

# Aktivace vysokopecní strusky a její využití ve stavebnictví

Jan Trejbal, Zdeněk Prošek, Pavel Tesárek, Jan Valentin

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, ČR

e-mail: zdenek.prosek@fsv.cvut.cz

## Souhrn

Vysokopecní struska, která se nezbytně nevyznačuje vysokými podíly sklovité fáze (pucolánově aktivní částice), je odpadní materiál, který lze po vhodných mechano-chemických úpravách využít jako pojivo při výrobě nových stavebních materiálů. V příspěvku je popsána analýza odpadní strusky, která vznikla v průběhu recyklace strusky jako kameniva do asfaltových směsí nebo hydraulicky stmelených směsí v dopravním stavitelství. Příspěvek se soustředí na popis vlivu strusky v cementové pastě. Jako experimentální metody byla použita granulometrie, kalorimetrie a mechanické zkoušky.

**Klíčová slova:** vysokopecní struska, recyklace, mechanické vlastnosti, pevnostní charakteristiky, kalorimetrie, cementové kompozity

## Úvod

V Evropě se dle dostupných materiálů v roce 2016 vyrobilo přibližně 90 mil. tun železa a 160 mil. tun oceli, což nebyl příliš velký rozdíl oproti roku 2014. S tím byla spojena produkce okolo 25 mil. tun vysokopecní strusky a 18 mil. tun ocelářské strusky [1]. V České republice po světové ekonomické krizi v roce 2008 došlo k poklesu množství vyrobeného železa i oceli. Zatímco v roce 2007 bylo vyrobeno přibližně 5 mil. tun železa a 7 mil. tun oceli, v roce 2015 už to bylo jen okolo 4 mil. tun železa a 5 mil. tun oceli. V posledních letech však dochází k mírnému nárůstu výrobních objemů [2]. Produkce strusky se v České republice pohybuje ročně dle dostupných materiálů okolo 1,5 až 2 mil. tun vysokopecní strusky, 1,0 až 1,2 mil. tun ocelářské strusky a 1,6 mil. tun strusky z elektráren (škváry) [3-5]. Struska je v České republice dále využívána takřka ze 100 % a tím odpad nevytváří žádná ekologická rizika [6]. Vysokopecní struska je při výstupu z pece dnes nejčastěji chlazena proudem vody a vzniká tzv. struskový granulát, který se dále zpracovává mletím a má dobré pucolánové vlastnosti a je tak využíván pro výrobu cementu. Využití strusky do cementu (struskový cement) má velký potenciál [7], který je již řadu let takto hojně využíván a po celém světě se jedná o běžný produkt. Existují dokonce kontinentální sdružení – např.: v Evropě Euroslag [1], v USA je to ASC - Slag Cement Association [8] a Austrálie s Asií je spojena pod hlavičkou ASA - Australasian (iron & steel) Slag Association [9].

Dalším zdrojem pro recyklaci jsou strusky ukládané v minulosti do hald. Množství tohoto odpadu se odhadovalo v roce 2010 na 20 milionů tun [10]. Struska takto uložená je objemově stálá, a proto se hodí pro využití v oblasti umělého (drcením recyklovaného) kameniva. V průběhu drcení struskového kameniva vzniká jako vedlejší technologický produkt struskový materiál ve formě odprašků s velikostí částic od 0 do 200 mikronů. Odpad ve formě struskových odprašků se dále jeví neefektivní využívat jako umělé kamenivo, neboť jejím vlivem dochází například k navyšování vodního součinitele výsledné betonové směsi a tím i zvýšení nákladů na výrobu a snížení mechanických vlastností budoucího betonového kompozitu. Jako efektivnější se jeví využití v oblasti směsných cementů, kde by část strusky nahrazovala běžný portlandský cement. Jenže s ohledem k platným technickým normám pro cementy se tento druh strusky tolik nehodí, a to například z důvodu nižšího obsahu pucolánově aktivních částic (vlivem dlouhého uložení na haldách). Proto je snahou takovou strusku aktivovat pomocí mechanického aktivování (vysokorychlostním mletím) [10]. Další možností aktivace je stejně jako u popílků pomocí chemického aktivátoru za vzniku takzvaného geopolymery [11]. Příkladem využití je aplikace na Slovensku v Považské cementárně v Ladcích, kde ve spolupráci s výzkumným stavebním institutem v Bratislavě vytvořili nový typ cementu, kde je pouze 20 % slínku, zbytek kompozitu tvoří úletový popílek, struska a alkalický aktivátor [12]. Další příklad lze vidět také v České republice, kde pomocí strusky a dalších aktivátorů vytvořili směsný cement s vysokým obsahem starého recyklovaného betonu [13].

## Materiály a Vzorky

Struskové kamenivo, ze kterého vznikl námi používaný vedlejší produkt ve formě odprašků, pochází z kladenské haldy Koněv. Jedná se o vzduchem chlazenou vysokopecní strusku, která byla na haldu vyvážena nejvíce v letech 1870 až 1970. Struskové odprašky byly mechanicky aktivovány ve firmě LAVARIS s.r.o. na vysokorychlostním mlýnu SKD 251. Jedná se o mlýn určený k recyklaci ve stacionární lince, kde příkon motorů je  $2 \times 15$  KW. Vlivem recyklace pomocí vysokorychlostního mletí došlo nejen ke zmenšení jednotlivých zrn materiálů a to až na nanoúroveň, ale současně mohlo dojít k aktivaci v důsledku předávané energie, jež při vlastním mletí vzniká. Z těchto důvodů je celkový proces aktivace pomocí mikromletí nazýván jako mechano-chemická aktivace. Byly vytvořeny dvě jemnosti mletí v závislosti na odběrném místě a na režimu nastaveném na lince vysokorychlostního mletí. První vzorek byl označen jako Struska O, jedná se o mechano-chemicky neaktivovanou strusku ve formě odpadních odprašků. Druhý vzorek byl označen jako Struska A, která byla odebrána z prvního cyklonu recyklační výrobní linky. Třetí vzorek byl označen jako Struska B a ta byla odebrána z druhého cyklonu. Jednotlivé mechano-chemicky aktivované strusky se mezi sebou lišily jak velikostí částic, tak také specifickým povrchem částic (zvýšená chemická aktivita zrn).

Ze strusky v kombinaci s portlandským cementem CEM I 42,5R z Radotína byly vyrobeny dvě sady vzorků. První sada sloužila pro zmapování vlivu strusky v průběhu hydratace pomocí kalorimetrie. Směsi skládající se ze strusky a cementu v poměru hmotností 20:80 byly vkládány do PE ampulí o objemu 20 ml. Vodní součinitel pro všechny směsi byl stanoven na hodnotu 0,45. Jedná se o vodní součinitel v/b, tedy poměr vody a pojiva (cement + struska). Ampule byly následně vkládány do kalorimetru, kde byl měřen vývoj hydratačního tepla.

Druhá sada vzorků sloužila pro mechanické testování. K tomuto účelu sloužily vzorky (zkušební tělesa) o velikosti  $40 \times 40 \times 160$  mm. Celkově byly vytvořeny 4 sady vzorků, které se lišily v míře mechanického aktivování strusky. Vzorky byly složeny ze 70 hm. % portlandského cementu a 30 hm. % různě mechanicky aktivované strusky. Vodní součinitel v/b pro všechny směsi byl stanoven na hodnotu 0,4. Tabulka 1 ukazuje jednotlivá složení.

**Tabulka 1: Složení jednotlivých testovaných směsí.**

Směs	Cement (CEM I 42.5 R) [hm. %]	Struska [hm. %] podle zdroje			Vodní součinitel [-]	Objemová hmotnost [kg/m <sup>3</sup> ]
		Odprašky	Struska A	Struska B		
C ref.	100	-	-	-	0,40	2046 ± 40
O30	70	30	-	-	0,40	1978 ± 29
A30	70	-	30	-	0,40	1992 ± 28
B30	70	-	-	30	0,40	1985 ± 50

## Experimentální Metody a Výsledky

Pro stanovení možnosti aktivace byl vybrán soubor parametrů, které popisují jednak samotný materiál, tak také jeho chování v portlandském cementu. Mezi tyto metody patřila laserová granulometrie, kalorimetrie a destruktivní a nedestruktivní mechanické testy.

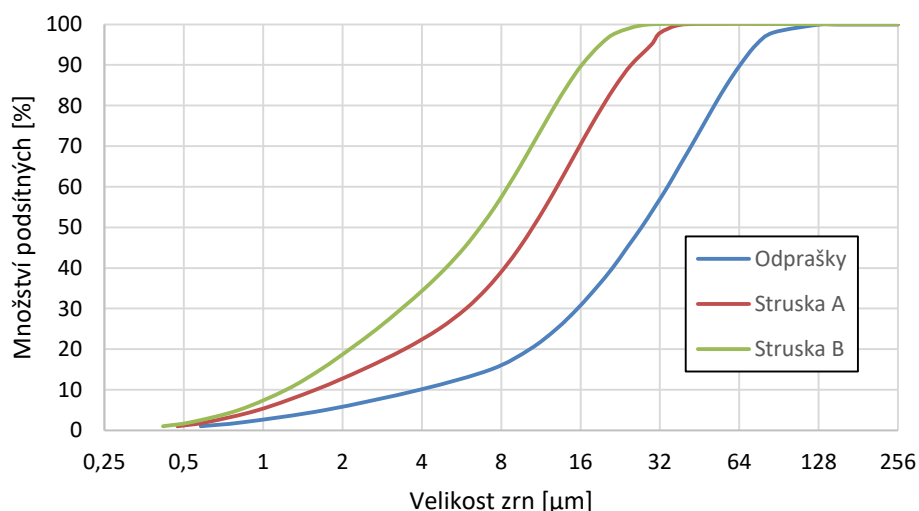
### **Laserová granulometrie**

Pro určení zrnitosti jemnozrnných složek strusky a především pak mikromleté strusky po procesu vysokorychlostního mletí a určení velikosti středního zrna byl použit laserový granulometr, byla použita tzv. suchá metoda. Výsledkem laserové granulometrie je křivka zrnitosti (Obrázek 1). Dalším parametrem popisujícím jemnost částic byl tzv. Sauterův průměr. Jedná se o další podstatný parametr popisující budoucí možnou aktivitu strusky. Tento parametr zohledňuje nejen povrch zrn, ale současně i

průměrný objem. Definice Sauterova průměru, obvykle označeného jako  $D[3,2]$ , kde „3“ představuje třetí rozměr, tudíž objem, a „2“ označuje druhý rozměr, tudíž povrch, je následující:

$$D[3,2] = \frac{\sum_{i=1}^n D_i^3 v_i}{\sum_{i=1}^n D_i^2 v_i} \quad (1)$$

kde  $D$  – rozměr  $i$ -té částice ( $\mu\text{m}$ ),  $v$  – početnost této částice.



**Obrázek 1: Křivky zrnitosti testovaných materiálů.**

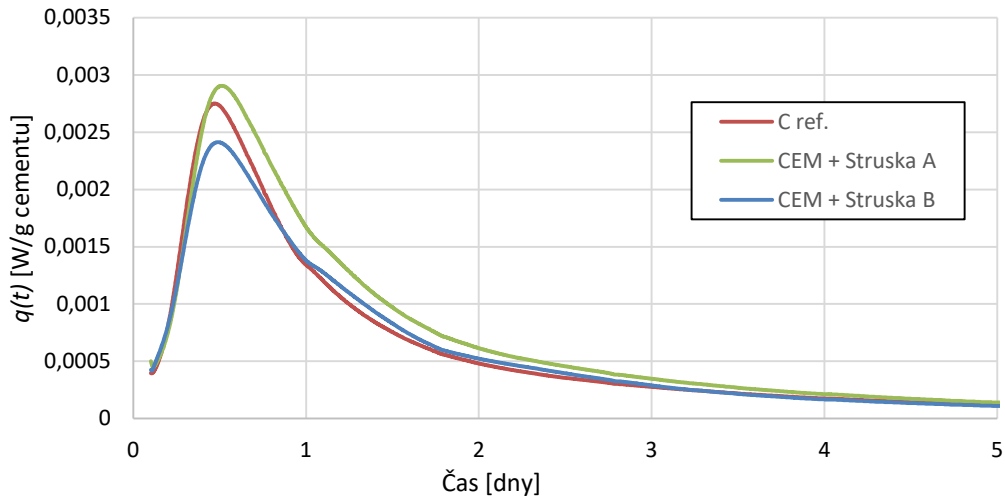
Výsledky laserové granulometrie ukázaly pozitivní vliv mletí ve vysokorychlostních desintegrátorech na struskové odprašky, kde došlo ke zmenšení velikosti zrn a také ke zvýšení aktivity. Pokud přihlídneme i k Sauterově hodnotě, která je nepřímo závislá na měrném povrchu zrn, tedy pokud je hodnota nižší, znamená to, že objem částic je menší a specifický povrch částic naopak vyšší. Sauterova hodnota byla v případě struskových odprašků  $7,85 \mu\text{m}$ , u Strusky A tato hodnota klesla na  $4,05 \mu\text{m}$  a u Strusky B dokonce na hodnotu  $2,99 \mu\text{m}$ . Výsledky ukazují, že vysokorychlostním mletím upravená struska je 2 krát až 3 krát aktivnější než původní odprašky.

### **Kalorimetrie**

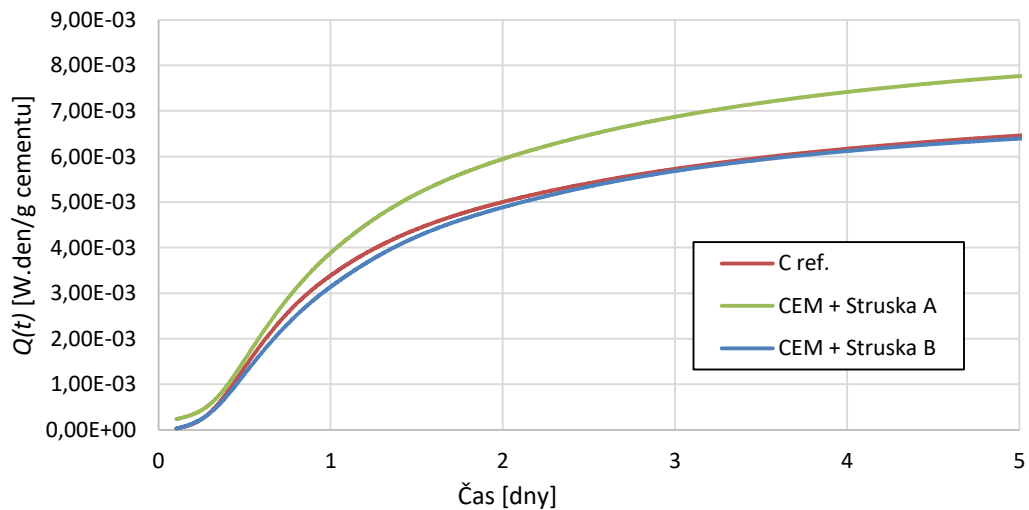
Aktivitu pojiva lze sledovat pomocí kalorimetrie. Jedná se o metodu, která zaznamenává vývin hydratačního tepla anorganického pojiva v čase. Obecně lze říci, že čím vyšší tok tepla je zaznamenán, tím vyšší je reaktivita materiálu s vodou. Měření bylo prováděno na kalorimetru TAM Air (Thermometric Sweden). Jedná se o isothermní kalorimetr pro přesné stanovení tepelného toku (produkce i spotřeby) a množství vyprodukovaného tepla. Výchozí teplota všech osmi komor kalorimetru byla temperována na stabilní teplotu  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sledován byl vývin hydratačního tepla od počátku záměsi vody po dobu 5 dnů. Výsledkem experimentu je specifický tepelný tok  $q(t)$ , ze kterého je počítáno kumulativní hydratační teplo  $Q(t)$ . Kumulativní hydratační teplo je dáno vztahem (2):

$$Q_t = \int q(t) dt \quad (2)$$

Vývin hydratačního tepla byl normalizován na 1 g cementu pro vyzdvižení sledovaných rozdílů a přírůstků tepla. Tepelný tok je zachycen na Obrázku 2, zatímco kumulativní množství tepla na následujícím Obrázku 3.



**Obrázek 2: Tok tepla zjištěný během kalorimetrie.**



**Obrázek 3: Kumulativní množství tepla.**

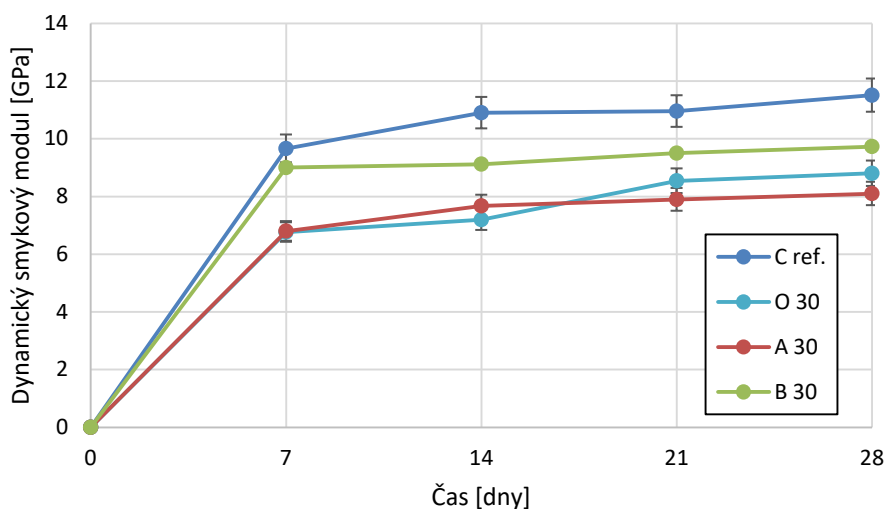
Výsledky poukazují na skutečnost, že vývin hydratačního tepla směsí se struskou (A i B) normalizovaný na 1 g cementu překonal referenční směs tvořenou pouze cementem, což se vyprodukovaného maximálního tepla týká. Převaha obou směsí se struskami je zjevná již od prvních okamžiků kalorimetrického měření a setrvává po celou dobu sledovaného času. Popisovaný trend rovněž dokládají křivky popisující kumulativní vyzářené hydratační teplo. V tomto případě je rozdíl ve prospěch směsí se struskami ještě znatelnější. Vysvětlení lze pravděpodobně hledat ve velikosti částic. Směsi se struskami jsou jemně mleté, tudíž mají větší specifický povrch a tedy i vyšší kinetickou energii než referenční cement. Exotermické fyzikálně-chemické procesy odehrávající se mezi vodou a suchou směsí na molekulární úrovni tak dostávají větší funkční prostor. Rozdíl mezi oběma struskami lze přisuzovat jejich různému reakčnímu potenciálu.

### **Mechanické vlastnosti**

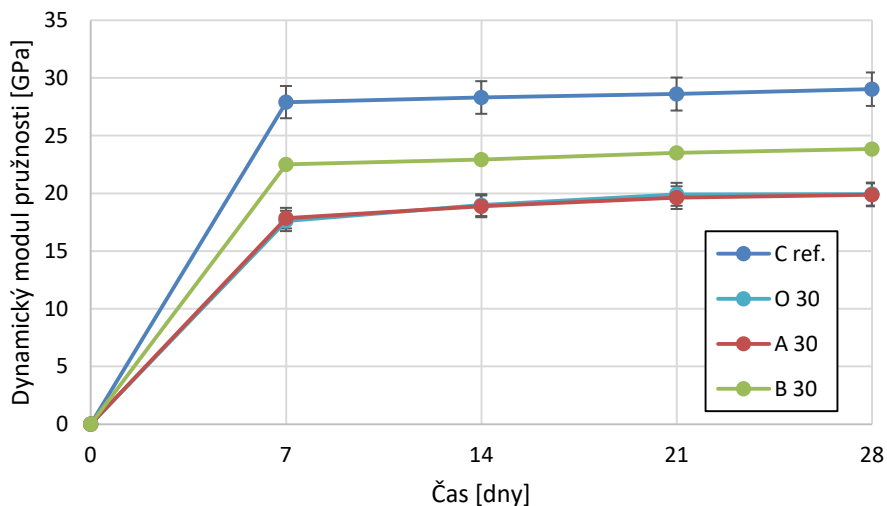
Následně byla aktivita strusky sledována nepřímo pomocí výsledných mechanických vlastností 28 dní starých cementových past, kde část portlandského cementu byla nahrazena struskou. Sledovány byly předem zvolené pevnostní a materiálové charakteristiky. Destruktivní testy byly zaměřeny na hledání pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu. Provedeny byly v souladu s relevantními technickými standardy na zatěžovacím lisu Web Tiv Ravestein FP100. Nedestruktivní metoda sloužila pro zjištění dynamických modulů pružnosti za použití rezonanční metody od firmy Brüel & Kjaer. V první fázi byla využita

nedestruktivní rezonanční metoda pro popsání vývoje dynamického modulu pružnosti a dynamického smykového modulu v prvních 28 dnech. Měření probíhalo v 7., 14., 21. a 28. den od výroby vzorků. Následně 28. den byly zkušební vzorky otestovány pomocí tříbodového ohybu pro zjištění pevnosti v tahu za ohybu a nakonec na přelomených půlkách byla zkoumána pevnost v tlaku. Rychlost zatěžování v případě tříbodového ohybu byla 1 mm/min a v případě jednoosé tlakové zkoušky 5 mm/min.

Výsledky dynamických smykových modulů a dynamických modulů pružnosti jsou znázorněny na obrázcích níže (Obrázek 4, Obrázek 5). Na obou grafech lze vidět obdobný trend a to, že nejvyšší hodnotu modulu měla referenční směs tvořená z cementu, za níž byla směs tvořená cementem a struskou B a nakonec zbylé dvě směsi. Dále grafy ukazují největší nárůst modulů v prvních 7 dnech.

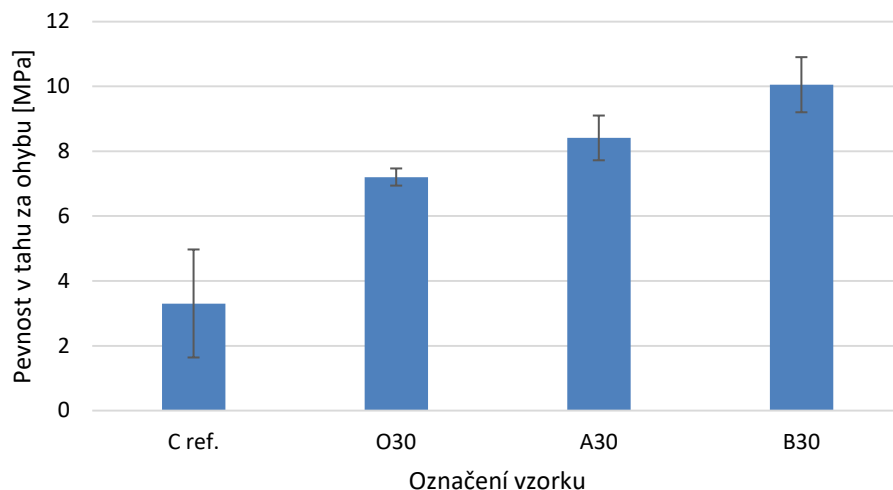


**Obrázek 4: Pevnost v tahu za ohybu vzorků s mechanicky aktivovanou struskou.**

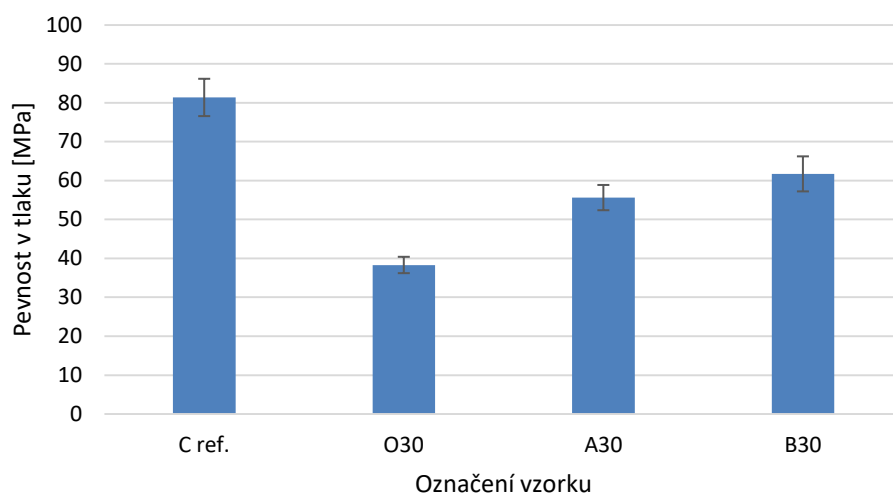


**Obrázek 5: Pevnost v tahu za ohybu vzorků s mechanicky aktivovanou struskou.**

Výsledky destruktivních zkoušek ukazují pozitivní vliv mechanické aktivace na výsledné pevnosti cementových past. Největší pevnost v tahu za ohybu (Obrázek 6) vykazují vzorky s nejvíce mechanicky aktivovanou struskou. Jedná se o 3× vyšší hodnotu než dosáhl referenční cement. V případě tlakových pevností (Obrázek 7) lze vidět obdobný trend, kde nejvyšší pevnost směsi se struskou měly vzorky s nejlépe mechanicky aktivovanou struskou a to  $61,7 \pm 4,5$  MPa, tj. o 20 MPa méně než referenční cement, za to o 23 MPa více než vzorky s neaktivovanou struskou.



**Obrázek 6: Pevnost v tahu za ohybu vzorků s mechanicky aktivovanou struskou.**



**Obrázek 7: Pevnost v tlaku vzorků s mechanicky aktivovanou struskou.**

## Závěr

Zde uvedené výsledky experimentální studie byly zaměřeny na směsný cement, kde část strusky nahrazovala běžný portlandský cement. Použitá struska, ve formě odprašků, vznikla jako vedlejší produkt výroby umělého struskového kameniva. Na základě výsledků lze dojít k závěru, že:

- proces vysokorychlostního mletí vytváří zrna, které jsou 2 krát až 3 krát aktivnější než původní odprašky,
- výsledky kalorimetrie ukázaly, že struska má pozitivní vliv na množství vyprodukovaného maximálního tepla. Obě směsi s mechano-chemicky aktivovanou struskou vyprodukují větší tepelný tok po 12 hodinách začátku míchání a tento efekt setrvává po celou dobu sledovaného času,
- z výsledků měření mechanických vlastností lze usoudit pozitivní vliv mechano-chemické aktivace strusky, kde pevnost v tahu za ohybu je 3 krát větší než u referenční cementové pasty a pevnost v tlaku je přibližně o 40 % vyšší, než v případě, kde nebyla použita mechano-chemicky aktivovaná struska.

Výsledkem práce je ukázka efektivnějšího způsobu zpracování druhotných surovin, dále se výzkum zaměří na zkoumání dlouhodobých mechanických vlastností.

## Poděkování

Tento příspěvek vznikl za finanční podpory Technologické agentury ČR (TA ČR) výzkumný projekt TJ01000435, který je řešen ve spolupráci s firmou POZEMNÍ KOMUNIKACE BOHEMIA, a.s..

## Literatura

- [1] EUROSLAG, 2018, dostupné z: <http://www.euroslag.com/>
- [2] DRUHOTNÉ SUROVINY – V Česku se loni-meziročně vyrobilo méně železa i oceli, dostupné z: <https://www.druhotnesuroviny.cz/zpravodaj/v-cesku-se-loni-mezirocne-vyrobilo-mene-zeleza-i-oceli>
- [3] VLČEK J. a kol. *Strusky z výroby železa a oceli a jejich objemová stabilita*, Stavební obzor, ročník 20 č. 6/2012
- [4] NEAGU D. *Možnosti recyklace materiálů z metalurgických procesů*, Bakalářská práce, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská, Technická univerzita Ostrava, 2017
- [5] PRŮMYSLOVÁ EKOLOGIE – Ve světě na výhody použití elektrárenských popílků už přišli a jak jsme na tom my?, dostupné z: <http://www.prumyslovaekologie.cz/Dokument/103597/ve-svete-na-vyhody-pouziti-elektarenskych-popilku-uz-prisli-a-jak-jsme-na-tom-my.aspx>
- [6] DOSTÁL M. *Využití vedlejších energetických produktů po spalování*, Bakalářská práce, Hornicko-geologická fakulta, Vysoká škola báňská, Technická univerzita Ostrava, 2018
- [7] HLAVINKOVÁ E. *Potenciální náhrada vysokopecní strusky ve směsných portlandských cementech*, bakalářská práce, Fakulta stavební, VUT v Brně, 2012
- [8] ASC - *Slag Cement Association*, dostupné z: <https://www.slagcement.org/>
- [9] ASA - *Australasian (iron & steel) Slag Association*, dostupné z: <http://www.asa-inc.org.au/>
- [10] RUCKI R. *Betonové stavební výrobky s vysokým podílem druhotných surovin*, RECYCLING 2018, sborník přednášek 23. ročníku konference
- [11] BOHÁČOVÁ J. *Possible Applications of Alkali-Activated Systems in Construciton*, Transactions of the VŠB – Technical University of Ostrava, Civil Engineering Series, Volume 12, Issue 2, 2013
- [12] MARTAUZ P. *Fundamental Properties of Industrial hybrid cement: utilization in ready-mixed concretes and shrinkage-reducing application*, *Materiales de Costruccion*, Vol. 66, Issue 322, 2016
- [13] PROŠEK Z. a kol. *Role of lime, fly ash, and slag in cement pastes containing recycled concrete fines*, *Construction and Building Materials*, Vol. 201, 2019