

Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului
Școala doctorală de Inginerie



TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND VALORIFICAREA MATERIALELOR REFOLOSIBILE DIN INDUSTRIE PRIN SECHESTRARE DE BIOXID DE CARBON

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător doctorat,
Prof. dr. ing. Maria VLAD

Doctorand,
Ing. Marius BODOR

GALAȚI
2013

c7398 / 2.10.2013

Către _____

Universitatea “Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că, în data de **24.10.2013**, ora **10.00**, în **sala AN 007 a Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **„CONTRIBUȚII PRIVIND VALORIFICAREA MATERIALELOR REFOLOSIBILE DIN INDUSTRIE PRIN SECHESTRARE DE BIOXID DE CARBON”**, elaborată de doamna/domnul **BODOR MARIUS**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Ingineria materialelor**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Președinte | Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof.univ.dr.ing. Maria VLAD
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Tom VAN GERVEN
Universitatea Catolică din Leuven, Belgia |
| 4. Referent oficial | Conf.univ.dr.ing. Raluca ISOPESCU
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 5. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Tamara RADU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității, str. Domnească nr. 47, 800008 Galați, Fax 0236 / 461353, e-mail rectorat@ugal.ro.



Prof. univ. dr. ing. **Julian Gabriel BIRSAN**

Cuvânt înainte

Este nostim cum acest “cuvânt înainte” reprezintă de fapt ultimul cuvânt exprimat de către autor, privind lucrarea sa. Dar nicidecum nevoia de mulțumire nu apare mai stringentă ca atunci când rezultatele muncii în echipă sunt concretizate într-o lucrare precum aceasta. Iar cum cititorii lucrării trebuie să afle încă de la început identitatea persoanelor care au contribuit la sprijinirea autorului pe toată perioada doctoratului, această secțiune figurează la începutul tezei, deși a fost ultima abordată.

O bună parte din perioada studenției mele am fost încurajat, de diferite persoane, să mă orientez către o carieră universitară. Dintre aceștia, cea mai convingătoare a fost doamna **Prof. Maria Vlad**, care acum trei ani mi-a devenit și îndrumător al tezei de doctorat. Dânsei aș dori să-i mulțumesc pentru oportunitatea oferită de a efectua un stagiu ERASMUS în Belgia, la Universitatea Catolică din Leuven, în anul IV de facultate. Această colaborare, realizată cu **Prof. Bart van der Bruggen** mi-a permis apoi ca în calitate de doctorand, să derulez majoritatea cercetărilor necesare, în cadrul laboratoarelor aceleiași Universități. Tot doamnei **Prof. Maria Vlad** aș dori să-i mulțumesc și pentru încrederea și sprijinul acordat în derularea cercetărilor și a redactării tezei de doctorat.

Mulțumiri privind îndrumarea cercetărilor i se cuvin și domnului **Prof. Tom Van Gerven** din cadrul Departamentului de Inginerie Chimică a Universității Catolice din Leuven. Dânsul a făcut posibil accesul meu în cadrul laboratoarelor din această universitate și mi-a oferit ocazia de a lucra cu **Rafael M. Santos**, a căror idei, sugestii și sfaturi au avut o importanță esențială în desfășurarea cercetărilor prezentate în această teză. **Rafael** a fost legătura mea cu persoanele și locurile importante pentru desfășurarea activităților de cercetare și uneori chiar și a unor activități de “relaxare”. Astfel, am desfășurat unele cercetări în colaborare cu persoane din Departamentul de Metalurgie (**Lubica Kriskova**, **Yianis Pontikes**, **Silviana Onisei**, **Remus Iacobescu**), Departamentul de Geologie (**Prof. Jan Elsen**) și Departamentul de Inginerie Civilă (**Muhamad Salman**) și țin să le mulțumesc tuturor pentru sprijinul și profesionalismul de care au dat dovadă. De asemenea aș dori să le mulțumesc studenților ERASMUS din România care și-au desfășurat mobilitatea în Belgia, sub aceeași îndrumare ca și mine (**Dragomir Paul Nicu**, **Vraciu Andreea Georgiana** și **Cristea Geanina**), dând dovadă de seriozitate și oferindu-mi posibilitatea de a obține un volum impresionant de date privind domeniul de cercetare abordat în această teză. Mai doresc să le mulțumesc și colegilor din Departamentul de Inginerie Chimică din cadrul Universității

Catolice din Leuven și celor din Facultatea de Ingineria Materialelor și Mediu din cadrul Universității “Dunărea de Jos” din Galați, pentru prietenia și suportul moral oferit.

Finalizarea actualei teze de doctorat a fost posibilă prin suportul financiar al proiectului POSDRU cod 107/1.5/S/76822 - Calitatea și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale - TOP ACADEMIC și mulțumită sfaturilor Comisiei de îndrumare alcătuită din: **Prof. Anișoara Ciocan**, **Prof. Tamara Radu**, **Conf. Stela Constantinescu** și **Conf. Lucica Balint**.

Mulțumesc referenților oficiali, **Prof. Tamara Radu**, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați, **Conf. Raluca Isopescu**, Universitatea Politehnica din București și **Prof. Tom Van Gerven**, Universitatea Catolică din Leuven, Belgia, pentru onoarea de a face parte din comisia de analiză a tezei de doctorat, iar domnului **Prof. Marian Bordei**, decan al Facultății de Ingineria Materialelor și Mediu, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați, pentru sprijinul acordat.

Majoritatea realizărilor din ultimii trei ani au fost constant măsurate și comparate cu cele ale **Ș.L. Ștefan Baltă**, care mi-a fost coleg de facultate și de master, apoi a obținut diploma de doctor cu doi ani mai devreme decât mine. Astfel, pe baza experienței lui, mi s-a oferit posibilitatea ca unele etape din perioada de doctorat să le pot parcurge cu o siguranță și ușurință sporită. De aceea doresc să îi mulțumesc pentru tot sprijinul și prietenia care ne leagă încă de pe băncile facultății.

În încheiere aș dori să mulțumesc familiei și prietenei mele, care m-au sprijinit și încurajat, mai ales în perioadele în care finanțarea proiectului mai sus menționat a avut întârzieri de câte 6 luni.

Ing. Marius Bodor

CUPRINS

Cuvânt înainte.....	i
Cuprins.....	iii
Notații și abrevieri.....	vii
Introducere.....	1
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind carbonatarea minerala a materialelor re folosibile din industrie.....	5
1.1. Conceptul de captare și stocare a CO ₂ (CCS).....	5
1.1.1. Captarea dioxidului de carbon.....	6
1.1.1.1. Post-combustia.....	6
1.1.1.2. Pre-combustia.....	6
1.1.1.3. Oxi-combustia.....	7
1.1.2. Stocarea geologică a dioxidului de carbon.....	8
1.1.2.1. Zăcămintele de petrol sau gaze.....	9
1.1.2.2. Acviferele saline adânci.....	9
1.1.2.3. Stratele subterane de cărbuni.....	9
1.1.3. Stocarea în ocean a dioxidului de carbon.....	10
1.1.4. Sechestrarea minerală a dioxidului de carbon.....	11
1.2. Procedee de sechestrare minerală a CO ₂	14
1.2.1. Sechestrarea minerală directă.....	14
1.2.2. Sechestrarea minerală indirectă.....	17
1.2.3. Efecte secundare ale procesului de sechestrare minerală.....	19
1.3. Studii privind sechestrarea minerală a CO ₂ utilizând materiale re folosibile din industrie.....	20
1.3.1. Carbonatarea zgurii de la convertizorul Linz-Donawitz pentru obținerea oțelului (BOF).....	20
1.3.2. Carbonatarea zgurilor de la obținerea oțelurilor inoxidabile.....	25
1.3.3. Carbonatarea nămolului roșu.....	30
1.3.4. Carbonatarea cenușilor de la incineratoare.....	33
1.3.5. Carbonatarea cenușilor de termocentrală.....	35
1.3.6. Carbonatarea deșeurilor din construcții.....	36
1.3.7. Carbonatarea materialelor din familia azbestului.....	36

1.4. Posibilități de valorificare a materialelor rezultate în urma procesului de sechestrare minerală a CO ₂ de către anumite materiale refolosibile din industrie.....	37
1.4.1. Obținerea carbonatului de calciu precipitat.....	37
1.4.2. Utilizarea în construcții a materialelor rezultate în urma procesului de carbonatare minerală a materialelor refolosibile.....	39
1.5. Concluzii parțiale.....	41
Capitolul 2. Materiale, metode și proceduri experimentale.....	44
2.1. Materiale utilizate în cadrul experimentelor.....	44
2.2. Pregătirea materialelor pentru experimente.....	45
2.2.1. Pregătirea probelor de zgură BOF.....	45
2.2.2. Pregătirea probelor de zgură de la obținerea oțelului inoxidabil (AOD) și de zgură de la turnarea continuă a oțelului inoxidabil (CC).....	48
2.2.3. Sinteza unor minerale din compoziția zgurilor.....	48
2.2.4. Pregătirea eșantioanelor de mortar.....	51
2.3. Metode de analiză a materialelor.....	52
2.3.1. Determinarea densității cu ajutorul picnometrului.....	53
2.3.2. Determinarea distribuției dimensiunii particulelor (PSD).....	55
2.3.3. Analiza elementală prin fluorescența de raze X (XRF).....	58
2.3.4. Analiza mineralogică prin metoda QXRD.....	60
2.3.5. Analiza morfologică realizată prin microscopie electronică (SEM).....	64
2.3.6. Determinarea distribuției elementelor componente cu ajutorul analizei EPMA.....	69
2.3.7. Determinarea conținutului de CO ₂ prin metoda TGA.....	70
2.3.8. Determinarea pH-ului materialelor analizate.....	73
2.3.9. Determinarea solubilizării metalelor grele din probă prin metoda ICP-MS.....	74
2.3.10. Determinarea capacității materialelor refolosibile de neutralizare a acizilor (ANC).....	76
2.3.11. Determinarea fluidității mostrelor de mortar.....	78
2.3.12. Analiza stabilității mostrelor de mortar (testul Le-Chatelier).....	79
2.3.13. Determinarea rezistenței mecanice a mostrelor de mortar.....	80

2.4. Proceduri experimentale.....	82
2.4.1. Carbonatarea în incubator.....	82
2.4.2. Carbonatarea la presiune atmosferică.....	84
2.4.3. Carbonatarea la presiuni și temperaturi înalte.....	85
2.4.4. Utilizarea materialelor carbonatate în cimenturi.....	86
2.5. Concluzii parțiale.....	88
Capitolul 3. Determinarea capacității maxime a zgurilor metalurgice de retenție a dioxidului de carbon, prin sinteza și carbonatarea principalelor minerale componente	91
3.1. Motivarea și planul experimental.....	92
3.2. Absorbția dioxidului de carbon în procesul de carbonatare a mineralelor studiate carbonatate.....	94
3.3. Conversia mineralelor individuale în urma procesului de carbonatare.....	98
3.4. Rezultate experimentale de la carbonatarea zgurilor.....	100
3.5. Tipurile de carbonați rezultați în urma carbonatării.....	104
3.6. Alte faze minerale obținute.....	106
3.7. Morfologia materialelor carbonatate.....	108
3.8. Valorile pH-ului materialelor aduse în soluție.....	110
3.9. Concluzii parțiale.....	112
Capitolul 4. Studiul utilizării clorurii de magneziu ca aditiv pentru stimularea solubilizării calciului și a formării aragonitului în urma carbonatării materialelor re folosibile.....	115
4.1. Motivarea și planul experimental.....	116
4.2. Rezultatele experimentale în urma procesului de solubilizare.....	118
4.2.1. Analiza fazei lichide.....	118
4.2.2. Analiza fazei solide.....	123
4.3. Rezultatele experimentale de la carbonatarea minerală a zgurilor.....	124
4.3.1. Analiza absorbției dioxidului de carbon.....	124
4.3.2. Analiza mineralogică și morfologică.....	127
4.4. Concluzii parțiale.....	129
Capitolul 5. Cercetări experimentale privind utilizarea nano-particulelor de nichel pur ca aditiv în scopul accelerării procesului de carbonatare minerală.....	131
5.1. Motivarea și planul experimental.....	131
5.2. Influența NiNP asupra pH-ului soluției.....	134

5.3. Variația cantității de carbonați în urma procesului de carbonatare minerală....	135
5.4. Rezultate experimentale privind influența NiNP asupra compoziției mineralogice a materialelor carbonatate.....	140
5.5. Distribuției dimensiunii particulelor materialelor carbonatate în prezența nano-particulelor de nichel.....	142
5.6. Rezultate experimentale privind morfologia particulelor materialelor carbonatate în cazul folosirii NiNP ca aditiv.....	143
5.7. Concluzii parțiale.....	145
Capitolul 6. Cercetări experimentale privind utilizarea zgurilor de convertizor carbonatate ca agregat în materiale pentru construcții.....	147
6.1. Motivarea și planul experimental.....	147
6.2. Absorbția CO ₂ de către zgura BOF-be în urma procesului de carbonatare.....	150
6.3. Rezultatele experimentale privind curgerea mostrelor de mortar.....	153
6.4. Stabilitatea mostrelor de mortar.....	155
6.5. Rezultatele experimentale obținute în urma testului de rezistență la compresiune.....	157
6.6. Rezultate privind solubilizarea metalelor grele.....	159
6.7. Concluzii parțiale.....	162
Capitolul 7. Concluzii generale, contribuții personale și direcții viitoare de cercetare	164
7.1. Concluzii generale.....	164
7.2. Contribuții personale.....	167
7.3. Direcții viitoare de cercetare.....	169
Anexe.....	170
Anexa 1.....	170
Anexa 2.....	171
Bibliografie.....	174
Realizări științifice.....	193

* Numerotarea capitolelor, tabelor, figurilor, formulelor și cea a indicațiilor bibliografice din rezumat, corespunde celei din teza de doctorat.

INTRODUCERE

Problemele actuale de mediu sunt în mare parte puse pe seama concentrației ridicate de dioxid de carbon din atmosferă. Deși mulți ani la rând această ipoteză a fost pusă la îndoială, acum se pare că majoritatea comunității științifice internaționale înclină să fie de acord că o concentrație de peste 400 ppm CO₂ în atmosferă va cauza efecte grave asupra mediului la nivel global. Având în vedere că la nivel mondial industria reprezintă cea mai importantă sursă de poluare, încercările de diminuare a impactului industriei asupra mediului s-au concretizat prin dezvoltarea de tehnologii verzi precum și scăderea consumului de energie prin sporirea randamentului diferitelor procese tehnologice și nu în ultimul rând, diminuarea cantității de deșeuri rezultate.

Cum însă utilizarea combustibililor fosili este mai avantajoasă din punct de vedere economic, energiile regenerabile reprezintă încă, doar o mică parte din totalul proceselor utilizate în obținerea energiei. Astfel, o multitudine de studii au fost concentrate asupra diminuării consumului de energie în procesele industriale iar în paralel s-au derulat cercetări privind reducerea cantității de poluanți rezultați în urma acestor procese.

Poluarea provenită din industrie poate fi datorată proceselor consumatoare de combustibili fosili (prin emisii de gaze cu efect de seră) precum și producerii de deșeuri (materiale refolosibile). Acestea din urmă reprezintă un pericol asupra mediului în condițiile în care, datorită dificultăților de reutilizare, se preferă depozitarea în halde sau gropi de gunoi, iar în urma acțiunii factorilor meteorologici, diferiți compuși sau metale toxice pot solubiliza infiltrându-se în apa freatică. Un alt pericol al depozitării deșeurilor îl reprezintă antrenarea prin intermediul curenților de aer.

Reducerea emisiilor de CO₂ în atmosferă în urma utilizării combustibililor fosili în procesele tehnologice poate fi realizată prin Captarea și Stocarea acestui gaz cu efect de seră (CCS). Acest concept ce are la bază captarea CO₂ din procesele de ardere, transportul și stocarea, a apărut mai întâi în urma dezvoltării procedurii de injectare a CO₂ în zăcămintele exploatare de petrol și gaze naturale. A fost mai apoi completat cu ideea de stocare a CO₂ în alte formațiuni geologice de mare adâncime dar și cu sechestrarea CO₂ prin carbonatare minerală a unor materiale obținându-se compuși stabili în timp.

Carbonatarea minerală este în acest moment un subiect de interes ridicat pentru grupurile de cercetători din întreaga lume, dovada acestui lucru fiind numărul tot mai mare de studii publicate în literatura de specialitate. Materialele folosite în cercetările privind carbonatarea minerală au fost minerale din scoarța terestră, bogate în metale alcaline (în

special Ca și Mg), precum și materiale refolosibile provenite în urma diferitor procese din industrie. Prețul încă destul de ridicat al proceselor propuse pentru carbonatarea minerală (mai ales în cazul mineralelor naturale), reprezintă motivul pentru care experimentele la scară industrială au întârziat să apară. O metodă pentru diminuarea prețului pe întreg procesul de carbonatare minerală o reprezintă valorificarea materialului rezultat. Exact acest lucru se propune prin utilizarea materialelor refolosibile din industrie în sechestrarea minerală a CO₂. Pe lângă această posibilitate de valorificare, prețul de achiziție scăzut al materiei prime precum și eliminarea costurilor cu transportul (în cazul în care carbonatarea minerală s-ar face în cadrul societății producătoare a acestor deșeuri), reprezintă alte oportunități în ceea ce privește costul total.

Utilizarea materialelor refolosibile din industrie în procesele de carbonatare minerală ar avea ca avantaje reducerea cantității de dioxid de carbon din procesele industriale, precum și diminuarea volumului de deșeuri depozitate, prin comercializarea materialelor obținute (ca materiale de construcție sau PCC – carbonat de calciu precipitat de puritate crescută). Toate aceste posibile avantaje îndreptățesc interesul cercetătorilor în privința folosirii acestor materiale în procesele de sechestrare de dioxid de carbon, mai ales că o înțelegere cât mai bună a acestor procese ar ușura îmbunătățirea rezultatelor obținute în urma utilizării mineralelor naturale ca materie primă.

În această ordine de idei, **motivația încadrării acestei teze în domeniul ingineriei materialelor** poate fi explicată prin scopurile principale care au constat în: o mai bună înțelegere a fenomenelor ce au loc în timpul procesului de carbonatare minerală a materialelor refolosibile din industrie (diverse tipuri de zguri), precum și intensificarea și accelerarea proceselor utilizate prin diferite metode (adăugarea de catalizatori și utilizarea ultrasunetelor). Alte obiective secundare ale studiului au mai fost și analiza materialelor rezultate, în perspectiva utilizării acestora în domeniul construcțiilor și confirmarea unor date experimentale cu ajutorul programului Visual MinteQ. Esențială pentru îndeplinirea dezideratelor acestui studiu, a fost colaborarea cu Universitatea Catolică din Leuven, Belgia, care prin Departamentul de Inginerie Chimică, Departamentul de Metalurgie, Departamentul de Geologie și Departamentul de Inginerie Civilă a făcut posibilă utilizarea metodelor avansate de analiză a materialelor (XRF, QXRD, TGA, PSD, SEM și EPMA), instalațiilor și aparaturii necesară pregătirii materialelor utilizate în experimente, precum și aparatura modernă pentru realizarea experimentelor. Toate acestea reprezintă argumente în ceea ce privește încadrarea tezei de doctorat în domeniul mai sus amintit.

Studiul cercetărilor din domeniu, descrierea metodelor și a aparaturii utilizate, prezentarea rezultatelor și concluziile generale aferente acestei lucrări, sunt organizate în șapte capitole principale astfel:

- **capitolul 1** oferă detalii în ceea ce privește conceptul de captare și stocare a dioxidului de carbon, continuă cu descrierea proceselor de carbonatare minerală și evidențierea celor mai bune rezultate în funcție de materialul utilizat, precum și metodele propuse până în prezent, pentru valorificarea materialelor obținute;
- **capitolul 2** aduce la cunoștință materialele, aparatura și metodele utilizate în desfășurarea cercetărilor, precum și rezultatele analizelor materialelor ne-carbonatate;
- **capitolul 3** prezintă studiul privind susceptibilitatea unor tipuri de zgură metalurgică și a mineralelor majoritare din compoziția acestor zguri, în ceea ce privește carbonatarea minerală. Acest studiu s-a realizat prin sinteza în laborator, a șapte minerale principale din compoziția zgurilor, apoi prin carbonatarea mineralelor obținute și a zgurilor, prin trei metode diferite. Au fost apoi analizate rezultatele obținute în urma experimentelor;
- **capitolul 4** conține rezultate privind studierea influenței clorurii de magneziu, utilizată ca aditiv în procesul de carbonatare minerală a zgurilor de oțelărie, asupra solubilizării ionului de calciu, a intensificării procesului de carbonatare, a morfologiei și a valorii pH-ului materialelor carbonatate;
- **capitolul 5** vine în completarea capitolului precedent, prin studierea influenței nano-particulelor de nichel pur, utilizate ca aditiv în procesul de carbonatare minerală a oxizilor de calciu și de magneziu și a zgurilor de oțelărie, asupra accelerării procesului și a proprietăților chimice și fizice a materialelor carbonatate;
- **capitolul 6** este ultimul capitol care prezintă rezultate ale cercetărilor, oferind rezultate în ceea ce privește studierea utilizării zgurii de convertizor carbonatate ca agregat în domeniul construcțiilor. Acest studiu s-a efectuat prin realizarea și testarea a numeroase mostre de mortar;
- **capitolul 7** are rolul de a aduce la cunoștință concluziile generale, contribuțiile personale, precum și direcțiile viitoare de cercetare.

CAPITOLUL 1

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND CARBONATAREA MINERALA A MATERIALELOR REFOLOSIBILE DIN INDUSTRIE

1.2. Procedee de sechestrare minerală a CO₂

Carbonatarea minerală se poate realiza utilizând una din cele două mari direcții: carbonatarea directă sau indirectă.

S-a demonstrat că prin carbonatarea accelerată, se îmbunătățește stabilitatea chimică și tendința de solubilizare a unor metale grele scade la unele tipuri de materiale refofosibile din industrie, cum ar fi cele rezultate din incinerarea deșeurilor municipale iar la cele precum zgurile din procesul de obținere a oțelului, proprietățile mecanice pot crește astfel încât să poată fi utilizate ca agregate în lucrările de construcții civile [27].

1.3. Studii privind sechestrarea minerală a CO₂ utilizând materiale refofosibile din industrie

1.3.1. Carbonatarea zgurii de la convertizorul Linz-Donawitz pentru obținerea oțelului (BOF)

Comparativ cu procesele existente de tratare a zgurii BOF, utilizate la scară destul de mică datorită costurilor ridicate și a variației mari a performanțelor obținute [41], reacția oxizilor alcalini cu CO₂ și formarea carbonaților stabili din punct de vedere geochimic, poate reprezenta o alternativă atrăgătoare. Numeroase studii au analizat potențialul zgurii de oțelărie de a fi utilizată în procesul de carbonatare minerală, prin folosirea diverselor tipuri de rute directe, inclusiv carbonatarea în mediu umed [35, 66-68], în mediu apos [69], carbonatarea blocurilor formate din zgură [70] sau carbonatarea zgurii în timpul răcirii [41, 71].

1.3.2. Carbonatarea zgurilor de la obținerea oțelurilor inoxidabile

Alte două tipuri de zgură din industria metalurgică sunt obținute în stare pulverulentă în urma răcirii, putând fi utilizate într-un mod mai eficient în procesele de carbonatare. Acestea sunt: zgura de la obținerea oțelului inoxidabil (AOD) și de la turnarea continuă a oțelului inoxidabil (CC).

O problemă majoră întâlnită la depozitarea zgurii AOD în halde, o constituie dezintegrarea acesteia în urma răcirii, formând particule fine de praf ce pot fi ușor antrenate

de curenții de aer și transportate pe terenurile din vecinătate, creând probleme de mediu. O abordare privind problema dezintegrării poate fi procesul de carbonatare minerală. Santos *et al.* [41] a arătat că în anumite condiții, silicatul di-calcic din zgură reacționează foarte repede cu CO₂ formând carbonați. Astfel, dezintegrarea zgurii în particule fine reprezintă un avantaj pentru procesul de carbonatare

1.4. Posibilități de valorificare a materialelor rezultate în urma procesului de sechestrare minerală a CO₂ de către anumite materiale refolosibile din industrie

1.4.1. Obținerea carbonatului de calciu precipitat

Carbonatul de calciu industrial cel mai folosit este calcitul deoarece este mai stabil și deci mai ușor de produs. Dar aragonitul pare să dețină proprietăți mecanice și fizice mai bune, materialele obținute cu adaos de aragonit prezentând o rezistență la tracțiune mai ridicată precum și o rezistență la impact și temperatură de descompunere mai ridicate [23].

Obținerea carbonatului de calciu precipitat a fost în general scopul principal al cercetărilor care au avut ca subiect carbonatarea minerală prin metoda indirectă, în eventualitatea utilizării acestuia în diferite domenii precum obținerea de materiale plastice, textile, cauciuc, adezivi, vopseluri dar și la tratarea apelor [113].

1.4.2. Utilizarea în construcții a materialelor rezultate în urma procesului de carbonatare minerală a materialelor refolosibile

În urma cercetărilor realizate în domeniu, zgura de convertizor s-a dovedit a fi o buna alternativă la utilizarea agregatelor naturale în construcțiile de drumuri și ca balast în construcțiile de căi ferate [115].

Rezistența acestui material poate crește semnificativ în cazul carbonatării minerale, iar cea mai mare rezistență la compresiune a fost înregistrată atunci când carbonatarea a atins nivelul maxim [22].

1.5. Concluzii parțiale

Procesul de carbonatare poate avea loc în mod direct sau indirect, iar atunci când se folosește modul direct, există posibilitatea de utilizare a materialului în stare uscată, umedă sau în soluție apoasă. Fiecare metodă prezintă avantaje și dezavantaje astfel că alegerea uneia

sau altelea este în funcție de materialul re folosibil care urmează să fie carbonatat și de produsul care se dorește a fi obținut după efectuarea procesului de carbonatare.

Gama variată de materiale re folosibile din industrie a dus la modificarea procesului de carbonatare minerală în scopul optimizării acestuia în funcție de proprietățile diverse ale deșeurilor utilizate. De asemenea, mai trebuie rezolvată problema solubilizării unor metale grele precum vanadiul în urma carbonatării și a reducerii costului întregului proces.

Diverse întrebuințări se pot da materialelor obținute în urma carbonatării deșeurilor din industrie, în principal acestea fiind împărțite în două direcții: obținerea carbonatului de calciu precipitat și utilizarea materialului carbonatat în domeniul construcțiilor.

CAPITOLUL 2

MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE

2.1. Materiale utilizate în cadrul experimentelor

Materialele utilizate în experimentele de carbonatare minerală au fost două tipuri de zgură de convertizor (BOF-ro și BOF-be), un tip de zgură de la procesul de obținere a oțelului inoxidabil (notat AOD) și cel de-al doilea provenit de la turnarea continuă a oțelului inoxidabil (notat CC).

În experimentele de carbonatare minerală au mai fost folosite și 7 minerale sintetice (Åkermanit - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, Bredigit - $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$, Cuspidin - $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$, β - și γ - C_2S - Ca_2SiO_4 , Merwinit - $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ și Ferit de calciu - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). Mineralele sintetizate au avut în componența lor oxizii componenți, în cantități stoechiometrice. Oxizii folosiți au fost următorii: CaO, MgO, SiO_2 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , și CaF_2 .

În ceea ce privește desfășurarea experimentelor de carbonatare minerală cu ajutorul unor aditivi, s-a utilizat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MCH) și nano-particule de nichel pur (NiNP).

Pentru desfășurarea experimentelor lor din ultima parte a tezei s-au utilizat materiale standard pentru obținerea mortarelor, și anume: ciment 42,5 R HES CCB și nisip standard.

2.2. Pregătirea materialelor pentru experimente

2.2.1. Pregătirea probelor de zgură BOF

Zgurile BOF au necesitat două etape prin care dimensiunea particulelor a fost diminuată. În prima etapă s-a realizat concasarea apoi a urmat măcinarea. Concasarea s-a

realizat cu ajutorul concasorului de tip Retsch BB100. Clasele de dimensiuni alese pentru materialele utilizate în experimentele derulate au corespuns cu cele din studiile anterioare [22, 34, 41, 83, 121, etc.]. Astfel, clasele de materiale funcție de dimensiunile particulelor folosite în studiu au fost: dimensiunea medie (dm) <1,6 mm, dm <0,5 mm și dm <0,08 mm.

După concasare și sitare, materialele au fost introduse într-un cuptor (HERAEUS thermicon P) timp de o oră la 900 °C, cu scopul de descompunere a eventualilor carbonați sau hidroxizi formați în urma expunerii la atmosfera înconjurătoare.

2.2.2. Pregătirea probelor de zgură de la obținerea oțelului inoxidabil (AOD) și de zgură de la turnarea continuă a oțelului inoxidabil (CC)

Aceste materiale obținute în stare pulverulentă a fost supus doar unei sitări (sită cu dimensiunea orificiilor <0,5 mm), pentru îndepărtarea eventualelor elemente grosiere.

2.2.3. Sinteza unor minerale din compoziția zgurilor

Pregătirea mineralelor a constat în măcinarea acestora până la dimensiuni ale particulelor cu dm <0,08 mm, după obținere. Mineralele sintetizate au fost obținute în laborator prin metoda sinterizării. Tabelul 2.1 prezintă condițiile pentru obținerea celor șapte minerale.

Tabelul 2.1. – Condițiile pentru sinteza mineralelor

Mineral	Durata de măcinare (h)	Temperatura (°C) / Timp (h)	Metoda/viteză de răcire	Număr de încercări
Åkermanit (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇)	2	1300 / 24 (în aer)	5 °C/min	4
Bredigit (Ca ₇ MgSi ₄ O ₁₆)	10	1200 / 1 (în aer)	5 °C/min	1
Cuspidin (Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂)	2	1100 / 20 (atmosfera de Ar)	5 °C/min	1
β-C ₂ S (Ca ₂ SiO ₄)	2	1450 / 3 (în aer)	Răcire rapidă în jet de aer	2
γ-C ₂ S (Ca ₂ SiO ₄)	2	1400 / 48 (în aer)	5 °C/min	1
Merwinit (Ca ₃ MgSi ₂ O ₈)	2	1500 / 20 (în aer)	1 °C/min	1
Ferit de calciu (Ca ₂ Fe ₂ O ₅)	2	800 / 1 + 1100 / 36 (în aer)	5 °C/min	2

2.2.4. Pregătirea eșantioanelor de mortar

Pentru testarea posibilității de utilizare a zgurii BOF ca agregat în domeniul construcțiilor, a fost necesară producerea unor eșantioane reprezentative care să fie utilizate în efectuarea unor teste. Eșantioanele de mortar s-au obținut utilizându-se un raport ciment/agregat de 1/3 și un raport ciment/apă de 1/1,6. Materialul obținut a fost testat din punct de vedere al curgerii apoi a fost turnat într-o matriță pentru obținerea a patru eșantioane de dimensiuni 2x2x16 cm. Materialul a fost păstrat în această matriță timp de 24 de ore, apoi eșantioanele obținute au fost depozitate într-o incintă cu umiditate de 98% și temperatura constantă de 20 °C, înainte de efectuarea testelor de rezistență la compresiune. Din surplusul de material de la turnarea în matriță, o anumită cantitate s-a utilizat și pentru testul de stabilitate.

2.3. Metode de analiză a materialelor

2.3.1. Determinarea densității cu ajutorul picnometrului

Pentru determinarea densității materialelor folosite s-a utilizat un picnometru de tip MicroMeritics Accupyc 1330. Tabelul 2.2 prezintă valorile densității materialelor ne-carbonatate, precum și deviația standard pentru fiecare densitate citită.

Tabelul 2.2. – Valorile densității materialelor ne-carbonatate

Material	Densitatea medie (g/cm³)	Deviația standard (g/cm³)
Zgură BOF-ro <80 μm	3,7904	0,0004
Zgură BOF-be <80 μm	3,7891	0,0018
Zgură AOD	3,2617	0,0051
Zgură CC	3,2594	0,0059
Bredigit	3,2858	0,0034
Ferit de calciu	4,1229	0,0024
CaO	3,1632	0,0071

2.3.2. Determinarea distribuției dimensiunii particulelor (PSD)

Aparatul folosit pentru determinarea distribuției dimensiunii particulelor în cazul materialelor folosite în acest studiu, înainte și după experimentele de carbonatare a fost un Malvern Mastersizer S.

Distribuția dimensiunii particulelor poate fi exprimată printr-o singură valoare, utilizând Diametrul Mediu Sauter (diametrul mediu bazat pe suprafața particulelor sau $D[3,2]$) sau diametrul mediu bazat pe volumul particulelor ($D[4,3]$).

Din figura 2.7 se poate observa asemănarea mineralelor sintetizate și a zgurilor AOD și CC, din punct de vedere al distribuției dimensiunii particulelor.

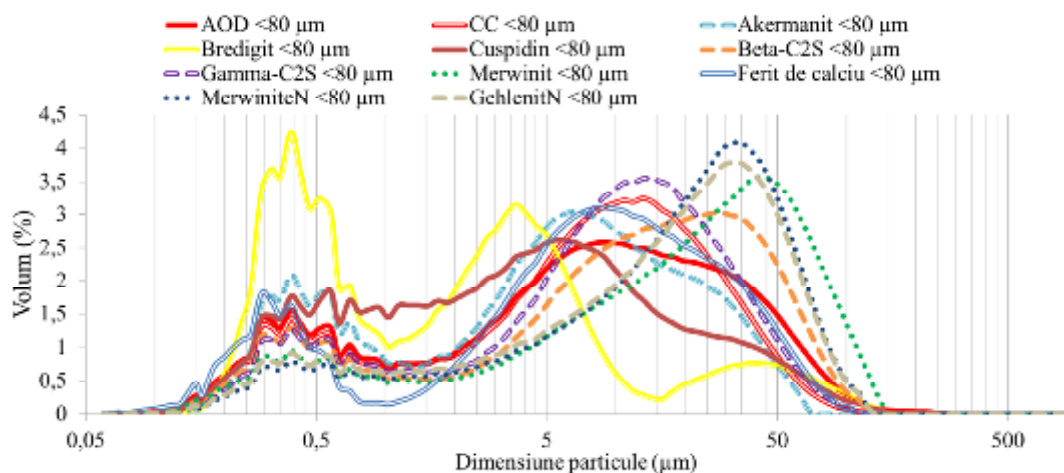


Fig. 2.7. – Distribuția dimensiunii particulelor pentru zgurile AOD, CC și cele 7 minerale sintetizate, pentru clasa de dimensiune <80 μm

2.3.3. Analiza elementală prin fluorescența de raze X (XRF)

Identificarea elementelor componente s-a realizat cu ajutorul procedurii de analiză elementală prin fluorescența de raze X, procedeu ce a permis și identificarea cantitativă a elementelor componente.

Aparatul utilizat în cazul de față a fost unul de tip Panalytical XRF PW2400. Valorile prezentate în tabelul 2.3 evidențiază diferențele dintre materialele utilizate, în ceea ce privește compoziția elementală.

Tabelul 2.3. – Compoziția elementală a zgurilor BOF-ro, BOF-be, AOD și CC, determinată prin fluorescență cu raze X

	Ca	Fe	Si	Mn	Al	Mg	Ti	Cr	V	S
BOF-ro	23,3	23,6	9,2	5,6	0,9	1,9	0,4	0,4	0,1	0,04
BOF-be	35,0	20,6	5,8	2,8	1,3	0,6	0,4	0,3	0,2	0,06
AOD	40,6	0,2	15,2	0,3	0,5	4,2	0,2	0,5	0,02	0,16
CC	37,2	0,9	12,9	0,4	0,6	6	0,6	3,7	0,06	0,32

2.3.4. Analiza mineralogică prin metoda QXRD

Difracția cu raze X se realizează pe probe aduse în stare granulară cu dimensiunea particulelor cât mai mică. S-a utilizat un difractometru de tip Philips PW1830 iar pentru

determinarea mineralelor prezente în structura probei analizate, se folosește un program cu o bază de date care face compararea cu rezultatele obținute [135]. După determinarea tipurilor de minerale prezente în probă, cuantificarea acestora se poate face cu ajutorul altui program ce folosește metoda Rietveld [83].

Tabelul 2.4 prezintă compoziția mineralogică a zgurilor utilizate în experimentele desfășurate în cadrul acestui studiu.

Tabelul 2.4. – Compoziția mineralogică a zgurilor utilizate în acest studiu

Denumire mineral	Formula chimică	BOF-ro	BOF-be	AOD	CC
		(wt%)			
Åkermanit	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	-	-	3,1	2,3
Bredigit	$\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$	-	-	28,0	20,9
Cuspidin	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$	-	-	10,2	3,5
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	Ca_2SiO_4	17,5	30,8	4,6	5,4
$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	Ca_2SiO_4	3,0	0,8	19,2	25,5
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	-	-	17,3	6,3
Ferit de calciu	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	26,7	32,3	-	-
Oxid de calciu	CaO	-	8,8	-	-
Hidroxid de calciu	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3,8	3,1	0,2	2,7
Altele	-	45	24,2	17,4	33,4
Stare amorfă	-	4,0	-	-	-

2.3.5. Analiza morfologică realizată prin microscopie electronică (SEM)

Schimbările pe care le suferă materialele supuse diferitor procese de carbonatare minerală, pot fi evidențiate prin analiza morfologică cu ajutorul microscopiei electronice (SEM). Această metodă este una foarte bună și pentru determinarea morfologiei externe precum și compoziția chimică a probei analizate [83]. SEM-ul diferă de microscopia ce folosește lumina, prin faptul că utilizează un flux de electroni cu energie înaltă pentru a obține o imagine [136]. Instalația SEM utilizată pentru realizarea analizei morfologice a fost un Philips XL30 FEG-EDAX.

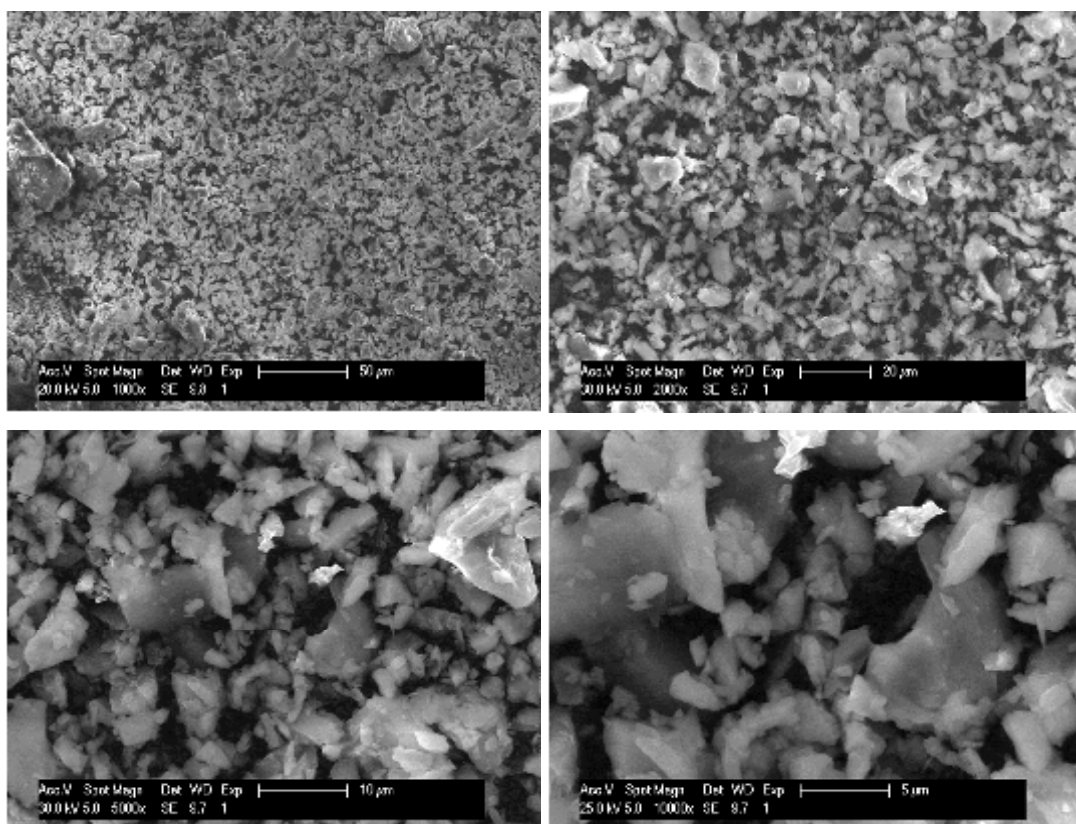


Fig. 2.11. – Morfologia zgurii AOD

Figura 2.11 prezintă morfologia zgurii AOD, surprinsă cu ajutorul microscopiei pe bază de electroni. Pentru o imagine de ansamblu a particulelor componente s-au folosit măririle 1000X și 2000X, în timp ce pentru studierea mai amănunțită a materialului s-au utilizat măririle de 5000X și 10000X. Cu ajutorul scalei imprimată pe fiecare imagine se pot estima dimensiunile particulelor, acestea variind între $<50 \mu\text{m}$ și $<1 \mu\text{m}$. Pe lângă determinarea dimensiunilor, această metodă este esențială pentru observarea formelor particulelor componente, o comparare a aceluiași material, înainte și după realizarea unor experimente de carbonatare, precum și compararea diferitelor materiale (de preferat aparținând aceluiași clase de dimensiuni), poate oferi răspunsuri valoroase privind rezultatele experimentelor (retenția dioxidului de carbon, conversia mineralelor componente sau variația densității materialelor).

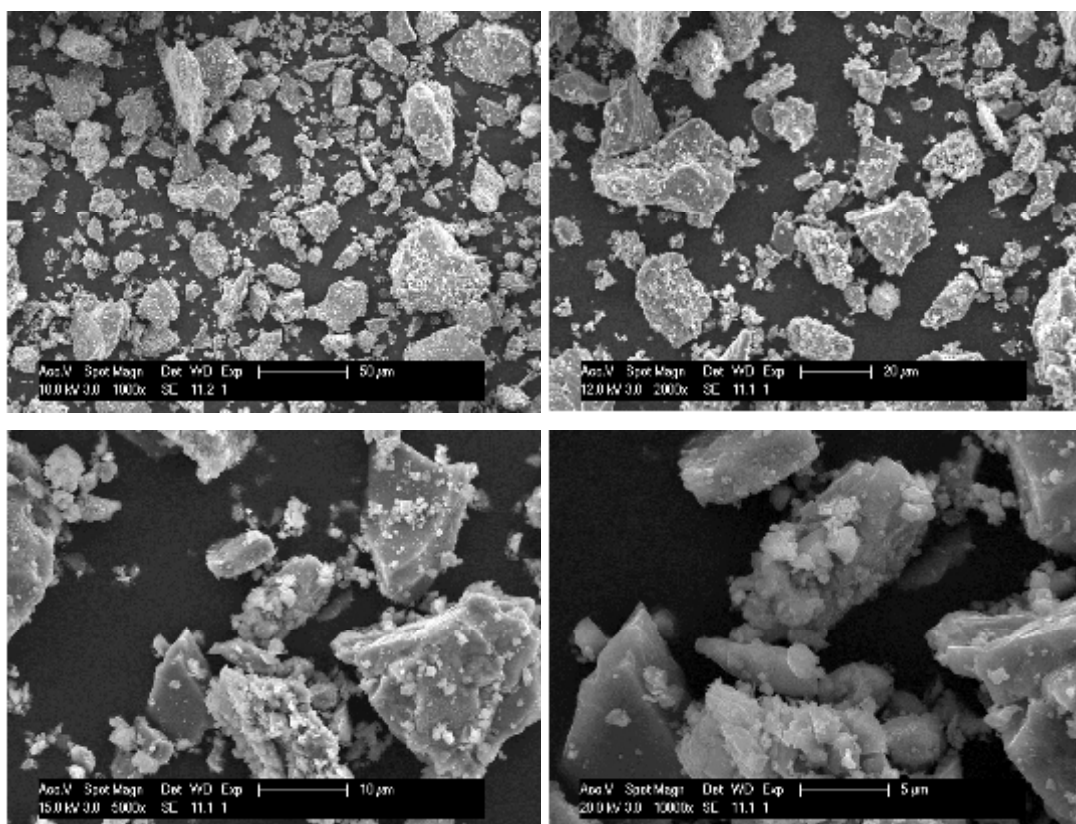


Fig. 2.12. – *Morfologia zgurii BOF-be*

Figura 2.12 prezintă morfologia zgurii BOF-be, la aceleași măririi ca și cele din figura precedentă. O diferență evidentă dintre acest material și zgura AOD este numărul de particule de dimensiuni ridicate, mult mai mare în cazul zgurii BOF-be. De asemenea, o altă diferență notabilă este forma marginilor particulelor componente, pentru zgura BOF-be acestea fiind mai ascuțite decât în cazul zgurii AOD. O explicație pentru cele două diferențe poate fi oferită de către modul diferit prin care cele două materiale au fost aduse în stare pulverulentă.

2.3.6. Determinarea distribuției elementelor componente cu ajutorul analizei EPMA

Sechestrarea CO₂ în materialele carbonatate, poate fi confirmată de analiza EPMA (microanaliza elementală cu ajutorul sondei electronice). Aceasta este o tehnică de analiză elementală bazată pe spectrometria de radiații X caracteristice, emise de proba analizată, sub impactul unui fascicul de electroni incidenți focalizați [137]. Analiza a fost efectuată cu ajutorul unui instrument de tip JXA-8530F, JEOL.

2.3.7. Determinarea conținutului de CO₂ prin metoda TGA

După desfășurarea experimentelor de carbonatare minerală, următorul pas îl constituie aflarea cantității de CO₂ reținut în compoziția materialului carbonatat sub formă de carbonați.

O metodă rapidă o constituie analiza termogravimetrică (TGA). Această analiză constă în aflarea conținutului de CO₂ dintr-o probă prin disocierea la temperaturi înalte. Acest lucru s-a realizat cu un aparat de tip NETZSCH STA 409 PC.

Un alt mod de realizare a analizei termogravimetrice este prin utilizarea unui cuptor (HERAEUS thermicon P). Această metodă permite analiza simultană a mai multor probe, economisindu-se timp.

2.3.8. Determinarea pH-ului materialelor analizate

Determinarea bazicității materialelor utilizate în cadrul acestui studiu a avut ca scop urmărirea evoluției pH-ului în urma experimentelor de carbonatare minerală. Acest lucru este de interes datorită posibilităților ca în urma descreșterii valorii pH-ului, mobilitatea anumitor elemente grele din compoziția materialului carbonatat să crească. Tabelul 2.5 prezintă valorile pH-ului pentru materialele ne-carbonatate.

Tabelul 2.5 – Valorile pH-ului pentru materialele ne-carbonatate

Material	Valoare pH	Material	Valoare pH
Zgură AOD	11,3	Cuspidin	11,8
Zgură BOF-be	12,6	β -C ₂ S	12,6
Zgură BOF-ro	11,9	γ -C ₂ S	12,7
Zgură CC	12,2	Merwinit	11,6
Åkermanit	11,3	Ferit de calciu	12,3
Bredigit	11,5	Oxid de calciu	12,7

2.3.9. Determinarea solubilizării metalelor grele din probă prin metoda ICP-MS

Un mare dezavantaj al carbonatării minerale a materialelor re folosibile din industrie îl reprezintă efectul de solubilizare a diferitelor metale grele și toxice precum vanadiul și cromul. Acest fenomen, datorat modificării structurii mineralogice și a bazicității materialelor carbonatate, poate fi monitorizat prin realizarea analizelor cu ajutorul ICP-MS.

ICP-MS este un tip de spectrometrie de masă, extrem de sensibilă prin care se pot măsura o gamă largă de metale și unele nemetale, la concentrații foarte mici. Aparatura utilizată a constat într-un dispozitiv pentru agitare (Gerhardt Laboshake), o instalație ICP-MS de tip Thermo Electron X Series și un pH-metru (Ankersmidt).

În figura 2.16 este prezentată tendința de solubilizare a unor metale grele din zgura BOF-be ne-carbonată, în funcție de dimensiunea particulelor componente.

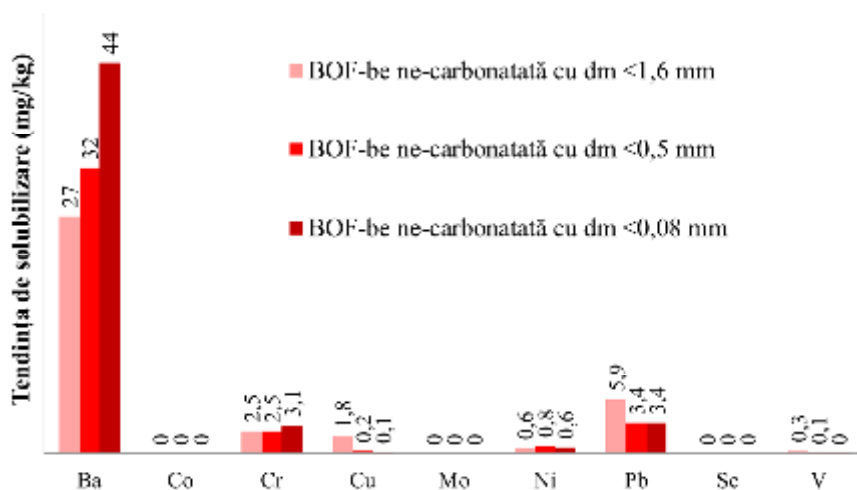


Fig. 2.16. – Tendința de solubilizare a unor metale grele (Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se și V) din zgura BOF-be ne-carbonată în funcție de dimensiunea particulelor componente

2.3.11. Determinarea fluidității mostrelor de mortar

Materialul rezultat în urma procesului de carbonatare minerală a zgurii BOF-be, a fost supus experimentelor privind utilizarea acestuia ca agregat în domeniul construcțiilor. În acest caz, au fost propuse diferite teste pentru compararea materialelor obținute din componentele standard și cele obținute prin înlocuirea unui anumit procent de agregat cu zgura BOF-be. Primul test efectuat înainte de turnarea mostrelor în matriță a fost testul de curgere, realizat conform standardului EN 1015-3.

2.3.12. Analiza stabilității mostrelor de mortar (testul Le-Chatelier)

După efectuarea testului de curgere, materialul a fost turnat în matriță iar surplusul a fost utilizat la efectuarea testului Le-Chatelier, conform standardului EN 196-3.

Scopul testului de stabilitate este de a evalua riscul posibil de expansiune târzie a mortarelor, datorat hidratării CaO și/sau a MgO.

2.3.13. Determinarea rezistenței mecanice a mostrelor de mortar

Mostrele de mortar fost tratate cu scopul accelerării procesului de obținere a rezistenței mecanice în urma reacției dintre ciment și apă. Această accelerare a fost efectuată în moduri diferite. Eșantioanele tratate au fost apoi pregătite pentru testul de rezistență la compresiune, efectuat conform standardului EN 196-1.

2.4. Proceduri experimentale

Pentru realizarea experimentelor de carbonatare minerală a materialelor re folosibile s-au folosit mai multe metode, acestea bazându-se pe experimentele anterioare efectuate de

diverse echipe de cercetători dar în mod special de către cei din cadrul Departamentului de Inginerie Chimică a Universității Catolice din Leuven, Belgia.

2.4.1. Carbonatarea în incubator

Aparatura utilizată a fost cea folosită în studiul derulat de Santos *et al.* [144] și a constat într-un incubator de tip Sanyo CO₂ MCO-17A1 cu posibilitatea de control a temperaturii și a presiunii parțiale a CO₂ dar și a umidității.

2.4.2. Carbonatarea la presiune atmosferică

Cea mai simplă metodă prin care s-a efectuat carbonatarea minerală a materialelor re folosibile a constat în utilizarea unui pahar berzelius de 2000 ml în care un amestec de 10-50 g de material re folosibil sau oxid de calciu/magneziu și 1000 ml apă ultra-pură a fost omogenizat prin utilizarea unui mixer (340 rpm) și/sau a ultra sunetelor.

2.4.3. Carbonatarea la presiuni și temperaturi înalte

Carbonatarea minerală în astfel de condiții a mai fost studiată de către Huijgen *et al.* [66], aparatura utilizată fiind aceeași cu cea folosită de Jens Van Bouwel [83].

Experimentele de carbonatare minerală au avut loc în incinta unui reactor de tip Büchi Ecoclave 300 Type 3E (Büchi Glas Uster AG) cu capacitatea de 1,1 litri. Agitatorul mecanic a funcționat la turația de 1000 rpm în cazul tuturor experimentelor, în timp ce presiunea a variat între 5 și 20 bari, temperaturile utilizate au fost de 60, 90, 120 și 150 °C iar durata experimentelor a fost de 15, 120 și respectiv 240 de minute, în timp ce CO₂ de puritate 99% a fost introdus direct în centrul reactorului.

2.4.4. Utilizarea materialelor carbonatate în cimenturi

Datorită conținutului mai ridicat de CaO liber, zgura BOF-be a fost aleasă pentru încercările experimentale privind utilizarea acestui material ca agregat în domeniul construcțiilor. Proprietățile mecanice precum și solubilizarea unor metale grele din mostrele rezultate, au fost comparate pentru materialele obținute prin diferite rețete. În toate cazurile, la prepararea mostrelor de mortar s-a început cu cântărirea materialelor componente, cantitățile fiind de câte 200 g ciment de tip 42,5 R HES CCB, respectiv un raport de 1/3 ciment/agregat iar cantitatea de apă utilizată a fost de 120 ml. Materialul obținut după utilizarea mixerului a fost supus testelor menționate anterior.

2.5. Concluzii parțiale

În cadrul experimentelor desfășurate în studiile prezentate în această lucrare s-au utilizat diverse materiale refolosibile din industrie: zgura BOF-be și zgura BOF-ro, zgura AOD și zgura CC. Pe lângă aceste materiale, s-au mai utilizat și CaO și MgO, precum și 7 minerale sintetizate, reprezentând principalele minerale din compoziția zgurilor mai sus amintite. Ca aditivi în experimentele de carbonatare minerală s-au utilizat $MgCl \cdot 6H_2O$ și nano-particule de nichel pur. În ultima parte a cercetărilor s-au mai utilizat și ciment 42,5 R HES CCB și nisip standard.

Pentru începerea analizelor și a experimentelor, materialele utilizate în experimentele de carbonatare minerală au fost supuse unor pregătiri. Toate materialele implicate în experimentele de carbonatare minerală au fost analizate înainte și după efectuarea experimentelor prin diferite metode (XRF, QXRD, SEM, EPMA, PSD, ICP-MS, ANC, TGA și pH).

Experimentele de carbonatare minerală au avut la bază instalații și procedee utilizate în diverse alte studii realizate în cadrul laboratoarelor Universității Catolice din Leuven, Belgia iar această lucrare reprezintă o continuare a lor. Astfel, s-a utilizat carbonatarea în condiții de presiune atmosferică cu și fără ultra-sonare, carbonatarea în condiții de presiune și temperatură ridicată și carbonatarea prin utilizarea unui incubator.

CAPITOLUL 3

DETERMINAREA CAPACITĂȚII MAXIME A ZGURILOR METALURGICE DE RETENȚIE A DIOXIDULUI DE CARBON, PRIN SINTEZA ȘI CARBONATAREA PRINCIPALELOR MINERALE COMPONENTE

O mai bună înțelegere și predictibilitate a efectelor carbonatării minerale asupra materialelor alcaline pot fi obținute prin studierea separată a susceptibilității mineralelor constituente privind carbonatarea. Astfel se permite o analiză detaliată și precisă a vitezei de reacție, a conversiei maxime și a carbonaților obținuți.

În acest scop s-a efectuat sinteza și carbonatarea a celor mai abundente șapte minerale găsite în zgurile AOD, CC și BOF și anume: âkermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$), bredigit ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$), cuspidin ($Ca_4Si_2O_7F_2$), β -și γ - C_2S (Ca_2SiO_4), merwinit ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) și ferit de calciu ($Ca_2Fe_2O_5$). Au fost utilizate două abordări experimentale pentru carbonatarea

minerală, cu nivele diferite privind severitatea procesului: carbonatarea în incubator și carbonatarea accelerată realizată în reactor la temperatură și presiune ridicată.

3.1. Motivarea și planul experimental

Studiul din acest capitol are drept scop sinteza și supunerea proceselor de carbonatare minerală a șapte dintre cele mai abundente faze constituente ale zgurilor AOD, BOF și CC. Produsele procesului de carbonatare minerală, care includ diferite forme de carbonați de calciu și magneziu, silice reziduală și produse intermediare au fost caracterizate atât din punct de vedere al compoziției cât și din punct de vedere al condițiilor procesului care promovează obținerea lor. De asemenea, au fost evaluate modificarea valorii pH-ului și evoluția morfologiei particulelor.

3.2. Absorbția dioxidului de carbon în procesul de carbonatare a mineralelor studiate carbonatate

Tabelul 3.1 prezintă valorile purității mineralelor sintetizate, precum și valorile cantităților de oxizi liberi din compoziția fazelor sintetizate.

Tabelul 3.1. – Puritatea mineralelor sintetizate și cantitatea de oxizi liberi din compoziția acestora, determinată prin QXRD

Mineral	Puritate (wt%)	Oxizi liberi (wt%)
Åkermanit	74,6	0
Bredigit	81,7	0,5
Cuspidin	83,6	0,2
β-C ₂ S	73,8	5,5
γ-C ₂ S	73,0	9,5
Merwinit	74,2	0,2
Ferit de calciu	70,5	0

După sinteza celor șapte minerale s-au folosit două metode pentru carbonatarea lor, a zgurilor de oțelărie a CaO și MgO. Scopul a fost de a compara susceptibilitatea diferitelor materiale de a carbonata. Figurile 3.1.-a și 3.1.-b prezintă rezultatele experimentale ale cercetărilor privind carbonatarea materialelor analizate, exprimate ca valori procentuale ale absorbției totale de CO₂ pentru fiecare material, calculate pe baza conținutului de Ca și Mg al materialelor, conform ecuației 3.1:

$$\text{absorbția CO}_2 (\% \text{ maxim}) = (Q_{\text{CO}_2}/MW_{\text{CO}_2})/(w_{\text{Ca}}/MW_{\text{Ca}}+w_{\text{Mg}}/MW_{\text{Mg}}) \quad (3.1)$$

În ecuația 3.1, Q_{CO_2} reprezintă valoarea CO_2 absorbit, determinată prin analiza TGA și exprimată în grame de CO_2 captat pentru fiecare gram din masa materialului inițial; MW = masele molare elementale iar w = fracțiuni ale maselor elementale din materialul inițial. De asemenea, în figurile 3.1.-a și 3.1.-b sunt însemnate maximele teoretice pentru absorbția CO_2 calculate doar în funcție de conținutul de Ca, această abordare fiind utilă pentru evaluarea capacității de absorbție a CO_2 în cazul în care doar calciul ar reacționa.

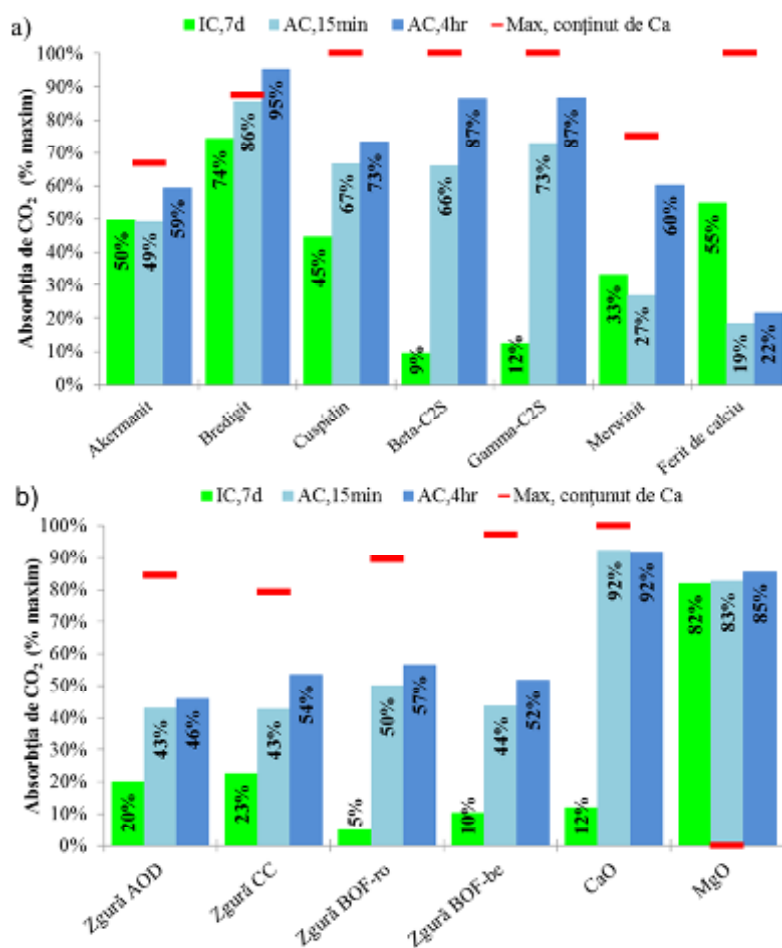


Fig. 3.1. – Absorbția CO_2 de către mineralele sintetizate (a) și de către zguri (b), determinate pe baza analizelor TGA

Din figura 3.1.-a se observă că pentru bredigitul sintetic s-au înregistrat cele mai mari valori ale absorbției de CO_2 , atât pentru experimentele derulate în incubator (IC), cât și pentru cele derulate în autoclavă (AC). Mineralele β - și γ - C_2S au prezentat rezultate slabe în cazul experimentelor în incubator, în timp ce feritul de calciu nu a carbonatat bine în experimentele în autoclavă.

Celelalte minerale sintetice au avut performanțe intermediare, prezentând în toate cazurile rezultate mai bune în cazul experimentelor desfășurate în autoclavă. Efectul duratei experimentelor de carbonatare a constat în obținerea de rezultate variate. Akermanitul,

bredigitul, cuspidinul și feritul de calciu au prezentat o îmbunătățire a absorbției de CO₂ de cel mult 10%, în timp ce β-C₂S, γ-C₂S și merwinitul au beneficiat mai mult (14-33%) în urma prelungirii timpului pentru experimentul de carbonatare minerală, sugerând o viteză mai lentă a reacției de carbonatare a acestor materiale.

Figura 31-b prezintă absorbția de CO₂ de către zguri și oxizi de Ca și Mg în urma procesului de carbonatare minerală. Toate zgurile au prezentat rezultate mult mai bune în cazul desfășurării experimentelor de carbonatare minerală în autoclavă, dar absorbția de CO₂ nu a depășit valoarea de 60% din maximul teoretic. Cauza principală pentru obținerea acestor rezultate o reprezintă amestecul de minerale din compoziția zgurilor.

În ceea ce privește oxizii puri, CaO a fost aproape complet carbonatat în autoclavă dar a înregistrat rezultate slabe în cazul utilizării incubatorului. Acest lucru a fost datorat fenomenului de întărire întâlnit în incubator, în urma formării carbonatului de calciu cimentat la suprafața materialului, blocând astfel accesul CO₂ către straturile interioare dar și formarea unor straturi dense de carbonat de calciu în jurul suprafeței particulelor. În interiorul autoclavei, agitarea constantă are rolul de a asigura o reacție de carbonatare omogenă și o interacțiune între particule, în timp ce faza lichidă asigură precipitarea în soluție a calciului solubilizat. Pentru MgO s-au obținut rezultate aproape identice în toate experimentele.

3.3. Conversia mineralelor individuale în urma procesului de carbonatare

Figura 3.2 prezintă conversia mineralelor principale din materialele sintetizate (a), precum și conversia celor mai predominante faze secundare din compoziția aceluiași materiale (b). Valorile privind conversia mineralelor, exprimate în procente, au fost calculate prin transformarea maselor obținute prin metoda Rietveld, în moli și normalizate față de masa materialelor dinaintea procesului de carbonatare. Acest mod de manipulare a datelor, îmbunătățește precizia valorilor conversiei și permite o comparație mai exactă a rezultatelor.

Rezultatele din figura 3.2.-a pentru mineralele țintă, sunt în mare măsură analoge cu rezultatele privind absorbția de CO₂ din figura 3.1.-a. De exemplu, bredigitul este confirmat ca mineralul care a suferit conversia cea mai mare în urma procesului de carbonatare iar feritul de calciu a suferit o conversie mai importantă în cazul experimentelor desfășurate în interiorul incubatorului decât în autoclavă. Analiza mineralogică demonstrează de asemenea efectul unor faze secundare asupra absorbției de CO₂ (promovând-o sau împiedicând-o).

În studiul de față, mineralele C₂S se poate să fi fost suprasaturate cu apă (figura 3.3) și astfel să devina nereactive, un motiv pentru acest fenomen fiind reactivitatea scăzută,

generându-se o cantitate insuficientă de căldură în urma reacției exoterme. Celelalte minerale sintetice nu au întâmpinat acest efect negativ și nu au fost suprasaturate cu apă (figura 3.3), astfel, se poate spune că acesta este un comportament specific unor minerale și nu o limitare a procesului.

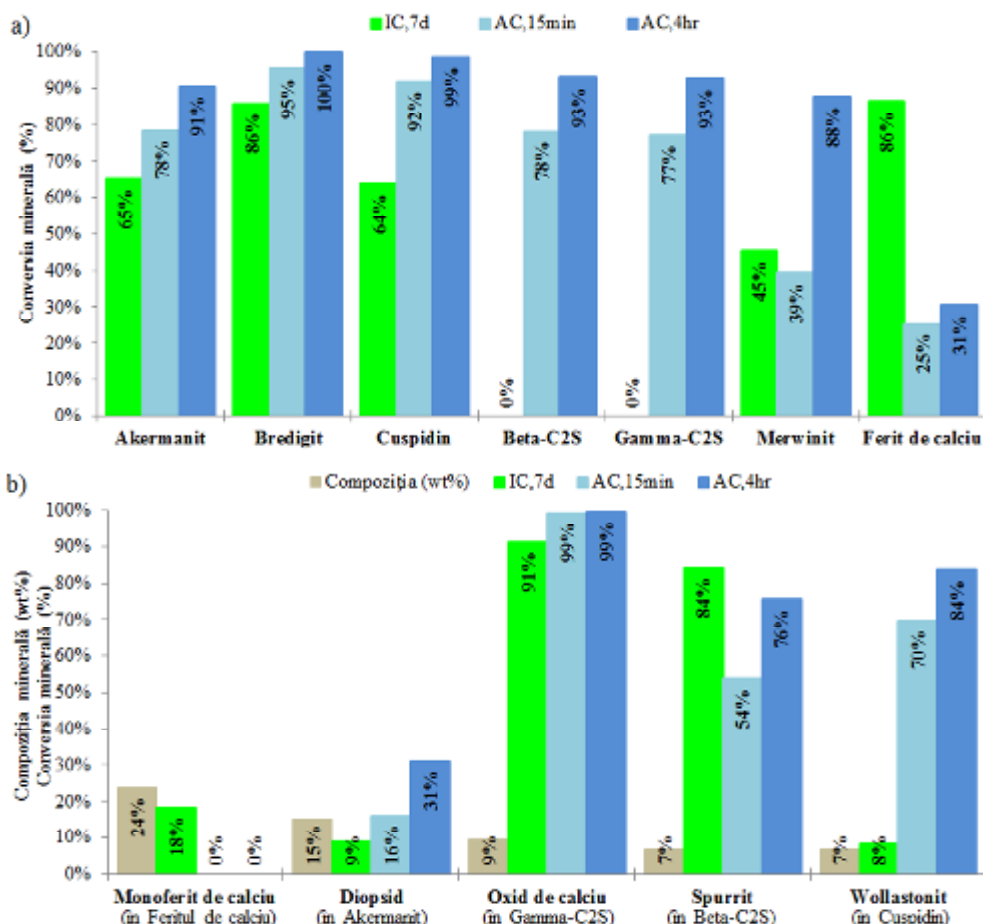


Fig. 3.2. – Conversia în urma procesului de carbonatare a mineralelor primare (a) și a fazelor secundare (b) din compoziția materialelor sintetice, determinată prin QXRD

Alte rezultate notabile în urma acestor analize sunt confirmarea că merwinitul este mineralul cu cea mai lentă reacție de carbonatare, cu o creștere a valorii conversiei de 49% după 4 ore, comparativ cu 15 minute (figura 3.2.-a), dar și susceptibilitatea mai mare a monoferitului de calciu (CaFe_2O_4) spre carbonatarea în incubator (figura 3.2.-b), similar feritului de calciu. Reactivitatea lentă a merwinitului poate reprezenta explicația pentru pierderea târzie a umidității și astfel umiditatea probei este scăzută în cazul carbonatării în incubator (figura 3.3).

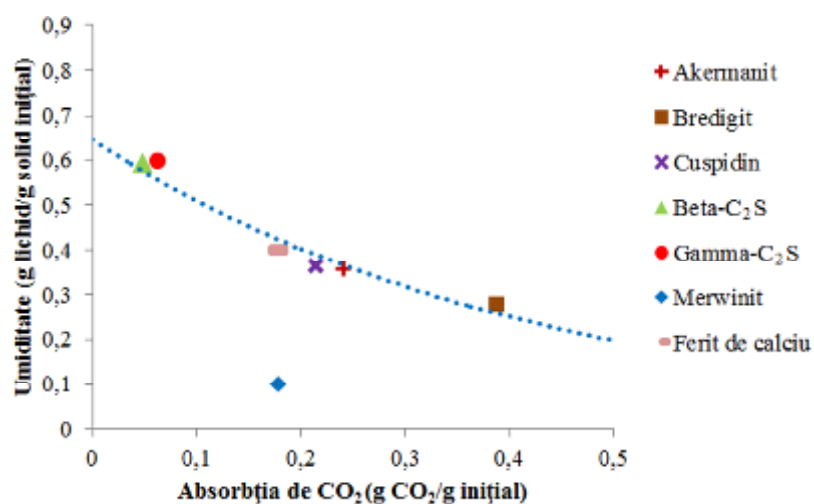


Fig. 3.3. – Conținutul de umiditate finală a mineralele sintetizate în urma procesului de carbonatare desfășurat în incubator (exprimat pe baza masei inițiale a solidului) în funcție de absorbția CO₂ determinată prin analiza TGA

3.4. Rezultate experimentale de la carbonatarea zgurilor

Figura 3.4 prezintă conversia în carbonați a celor șapte minerale principale din compoziția zgurilor de oțelărie, împreună cu valorile conversiei mai sus prezentate a mineralele sintetice, pentru o comparație mai ușoară.

În cazul zgurilor AOD și CC, din figura 3.4 se observă că fazele care se află în cantități mai mici (akermanit, cuspidin și β -C₂S) reacționează mai rapid și mai intens decât fazele care se află în cantități mai mari. Astfel, formarea carbonaților la suprafața particulelor zgurii ar putea împiedica transformarea în carbonați a fazelor aflate în cantități mai mari.

În timp ce conversia bredigitului sintetizat a fost destul de bună, pentru conversia γ -C₂S și a merwinitului s-au înregistrat valori mult prea mici față de cele așteptate pe baza rezultatelor conversiei mineralului sintetic prezentate anterior. De asemenea, o deosebire se mai poate face între rezultatele pentru zgurile AOD și CC, în aceea că zgura CC prezintă rezultate mai contrastante, respectiv bredigitul și β -C₂S au fost carbonatate bine în zgura CC, în timp ce γ -C₂S a prezentat o conversie slabă. Conversia aceluiași minerale în zgura AOD a fost mai moderată. Aceste diferențe pot fi puse pe seama morfologiei particulelor componente.

Din figura 3.5 se poate observa că particulele zgurii CC seamănă cu cele ale mineralelelor cu o singură fază componentă, ca cele din figura 3.6, în timp ce particulele zgurii AOD par a avea un aspect mai omogen, ceea ce sugerează că aceste particule sunt formate din amestecuri de faze minerale.

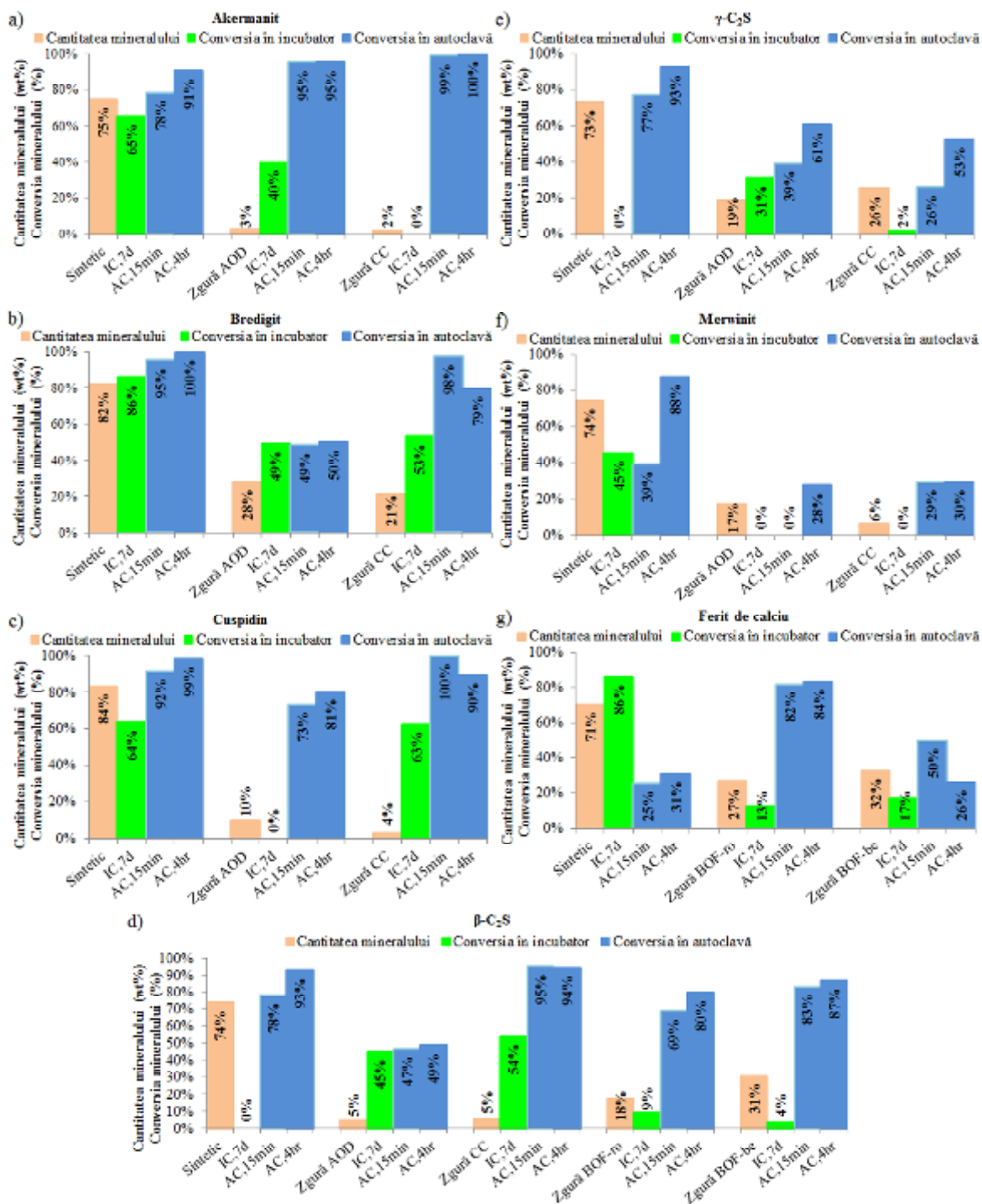


Fig. 3.4. – Conversia în carbonați a celor șapte minerale țintă din materialele sintetizate și din zgurile de oțelărie, determinată cu ajutorul analizei QXRD

Aceste diferențe sunt cauzate de vitezele de răcire variate din timpul producerii zgurilor. În consecință, în zgura CC, fazele mai susceptibile de a carbonata rapid pot reacționa imediat până aproape de finalizarea conversiei iar carbonații rezultați se pot depune pe particule, împiedicând conversia celorlalte minerale. În schimb, mineralele componente ale zgurii AOD, reacționează treptat și simultan, astfel obținându-se conversii similare în timp.

Aceste interpretări sunt în acord cu rezultatele prezentate de Santos *et al.* [144]. Comparativ cu mineralele sintetizate, particulele zgurilor sunt de asemenea, în medie, mai mari în diametru, ceea ce ar reprezenta o piedică pentru conversie datorită suprafeței reactive mai reduse și a timpilor mai lungi necesari difuziei.

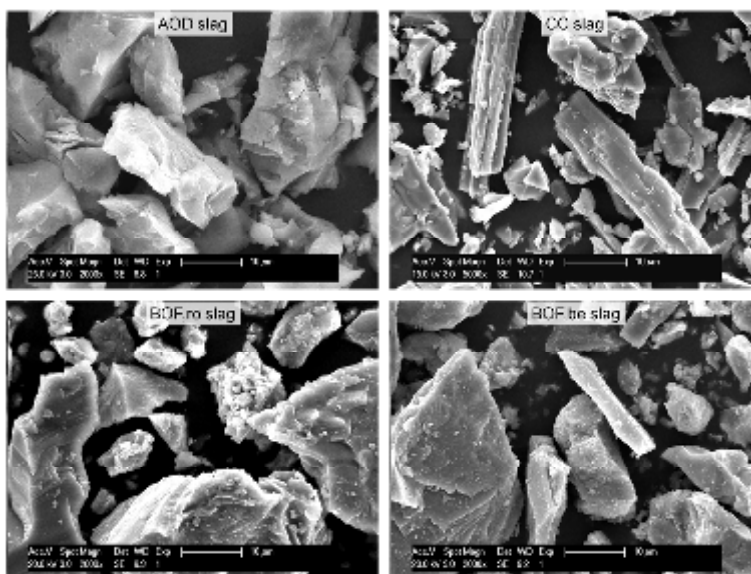


Fig. 3.5. – Morfologia particulelor zgurilor ne-carbonatate

În cazul zgurilor BOF, din figura 3.4 se poate deduce că valorile conversiei feritului de calciu diferă de cele obținute în cazul mineralului sintetic. Conversia acestui mineral în zgura BOF-ro este considerabil mai mare în cazul utilizării autoclavei față de cazul utilizării incubatorului și este, de asemenea, mai mare decât a mineralului sintetizat în cazul utilizării autoclavei. În zgura BOF-be, acest mineral de asemenea înregistrează valori bune ale conversiei în autoclavă, deși nivelul conversiei este mai scăzut decât în cazul zgurii BOF-ro. Nu este clar încă ce anume poate cauza aceste diferențe, dar situarea mineralului în cadrul particulelor zgurii, ce conțin diferite faze minerale care nu reacționează spre a forma carbonați, în mod special oxizi de fier și de siliciu, ar putea juca un rol important [36, 41]. Pe de altă parte, conversia β -C₂S din ambele zguri BOF, urmează același trend corespunzător mineralelor sintetizate: conversie rapidă și ridicată în autoclavă și o conversie slabă în incubator.

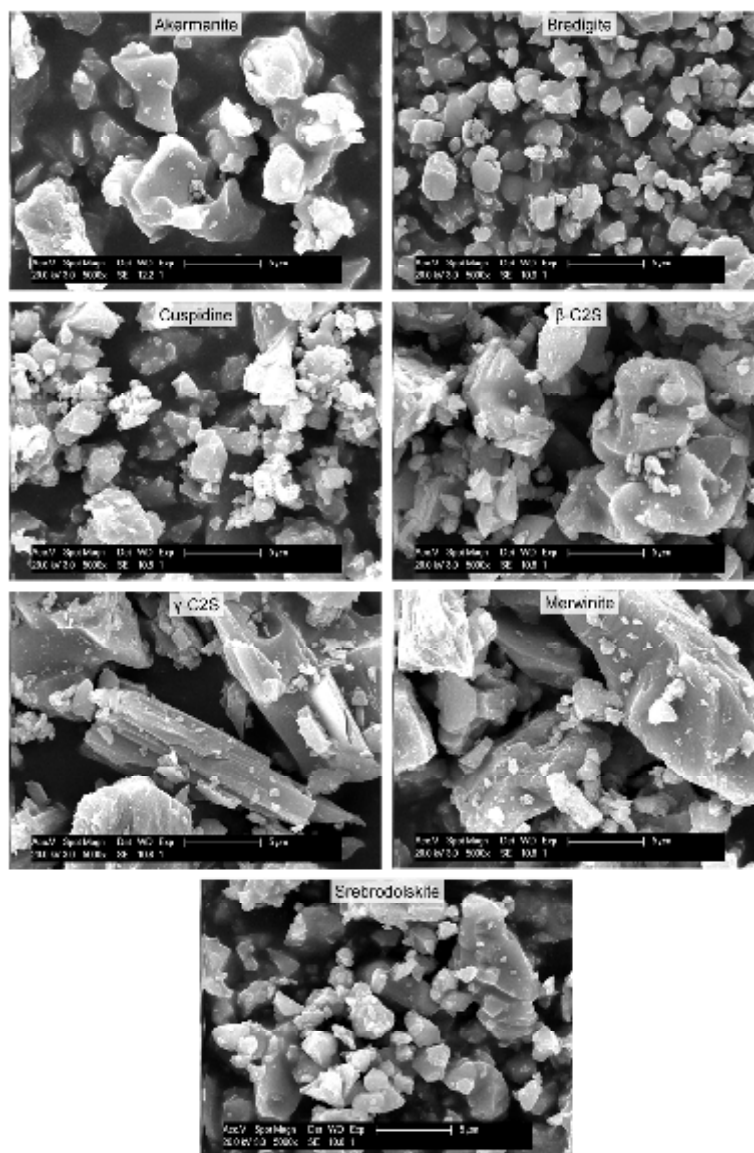


Fig. 3.6. – Morfologia particulelor mineralelor sintetice ne-carbonatate

3.5. Tipurile de carbonați rezultați în urma carbonatării

Obținerea carbonaților s-a descoperit a fi dependentă de conținutul de metale alcalino-pământoase din materialele carbonatate. În figura 3.7 este prezentată distribuția carbonaților formați din mineralele sintetice (a) și din zguri și oxizii puri (b), pe baza analizelor QXRD. Fazele rezultate în urma carbonatării sunt carbonați pe bază de Ca, datorită cantității mari ai acestui element. Doi polimorfi ai CaCO_3 sunt formați în urma carbonatării: calcitul și aragonitul. Formarea aragonitului a fost dominantă în probele cu conținut de Mg. Acest lucru este în acord cu literatura de specialitate [146].

Vateritul, cea mai instabilă formă polimorfă a carbonatului de calciu și astfel, rareori format în natură [155], a fost identificat în probele de C_2S carbonatate în incubator. Deci, vateritul se formează ca un compus intermediar al transformării CaO în CaCO_3 .

Cantitatea carbonaților de Mg în mineralele sintetice poate fi considerată relativ mică, în raport cu conținutul de Mg. Un motiv major pentru înregistrarea unor valori mici privind absorbția comparativ cu maximumul teoretic bazat pe compoziția chimică, este implicarea aproape exclusivă a Ca în reacția de carbonatare minerală.

Rezultatele privind carbonații obținuți prin carbonatarea zgurilor (figura 3.7.-b) sunt oarecum diferite de cele în cazul mineralelor sintetice. S-au înregistrat o varietate mai mare de carbonați, în special cantități semnificative de monohidrocalcit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) și calcit magnezian ($\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{CO}_3$, unde de obicei $0 < y < 15 \text{ mol\%}$ [156]). Primul a fost identificat în primul rând în probele carbonatate în incubator, deci se poate preciza că această fază rezultă în urma mecanismelor de cristalizare mai puțin severe și mai lente ce au loc în acest proces. Cea de-a doua fază a fost identificată în toate zgurile.

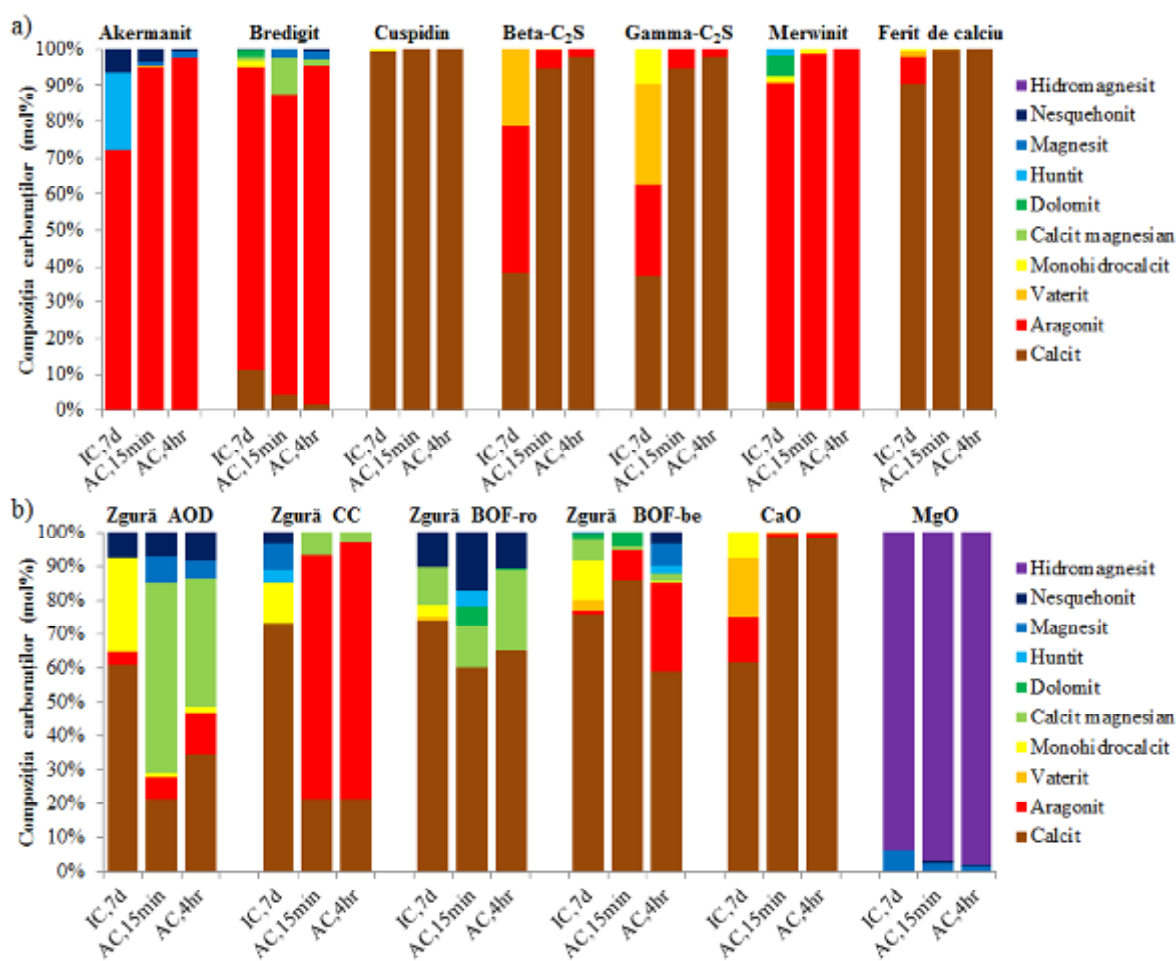


Fig. 3.7. – Compoziția de carbonați din mineralele sintetizate (a) și din zgurile și a oxizii puri (b) obținuți în urma experimentelor de carbonatare minerală, exprimată în procente ale fracțiilor molare din totalul carbonaților, determinată cu ajutorul analizei QXRD

Carbonatarea mai intensă a Mg din zgurile de oțelărie în comparație cu mineralele sintetice poate fi datorată prezenței Mg în formă de oxid sau hidroxid, forme ce reacționează

mai rapid față de Mg aflat în matricile de silicați. Acest lucru este confirmat de conversia MgO pur, formând hidromagnezit aproape pur. Formarea preferențială a carbonaților hidratați pe bază de Mg în defavoarea magnezitului anhidru este explicată prin potențialul său ionic mare, care promovează hidratarea în soluție [155]. Este posibil ca produșii carbonați hidratați pe bază de Mg să nu sufere de același nivel de întărire și reducere a porozității precum calcitul, ceea ce ar explica de ce MgO a înregistrat o conversie mai mare decât CaO în cazul utilizării incubatorului.

3.6. Alte faze minerale obținute

În urma procesului de carbonatare minerală mai pot rezulta diferite alte minerale aflate în stare cristalină sau amorfă, acestea incluzând mai ales compuși cu o compoziție simplă, proveniți de la descompunerea silicaților complecși. Din figura 3.8 se poate observa că aceste faze se pot găsi în cantități mici (<5 wt%).

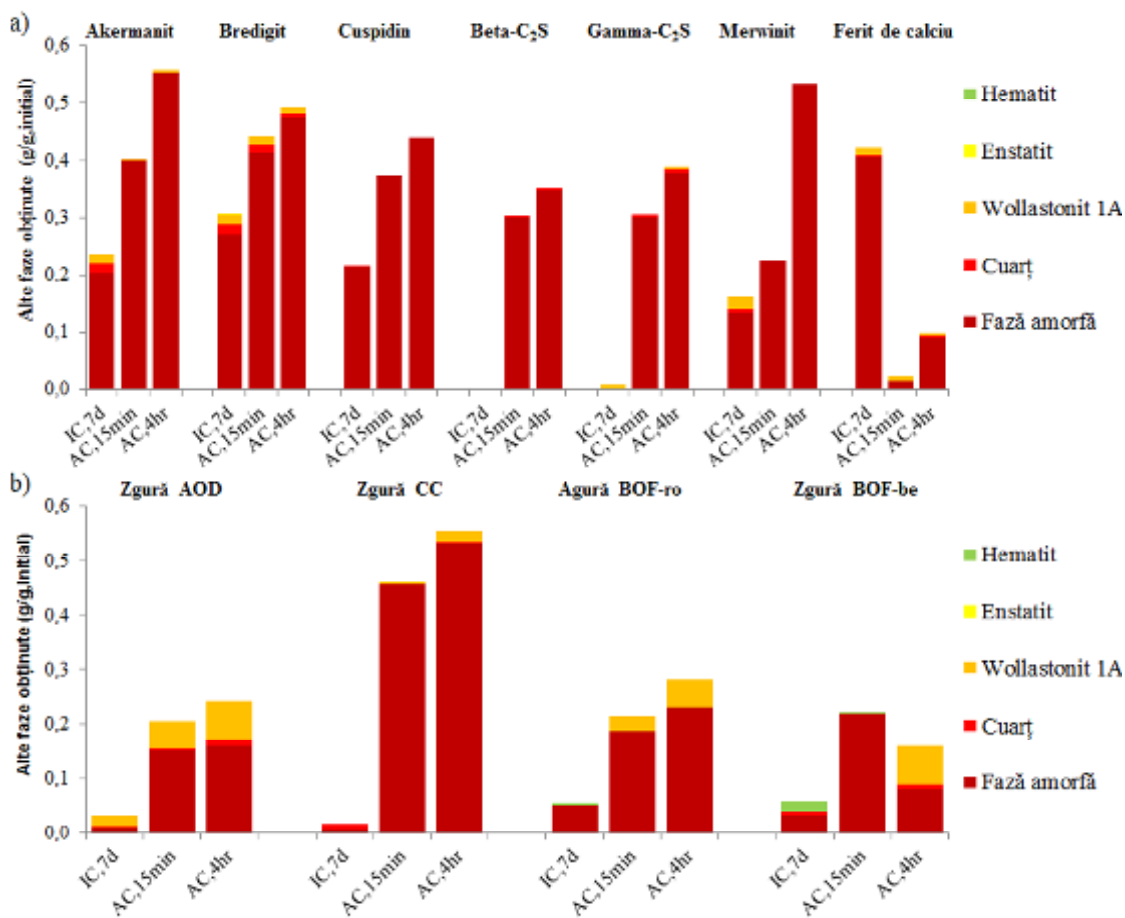


Fig. 3.8. – Compoziția altor faze formate în mineralele sintetizate (a) și în zgurile de oțelărie (b) în urma experimentelor de carbonatare minerală, exprimată în grame de compus pe gram al materialului inițial, determinată cu ajutorul analizei QXRD

Majoritatea celorlalte faze obținute este reprezentată de faza amorfă și comparând figura 3.8 cu figura 3.1 este evident că formarea materiei amorphe este proporțională cu absorbția de CO₂. Prin realizarea echilibrului elemental, se poate concluziona că materia amorfă este compusă în principal din silice amorfă (SiO₂). Baciocchi *et al.* [47] au confirmat acest lucru utilizând modelarea geochimică pentru solubilizarea Si din zgura AOD carbonată. Materia amorfă poate contribui, de asemenea, la crearea unui strat pasivant la suprafața particulelor afectând procesul de carbonatare minerală în diferite măsuri [157].

3.7. Morfologia materialelor carbonatate

Evaluarea morfologică a materialelor sintetice carbonatate a fost efectuată cu ajutorul SEM, permițându-se observarea directă a carbonaților formați și a fazelor inițiale necarbonatate. Figura 3.9 prezintă aspectul a patru probe carbonatate în autoclavă timp de patru ore (bredigit, γ -C₂S, merwinit și ferit de calciu) și două probe carbonatate în incubator timp de 7 zile (γ -C₂S și feritul de calciu).

Prima distincție clară dintre aceste probe este legată de formele polimorfe ale carbonatului de calciu. Bredigitul și merwinitul au fost identificate cu ajutorul XRD ca având în compoziția lor, în principal aragonit, însă morfologia cristalelor de aragonit este complet diferită între cele două probe. Vinovată pentru această diferență poate fi reacția mai lentă a merwinitului față de cea a bredigitului, permițând astfel formarea unor cristale mai mari în cazul merwinitului. Mai mult, morfologia stratului de CaCO₃, cristalele sale și densitatea sa, pot afecta evoluția reacției de carbonatare, în ceea ce privește cinetica și conversia finală. Aceste aspecte pot avea implicații în ceea ce privește accesul soluției bogate în acid carbonic, împiedicându-se solubilizarea ionilor metalelor alcaline din nucleul particulelor.

Cristalele de calcit în cazul γ -C₂S carbonat în autoclavă au fost de asemenea regăsite la suprafața particulelor, după cum se poate observa din figura 3.9.-b în comparație cu 3.9.-e unde acest material este slab carbonat în urma procesului efectuat în incubator. Deși a prezentat o reacție de carbonatare mai rapidă decât a merwinitului, γ -C₂S a înregistrat o reacție mai lentă și mai puțin completă decât cea a bredigitului, deși dimensiunile mici ale particulelor componente în cazul bredigitului ar putea să fi jucat un rol important în obținerea acestor rezultate. Cristale de calcit de formă romboedrică, similare cu cele rezultate în urma carbonatării avansate a γ -C₂S sunt, de asemenea, observate în cazul feritului de calciu slab carbonat (figura 3.9.-d). În acest caz, totuși, particulele care nu au reacționat sunt vizibile în mod clar, neprezentând precipitați la suprafața lor, acest lucru a fost confirmat de analizele

EDX care au arătat ca având compoziția de ferit de calciu. În schimb, feritul de calciu bine carbonatat în incubator (figura 3.9.-f) nu prezintă urme clare de cristale de calcit, în ciuda confirmării cu ajutorul analizelor XRD a prezenței acestuia în cantități mari (30 wt%). Este ca și cum carbonații s-au format în interiorul particulelor. Acest lucru poate fi valabil și pentru γ -C₂S (figura 3.9.-e). Prin urmare, în afară de susceptibilitatea de a carbonata, porozitatea diferită a particulelor componente joacă de asemenea un rol în reactivitatea privind carbonatarea acestor minerale [158].

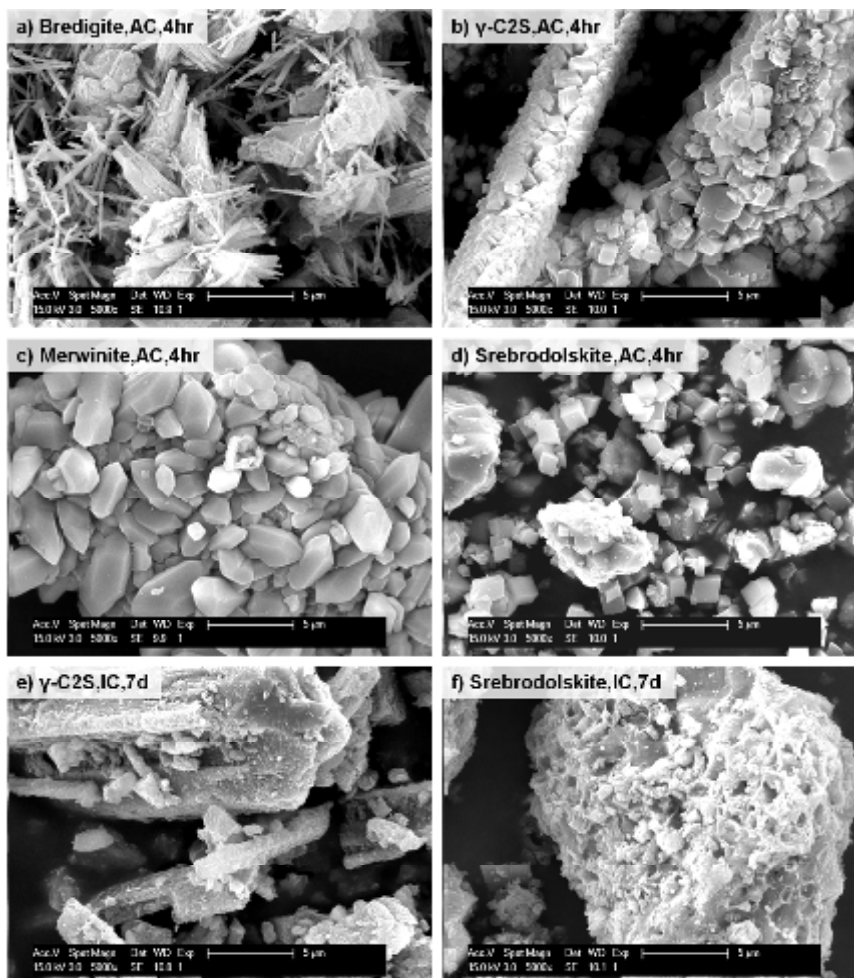


Fig. 3.9. – Imagini ale mineralelor sintetizate carbonatate în autoclavă (a-d) și în incubator (e-f), determinate cu ajutorul SEM

3.8. Valorile pH-ului materialelor aduse în soluție

Carbonatarea minerală este responsabilă și de reducerea valorii pH-ului materialelor carbonatate, contribuind la reducerea solubilizării unor elemente grele și la depozitarea/reutilizarea sigură a acestor materiale [34, 41]. Datele din figura 3.10 prezintă valorile pH-ului pentru materialele ne-carbonatate și carbonatate în diverse condiții. Aceste date sunt trasate din nou în figura 3.11, în raport cu absorbția de CO₂, trendurile

descrescătoare fiind proporționale cu rezultatele absorbției de CO₂ și cu capacitatea de conversie.

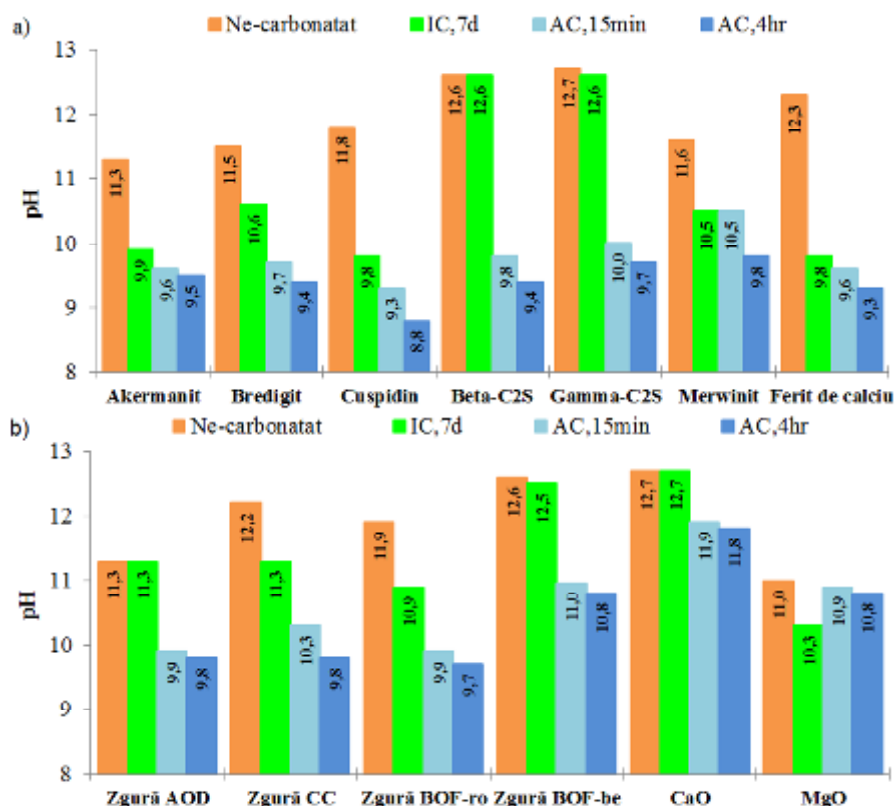


Fig. 3.10 – Valoarea pH-ului mineralelor sintetizate (a) și a zgurilor (b) înainte și după experimentele de carbonatare minerală, exprimată în valori ale pH-ului materialelor aduse în soluție

Se poate observa din figura 3.10.-a că β - și γ -C₂S au avut cele mai mari valori ale pH-ului, în conformitate cu valoarea pH-ului CaO pur (figura 3.10.-b), ceea ce înseamnă că CaO este mineralul care controlează bazicitatea acestor materiale.

La fel cum CaO nu a carbonat suficient în cazul utilizării incubatorului, și valoarea pH-ului nu s-a modificat în mod esențial, nici valoarea pH-ului mineralelor sintetice și a zgurilor de oțelărie nu s-a modificat. În schimb, în autoclavă, acolo unde CaO a carbonat foarte bine, valoarea pH-ului pentru CaO și materialele mai sus amintite a scăzut mult.

Deși MgO pur a suferit o conversie aproape completă, valoarea pH-ului nu s-a modificat într-un mod semnificativ. Acest lucru este datorat compoziției chimice intrinsece a hidromagnezitului, care include două grupări hidroxil ce împiedică materialul să se transforme complet în MgCO₃, precum și solubilitatea mai mare a carbonaților de Mg în raport cu carbonații de Ca, ceea ce contribuie la menținerea valorii pH-ului carbonaților pe bază de Mg în jur de 10,2-10,8 (Visual MINTEQ).

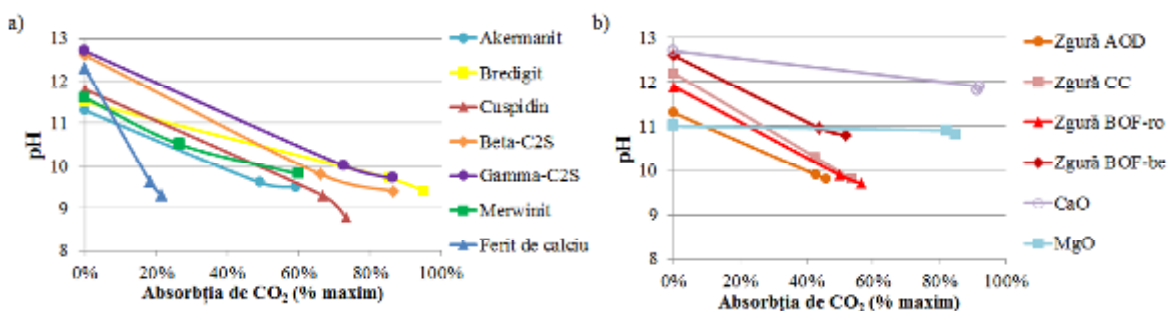


Fig. 3.11 – Valoarea pH-ului mineralelor sintetizate (a) și a zgurilor (b) în raport cu absorbția de CO₂, exprimată în valori ale pH-ului materialelor aduse în soluție

3.9. Concluzii parțiale

Obiectivul studiului a fost îndeplinit din două puncte de vedere. În primul rând, fazele minerale individuale au fost sintetizate iar materialele rezultate au fost analizate. A doua direcție de cercetare s-a axat pe carbonatarea zgurilor de oțelărie și analiza proceselor și a materialelor rezultate pentru evaluarea și compararea comportamentului lor cu cel al mineralelor sintetizate.

S-a concluzionat că bredigitul ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$) este mineralul cel mai reactiv privind carbonatarea, deși toate mineralele analizate au reacționat substanțial. Cu toate acestea, nu toate rezultatele privind carbonatarea mineralelor sintetizate au fost corelate cu rezultatele de la carbonatarea zgurilor.

Aceste rezultate arată în mod clar că susceptibilitatea privind carbonatarea minerală nu este singurul factor determinant ce controlează reactivitatea și absorbția de CO₂ a zgurilor de oțelărie studiate. Morfologia particulelor, în special dimensiunea particulelor și situarea componentelor minerale, sunt importante în mod egal.

S-a constatat, că mineralele cu conținut de Mg promovează formarea de aragonit, în timp ce calcitul este obținut din mineralele doar cu conținut de calciu.

Materia amorfă, în principal constând în SiO₂, a fost compusul principal inclus în categoria celorlalte minerale obținute (altele decât carbonați).

Rezultatele cercetărilor pot facilita dezvoltarea unei tehnologii optime de carbonatare minerală care să: i) depășească piedicile existente; ii) satisfacă mai bine cerințele privind consumul de energie și cerințele economice în ceea ce privește sechestrarea dioxidului de carbon; iii) satisfacă cerințele privind valorificarea materialelor.

De asemenea cercetările pot ajuta la stabilirea celui mai bun proces de carbonatare pentru fiecare material pe bază de metale alcaline, în funcție de compoziția sa.

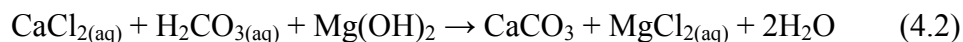
În cele din urmă, rezultatele prezentate în acest capitol pot contribui la creșterea încrederii în predicțiile apriorice privind capacitatea de absorbție a CO₂ de către zgurile de la obținerea oțelurilor, precum și cunoașterea proprietăților materialelor carbonatate, cum ar fi valoarea pH-ului și cu ajutorul modelării geochimice, a cunoașterii comportamentului privind solubilizarea unor elemente grele din compoziția materialelor carbonatate.

CAPITOLUL 4

STUDIUL UTILIZĂRII CLORURII DE MAGNEZIU CA ADITIV PENTRU STIMULAREA SOLUBILIZĂRII CALCIULUI ȘI A FORMĂRII ARAGONITULUI ÎN URMA CARBONATĂRII MATERIALELOR REFOLOSIBILE

4.1. Motivarea și planul experimental

În acest capitol, este prezentată o abordare nouă privind sporirea mobilității Ca, și anume, utilizarea clorurii de magneziu (MgCl₂) ca aditiv. Santos *et al.* [146] a constatat că în prezența ultrasunetelor MgCl₂ poate determina obținerea de aragonit de înaltă puritate la temperaturi joase de până la 24 °C. De asemenea s-a constatat că, în acord cu observațiile lui Xiang *et al.* [164], MgCl₂ acționează ca agent de solubilizare astfel încât, în cazul adăugării într-o soluție de Ca(OH)₂, calciul solubilizează, în timp ce magneziul precipită sub formă de Mg(OH)₂ conform ecuației 4.1. Ulterior, în urma procesului de carbonatare, calciul precipită sub formă de carbonat de calciu, în timp ce magneziul revine în soluție cu clorul, formând MgCl₂ (conform ecuației 4.2).



Pașii descriși de reacțiile de mai sus se bazează pe solubilitatea mai mare a CaCl₂ față de cea a MgCl₂ și solubilitatea mai scăzută a CaCO₃ față de cea a carbonaților de Mg [163]. Ca atare, acest mecanism reversibil permite reutilizarea soluției bogate în MgCl₂ pentru alte cicluri ale procesului de carbonatare [146, 166].

Pe baza acestor constatări, cercetările din acest capitol au avut ca scop studierea eficienței solubilizării calciului cu ajutorul MgCl₂ pentru o varietate de materiale cu conținut de metale alcaline în compoziția lor.

Cercetările experimentale au urmărit, de asemenea, efectul $MgCl_2$ asupra cineticii și conversiei procesului de carbonatare minerală. În acest scop, pentru realizarea experimentelor prezentate în acest capitol, s-a folosit carbonatarea cu agitare mecanică și cu ultrasunete.

4.2. Rezultatele experimentale în urma procesului de solubilizare

4.2.1. Analiza fazei lichide

Rezultatele experimentale în urma etapei de solubilizare a CaO , zgurii AOD, zgurii BOF-be și a zgurii CC în cazul utilizării a trei agenți de solubilizare diferiți sunt prezentate în figura 4.1. Rezultatele sunt exprimate în procente ale fracției de Ca extrase din material, pe baza conținutului de CaO a solidului, determinată prin analiza XRF.

Rezultatele experimentale indică ineficiența clorurii de sodiu ca agent de solubilizare, Jo *et al.* [168] a obținând rezultate similare, iar cel mai eficient aditiv este HCl însă nu este selectiv în privința Ca .

Utilizarea MCH se dovedește a fi chiar puțin mai eficientă decât HCl pentru solubilizarea Ca din CaO , ajungând la maximum de 100%. Pentru cele trei tipuri de zguri, MCH a înregistrat valori medii, realizându-se solubilizarea a 26-35% din Ca . Aceste rezultate indică faptul că principala cauză privind variația eficienței solubilizării Ca prin utilizarea MCH comparativ cu HCl este compoziția mineralogică a materialelor.

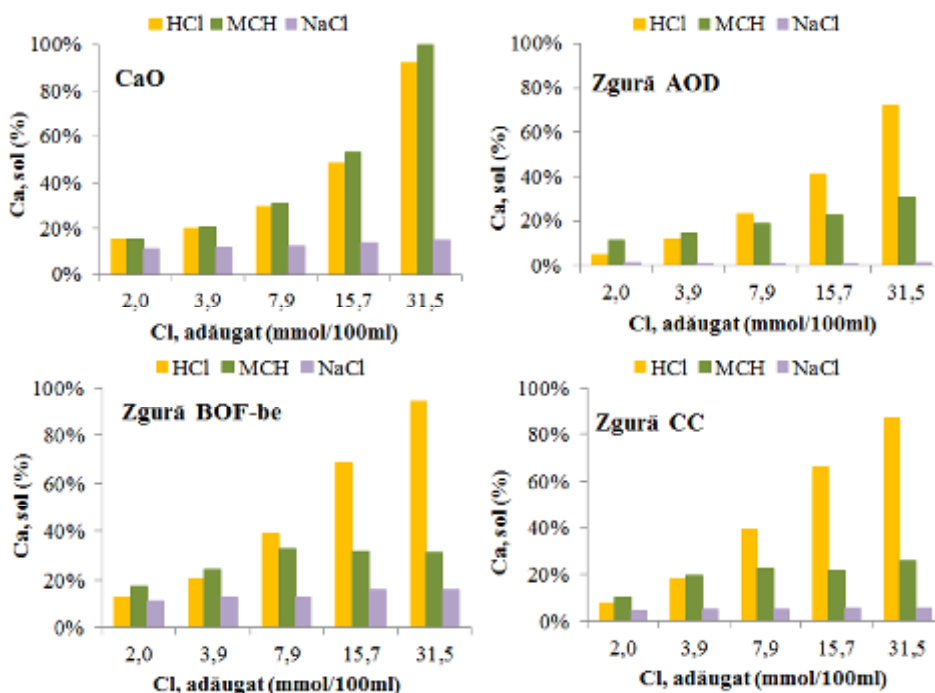


Fig. 4.1. – Gradul de solubilizare al calciului din CaO (a), zgura AOD (b), zgura CC (c) și zgura BOF-be (d), în funcție de adăugarea de HCl , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (MCH) și $NaCl$, exprimat în funcție de cantitatea de moli de clor adăugată

Figura 4.2.-a prezintă solubilitatea Ca din CaO pe bază molară, în funcție de numărul de moli de MCH adăugați. Se poate observa că solubilizarea Ca (Ca(sol)) este direct proporțională cu cantitatea de MCH adăugat și este constant mai ridicată decât raportul 1:1. S-a constatat că diferența dintre valorile experimentale și raportul 1:1 este egală cu solubilitatea CaO în apă pură. Astfel, prin deducerea acestei valori din datele experimentale, noua linie (Ca(+sol)), se află exact pe linia 1:1. Rezultă că utilizarea MCH creează o solubilizare atom-eficientă în cazul CaO.

În figura 4.2.-b este prezentată solubilitatea molară a Ca, în funcție de adaosul de MCH, pentru zgurile AOD, BOF-be și CC. S-a constatat faptul că solubilizarea Ca crește odată cu adaosul de MCH, dar apoi acesta se abate de la panta corespunzătoare raportului 1:1, stabilizându-se în final la nivele apropiate, datorată epuizării mineralelor susceptibile de a solubiliza în urma adaosului de MCH și a formării unui strat de silice rămas după solubilizarea Ca [169].

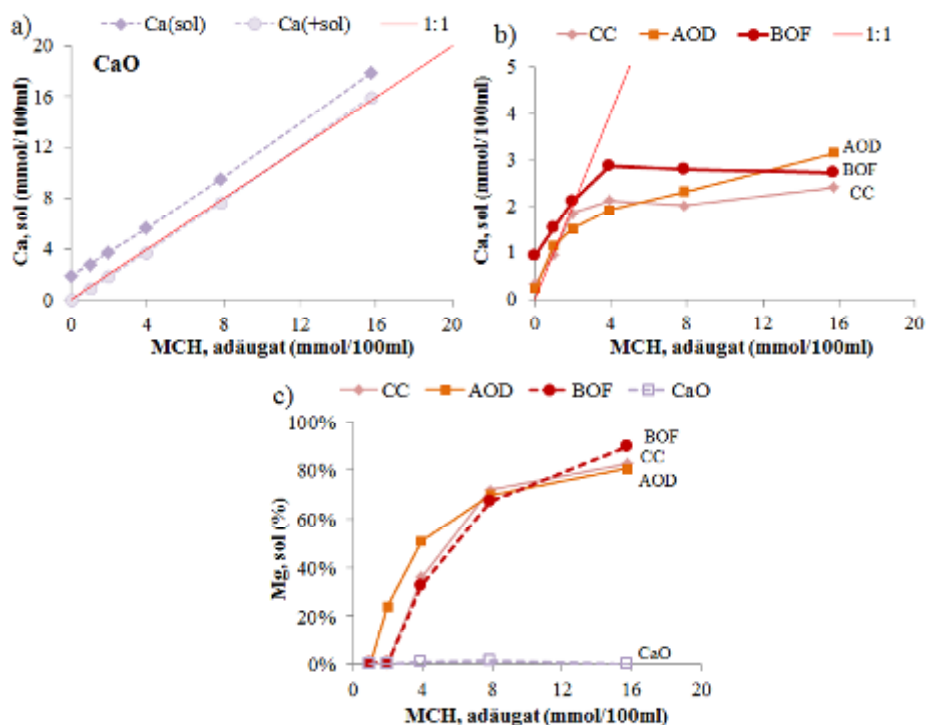


Fig. 4.2. – Solubilizarea calciului din CaO (a) și din alte materiale cu metale alcaline în compoziție (b), în funcție de cantitatea de MCH adăugată; și procentul de Mg rămas în soluție în funcție de cantitatea de MCH adăugat pentru fiecare material aflat în soluție (c)

Atom-eficiența datorată adaosului de MCH, este în continuare explicată cu ajutorul figurii 4.2.-c, în care procentul de Mg adăugat și rămas în soluție după solubilizare este reprezentat în raport cu cantitatea de MCH adăugat. Mecanismul de solubilizare a Ca implică

participarea hidroxidului de magneziu și astfel utilizarea eficientă a MCH duce la dispariția totală a Mg din soluție. Acest lucru se observă în cazul CaO, în figura 4.2.-c.

Pentru a verifica dacă limitarea solubilității zgurii reprezintă o piedică pentru procesul de solubilizare a Ca și pentru dimensionarea unui proces de carbonatare minerală cu adaos de MCH, au fost efectuate experimente utilizând cantități din ce în ce mai mari de zgură CC și un raport MCH/zgură constant. Aceste rezultate sunt prezentate în figura 4.3, unde valoarea solubilității Ca este normalizată pe baza cantității de calciu solubilizat, exprimată în mmol pe cantitatea de solid, exprimată în grame. După cum se poate observa, solubilitatea Ca scade ușor la 25 g solid/100 ml apă, datorită ineficienței procesului de agitare a soluției.

O altă metodă de variație a parametrilor experimentali, prezentată în figura 4.3, a constat în efectuarea secvențială a experimentului de solubilizare a zgurii CC cu adaos de MCH, de trei ori la rând, raportul MCH/zgură fiind păstrat constant. În acest caz, solubilizarea Ca pentru a doua și a treia încercare a prezentat rezultate neglijabile. Pe baza acestor două seturi de experimente, se poate spune că solubilizarea Ca cu adaos de MCH nu este împiedicată de limitarea solubilității, pentru condițiile din intervalul utilizat în acest caz. Astfel, caracteristicile mineralogice sunt responsabile pentru limitarea extracției de Ca prin adăugare de MCH comparativ cu utilizarea HCl.

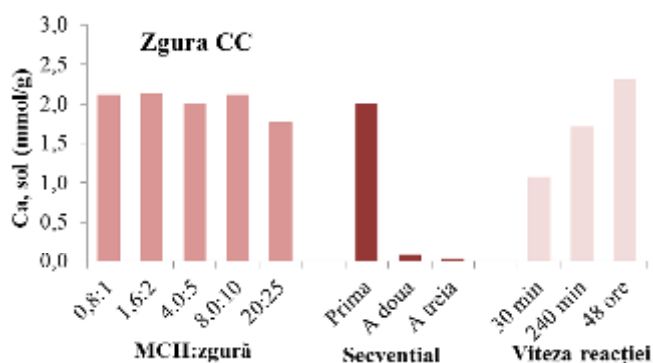


Fig. 4.3. – Solubilitatea calciului din zgura CC în funcție de concentrația tot mai mare a solidului pentru un raport MCH/zgură menținut constant; în funcție de experimente secvențiale pentru un raport MCH/zgură = 4/5 și în funcție de timpul experimentului de solubilizare pentru un raport MCH/zgură = 0,8/1

Tot pentru zgura CC s-a studiat și efectul timpului asupra solubilizării Ca. S-a constatat că solubilizarea cu adaos de MCH variază în funcție de durată (figura 4.3), însă valoarea solubilizării din primele 30 de minute reprezintă aproximativ jumătate din valoarea obținută după 48 de ore.

4.2.2. Analiza fazei solide

O analiză mai amănunțită privind rolul proprietăților mineralogice asupra procesului de solubilizare a Ca, la adăugarea de MCH, a fost realizată cu ajutorul QXRD. Aceste experimente s-au derulat păstrându-se un raport $MCH/solid = 4/5$.

În cazul utilizării CaO, acesta este transformat aproape complet în hidroxid de calciu. Cantitatea de Ca solubilizat din acest material este evidențiată de cantitatea însemnată de hidroxid de calciu format (21% din solidul rezultat). Deoarece cantitatea de MCH utilizată nu a fost suficientă pentru solubilizarea întregii cantități de calciu s-a apreciat că ~18 g de MCH ar fi necesare pentru solubilizarea completă a calciului din 5 g de CaO solid.

Zgurile au suferit modificări mai puțin importante în ceea ce privește aspectul mineralogic, cu o reducere (11-21%) a cantității de γ -C₂S și a bredigitului (cel din urmă doar în cazul zgurii AOD). De asemenea, au fost detectate doar cantități neînsemnate (3 wt%) de hidroxid de magneziu, datorită curbelor de difracție complexe ce ascund micile schimbări din compoziția mineralogică. În cele din urmă, mineralele simple din zgura BOF-be cu Ca în compoziția lor, au suferit solubilizări importante în prezența MCH.

4.3. Rezultatele experimentale de la carbonatarea minerală a zgurilor

Având în vedere efectul MCH, au fost realizate experimente de carbonatare minerală cu adaos de MCH. Rezultatele obținute în urma acestor experimente au contribuit la analiza cineticii procesului de solubilizare și a ratei conversiei mineralelor componente în carbonați și implicit absorbția de CO₂. O ipoteză suplimentară a fost verificată și anume formarea aragonitului. O serie de experimente au fost desfășurate în aceleași condiții precum cele realizate de Santos *et al.* [34], acolo unde s-a testat și confirmat efectele ultrasunetelor.

Zgura AOD a fost materialul utilizat în experimentele ce s-au desfășurat în patru variante: i) cu agitare mecanică, fără adaos de MCH; ii) cu agitare mecanică și cu adaos de MCH; iii) cu agitare mecanică și cu ultrasunete, fără adaos de MCH și iv) cu agitare mecanică și cu ultrasunete și cu adaos de MCH. Ceilalți parametri experimentali care au variat au fost timpul (30, 120 și 240 minute) iar pentru experimentele cu adăugare de MCH, cantitatea acestui aditiv a fost: 2,05; 4,1; 8,3 și 16,6 g/L.

4.3.1. Analiza absorbției dioxidului de carbon

Rezultatele experimentelor de carbonatare minerală, exprimate sub forma absorbției de CO₂, determinată cu ajutorul analizei termogravimetrice (TGA), sunt prezentate în figura 4.4.-a (doar cu agitare mecanică) și 4.4.-b (agitare mecanică și cu ultrasunete). Absorbția de CO₂ a

fost îmbunătățită în mod semnificativ prin utilizarea ultrasunetelor, atât în cazul adăugării de MCH cât și în absența acestuia. Această constatare este atribuită reducerii dimensiunii particulelor și înlăturarea straturilor pasivante (silice și carbonați) datorită utilizării ultrasunetelor (figura 4.5).

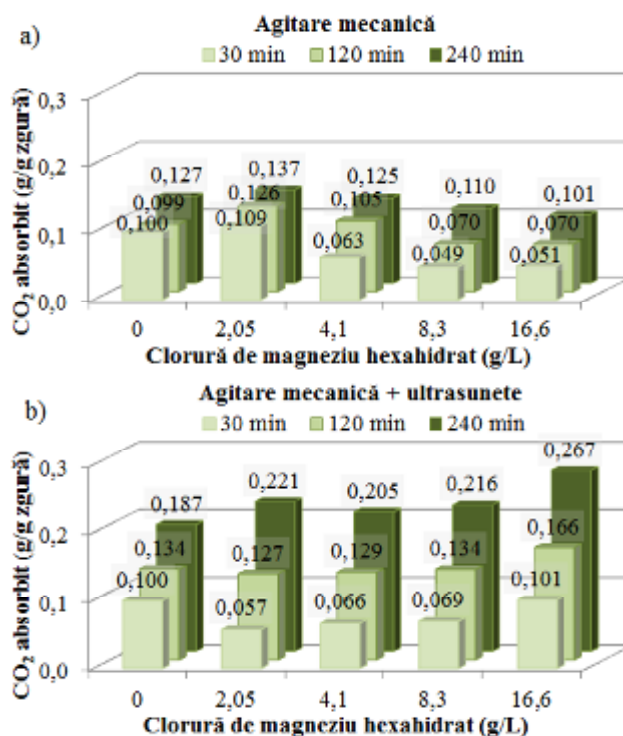


Fig. 4.4. – Absorbția de CO₂ în urma carbonatării zgurii AOD utilizând agitare mecanică (a) sau agitare mecanică și cu ultrasunete (b), în funcție de cantitatea de MCH adăugat și a timpului de reacție

Adaosul de MCH a dus la o creștere a gradului de carbonatare în cazul utilizării ultrasunetelor, o cantitate mai mare de MCH ducând la o absorbție mai ridicată de CO₂, independent de timpul de reacție. Totuși, pentru experimentele desfășurate doar cu agitare mecanică, se observă o creștere a absorbției de CO₂, numai în cazul celei mai mici doze de MCH. S-a constatat de asemenea, că absorbția de CO₂ în cazul utilizării agitației mecanice și a ultrasunetelor cu adaos de MCH este mai ridicată față de cazul utilizării agitației mecanice + MCH, doar pentru timpii mai lungi de reacție.

Aceste observații sugerează că îmbunătățirea carbonatării minerale realizată cu ajutorul MCH, nu este datorată creșterii solubilizării Ca, ci prin utilizarea acestui aditiv viteza reacției de carbonatare este chiar întârziată. Se poate concluziona astfel, că efectele mineralogice și microstructurale sunt cele responsabile pentru îmbunătățirea procesului de carbonatare minerală realizat în prezența ultrasunetelor.

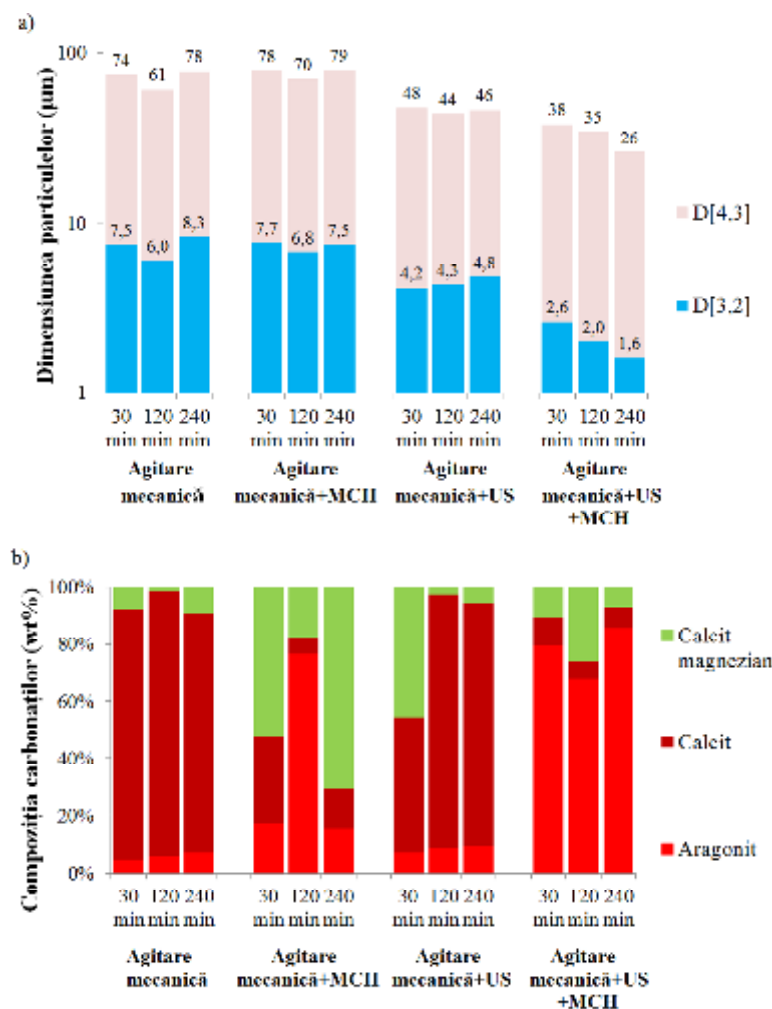


Fig. 4.5. – Dimensiunea medie a particulelor (a) și compoziția carbonaților (b) din zgura AOD în urma experimentelor de carbonatare cu agitare mecanică; agitare mecanică + MCH; agitare mecanică și ultrasunete și agitare mecanică + ultrasunete + MCH, în funcție de timpul de reacție; pentru o reprezentare grafică mai simplă s-a folosit media rezultatelor pentru diferitele cantități de MCH utilizate

4.3.2. Analiza mineralogică și morfologică

Cantitatea celor mai importanți trei carbonați formați în urma carbonatării zgurii AOD, determinată cu ajutorul analizei QXRD, este prezentată în figura 4.5-b. În urma experimentelor fără adaos de MCH, calcitul este carbonatul predominant format. Adaosul de MCH, în cazul experimentelor unde agitația s-a efectuat doar mecanic, a condus la formarea unei cantități însemnate de calcit magnezian, deși după 120 de minute aragonitul este faza predominantă. O explicație pentru acest fenomen este încorporarea unor cantități infime de Mg din MCH în formarea acestor carbonați, fenomen observat și de Kim *et al.* [172]. Morfologia straturilor precipitate a celor doi carbonați din jurul particulelor de zgură este distinctă: cristalele de calcit magnezian se prezintă sub formă de aglomerate compacte (figura

4.6.-b, e), în timp ce cristalele aciculare ale aragonitului se prezintă în formațiuni mai puțin dense (figura 4.6.-a, d).

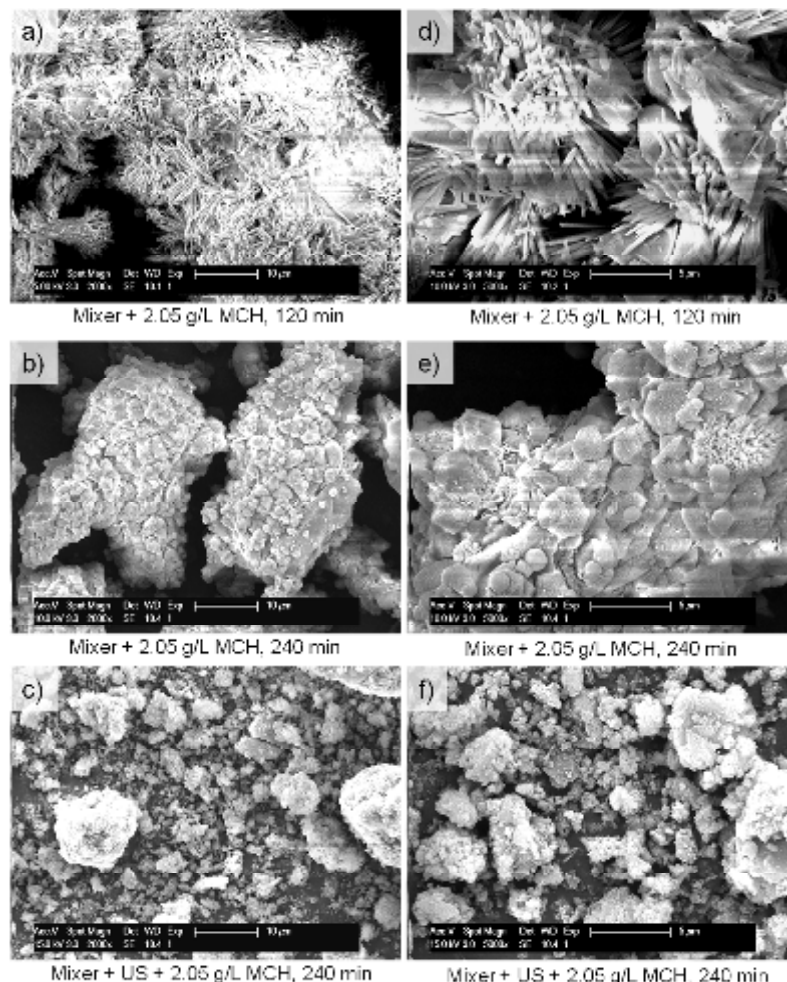


Fig. 4.6. – Morfologia particulelor zgurii AOD carbonatată prin agitare mecanică cu adădire de MCH timp de 120 de minute (a, d) și 240 de minute (b, e) și prin agitare mecanică și cu ultrasunete și adădire de MCH timp de 240 de minute (c, f)

În cazul experimentelor derulate în prezența ultrasunetelor și adăos de MCH, formarea preferențială estimată de aragonit este evidențiată în figura 4.5.-b. Totuși, datorită fragmentării extensive a particulelor, morfologia cristalelor nu este vizibilă clar în figura 4.6.-c, f. Trebuie remarcat faptul că au fost detectate cantități nesemnificative de hidroxid de magneziu în zgurile carbonatate (<0,5 wt%), ceea ce înseamnă că încetinirea absorbției de CO₂ în cazul utilizării doar a agitației mecanice nu este datorată adăosului de MCH.

Fenomenul de formare a aragonitului este legat tot de reducerea dimensiunii particulelor în cazul utilizării agitației mecanice, a ultrasunetelor și a adăosului de MCH (figura 4.5.-a). Utilizarea ultrasunetelor, fără adăos de MCH, a dus la scăderea valorii

diametrului mediu bazat pe volum a particulelor ($D[4,3]$) și a diametrului mediu bazat pe suprafața particulelor ($D[3,2]$), prin adaosul de MCH aceste valori scăzând și mai mult.

Reducerea înregistrată a dimensiunii particulelor este semnificativă și poate fi explicată prin două mecanisme: i) erodarea particulelor de dimensiuni mari și ii) formarea fragmentelor de la dimensiuni micrometrice la dimensiuni sub-micrometrice. Se constată astfel că aragonitul datorită morfologiei cristalelor și a aranjamentului acestora, este desprins mai ușor de pe suprafața particulelor carbonatate prin folosirea ultrasunetelor.

4.4. Concluzii parțiale

În acest capitol sunt prezentate cercetările și rezultatele acestora privind utilizarea clorurii de magneziu ($MgCl_2$) ca aditiv pentru îmbunătățirea carbonatării minerale a zgurilor de la obținerea oțelurilor. Solubilizarea CaO cu ajutorul $MgCl_2$ a fost dovedită a fi atom-eficientă. Pentru materialele refofosibile, eficiența la cea mai mare cantitate de $MgCl_2$ utilizată este semnificativ mai mică decât în cazul utilizării HCl , dar mult superioare utilizării $NaCl$. Mai mult, formarea unui strat epuizat care crește durata de difuziune poate de asemenea contribui la limitarea solubilizării. Limitele de solubilizare, nu au fost atinse în intervalul concentrațiilor utilizate, iar viteza reacției de solubilizare s-a dovedit suficient de rapidă. Aceste rezultate demonstrează că $MgCl_2$ are potențialul de a contribui la intensificarea reacției de carbonatare minerală.

Efectul $MgCl_2$ asupra carbonatării minerale a zgurii AOD a fost cercetat în condițiile utilizării agitației mecanice precum și a utilizării ultrasunetelor. Adaosul de $MgCl_2$ în cazul experimentelor desfășurate doar cu agitație mecanică a dus la scăderea conversiei pentru toți timpii utilizați, indicând faptul că viteza reacției este încetinită de utilizarea acestui aditiv. Explicația este legată de reducerea solubilității $MgCl_2$ în soluțiile saline. Totuși, în cazul utilizării ultrasunetelor, s-a înregistrat o îmbunătățire semnificativă în privința absorbției de CO_2 , în urma adaosului de $MgCl_2$. În același timp a mai fost observată și formarea preferențială a aragonitului.

Avându-se în vedere forma aciculară a cristalelor de aragonit și densitatea scăzută a acestuia, se observă o creștere a efectului de eroziune a suprafeței în urma utilizării ultrasunetelor. Acest lucru este evidențiat de reducerea semnificativă a dimensiunii particulelor în urma reacției de carbonatare. Aceste observații sugerează că efectul $MgCl_2$ de îmbunătățire a carbonatării este datorat influenței asupra proprietăților mineralogice și microstructurale.

CAPITOLUL 5

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND UTILIZAREA NANO-PARTICULELOR DE NICHEL PUR CA ADITIV ÎN SCOPUL ACCELERĂRII PROCESULUI DE CARBONATARE MINERALĂ

5.1. Motivarea și planul experimental

Cercetările privind accelerarea procesului de carbonatare minerală prezentate în cadrul acestui capitol vin în completarea celorlalte cercetări prezentate anterior iar metoda utilizată pentru efectuarea experimentelor de carbonatare minerală fiind aceeași. Majoritatea experimentelor s-au bazat pe utilizarea oxizilor de calciu și de magneziu ca material de carbonatat, zgurile de oțelărie (AOD și CC) fiind utilizate doar în ultima parte pentru confirmarea rezultatelor bazate pe folosirea oxizilor.

În cadrul acestor experimente s-a folosit ca aditiv o cantitate foarte scăzută (30 ppm) de nano-particule de nichel pur (NiNP). Conform figurii 5.1 Bhaduri *et al.* [178] au sugerat că utilizarea NiNP ajută la formarea anionului bicarbonat (HCO_3^-) care participă mai apoi la reacția de carbonatare a metalelor alcaline (Ca și Mg). Mecanismul acestei reacții oferă detalii privind modul prin care se mărește cantitatea de CO_2 dizolvată în apă.

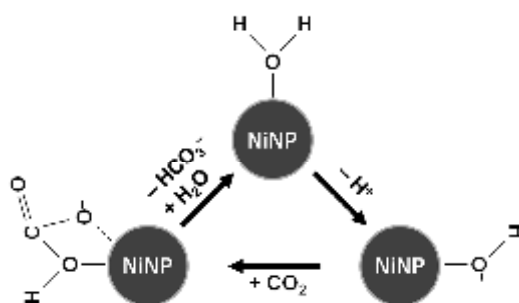


Fig. 5.1. – Schema mecanismului reacției de hidrogenare a CO_2 cu ajutorul nano-particulelor de nichel (NiNP) [178]

Studiul realizat de Bhaduri *et al.* [178] nu a avut drept scop și testarea efectului acestor nano-particule asupra vitezei și conversiei reacției de carbonatare minerală. Scopul cercetărilor experimentale, prezentate în acest capitol, au fost accelerarea procesului de carbonatare minerală a materialelor bogate în metale alcaline prin utilizarea NiNP ca aditiv. Acest proces s-a desfășurat prin agitare mecanică sau cu ultrasunete la temperatura constantă de $50\text{ }^\circ\text{C}$ și prin barbotarea CO_2 la un debit de 50 L/h , durata experimentelor variind între 15 minute și 1 oră.

5.2. Influența NiNP asupra pH-ului soluției

Figura 5.2 prezintă evoluția valorii pH-ului în raport cu timpul pentru apă ultra-pură și un amestec de apă ultra-pură și 30 ppm NiNP. Se poate observa că odată cu începerea barbotării CO₂, valoarea pH-ului ambelor soluții scade rapid. În primele cinci minute, pH-ul soluției cu NiNP atinge valori mai scăzute. Această diferență, este echivalentă cu un adaos de 0,018 mmoli H⁺ în soluția de NiNP, ceea ce înseamnă o cantitate de [H⁺] de 2,7 ori mai mare decât în cazul soluției formate doar din apă ultra-pură.

Valoarea pH-ului pentru soluția cu NiNP a rămas mai scăzută pe durata celor 22 de minute ale experimentului. Datele obținute în acest caz sunt în concordanță cu cele prezentate de Bhaduri *et al.* [178] și sugerează prezența acidului carbonic (H₂CO₃) și formarea ionilor de (bi)carbonați într-o cantitate mai mare în cazul utilizării NiNP ca aditiv.

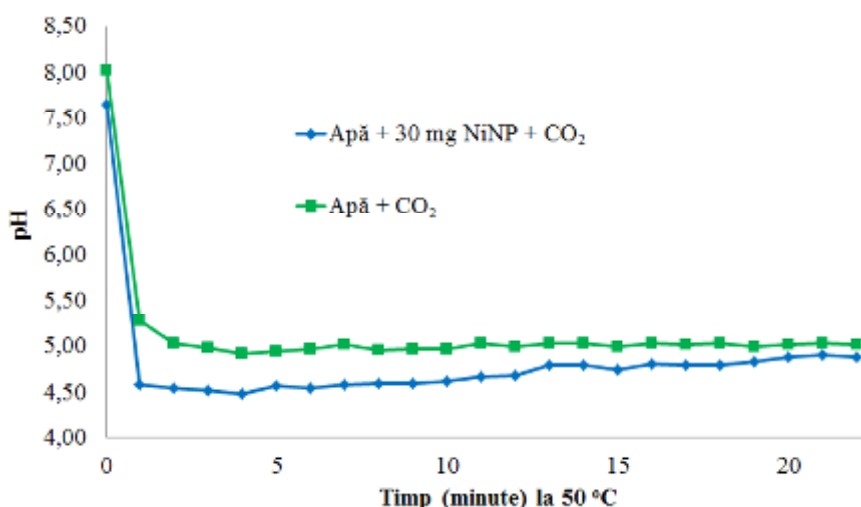


Fig. 5.2. – Evoluția valorii pH-ului în urma barbotării CO₂ în apă, după atingerea temperaturii de 50 °C, cu și fără adaos de nano-particule de nichel

5.3. Variația cantității de carbonați în urma procesului de carbonatare minerală

Primele încercări au fost efectuate cu un raport solid/lichid de 10 g CaO/1000 ml apă respectiv echivalentul în moli pentru MgO (7,19 g MgO/1000 ml apă). Pentru acest raport însă, rezultatele au arătat o carbonatare apropiată de maxim pentru CaO. Cantitatea de CO₂ dizolvată în apă înainte de adăugarea materialelor solide plus cantitatea barbotată în primele 15 minute a fost suficientă pentru carbonatarea întregii cantități de material solid adăugat. Se poate spune astfel că prin utilizarea unor cantități mici de solid, ar fi imposibil ca beneficiile adaosului de NiNP să fie detectabile. Astfel, următoarele încercări s-au realizat cu un raport solid/lichid de cinci ori mai mare.

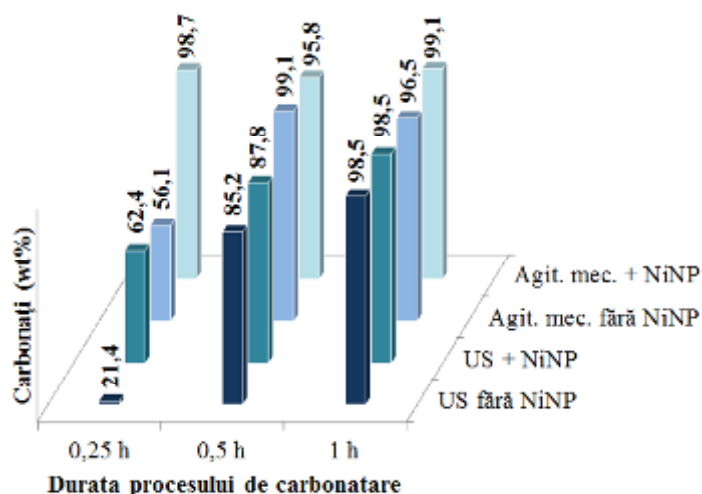


Fig. 5.3. – Variația cantității de carbonați rezultați în urma procesului de carbonatare minerală a MgO, la un raport MgO/apă de 7,19 g/1000 ml

Figura 5.3. demonstrează contribuția adusă de NiNP la accelerarea procesului de carbonatare. Accelerarea este evidențiată prin valorile mai mari ale cantității carbonaților formați, în primele 15 minute, urmând ca după 30 de minute aceste diferențe să nu mai fie atât de evidente. Acest lucru se poate traduce printr-o perioadă mai scurtă necesară atingerii unui grad de conversie a materialului utilizat în proces, în cazul folosirii NiNP ca aditiv.

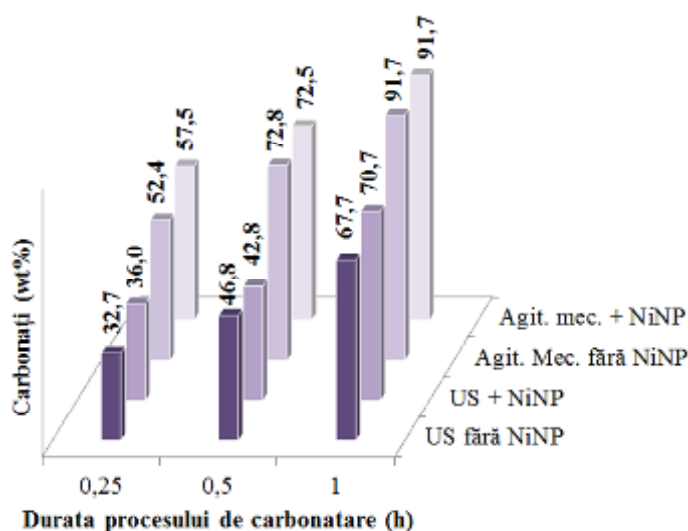


Fig. 5.4. - Variația cantității de carbonați rezultați în urma procesului de carbonatare minerală a CaO, la un raport CaO/apă de 50 g/1000 ml

Aceași tendința a fost observată (figura 5.4) și în cazul utilizării CaO, de această dată însă, la un raport solid/lichid ridicat (50 g/1000 ml). Ca urmare a creșterii cantității de solid folosit în cadrul experimentelor, conversia CaO a suferit un proces de încetinire. Se poate spune că agitarea cu ultrasunete a împiedicat obținerea unei conversii mai ridicate, datorită cantității mari de solid utilizat. La începutul procesului de carbonatare, conținutul de carbonați

în cazul experimentelor cu adaos de NiNP, a fost ușor mai crescut decât în cazul experimentelor fără NiNP. Totuși, beneficiul adaosului de NiNP a fost mai redus față de situația în care s-a utilizat MgO.

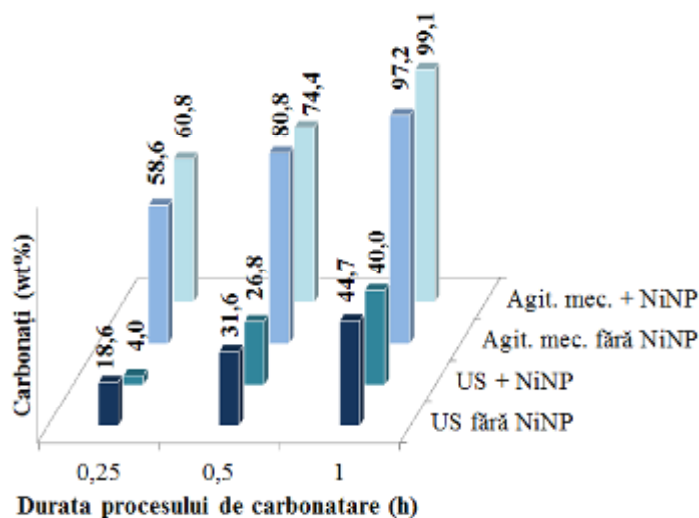


Fig. 5.5. - Variația cantității de carbonați rezultați în urma procesului de carbonatare minerală a MgO, la un raport MgO/apă de 35,95 g/1000 ml

Conform observațiilor de mai sus și a graficelor din figurile 5.3-5.5, se poate spune că agitarea cea mai eficientă pentru obținerea unei cantități cât mai mari de carbonați, este cea mecanică.

Pentru confirmarea efectului mai sus amintit, privind adaosul de NiNP, următoarele experimente s-au derulat utilizând zgură AOD și CC. S-au ales aceste materiale deoarece au fost considerate cel mai ușor de obținut și cu o reactivitate mai ridicată, în cazul implementării unui proces de carbonatare minerală la scară industrială [88]. Experimentele de carbonatare minerală a zgurilor de oțelărie s-au desfășurat doar prin utilizarea agitației mecanice.

Rezultatele obținute pentru zgura CC (figura 5.6) prezintă asemănări cu cele de la experimentele desfășurate prin utilizarea CaO și MgO și anume o conversie mai ridicată în primele 15 minute în cazul utilizării NiNP ca aditiv. Totuși, după 30 de minute acest efect nu mai este prezent. Pentru zgura AOD, nu s-a obținut însă nici un efect de accelerare și trebuie amintit aici că acest tip de zgură reacționează mai puțin cu CO₂, în comparație cu zgura CC [34, 88]. Se poate spune astfel că doar materialele care au capacitatea de a reacționa rapid spre formarea carbonaților, pot beneficia de adaosul de NiNP în primele faze ale reacției. Explicația constă în faptul că impedimentul principal privind desfășurarea reacției de carbonatare este capacitatea de dizolvare a metalelor alcalino-pământoase din matricea mineralelor și nu de disponibilitatea CO₂ în soluție.

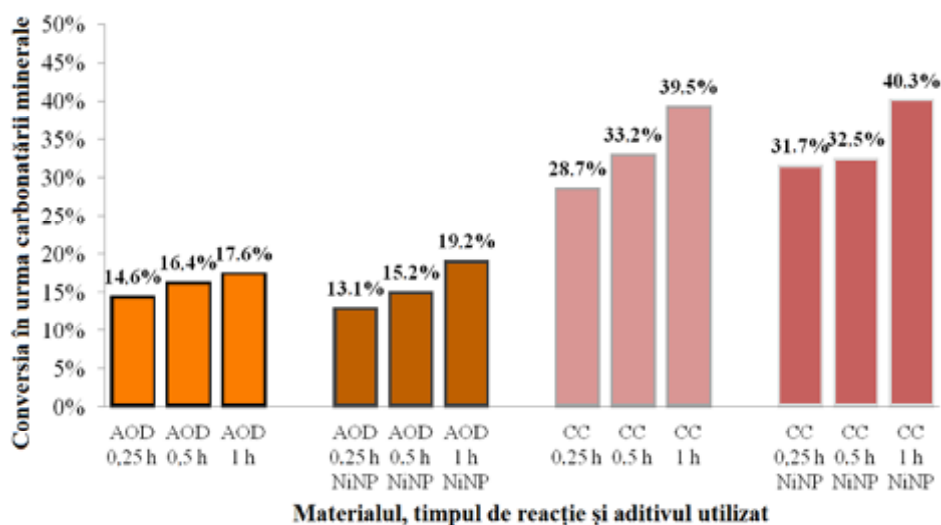


Fig. 5.6. – Conversia în urma carbonatării zgurilor AOD și CC, utilizând raportul S/L de 50 g/1000 ml, determinări bazate pe analiza TGA

5.4. Rezultate experimentale privind influența NiNP asupra compoziției mineralogice a materialelor carbonatate

Utilizarea aditivilor în timpul experimentelor de carbonatare minerală poate influența tipul de carbonați formați. Astfel, s-a studiat și efectul pe care l-ar avea adaosul de NiNP asupra tipurilor de carbonați obținuți.

Tabelul 5.1 prezintă compoziția mineralogică a probelor de CaO și MgO carbonatate timp de câte 15 minute și 1 oră, cu și fără adaos de NiNP și cu agitare mecanică. Nu se observă diferențe semnificative între rezultatele obținute prin carbonatarea cu sau fără adaos de NiNP, cu o excepție: conținutul total de carbonați este ușor mai crescut în cazul utilizării NiNP. Calcitul este forma predominantă de carbonat format în urma carbonatării CaO, în timp ce hidromagnezitul este faza predominantă pentru experimentele cu MgO.

Un efect clar în ceea ce privește mineralogia este formarea timpurie a hidroxizilor de Ca și Mg, datorită hidratării oxizilor. Din probele de CaO, se poate observa că o cantitate mai mare de hidrocalcit și vaterit se formează mai rapid, în timp ce mai mult aragonit este obținut în urma reacțiilor cu o durată mai mare. În cazul probelor de MgO carbonatate, magnezitul și nesquehonitul s-au format doar în cantități mici în cazul celor mai lungi experimente. Aceeași diferență mică în ceea ce privește tipul și cantitățile mineralelor a fost obținută și pentru zgurile metalurgice. Se poate concluziona astfel că adaosul de NiNP nu are un efect major asupra distribuției mineralogice a carbonaților în materialele carbonatate. Acest lucru se explică prin efectul pe care NiNP îl are asupra formării și dizolvării acidului carbonic și nu are nici un efect asupra solubilizării sau precipitării cationilor metalelor alcalino-pământoase.

Tabelul 5.1. – Compoziția mineralogică a probelor de CaO și MgO după experimentele de carbonatare minerală de 15 minute și o oră (S/L = 50 g/1000 ml), cu agitare mecanică, cu/fără adaos de NiNP, determinată cu ajutorul analizei QXRD (wt% din totalul materiei cristaline)

Denumire mineral	Formula chimică	CaO		MgO	
		fără NiNP 0,25/1 h	+ NiNP 0,25/1 h	fără NiNP 0,25/1 h	+ NiNP 0,25/1 h
Aragonit	CaCO ₃	0,8/12,8	0,5/8,0	nd	nd
Hidroxid de magneziu	Mg(OH) ₂	nd	nd	38,2/2,0	36,1/0,8
Calcit	CaCO ₃	46,7/78,2	51,7/81,6	nd	nd
Hidromagnezit	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4(H ₂ O)	nd	nd	58,5/95,7	60,6/96,1
Oxid de calciu	CaO	1,6/0,4	1,4/0,3	nd	nd
Magnezit	MgCO ₃	nd	nd	nd/1,5	0,1/0,9
Monohidrocalcit	CaCO ₃ ·(H ₂ O)	2,6/0,2	1,5/1,2	nd	nd
Nesquehonit	Mg(HCO ₃)(OH)·2(H ₂ O)	nd	nd	0,1/nd	0,2/2,2
Oxid de magneziu	MgO	nd	nd	3,2/0,8	3,1/0,1
Hidroxid de calciu	Ca(OH) ₂	46,0/7,9	41,1/8,0	nd	nd
Vaterit	CaCO ₃	2,4/0,5	3,7/0,9	nd	nd

nd: nedetectat (< 0,1 wt%).

5.5. Distribuția dimensiunii particulelor materialelor carbonatate în prezența nanoparticulelor de nichel

Un alt parametru studiat, privind influența adaosului de NiNP, a fost distribuția dimensiunii particulelor materialelor obținute după carbonatare. Această analiză este importantă deoarece aditivii utilizați în procesul de carbonatare minerală pot avea un efect asupra formării și creșterii cristalelor și astfel asupra dimensiunii particulelor formate în urma precipitării carbonaților [146, 181]. Rezultatele analizelor sunt prezentate în tabelul 5.2 și constau în valorile privind diametrului mediu bazat pe volum a particulelor (D[4,3]) și diametrului mediu bazat pe suprafața particulelor (D[3,2]) pentru probele de CaO și MgO carbonatate timp de o oră cu agitare mecanică, cu și fără NiNP.

Tabelul 5.2. – Media dimensiunii particulelor, pentru probele de oxizi de Ca și Mg carbonatate timp de o oră (S/L = 50 g/1000 ml), cu agitare mecanică, cu și fără adaos de NiNP, determinată prin LD (valori exprimate în μm)

Materialul carbonatat	D[4,3]	D[4,3]	D[3,2]	D[3,2]
	fără NiNP	+ NiNP	fără NiNP	+ NiNP
CaO	10,8	10,2	1,3	1,1
MgO	22,3	26,1	10,8	11,6

La fel ca și în cazul analizei mineralogice, nu au fost observate diferențe semnificative între probele carbonatate în prezența NiNP și cele carbonatate în apă pură. În cazul CaO există o ușoară descreștere a mediei dimensiunii particulelor la utilizarea NiNP, în timp ce în cazul MgO se constată o ușoară creștere. Aceste variații se încadrează în zona deviațiilor experimentale și analitice așteptate. Astfel, se poate spune că influența NiNP asupra distribuției dimensiunii particulelor materialelor carbonatate este nulă.

5.6. Rezultate experimentale privind morfologia particulelor materialelor carbonatate în cazul folosirii NiNP ca aditiv

Studierea morfologiei materialelor carbonatate cu și fără adaos de NiNP, cu ajutorul analizei SEM, a scos în evidență formarea particulelor de carbonați precipitați, sau la suprafața particulelor materialului carbonatat. Figura 5.7 prezintă comparația dintre morfologia particulelor CaO (a și b) și MgO (c și d), iar figura 5.8 prezintă comparația dintre morfologia particulelor zgurii AOD (a și b) și a zgurii CC (c și d), după procesul de carbonatare minerală. În toate situațiile, materialele carbonatate au prezentat aceeași morfologie a cristalelor, indiferent dacă s-a utilizat sau nu NiNP.

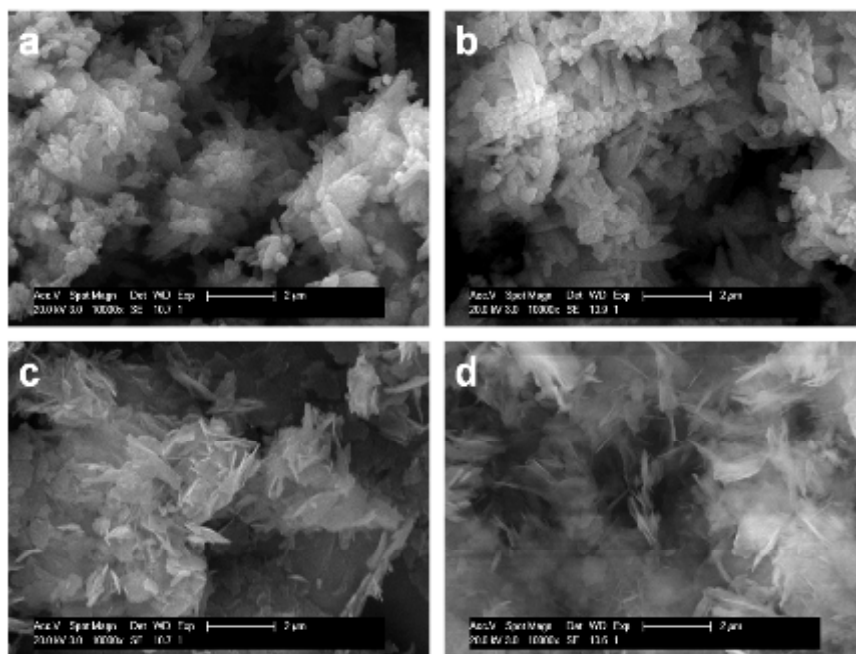


Fig. 5.7. – Morfologia CaO carbonatat timp de o oră, la 50 °C și 50 g/1000 ml, cu agitare mecanică, fără adaos de NiNP (a) și cu adaos de NiNP (b); morfologia MgO carbonatat utilizând aceiași parametri cu excepția cantității de material utilizat: 35,95 g/1000 ml, fără adaos de NiNP (c) și cu adaos de NiNP (d)

În cazul zgurii AOD și a zgurii CC, structurile asemănătoare observate cu ajutorul analizei SEM demonstrează că utilizarea NiNP ca aditiv în timpul procesului de carbonatare minerală nu are nici un efect asupra morfologiei materialelor carbonatate.

Astfel, pe baza acestor observații și a rezultatelor privind accelerarea formării de carbonați și de acidificare a soluției, afirmația conform căreia adaosul de NiNP are doar un efect de creștere a dizolvării dioxidului de carbon în soluția apoasă, este confirmată.

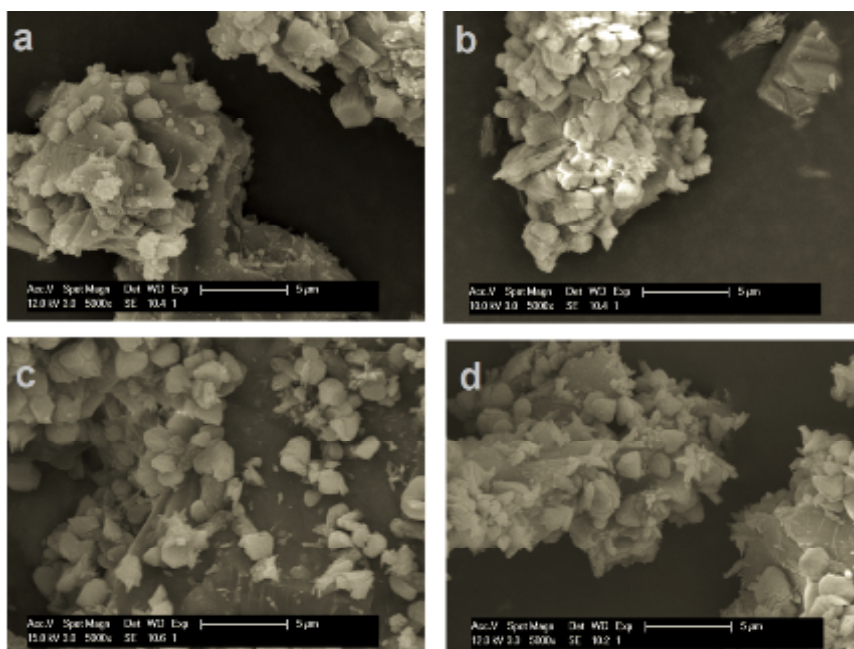


Fig. 5.8. – Morfologia particulelor zgurii AOD carbonatată timp de 1 oră, la temperatura de 50 °C, cu agitație mecanică, fără adiție de NiNP (a) și cu adiție de NiNP (b); morfologia particulelor zgurii CC în aceleași condiții, fără adiție de NiNP (c) și cu adiție de NiNP (d)

5.7. Concluzii parțiale

Aditivul NiNP a avut rolul de creștere a cantității de CO₂ dizolvat în soluția folosită în proces, cu scopul accelerării absorbției de CO₂ în materialul carbonat. Dizolvarea unei cantități mai mari de CO₂ a fost demonstrată prin studierea evoluției pH-ului soluției.

Prezența unei cantități de CO₂ mai ridicată în soluția folosită a avut ca rezultat o accelerare a procesului de carbonatare minerală. De asemenea s-a mai constatat că o cantitate crescută de material duce la scăderea efectului benefic al adaosului de NiNP. Totodată, prezența NiNP nu a dus la obținerea unor diferențe semnificative în ceea ce privește compoziția mineralogică și nici morfologia cristalelor sau a particulelor materialelor obținute.

Pentru o accelerare mai accentuată a procesului de carbonatare minerală prin utilizarea NiNP ca aditiv, o soluție ar putea consta în reducerea cantității de material folosit pe durata unui experiment.

CAPITOLUL 6

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND UTILIZAREA ZGURILOR DE CONVERTIZOR CARBONATATE CA AGREGAT ÎN MATERIALE PENTRU CONSTRUCȚII

6.1. Motivarea și planul experimental

Cercetările experimentale au avut ca scop compararea fluidității, a stabilității și a rezistenței la compresiune pentru diferite mostre de mortar. Compararea a fost făcută între mostrele cu conținut de 100% agregat natural și mostrele cu conținut de agregat natural 50% și zgură BOF-be ne-carbonată 50% sau carbonată 50%. Carbonatarea zgurii BOF-be s-a efectuat în autoclavă la temperatura de 90 °C, timp de două ore, la 20 bariCO₂. S-au utilizat trei clase de dimensiuni (dm <1,6 mm, dm <0,5 mm și dm <0,08 mm). Rezultatele privind fluiditatea, stabilitatea și rezistența la compresiune au fost comparabile în cazul mostrelor de mortar standard cu a celor obținute din agregat natural 50% și zgură BOF-be carbonată cu dm <0,5 mm. De asemenea, s-a observat că solubilizarea unor metale grele din mostrele cu conținut de BOF-be, prezintă valori mici comparativ cu solubilizarea aceluiași metale din zgura BOF-be ne-inclusă în compoziția mostrelor de mortar, fenomen atribuit valorii ridicate a pH-ului matricei mostrelor de mortar.

6.2. Absorbția CO₂ de către zgura BOF-be în urma procesului de carbonatare

Pentru a studia dependența comportamentului mostrelor cu conținut de zgură, în raport cu dimensiunea particulelor și gradului de carbonatare minerală, s-au utilizat trei clase de dimensiuni ale particulelor componente, pentru fiecare clasă de dimensiune utilizându-se zgură carbonată și ne-carbonată.

În urma carbonatării, rata de absorbție a CO₂ a fost determinată cu ajutorul analizei TGA, determinându-se astfel evoluția absorbției CO₂ în funcție de dimensiunea particulelor materialului carbonat. Reprezentarea grafică din figura 6.1 pune în evidență această evoluție, observându-se o creștere a absorbției CO₂ odată cu scăderea dimensiunii particulelor componente ale materialului carbonat.

În sprijinul celor afirmate mai sus vin și rezultatele privind distribuția unor elemente constitutive în secțiunea particulelor zgurii BOF-be cu dm <0,5 mm carbonatate, realizată cu ajutorul analizei EPMA. Distribuția elementelor, prezentată în figura 6.2, oferă detalii privind situarea atomilor de C. Regăsirea în cantități mari a acestui element la interfața

particulelor constituente, este o dovadă a faptului că interacțiunea CO₂, deci formarea de carbonați, se produce îndeosebi la suprafața particulelor.

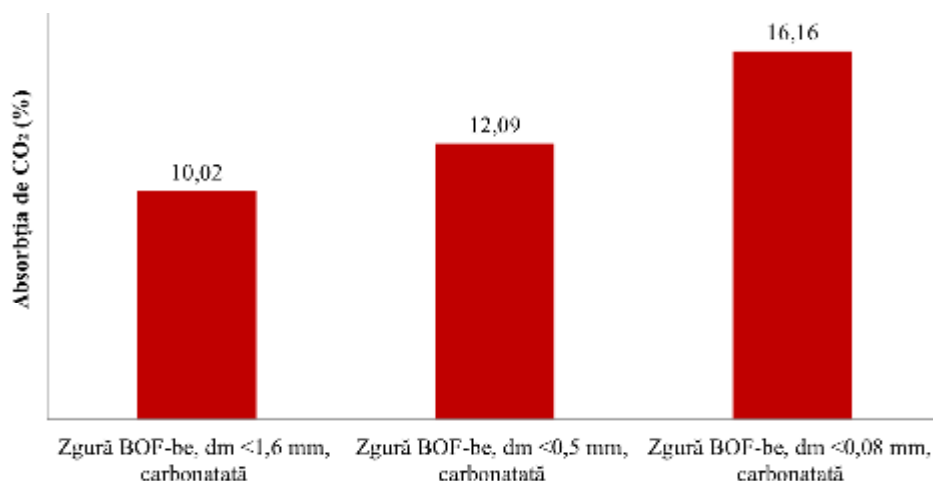


Fig. 6.1 – Absorbția dioxidului de carbon în urma carbonatării zgurii BOF-be, în raport cu dimensiunea particulelor componente, determinată cu ajutorul analizei TGA

Se poate observa astfel, cum prezența cea mai importantă este cea a Ca, în diferite concentrații pentru secțiunile particulelor studiate. Următoarele elemente cu o pondere importantă în compoziția particulelor sunt Si, Fe, Mg și P, prezența simultană a diferitor elemente în cadrul aceleiași particulă sugerând existența unor faze mineralogice formate din aceste elemente. Elementele cu o pondere scăzută sunt Al, Cr și V, distribuția ultimelor două elemente fiind uniformă pe toată suprafața studiată și reprezentând două dintre elementele de interes în ceea ce privește efectul de solubilizare.

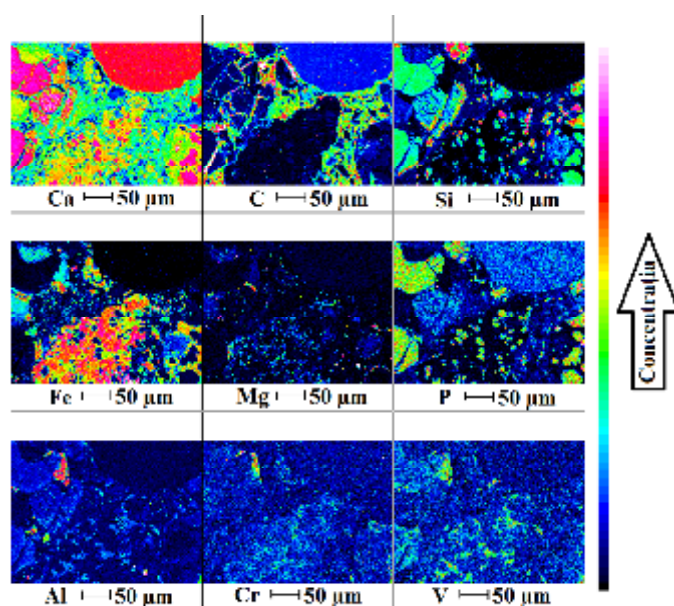


Fig. 6.2. – Distribuția unor elemente componente în secțiunea particulelor de zgură BOF-be carbonată cu dm <0,5 mm, realizată cu ajutorul analizei EPMA

6.3. Rezultatele experimentale privind curgerea mostrelor de mortar

În cazul înlocuirii a 50% din agregat cu zgură BOF-be (cu $dm < 0,5$ mm și $dm < 0,08$ mm), s-a utilizat sitarea nisipului standard cu ajutorul unei site cu ochiul $\theta < 0,5$ mm, înlocuindu-se fracția fină cu zgură BOF-be (cu $dm < 0,5$ mm sau $dm < 0,08$ mm). Astfel, în funcție de starea zgurii utilizate (ne-carbonată sau carbonată), distribuția dimensiunii particulelor agregatului utilizat, a variat. Acest lucru s-a datorat în unele cazuri modificării dimensiunii particulelor în urma procesului de carbonare.

Fluiditatea tuturor mostrelor a fost determinată cu ajutorul unei mese de curgere iar media rezultatelor este prezentată în figura 6.3. În situațiile în care media rezultatelor de la testul de curgere a avut valoarea de 110 mm, fluiditatea materialului obținut a fost nulă. Deși fluiditatea pentru unele mostre a fost nulă, raportul apă/ciment a fost totuși păstrat constant pentru toate mostrele de mortar realizate. Această decizie a avut la bază păstrarea unei singure variabile pe durata experimentărilor și anume tipul de zgură utilizat.

În figura 6.4 sunt prezentate mediile maselor eșantioanelor pentru toate mostrele de mortar produse. În urma turnării mostrelor de mortar în matriță s-au obținut câte 4 eșantioane. Asemănarea dintre cele două figuri se poate observa în cazul mostrelor la obținerea cărora s-a utilizat zgură BOF-be cu $dm < 0,08$ mm ne-carbonată sau carbonată sau zgură BOF-be cu $dm < 1,6$ mm carbonată. În ambele figuri, pentru aceste mostre, valorile privind fluiditatea și a mediei maselor eșantioanelor sunt cele mai mici. Valoarea mică a mediei maselor eșantioanelor de mortar standard, comparativ cu celelalte mostre de mortar se explică prin densitatea mai mare a zgurii BOF-be față de cea a agregatului standard.

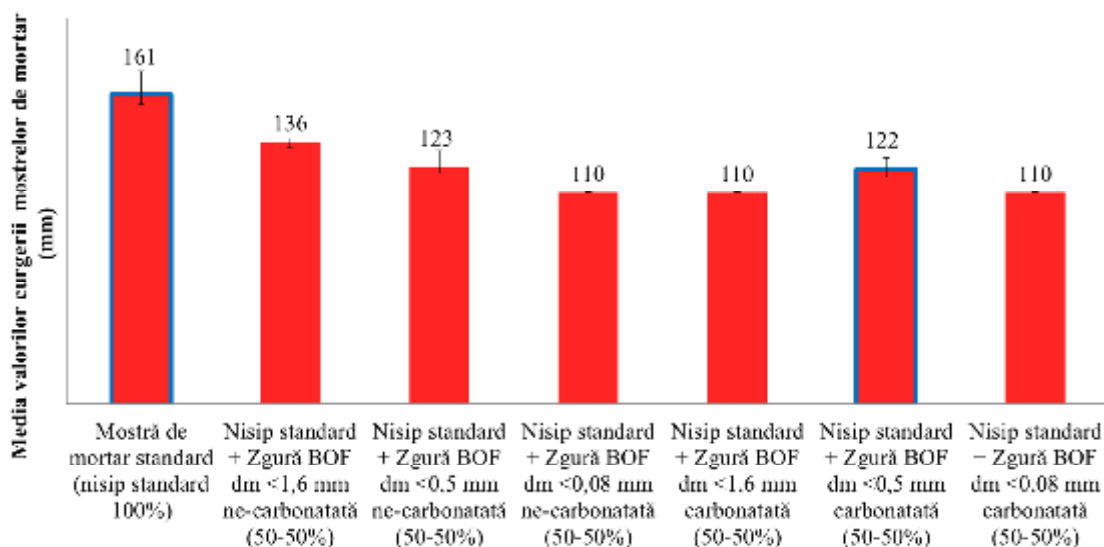


Fig. 6.3. – Media rezultatelor testului de curgere (efectuat cu ajutorul mesei de împrăștiere) pentru toate mostrele de mortar obținute, înainte de turnarea în matriță

Rezultatele testului de curgere au scos în evidență o fluiditate bună a mostrei de mortar standard, și în cazul mostrelor cu conținut de zgură BOF-be <1,6 mm ne-carbonată sau zgură BOF-be <0,5 mm ne-carbonată sau carbonată. Pentru testarea rezistenței la compresiune, mostrele au fost tratate în moduri diferite.

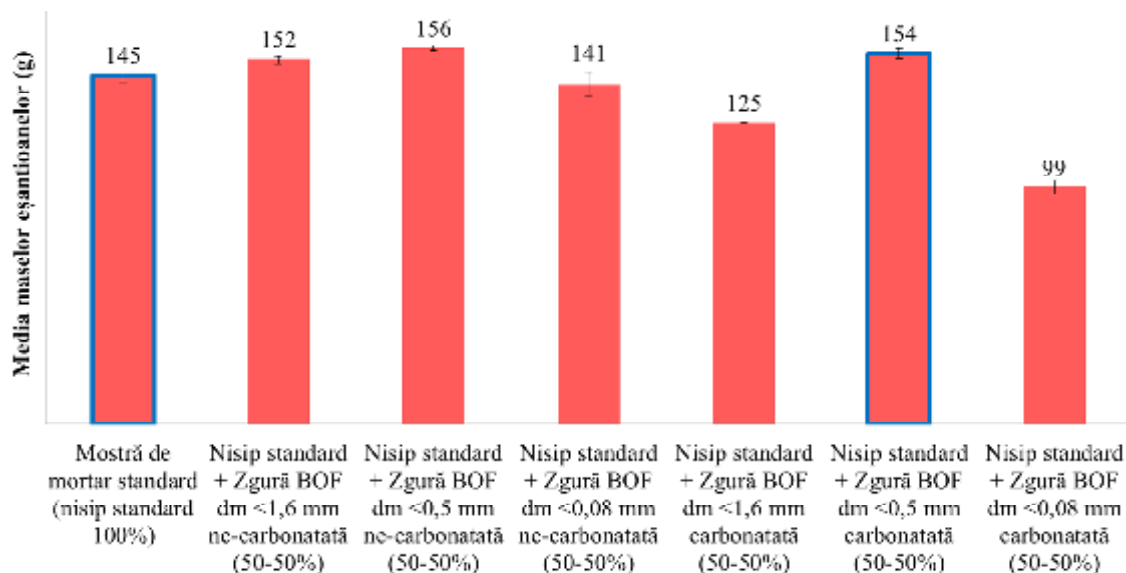


Fig. 6.4. – Mediile maselor eșantioanelor pentru toate mostrele de mortar obținute

6.4. Stabilitatea mostrelor de mortar

Testul (Le-Chatelier), conform standardului EN 196-3, a fost realizat în duplicat utilizând o matriță cilindrică dotată cu două capete indicatoare. Datorită proprietății de expansiune în urma hidratării zgurii BOF [60], utilizarea sa ca agregat în domeniul construcțiilor este restricționată. Carbonatarea minerală a zgurii BOF-be, are ca rezultat sechestrarea unei cantități de CO₂ și obținerea unei stabilități a materialului.

În figura 6.5 sunt redată mediile valorilor citite în urma măsurării distanței dintre capetele indicatoare ale instalației pentru testul Le-Chatelier. Pentru verificarea stabilității mostrelor de mortar, în cazul fiecărui material s-a făcut o comparație a distanțelor măsurate înainte și după fierberea probei de analizat. Pentru ca un material să fie considerat stabil din punct de vedere al modificării volumului, diferența dintre valoarea citită după fierbere și valoarea citită înainte de fierbere trebuie să nu depășească 10 mm. În cazul de față, mostra de mortar standard prezintă o diferență de aproximativ 1 mm. O diferență asemănătoare, a mai fost înregistrată și pentru mostrele de mortar cu un conținut al agregatului natural de 50% și zgură BOF-be carbonată cu dm <0,5 mm sau dm <0,08 mm de 50%.

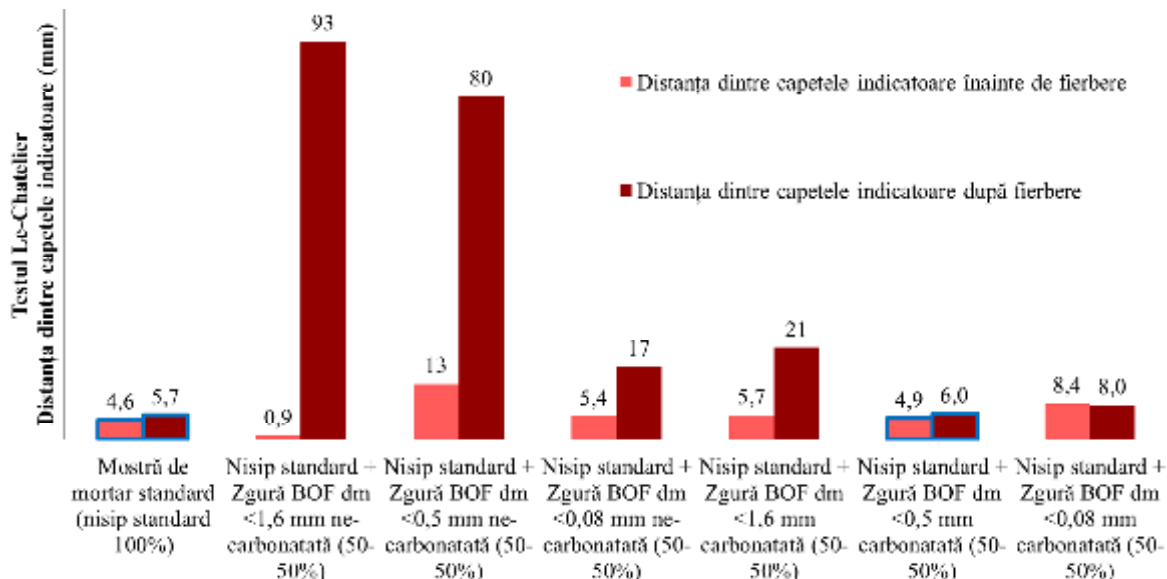


Fig. 6.5. – Variația distanței dintre capetele indicatoare ale testului Le-Chatelier pentru toate mostrele de mortar, înainte și după fierbere timp de 3 ore

6.5. Rezultatele experimentale obținute în urma testului de rezistență la compresiune

Cele patru eșantioane corespunzătoare fiecărui tip de mortar studiat au fost tratate în moduri diferite. Un eșantion a fost menținut timp de o zi în camera umedă apoi fiert timp de 6 ore; două eșantioane au fost menținute în camera umedă timp de 7 zile și doar unul a fost fiert timp de 6 ore iar ultimul eșantion a fost menținut timp de 28 de ore în camera umedă. După efectuarea tratamentului, din toate eșantioanele au fost tăiate câte patru cuburi cu latura de ~2 cm, folosite apoi pentru testele de rezistență la compresiune. Valorile obținute pentru toate probele de mortar au fost apoi centralizate și reprezentate grafic (figura 6.6). Valoarea medie a rezistenței la compresiune pentru proba de mortar standard a fost de 23,35 N/mm².

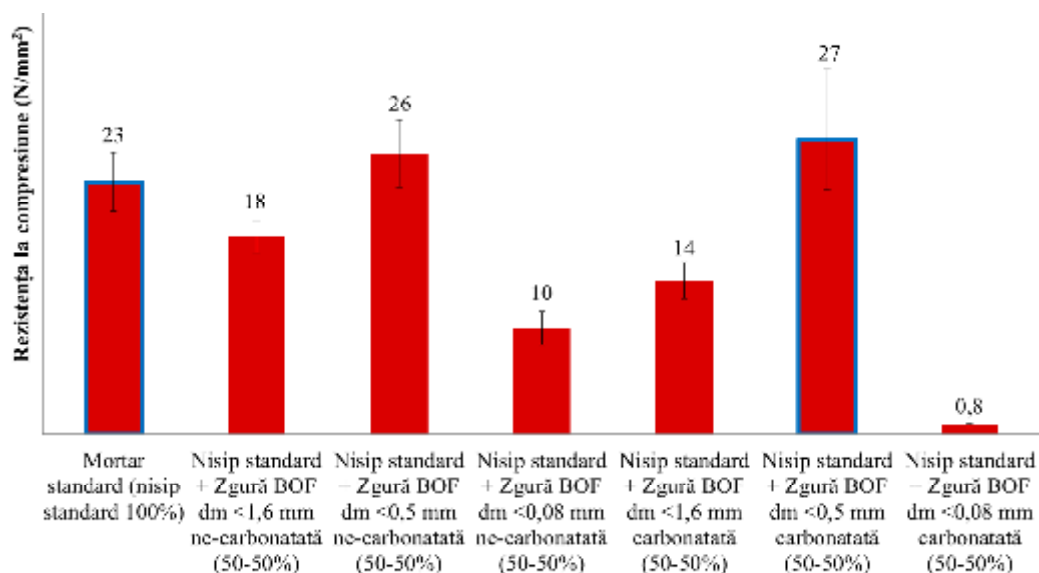


Fig. 6.4. – Mediile valorilor privind rezistența la compresiune pentru eșantioanele fiecăror tipuri de mortar obținute

Din figura 6.4 se observă cum valorile cele mai mici ale rezistenței la compresiune au fost înregistrate pentru aceleași tipuri de mortar a căror fluiditate a fost nulă. Singura probă de mortar cu conținut de zgură carbonată, pentru care s-au obținut valori asemănătoare cu cea de mortar standard, în urma desfășurării tuturor testelor, este cea cu zgură BOF-be cu $dm < 0,5$ mm. Pentru această mostră de mortar, valoarea rezistenței la compresiune este mai mare chiar decât cea a mostrei de mortar standard.

Rezultatele testelor de rezistență la compresiune, sprijinite de rezultatele celorlalte teste (fluiditate și Le-Chatelier), demonstrează utilitatea procesului de carbonatare efectuat asupra zgurii BOF, ca metodă de tratare în scopul utilizării acestui material ca agregat în domeniul construcțiilor.

6.6. Rezultate privind solubilizarea metalelor grele

Testul pentru determinarea solubilizării metalelor grele din probele de mortar, s-a realizat numai pentru mortarul obținut cu 50% zgură BOF-be cu $dm < 0,5$ mm carbonată sau nu. Rolul datelor prezentate în acest mod este de a compara tendința de solubilizare a unor metale grele din zgura utilizată și efectul pe care îl are procesul de carbonatare minerală asupra acestei tendințe. În același timp, se poate deduce influența pe care includerea zgurii în matricea mostrei de mortar, ar avea-o asupra tendinței de solubilizare a unor metale grele.

Conform datelor prezentate în figura 6.7, în urma procesului de carbonatare minerală a zgurii BOF-be cu $dm < 0,5$ mm, tendința de solubilizare a unor metale grele a scăzut, în timp ce pentru Cr și V a crescut. Includerea acestui material în matricea mostrelor de mortar a condus, în general, la scăderea valorilor privind solubilizarea metalelor grele amintite mai sus.

Având în vedere că în cazul mostrelor de mortar, zgura utilizată a reprezentat ~32 wt% din cantitatea totală a materialului supus procesului de solubilizare, valorile obținute au rolul de a descrie tendința de solubilizare a unor metale grele din amestecul de ciment, agregat natural și zgură BOF-be $< 0,5$ mm, nu doar din zgura folosită. Totodată, trebuie specificat faptul că în cadrul analizelor s-a utilizat în cazul mostrelor de mortar, eșantioane concasate cu dimensiunea particulelor de $< 1,6$ mm, presupunându-se că solubilizarea metalelor grele din materialele de construcții ar reprezenta un risc mai ridicat după sfârșitul vieții acestor materiale. De asemenea, mai trebuie amintit faptul că, în cazul mostrelor de mortar, valorile din figura 6.7 reprezintă mediile valorilor pentru eșantioanele aceluiași tip de mortar.

Așadar, se observă din rezultatele prezentate în figura 6.7, cum tendința de solubilizare pentru Ba și Ni scade în cazul tipului de mortar cu conținut de zgură carbonată, comparativ

cu mortarul cu conținut de zgură ne-carbonată. În același timp însă, s-au obținut valori mai mari pentru Cr și Cu iar valoarea corespunzătoare solubilizării V a rămas constantă. Trebuie remarcat însă, că pentru toate metalele grele cu excepția Cr, valoarea solubilizării a scăzut în cazul mostrei de mortar cu conținut de zgură carbonată, comparativ cu mostra de mortar standard. Totuși o contribuție la valoarea ridicată a Cr solubilizat în cazul probei de mortar cu conținut de zgură carbonată, au avut-o restul materialelor utilizate la obținerea probei de mortar. Situația cea mai bună, în ceea ce privește solubilizarea metalelor grele a fost înregistrată în cazul Pb și a V, în cazul mostrelor de mortar cu conținut de zgură, comparativ cu valorile relativ crescute, obținute pentru zgura carbonată BOF-be cu $dm < 0,5$ mm.

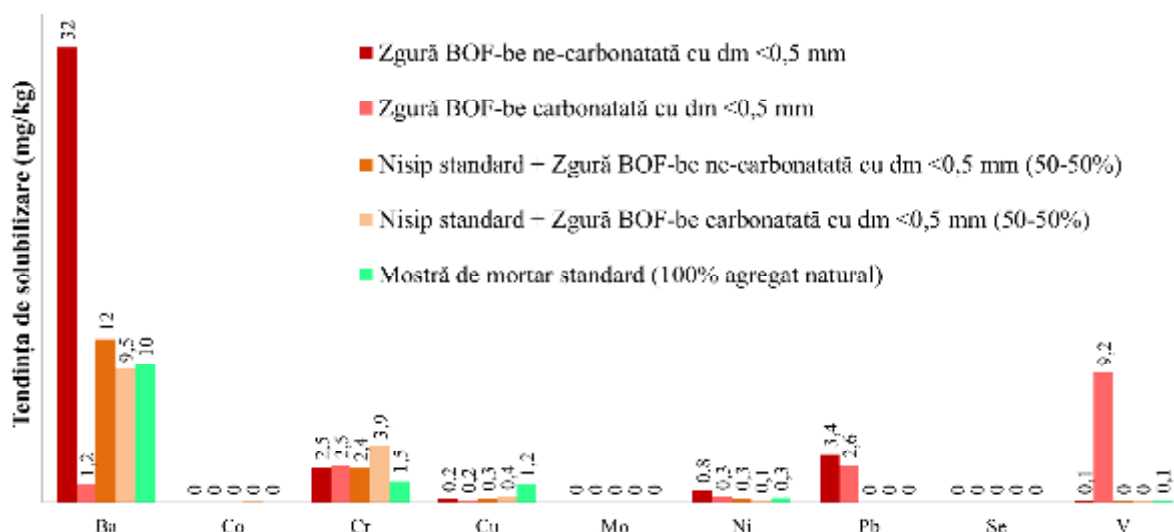


Fig. 6.7. – Tendința de solubilizare a unor metale grele din zgura BOF-be înainte și după carbonare cu $dm < 0,5$ mm; din mostrele de mortar cu conținut de 50% (din cantitatea de agregat) BOF-be ne-carbonat sau carbonat cu $dm < 0,5$ mm; din mostra de mortar standard cu conținut de 100% agregat natural

Figura 6.8 prezintă valorile pH-ului pentru toate materialele analizate din punct de vedere al solubilizării metalelor grele. Din datele prezentate se observă o scădere cu aproximativ o unitate pentru zgura BOF-be cu $dm < 0,5$ mm, în urma carbonării. În același timp, în cazul mostrelor de mortar analizate, se observă o variație de numai ~0,3 unități a pH-ului, valoarea ridicată a acestuia reprezentând motivul pentru care solubilizarea metalelor grele din aceste materiale a fost menținută la valori mai scăzute.

Rezultatele în ceea ce privește solubilizarea unor metale grele din probele de mortar cu conținut de zgură carbonată, reprezintă dovada faptului că procesul de carbonare minerală poate reprezenta o metoda de tratare a zgurilor de oțelărie, înaintea utilizării acestora în domeniul construcțiilor. Solubilizarea metalelor grele din materialele de construcții cu

conținut de zgură BOF carbonată ar putea fi și mai mult redusă prin utilizarea diferitor tipuri de zeoliți, această metodă reprezentând o direcție viitoare de cercetare.

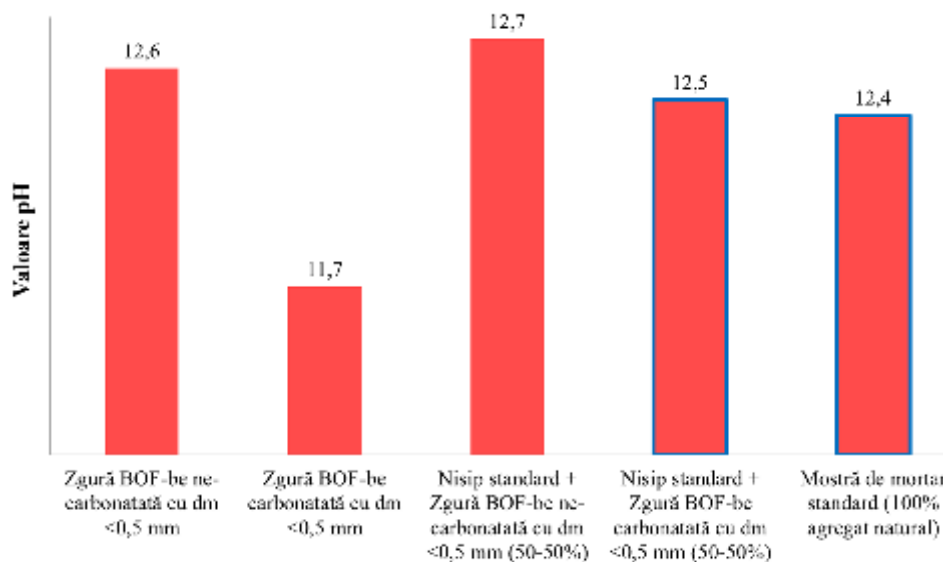


Fig. 6.8. – Valorile pH-ului pentru zgura BOF-be cu dm <0,5 mm înainte și după carbonatare, a mostrelor de mortar cu conținut de 50% (din cantitatea de agregat) BOF-be cu dm <0,5 mm ne-carbonat sau carbonat și a mostrei de mortar standard cu conținut de 100% agregat natural

6.7. Concluzii parțiale

Rezultatele cercetărilor prezentate în acest capitol, arată că există posibilitatea utilizării procesului de carbonatare minerală ca mijloc de tratare a zgurii de oțelărie în scopul folosirii acestui material ca agregat în domeniul construcțiilor. În acest sens, s-a studiat variația absorbției de CO₂ în zgura BOF-be și s-a observat că această valoare este invers proporțională cu dimensiunea particulelor componente.

Efectul benefic al procesului de carbonatare a fost demonstrat prin compararea stabilității mostrelor de mortar cu conținut de zgură ne-carbonată față de cele de mortar cu conținut de zgură carbonată, precum și cu proba de mortar standard.

Rezultatele cele mai bune, obținute în urma testelor de fluiditate, stabilitate, precum și a rezistenței la compresiune au corespuns probei de mortar cu conținut de zgură BOF-be cu dm <0,5 mm carbonată. În cazul testului de solubilizare a unor metale grele, valorile mai scăzute (cu excepția Cr), din compoziția probelor de mortar, au fost atribuite valorilor ridicate a pH-ului materialelor studiate.

Prin urmare, pe baza datelor prezentate în acest capitol, se poate spune că utilizarea zgurii BOF carbonatate, ca agregat în domeniul construcțiilor ar fi o metodă realistă de valorificare a acestui material.

CAPITOLUL 7

CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

7.1. Concluzii generale

1) Datorită creșterii cantității de CO₂ antropogen din atmosferă, diferite metode de reducere a acestuia au fost propuse de-a lungul timpului. Carbonatarea (sechestrarea) minerală reprezintă una dintre aceste metode, constând în legarea chimică, în compuși stabili, a CO₂ în compoziția unor minerale naturale, bogate în Ca și/sau Mg. O direcție o reprezintă utilizarea deșeurilor industriale, acestea fiind prezente în abundență în apropierea surselor generatoare de CO₂ prezentând atât un cost redus cât și o reactivitate crescută.

2) Materialele re folosibile utilizate în cadrul experimentelor au provenit de la obținerea oțelului în convertizoare Linz-Donawitz (zgura BOF-be și zgura BOF-ro), de la obținerea oțelului inoxidabil prin procedee speciale (zgura AOD) și de la turnarea continuă a oțelului inoxidabil (zgura CC). De asemenea s-au mai utilizat și CaO și MgO precum și 7 minerale sintetice. Pentru unele experimente s-a utilizat ca aditiv clorura de magneziu hexahidratată (MgCl₂·6H₂O) respectiv nano-particule de nichel pur. În cele din urmă în cadrul experimentelor de identificare a posibilității de utilizare a zgurii BOF ca înlocuitor parțial al agregatului în materialele de construcții, s-au utilizat și ciment și nisip standard.

3) În ceea ce privește aparatura și instalațiile necesare realizării experimentelor și a analizelor, s-a utilizat în cea mai mare parte infrastructura pusă la dispoziție de patru departamente diferite din cadrul Universității Catolice din Leuven, Belgia.

4) Înțelegerea procesului de carbonatare a constat în studierea susceptibilității unor minerale, de a reacționa cu CO₂. Acest studiu amănunțit a fost posibil prin sinteza celor mai importante șapte minerale din compoziția zgurilor de oțelărie și mai apoi prin carbonatarea acestor minerale precum și a zgurilor analizate, prin trei moduri diferite.

5) Rezultatele obținute privind absorbția CO₂, tipurile de carbonați rezultați, precum și influența asupra valorii pH-ului materialelor carbonatate, pot fi utilizate pe viitor la realizarea unui model care să ofere detalii privind cantitatea maximă de CO₂ absorbită funcție de procesul de carbonatare minerală ales și de compoziția mineralogică a materialului carbonatat.

6) În ceea ce privește perfecționarea procesului de carbonatare minerală, s-au obținut rezultate foarte bune la folosirea MgCl₂ ca aditiv. Utilizarea acestui aditiv împreună cu agitarea mecanică și cu ultrasunete, a avut ca rezultat intensificarea solubilizării atomilor de

Ca. Datorită influenței $MgCl_2$ asupra proprietăților mineralogice și microstructurale ale materialului carbonat, s-a obținut o intensificare a procesului de carbonatare minerală.

7) La utilizarea zgurii AOD în cadrul experimentelor de carbonatare cu aditivul și în condițiile mai sus menționate, carbonatul de calciu obținut s-a dovedit a fi în cea mai mare parte aragonit (86 wt%), cu cristale de formă aciculară și cu densitate mai scăzută.

8) Deși rezultatele obținute prin utilizarea $MgCl_2$ ca aditiv au fost bune, cercetările viitoare pot continua prin asigurarea unor noi condiții în derularea experimentelor de carbonatare minerală.

9) Utilizarea unui al doilea tip de aditiv (nano-particule de nichel - NiNP) în cadrul procesului de carbonatare, a avut rolul de accelerare a acestui proces. Deși utilizarea NiNP ca aditiv nu a condus la modificarea morfologiei materialului și nici a compoziției din punct de vedere a carbonaților obținuți, s-a înregistrat totuși o accelerare a procesului de carbonatare în primele 15 minute.

10) Accelerarea acestui proces s-a dovedit a fi datorată creșterii cantității de CO_2 dizolvat în soluția utilizată. Un astfel de fenomen de accelerare, ar avea implicații în ceea ce privește scăderea consumului de energie necesar pentru derularea procesului de carbonatare și implicit scăderea costurilor totale.

11) În cadrul cercetărilor prezentate în lucrarea de doctorat s-a analizat posibilitatea de utilizare a zgurii de convertizor ca agregat în domeniul construcțiilor și s-a concluzionat că prin utilizarea zgurii BOF carbonatate ca înlocuitor parțial al agregatului natural se pot obține materiale cu proprietăți asemănătoare cu cele standard.

12) Condițiile ca acest tip de zgură să devină un înlocuitor parțial al agregatului natural, s-au dovedit a fi rata de conversie în urma procesului de carbonatare minerală și păstrarea distribuției dimensiunii particulelor componente la aceleași valori cu ale agregatului standard. Mostra de mortar cu conținut de zgură BOF carbonată, cu proprietățile asemănătoare cu ale mostrei de mortar standard, a prezentat de asemenea și valori mai mici ale tendinței de solubilizare a unor metale grele (cu excepția Cr), decât în cazul probei de mortar standard.

7.2. Contribuții personale

1) realizarea studiului bibliografic prezentat în special în primul capitol și care a stat la baza redactării unui articol „review”, publicat într-un jurnal cotate ISI;

2) analiza și stabilirea unor metode de pregătire a materialelor re folosibile (zgură BOF, AOD și CC) utilizate în cercetările experimentale de carbonatare minerală;

3) sintetizarea a șapte minerale complexe ce conțin Ca și Mg și care se află în compoziția mineralogică a zgurilor cercetate;

4) determinarea proprietăților fizice, chimice și mineralogice cu ajutorul diferitelor tipuri de analize (PSD, XRF, QXRD, SEM, EPMA, TGA și ICP-MS);

5) dezvoltarea cercetărilor experimentale privind carbonatarea minerală prin trei metode;

6) obținerea și interpretarea datelor privind capacitatea maximă de retenție a CO₂ pentru zgurile cercetate pe baza principalelor minerale constituate - articol ISI;

7) determinarea rezultatelor privind utilizarea MgCl₂ ca aditiv pentru stimularea solubilizării și formării aragonitului în urma carbonatării materialelor re folosibile - articol ISI;

8) cercetarea și interpretarea datelor privind utilizarea NiNP ca aditiv în scopul accelerării procesului de carbonatare minerală - articol ISI;

9) realizarea de cercetări experimentale în laborator și interpretarea datelor privind utilizarea zgurii BOF carbonatate ca agregat în materiale de construcții - articol ISI.

7.3. Direcții viitoare de cercetare

1) carbonatarea zgurilor de la procesul L-D, concomitent cu granularea sa;

2) realizarea experimentelor de carbonatare minerală utilizând diferite tipuri de reactoare (ex.: reactorul cu balans);

3) realizarea unui model matematic pe baza rezultatelor obținute în urma determinării susceptibilității mineralelor din compoziția materialelor re folosibile;

4) utilizarea MgCl₂ ca aditiv în procese de carbonatare la care să se folosească metode sau materiale diferite;

5) derularea experimentelor de carbonatare minerală cu adaos de NiNP în condițiile utilizării unei cantități mai mici de solid sau a diferitelor tipuri de soluții bogate în metale alcalino-pământoase în stare dizolvată;

6) obținerea de materiale pentru construcții prin utilizarea ca agregat a zgurii BOF carbonatate și cu distribuția dimensiunii particulelor la aceleași valori cu ale agregatului standard;

7) utilizarea zeoliților în amestec cu zgura BOF carbonată în cazul folosirii zgurii BOF ca înlocuitor parțial al agregatului natural din unele material pentru construcții.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [22]. Ellen Vandevelde, *Mineral Carbonation of Stainless Steel Slag (Dizertație)*, Katholieke Universiteit Leuven, Departement Chemische Ingenieurstechnieken, 2010.
- [23]. Pieter Ceulemans, *Improved synthesis of aragonite - master thesis*, Katholieke Universiteit Leuven, Departement Chemische Ingenieurstechnieken, 2011.
- [27]. R. Baciocchi, G. Costa, A. Poletti, R. Pomi, *Carbonation of stainless steel slags at mild operating conditions*, Processes and Technologies for a Sustainable Energy, Ischia, June 27-30, 2010, ISBN 978-88-8104-11-9.
- [34]. Rafael M. Santos, Davy Francois, Gilles Martens, Jan Elsen, Tom van Gerven, *Ultrasound intensified mineral carbonation*, Applied Thermal Engineering, 2012, p. 1-10.
- [35]. E.-E. Chang, Chung-Hua Chen, Yi-Hung Chen, Shu-Yuan Pan, Pen-Chi Chiang, *Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor*, Journal of Hazardous Materials, 186, 2011, p. 558–564.
- [36]. Frédéric J. Doucet, *Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation*, Minerals Engineering, 23, 2010, p. 262–269.
- [41]. Rafael M. Santos, Da Ling, Amin Sarvaramini, Muxing Guo, Jan Elsen, Faical Lrachi, Georges Beaudoin, Bart Blanpain, Tom van Gerven, *Stabilization of basic oxygen furnace slag by hot-stage carbonation treatment*, Chemical Engineering Journal, 203, 2012, p. 239–250.
- [47]. R. Baciocchi, G. Costa, A. Poletti, R. Pomi, *The influence of carbonation on major and trace elements leaching from various types of stainless steel slag*, Proceedings of the Third International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, ACEME10, Turku, Finland, Nov. 29 - Dec. 1, 2010, p. 215-226.
- [60]. S.A. Mikhail, A. M. Turcotte, *Thermal behaviour of basic oxygen furnace waste slag*, Thermochemica Acta, 263, 1995, p. 87-94.
- [66]. Wouter J. J. Huijgen, Geert-Janwitkamp, Rob N. J. Comans, *Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation*, Environ. Sci. Technol., 39, 2005, p. 9676-9682.
- [67]. E-E Chang, Shu-Yuan Pan, Yi-Hung Chen, Chung-Sung Tan, Pen-Chi Chiang, *Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed*, Journal of Hazardous Materials, 227– 228, 2012, p. 97-106.

- [68]. E.-E. Chang, An-Chia Chiu, Shu-Yuan Pan, Yi-Hung Chen, Chung-Sung Tan, Pen-Chi Chiang, *Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 12, 2013, p. 382-389.
- [69]. Andre van Zomeren, Sieger R. van der Laan, Hans B.A. Kobesen, Wouter J.J. Huijgen, Rob N.J. Comans, *Changes in mineralogical and leaching properties of converter steel slag resulting from accelerated carbonation at low CO₂ pressure*, Waste Management, 31, 2011, p. 2236-2244.
- [70]. Isoo T., Takahashi T., Fukuhara M., *Using carbonated steelmaking slag blocks to help reduce CO₂*, American Ceramic Society Bulletin, 80, 1, p. 73-75.
- [71]. Juan Yu, Kaibin Wang, *Study on characteristics of steel slag for CO₂ capture*, Energy Fuels, 25, 11, 2011, p. 5483-5492.
- [83]. Jens Van Bouwel, *Intensified aqueous mineral carbonation of alkaline industrial residues for CO₂ storage and waste remediation-master thesis*, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2012.
- [88]. Rafael M. Santos, Jens Van Bouwel, Ellen Vandeveld, Gilles Mertens, Jan Elsen, Tom Van Gerven, *Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO₂ storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 17, 2013, p. 32-45.
- [113]. Wang-Mo Jung, Sung Hoon Kang, Kyo-Seon Kim, Woo-Sik Kim, Chang Kyun Choi, *Precipitation of calcium carbonate particles by gas-liquid reaction: Morphology and size distribution of particles in Couette-Taylor and stirred reactors*, Journal of Crystal Growth, 312, 2010, p. 3331-3339.
- [115]. B. Das, S. Prakash, P. S. R. Reddy, V. N. Misra, *An overview of utilization of slag and sludge from steel industries*, Resources, Conservation and Recycling, 50, 2007, p. 40-57.
- [121]. R. Santos, D. François, E. Vandeveld, G. Mertens, J. Elsen, T. Van Gerven, *Intensification routes for mineral carbonation*, Katholieke Universiteit Leuven, Dept. of Chemical Engineering, 2010.
- [135]. James R. Connolly, *Introduction to X-ray Powder Diffraction*, University of New Mexico, SUA, 2007.
- [136]. Ray F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy. An introduction to TEM, SEM and AEM*, Springer, 2005, ISBN-13: 978-0387-25800-0.
- [137]. ***, *Microanaliza elementara cu ajutorul sondei electronice*, Universitatea Tehnica Gheorghe Asachi, Iași, România, 2013.

- [144]. Rafael M. Santos, Tom van Gerven, *Process intensification routes for mineral carbonation*, *Greenhouse Gas Sci Technol.*, 1, 2011, p. 287-293.
- [146]. Rafael M. Santos, Pieter Ceulemans, Tom Van Gerven, *Synthesis of pure aragonite by sonochemical mineral carbonation*, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 2012, p. 715-725.
- [155]. L. Bruce Railsback, *Some fundamentals of mineralogy and geochemistry-ppt presentation*, University of Georgia, Department of Geology, USA, 2006.
- [156]. Yasushi Kitano, Akira Tokuyama, Takeshi Arakaki, *Magnesian calcite synthesis from calcium bicarbonate solution containing magnesium and barium ions*, *Geochemical Journal*, 13, 1979, p. 181-185.
- [157]. Damien Daval, Oliver Sissmann, Nicolas Menguy, Giuseppe D. Saldi, Francois Guyot, Isabelle Martinez, Jerome Corvisier, Bruno Garcia, Imene Machouk, *Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 C and elevated pCO₂*, *Chemical Geology*, 284, 2011, p. 193-209.
- [158]. Susan L. Brantley, Nathan P. Mellott, *Surface area and porosity of primary silicate minerals*, *American Mineralogist*, 85, 2000, p. 1767-1783.
- [163]. Z. S. Hu, M. H. Shao, H. Y. Li, Q. Cai, S. G. Ding, X. P. Wei, Y. L. Deng, *Mg²⁺ content control of aragonite whisker synthesised from calcium hydroxide and carbon dioxide in presence of magnesium chloride*, *Materials Science and Technology*, 24, 2008, p. 1438-1443.
- [164]. L. Xiang, Y. Wen, Q. Wang, Y. Jin, *Synthesis of dispersive CaCO₃ in the presence of MgCl₂*, *Materials Chemistry and Physics*, 98, 2006, p. 236-240.
- [166]. Ma Jun, Liu Hua-Yan, Chen Yin-Fei, *Reuse of MgCl₂ as crystal controlling agent in the synthesis process of needle-like calcium carbonate*, *Journal of Inorganic Materials*, 26, 2011, p. 1199-1204.
- [168]. Hwanju Jo, Young-Nam Jang, Ho Young Jo, *Influence of NaCl on mineral carbonation of CO₂ using cement material in aqueous solutions*, *Chemical Engineering Science*, 80, 2012, p. 232-241.
- [169]. Damien Daval, Isabelle Martinez, Jean-Michel Guigner, Roland Hellmann, Jerome Corvisier, Nathaniel Findling, Christian Dominici, Bruno Goffe, F. Guyot, *Mechanism of wollastonite carbonation deduced from micro- to nanometer length scale observations*, *American Mineralogist*, 94, 2009, p. 1707-1726.

- [172]. Kim J. H., Ahn J. W., Ko S. J., Park W. K., Choon-Han, *Inhibition mechanism of magnesium ion on carbonation reaction with Ca(OH)₂ and CO₂*, Materials Science Forum, 510-511, 2006, p. 990-993.
- [178]. Bhaduri G. A., Siller L., *Nickel nanoparticles catalyze reversible hydration of carbon dioxide for mineralization carbon capture and storage*, Catalysis Science and Technology, 3, 2013, p. 1234-1239.
- [181]. Rafael M. Santos, Marius Bodor, Paul N. Dragomir, Andreea G. Vraciu, Maria Vlad, Tom Van Gerven, *Magnesium chloride as a leaching and aragonite-promoting self-regenerative additive for the mineral carbonation of calcium-rich materials*, Minerals Engineering, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.020>.

REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE

Lucrări ISI

1. **Marius Bodor**, Rafael M. Santos, Lubica Kriskova, Jan Elsen, Maria Vlad, Tom Van Gerven, *Susceptibility of mineral phases of steel slags towards mineral carbonation: mineralogical, morphological and chemical assessment*, Acceptată spre publicare, DOI: 0935-1221/13/0025-2300, European Journal of Mineralogy.
2. **Marius Bodor**, Rafael M. Santos, Tom Van Gerven, Maria Vlad, *Recent developments and perspectives on the treatment of industrial wastes by mineral carbonation - a review*, Acceptată spre publicare, DOI: 10.2478/s13531-013-0115-8, Central European Journal of Engineering.
3. Rafael M. Santos, **Marius Bodor**, Paul N. Dragomir, Andreea G. Vraciu, Maria Vlad, Tom Van Gerven, *Magnesium chloride as a leaching- and aragonite-promoting additive for the mineral carbonation of calcium-rich materials*, Acceptată spre publicare, DOI: 10.1016/j.mineng.2013.07.020, Minerals Engineering Journal.
4. **Marius Bodor**, Rafael M. Santos, Yi Wai Chiang, Maria Vlad, Tom Van Gerven, *Utilization of nickel nanoparticles as a catalytic additive for mineral carbonation process acceleration*, The Scientific World Journal, Trimisă spre publicare (29.08.2013).
5. **Marius Bodor**, Rafael M. Santos, Geanina Cristea, Salman Muhammad, Remus Ion Iacobescu, Yi Wai Chiang, Jan Elsen, Maria Vlad, Tom Van Gerven, *Laboratory investigation of carbonated BOF slag used as partial replacement of aggregate in mortars*, în curs de elaborare.

Lucrări BDI

1. **Marius Bodor**, Maria Vlad, Ștefan Baltă, *Latest work on mineral carbonation of steelmaking slags for carbon dioxide trapping*, The International Conference New trends in environmental and materials engineering, The annals of “Dunarea de Jos” University of Galati - Fascicle IX, pag. 205-211, 2011, ISSN 1453 – 083X.

Altele (Proceedings Conferințe)

1. **Bodor M.**, Santos R., Kriskova L., Elsen J., Vlad M., Van Gerven T., *Synthesis of selected mineral compounds for in-depth analysis of steel slags during carbonation*, Proceedings of the Third International Slag Valorisation Symposium (The transition to sustainable materials management), pag. 307-310, 2013, ISBN 978-94-6018-637-0.
2. R. M. Santos, **M. Bodor**, P. N. Dragomir, A. G. Vraciu, M. Vlad, T. Van Gerven, *Magnesium chloride as a leaching and aragonite-promoting additive for the mineral carbonation of calcium-rich materials*, în Proceedings of Fourth International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Leuven, Belgia, 9-12.04.2013, pag. 127-139, ISBN 978-94-6018-655-4.
3. **M. Bodor**, R. M. Santos, L. Kriskova, J. Elsen, M. Vlad, T. Van Gerven, *Mineralogical and morphological assessment of carbonated steel slags and synthesized minerals*, în Proceedings of Fourth International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Leuven, Belgia, 9-12.04.2013, pag. 235-244, ISBN 978-94-6018-655-4.

Lucrări comunicate (prezentare orală la Conferințe internaționale)

1. **Marius Bodor**, Maria Vlad, Ștefan Baltă, *Latest work on mineral carbonation of steelmaking slags for carbon dioxide trapping*, The International Conference New trends in environmental and materials engineering, Galați România, 18-20.05.2011.
2. **Bodor Marius**, Vlad Maria, Thomas van Gerven, *Converter slags analysis and literature study on carbon dioxide sequestration by steel slags*, International Workshop Research quality in doctoral school increased industrial and international visibility, prezentare orală, 2011.
3. Rafael M. Santos, **Marius Bodor**, Jens Van Bouwel, Lubica Kriskova, Jan Elsen, Maria Vlad, Tom Van Gerven, *Mineralogical effects on the intensified mineral carbonation of steel slags: kinetics, conversion, basicity and products*, European Mineralogical Conference, Frankfurt, Germany, 2-6 septembrie 2012.

4. **Marius Bodor**, Rafael Santos, Lubica Kriskova, Jan Elsen, Maria Vlad, Tom Van Gerven, *Synthesis of major mineral components of steel slags for carbonation process detailed analysis*, The second PhD student symposium, Galați, România, 13-14.12.2012.
5. R. M. Santos, **M. Bodor**, P. N. Dragomir, A. G. Vraciu, M. Vlad, T. Van Gerven, *Magnesium chloride as a leaching and aragonite-promoting additive for the mineral carbonation of calcium-rich materials*, The Fourth International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Leuven, Belgia, 9-12.04.2013.
6. **M. Bodor**, R. M. Santos, L. Kriskova, J. Elsen, M. Vlad, T. Van Gerven, *Mineralogical and morphological assessment of carbonated steel slags and synthesized minerals*, The Fourth International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Leuven, Belgia, 9-12.04.2013.

Lucrări comunicate (poster la Conferințe internaționale)

1. **Marius Bodor**, Rafael Santos, Lubica Kriskova, Ștefan Baltă, Maria Vlad, Tom van Gerven, *Minerals Synthesis for Detailed Analysis of Steel Slag Carbonation Process*, International Conference ArtCast 2012, Galați.
2. **Bodor Marius**, Santos Rafael, Kriskova Lubica, Elsen Jan, Vlad Maria, Van Gerven Tom, *Synthesis of selected mineral compounds for in-depth analysis of steel slags during carbonation*, Proceedings of the Third International Slag Valorisation Symposium (The transition to sustainable materials management), Leuven, Belgium, 19-20.03.2013.

CURRICULUM VITAE

Informații personale

Nume/Prenume: BODOR Marius

Adresă: Str. Traian Vuia, nr 29, Bl. J8, Ap. 35, Galați, România

Telefon: 0040 746.070.322

E-mail(uri): bodormarius@yahoo.com, marius.bodor@ugal.ro

Data nașterii: 16 ianuarie 1984

Educație și formare

- Master. Specializarea: Știința Materialelor Metalice Avansate, Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și a Mediului, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 2007 – 2009;
- Licență. Profilul: Ingineria Mediului. Specializarea: Ingineria și Protecția Mediului în Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și a Mediului, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 2002 – 2007.
- Liceu. Profilul: Restaurator Monumente Istorice, Liceul Gheorghe Asachi, Galați, 1998 – 2002.

Limbi străine cunoscute: Engleză (nivel avansat), Italiană (nivel începător).

Competențe și aptitudini de utilizare a calculatorului: Utilizator experimentat a pachetului Microsoft Office (Word, Excel și PowerPoint).

Stagii de formare profesională

- Bursă Erasmus – KU Leuven, Belgia, Departamentul de Inginerie Chimică - 01/02/2006 - 15/06/2006;
- Bursă Leonardo da Vinci – Umweltbundesamt GmbH, Viena, Austria - 06/04/2009 - 17/05/2009;
- Mobilități POSDRU TOP ACADEMIC–107/1.5/S/76822 în Belgia, la Universitatea Catolică Leuven, în perioadele: 1 martie – 31 iulie 2012;
1 martie – 31 mai 2013.

--/--