VOŠICKÝ, J. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické listy*, 1998, vol. 92, s. 789-793.
- [34] BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*, 2006, vol. 26, no. 7, s. 689-698.
- [35] DERIE, R. A new way to stabilize fly ash from municipal incineration. *Waste Management*, 1996, vol. 16, no. 8, s. 711-716.

- [36] KAFKA, Z. Základy ochrany životního prostředí – část odpady. Studijní materiály Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online][cit. 2016-3-8]. Dostupný z: <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/ZOZP/skriptaZOP.doc>
- [37] HAVLIK, T.; TURZAKOVA, M.; STOPIC, S.; FRIEDRICH B. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 77, s. 41-50.
- [38] LANGOVÁ, Š.; MATÝSEK D. Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation. *Hydrometallurgy*, 2010, vol. 101, s. 171-173.
- [39] KELEBEK, S.; YÖRÜK, S.; DAVIS, B. Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching. *Minerals Engineering*, 2004, vol. 17, no. 2, s. 285-291.
- [40] LANGOVÁ, Š.; RIPLOVÁ, J.; VALLOVÁ, S. Atmospheric leaching of steel-making waste and the precipitation. *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 77, no. 1-2, s. 41-50.
- [41] TRUNG, H., Z.; KUKURUGYA, F.; TAKACOVA, Z.; ORAC, D.; LAUBERTOVA, M.; MISKUFOVA, A.; HAVLIK, T. Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 192, no. 3, s. 1100-1107.
- [42] LANGOVÁ, Š., MATÝSEK, D. Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation. *Hydrometallurgy*, 2010, vol. 101, s. 171-173.
- [43] VEREŠ, J.; LOVÁS, M.; JAKABSKÝ, Š.; ŠEPELÁK, V.; HREDZÁK, S. Characterization of blast furnace sludge and removal of zinc by microwave assisted extraction. *Hydrometallurgy*, 2012, vol. 129-130, s. 67-73.
- [44] ŘEPKA V.; BOTULA J.; SAMKOVÁ, R. Odpady z výroby železa a oceli a jejich recyklace. *Acta Metallurgica Slovac*, 2006, vol. 12, s. 334-337.

- [45] DROBÍKOVÁ, K.; GABOR, R. Recycling the waste materials from steel plants using a briquetting process. Result and Solutions of young R & S for Innovations and Progress. 12-13th September, 2013, Horní Lomná, s. 21-25.
- [46] JHA, M. K.; KUMAR, V.; SINGH, R. J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 2001, vol. 33, no. 1, s. 1-22.
- [47] CANTARINO, M. V.; FILHO, C. C.; MANSUR, M. B. Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges. *Hydrometallurgy*, 2012, vol. 111-112, s. 124-128.
- [48] TAKAMITSU, N.; KUNIHICO, N.; KATSUMI, M. Recovery rate of chromium from stainless slag by iron melts. *ISIJ International*, 2004, vol. 44, s. 665-672.
- [49] TAKANO, C.; CAVALLANTE, F. L.; DOS SANTOS, D. M.; MOURÃO, M. B. Recovery of Cr, Ni and Fe from dust generated in stainless steelmaking. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2005, vol. 114, s. 201-206.
- [50] SCHWEERS, M. E.; ONUSKA, J. C.; HANEWALD, R. H. A Pyrometallurgical Process for Recycling Cadmium Containing Batteries. INMETCO. The International Metals Reclamation Company, Inc. Ellwood City, PA. [cit. 2015-10-16] Dostupné z: <<http://www.inmetco.com/>>
- [51] HARA, Y.; ISHIWATA, N.; ITAYA, H.; MATSUMOTO, T. Smelting Reduction Process with a Coke Packed Bed for Steelmaking Dust Recycling. *ISIJ International*, 2000, vol. 40, no. 3, s. 31-237.
- [52] HUAIWEI, Z.; XIN, H. An overview for the utilization of wastes from stainless steel industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 2011, vol. 55, no. 8, s. 745-754.
- [53] Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons [online]. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995 [cit. 2015-17-6]. Dostupné z: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>>.
- [54] HOLOUBEK, I. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí. Vyd. 1. Praha: Český ekologický ústav, 1996. 134 s. ISBN 80-85087-44-8.

- [55] ZHANG, Y.; TAO, S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, no. 4, s. 812-819.
- [56] BUEKENS, A.; STIEGLITZ, L.; HELL, K.; HUANG, H.; SEGERS P. Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere*, 2001, vol. 42, no. 5-7, s. 729-735.
- [57] BUEKENS, A.; CORNELIS, E.; HUANG, H.; DEWETTINCK, T. Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes. *Chemosphere*, 2000, vol. 40, no. 9-11, s. 1021-1024.
- [58] ANDERSON, D. R.; FISHER, R. Source of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources. *Chemosphere*, 2002, vol. 46, no. 3, s. 371-381.
- [59] HAN, J.; QIN, L.; YE, W.; LI, Y.; LIU, L.; WANG, H.; YAO, H. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal and sewage sludge co-combustion in a drop tube furnace. *Waste Management & Research*, 2012, vol. 30, no. 9, s. 875-882.
- [60] ZHAO, X.; ZHU, W.; HUANG, J.; LI, M.; GONG, M. Emission characteristics of PCDD/Fs, PAHs and PCBs during the combustion of sludge-coal water slurry. *Journal of the Energy Institute*, 2015, vol. 88, no. 2, s. 105-111
- [61] CONESA, J. A.; FONT, R.; FULLANA, A.; MARTÍN-GULLÓN, I.; ARACIL, I.; GÁLVEZ, A.; MOLTÓ, J.; GÓMEZ-RICO M. F. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, vol. 84, no. 1, s. 95-102.
- [62] KASHIWAYA, Y.; NAKAMITSU, T.; KINOSHITA, H.; MIURA, S. Binding energy of carbon implanted into hematite and in situ observation of reaction behavior during heating up experiment. *ISIJ International*, 2011, vol. 51, s. 1204-1212.
- [63] KASHIWAYA, Y.; SUZUKI, H.; ISHII, K. Gas evolution during mechanical milling of hematite-graphite mixture. *ISIJ International*, 2004, vol. 44, s. 1970-1974.

- [64] KASHIWAYA, Y.; SUZUKI, H.; ISHII, K. Characteristics of nano-reactor and phenomena during mechanical milling of hematite-graphite mixture. *ISIJ International*, 2004, vol. 44, s. 1975-1980.
- [65] KHAKI, J. V.; KASHIWAYA, Y.; ISHII, K.; SUZUKI, H. Intensive improvement of reduction rate of hematite-graphite mixture by mechanical milling. *ISIJ International*, 2002, vol. 42, s. 13-12.
- [66] ALLEN, J. E. 1975. Control of Pollution by Recycling Solid Particulate Steel Mill Wastes. United States Patent 3870507.
- [67] EL-HUSSINY, N. A.; SHALABI, M. E. H. A self-reduction intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. *Powder Technology*, 2011, vol. 205, no. 1-3, s. 217-223.
- [68] DANKWAH, J. R.; KOSHY, P.; SAHA-CHAUDHURY, N. M.; O'KANE, P.; SKIDMORE, C.; KNIGHTS, D.; SAHAJWALLA, V. Reduction of FeO in EAF steelmaking slag by metallurgical coke and waste plastics blends. *ISIJ International*, 2011, vol. 51, s. 498-507.
- [69] MURAKAMI, T.; KASAI, E. Reduction mechanism of iron oxide-carbon composite with polyethylene at lower temperature. *ISIJ International*, 2011, vol. 51, s. 9-13.
- [70] LEE, G. S.; SONG, Y. J. Recycling EAF dust by heat treatment with PVC. *Minerals Engineering*, 2007, vol. 20, no. 8, s. 739-746.
- [71] STREZOV, V. Iron ore reduction using sawdust: experimental analysis and kinetic modelling. *Renewable Energy*, 2006, vol. 31, no. 12, s. 1892-1905.
- [72] LUO, S.; YI, C.; ZHOU, Y. Direct reduction of mixed biomass-Fe₂O₃ briquettes using biomass-generated syngas. *Renewable Energy*, 2011, vol. 36, s. 3332-3336.
- [73] GUO, D.; HU, M.; PU, C.; XIAO, B.; HU, Z.; LIU, S.; WANG, X.; ZHU, X. Kinetics and mechanisms of direct reduction of iron ore-biomass composite pellets with hydrogen gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, no. 14, s. 4733-4740.

- [74] KUDO, S.; SUGIYAMA, K.; NORINAGA, K.; LI, C. Z.; AKIYAMA, T.; HAYASHI, J. I. Coproduction of clean syngas and iron from woody biomass and natural goethite ore. *Fuel*, 2013, vol. 103, s. 64-72.
- [75] WU, Y.; FANG, M.; LAN, L.; ZHANG, P.; RAO, K. V.; BAO, Z. Rapid and direct magnetization of goethite ore roasted by biomass fuel. *Separation and Purification Technology*, 2012, vol. 94, s. 34-38.
- [76] HATA, Y.; PURWANTO, H.; HOSOKAI, S.; HAYASHI, J. I.; KASHIWAYA, Y.; AKIYAMA, T. Biotar ironmaking using wooden biomass and nanoporous iron ore. *Energy and Fuel*, 2009, vol. 23, no. 2, s. 1128-1131.
- [77] UEDA, S.; WATANABE, K.; YANAGIYA, K.; INOUE, R.; ARIYAMA, T. Improvement of reactivity of carbon iron ore composite with biomass char for blast furnace. *ISIJ International*, 2009, vol. 49, s. 1505-1512.
- [78] UEKI, Y.; YOSHIIE, R.; NARUSE, I.; OHNO, K. I.; MAEDA, T.; NISHIOKA, K.; SHIMIZU, M. Reaction behavior during heating biomass materials and iron oxide composites. *Fuel*, 2013, vol. 104, s. 58-61.
- [79] YUNUS, N. A.; ANI, M. H.; SALLEH, H. M.; ABD RASHID, R. Z.; AKIYAMA, T.; PURWANTO, H. Reduction of iron ore/empty fruit bunch char briquette composite. *ISIJ International*, 2013, vol. 53, s. 1749-1755.
- [80] ABD RASHID, R. Z.; PURWANTO, H.; SALLEH, H. M.; ANI, M. H.; AKIYAMA, T.; YUNUS, N. A. Carbon doped iron ore using palm kernel shell. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 701, s. 28-31.
- [81] ABD RASHID, R. Z.; SALLEH, H. M.; ANI, M. H.; YUNUS, N. A.; AKIYAMA, T.; PURWANTO, H. Reduction of low grade iron ore pellet using palm kernel shell. *Renewable Energy*, 2014, vol. 63, s. 617-623.
- [82] FU, J. X.; ZHANG, C.; HWANG, W. S.; LIAU, Y. T.; LIN, Y. T. Exploration of biomass char for CO₂ reduction in RHF process for steel production. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, vol. 8, s. 143-149.
- [83] MÄKELÄ, M.; PAANANEN, T.; KOKKONEN, T.; MAKKONEN, H.; HEINO, J.; DAHL, O. Preliminary evaluation of fly ash and lime for use as supplementary

- cementing materials in cold-agglomerated blast furnace briquetting. *ISIJ International*, 2011, vol. 51, s. 776-781.
- [84] KAWANARI, M.; MATSUMOTO, A.; ASHIDA, R.; MUIRA, K. Enhancement of reduction rate of iron ore by utilizing iron ore/carbon composite consisting of fine iron ore particles and highly thermoplastic carbon material. *ISIJ International*, 2011, vol. 51, s. 1227-1233.
- [85] SINGH, V.; TATHAVADKER, V. Development of agglomeration process to utilize the ferromanganese fines in steel making process. *ISIJ International*, 2011, vol. 51, no. 1, s. 59-62.
- [86] BENKA, A.; TALUB, M.; COBANA, A. Phenolic resin binder for the production of metallurgical quality briquettes from coke breeze: Part I. *Fuel Processing Technology*, 2008, vol. 89, no. 1, s. 28-37.
- [87] BENKA, A.; TALUB, M.; COBANA, A. Phenolic resin binder for the production of metallurgical quality briquettes from coke breeze: Part II the effect of the type of the basic catalyst used in the resol production on the tensile strength of the formed coke briquettes. *Fuel Processing Technology*, 2008, vol. 89, s. 38-46.
- [88] BENK, A. Utilisation of the binders prepared from coal tar pitch and phenolic resins for the production metallurgical quality briquettes from coke breeze and the study of their high temperature carbonization behaviour. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no. 9, s. 1152-1161.
- [89] BENK, A.; COBAN, A. Investigation of resole, novalac and coal tar pitch blended binder for the production of metallurgical quality formed coke briquettes from coke breeze and anthracite. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, no. 3, s. 631-638.
- [90] ČSN 015111: Vzorkování sypkých a zrnitých materiálů. Praha, 1974.
- [91] ČSN 72 0121 Základní postup rozboru silikátů – Stanovení kyslíčnicku uhličitého vázkovou metodou. Český normalizační institut, 2009.
- [92] ČSN 72 2041-10: Chemický rozbor ocelářské strusky-Část 10: Stanovení celkového železa. Praha: Český normalizační institut, 1992.

- [93] ČSN 72 2041-9: Chemický rozbor ocelářské strusky-Část 9: Stanovení kovového železa. Praha: Český normalizační institut, 1992.
- [94] ČSN 72 2041-11: Chemický rozbor ocelářské strusky-Část 11: Stanovení kysličníku železnatého. Praha: Český normalizační institut, 1992.
- [95] ČSN EN 12457-4 (838005): Charakterizace odpadů – vyluhování – ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů-Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním), Český normalizační institut, červenec 2003.
- [96] ČSN 616: Koks – Stanovení indexů pádové zkoušky. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [97] ČSN ISO 4700: Železnorudné pelety. Stanovení pevnosti v tlaku. Praha: Český normalizační institut, 1993.
- [98] R Core Team, 2014. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <<http://www.R-project.org/>>.
- [99] Husson, F., Josse, J., Le, S., Mazet, J., 2015. FactoMineR: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining. R package Version 1.29. <<http://CRAN.R-project>.
- [100] AGRAWAL, R. K. Analysis of non-iso thermal reaction kinetics. Part 1. Simple reactions. *Thermochimica Acta*, 1992, vol. 203, s. 93-110.
- [101] COATS, A. V., REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 1964, vol. 201, s. 68-69.
- [102] YAO, F., WU, Q., LEI, Y., GUO, W., XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, vol. 93, s. 90-98.
- [103] VALLOVÁ, S. Kinetika heterogenních reakcí vysokopecního kalu a koksu za neizotermních podmínek. Ostrava, 2003. Disertační práce na fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava. Vedoucí disertační práce Leško Juraj

Publikační činnost

- [1] DROBÍKOVÁ, K. Influence of bacterial leaching on ashes from the incinerator of hazardous waste. In Den interních doktorandů 2010: sborník semináře FMMI, Ostrava: VŠB - TUO, 2010, p. 52 - 53, ISBN - 978-80-248-2344-7.
- [2] ROZUMOVÁ, L.; DROBÍKOVÁ, K. Bacterial leaching of fly ash from hazardous waste incinerators. 15th Conference on Environment and Mineral Processing & Exhibition, 8-10th June 2011, 2. díl, VŠB-TU Ostrava, Faculty of Mining and Geology, Czech Republic, p. 23-28, ISBN 978-80-248-2388-1.
- [3] SEIDLEROVÁ, J.; CIHLÁŘOVÁ, M.; DROBÍKOVÁ, K.; ROZUMOVÁ, L. Study of the stability of the photoactive composite. 3rd International Conference NANOCON 2011, 21-23th September 2011, 1st Edition, Brno, Czech Republic, EU, p. 433-439, ISBN 978-80-87294-27-7.
- [4] DROBÍKOVÁ, K.; ČECH BARABASZOVÁ, K. Pre-treatment of vermiculite using milling and microwave techniques. *Journal of Nanocomposites and Nanoceramics*. 2012, vol. 3, no. 1, p. 1-5.
- [5] DROBÍKOVÁ, K.; SIMHA-MARTINKOVÁ, G.; DVOŘÁČEK, J.; SEIDLEROVÁ, J.; TOMÁŠEK, V.; MATĚJKA, V. Characterization of carbon prepared from crop-plant. 4th International conference NANOCON 2012, 23-25th October 2012, 1st. Edition, Brno, Czech Republic, EU, p. 126-127, ISBN 978-80-87294-32-1.
- [6] DROBÍKOVÁ, K.; VALLOVÁ, S.; GABOR, R.; SEIDLEROVÁ, J. Characterization of steelmaking sludge and possibility of thermal treatment. XX International Student's Day of Metallurgy, 14-16th March, 2013, Cracow, Poland, EU, p. 56, ISBN 978-83-63663-14-8.
- [7] GRYČOVÁ, E.; DROBÍKOVÁ, K.; GABOR, R.; SEIDLEROVÁ, J. Characterization of dust from sinter plant using the sequential extraction. XX International Student's Day of Metallurgy, 14-16th March, 2013, Cracow, Poland, EU, p. 58, ISBN 978-83-63663-14-8.

- [8] ROZUMOVÁ, L.; SEIDLEROVÁ, J.; DROBÍKOVÁ, K. Sorption properties of blast furnace sludge. XX International Student's Day of Metallurgy, 14-16th March, 2013, Cracow, Poland, EU, p. 60, ISBN 978-83-63663-14-8.
- [9] DROBÍKOVÁ, K.; GABOR, R. Recycling the waste materials from steel plants using a briquetting process. Result and Solutions of young R & S for Innovations and Progress. 12-13th September, 2013, Horní Lomná, p. 21-25, ISBN 978-80-248-3292-0.
- [10] DROBÍKOVÁ, K.; GABOR, R.; SEIDLEROVÁ, J. Využití sekvenčních extrakcí k hodnocení průmyslových odpadů. Analytika odpadů III, 13-14th November 2013, Hustopeče, p. 76-83, ISBN 978-80-86832-74-6.
- [11] DROBÍKOVÁ, K., PEIKERTOVÁ, P., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., TOKARSKÝ, J., MATĚJKA, V., LANG, J., LU, Y. Characterization and effect of UV irradiation on polyamide 1010 and polyamide 1010/kaolinite. 6th International conference NANOCON 2014, 5-7 November 2014, 1st. Edition, Brno, Czech Republic, EU, p. 163-163, ISBN 978-80-87294-55-0.
- [12] DROBÍKOVÁ, K., ROZUMOVÁ, L., OTOUPALÍKOVÁ, H., SEIDLEROVÁ, J. Bioleaching of hazardous waste. *Chemical Papers*, 2015, vol. 69, no. 9, p. 1193-1201, ISSN 0366-6352.
- [13] PAZOURKOVÁ, L., DROBÍKOVÁ, K., RELI, M., SIMHA MARTYNKOVÁ, G.: Preparation of smooth polyethylene and polyethylene/organo-vermiculite surface. 7th International conference Nanocon 2015, 14-16 September 2015, 1st. Edition, Brno, Czech Republic, EU.
- [14] DROBÍKOVÁ, K., BAJGARAOVÁ, B., MOTYKA, O., SEIDLEROVÁ, J.: Hodnocení produktů stabilizace nebezpečných odpadů z termické likvidace zdravotnických odpadů. Analytika odpadů IV., 3-4th November 2015, Tábor, Czech Republic, EU, p. 124-129, ISSN 978-80-86832-88-3.
- [15] DROBÍKOVÁ, K., PLACHÁ, D., MOTYKA, O., GABOR, R., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., VALLOVÁ, S., SEIDLEROVÁ J., 2015, Recycling of blast

furnace sludge by briquetting with starch binder: waste gas from thermal treatment utilizable as a fuel. *Waste management*, 2016, vol. 48, p. 471-477.

- [16] SEIDLEROVÁ, J., MOTYKA, O., ŠAFAŘÍKOVÁ, M., ROZUMOVÁ, L., DROBÍKOVÁ, K., ŠAFAŘÍK, I., Lead ions sorption using magnetically modified sorbent based on titanium dioxide powder. *Journal of Environmental Sciences*. 2015 Submitted.
- [17] DROBÍKOVÁ, K., GABOR, R., MOTYKY, O., PLACHÁ, D., SEIDLEROVÁ, J., Vliv druhu pojiva na tvorbu odpadního plynu při termické úpravě briketovaných jemnozrnných metalurgických kalů. *Hutnické listy*, 2016, 2, 69, p. 17-23.
- [18] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., TOKARSKÝ, J., PEIKERTOVÁ, P., DROBÍKOVÁ, K. Kaolinite/ZnO: Functional and eco-friendly nanocomposite with high photocatalytic activity. IV. International workshop on layered materials, September 5-6, 2016, Kutná Hora, Czech Republic.
- [19] GABOR, R., MALANÍK, K., MARVAN, J., DOUBKOVÁ, M., PAŘÍZEK, M., BAČÁKOVÁ, L., DROBÍKOVÁ, K., Výzkum a vývoj aplikace technologie mikroobloukové oxidace titanové slitiny Ti6Al4V. *Hutnické listy*, 2016, přijato k publikaci.

Seznam použitých zkratk

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AES	Atomová emisní spektrometrie
ATSDR	Agentura pro sledování toxických látek a nemocí
CR	Metoda Coatse a Redferna
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
DTG křivka	Derivační termogravimetrická křivka
EFB char	Prázdné ovocné skořápky
FAMD	Faktorová analýzy na smíšených datech
FD	Fluorescenční detektor
FID	Plamenově ionizační detektor
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
ISOH	Informační odpadové hospodářství
I-TEQ	Mezinárodní toxický ekvivalent
KKO	Konvertorový kal
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
N	Nebezpečný odpad
PAHs	Polycyklické aromatické uhlovodíky
PCA	Analýza hlavních komponent
PCBs	Polychlorované bifenyly
PCDD	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzofurany

PDA	Detektor diodového pole
PKS	Skořápky palmových jader
PNR	Metoda přímé nelineární regrese
RHF	Rotační nístějová pec
RL	Rozpuštěné látky
RSS	Residuální součet čtverců
XRPD	Rentgenová prášková difrakční analýza
S/S	Solidifikace/Stabilizace
TCD	Teplotně vodivostní detektor
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TEF_i	Toxický ekvivalentní faktor
TEQ	Toxický ekvivalent
TG křivka	Termogravimetrická křivka
TGA	Termogravimetrická analýza
U.S. EPA	Americká agentura pro ochranu životního prostředí
USA	Spojené státy americké
UV-VIS	Spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti
VP	Vysokopecní kal
XAD-2	Styren-divinilbenzenový kopolymer
XRPD	Rentgenová prášková difrakční analýza

Seznam tabulek

Tabulka 1. Seznam směsných briket.	33
Tabulka 2. Chemické složení odpadních materiálů.	38
Tabulka 3. Obsah kongeneru ve vzorcích kalu.	38
Tabulka 4. Stanovení koncentrace PAHs v sušině.	39
Tabulka 5. Složení vodného výluhu.	42
Tabulka 6. Koncentrace Cd, Pb a Zn v TCLP výluhu.	42
Tabulka 7. Analýza pojiv.	45
Tabulka 8. Vypočtené kinetické parametry.	49
Tabulka 9. Vypočtené kinetické parametry použitých pojiv.	51
Tabulka 10. Výpočet kinetických parametrů brikety B4.	59
Tabulka 11. Výpočet kinetických parametrů brikety B21.	69

Seznam obrázků

Obrázek 1. Schéma vzniku jemných vysokopecních kalů.	6
Obrázek 2. Schéma vzniku jemných konvertorových kalů.	7
Obrázek 3. Schéma procesu INMECTO [50].	16
Obrázek 4. Recyklace odprašků v šachtové peci (STAR proces) [51].	17
Obrázek 5. Pec NABERTHERM s váhou a retortou.	34
Obrázek 6. Schéma laboratorní jednotky.	35
Obrázek 7. XRPD záznam vzorku VP.	39
Obrázek 8. XRPD záznam vzorku KKO.	40
Obrázek 9. SEM snímky: a) VP a b) KKO.	40
Obrázek 10. Distribuční křivky velikosti částic vzorků VP a KKO.	41
Obrázek 11. TG a DTG křivky vzorku VP v dynamické atmosféře argonu.	47
Obrázek 12. TG a DTG křivky vzorku KKO v dynamické atmosféře argonu.	48
Obrázek 13. TG a DTG křivky škrobu Unipret v dynamické atmosféře argonu.	49
Obrázek 14. TG a DTG křivky portlandského cementu v dynamické atmosféře argonu.	50
Obrázek 15. XRPD záznam vzorku VP po termické úpravě při 900 °C.	52
Obrázek 16. XRPD záznam vzorku VP po termické úpravě při 1000 °C.	53
Obrázek 17. XRPD záznam vzorku VP po termické úpravě při 1100 °C.	54
Obrázek 18. XRPD záznam vzorku KKO po termické úpravě při 900 °C.	57
Obrázek 19. XRPD záznam vzorku KKO po termické úpravě při 1000 °C.	57
Obrázek 20. XRPD záznam vzorku KKO po termické úpravě při 1100 °C.	58
Obrázek 21. TG a DTG křivky brikety B4 v dynamické atmosféře argonu.	59
Obrázek 22. XRPD záznam fázového složení briket B4 po termické úpravě.	62
Obrázek 23. TG a DTG křivky brikety B21 v dynamické atmosféře argonu.	69
Obrázek 24. XRPD záznam briket B21 po termické úpravě při 900 °C.	71
Obrázek 25. XRPD záznam briket B21 po termické úpravě při 1000 °C.	72
Obrázek 26. XRPD záznam briket B21 po termické úpravě při 1100 °C.	72
Obrázek 27. XRPD záznam portlandského cementu.	116

Seznam grafů

Graf 1. Vývoj produkce odpadních materiálů 10 02 07* a 10 02 13* v ČR.	8
Graf 2. Tessierova extrakce vzorků VP a) a KKO b).	43
Graf 3. Polyák extrakce vzorků VP a) a KKO b).	44
Graf 4. Závislost podílu kovového k celkovému obsahu železa v pevné fázi po termické úpravě VP a KKO při různých teplotách a dobách výdrže (40, 70 a 100 min).	51
Graf 5. Obsah CO a CO ₂ v odpadním plynu po termické úpravě původního vzorku VP.	55
Graf 6. Obsah CH ₄ a H ₂ v odpadním plynu po termické úpravě původního vzorku VP.	55
Graf 7. Obsah uhlovodíků v odpadním plynu po termické úpravě původního vzorku VP.	56
Graf 8. Závislost podílu kovového k celkovému obsahu železa v pevné fázi po termické úpravě briket tvořených VP s 15 % škrobu Unipret při různých teplotách a době výdrže 40 min.	61
Graf 9. Koncentrace CH ₄ , H ₂ , CO a CO ₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 900 °C.	63
Graf 10. Koncentrace CH ₄ , H ₂ , CO a CO ₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 1000 °C.	63
Graf 11. Koncentrace CH ₄ , H ₂ , CO a CO ₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 1100 °C.	64
Graf 12. Obsah uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 900 °C.	65
Graf 13. Obsah uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 1000 °C.	65
Graf 14. Obsah uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 15 hm. % škrobu Unipret v závislosti na teplotě – doba výdrže 40 min při teplotě 1100 °C.	66
Graf 15. Korelační graf, velikost kruhů představuje význam určené korelace.	67
Graf 16. Korelační kruh odvozený z Analýzy hlavních komponent (PCA).	68

- Graf 17.** Závislost podílu kovového k celkovému obsahu železa v pevné fázi po termické úpravě briket tvořených VP s 10 % portlandského cementu při teplotách 900, 1000 a 1100 °C a různé době výdrže. 70
- Graf 18.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 900 °C. 73
- Graf 19.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 900 °C. 74
- Graf 20.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 900 °C. 74
- Graf 21.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 1000 °C. 75
- Graf 22.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 1000 °C. 75
- Graf 23.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 1000 °C. 76
- Graf 24.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 1100 °C. 76
- Graf 25.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 1100 °C. 77
- Graf 26.** Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 1100 °C. 77

Graf 27. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 900 °C.	78
Graf 28. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 900 °C.	78
Graf 29. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 900 °C.	79
Graf 30. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 1000 °C.	79
Graf 31. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 1000 °C.	80
Graf 32. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 1000 °C.	80
Graf 33. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 10 min při teplotě 1100 °C.	81
Graf 34. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 20 min při teplotě 1100 °C.	81
Graf 35. Koncentrace uhlovodíků v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdrže 30 min při teplotě 1100 °C.	82
Graf 36. Korelační graf, velikost kruhů představuje význam určené korelace.	83
Graf 37. Korelační kruh odvozený z Analýzy hlavních komponent (PCA).	84
Graf 38. Faktorová analýza smíšených dat (FAMD).	85
Graf 39. Obsahy přítomných PAHs v odpadním plynu po termické úpravě B4.	86
Graf 40. Vypočtené TEQ PAHs v odpadním plynu po termické úpravě B4.	87

Přílohy

Příloha 1 Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti.

1. Úprava vzorku a příprava vodného výluhu

Při úpravě vzorku a následné přípravě vodného výluhu se postupuje podle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Předběžná úprava vzorku odpadů upravených stabilizací je uvedena v příloze č.7. Pro filtraci výluhu určeného k ekotoxikologickým testům se použijí papírové filtry se střední velikostí póru 5 μ m.

2. Analytické metody

Referenční analytické metody jsou uvedeny v příloze č. 12. K rozborům lze použít i jiných srovnatelných metod pro daný účel validovaných.

3. Třídy vyluhovatelnosti

Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů – koncentrací škodlivin ve vodném výluhu odpadu (v mg/l) pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti jsou uvedeny v tabulce č. 2.1.

Tabulka č. 2.1.

Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti

ukazatel	Třídy vyluhovatelnosti			
	I	IIa	IIb	III
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
DOC(rozpuštěný organický uhlík)	50	80	80	100
Fenolový index	0,1			
Chloridy	80	1500	1500	2 500
Fluoridy	1	30	15	50
sírany	100	3000	2 000	5 000
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 (rozpuštěné látky) ¹⁾	400	8 000	6 000	10 000
pH		≥ 6	≥ 6	

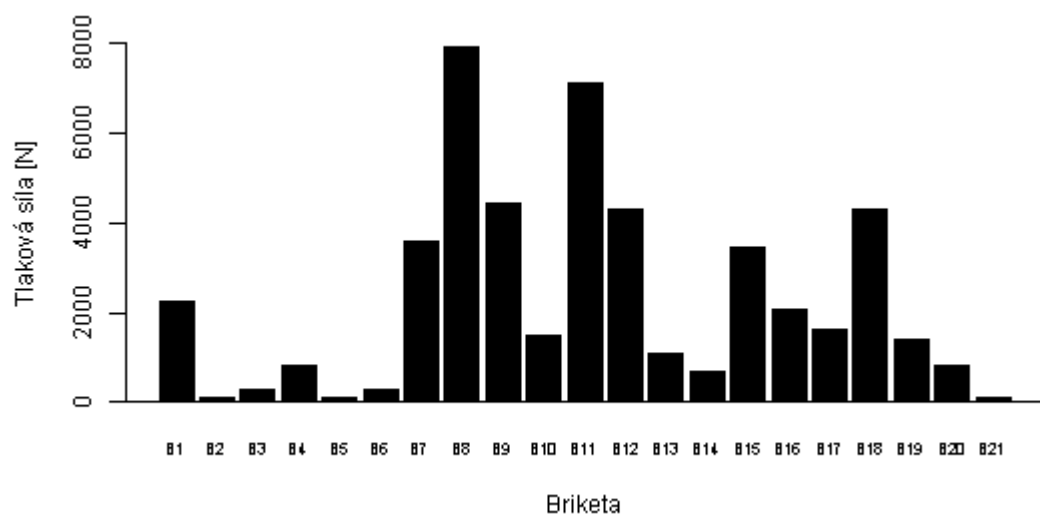
Poznámka k tabulce č. 2.1.:

¹⁾ Pokud je stanovena hodnota ukazatele RL (rozpuštěné látky), není nutné stanovit hodnoty koncentrací síranů a chloridů.

4. Postup hodnocení vyluhovatelnosti odpadů

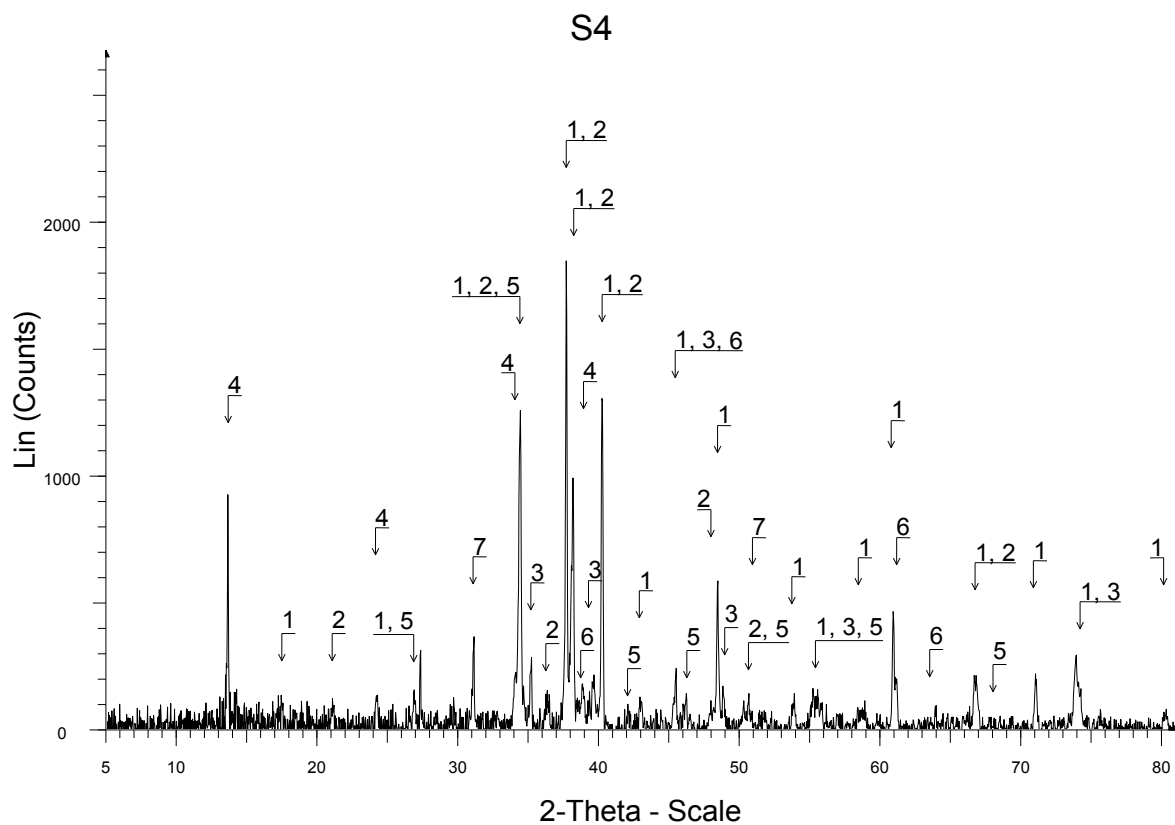
Postup hodnocení vyluhovatelnosti odpadů je stanoven v metodickém pokynu Ministerstva životního prostředí k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů zveřejněném ve Věstníku MŽP, ročník XII, částka 12, prosinec 2002.

Příloha 2 Pevnost v tlaku zkoušených briket.



Graf 41. Pevnost v tlaku zkoušených briket.

Příloha 3 XRPD záznam vzorku portlandského cementu (S4).



Obrázek 27. XRPD záznam portlandského cementu.

(1-trikalcium silikát (C_3S), 2-dikalcium silikát (C_2S), 3-trikalcium aluminát (C_3A), 4- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 5- $CaCO_3$, 6- $MgCO_3$, 7- grafit (C)).