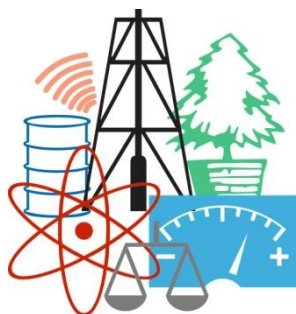


WASTE FORUM



ELECTRONIC PEER-REVIEWED JOURNAL ON ALL TOPICS
OF INDUSTRIAL AND MUNICIPAL ECOLOGY

RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
Z OBLASTI PRŮMYSLOVÉ A KOMUNÁLNÍ EKOLOGIE

YEAR 2019

No. 2

Pages 60 – 173

Patron od the issue / Patron čísla

VIA ALTA, a. s.

TECHNOLOGIE ODPADŮ PRO ŽIVOT

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	62
Pro autory / For authors	63
Degradation of hazardous waste containing polychlorinated benzenes and biphenyls (PCBs) using hydrodechlorination at room temperature and ambient pressure Využití hydrodechlorace pro reduktivní rozklad polychlorovaných benzenů a bifenylů (PCBs) za laboratorní teploty a atmosférického tlaku <i>Tomáš WEIDLICH, Petr LACINA</i>	64
Risks of investing in alternative diesel biofuel production Rizika investic do výroby alternativních motorových biopaliv <i>Dana STRACHOTOVA, Jakub DYNTAR, Ivan SOUČEK</i>	71
Použitelnost teplárenské strusky jako náhrady drobného kameniva do betonu Applicability of the heating plant slag as a substitution for fine aggregate in concrete <i>Ivana CHROMKOVÁ, René ČECHMÁNEK, Lubomír ZAVŘEL, Jindřich SEDLÁK, Michal ŠEVČÍK</i>	83
Vliv přísad na smrštění a vývoj mikrotrhlin v cementových pastách s betonovým recyklátem Effect of additives on shrinkage and cracking of cementitious pastes containing recycled concrete <i>Radim HLŮŽEK, Václav NEŽERKA</i>	96
Hodnotenie rádioaktivity cementových kompozitov s vysokopecnou troskou Evaluation of Radioactivity of Cement Composites with blast furnace slag <i>Eva SINGOVSKÁ, Adriana EŠTOKOVÁ</i>	109
Využití výmětu pro přípravu polymerbetonu The utilization of plastic residues from separation for polymer concrete preparation <i>Eva KULOVANÁ, Miroslav ČERNÝ, Tomáš ONDRAČKA, Jiří KOIŠ, Jakub KRESA, Jakub JOHN, Josef JANČÁŘ</i>	116
Metodológia výskumu pre získanie úplného matematického modelu lisovania biomasy závislého od geometrie lisovacej komory Research methodology to obtain the complete mathematical model of biomass densification dependent on the geometry of the pressing chamber <i>Miloš MATUŠ, Peter KRIŽAN, Ľubomír ŠOOŠ, Juraj BENIAK</i>	123
Výskum vlastností kompozitných peliet zo slnečnicových šupiek pre energetické využitie Research of properties of composite pellets from sunflower husks for energy utilization <i>Miloš MATUŠ, Jozef BÁBICS, Peter KRIŽAN</i>	136
Inhibiční vliv amoniakálního dusíku při vermikompostování čistírenského kalu a možnosti jeho potlačení Inhibiting Effect of Ammonia during Vermicomposting of Sewage Sludge and the Possibilities of its Elimination <i>Pavel MÍCHAL, Aleš HANČ, Pavel ŠVEHLA</i>	144
Určení nákladů negativní externality tvorby odpadů a emisí CO ₂ nově vyrobené tonerové kazety a jejich transformace na poměr hodnotících vah veřejné zakázky The determination of weights derived from the value of negative externalities generated during the production of new toners and their use in the evaluation of public procurement bids <i>Pavel HRDLÍČKA</i>	153
Possible Use of Miscanthus Ash as an Active Mineral Admixture in Composite Materials for Construction Use Využití popela z energetické plodiny Miscanthus Giganteus jako aktivní minerální přísada do kompozitních materiálů pro konstrukční využití <i>Michal LOJKA, Vilém BARTŮNĚK, Anna-Marie LAUERMANNOVÁ, Milena PAVLÍKOVÁ, Martina ZÁLESKÁ, Zbyšek PAVLÍK and Ondřej JANKOVSKÝ</i>	162
VIA ALTA, a.s. – partner čísla	172
Institute of Manufacturing Systems, Environmental Technology and Quality Management, Faculty of Mechanical Engineering, Slovak university of Technology in Bratislava, Slovakia	173

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii

ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz. Vychází čtvrtletně.

Vychází od roku 2008, od roku 2017 je indexován v databázi SCOPUS.

Ročník 2019, číslo 2

Vydavatel: CEMC – České ekologické manažerské centrum, z.s., IČO: 45249741, www.cemc.cz

Adresa redakce: CEMC, ul. 28. pluku 524/25, 101 00 Praha 10, ČR, fax: (+420) 274 775 869

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: (+420) 723 950 237, e-mail: prochazka@cemc.cz, wasteforum@seznam.cz

Redakční rada: Ing. Vratislav Bednařík, CSc.; doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D.; prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.; prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.; prof. Ing. František Hrdlička, CSc.; Ing. Slavomír Hredzák, CSc.; doc. Ing. Emília Hroncová, Ph.D.; prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.; prof. Ing. František Kaštánek, CSc.; prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc.; prof. Mgr. Juraj Ladomerský, CSc.; prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.; prof. Norbert Miskolczi; prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.; Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc.; Ing. Klára Slezáková, Ph.D.; Ing. Lenka Svecova, Ph.D.; doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc.; prof. Ing. Lubomír Šooš, Ph.D.; prof. dr. hab. inž. Barbara Tora.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2019. Vychází: 16. 6. 2019

Patronem tohoto čísla je VIA ALTA, a.s., technologie odpadů pro život



Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial

Vážení čtenáři,

čas od času zaznamenám ve svém okolí nárážku na predátorské časopisy. A přiznám se, že jsem na to docela citlivý. V začátcích, když jsme žádali o zařazení časopisu na Seznam neimpaktovaných recenzovaných časopisů, tak ve formuláři byl též dotaz na podíl odmítnutých příspěvků. Moc jich tehdy nebylo, ale byly takové.

Při jednání o zařazení do Scopusu se na to kupodivu neptali, zřejmě si kvalitu hlídají sami a nepotřebují statistiku. Nicméně v souvislosti výše uvedenými nárážkami jsem si tuto statistiku za dobu, kdy jsme ve

Scopusu, udělal. V ročníku 2017 neúspěšně prošlo recenzí 27 % příspěvků a v roce 2018 24 %. Letos za první a toto číslo to je až 50, resp. 45 %. V tom započítávám jak zcela odmítnuté příspěvky (těch zase moc není), tak příspěvky, které autoři na základě vyjádření recenzentů museli přepracovat. Poté a po novém posouzení recenzenty jsou pak v některém dalším čísle uveřejněny. Nejsou výjimkou případy, kdy se toto kolečko před uveřejněním ještě jednou zopakuje.

Takže v tomto směru mám svědomí čisté a pokud přesto někdo shledá některý publikovaný příspěvek slabším, tak to jde na vrub povrchních recenzentů. I takoví se občas najdou!

Partnerem tohoto čísla je společnost Via-Alta, a.s., která se podílela na příspěvku pojednávajícím o využití výmětu z třídění plastů pro výrobu polymerbetonu. Zde si dovolím trochu osvěty. Polymerbeton není beton plněný plasty, jak se někteří oslovení potenciální recenzenti domnívali, nýbrž pryskyřice, zde plastová matrice, plněná inertním plnivem. Touto perličkou chci současně ilustrovat, jak je někdy obtížné pro některé problematiky najít nezávislé odborníky.

Ještě na závěr připomínám, že na internetových stránkách časopisu jsou ke stažení rejstříky „scopusáckých“ ročníků 2017 a 2018, kde si můžete najít přehled jak všech článků, tak všech autorů a jejich institucí.

Ondřej Procházka

Pro autory

WASTE FORUM je časopis určený pro publikování původních vědeckých prací souvisejících s průmyslovou a komunální ekologií. Tj. nejen z výzkumu v oblasti odpadů a recyklace, jak by mohl naznačovat název časopisu, ale i odpadních vod, emisí, sanací ekologických zátěží atd. Vychází pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách www.WasteForum.cz.

Do redakce se příspěvky zasílají v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvaně „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** ve WORDu jsou uvedeny na www-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**. Ve snaze dále rozšiřovat okruh možných recenzentů žádáme autory, aby současně s příspěvkem napsali tři tipy na možné recenzenty, samozřejmě z jiných pracovišť než je autor či spoluautor. Je vždy dobré mít rezervu.

Publikační jazyk je čeština, slovenština a angličtina. Preferována je angličtina a v tom případě je nezbytnou součástí článku na konci název, kontakty a abstrakt v českém či slovenském jazyce, přičemž rozsah souhrnu není shora nijak omezen.

Vydávání časopisu není nikým dotované. Proto, abychom příjmově pokryli náklady spojené s vydáváním časopisu, vybíráme publikační poplatek ve výši 500 Kč za každou stránku (bez DPH). V případě nepublikování příspěvku v důsledku negativního výsledku recenzního řízení je tato částka poloviční.

Uzávěrka nejbližšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. července 2019, další pak 8. října 2019.

For authors

WASTE FORUM is an electronic peer-reviewed journal that primarily publishes original scientific papers from scientific fields focusing on all forms of solid, liquid and gas waste. Topics include waste prevention, waste management and utilization and waste disposal. Other topics of interest are the ecological remediation of old contaminated sites and topics of industrial and municipal ecology.

WASTE FORUM publishes papers in English, Czech or Slovak. Articles submitted must include a abstract in Czech (Slovak) or English language, respectively.

Manuscripts for publication in the journal WASTE FORUM should be sent only in **electronic form** to the e-mail address prochazka@cemc.cz. Manuscripts must be fully formatted (i.e. printer-ready) in MS WORD. The file should have a name that begins with the surname of the first author or the surname of the corresponding author.

All articles submitted for publication in WASTE FORUM undergo assessment by two independent reviewers. The reviews are dispatched to authors anonymously, i.e. the names of the reviewers are not disclosed to the authors.

All papers that was not subjected to a peer-review are labeled in a header of each page by the text ***Not peer-reviewed and commercial papers.***

Revenue to cover at least the costs associated with the issuance of the magazine, we select a publication fee **500 CZK per each new page of the paper.**

The deadline of the next issue is on July 8, 2019, more on October 8, 2019.

Degradation of hazardous waste containing polychlorinated benzenes and biphenyls (PCBs) using hydrodechlorination at room temperature and ambient pressure

Tomas WEIDLICH^a, Petr LACINA^b

^a Chemical Technology Group, Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic,
e-mail: tomas.weidlich@upce.cz

^b GEOtest, a.s., Smahova 1244/112, 627 00 Brno, Czech Republic,
e-mail: lacina@geotest.cz

Abstract

The aim of this work is to prove degradation efficiency of Raney Al-Ni alloy for hydrodechlorination of polychlorinated aromatic compounds in alkaline aqueous solution and to compare its efficiency with nanoparticles of zero-valent iron. Using Al-Ni alloy in aqueous NaOH solution less chlorinated or dechlorinated and easily biodegradable benzenes (biphenyls) together with NaCl were produced. The waste nickel slurry (spent alloy) is potentially recyclable in the described process using hydrometallurgical technique.

Keywords: reduction, dechlorination, Al-Ni alloy, nano zero-valent iron.

Introduction

Chlorinated aromatic compounds are widely used as solvents (for example 1,2-dichlorobenzene (o-DCB), 1,2,4-trichlorobenzene (1,2,4-TCB)) due to their high chemical stability and interesting physical properties. Polychlorinated biphenyls (PCBs) were manufactured due to their non-flammability, inertness and high boiling point. They were used in hundreds of industrial and commercial applications. PCBs are formed as side products by metal-induced C-C coupling in production of chlorinated benzenes. In addition, PCBs are produced by thermal treatment of waste contaminated with chlorinated benzenes under sub-stoichiometric quantity of oxygen at 620 °C¹. Generally, polychlorinated aromatic hydrocarbons are toxic and stable compounds non-(bio)degradable in environment¹⁻⁵.

Common procedures for degradation of chlorinated benzenes and PCBs are based on chemical oxidation with strong oxidizing agents, for example K₂S₂O₈, ozone, electro-Fenton oxidation, etc.²⁻⁴. However, these procedures require application of large excess of oxidizing agents, because the C-H and C-C bonds tend to be much more prone to oxidation than the C-Cl bonds. A necessary step for a complete decomposition of aromatic halogen derivatives by oxidation then is the use of a large excess of oxidizing agent, which can ensure an exhaustive oxidation of all organic substances to inorganic products (CO₂, H₂O, Cl⁻)⁵.

Some reduction methods using catalytic hydrogenation over special types of hydrogenation catalysts in aqueous solution have been developed⁶. However the catalytic hydrogenation method requires expensive apparatus for high-pressure operations. For this reason, the application of dehalogenation based on cheap metals or another reductants (especially NaBH₄)⁷ with high reduction potential is a successful alternative for the particular degradation of AOX, for example nanoparticles of iron⁸ or bimetallic Al-Ni alloy⁹⁻¹³.

In this work, the effectivity of reductive degradation of polychlorinated benzenes and PCBs with NaBH₄, zero-valent iron or Al-Ni alloy was tested at room temperature and ambient pressure.

Experimental part

The experiments were carried out in 250 mL round-bottomed flasks equipped with electromagnetic stirring. Outlet of the flask was fitted to a glass tube filled with granulated charcoal. The reactions were carried out in the air. Demineralized water was used for the preparation of aqueous solutions. All chemicals - Halogenated benzenes, PCBs used as analytical standards, Al-Ni alloy (50 % Al + 50 % Ni, Raney type, powder), another used additives and reductants – were purchased from commercial suppliers (Sigma-Aldrich Co., Acros Organics, ABCR GmbH) in a purity of at least 97 % and used without further purification.

Nanoparticles of zero-valent iron (nZVI) were purchased from NANO IRON, s.r.o. (Czech Republic) as 25 wt. % water suspension of product NANO FER STAR with content of 82.85 % Fe⁰. Before application, this aqueous nZVI suspension was activated at room temperature by standing for at least 48 hours in order to erode stabilizing layer of iron oxides on the surface of nanoparticles and subsequent deploy the reduction effects of Fe⁰ core.

Preparation of 1 mM aqueous o-DCB solution

147 mg of 1,2-dichlorobenzene (o-DCB) was added to the 990 mL of demineralized water and vigorously stirred overnight using electromagnetic stirrer. After dissolution of organic phase in aqueous layer the volume was completed to exact 1000 mL.

Preparation of methanolic HCB solution (1 µg HCB/mL CH₃OH)

Commercial methanolic solution of hexachlorobenzene (200 µg HCB/mL of CH₃OH) was diluted with 200 mL of methanol.

Preparation of aqueous PCBs solution

Commercial solution of 7 congeners of PCBs in hexane was dissolved in 100 mL of dimethoxymethane (DMM) and diluted with 900 mL of demineralized water.

Hydrodechlorination of o-DCB

The reactions were carried out in 250-mL round-bottomed flasks equipped with magnetic stirrer; outlet of the flask was fitted to a glass tube filled with granulated charcoal. The 1mM aqueous solution of o-DCB was added into the flask and appropriate additive was added (see Table 1). After this step, appropriate reduction agent (amounts given in Table 1) was put into the flask. The reaction mixture was vigorously stirred at 500 rpm at the temperature of 20 °C overnight, and transferred to the vials for the GC/MS analysis.

Sample treatment and analysis

The water samples containing non-volatile compounds (hexachlorobenzene (HCB), pentachlorobenzenes (pentaCBs), tetrachlorobenzenes (tetraCBs), trichlorobenzenes (triCBs) and PCBs) were taken to 1L glass bottles and transported to the accredited laboratory immediately, where the samples were stored in fridge and analyzed within next 72 hours at the latest. 1 L of water sample was extracted into 50 mL of hexane using horizontal shaker with 250 reciprocal rpm for 30 minutes. After this, the water sample was placed into separating funnel to separate organic and water phase. Then the water phase was discharged and approx. 15 mL of concentrated H₂SO₄ was added into a separating funnel to the remaining organic phase. The mixture with acid was shaken for 2 – 4 min. intensively in order to decompose redundant non-persistent organic substances. Then the layer of the acid was removed and the organic phase in the separating funnel was shaken with 3 × 40 mL dose of distilled

water subsequently – 3rd water dose contained small amount of CaCO₃ (one teaspoon) in order to neutralize the residual acid. The aqueous layers were separated from the organic phase in the separating funnel in all three cases. Finally, the collected organic phase was neutralized and dried using small amounts of CaCO₃ and anhydrous Na₂SO₄ (both approx. one teaspoon), decanted from solid matter and concentrated by evaporation to 0.5 mL for GC/MS analysis. GC/MS analysis was carried out with the Thermo Trace GC Ultra system equipped with a DB-5MS capillary column (dimensions: 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm). The sample (1 µL) was injected in a splitless mode at 280 °C. The carrier gas was ultrapure helium (99.99990 %) set at the constant flow mode (1 mL/min). The temperature program was as follows: 2 min at 50 °C, then with heat ramp 7 °C/min to 300 °C and held for 10 min. The transfer line temperature was set to 300 °C. The mass spectrometer with an ion trap (Thermo ITQ 900) operated in the electron-impact mode at 70 eV. The ion trap was operated in the scan mode in a range of molecular weights from 50 – 450. The temperature of ion source was set at 200 °C.

Water samples for analysis of volatile compounds (dichlorobenzenes (DCBs), chlorobenzene (CB), benzene (B)) were taken to the 100 mL dark glass containers and filled up to the brim so that there were no bubbles in the container after closing. After this, containers were cooled and transported to the analytical laboratory. The analysis of these compounds was carried out by headspace GC/MS. 6 mL of water sample was transferred to a 10 mL vial, placed to the heating box of headspace system and incubated at 40 °C for 10 minutes. Released volatile compounds were analyzed by GC/MS Thermo trace GC Ultra system equipped with Restek RtX-624 capillary column (dimensions: 60 m × 0.25 mm × 1.4 µm). The carrier gas was ultrapure helium (99.9999 %) set at the constant flow mode (1.5 mL/min). The temperature program was as follows: 10 min at 40 °C, then with heat ramp 1 °C/min to 50 °C and held for 10 min. The mass spectrometer with a single quadrupole (Thermo MS Trace DSQ) was operated in the electron-impact mode at 70 eV. The quadrupole operated in the scan mode in a range of molecular weights from 50 – 650. The temperature of ion source was set at 200 °C.

Hydrodechlorination of HCB (results are depicted in Figure 1)

NaBH₄ reduction: 25 mL of aqueous solution containing 0.26 g NaBH₄ and 0.06 g of NaOH was mixed with 40 mL of methanolic HCB solution (1 µg HCB/mL of CH₃OH) and diluted to total volume 200 mL with water. The reaction mixture was vigorously stirred at 500 rpm at the temperature of 20 °C overnight, and sampled into the sample container and 10-times diluted with water for GC/MS analysis.

Reduction using in-situ produced ZVI: 135 mL aqueous solution containing 0.56 g FeSO₄·7H₂O was mixed with 25 mL of aqueous solution containing 0.26 g NaBH₄ and 0.06 g of NaOH under vigorous stirring and after finishing of precipitation of Fe⁰ and release of gas, 40 mL of methanolic HCB solution (1 µg HCB/mL of CH₃OH) was added, stirred overnight and worked-up in the same manner as is mentioned above.

Al-Ni/NaOH reduction: To the aqueous solution obtained by mixing of 0.82 g NaOH dissolved in 100 mL of water with 40 mL of methanolic HCB solution (1 µg HCB/mL of CH₃OH) Raney Al-Ni alloy (0.21 g) was added, reaction mixture was fullfilled to exact volume 200 mL with water, stirred overnight and worked-up in the same manner as is mentioned above.

Hydrodechlorination of PCBs (results are depicted in Figure 2)

100 mL of above mentioned PCBs solution in dimethoxymethane (DMM)/water = 1/1 mixture was mixed with 100 mL of 50 mM NaOH solution (content of PCBs in this mixture after 10-times dilution with water is depicted in Figure 2 as “PCB solution”) and 270 mg of Raney Al-Ni alloy was added, stirred overnight, sampled and 10-times diluted with water for GC/MS analysis (results are depicted in Figure 2, entry a).

Similarly, to the 100 mL of PCBs solution in DMM/water = 1/1 mixture 100 mL of 50mM NaOH solution was poured and subsequently 140 mg of Raney Al-Ni alloy was added, stirred overnight, sampled and 10-times diluted with water for GC/MS analysis (results are depicted in Figure 2, entry b).

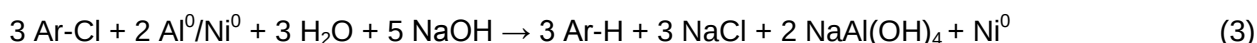
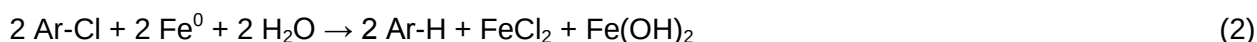
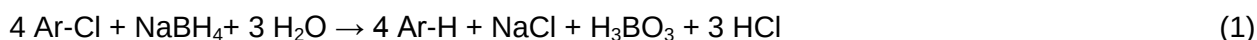
To the 100 mL of PCBs solution in DMM/water = 1/1 mixture 100 mL of 200 mM NaOH solution was poured and subsequently 270 mg of Raney Al-Ni alloy was added, stirred overnight, sampled and 10-times diluted with water for GC/MS analysis (results are depicted in Figure 2, entry c).

The collected Ni slurry from above described experiments a-c was diluted with 50 mL of demineralized water, the suspension was acidified with 10 mL of concentrated H₂SO₄ and 5 mL of 30 wt. % H₂O₂ was added under vigorous stirring. After 16 h of vigorous agitation Ni was dissolved and green solution was obtained and sampled for GC/MS analysis (results are depicted in Figure 2, entry d).

In 100 mL of PCBs solution in DMM/water = 1/1 mixture was dissolved 0.6 g of NaBH₄ (15 mmol) and subsequently 100 mL of 4 mM NiSO₄ solution was added dropwise under vigorous stirring, the suspension was stirred overnight, sampled and 10-times diluted with water for GC/MS analysis (results are depicted in Figure 2, entry e).

Results and discussion

In preliminary experiments several reductants (NaBH₄, nZVI, Al-Ni alloy) earlier described in the literature as efficient reduction agents were tested for the hydrodechlorination of *o*-DCB in this study⁸⁻¹³. The expected hydrodechlorination pathways (abbreviation for (poly)chlorinated benzenes or biphenyls Ar-Cl) are described in subsequent equations 1 – 3:



As could be seen from the presented results in Table 1, in case of sodium borohydride and nZVI the conversion of dechlorination reaction is very low under tested conditions (Entries 1 – 3). In addition, chlorinated intermediate monochlorobenzene (CB) is the main product. Preparing fresh nZVI *in-situ* by reduction of FeSO₄ using NaBH₄, the dechlorination efficiency is higher but still unsatisfactory (Table 1, Entry 4). On the other hand, using Al-Ni alloy with co-action of excess NaOH, the formation of benzene (B) is practically quantitative (Entry 7). If excess of Al-Ni is reduced, the conversion of *o*-DCB is not quantitative but still benzene is the main product of this dechlorination, only traces of chlorobenzene was observed as by-product.

In the subsequent experiments using discovered knowledge, dechlorination of hexachlorobenzene (HCB) was studied using NaBH₄, nZVI prepared *in-situ* by action of NaBH₄ on FeSO₄ solution and Al-Ni/NaOH reductants. As could be seen in Figure 1, pentachlorobenzene (pentaCB) is the main reduction product after overnight action of high excess of sodium borohydride. Even in case of freshly prepared ZVI by *in-situ* reduction of FeSO₄ with NaBH₄, the efficiency of HCB reduction is not acceptable, the conversion is low and only highly chlorinated benzenes are produced. Similarly to reduction of *o*-DCB, using excess of Raney Al-Ni alloy, the conversion of HCB to benzene (B) is quantitative, concentration of by-products was below detection limit in this case (see Figure 1).

For dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) the most efficient reduction agent Raney Al-Ni alloy in aqueous NaOH solution was tested. To enhance solubility of PCBs in water, dimethoxymethane (DMM) was chosen as low polar co-solvent (see Figure 2). Quantity of Al-Ni and NaOH was optimized in experiments depicted in Figure 2. The most effective quantity of reagents for quantitative dechlorinated was determined. Using 0.7 g of Al-Ni and 1 g of NaOH per Liter of DMM/water PCBs solution containing around 54 µg/L of PCBs enables quantitative dechlorination to biphenyl (see Figure 2, Entry 3).

Produced Ni slurry was dissolved in diluted H₂O₂/H₂SO₄ mixture and content of PCBs in obtained NiSO₄/H₂SO₄ solution was determined. Only residue of PCB 180 (most sterically hindered and lipophilic heptachlorobiphenyl) was determined in this solution produced by hydrometallurgical treatment of waste Ni catalyst.

NiSO₄ was tested in the subsequent experiment as possible source of Ni⁰ dechlorination catalyst prepared *in-situ* by action of excess of NaBH₄ in aqueous PCB solution. Using Ni⁰/NaBH₄ reduction

system, the dechlorination of PCBs mixture remained incomplete (see Figure 2). On the other hand, even without Al-Ni alloy *in-situ* produced Ni^0 is promising at least for reductive pre-treatment of PCBs before final Al-Ni/NaOH exhaustive hydrodechlorination.

Table 1: Results of dechlorination of o-DCB using NaBH_4 , nZVI and Al-Ni/NaOH

Entry*	Reductant (quantity)	Additive (quantity)	Content of o-DCB	Content of CB	Content of B
1	NaBH_4 (800 mg)	-	13910 $\mu\text{g/L}$	5012 $\mu\text{g/L}$	73.5 $\mu\text{g/L}$
2	8 g of 20 wt.% aq. Suspension of Nanofer STAR	-	27830 $\mu\text{g/L}$	659 $\mu\text{g/L}$	128 $\mu\text{g/L}$
3	31 g of 20 wt.% aq. suspension of Nanofer STAR	-	31340 $\mu\text{g/L}$	670 $\mu\text{g/L}$	180 $\mu\text{g/L}$
4	NaBH_4 (400 mg)	100 mL of 100 mM aq. FeSO_4	16420 $\mu\text{g/L}$	391 $\mu\text{g/L}$	582 $\mu\text{g/L}$
5	Al-Ni alloy (70 mg)	100 mL of 100 mM aq. NaOH	1134 $\mu\text{g/L}$	24 $\mu\text{g/L}$	4780 $\mu\text{g/L}$
6	Al-Ni alloy (100 mg)	100 mL of 100 mM aq. NaOH	18.6 $\mu\text{g/L}$	Less than 2 $\mu\text{g/L}$	2568 $\mu\text{g/L}$
7	Al-Ni alloy (140 mg)	100 mL of 100 mM aq. NaOH	Less than 0.73 $\mu\text{g/L}$	0	14000 $\mu\text{g/L}$

* 100 mL of saturated aqueous solution of o-DCB (content of o-DCB: 37630 $\mu\text{g/L}$) in demineralized water was used in the described experiments, after addition of reductant and appropriate additive the reaction mixture was stirred overnight and subsequently analyzed by GC/MS

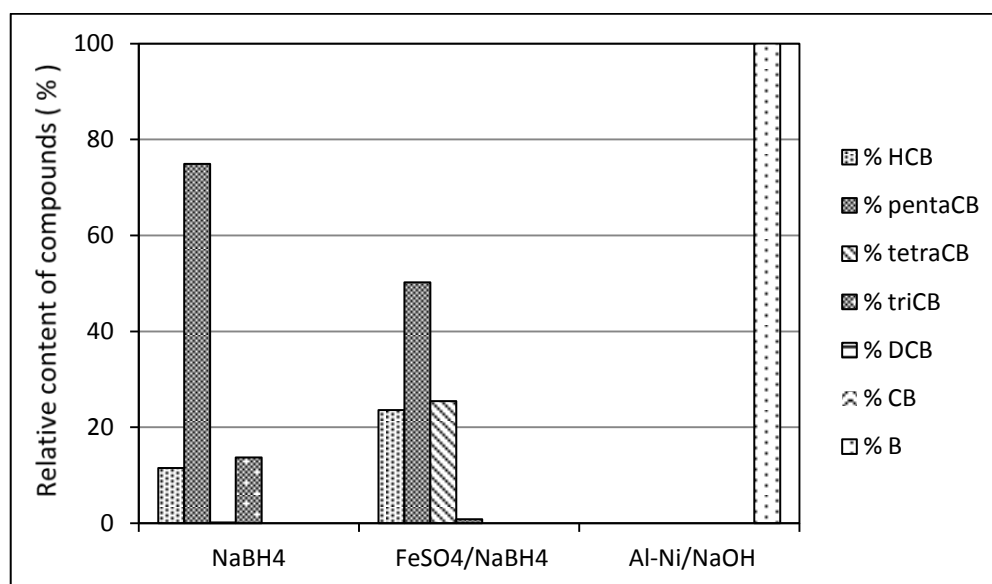


Figure 1: Dechlorination efficiency of different reductants, content of aromatic compounds in reaction mixture after overnight stirring

Conclusions

The hydrodechlorination of 1,2-dichlorobenzene, hexachlorobenzene and mixture of 7 PCB congeners was achieved by reduction with commercially available Raney Al-Ni alloy by co-action of aqueous sodium hydroxide. The main advantage of this degradation method is that it gives complete

dechlorination of each studied polychlorinated aromatic compound within 15 hours at room temperature and ambient pressure. On the contrary, the dechlorination even of *o*-DCB with commercially available nZVI is incomplete. In-situ prepared ZVI produced by reduction of FeSO_4 with NaBH_4 gives better results, however, it is not applicable for exhaustive dechlorination even of studied polychlorinated benzenes. The content of reaction mixtures was determined by GC/MS. Using Al-Ni alloy in aqueous NaOH produces Ni slurry waste. This Ni^0 is potentially recyclable by hydrometallurgical treatment using diluted sulfuric acid by co-action of hydrogen peroxide. Produced NiSO_4 serves as source of dechlorination Ni catalyst produced *in-situ* in excess of aqueous sodium borohydride. We proved, that the recycled Ni^0 in co-action of NaBH_4 as reductant is not as efficient as Al-Ni alloy for dechlorination of PCBs but it is applicable for reductive pre-treatment of PCBs before final exhaustive hydrodechlorination using low quantities of Al-Ni/NaOH.

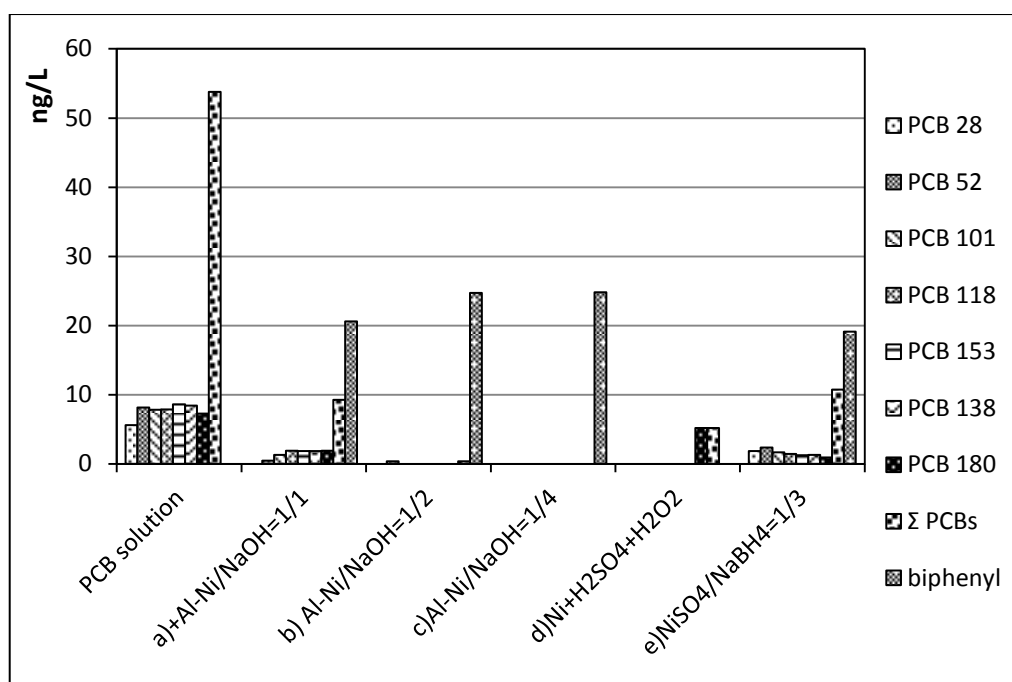


Figure 2: Destruction of PCBs mixture, content of biphenyls in reaction mixture after overnight stirring using a-c) Al-Ni alloy by co-action of aq. NaOH; d) in experiments a-c produced Ni slurry+ H_2SO_4 + H_2O_2 ; e) NiSO_4 + NaBH_4

Acknowledgement

This study was supported by the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic, project No. CZ.01.1.02/0.0/0.0/16_084/0009123.

References

1. W. Liu, M. Zheng, Y. Xing, D. Wang, X. Zhao, L. Gao: Organohalogen Comp. 66 (2004) 1589.
2. E.C. Chetty, V.B. Dasireddy, S. Maddila, S.B. Jonnalagadda: Appl. Catal. B: Environ. 117 – 118 (2012) 18.
3. G.-D. Fang, D.D. Dionysiou, D.-M. Zhou, Y. Wang, X.-D. Zhu, J.-X. Fan, L. Cang, Y.-J. Wang: Chemosphere 90 (2013) 1573.
4. J. Pérko, H.C.B. Hansen, T. Weidlich: Waste Forum 3 (2017) 116.

5. D.F. Ollis Comparative aspects of advanced oxidation processes. in: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, ACS Symposium Series, North Carolina, USA, 1993.
6. Y.-H. Shih, C.-Y. Hsu, Y.-F. Su: Sep. Pur. Technol. 76 (2011) 268.
7. B.-Z. Wu, H.-Y. Chen, S.J Wang, C.M. Wai, W. Liao, K. Chiu: Chemosphere 88 (2012) 757.
8. Ghaffar A., Tabata M., Mashiattullah A., Alaamer A.S.: Environ. Chem. Lett. 11 (2013) 197.
9. G.B. Liu, L. Dai, X. Gao, M.K. Li, T. Thiemann: Tetrahedron 65 (2009) 2497.
10. T. Weidlich, L. Prokeš, D. Pospíšilová: Cent. Eur. J. Chem. 11 (2013) 979.
11. T. Weidlich T., A. Krejčová, L. Prokeš: Monatsh. Chem. 144 (2013) 155.
12. T. Weidlich, J. Opršal, A. Krejčová, B. Jašúrek: Monatsh. Chem. 146 (2015) 213.
13. J. Pérko, B. Kamenická, T. Weidlich: Monatsh. Chem. 149 (2018) 1777.

Využití hydrodechlorace pro reduktivní rozklad polychlorovaných benzenů a bifenyly (PCBs) za laboratorní teploty a atmosférického tlaku

Tomáš WEIDLICH^a, Petr LACINA^b

^a Skupina chemických technologií, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice,
e-mail: tomas.weidlich@upce.cz

² GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, e-mail: lacina@geotest.cz

Souhrn

Cílem této práce je ukázat redukční účinek komerčně dostupné Raneyovy slitiny hliníku s niklem v hmotnostním poměru 1:1, která se používá pro přípravu Raneyova niklu. Tato slitina vykazuje v alkalickém vodném roztoku (při pH větším než 10) velmi silné redukční účinky a umožňuje snadnou hydrodechloraci např. polychlorovaných benzenů nebo polychlorovaných bifenyly (PCBs) za vzniku příslušných uhlovodíků a chloridu sodného. Při procesu dechlorace vznikající niklový kal je možné přepracovat hydrometalurgicky rozpuštěním ve zředěné minerální kyselině, např. kyselině sírové za spolupůsobení oxidačního činidla. Vznikající nikelnatou sůl je možné použít pro získání účinného hydrodechloracího katalyzátoru působením NaBH₄.

Klíčová slova: chemická redukce, dechlorace, slitina Al-Ni, nanoželezo

Risks of investing in alternative diesel biofuel production

Dana STRACHOTOVA, Jakub DYNTAR, Ivan SOUČEK

University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic, e-mail: dana.strachotova@vscht.cz

Abstract

Emissions of greenhouse gases are still a burning social problem and the objectives aimed at reducing the environmental burden are in line with the “binding targets” set by the EU for this sphere. The largest contributor to such emissions is transport industry. One of the ways of reducing emissions in transportation is the use of non-fossil, preferably renewable, fuels (biofuels). However, this is linked with many economic issues.

The objective of this paper is to verify the efficiency of investments in biofuel production using various models. Its authors have analysed factors influencing the calculation of return on investment including impacts on the discount factor for calculation of the net present value (NPV) of such investments. Not only the NPV evaluation was performed but also the sensitivity analysis. Three models have been defined for this purpose.. The purpose of model calculations was not to define precisely the attractiveness of various fuels, but rather to point out risks of higher investments in expensive technologies and productions where raw material resources are not ensured.

Keywords: environment, biofuels, renewable resources, return on investment, discount rate

Introduction

A significant part of emissions comes from passenger and truck transportation; from combustion engines using fossil fuels, to be precise¹. Logically, the key to reducing such emissions is substituting these fuels with biofuels. However, their unit price is often higher than of their fossil alternative². The EU is solving this problem with a wide range of measures, *inter alia*, with a mechanism of “mandatory share of biocomponents in oil fuel”, tax reliefs and direct investment incentives. In regions outside the EU, the use of non-fossil fuel alternatives is only ensured by market mechanisms². Although it may come as a surprise, it is a rather stable sector, whereas in the EU it is a very turbulent environment for investments, mainly due to frequent changes in legislation and ever changing requirements concerning these alternative liquid fuels³.

What is the current situation in the biofuel production business like? In the EU there are more than 250 plants producing biodiesel with a total annual capacity of more than 25 billion litres⁴. There are also other plants that produce Hydrogenated Vegetable Oils (HVO) with installed capacity of more than 3 billion liters a year. Besides that, over 70 plants produce more than 8 billion liters of bioethanol a year⁵. In fact, many other smaller plants are shut down or have bankrupted before the investment returned. The situation in the Czech Republic is similar. The total capacities for bioethanol and biodiesel production are not fully exploited⁶. The main cause is high production costs and thus low competitiveness of biofuels⁷, despite the fact that biofuel sale is promoted by the obligation that traditional fuels have to include a share of such alternatives.

The total volume of investments in this production sector exceeded 6 billion EUR in the EU⁸. A considerable share is due to direct investment subsidies. Still, business with biofuels is highly risky. Prices of the input commodity (biomass) are primarily influenced on agricultural markets (influence of demand for food and feed, weather conditions, etc.). The price of the resulting biofuel then “starts fighting” with traditional fossil fuels whose prices are determined by prices of oil, economic cycles, and the like. What plays a role, besides these price factors, is also the fact that there is insufficient logistics and marketing. The safeguard for business in this field is not temporary tax relief (e.g. in the form of consumption tax refunds⁷). It is only logical that investors and producers are not exactly rushing into this sphere. And the following questions should be asked:

- Are the investments in this industry basically returnable? If so, will they really be innovative? Regardless of the fact whether they are supported by direct subsidies or not.
- Is the rhythm of legislative changes too fast? Does the legislation development really support innovation in the biofuel industry?
- Will there actually be willingness to invest in this sector?
- Do the basic models of return on investment (ROI) in this sector work without subsidies? What influences the calculation of ROI in this sector?

Reducing emissions, particularly from transport, is actually a very important task with respect to the environment⁹. Even decades after renewable resources started to be introduced in transport, the reasons for emission reduction are still here: it is an effort to decrease energy dependence on power import, utilization of surpluses of agricultural production and, above, all, reducing greenhouse gas emissions³.

As we stated above, ROI for renewable resources of energy, particularly for liquid biofuels, is influenced by many significant economic factors. In comparison with production of fossil fuels it is clearly a more expensive and thus less profitable procedure¹. It has also been proven that implementing more sophisticated technologies needed for higher generation biofuel production required by the legislation, increases the investment demandingness while production efficiency decreases even further¹⁰. Higher fiscal support would be logical. However, this does not correspond with the development in the relevant market, i.e. in the market with oil and petroleum products³. The above stated motivated the authors to select the focus of this article. Its main objective is to verify and confirm the efficiency of investment in introducing biofuels of various generations in production. For this purpose, it was necessary to define partial objectives: analyzing partial influences affecting ROI for biofuel production and conditions of support of such production with respect to their competitiveness. Furthermore, we defined factors influencing the calculation of ROI including impact on the discount factor for calculation of net present value of investments. For this purpose, we defined model projects (investments).

Theoretical background

Fuel market and competitive position of biofuels

The trend in consumption and price development of different types of fuels is essential for any considerations about their substitutes or introducing their alternatives to the market. From the long-term perspective, there is an apparent influence of the pressure exerted on the automotive industry in terms of decreasing consumption, nowadays accompanied by the pressure to reduce greenhouse gas emissions. This development is shown in Figure 1. The graph used data from Statistical pocketbook¹¹. The values of biofuel production and consumption include bioethanol, biodiesel and other liquid biofuels. The consumption of petroleum fuels include LPG, gasoline and oil.

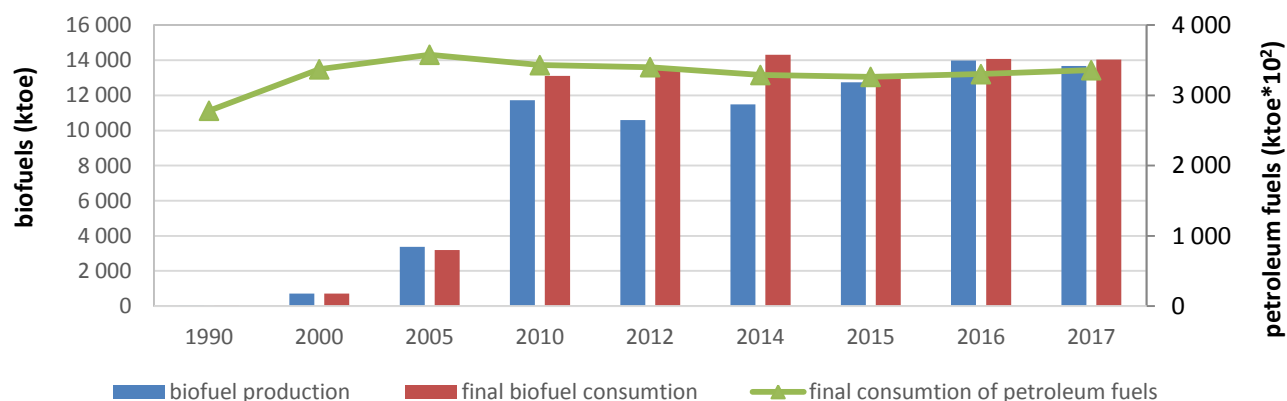


Figure 1: Development of fuel and biofuel consumption EU-28¹¹

The above data clearly points to several fundamental facts. One of them is the long-term decrease in gasoline consumption as compared with diesel oil consumption (which is not only due to passenger vehicle sector, but especially due to the growth in trucking industry). Fuel consumption is generally lower when compared with the period before the 2008 financial crisis. LPG contributes to petroleum fuel consumption only with a small share, despite displaying slightly better impacts on the environment and offering better prices due to lower taxation in almost all EU countries¹¹.

The share of renewable resources in transport has not yet reached the targets set for 2020 by the European Union. This objective is to achieve 10% e.o. renewable resource in transport industry. The situation is shown in Figure 2¹¹.

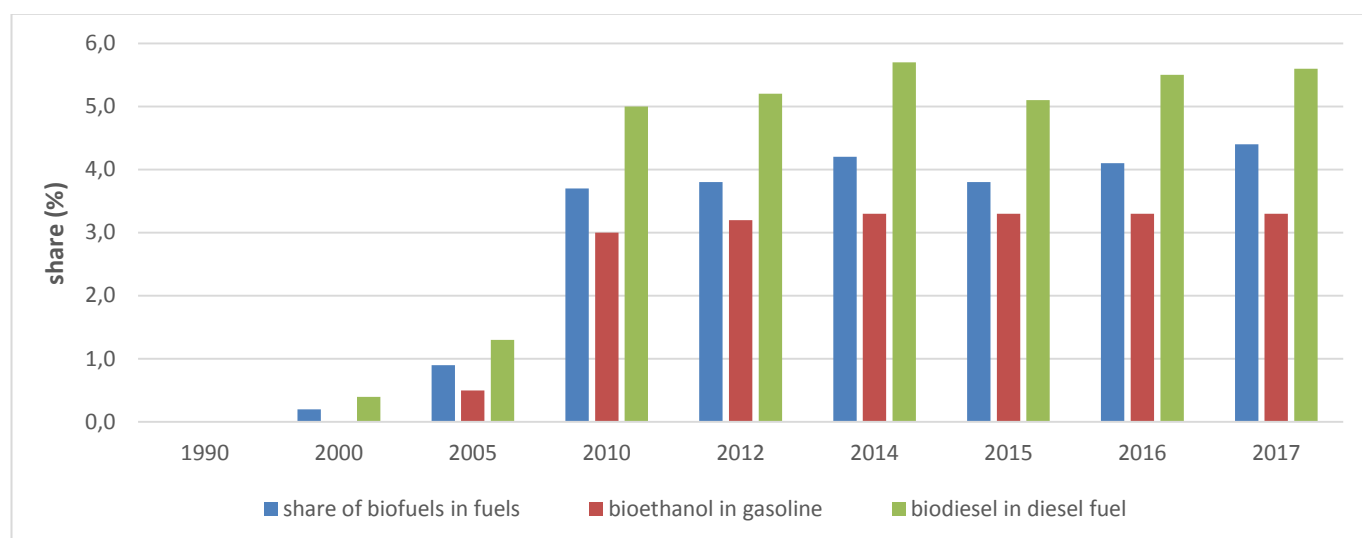


Figure 2: Share of renewable resources in transport¹¹

The data above clearly shows that there is still enough space on the market for further investments in biofuel production. Failure to achieve the target is chiefly due to macroeconomic reasons. Paradoxically, it is not due to shortage of raw materials for production or their prices. It is rather given by the changes in the target market that naturally responded to the arrival of alternative resources. The electricity market suffered the same fate as it reacted to the arrival of renewable resources with a sharp drop in prices¹². These facts need to be taken into account when considering an investment.

What has a significant influence on efficiency of an investment in biofuels is the price trend of fossil fuels that are determined primarily by crude oil prices. Very low prices at the end of the decade did not recover to their previous level before the drop caused by the financial crisis¹³. This development brought to an end speculations arguing that crude oil would soon run out as the basic resource of energy for transport¹³ and it would have to be substituted by alternative fuels due to its shortage and its extremely high price. When considering investing in fuels, it is advisable to examine trends in crude oil development using a detailed statistic analysis. Kubů¹⁴ segmented this analysis into several significant periods (see Figure 3).

The curve CRUDE OIL trend A shows values calculated using linear regression applied to the entire data set since 1987. The downtrend supports the assertion that the prices have been gradually growing in the past 30 years, while it is apparent that the influence on the downtrend was due to wild changes in the oil market at the beginning of the 21st century. The author also observed other trends created by segmented linear regression. The main output of the segmented analysis was the fact that changes in trends can be found at locations where there is a fundamental explanation supporting the trend change at the given location and the given direction¹⁴. The last part of segmented trends shows the period when the oil market adapted to the world economy conditions after it overcame the financial crisis. The reversal at the turn of 2014/2015 was caused by simultaneously several influences such as the anticipated return of Iran to the oil market, stabilization of the situation in the Middle East and, most importantly, boom in oil alternatives in the U.S. and other countries. Naturally, that was made possible because of the previous period of high prices, technological revolution in the industry and changes in legislation.

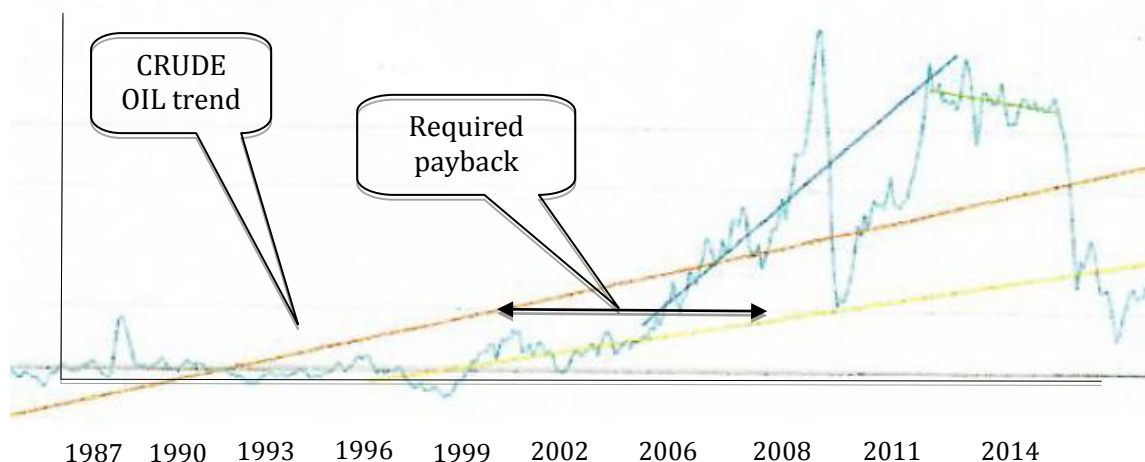


Figure 3: Segmentation analysis of the CRUDE OIL price development¹⁴

The segmented analysis allows for another perspective, which is the definition of the minimum period for return on investment in this business segment. Nevertheless, it would be a big mistake if we expected positive return of investment in renewable energy sources for transport only on the grounds of crude oil price development. Expecting that the oil prices would grow forever is wrong, even if such a conclusion may be supported by a statistical analysis¹¹. Actual investments in renewable resources in transport bring to this market a new competitive element and they always cause the price level to move.

The competitive position of biofuels is also strongly influenced by the price level of the industry where biofuels are considered an alternative. The authors used listed prices on the international market¹¹, not taking into account the energy value of alternative fuels or their density (which is relevant for sale). Biodiesel prices are constantly below the diesel price level. Growing and falling trend lines are similar, biodiesel prices have been growing less progressively than diesel prices in the recent years⁸. When comparing gasoline with an alternative (Premium Gasoline 95 v. Fuel Grade Ethanol T2) it is apparent that the two price levels often approach one another, despite the alternative being linked with more costs. The closest they got was in 2011 – 2014, while at the turn of 2014/2015 the alternative was even cheaper¹¹. By comparing selling prices, it would seem that investment in bioethanol production is more profitable, but this conclusion is contradicted by the general trend in gasoline consumption. Furthermore, the trend of this commodity has been identical to the trend in biodiesel. And what is more, we could see surplus of installed production capacities in European refineries manufacturing gasoline in the past couple of years⁸. Therefore, it is evident that even mere comparison of price trends is not a sufficiently conclusive indicator for defining the parameters when calculating ROI for biofuels¹⁵.

Influence of the legislation

Despite constant decrease in fuel consumption in transport, biofuels are still promoted as the primary, and so far the only renewable resource, which is due to legislation. The share of renewable energy in transport is still only marginal⁷. By comparing the price levels of biofuels and fossil fuels we could theoretically identify a certain “turning point” in the prices of biofuels and petroleum fuels at oil prices above 100 USD/bbl¹³, which is something the European Union reckoned with before it introduced mandatory biofuel blending. The stated values clearly show that this is merely a theoretic concept, which means that the driving force of biofuels is legislation requiring mandatory blending. The only way how the mandatory amount of renewable resources can be achieved is the use of biofuels. Any other options would prove to be considerably more expensive and they are not available immediately. Socially attractive and interesting electromobility requires expensive changes in the vehicle fleet, construction of expensive infrastructure¹⁶ etc.

The validity of legislation concerning business in the renewable resources industry has strong influence not only on sale, but also on the expected ROI. However, the laws concerning biofuels are not as “generous” as in the case of other renewable resources. For instance, the ROI for renewable electric

energy resources is guaranteed by the law to be between 15 and 20 years⁷. By contrast, in the case of liquid biofuels the relevant legislation is valid for a significantly shorter period, often fewer than 7 years, while the ROI for biofuels is 10 years¹⁷. If we take into account all the relevant risks, even 10-year ROI is very positive.

Factors with key influence on ROI for biofuels

It might seem that business in the field of renewable resources is rather comfortable and risk-free thanks to the currently valid legislation and support from public funds. While this assumption may be true for some industries (renewable electric energy production – water, wind, solar energy) where the ROI is guaranteed by the legislation and supporting instruments¹³, the situation is different in the liquid biofuel industry where there are competitive forces coming from different directions, e.g., the impact of raw materials, influence of prices and by- or co-products, etc.

The material used for all generation fuel production plays the key role as it accounts for almost 80% of total costs⁴. Thus, the purchase costs of material are also important for ROI calculation. When the price trends of the material are not in sufficient correlation with prices of final biofuels, producers are forced to absorb these divergent price trends. What is more, if there is a different trend in prices of petroleum fuels and materials needed for biofuel production (agricultural commodities), the competitiveness of biofuels drops radically while the risk of failure grows¹⁰. Such a situation is typical of the period when there was a dramatic drop in oil prices that saw no response, not surprisingly, in the prices of agricultural commodities.

The costs of biofuel production are also directly influenced by differences in prices of products and their “by-products”. If we compare, e.g. prices for material needed for biodiesel production (rapeseeds and rape oil) and the final biofuel, we can observe differences in their trends⁵. Such differences can be explained particularly by the influence of the economy of another product (by-product), i.e. rape grout, which actually covers a larger part of production than the share of rape oil produced. If the by-product prospers in terms in prices, it has a positive influence on the economy of biofuel production. A similar trend can be expected when we compare price trends in corn and bioethanol¹⁴. Again, this can be explained with the sales of by-products. Having said that, it is true that the logic in this segment is slightly more complicated, as the corn is not the only material resource for bioethanol production (the other key material is sugar beetroot as well as other cereals such as wheat and triticale).

Another factor influencing the economy of biofuel production is final co-products. A typical example is glycerin that is formed in the process of esterification, i.e. in the production of esters of fatty acids – biodiesel⁵. In the past, these substances were perceived as unavoidable. After progress in technological development, these substances started to be utilized and nowadays they are seen as a positive element in operating economy.

Other risks relating to calculation of return on investment

The current ambient, particularly in the European Union, is affected by the effort to support especially advanced biofuels of “new generations”³. However, this orientation has no parallel in other economies in the world. The explanation lies in the oil price trend that does not allow for constant increase in prices of renewable energy. Furthermore, this would only increase the society’s aversion to the fundamental philosophy focused on decreasing dependence on fossil energy. Moreover, such tendencies are not backed by raw materials available, especially not in the EU economy that is efficient and “low-waste”⁴. What is more, recycling waste is far from being simple. This applies for the segment with waste straw which is an important component in advanced biofuel production. Furthermore, these social issues are complicated with unclear price for which such “waste” would be available in the amounts needed¹⁴. The price of agricultural commodities has a clearly defined market. However, no market indicators are applicable to materials such as waste, straw, manure and algae¹². This means that these resources become another risk factor when assessing investment efficiency for biofuel production. A logical solution could be setting a fixed price of wastes increased by inflation ratio. However, this is contradicted

by the price trend in the oil market as well as exceeding demand for straw⁶. It would be deficient even if there was no liquid biofuel industry: straw supply can easily be used up by pellet production and it can also be used as energy biomass for direct combustion.

Another questionable factor is the contribution of new generation biofuel to higher reduction of emissions. Even if we aim for zero emission of materials (wastes), their production will not be emission free. In fact, emissions from new generation biofuel production are likely to be higher³. The reason is small energy density of materials and the need for more thorough preprocessing before the actual chemical process, etc.

At present, the EU legislation is again “urging” support for renewable resources. The objective is to achieve greenhouse gas emission reduction and the obvious tool is the replacement of fossil energy with renewable energy. However, even if all the investment totaled a new generation biofuel production capacity of 14.7 million tons¹⁸, it would mean retreat from the original targets set by the European Commission for 2020¹⁸. At the current situation, when first generation biofuels commonly account for 70% savings⁶, there is very little space for increased contribution of new generation biofuels. The question is whether this is enough for potential investors to make the bold decision to invest in an industry with unclear raw material base and relatively small space for higher added value from the buyer’s perspective.

Methods used

On the basis of the objectives defined, it was necessary to conduct an extensive literature search. Its results in the experimental part present what (and to what extent) affects the efficiency of investment in biofuel production. Subsequently, we formulated factors based on the development of consumption and fuel prices. We defined the competitive position for biofuels. We defined significant factors influencing efficiency of biofuel production and formulated the influence of legislation.

Various methods can be used for model calculations of investment efficiency^{17,19,20}. The authors applied calculation of Net Present Value (NPV) (see Equation 1).

$$NPV = -C_0 + \sum \frac{C_t}{(1+r)^t} \quad (1)$$

Where C_0 initial investment (CZK)
 C_t annual profit throughout the investment duration (CZK)
 r discount factor (decimal results)
 t investment duration (years)

When applying dynamic methods of investment assessment based on cash flow discount that include the NPV method, it is generally a problem to define the value of the discount factor r ^{17,21}. Models used in this paper are based on Weighted Average Capital Costs (WACC). The calculation is shown in Equation 2. If the dimension (unit) of the variables stated in Equation 2 is adhered to, then the resulting value of WACC, and the discount factor r needed for defining NPV, is in decimal results.

$$WACC = \frac{B}{(A+B)} \cdot k_i \cdot (1 - t) + \frac{A}{(A+B)} \cdot k_r \quad (2)$$

Where A own capital (CZK)
 B loan capital (CZK)
 k_i loan interest rate (decimal results)
 k_r required rate of RoI of own capital (decimal results)
 t legal entity tax rate (decimal results)

In order to define WACC, it is necessary to define the ratio between loan and own capital used for funding. Model calculations are based on the presumption that 80 % of the investment is funded by a banking loan and 20 % comes from own capital. When calculating k_r , the authors proceeded with respect to the current requirement of 10-year RoI²⁰, i.e. 10 % RoI of own capital. At present, the banking

market offers for this type of projects 10-year loans with interest rate of 3.1% p.a.²². At the current legal entity tax rate (19%), the resulting WACC is given by Equation 3.

$$WACC = \frac{0,8}{1,0} \cdot 0,031 \cdot (1 - 0,19) + \frac{0,2}{1,0} \cdot 0,1 = 0,0401 \quad (3)$$

The resulting value of 0.0401 (i.e. 4.01 %) was adjusted taking into account the risk factor for the purpose of model calculations¹⁷. When analyzing the economic parameters of possible investments we used 5% discount rate.

In order to assess the impact of various factors on the profitability of products manufactured, a sensitivity analysis may be used. According to Fotr and Souček²³, a sensitivity analysis is suitable for determining the sensitivity of a company's business result to factors that influence this indicator. A sensitivity analysis also allows for identifying the most critical factors that determine the result.

This point can be determined using various modelling techniques when one or more factors relating to the observed expected result are changed and the impact of these changes on the result is assessed²⁴:

- One-way sensitivity analysis works on the assumption that always only one factor changes in order to determine the sensitivity of the observed result; the same is done with all factors observed.
- Multi-way sensitivity analysis differs from the previous one in changing an arbitrary number of factors at the same time, while their mutual interaction is neglected. A special example of a multi-way analysis is the best-case and worst-case scenario.
- PSA (Probabilistic Sensitivity Analysis) is also known as Monte Carlo. The use of this analysis is preconditioned by determining the probability distribution around an average value of every input parameter.

According to Fotr and Souček²³, one-way analysis is sufficient when performing a sensitivity analysis of a profit and it can be applied in two forms:

- The first form looks into how a profit will be influenced by a change to one risk factor (by e.g. 10 %) in a negative or positive direction. The exact percentage change is usually an expert estimate. The value of the observed criterion is then repeatedly determined when there are the same absolute as well as relative changes made to all the risk factors. The disadvantage of this method is the possibility of a different actual degree of uncertainty of the risk factors used.
- The second form consists in compiling pessimistic and optimistic scenarios. These scenarios are estimates of reality that will be exceeded with certain pre-selected probability. This form allows for taking into account different degrees of uncertainty of risk factors. The drawback is the necessity to quantify the pessimistic and optimistic scenarios.

A second form of sensitivity analysis was used in this paper. To determine the scenario it is necessary to use the analysis (see Theoretical background). The relative change in individual factors was determined by the procedure shown in the equations 4-6.

Using the average and minimum values of the factors we determined their relative change ($\min\Delta f_k$) as:

$$\min\Delta f_k = \frac{AVGf_k - MINf_k}{AVGf_k} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Similarly, we used the average and maximum values of the factors to determine their relative change ($\max\Delta f_k$) as:

$$\max\Delta f_k = \frac{MAXf_k - AVGf_k}{AVGf_k} \cdot 100\%. \quad (5)$$

Using $\min\Delta f_k$ and $\max\Delta f_k$ we determined Δf_k for each f_k as:

$$\Delta f_k = \frac{\min\Delta f_k + \max\Delta f_k}{2}. \quad (6)$$

Results and discussion

Illustrative calculation of RoI for the other commercially available technologies for both generation biofuel production seen from the perspective of future investors are not very optimistic, not even when a relatively low discount rate is applied. The objective of model calculations was not to define precisely the attractiveness of the fuels, but rather to point out risks of higher investments in more expensive technologies or productions where raw material based is not ensured or material supplies will differ markedly from trends in commodity markets. An example of such a situation is straw⁸. When it happens to be available, its fixed price does not take into account the trends in final biofuel markets, meaning price trends of oil products.

For comparison, the following three projects were defined¹⁴. The CF was determined on the basis of the expected operating profit, to which depreciation was added:

- BE1G: 1st generation bioethanol production, standard assumptions for the project (raw material price - corn 4 590 CZK / t; bioethanol selling price 12.96 CZK / l; investment amount 819,3 million CZK- capacity 50 kt / year; CF CZK of 90 million / year).
- FAME: production of bio-diesel 1st generation, standard assumptions for the project (price of raw material - rapeseed oil 20 900 CZK / t; sale price of bio-diesel 23.50 CZK / kg; investment amount 373,3 million CZK- capacity 100 kt / year; CF of CZK 40 million / year).
- UCOME: production of bio-diesel 2nd generation, standard assumptions for the project (price of raw material - oil VMK 20 000 CZK / t; sale price of biodiesel 26.20 CZK / kg; investment amount 696 million CZK- capacity 100 kt / year; CF of CZK 90 million / year).

It is clear from the results (Table 1) that the production of the first generation bio-diesel has the worst economic output.

Table 1: Results of model projects

	item	year										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BE1G	CF _i	-819.3	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	CCF _i	-819.3	-729.300	-639.300	-549.300	-459.300	-369.300	-279.300	-189.300	-99.300	-9.300	80.700
	CDCF _i	-819.3	-694.571	-579.864	-474.506	-377.867	-289.356	-208.418	-134.532	-67.210	-5.995	49.543
	NPV = 49.543 * 10 ⁶ CZK					PT=9.1 years (approximately)						
FAME	CF _i	-373.3	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	CCF _i	-373.3	-333.300	-293.300	-253.300	-213.300	-173.300	-133.300	-93.300	-53.300	-13.300	26.700
	CDCF _i	-373.3	-317.429	-266.032	-218.810	-175.482	-135.785	-99.471	-66.307	-36.076	-8.573	16.391
	NPV = 16.391 * 10 ⁶ CZK					PT=9.3 years (approximately)						
UCOME	CF _i	-696.0	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	CCF _i	-696.0	-606.000	-516.000	-426.000	-336.000	-246.000	-156.000	-66.000	24.000	114.000	204.000
	CDCF _i	-696.0	-577.143	-468.027	-367.995	-276.428	-192.747	-116.410	-46.905	16.244	73.485	125.238
	NPV = 125.238 * 10 ⁶ CZK					PT=7.8 years (approximately)						

Where

- CF_i cash flow years (CZK*10⁶)
- CCF_i cumulated cash flow years (CZK*10⁶)
- DCCF_i discounted cumulated cash flow years (CZK*10⁶)
- NPV net present value (CZK*10⁶) – 10 years life of investment, *r*=5 %
- PT payback time (year)

The starting point for sensitivity analysis was the requirement for a 7-year return on investment¹³. As already mentioned, to determine the sensitivity scenarios, a careful analysis of all factors affecting investment efficiency in the area under investigation has led. By breaking down the NPV category to individual items, we obtained factors that were subsequently used for defining scenarios for one-way sensitivity analysis of the NPV. Factors f_k included in the sensitivity analysis of the profit and their average ($AVGf_k$), minimum ($MINf_k$) and maximum ($MAXf_k$) values are shown in Table 2¹⁴. The value of Δf_k was rounded up to the nearest multiple of 5 % following a recommendation stated in Fotr and Souček²³. The scenario for discount factor r is based on the calculation, which is stated in the methodology. Scenario worked always with value of 5 %.

Table 2: Scenarios for Sensitive analysis¹⁴

Factor f_k	$MINf_k$	$AVGf_k$	$MAXf_k$	$min\Delta f_k$ (%)	$max\Delta f_k$ (%)	Δf_k (%)
BE1G						
C_0 (mil. CZK)	780	820	880	6 %	7 %	10 %
C_t (mil. CZK/year)	81.5	88.0	95.0	7 %	8 %	10 %
FAME						
C_0 (mil. CZK)	355	368	385	4 %	5 %	5 %
C_t (mil. CZK/year)	36.0	39.2	42.0	8 %	7 %	10 %
UCOME						
C_0 (mil. CZK)	645	699	790	8 %	13 %	15 %
C_t (mil. CZK/year)	81.5	88.0	95.0	7 %	8 %	10 %

The sensitivity analysis outputs for individual projects are shown in the Figures 4 – 6.

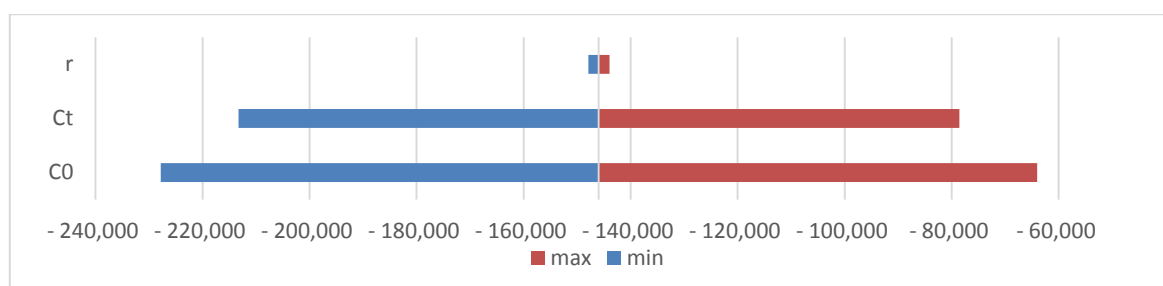


Figure 4: Results of sensitivity analysis NPV – BE1G

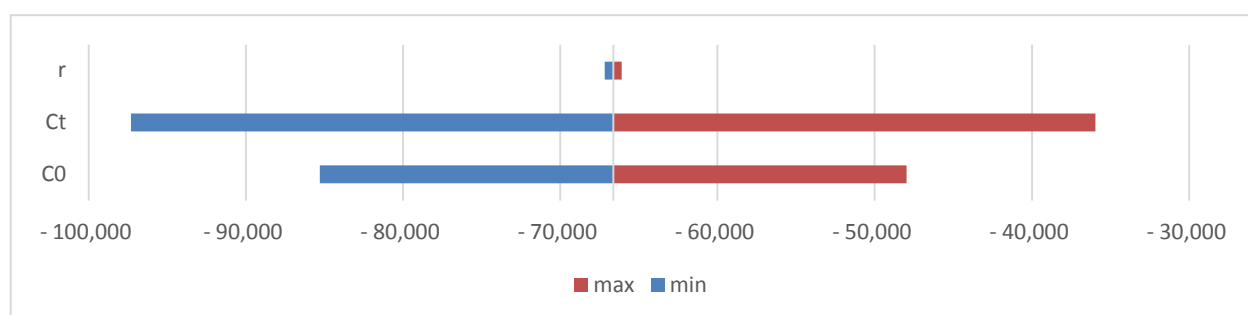


Figure 5: Results of sensitivity analysis NPV – FAME

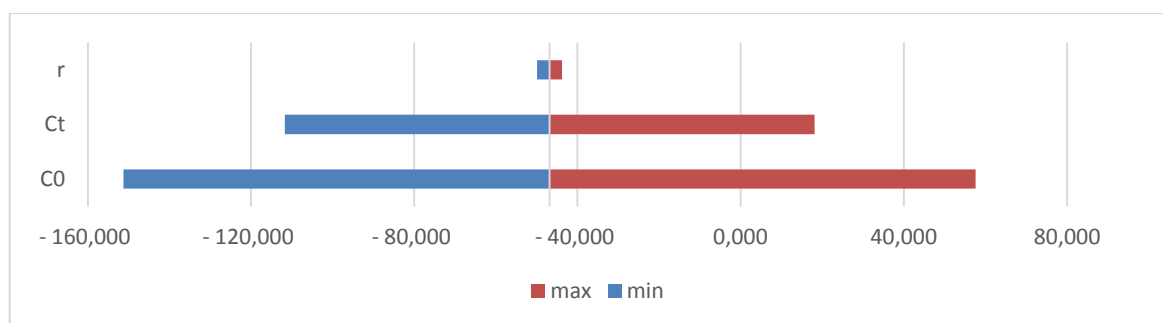


Figure 6: Results of sensitivity analysis NPV – UCOME

The result of the sensitivity analysis shows that the most risk factor is the amount of investment. CF risk is related to operating profit. That the sensitivity of the investment to the price of the raw material, the price of the resulting product and the value of the investment were calculated. If a 7-year return on investment is required, it would be necessary to subsidize individual parameters (assuming that all other factors would not change). The analysis results are in Table 3.

Table 3: Sensitivity analysis results

Parameter	individual models					
	BE1G		FAME		UCOME	
	A	B	A	B	A	B
price of raw material (CZK/t)	255	4 590	840	20 900	535	20 000
product price (CZK/l; CZK/kg)	0.59	12.96	0.54	23.50	0.50	26.20
Investment (CZK*10 ⁶)	195	819,3	92,88	373,3	117	696

Where A amount of subsidy
 B considered parameter

We could not create a similar model for new generation bioethanol as there is currently not enough economic data available, especially concerning the amount of investment in production plant construction and the amount of related investment in energy and material logistics. The information that would allow determination of the actual price of materials is also missing.

Conclusions

Calculating return on investment for liquid biofuels may seem simple at first sight. However, the right selection of parameters and presumptions of the investment is rather complex. This procedure requires a large range of verifiable and statistically based analyses. Nevertheless, calculating return on investment for biofuels of next generations is a disciplined hampered by many speculations and estimates. These risks need to be reflected in the value of the discount rate, which – quite logically – affects negatively the theoretic RoI¹⁵.

The current European trend of supporting biofuels of new generations leads to a growth in investment and operating costs, while it remains questionable whether emissions in transport can be reduced any further. Using different materials, oftentimes “waste” with lower energy value, leads to an increase in logistic costs, which causes a growth in emissions in the entire “material – production – distribution” chain and eliminates the effect of own products. Naturally, at the times when the oil price is low, any effort to invest more in renewable resources is erroneous. Substituting traditional agricultural materials for production of biofuels does not improve their economy and the contribution to the growth of their added value as well as sustainability and emission reduction is questionable. That is why prospective investors should endeavor for a change in the form of support, particularly its time setting, as the case is with the renewable electric energy industry.

References

1. Gokianluy A., Cason M., Satishchandra R. A.: Cost and benefit, case study analysis of biofuels systems. *Harvard college review of environment and society* May 8, 2014. [online] Available: <http://www.hcs.harvard.edu/~res/2014/05/a-cost-and-benefit-case-study-analysis-of-biofuels-ystems/> (ac. 2019-01-29).
2. BBI Biofuels Canada. Biofuel Costs, *Technologies and Economics in APEC Economies*. In Asia Pacific Economic Cooperation. Publication number APEC#210-RE-01.21, 2010. [online] Available: http://publications.apec.org/publicationdetail.php?pub_id=1121 (ac. 2019-01-29).
3. EU Commission, Weekly Oil Bulletin [online]. Available: <http://ec.europa.eu/energy/en/data-analysisweekly-oil-bulletin> (ac. 2018-12-10).
4. Kubů M.: Souček I. Vývoj výroby a uplatnění biopaliv v dopravě, *Chemagazín*, 2017, XXVII/5, 29 – 31.
5. Kubů M.: Biopaliva po roce 2020, *Pro-Energy*, 2016, MK ČR E 17318, 62-63.
6. Kubů M.: Budoucnost mají biopaliva s vysokou mírou úspory CO₂, *PETROL Magazín*, 2016, MK ČR E 10214, 38 – 39.
7. Sommerauerová D., Chocholáč J., Hyršlová J.: Sustainable development indicators of selected European countries in the field of transport sector. In *Transport Means: Proceedings of the international scientific conference*. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2018, 645 – 650.
8. Souček I., Kubů M.: Nejnižší podporu má bionafta. Jak je to se státní podporou snižování emisí skleníkových plynů v dopravě? *Pro-Energy*, 2015, MK ČR E 17318, 37 – 38.
9. Antonová B., Kučera T., Lustigová K., Hyršlová J., Drahotský I.: CO₂ emissions as an indicator of sustainable transport development in the Czech Republic. In *SGEM2015: Conference Proceedings. Book 2. Vol. 3*. Sofie: STEF92 Technology Ltd., 2015, 91-98.
10. Souček I., Kubů M., Souček J.: Obnovitelné zdroje v dopravě podle víceletého vládního programu uplatnění biopaliv v dopravě, výhled přínosu pro snížení emisí CO₂ do roku 2020 a perspektiva elektromobility *Energetika*, 2015, 14 – 16.
11. Statistical pocketbook [online]. Dostupné z http://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/pocketbook_energy_2017_web.pdf (cit. 2019-01-22).
12. Wei L., T., Pordesimo L., Batchelor W.: Evaluation of microscale electricity generation cost using biomass-derived synthetic gas through modeling. *Int. Journal Energy Res* 2011, 35, 989 – 1003.
13. Eni SpA 2017. *World Oil and Gas Review*, 2017, Rome: Eni SpA
14. Kubů M.: Inovační cykly výroby motorových paliv a úloha obnovitelných zdrojů v trvale udržitelné ekonomice, Disertační práce, 2017, VŠCHT v Praze.
15. Deng Y., Prem P., B.: Return of investment and profitability analysis of bio-fuels production using a modeling approach. *Information Processing in Agriculture*, 2016, 3, 92 – 98.
16. Element Energy Limited, *The Role of Biofuels Beyond 2020*, Cambridge, 2013.
17. Fotr J., Souček I.: *Investiční rozhodování a řízení projektů*, Grada Publishing. Praha, 2011.
18. Baumann E.: Wrong assumptions could lead to phase-out of conventional biofuels, Euractiv.com [online]. Dostupné z <http://www.euractiv.com/section/biofuels/opinion/wrong-assumption-could-lead-to-phase-out-of-conventional-biofuels/> (cit. 2019-02-12).
19. Klečka J., Čamská D.: The value productivity of selected enterprises during recovering from the crisis of demand – comparison of selected sectors in the time period 2010 – 2014. *Proceedings: The 10th International Days of Statistics and Economics*, Prague, 2016, 831 – 840.
20. Synek M., Kislingerová E. a kol.: *Podniková ekonomika*, C. H. Beck, Praha, 2015.
21. Klečka J.: Analysis of value productivity of selected food processing enterprises using retail brands. *Proceedings: The 11th International Days of Statistics and Economics*, Prague, 2017, 695 – 702.
22. MPO ČR, Finanční analýza podnikové sféry za rok 2017 [online]. Dostupné z: <http://download.mpo.cz/get/44436/49924/580371/priloha002.pdf> (cit. 2018-10-25).
23. Fotr J., Souček I.: *Investiční rozhodování a řízení projektů: Jak připravovat, financovat a hodnotit projekty, řídit jejich riziko a vytvářet portfolio projektů*. (1 ed.). Praha, Grada Publishing, 2010.
24. Christopher Frey H., Patil S. R.: Identification and Review of Sensitivity Analysis Methods. *Risk Analysis*, 22 (3), 553 – 578.

Rizika investic do výroby alternativních motorových biopaliv

Dana STRACHOTOVA' Jakub DYNTAR, Ivan SOUČEK

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Prague, Česká republika,
e-mail: dana.strachotova@vscht.cz

Souhrn

Zatěžování životního prostředí emisemi je stále významný společenský problém a cíle směřující k jejich snížení jsou v souladu s tzv. závaznými cíli EU v této oblasti. Největší podíl těchto emisí připadá na dopravu. Jednou z cest snižování emisí v dopravě je používání nefosilních, ideálně i obnovitelných, paliv (biopaliv). Tato cesta ovšem přináší řadu ekonomických problémů.

Cílem příspěvku je ověřit efektivnost investic do výroby biopaliv na vybraných modelech. Autoři analyzovali faktory ovlivňující výpočet návratnosti, včetně dopadů do diskontního faktoru pro výpočet čisté současné hodnoty investic (NPV). Bylo provedeno nejen vyhodnocení NPV, ale také analýza citlivosti. K tomu účelu byly definovány tři modely. Cílem modelových propočtů nebylo přesně určit atraktivitu jednotlivých paliv, ale spíše poukázat na rizika vyšších investic do dražších technologií, případně do výroby, kde není zajištěna surovinová jistota.

Klíčová slova: životní prostředí, biopaliva, obnovitelné zdroje, návratnost, diskontní sazba

Použitelnost teplárenské strusky jako náhrady drobného kameniva do betonu

**Ivana CHROMKOVÁ^a, René ČECHMÁNEK^a, Lubomír ZAVŘEL^a,
Jindřich SEDLÁK^b, Michal ŠEVČÍK^b**

^a Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno, e-mail:
chromkova@vustah.cz

^b Prefa Brno a.s., Kulkova 10, 615 00 Brno

Souhrn

Teplárenská struska je materiál ze skupiny vedlejších energetických produktů (VEP), který má potenciál využitelnosti při výrobě stavebních hmot. Nejvhodnější je využití tohoto materiálu jako částečné náhrady přírodního kameniva frakce 0/4 při výrobě betonu. Snahou výrobce betonového prefabrikovaného zboží je využít teplárenskou strusku (uloženou na haldě v blízkosti výrobního závodu) do několika typů výrobků z jeho běžného výrobního sortimentu.

Cílem řešeného projektu bylo stanovit optimální množství teplárenské strusky a navrhnout úpravu receptur několika typů vyráběných betonových produktů tak, aby přítomností strusky nedošlo k nežádoucím změnám vlastností čerstvého betonu ani výsledného betonového výrobku. V příspěvku jsou uvedeny výsledky analýz teplárenské strusky, výsledky laboratorního testování betonů s obsahem strusky i hodnocení výsledků provozních zkoušek.

Klíčová slova: Teplárenská struska (ložový popel), zbytek po spalování uhlí, vedlejší energetický produkt (VEP), odpad, využitelnost odpadu, kamenivo, beton, betonové výrobky.

Úvod

Ačkoli jsou v ČR stavební písky a štěrky (štěrkopísky) používané ve stavebnictví jedním z nejdostupnějších přírodních zdrojů¹, je nutno sledovat narůstající problémy s touto komoditou v jiných oblastech světa, kde se již zdroje kvalitních přírodních kameniv ztenčují, narůstají omezení těžby z důvodů ekologie a stoupá jejich cena. Recyklace materiálů je tak velmi důležitým opatřením pro udržitelný rozvoj, pro životní prostředí a zachování přírodních surovin dalším generacím. Řešením tohoto problému je využívání druhotných surovin.

Konkrétně v případě výroby betonu je již využívána řada druhotných surovin, resp. vedlejších energetických produktů (VEP) – např. popílky, křemičité úlety a vysokopecní strusky. Problematice využití teplárenské strusky v ČR se však v minulých letech, na rozdíl od strusky vysokopecní, věnovala jen malá pozornost. Cílem projektu (řešeného v letech 2016 – 2019), jehož výsledky zde předkládáme, bylo najít optimální uplatnění odpadní teplárenské strusky do vybraného betonového zboží. Ověřovaná teplárenská struska vznikla jako vedlejší energetický produkt ze spalování černého uhlí v tepelné elektrárně Oslavany. Po celou dobu fungování elektrárny v Oslavanech (1913 – 1993) byla teplárenská struska ukládána na haldy a nebyla jinak využívána. V současné době je halda majetkem firmy Prefa Brno, a.s.², která vyvíjí snahu o ověření technologické vhodnosti strusky a zavedení jejího materiálového využití do receptur svého výrobního sortimentu.

Poznámka: Označení „teplárenská struska“ je zavedeno v terminologii vlastníka haldy. Z informací o typu používané technologie v elektrárně Oslavany je zřejmé, že se jedná o popel z topeniště, resp. škváru.

Z definice obou hesel v technickém naučném slovníku vyplývá, že:

Škvára je pevný zbytek paliva po technickém spálení. Škvára má charakter houbovitý, je nestejnorodá, málo pevná, pórovitá.

Struska je produkt vznikající při žárové výrobě a rafinaci kovů, též pevný zbytek paliva po spálení.

K používání termínu teplárenská **struska** jsme se tedy přiklonili také z důvodu většího zastoupení skelné fáze a nízké pórovitosti suroviny.

Použití teplárenské strusky jako kameniva při výrobě různých typů betonových výrobků by mohlo přinést dvě zásadní výhody:

- částečnou náhradu přírodního kameniva, které by se tak nemuselo odtěžit a nadále by zůstalo uchováno jako přírodní zdroj,
- současně by tímto způsobem došlo k postupné likvidaci staré ekologické zátěže.

Z provedené literární rešerše vyplývá, že využití teplárenské strusky do betonu je možné. Dostupné odborné zdroje^{3,4,5,6} uvádějí příznivý vliv teplárenské strusky na výsledné pevnostní charakteristiky:

- Počáteční pevnost v tlaku, pevnost v příčném tahu a ohybová pevnost je v případě betonu s teplárenskou struskou nižší než u referenčního betonu, po 28 dnech se rozdíly stírají.
- Pevnost v tlaku, pevnost v příčném tahu a ohybová pevnost narůstají s časem, toto platí pro různé zkoumané obsahy teplárenské strusky v betonu.
- Směs obsahující 30 % a 40 % teplárenské strusky dosáhne za 90 dnů pevnost tlaku, která odpovídá 108 % a 105 % pevnosti v tlaku referenčního betonu za 28 dní a dosáhne po 90 dnech pevnosti v ohybu 113 – 118 % pevnosti v ohybu referenčního betonu po 28 dnech.
- Beton obsahující odpadní teplárenskou strusku dosáhne po 28 dnech pevnost v příčném tahu cca 125 % vyšší než standardní beton.
- Pevnost betonu obsahující nejméně 50 % teplárenské strusky je vyhovující pro většinu konstrukčních použití, neboť pevnost v tlaku je po 28 dnech více než 20 MPa. I když je vývoj pevností pozvolnější, lze teplárenskou strusku s úspěchem využít jako náhradu jemného kameniva.

Pro uvažované použití je však nutné zohlednit i další vlivy na parametry betonové směsi. V závislosti se zvyšujícím se podílem teplárenské strusky^{3,4,5,6}:

- se zhoršuje zpracovatelnost betonu,
- snižuje se objemová hmotnost betonu a zvyšuje nasákavost.

Na základě výsledků výše uvedených výzkumů i předchozí pilotní studii, tj. zkoušek provedených přímo na předmětném materiálu, bylo možno předpokládat, že teplárenská struska z haldy Oslavany bude rovněž využitelná a výsledky řešeného projektu budou po jeho ukončení aplikovány při výrobě betonu pro vybrané prvky výrobního sortimentu firmy Prefa Brno, a.s., v závodě Oslavany.

1. Experimentální část

1.1 Vlastnosti teplárenské strusky

Pro získání přehledu o materiálu tvořícím haldy v Oslavanech bylo provedeno deset odběrů vzorků z různých míst haldy i různých hloubek. Jednalo se o dva odběry povrchové a osm odběrů hloubkových z 5, 10, 15 a 20 m, viz obrázek 1. Odběry byly provedeny odbornou firmou.

Na reprezentativních vzorcích strusky odebraných z haldy (obrázek 2) byla provedena ve specializovaných laboratořích Výzkumného ústavu stavebních hmot, a.s. řada analýz a testů za účelem chemického, technologického i ekologického posouzení vhodnosti pro její plánované využití.



Obrázek 1: Odběr vzorků teplárenské strusky z haldy



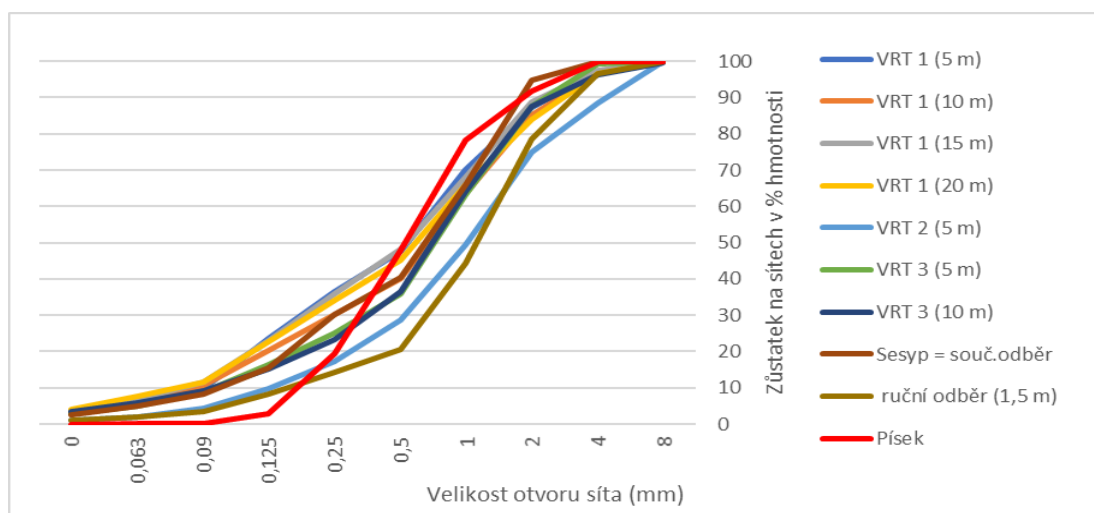
Obrázek 2: Vzorek strusky z hloubkového odběru

Chemické složení

Na základě silikátového rozboru dle norem řady ČSN 720101 až 0119 a analýz dle ČSN EN 1744 provedených u 10 vzorků strusky odebraných z různých míst haldy Oslavany je možno konstatovat, že je tato teplárenská struska tvořena převážně SiO_2 (cca 50 %), Al_2O_3 (cca 22 %), Fe_2O_3 (10 %) a dále menším zastoupením CaO (4 %), K_2O (max. 4 %), Na_2O (max. 2 %), MnO , TiO_2 , P_2O_5 (max. 1 %). Vysoký podíl oxidu křemičitého a relativně nízký podíl oxidu vápenatého jsou typické pro teplárenské strusky vzniklé při spalování černého uhlí, které bylo také v tepelné elektrárně Oslavany používáno. Pro plánované použití teplárenské strusky do betonu je důležitý její nízký obsah MgO a SO_3 (pod 2 %).

Technologické parametry

Na základě síťových rozborů (dle ČSN EN 933-1) odebraných vzorků z haldy Oslavany je možno konstatovat, že se jedná o materiál obsahující zrna od 0 do 10 mm. Množství zrn zachycených na sítu s okem 8 mm se pohybuje max. do 3 % hmotnostních.



Obrázek 3: Křivky zrnitosti strusky z haldy Oslavany

V obrázku 3 je znázorněno porovnání výsledků síťového rozboru vzorků teplárenské strusky odebraných z haldy Oslavany a referenčního písku používaného ve výrobě v závodě Prefa Oslavany.

Patronem tohoto čísla je VIA ALTA, a.s., technologie odpadů pro život

Struska obsahuje ve srovnání s referenčním pískem (červená křivka) vyšší podíl jemných částic. Proto je z pohledu uvažovaného materiálového využití teplárenskou strusku před jejím použitím do betonu vhodné předupravit (přesít) a oddělit jemné podíly, které by mohly značnou měrou nepříznivě ovlivňovat kvalitu betonu.

Pro hodnocení technologických parametrů strusky pro využití jako kamenivo do betonu byla provedena řada zkoušek vyplývajících z normových požadavků pro zkoušení mechanických a fyzikálních vlastností kameniva, tj. z ČSN EN 1097 a ČSN EN 13055. Vybrané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Vybrané technologické parametry teplárenské strusky

		Teplárenská struska – hloubkové odběry	Referenční písek
Sypná hmotnost dle ČSN EN 1097-3 [kg/m ³]	Volně sypaná	1160 až 1330	1440
	Setřesená	1250 až 1390	1600
Zkouška rozpadavosti v autoklávu dle ČSN EN 1367-8 [%]		0,64 až 0,87	-
Zkouška mrazuvzdornosti kameniva dle ČSN EN 1367-6 [%]		2,8 až 4,4	0,8
Nasákavost dle ČSN EN 13055 resp. ČSN EN 1097-6 [%]		10,7 až 13,6	0,5

Pozn.: Pro vyhodnocení zkoušky rozpadavosti je jako limitní hodnota uváděno 5 %. Znamená to tedy, že ověřované vzorky teplárenské strusky vyhovují z pohledu využitelnosti do betonu.

Ekologické parametry

Na základě stanovení nebezpečných látek ve výluhu a v sušině, vyplývajících ze zákona o odpadech (technické požadavky a podmínky pro využívání odpadů na povrchu terénu viz vyhláška 387/2016 Sb., Tabulka č. 10.1. (resp. z TN 09.12.01) a zkoušky ekotoxikity dle vyhlášky 387/2016 Sb., Tabulka č. 10.2. je možno říci, že u ověřovaných vzorků teplárenské strusky z haldy Oslavany nebylo zaznamenáno překročení limitních hodnot. Tuto teplárenskou strusku tak lze pokládat za ekologicky vhodnou pro využití na aplikace na povrch terénu (zásypy, obsypy) i při výrobě stavebních hmot.

Ze stanovení obsahu přírodních radionuklidů vyplynulo, že vzorky vykazují hodnotu Indexu hmotnostní aktivity 1,05 až 1,19. Strusku z haldy Oslavany je proto možno na základě zákona č. 18/1997 Sb. a vyhlášky SÚJB č. 307/2002 Sb.⁷ ve znění pozdějších předpisů, § 96, příloha č. 10, tabulka č. 2 označit jako materiál, který nepřevyšuje směrnou hodnotu pro stavební materiály:

- určené k použití jinému než ve stavbách s obytnými nebo pobytovými místnostmi,
- určené výhradně k použití jako surovina pro výrobu stavebních materiálů.

Hmotnostní aktivita ²²⁶Ra přitom nepřevyšuje mezní hodnotu pro stavební materiál používaný pro stavby s obytnými nebo pobytovými místnostmi.

1.2 Metodika ověřování technologické vhodnosti teplárenské strusky v betonu

Na základě zjištění vlastností teplárenské strusky bylo dále prováděno ověřování její vhodnosti po stránce technologické. K tomuto byla použita teplárenská struska, která byla v místě těžby předupravena oddělením jemných frakcí pomocí harfových sít s rozměry ok 2 a 8 mm. Pro ověřování byly vybrány tři typy betonového zboží, do kterých bylo uvažováno reálné uplatnění teplárenské strusky. Jedná se o železobetonové překlady, železobetonové plotové desky a betonové dlažební bloky. Každý typ výrobku s sebou nese jiné požadavky na pevnost, trvanlivost i vhodnost z pohledu obsahu nebezpečných látek (konkrétně v případě využití odpadů vzniklých při spalování uhlí jako suroviny pro výrobu stavebních hmot je nutno kontrolovat obsah přírodních radionuklidů). Tyto specifické požadavky bylo nutno v průběhu řešení projektu akceptovat a usměrňovat tak i postup ověřovacích prací.

S ohledem na technické požadavky kladené na výsledný výrobek byly u jednotlivých typů betonových směsí navrženy rozdílné dávky náhrady drobného kameniva teplárenskou struskou. V první fázi prací byl kladen důraz na laboratorní a poloprovozní ověřování maximální možné náhrady přírodního kameniva

frakce 0/4 mm. Optimální množství teplárenské strusky v receptuře betonových směsí bylo následně ověřováno i při provozních zkouškách. Pozornost pak byla přenesena na zkušební výrobky. Hodnoceny byly jejich výsledné vlastnosti v souladu s požadavky kladenými na výrobek dle dokumentu „Prohlášení o vlastnostech“ jednotlivých typů výrobku^{8,9,10} a platných norem^{11,12,13}.

Typ ověřovaných betonových směsí: Pro ověřování použitelnosti teplárenské strusky byly připraveny směsi betonu, jejichž receptury byly odvozeny od standardních receptur vybraných betonových výrobků.

- Zavhlé betonové směsi pro výrobu překladů odpovídají třídě betonu XC1 s požadavkem na mrazuvzdornost a tepelnou vodivost. Vodní součinitel tohoto betonu je 0,46.
- Lité betony pro výrobu plotových desek odpovídají třídě betonu C35/45 se stupněm odolnosti vlivu prostředí XC4, XD2, XA1. Vodní součinitel tohoto betonu je 0,31 s použitím plastifikátoru (jeho množství bylo 1,15 % - vztaheno k hmotnosti cementu).
- Vibrolisované betony pro výrobu jádrového betonu musí splňovat požadavky na odolnost proti střídavému působení mrazu při nasycení vodou s rozmrazovacími prostředky stupně vlivu prostředí XF4. Vodní součinitel tohoto betonu je 0,33.

Náhrada přírodního kameniva: V recepturách standardního betonu bylo nahrazeno drobné kamenivo frakce 0/4. Náhrada písku v betonu byla objemová.

- U směsí pro výrobu ŽB překladů byla zvolena náhrada 10, 20 a 35 %. Jako standardní byla uvažována receptura s náhradou drobného přírodního kameniva ve výši 5 %. (Náhrada 5 % drobného kameniva byla testována a ověřena již dříve v rámci interního výzkumu firmy Prefa Brno, a.s. – sledované parametry/pevnosti odpovídaly původní receptuře obsahující pouze přírodní kamenivo).
- U směsí litých betonů pro výrobu plotových desek byla ověřována náhrada drobného kameniva teplárenskou struskou ve výši 6, 12 a 21 %. Za účelem porovnání všech zjišťovaných vlastností byla připravena také standardní receptura bez obsahu teplárenské strusky.
- U vibrolisovaných betonů pro výrobu dlažebních prvků byly laboratorně ověřovány receptury obsahující teplárenskou strusku v množství cca 6, 12 a 21 % jako objemovou náhradu drobného přírodního kameniva. Pro porovnání byly vyrobeny i zkušební vzorky standardní receptury, tj. bez náhrady drobného kameniva teplárenskou struskou.

Výroba a ošetřování betonových zkušebních těles/výrobků: Při laboratorní výrobě betonových zkušebních těles byl simulován způsob výroby, tj. způsob zhutňování, ošetřování těles, tak, jak je zaveden v závodě Prefa Oslavany.

- Zavhlé betony jsou při výrobě ŽB překladů po uložení do kovových forem vibrovány na výrobních drahách příložitými vibrátory. Ošetřování probíhá po dobu cca 12 hod, v létě jsou výrobky zakryty plachtami, v zimě dochází k propařování překladů parou.
- Lité betony pro výrobu plotových desek jsou rozprostírány do kovových forem se silikonovými vložkami, horní (rubová) strana je ručně hlazena. Vibrování probíhá pomocí příložitých vibrátorů. Prvky se vyjímají z forem s ohledem na klimatické podmínky po 12 až 24 hodinách. V létě se plotové desky zakrývají plachtami, v zimě je prostor výrobní haly temperován na požadovanou teplotu.
- Suché betonové směsi pro výrobu vibrolisovaných dlažebních bloků jsou automaticky dávkovány do kovových forem a ve dvou krocích jsou vibrovány za současného lisovacího tlaku. Po dosypání betonu pro nášlapnou vrstvu se provede finální dolisování a podložky s hotovou dlažbou putují do zrací komory. Zrací komora je vybavena zařízením na úpravu optimální teploty a vlhkosti vzduchu a jeho cirkulaci. To napomáhá zkrátit cyklus zrání v ideálním případě až na 8 hodin.

Ověřování vlastností:

- V laboratorní etapě byla ověřována zkušební tělesa – trámce o rozměrech 100×100×400 mm, 40×40×160 mm a krychle o rozměrech 100×100×100 mm, 150×150×150 mm, a to v závislosti na typu prováděné zkoušky. Na těchto typech těles byly prováděny základní zkoušky vlastností betonu, jako jsou pevnostní charakteristiky, objemová hmotnost, nasákavost, mrazuvzdornost. U vibrolisovaných betonů pro výrobu dlažebních bloků byla zjišťována odolnost proti působení chemických rozmrazovacích látek. V případě zavhlých betonů pro výrobu ŽB překladů byly sledovány také tepelně-izolační vlastnosti. Zkoušena byla vždy min. 3 zkušební tělesa.
- V provozní etapě výzkumu byly vyrobeny reálné výrobky v závodě firmy Prefa Brno, a.s. v Oslavanech. Vyrobena byla zkušební série výrobků. Rozměry odpovídají vybranému typu výrobního sortimentu. Pro ověřování použitelnosti teplárenské strusky při výrobě zavhlých betonů byly vyrobeny jednodutinové překlady o rozměrech 1190×140×140 mm, lité plotové desky o rozměrech 1950×300×50 mm a vibrolisované dlažební kameny GRANIT s nášlapnou plochou 200×100 mm a tloušťkou 60 a 80 mm. Vzorky ve výrobním závodu Oslavany byly vyráběny dle předem daného schématu tak, aby byla podchycena výroba všech sledovaných typů betonových výrobků. Současně byl zajištěn odběr zkušebních vzorků v různých dnech výroby, z čehož vyplývá možnost porovnání výsledků vybraných sledovaných charakteristik materiálu vyrobených z různých záměsů (stejně receptury). Zkoušena byla vždy min. 3 zkušební tělesa jedné receptury a data výroby. Výsledky měření byly zprůměrovány.

2. Výsledky a diskuse

2.1 Zavhlé betony – ŽB překlady

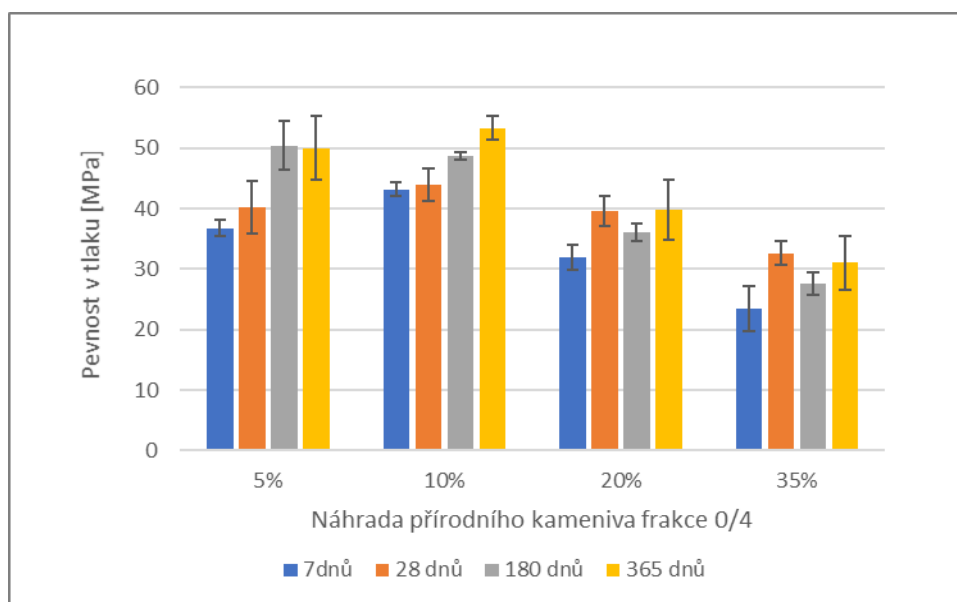
Jak již bylo uvedeno výše, byla za účelem ověřování maximálního možného množství teplárenské strusky použitelného do zavhlých betonů modifikována receptura pro výrobu betonových překladů. Navrženo bylo dávkování 5, 10, 20 a 35 % teplárenské strusky, která v receptuře nahradila písek. Receptura s 5% náhradou přírodního kameniva byla považována za standardní recepturu. Při přípravě betonových směsí bylo zachováno nízké dávkování vody (dle navržených receptur). Použitý plastifikátor napomáhal dobré zpracovatelnosti směsi.

Z navržených receptur byla v rámci laboratorní etapy vyrobena zkušební tělesa o rozměrech 100×100×100 mm a na nich byla stanovena pevnost v tlaku v různých dobách zrání, dále byla stanovena objemová hmotnost, vlhkost a nasákavost. Důležité byly pro posouzení maximální výše náhrady přírodního kameniva teplárenskou struskou též výsledky zkoušky mrazuvzdornosti.

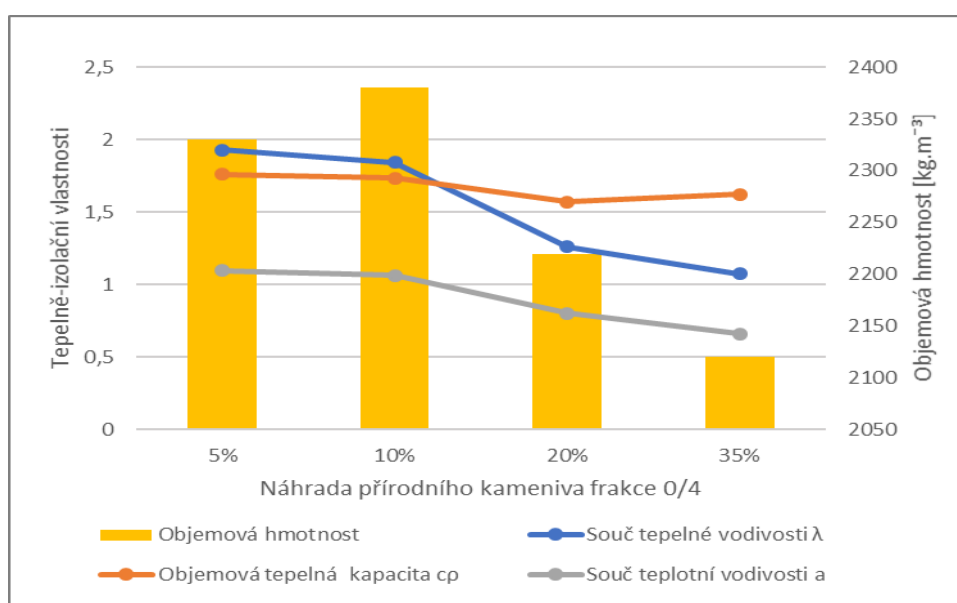
Tabulka 2: Vybrané fyzikálně-mechanické vlastnosti zavhlých betonů – laboratorní etapa

		Náhrada drobného kameniva			
		5 %	10 %	20 %	35 %
Pevnost v tlaku dle ČSN EN 12390-3 [MPa]	7 dnů	36,8	43,2	31,9	23,5
	28 dnů	40,3	44,0	39,6	32,6
	180 dnů	48,2	48,7	36,1	27,6
	360 dnů	50,0	53,3	39,8	31,0
Objemová hmotnost dle ČSN EN 12390-7 [kg·m ⁻³]	28 dnů	2330	2380	2220	2120
Nasákavost dle ČSN EN 13369 [%]	28 dnů	4,7	4,2	6,2	6,5
Index mrazuvzdornosti 100 cyklů dle ČSN 73 1322 [-]	28 dnů	0,90	0,95	1,05	1,15

Ze zjištěných fyzikálně-mechanických vlastností zavlhých betonů s obsahem teplárenské strusky je patrné, že výše náhrady přírodního drobného kameniva teplárenskou struskou má vliv na výsledné vlastnosti betonu. Vývoj pevností v tlaku v čase v závislosti na výši náhrady přírodního drobného kameniva frakce 0/4 mm teplárenskou struskou je znázorněn v následujícím grafu (obrázek 4).



Obrázek 4: Vývoj pevností zavhlého betonu v závislosti na obsahu strusky



Obrázek 5: Závislost tepelně-izolačních vlastností na obsahu strusky v zavhlém betonu

Z výsledků laboratorní etapy testování zavlhých betonů byla patrná závislost změny objemové hmotnosti a nasákavosti betonu v závislosti na výši náhrady přírodního kameniva teplárenskou struskou, tzn. při náhradě 10 % přírodního drobného kameniva došlo k vyplnění prostoru mezi zrny kameniva jemnými zrny teplárenské strusky a tím ke zvýšení objemové hmotnosti až na hodnotu 2380 kg·m⁻³ ve srovnání se standardním zavhlým betonem, s dalším množstvím strusky ve hmotě betonu pak byl zaznamenán výrazný pokles objemové hmotnosti až na hodnoty 2120 kg·m⁻³. V souladu s tímto byl zjištěn opačný efekt v případě hodnot nasákavosti betonu, tj. v betonu s náhradou 10 % přírodního

kameniva došlo k poklesu hodnot nasákavosti na 4,2 %, u receptur s 20 a 35% náhradou drobného kameniva narostla hodnota nasákavosti až na 6,5 %. Z provedených zkoušek mrazuvzdornosti (50 a 100 cyklů) vyplynulo, že ani 35% náhrada písku teplárenskou struskou nezpůsobila pokles Indexu mrazuvzdornosti. Příznivě se přítomnost teplárenské strusky ve hmotě betonu projevila na zlepšení jeho tepelně-izolačních vlastností, a to u receptur s 20 a 35% náhradou přírodního kameniva (viz obrázek 5).

Ve výrobním závodě Prefa Oslavany byly vyrobeny překlady (jednodutinové – vylehčené). Na základě výsledků laboratorního a poloprovozního ověřování byly k jejich výrobě vybrány receptury betonové směsi s náhradou písku 5 a 10 % teplárenskou struskou. Z překladů byla nařezána zkušební tělesa o rozměrech cca 140×140×140 mm.

Na takto připravených vzorcích bylo provedeno:

- stanovení obsahu přírodních radionuklidů a indexu hmotnostní aktivity. Betonová hmota s obsahem 5 i 10 % teplárenské strusky vykazovala hodnotu $I = 0,39$. Na základě tohoto stanovení je možno konstatovat, že index hmotnostní aktivity nepřevyšuje hodnotu $I = 1$, kterou stanoví vyhláška č. 422/2016 Sb.¹⁴, ve znění pozdějších předpisů pro stavební materiály užívané pro stavby s obytnými nebo pobytovými místnostmi.
- zkouška pevnosti v tlaku, stanovení objemové hmotnosti, nasákavosti a mrazuvzdornost. V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky těchto zkoušek.

Tabulka 3: Sledované vlastnosti vzorků z překladů s obsahem teplárenské strusky

Receptura / označení	Náhrada drobného kameniva	
	5 %	10 %
Pevnost v tlaku výřezů ČSN EN 771-3+A1 [MPa]	4,6	7,0
Objemová hmotnost ČSN EN 772-13 [kg·m ⁻³]	2200	2210
Nasákavost dle ČSN EN 13369 [%]	5,8	6,6
Index mrazuvzdornosti dle ČSN 73 1322 [-]	1,0	1,2

Celé překlady o rozměrech 140×140×1190 mm byly testovány na míru únosnosti, což bylo provedeno formou stanovení pevnosti v tahu za ohybu překladů (3-bodovým ohybem). Rychlost zatěžování byla 0,20 kN/s. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Míra únosnosti překladů s obsahem teplárenské strusky

Receptura / označení	Náhrada drobného kameniva	
	5 %	10 %
Síla při porušení materiálu [kN]	8,2	8,4
Maximální dosažená síla [kN]	15,1	12,9

Výsledky zkoušek provedených na reálných překladech (resp. výřezech z překladů) korespondují s výsledky laboratorních zkoušek, kdy byla testována zkušební tělesa normových rozměrů. Byl ověřen trend nárůstu pevnosti v tlaku v souvislosti se zvyšující se náhradou přírodního kameniva teplárenskou struskou, současně i mírný nárůst objemové hmotnosti vzorků s obsahem 10 % strusky. Zkouškou míry únosnosti na překladech byly opět potvrzeny výsledky laboratorních zkoušek, tj. ověřen trend poklesu pevnosti v tahu za ohybu materiálu v důsledku zvyšujícího se množství strusky ve hmotě.

U železobetonových překladů se použití teplárenské strusky jako náhrada za přírodní kamenivo osvědčilo. Provozním ověřováním byla potvrzena vhodnost náhrady 5 a 10 % přírodního kameniva. Na základě kalkulace provedené firmou Prefa Brno, a.s. (vycházející z objemu výroby) je možné konstatovat, že použití strusky při výrobě betonových překladů s sebou přináší finanční úsporu, a to až v řádu desítek tisíců Kč/rok.

2.2 Lité betony – plotové desky

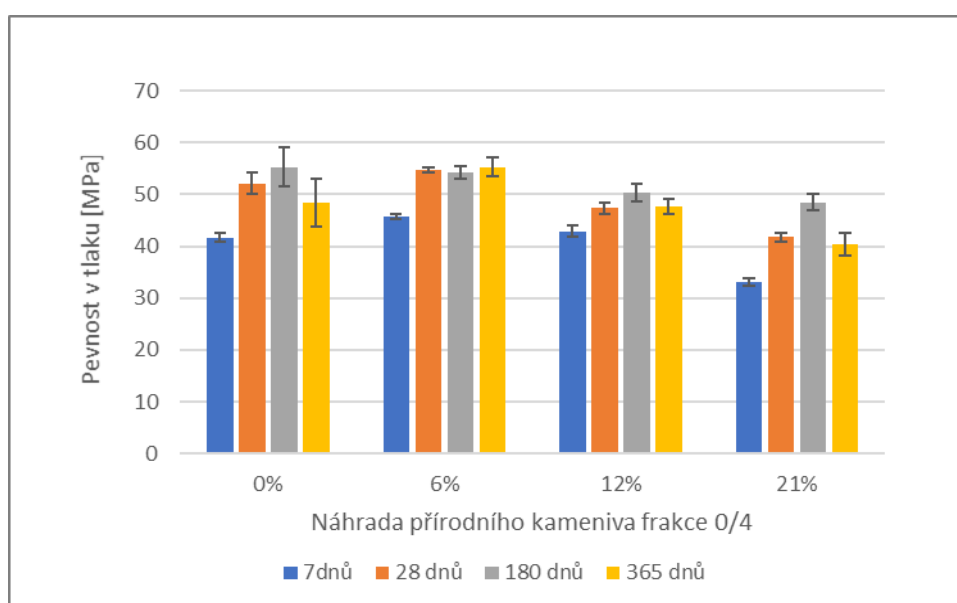
Ověřována byla náhrada jemného kameniva teplárenskou struskou ve výši 6, 12 a 21 %. Za účelem porovnání všech zjišťovaných vlastností byla připravena také standardní receptura bez obsahu teplárenské strusky.

V rámci laboratorního ověřování byla z betonových směsí vyrobena zkušební tělesa – krychle o rozměru 100×100×100 mm pro stanovení pevností v tlaku po 7, 28, 180 a 365 dnech zrání, stanovení objemové hmotnosti a nasákavosti.

Tabulka 5: Vybrané fyzikálně-mechanické vlastnosti litých betonů – laboratorní etapa

	V čase zrání	Náhrada drobného kameniva			
		0 %	6 %	12 %	21 %
Pevnost v tlaku ČSN EN 12390-3 [MPa]	7dnů	41,6	45,7	42,9	33,2
	28 dnů	52,1	54,7	47,3	41,7
	180 dnů	55,2	54,2	50,3	48,4
	365 dnů	48,4	55,3	47,7	40,3
Objemová hmotnost dle ČSN EN 12390-7 [kg·m ⁻³]	28 dnů	2360	2366	2320	2230
	365 dnů	2325	2298	2260	2180
Nasákavost ČSN EN 13369 [%]	28 dnů	5,62	5,44	6,06	7,13

Výsledky vývoje pevnostních charakteristik jsou graficky znázorněny na obrázku 6. Zvyšující se náhrada přírodního kameniva teplárenskou struskou (12 a 21 %) se projevila snížením hodnot objemové hmotnosti litých betonů a současně zvýšením jejich nasákavosti.



Obrázek 6: Vývoj pevnosti litých betonů s obsahem teplárenské strusky v čase

Ve výrobním závodě Prefa Oslavany byly na základě výsledků laboratorních a poloprovozních ověřování vyrobeny lité betony s náhradou drobného kameniva teplárenskou struskou 6 a 12 %. Na standardní lince byla provedena betonáž plotových desek PLT 196/5/30. Současně byly vyrobeny vzorky v podobě krychlí 150×150×150 mm. Na normových tělesech byla stanovena pevnost v tlaku, objemová hmotnost, nasákavost a hloubka průsaku tlakovou vodou (viz tabulka 6).

Tabulka 6: Základní fyzikálně-mechanické vlastnosti litých betonů vyrobených v závodě Oslavany

	V čase zrání	Náhrada drobného kameniva		
		0 %	6 %	12 %
Pevnost v tlaku ČSN EN 12390-3 [MPa]	28 dnů	53,5	54,1	54,8
Objemová hmotnost hydrostaticky dle ČSN EN 12390-3 [kg·m ⁻³]	28 dnů	2220	2230	2150
Nasákavost ČSN EN 13369 [%]	28 dnů	7,2	7,6	8,0
Průsak tlakovou vodou ČSN EN 12390-8 [mm]	28 dnů	7	11	14

Hodnoty průsaku tlakovou vodou stanovené u všech receptur splňují požadavky na plotové systémy deklarované výrobcem (tj. hodnota průsaku nesmí překročit 50 mm).

Na plotových deskách vyrobených v závodě Oslavany byla zjišťována míra únosnosti formou stanovení síly potřebné pro prvotní porušení materiálu a dále byla sledována maximální dosažená síla při porušení plotové desky, která se projevila její deformací – rozevřením trhliny a trvalým průhybem. Výsledky této zkoušky jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Síla potřebná k porušení plotové desky

	Náhrada drobného kameniva		
	0 %	6 %	12 %
Síla při porušení materiálu [kN]	3,0	2,3	2,0
Maximální dosažená síla [kN]	4,4	4,6	4,1

Výsledky fyzikálně-mechanických vlastností litých betonů s obsahem teplárenské strusky (viz tabulka 6 a 7) vyrobených v závodě Prefa Oslavany jsou příznivé. Vyplývá z nich, že optimální náhrada přírodního kameniva je cca 6 %.

I přes tyto pozitivní výsledky je nutno konstatovat, že se u tohoto typu výrobku využití teplárenské strusky neosvědčilo. Při provozních testech byla potvrzena zjištění z laboratorního ověřování. Zvyšující se přídavek strusky v betonu se projevuje „vyplováním“ větších porézních zrn strusky na povrch čerstvého betonu. Tento efekt nelze v provozních podmínkách eliminovat. Z estetického hlediska je tedy přítomnost teplárenské strusky v betonové hmotě pro lité betony nevhodná.

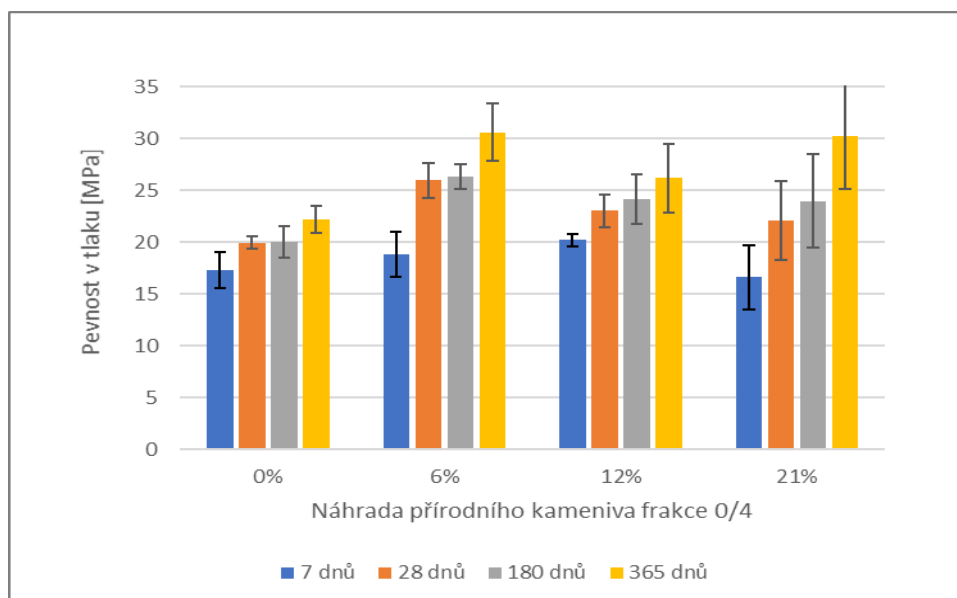
2.3 Vibrolisované betony – Jádrové betony pro výrobu zámkové dlažby

V tomto směru výzkumu byly laboratorně ověřovány receptury, které obsahovaly teplárenskou strusku v množství cca 6, 12 a 21 % jako objemovou náhradu drobného přírodního kameniva. Pro porovnání byly vyrobeny i zkušební vzorky standardní receptury, tj. bez náhrady drobného kameniva (písku frakce 0/4) teplárenskou struskou. Na takto vyrobených hmotách byly stanoveny základní fyzikálně-mechanické vlastnosti, a to pevnost v tlaku, objemová hmotnost, nasákavost, mrazuvzdornost. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Vybrané fyzikálně-mechanické vlastnosti litých betonů – laboratorní etapa

	V čase zrání	Náhrada drobného kameniva			
		0 %	6 %	12 %	21 %
Pevnost v tlaku dle ČSN EN 12390-3 [MPa]	7 dnů	17,3	18,8	20,2	16,6
	28 dnů	19,9	26,0	23,0	22,0
	180 dnů	20,0	26,3	24,4	24,3
	365 dnů	22,1	30,6	26,2	30,2
Objemová hmotnost dle ČSN EN 12390-7 [kg·m ⁻³]	28 dnů	2100	2150	2110	2080
Nasákavost ČSN EN 1338, Příloha E [%]	28 dnů	7,70	7,59	7,98	7,59

Výsledky pevnosti v tlaku betonů (vyrobených v laboratoři) zjišťované na tělesech o rozměrech 100×100×100 mm po 7, 28, 180 a 365 dnech zrání jsou uvedeny v následujícím grafu (obrázek 7).



Obrázek 7: Vývoj pevnosti vibrolisovaných betonů s obsahem teplárenské strusky v čase

Na základě výsledků průběžných zkoušek byly již v minulém roce všechny navržené receptury betonových směsí pro jádrovou vrstvu zámkové dlažby testovány přímo ve výrobním závodě Prefa Oslavany. Z výsledků provedených zkoušek fyzikálně-mechanických vlastností těchto výrobků byly vybrány k dalšímu ověřování dvě receptury, a to s 6 a 12% náhradou drobného přírodního kameniva. Zámková dlažba z těchto receptur byla vyrobena ve dvou různých rozměrových variantách. Jednalo se o typ výrobku GRANIT s rozměry 200×100 mm a výškou 60 nebo 80 mm.

Hodnoty pevnosti v příčném tahu byly závislé na množství náhrady drobného kameniva ve hmotě jádrového betonu. U dlažebních betonových bloků s výškou 80 mm se pohybovaly v rozmezí 6,9 až 8,8 MPa po 28 dnech zrání. Pevnost v příčném tahu bloků s výškou 60 mm byla nižší, a to v rozmezí 5,8 až 6,8 MPa po 28 dnech zrání. Průměrné hodnoty základních fyzikálně-mechanických vlastností zkušebních výrobků GRA 20/10/6 vyrobených v průběhu 2. pololetí roku 2018 jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9: Sledované vlastnosti vibrolisované dlažby GRA 20/10/6

	Zkoušeno v čase zrání	Náhrada drobného kameniva		
		0 %	6 %	12 %
Pevnost v příčném tahu dle ČSN EN 1338 [MPa]	7 dnů	5,5	6,3	6,5
	28 dnů	5,8	6,8	6,7
	90 dnů	5,9	7,1	6,9
Objemová hmotnost ČSN EN 12390-7 [kg·m ⁻³]	28 dnů zrání	2200	2180	2120
Mrazuvzdornost – pevnost v příčném tahu po 50 cyklech dle ČSN EN 1338 [MPa]	po 28 dnech	4,2	5,0	4,7
Odolnost proti CHRL dle ČSN 73 1326	min. 28 dnů	splňuje třídu D		

Pozn.: Dle ČSN EN 1338: Třída D – výrobek splňuje podmínku odolnosti proti zmrazovacím cyklům při použití rozmrazovacích solí, tj. ztráta hmotnosti po zkoušce (po 28 cyklech zmrazování) nepřevyšuje hodnotu 1 kg/m².

Z výsledků všech provedených zkoušek vyplývá, že optimální dávka teplárenské strusky použité do betonové směsi jako náhrady drobného kameniva frakce 0/4 mm je 6 %. Z hlediska posouzení výsledků provozního ověřování na základě informací o vlastnostech výrobku uvedených v dokumentu „Prohlášení o vlastnostech výrobku“ lze konstatovat, že je do výroby možno zavést i recepturu s obsahem 12 % teplárenské strusky jako náhrady drobného přírodního kameniva, protože všechny námi zjištěné výsledky pevností v příčném tahu betonových dlažebních bloků byly vyšší než 3,6 MPa, což je limitní hodnota vycházející z normy ČSN EN 1338 Betonové dlažební bloky – Požadavky a zkušební metody¹³. Použití teplárenské strusky do tohoto typu výrobku je žádoucí, neboť je dle kalkulace provedené firmou Prefa Brno, a.s. (vycházející z objemu výroby) očekávána značná úspora přírodního kameniva, a to v řádu stovek tisíců Kč/rok.

Závěry

Jednoznačným výstupem z řešení projektu je zjištění, že použití teplárenské strusky z haldy Oslavany do vybraného betonového zboží je vhodné. Při laboratorních zkouškách některé ověřované typy betonu s obsahem teplárenské strusky vykazovaly (při určitých procentuálních zastoupeních strusky) lepší fyzikálně-mechanické vlastnosti než beton standardní. To plně koresponduje s výsledky výzkumů^{3,4,5,6} zmiňovaných v úvodu.

Při provozních zkouškách ve výrobním závodě Prefa Brno, a.s. byly potvrzeny výsledky laboratorní etapy. V případě receptur zavlhlých betonů pro výrobu překladů byla ověřena vhodnost náhrady až 10 % přírodního kameniva teplárenskou struskou.

U receptur pro výrobu plotových systémů z litých betonů byly provozními zkouškami ověřeny nejpříznivější vlastnosti u receptury s náhradou písku 6 %. I přes pozitivní výsledky je nutno konstatovat, že se u tohoto typu výrobku využití teplárenské strusky neosvědčilo z estetického hlediska.

Potvrzeny byly také výsledky laboratorního ověřování receptur jádrových betonů pro výrobu zámkové dlažby. Betonové dlažební bloky vykazovaly výborné vlastnosti až do výše 12% náhrady drobného kameniva teplárenskou struskou.

Plánované využití teplárenské strusky z haldy v Oslavanech, jejíž zásoby jsou dle propočtů firmy Prefa Brno, a.s. odhadovány na 100 až 150 let, tak představuje jednak finanční úsporu z pohledu nákupu a dopravy materiálu a současně pozitivní efekt z hlediska ochrany přírodních surovinových zdrojů.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory MPO v rámci řešení projektu TRIO – FV 10304 Využití teplárenské strusky při výrobě betonového zboží.

Literatura

1. www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2016_m.pdf, staženo 12. ledna 2018.
2. www.prefa.cz
3. Aggarwal P., Aggarwal Y., Gupta S. M.: *Effect of Bottom ash as Replacement of Fine Aggregates in Concrete*, Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing). 8(2007), p. 49-62.
4. Abidin N. E. Z., Ibrahim M. H. W. I., Jamaluddin N., Kamaruddin K., Hamzah A. F.: *The Strength Behavior of Self-Compacting Concrete incorporating Bottom Ash as Partial Replacement to Fine Aggregate*, Applied Mechanics and Materials Vols. 773-774 (2015) p. 916 – 922.
5. Andrade L.B., Rocha J.C., Cheriaf M.: *Influence of coal bottom ash as fine aggregate on fresh properties of concrete*, Construction and Building Materials 23 (2009), p. 609 – 614.
6. Bai Y., Darcy F., Basheer P. A. M.: *Strength and drying shrinkage properties of concrete containing furnace bottom ash as fine aggregate*, Construction and Building Materials 19 (2005) p. 691 – 697.
7. www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/legislativa/vyhlasky/7_307_2002_Sb.pdf, staženo 25. února 2019.
8. www.prefa.cz/wp-content/uploads/2016/06/3-018-dla%C5%BEda-GRA.pdf, staženo 9. ledna 2018.
9. www.prefa.cz/wp-content/uploads/2016/06/17-018-překlady-vylehčené.pdf, staženo 6. ledna 2018.
10. www.prefa.cz/wp-content/uploads/2016/06/11-018-ploty.pdf, staženo 30. ledna 2018.
11. ČSN EN 845-2+A1 *Specifikace pro pomocné výrobky pro zděné konstrukce – Část 2: Překlady, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, Česká republika, 2017.*
12. ČSN EN 12 839 ed.2 - *Betonové prefabrikáty – Prvky pro ploty, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, Česká republika, 2012.*
13. ČSN EN 1338 *Betonové dlažební bloky – Požadavky a zkušební metody, Český normalizační institut, Praha, Česká republika, 2004.*
14. www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/legislativa/vyhlasky/sb0172-2016.pdf, staženo 9. října 2018.

Applicability of the heating plant slag as a substitution for fine aggregate in concrete

Ivana CHROMKOVÁ^a, René ČECHMÁNEK^a, Lubomír ZAVŘEL^a, Jindřich SEDLÁK^b,
Michal ŠEVČÍK^b

^a Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno, Czech Republic
e-mail: chromkova@vustah.cz

^b Prefa Brno, a.s., Kulkova 10, 615 00 Brno

Summary

Heating plant slag is a material from the group of energetic by-products, which has a potential of applicability within building material production. The most suitable application of this material is a partial substitution of aggregate size 0-4 mm in the concrete production. The effort of the producer of concrete precast elements is to use the heating plant slag (deposited in a dump close to a manufacturing plant) into several product types from the common production assortment.

The aim of the solved project was to determine an optimal amount of the heating plant slag and design optimized formulas of several types of produced concrete elements to avoid undesirable changes of fresh concrete properties as well as the final concrete elements by means of the heating plant slag addition. In the paper there are stated results of the heating plant slag analyses, results of laboratory testing of concretes with the slag content as well as evaluation of working test results.

Keywords: Heating plant slag, coal combustion residue, energetic by-product, waste, waste application, aggregate, concrete, concrete products.

Vliv příměsí na smrštění a vývoj mikrotrhlin v cementových pastách s betonovým recyklátem

Radim HLŮŽEK, Václav NEŽERKA

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

e-mail: radim.hluzek@fsv.cvut.cz

Souhrn

Recyklace betonu se stává stále více aktuálním tématem, a to z důvodů ekonomických a hlavně environmentálních. Dle připravované legislativy nebude možné demoliční suť jednoduše ukládat na skládku, ale bude požadována její recyklace. V dnešní době je už běžné využívat recyklované kamenivo do betonu, avšak inkorporace jemných podsítných frakcí představuje problém. Cementové pasty obsahující tyto jemné frakce vykazují značně sníženou pevnost v tlaku. Na druhou stranu, tahová pevnost těchto past, které tvoří matici betonu, je obvykle vyšší než u čisté cementové pasty bez přídavku recyklátu. Tento jev je zapříčiněn zvýšenou lomovou energií a menší náchylností na výskyt nehomogenit a defektů. Bylo ale také zjištěno, jak je prezentováno v tomto článku, že cementové pasty s jemně mletým recyklovaným betonem vykazují menší míru smrštění a více dotvarovávají, což má za následek, v kombinaci se zvýšenou pevností v tahu a sníženou tuhostí, redukci vzniku mikrotrhlinek v okolí tuhých inkluzí, jako je třeba kamenivo v betonu. V této studii jsme využili korelaci digitální obrazu k monitoringu rozvoje těchto trhlin a vyhodnocení jejich rozevření. Zvýšená odolnost past s recyklátem oproti čisté cementové pastě, obzvláště pokud byl do směsi přidán popílek či struska, může vést ke redukci vzniku mikrotrhlin v okolí kameniva a tím zvýšení jejich odolnosti proti mechanickému namáhání a trvanlivosti.

Klíčová slova: Recyklace betonu, mikromletí, smrštění, dotvarování, mikrotrhliny, cementová pasta, struska, popílek.

Úvod

Recyklace stavebního demoličního odpadu se za účelem ekonomické a environmentální udržitelnosti ve stavebnictví stala celosvětovým problémem. Beton, který je nejrozšířenějším stavebním materiálem, tvoří největší část tohoto odpadu¹. Tradičně se demolovaný beton ukládal na skládky, nebo se drtil a používal jako plnivo, ovšem pouze v případě poptávky po takovém materiálu v okolí demolice. V případě použití demolovaného betonu jako plniva, není jeho potenciál plně využit. Nově zavedené zákony, nebo ty, které brzy vstoupí v platnost, vedly společně se zvyšujícím se povědomím o životním prostředí a ekonomickou motivací k rozsáhlému výzkumu recyklace betonu pro výrobu nových materiálů na bázi cementu. Hlavním cílem je zaměřit se na maximální možnou náhradu primárních zdrojů materiálů, jako je portlandský cement a kamenivo, při výrobě betonu. Toto úsilí může přispět k udržitelnosti výstavby, protože portlandský cement je nejrozšířenějším syntetickým materiálem² a jeho produkce přispívá přibližně 5 – 7 % celosvětových emisí antropogenních CO₂³⁻⁷.

V posledních letech se stalo běžnou praxí nahrazovat část kameniva v betonu recyklovaným betonem (RWC)^[8-11], ale je jen velmi malé využití jeho jemných frakcí s velikostí zrn do 0,25 mm, které tvoří 15 – 50 % hmotnosti drceného betonu^[12, 13]. Tyto jemné částice jsou většinou samotná pasta nebo malta, a kromě malých frakcí kameniva obsahují části nehydratovaných slínek^[13]. Právě jejich zapojení do hydratace poskytnutím nukleačních center a aktivací nehydratovaného slínku, by mohlo mít za následek snížení spotřeby portlandského cementu (PC) s malým nebo žádným dopadem na strukturní vlastnosti.

V těchto několika studiích, které se zaměřovaly na aktivaci separovaných jemných frakcí betonového recyklátu, bylo využito vysokoteplotní dehydratace^[1, 12, 14, 15], která je energeticky velice náročná a nákladná. Alternativní způsob využití mletí a míchání s alkalicky aktivovanými pojivy (AABs) by umožnil, že celý proces recyklace bude podstatně proveditelnější. Přednost AABs spočívá v jejich

chemické reakci s alkalickými hydroxidy [16-18]. V porovnání s PC, vykazují AABs vyšší pevnost [19-21] a snížení emisí CO_2 o 55 – 75 % [22-26]. AABs mohou být rozděleny na dvě skupiny [18]: (i) obsahující hlinitokřemičitanový prášek s nízkým obsahem vápníku (jako je například popílek) produkující alkalické hlinitokřemičitanové hydráty [27-29] a (ii) ty s vysokým obsahem vápníku (jako jsou například strusky) produkující vápenosilikátový hydrát s obsahem hliníku [16, 30]. Užitím chemického zápisu používaného při zkoumání betonu může být první skupina (i) AABs produktů zapsána jako N-S-H nebo K-A-S-H, zatímco druhá skupina (ii) jako C-(A)-S-H. Výsledným produktem reakcí AABs je obvykle kombinace (i) a (ii) [31, 32]. Jak popílek, tak strusky mají pucolánové, respektive latentně hydraulické vlastnosti [33, 34] a za přítomnosti oxidů vápníku, hořčíku nebo hliníku zvyšují hydraulicitu cementu [35-37]. Naproti tomu, křemík a mangan mohou v určitých množstvích hydraulicitu snižovat [36, 38].

V našem výzkumu byly popílek a vysokopecní struska smíchány s jemně mletým recyklovaným betonem a portlandským cementem ve snaze zvýšit hydraulicitu výsledných past. Vzhledem k tomu, že jemně mletý recyklovaný beton může snížit pH směsi, je obvyklou praxí přidávat malé množství vápna [39-41]. Tato technika nebyla využita v této studii, aby nebyla zavedena další neznámá. Hlavní náplní byl výzkum vlivu jednotlivých příměsí na smrštění a vývoj smršťovacích trhlin v okolí inkluzí u past na bázi PC obsahujících jemně mletý recyklovaný beton.

Experimentální část

Materiály

Pro účely tohoto výzkumu byl použit běžně používaný portlandský cement, CEM I/42,5 R (EN 197-1:2001 [42]). Kromě referenční pasty, která byla vyrobena pouze z čistého cementu, obsahovaly všechny testované vzorky 50% hmotnostní podíl jemně mletého betonového recyklátu (RB). Jemně mletý betonový recyklát byl vyroben drcením 20 let starého železničního pražce na frakci 0-32 mm, odstraněním ocelové výztuže, dalším tříděním na frakci 0-16 mm a následným mletím na zrna o velikosti 0-1 mm pomocí vysokorychlostních mlýnů 2x30 kW, SDK 600, vyráběných firmou Lavaris (Česká republika). K recyklaci byl pečlivě vybrán starý kvalitní beton vyrobený z PC bohatého na množství Belitu. Hydraulické reakce byly následně podpořeny přidáním popílku, který je produkován uhelnou elektrárnou Mělník v České republice. Jako alternativní alkalicky aktivovatelná příměs byla použita vysokopecní struska. Ta byla po dobu cca 45 – 65 let uložena na haldě poblíž bývalých železáren Poldi Kladno, Česká republika.

Chemické spektrum všech složek bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF) užitím spektrometru značky SPECTRO XEPOS vybaveného rentgenovou trubicí s výkonovými parametry 50 W / 60 kW. Seznam měřitelných oxidů je uveden v tabulce 1. Výsledky ukazují, že PC byl bohatý na CaO a SiO_2 v poměru 3:2, a proto slínek obsahoval převážně C_3S , nižší množství C_2S a méně než 5 % hmotnosti aluminosilikátů. Naproti tomu RB byl bohatý na SiO_2 a Al_2O_3 z důvodu přítomnosti zbytků písku a kameniva. Vysoký obsah amorfního SiO_2 v popílku byl zajištěn rozpustnými skelnými složkami, které jsou chemicky aktivovány v alkalickém prostředí [43]. Totéž platí i pro strusku, která obsahuje navíc Al_2O_3 .

Křivky zrnitosti všech dílčích složek byly stanoveny laserovým difraktometrem Fritsch Analyssete 22 Micro Tec Plus. Bylo zjištěno, že rozmístění velikosti částic PC a strusky bylo podobné, zatímco křivka zrnitosti popílku byla posunuta směrem k menším průměrům zrn a RCW byl v průměru hrubší, s nejširším spektrem velikostí částic. Měrné povrchy PC, RB, popílku a strusky byly rovny 380, 265, 242 a 452 m^2/kg .

Jednotlivé testovací vzorky past byly vyrobeny smícháním PC s RB a ostatních příměsí, čímž došlo k vytvoření pojiv s různými složenými uvedenými v tabulce 2. Míchání suché směsi probíhalo v elektronicky řízené míchačce po dobu 5 minut při 235 otáčkách za minutu a poté po přidání vody dalších 10 minut stejnou rychlostí. Poměr mezi hmotností vody a jednotlivými pojivy (w/b) byl konstantní a relativně nízký, $w/b=0,35$, aby bylo zabráněno tvorbě bublin a nadměrnému množství smršťovacích trhlin [7, 44].

Tabulka 1: Chemické složení PC, RB a příměsí. Nejdůležitější oxidy a ztráty žháním (LOI) identifikované XRF metodou

Složky	PC	RB	Popílek	Struska
	wt % ($\pm 0,5$ %)			
CaO	66,10	21,10	1,71	38,00
SiO ₂	20,40	40,50	55,70	24,10
Al ₂ O ₃	3,90	11,80	30,00	11,30
Fe ₂ O ₃	2,86	4,10	1,12	4,33
SO ₃	2,87	1,22	1,10	4,46
MgO	1,92	2,30	0,81	5,09
Na ₂ O	0,00	1,51	0,00	2,01
K ₂ O	0,00	1,83	0,00	0,95
ostatní	0,10	1,16	1,09	2,52
LOI	1,85	14,50	8,53	7,33

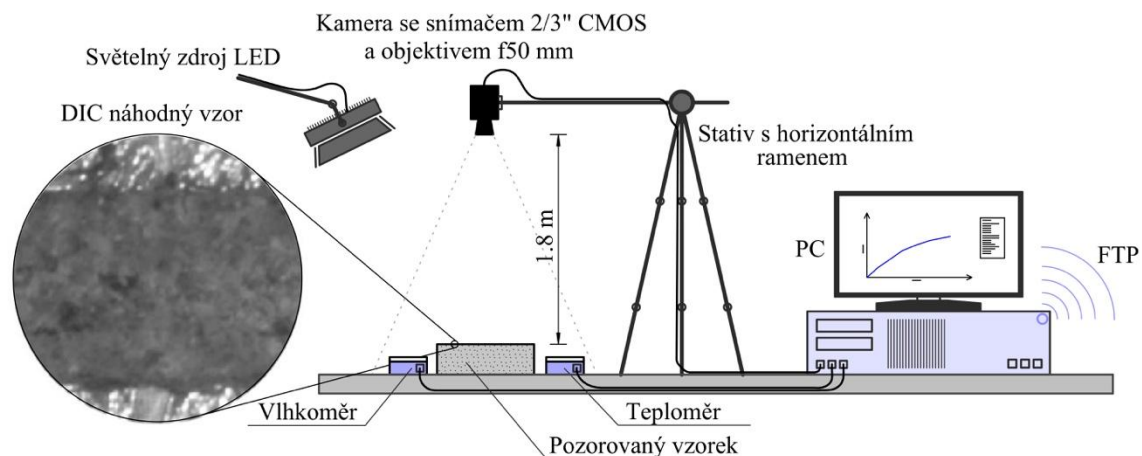
Tabulka 2: Přehled testovaných past. Procenta představují hmotnostní poměr jednotlivých složek

Směs	PC	RB	Příměsí		w/b
			Popílek	Struska	
C	100 %	0 %	0 %	0 %	0,35
CR2	50 %	50 %	0 %	0 %	0,35
CR4	60 %	40 %	0 %	0 %	0,35
CR4A1	50 %	40 %	10 %	0 %	0,35
CR4S1	50 %	40 %	10 %	0 %	0,35

Metody

Za účelem možnosti sledování a vyhodnocování smrštění vzorků během prvních 14 dní od výroby, byla použita metoda korelace digitálního obrazu (DIC), s intervalem fotografování 1 hodiny, za použití softwaru RTCorr, vyvinutého v programu Python, využívajícího diskrétní Fourierovu transformaci (DFT)⁴⁵. Tato metoda umožňuje nepřetržitý monitoring se subpixelovou přesností. Použitím monochromatické CMOS kamery Basler acA2500-60um s objektivem Kowa LM50HC C-mount, v kombinaci s výkonným LED osvětlením, byla zajištěno dostatečné rozlišení a nízký optický šum. Tento způsob bezkontaktního měření, znázorněný na obrázku 1 byl v porovnání s použitím tradičních tenzometrů přesnější. Objemové změny by navíc mohly být vyhodnoceny již v raných stádiích.

Pozorované vzorky byly skladovány v laboratoři při teplotě 22 ± 1 °C a relativní vlhkosti 50 ± 2 %. Aby nedocházelo k jejich prasknutí, byly vzorky od forem 160x40x40 mm odděleny tenkou polypropylenovou fólií. Pro zajištění přesné obrazové korelace, byl pozorovaný povrch vzorků poprášen zrný drceného vápence, který vytvořil náhodný kontrastní vzor. Posuny byly vyhodnoceny v reálném čase pomocí virtuálních extenzometrů na předem stanovených místech.

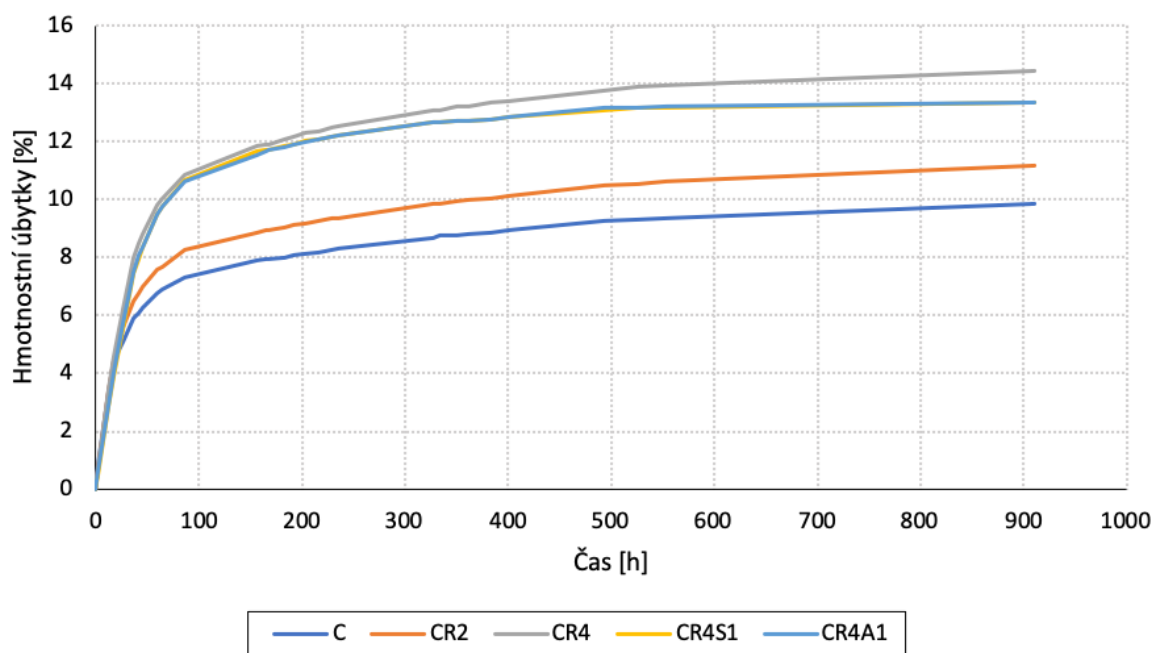


Obrázek 1: Schéma uspořádání měřicí linky pro měření volného smrštění v raném stádiu stárí vzorků. Virtuální extenzometry byly umístěny v kontrolních bodech na koncích pozorovaných vzorků ve tvaru hranolu

Výsledky a diskuse

Hmotnostní úbytky

Zkouška měření úbytků hmotnosti zkušebních vzorků v čase potvrdila předpoklad, že částečným nahrazováním cementu jemně mletým betonovým recyklátem budou takto vzniklé pasty hůře vázat vodu a bude tedy docházet k vyšším úbytkům hmotnosti vlivem vysychání a odpařování nenavázané vody. Jak můžeme pozorovat na obrázku 2 níže, v případě nahrazení cementu recyklátem pouze z 20 % (CR2), se rozdíl úbytku hmotnosti oproti samotnému cementu pohyboval okolo 1 %, zatímco při nahrazení 40 % (CR4) hmotnostní úbytky výrazně vzrostly, a to na rozdíl cca 4 % v porovnání s referenční cementovou pastou (C). Z grafu je dále patrný pozitivní vliv přidání příměsí, kdy jak popílek (CR4A1), tak struska (CR4S1), shodně napomohly k lepšímu navázání vody, čímž došlo ke snížení úbytku hmotnosti těchto cementových past.



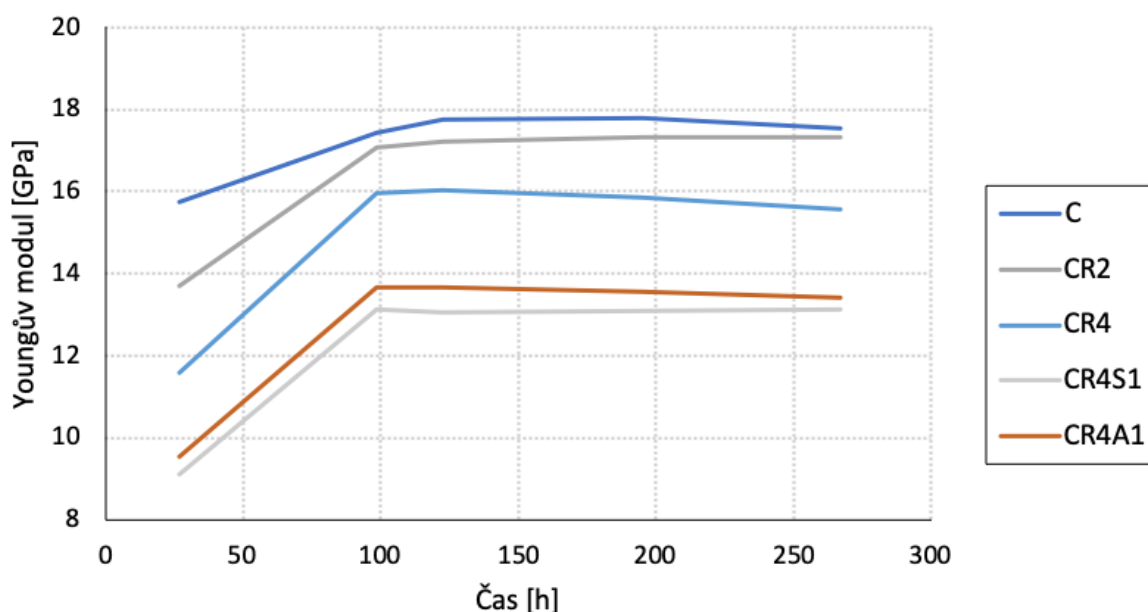
Obrázek 2: Časově závislý vývoj úbytků hmotnosti testovaných past.

Vývoj tuhosti

Pozorováním vývoje tuhosti v průběhu tvrdnutí zkušebních vzorků byl potvrzen předpoklad snížení jejich celkové tuhosti vlivem částečného nahrazení cementu jemně mletým betonovým recyklátem. Jak lze vidět na obrázku 3, přítomnost recyklátu vedla ke snížení tuhosti zejména v počátečních fázích tvrdnutí vzorků. Není to ovšem nutně jev negativní, protože vyšší tuhost způsobuje vyšší napětí v okolí inkluzí v důsledku smrštění. K dalšímu poklesu tuhosti došlo přidáním příměsí do směsi, tentokrát již v průběhu celé fáze tvrdnutí past. Jak v případě popílku, tak v případě strusky, se jednalo o téměř shodný pokles, viz tabulka 3.

Tabulka 3: Vývoj hodnot Youngova modulu v čase.

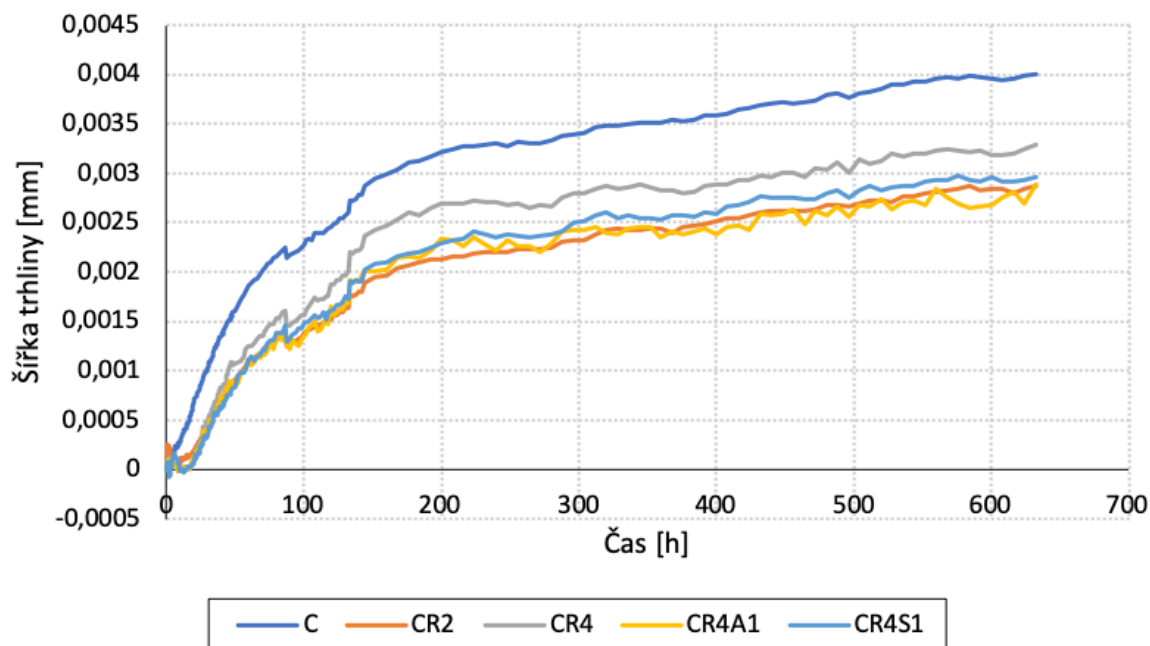
Čas [h]	Youngův modul [GPa]				
	C	CR2	CR4	CR4A1	CR4S1
27,00	15,76	13,69	11,57	9,55	9,13
98,50	17,45	17,09	15,96	13,66	13,14
122,50	17,77	17,23	16,04	13,66	13,06
195,50	17,79	17,33	15,85	13,56	13,10
267,00	17,56	17,34	15,58	13,41	13,14



Obrázek 3: Časově závislý vývoj tuhosti jednotlivých zkušebních vzorků

Volné smrštění

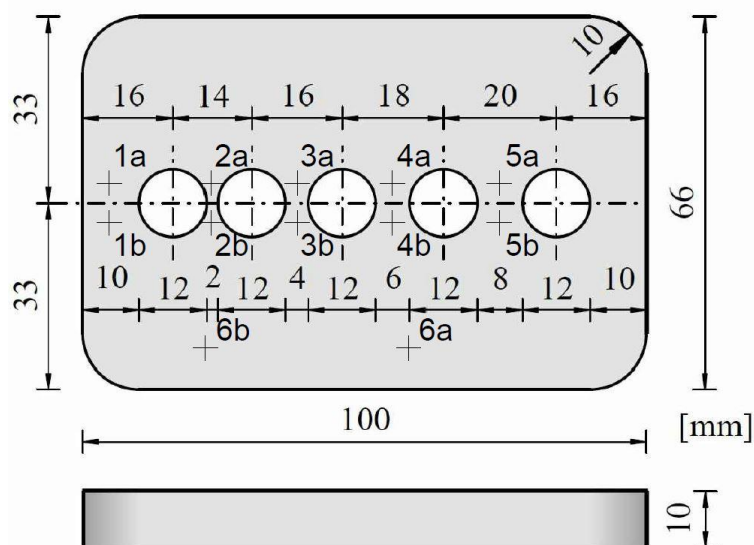
Pozorování volného smrštění probíhalo na zkušebních vzorcích o rozměrech 40 x 40 x 160 mm po dobu 28 dní. Výsledky experimentu jsou patrné z obrázku 4 níže. Byl potvrzen předpoklad vytvoření nejširší smršťovací trhliny v případě referenčního vzorku pouze ze samotného cementu. Za zmínku stojí fakt, že v případě použití 20 % recyklátu (křivka CR2), byla šířka trhliny v porovnání s cementem výrazně menší, cca o 30 % na konci experimentu, zatímco při použití recyklátu v míře 40 %, byla naměřená velikost šířky trhliny na konci experimentu menší pouze o cca 19 %. Dále je možné konstatovat, že přidání příměsí, a to jak popílku, tak strusky, přispívá k tvorbě smršťovacích trhlin menších šířek. Toto zjištění koreluje s výsledky měření tuhosti, kde příměsí zapříčiňují změkčení směsi, čímž se cementová pasta stává pružnější a poddajnější a lépe tak odolává tvorbě smršťovacích trhlin.



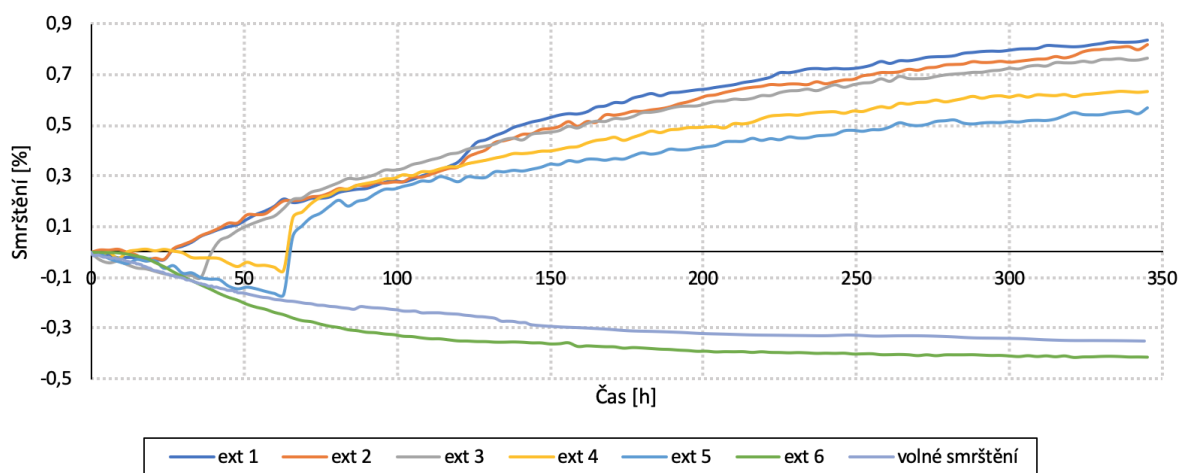
Obrázek 4: Volné smrštění jednotlivých zkušebních těles

Vývoj smršťovacích trhlin

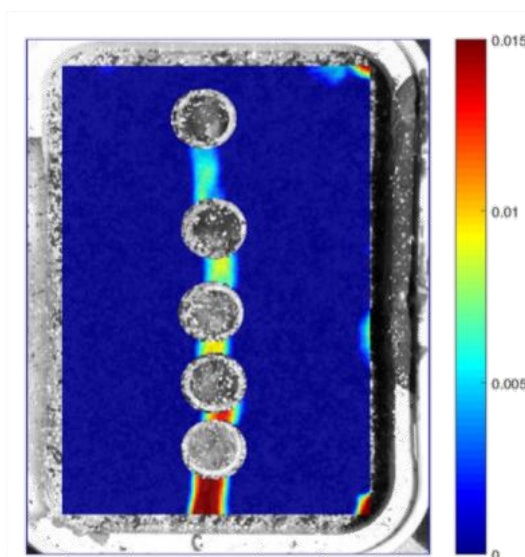
Samotné smrštění past není určujícím faktorem pro vývoj smršťovacích trhlin v okolí kameniva. Tento proces je závislý na dalších proměnných, jako je vývoj tuhosti past, vývoj tahové pevnosti a dotvarování. Přestože výše popsané experimenty naznačují, jaký je vliv recyklátu a příměsí na smrštění a vlastnosti past, není možné odhalit jaké bude chování těchto past v roli betonové matrice. Pro srovnání chování past v okolí inkluzí byl navržen experiment, kdy jednotlivé válcové inkluze byly umístěny ve formě v jedné řadě, ale s rostoucí vzdáleností. Tímto způsobem bylo možné porovnat, jaká vzdálenost inkluzí je pro jednotlivé pasty kritická a které pasty jsou tak více náchylné na vznik mikrotrhlin mezi kamenivem, pokud jsou použity jako matrice v betonu.



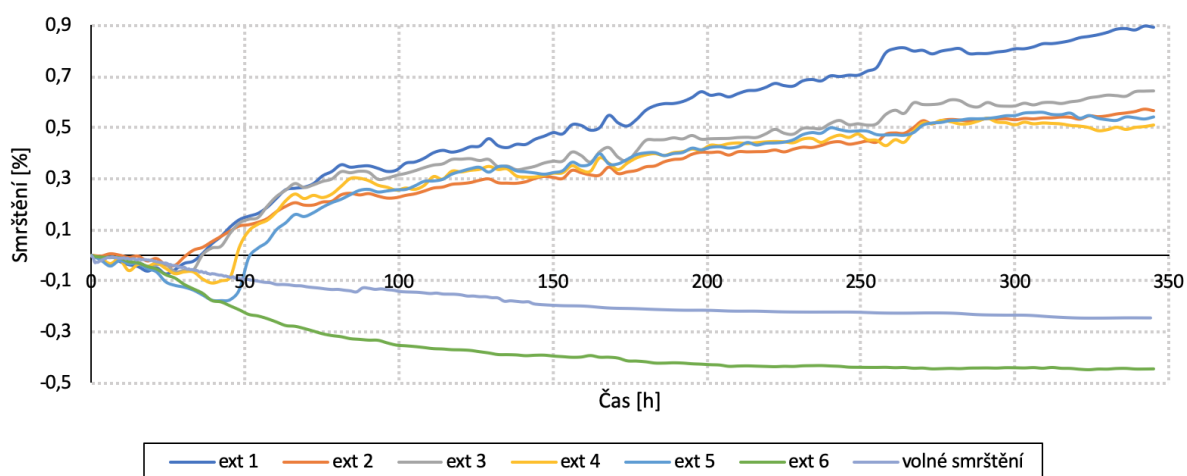
Obrázek 5: Schéma rozmístění válcových inkluzí a extenzometrů označených číslicemi a malými písmeny pro každý pár sledovaných bodů (např. extenzometr tvořený sledovanými body 1a-1b je dále označován jako ext 1).



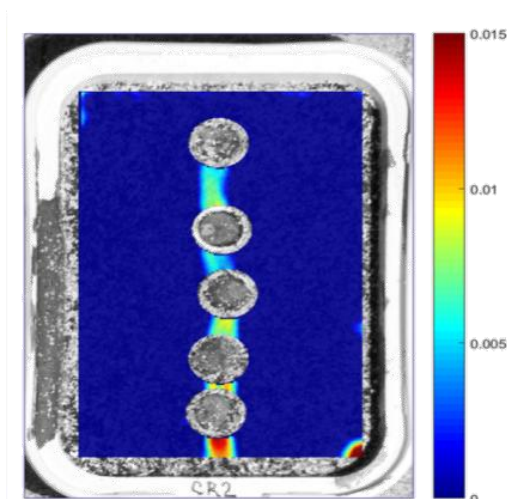
Obrázek 6a: Vzorek C – rozvoj šířky trhliny (ext 1-5), volné smrštění mimo hlavní trhlinu (ext 6), celkové volné smrštění trámečku (volné smrštění)



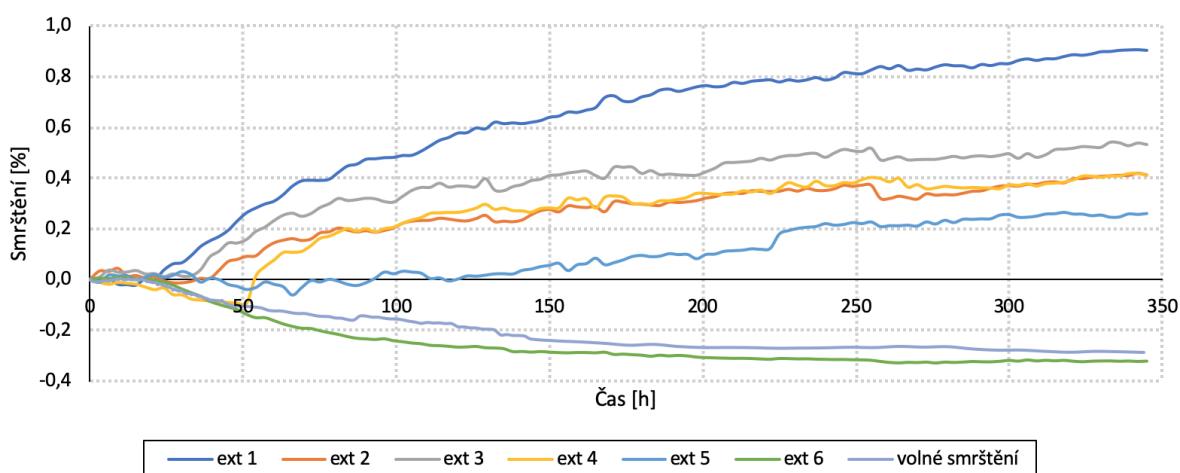
Obrázek 6b: Vzorek C – mapa hlavních tahových deformací jako indikátor vzniku trhlin mezi inkluzemi



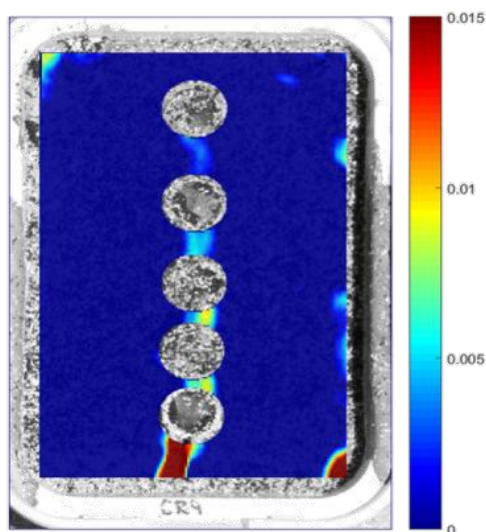
Obrázek 7a: Vzorek CR2 – rozvoj šířky trhliny (ext 1 – 5), volné smrštění mimo hlavní trhlinu (ext 6), celkové volné smrštění trámečku (volné smrštění)



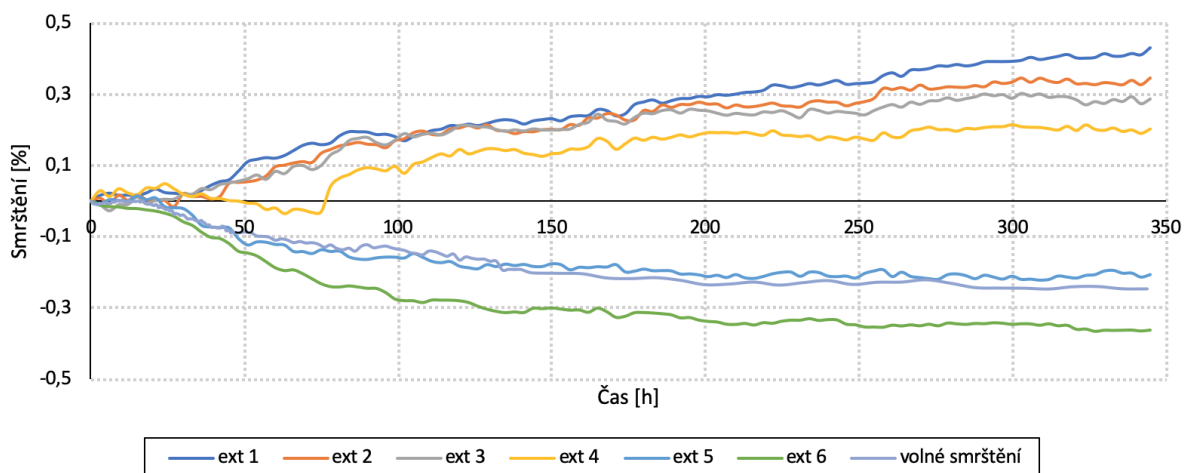
Obrázek 7b: Vzorek CR2 – mapa hlavních tahových deformací jako indikátor vzniku trhlin mezi inkluzemi



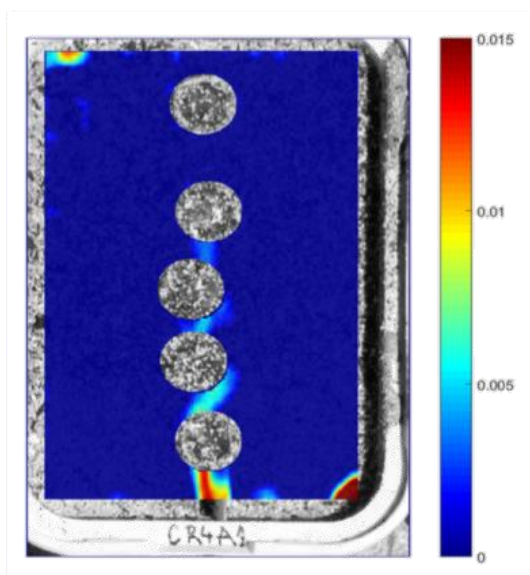
Obrázek 8a: Vzorek CR4 – rozvoj šířky trhliny (ext 1 – 5), volné smrštění mimo hlavní trhlinu (ext 6), celkové volné smrštění tramečku (volné smrštění)



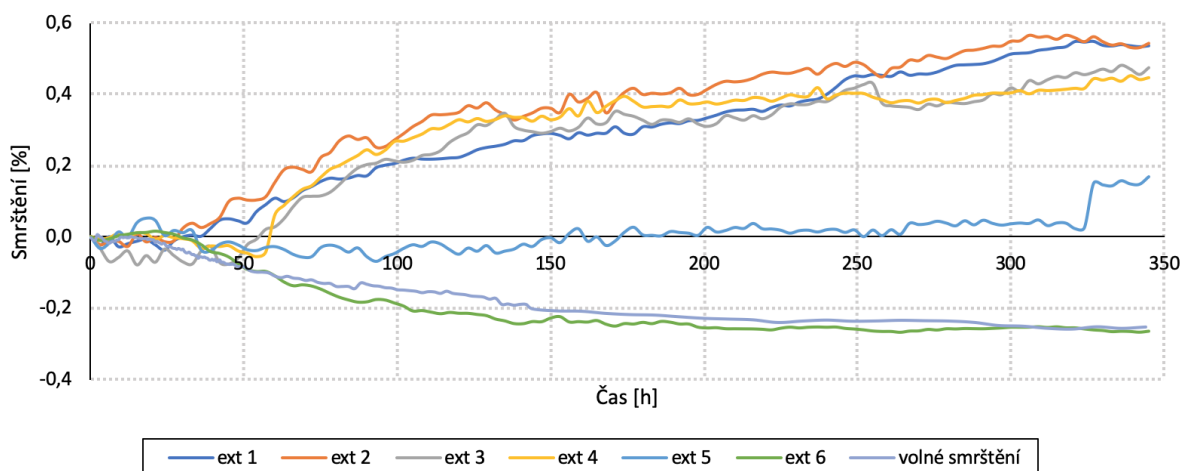
Obrázek 8b: Vzorek CR4 – mapa hlavních tahových deformací jako indikátor vzniku trhlin mezi inkluzemi



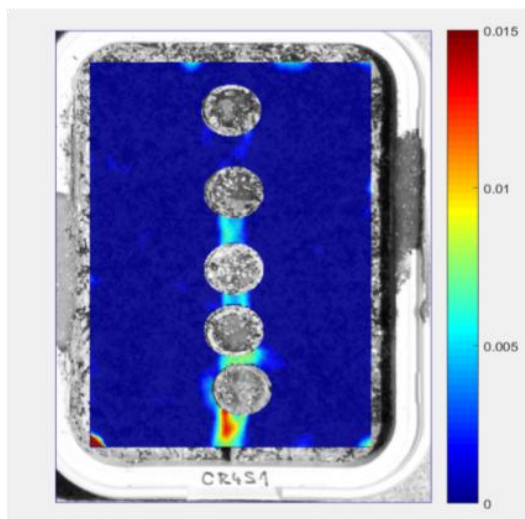
Obrázek 9a: Vzorek CR4A1 – rozvoj šířky trhliny (ext 1 – 5), volné smrštění mimo hlavní trhlinu (ext 6), celkové volné smrštění trámečku (volné smrštění)



Obrázek 9b: Vzorek CR4A1 – mapa hlavních tahových deformací jako indikátor vzniku trhlin mezi inkluzemi



Obrázek 10a: Vzorek CR4S1 – rozvoj šířky trhliny (ext 1 – 5), volné smrštění mimo hlavní trhlinu (ext 6), celkové volné smrštění trámečku (volné smrštění)



Obrázek 10b: Vzorek CR4S1 – mapa hlavních tahových deformací jako indikátor vzniku trhlin mezi inkluzemi

Z těchto výsledků je patrné, že smrštění měřené extenzometrem v oblasti mimo inkluze je velmi podobné vývoji smrštění prizmatických vzorků. Malý rozdíl je způsoben různou tloušťkou formy, což mělo vliv na vysychání. Dále je zřejmé, že cementová pasta bez příměsí je velmi náchylná na vývoj smršťovacích trhlin, což je známý fakt. Přidání vyššího množství recyklátu, 40 % a více, vedlo k menšímu rozevření trhlin mezi inkluzemi, a hlavně ke snížení kritického poměru vzdálenosti inkluzí a jejich velikosti.

Závěry

Ve studii prezentované v tomto článku byly využity moderní metody založené na korelaci digitálního obrazu k vyhodnocení polí deformací. Na základě těchto dat bylo možné určit, jaký je vývoj volného smrštění v čase, ale i vývoj vzniku mikrotrhlin okolo tuhých inkluzí. Z výsledků je zřejmé, že přidání jemných frakcí recyklovaného betonu, dříve považovaných za těžko použitelné při výrobě cementových kompozitů, vedlo ke snížení míry volného smrštění, ale i tuhosti. V souvislosti s těmito jevy je snížena i náchylnost těchto past s recyklátem vůči vzniku mikrotrhlin v okolí tuhých inkluzí, jako například kameniva v betonu. Tato zvýšená odolnost byla podpořena přidáním popílku nebo strusky na úkor cementu, což navíc materiál dělalo zajímavou alternativou čistě cementových past nejen z pohledu environmentálního, ale i ekonomického, protože 50 % past bylo tvořeno druhotnými materiály. Takový materiál je sice nevhodný pro konstrukční nosné prvky, zejména z důvodu nehomogenity a nestandardizovaného složení recyklátu, avšak může být velmi efektivně využíván při zpevňování svahů a násypů, či produkci tvarovek pro nenosné konstrukce.

Zvýšení odolnosti past s recyklátem v praxi znamená, že betonová matrice tvořená takovou pastou bude méně trpět vznikem mikrotrhlin v okolí kameniva. V důsledku nižšího výskytu mikrotrhlin pak lze očekávat vyšší pevnost, zejména při tahovém namáhání, a vyšší trvanlivost. Tento předpoklad je však třeba v budoucnu ověřit.

Poděkování

Práce na tomto příspěvku byla finančně podpořena Grantovou agenturou České republiky, číslo projektu GA CR 17-06771S a projektem SGS19/032/OHK1/1T/11.

Literatura

- [1] D. Gastaldi, F. Canonico, L. Capelli, L. Buzzi, E. Boccaleri, S. Irico, An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste, *Cement and Concrete Composites* 61 (2015) 29 – 35. doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.04.010.
- [2] R. J. Flatt, N. Roussel, C. R. Cheeseman, Concrete: An eco material that needs to be improved, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 2787 – 2798. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.012.
- [3] US Geological Survey & Orienteering S and US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2009, Government Printing Office, 2009.
- [4] J. M. Paris, J. G. Roessler, C. C. Ferraro, H. D. DeFord, T. G. Townsend, A review of waste products utilized as supplements to portland cement in concrete, *Journal of Cleaner Production* 121 (2016) 1 – 18. doi:10.1016/j.jclepro.2016.02.013.
- [5] S. R. da Silva, J. J. de Oliveira Andrade, Investigation of mechanical properties and carbonation of concretes with construction and demolition waste and fly ash, *Construction and Building Materials* 153 (2017) 704 – 715. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.143.
- [6] H. Lee, A. Hanif, M. Usman, J. Sim, H. Oh, Performance evaluation of concrete incorporating glass powder and glass sludge wastes as supplementary cementing material, *Journal of Cleaner Production* 170 (2018) 683 – 693. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.133.
- [7] V. Nežerka, V. Hrbek, Z. Prošek, M. Somr, P. Tesárek, J. Fládr, Micromechanical characterization and modeling of cement pastes containing waste marble powder, *Journal of Cleaner Production* 195 (2018) 1081 – 1090. doi:10.1016/j.jclepro.2018.05.284.
- [8] S. W. Tabsh, A. S. Abdelfatah, Influence of recycled concrete aggregates on strength properties of concrete, *Construction and Building Materials* 23 (2009) 1163 – 1167. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.06.007.
- [9] K. Kapoor, S. Singh, B. Singh, Durability of self-compacting concrete made with recycled concrete aggregates and mineral admixtures, *Construction and Building Materials* 128 (2016) 67 – 76. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.10.026.
- [10] F. Colangelo, R. Cioffi, Mechanical properties and durability of mortar containing fine fraction of demolition wastes produced by selective demolition in south Italy, *Composites Part B: Engineering* 115 (2017) 43 – 50. doi:10.1016/j.compositesb.2016.10.045.
- [11] E. Khoury, W. Ambro's, B. Cazacliu, C. H. Sampaio, S. Remond, Heterogeneity of recycled concrete aggregates, an intrinsic variability, *Construction and Building Materials* 175 (2018) 705 – 713. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.04.163.
- [12] Z. Shui, D. Xuan, H. Wan, B. Cao, Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 1723 – 1729. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.05.012.
- [13] X. Ma, Z. Wang, Effect of ground waste concrete powder on cement properties, *Advances in Materials Science and Engineering* 2013 (2013) 1 – 5. doi:10.1155/2013/918294.
- [14] R. Serpell, M. Lopez, Reactivated cementitious materials from hydrated cement paste wastes, *Cement and Concrete Composites* 39 (2013) 104 – 114. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.020.
- [15] M. Florea, Z. Ning, H. Brouwers, Activation of liberated concrete fines and their application in mortars, *Construction and Building Materials* 50 (2014) 1 – 12. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.09.012.
- [16] P. Duxson, A. Fernandez-Jime'nez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science* 42 (9) (2006) 2917 – 2933. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.
- [17] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering* 20 (2007) 1261 – 1277. doi:10.1016/j.mineng.2007.07.011.
- [18] P. Suraneni, M. Palacios, R. J. Flatt, New insights into the hydration of slag in alkaline media using a micro-reactor approach, *Cement and Concrete Research* 79 (2016) 209 – 216. doi:10.1016/j.cemconres.2015.09.015.

- [19] F. Puertas, B. Gonza'lez-Fonteboa, I. Gonza'lez-Taboada, M. Alonso, M. Torres-Carrasco, G. Rojo, F. Mart'inez-Abella, Alkali-activated slag concrete: Fresh and hardened behaviour, *Cement and Concrete Composites* 85 (2018) 22 – 31. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.10.003.
- [20] C. Shi, Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars, *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 1789 – 1799. doi:10.1016/s0008-8846(96)00174-3.
- [21] S. Aydın, B. Baradan, Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali activated slag mortars, *Materials & Design* 35 (2012) 374 – 383. doi:10.1016/j.matdes.2011.10.005.
- [22] K.-H. Yang, J.-K. Song, K.-I. Song, Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete, *Journal of Cleaner Production* 39 (2013) 265 – 272. doi:10.1016/j.jclepro.2012.08.001.
- [23] L. K. Turner, F. G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Construction and Building Materials* 43 (2013) 125 – 130. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023.
- [24] X. Gao, Q. Yu, H. Brouwers, Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag–fly ash blends, *Construction and Building Materials* 80 (2015) 105 – 115. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.065.
- [25] M. Shojaei, K. Behfarnia, R. Mohebi, Application of alkali-activated slag concrete in railway sleepers, *Materials & Design* 69 (2015) 89 – 95. doi:10.1016/j.matdes.2014.12.051.
- [26] A. Gholampour, T. Ozbakkaloglu, Performance of sustainable concretes containing very high volume class-f fly ash and ground granulated blast furnace slag, *Journal of Cleaner Production* 162 (2017) 1407 – 1417. doi:10.1016/j.jclepro.2017.06.087.
- [27] A. Palomo, M. Grutzeck, M. Blanco, Alkali-activated fly ashes, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1323 – 1329. doi:10.1016/s0008-8846(98)00243-9.
- [28] A' . Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jime'nez, I. Sobrados, J. Sanz, Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products, *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 1141–1145. doi:10.1111/j.1551 – 2916.2004.01141.x.
- [29] S. Alonso, A. Palomo, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 25 – 30. doi:10.1016/s0008-8846(00)00435-x.
- [30] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. Dolado, A. Rico, J. Rodr'iguez, A model for the c-a-s-h gel formed in alkali-activated slag cements, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2043 – 2056. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036.
- [31] C. Yip, G. Lukey, J. van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1688 – 1697. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.042.
- [32] S. Puligilla, P. Mondal, Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer, *Cement and Concrete Research* 43 (2013) 70 – 80. doi:10.1016/j.cemconres.2012.10.004.
- [33] C. Shi, J. Qian, High performance cementing materials from industrial slags — a review, *Resources, Conservation and Recycling* 29 (2000) 195 – 207. doi:10.1016/s0921-3449(99)00060-9.
- [34] J. A. Fuente-Alonso, V. Ortega-Lo'pez, M. Skaf, A' . Arago'n, J. T. San-Jose', Performance of fiber-reinforced EAF slag concrete for use in pavements, *Construction and Building Materials* 149 (2017) 629 – 638. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.05.174.
- [35] P. Z. Wang, R. Trettin, V. Rudert, T. Spaniol, Influence of al₂o₃ content on hydraulic reactivity of granulated blast-furnace slag, and the interaction between al₂o₃ and CaO, *Advances in Cement Research* 16 (2004) 1 – 7. doi:10.1680/adcr.16.1.1.36257.
- [36] S. Pal, A. Mukherjee, S. Pathak, Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete, *Cement and Concrete Research* 33 (9) (2003) 1481 – 1486. doi:10.1016/s0008-8846(03)00062-0.
- [37] M. B. Haha, B. Lothenbach, G. L. Saout, F. Winnefeld, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — part i: Effect of MgO, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 955 – 963. doi:10.1016/j.cemconres.2011.05.002.

- [38] M. Moranville-Regourd, Cements Made From Blastfurnace Slag, Elsevier, 1998. doi:10.1016/b978-075066256-7/50023-0.
- [39] M. Sanchez-Herrero, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, C4a3s hydration in different alkaline media, Cement and Concrete Research 46 (2013) 41 – 49. doi:10.1016/j.cemconres.2013.01.008.
- [40] A. R. Ramachandran, M. W. Grutzeck, Effect of pH on the hydration of tricalcium silicate, Journal of the American Ceramic Society 76 (1993) 72 – 80. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03691.x.
- [41] J. G. Calvo, M. S. Moreno, M. A. Alonso, A. H. Lopez, J. G. Olmo, Study of the microstructure evolution of low-pH cements based on ordinary portland cement (OPC) by mid- and near-infrared spectroscopy, and their influence on corrosion of steel reinforcement, Materials 6 (2013) 2508 – 2521. doi:10.3390/ma6062508.
- [42] European Committee for Standardization, EN 197-1:2011: Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements., BSI, 2011.
- [43] B. K. Marsh, R. L. Day, Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes, Cement and Concrete Research 18 (1988) 301 – 310. doi:10.1016/0008-8846(88)90014-2.
- [44] A. Idriart, J. Bisschop, A. Caballero, P. Lura, A numerical and experimental study of aggregate-induced shrinkage cracking in cementitious composites, Cement and Concrete Research 42 (2012) 272 – 281. doi:10.1016/j.cemconres.2011.09.013.
- [45] J. Antoš, V. Nežerka, M. Somr, Real-time optical measurement of displacements using subpixel image registration, Experimental Techniques 44 (2019) 1 – 9. doi:10.1007/s40799-019-00315-1.

Effect of additives on shrinkage and cracking of cementitious pastes containing recycled concrete

Radim HLŮŽEK, Václav NEŽERKA

Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Thákurova 7, 166 29
Prague 6, Czech republic
e-mail: radim.hluzek@fsv.cvut.cz

Summary

Concrete recycling is becoming an increasingly topical issue for economic and environmental reasons. According to the legislation in preparation, demolition debris will not be simply landfilled but will be recycled. Nowadays it is already common to use recycled aggregate in concrete, but the incorporation of fine sub-sieve fractions has been an unresolved issue. Cement pastes containing these fine fractions have a negative impact on compressive strength and stiffness. On the other hand, tensile strength of cementitious pastes with recycled concrete, which can form a concrete matrix, is usually higher than that of pure cement paste. This phenomenon is caused by increased fracture energy and reduced susceptibility to cracking due to presence of inhomogeneities and defects. However, it has also been found, as presented in this article, that cement pastes with finely ground recycled concrete exhibit less shrinkage and more creep, resulting in, in combination with increased tensile strength and reduced stiffness, a reduction in microcracks around the solid inclusions such as aggregate in concrete. In this study, we employed digital image correlation to monitor the development of these cracks and evaluate their opening. Increased resistance of recycled pastes to pure cement paste, especially when fly ash or slag have been added to the mixtures, can lead to a reduction in the formation of microcracks in the vicinity of aggregate, thereby increasing their resistance to mechanical stress and durability.

Keywords: Concrete recycling, Grinding, Shrinkage, Creep, Microcracks, Cement paste, Slag, Fly Ash

Hodnotenie rádioaktivity cementových kompozitov s vysokopecnou troskou

Eva SINGOVSKÁ, Adriana EŠTOKOVÁ

Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Ústav environmentálneho inžinierstva, Slovenská republika
e-mail: eva.singovszka@tuke.sk

Súhrn

Poznanie rádioaktivity stavebných materiálov je nevyhnutné vzhľadom na vnútorné prostredie budov, kde človek strávi až 90 % času svojho života. Snahou je regulovať expozíciu človeka ionizačným žiarením a teda znížiť zdravotné riziko ako následok ožiarenia prírodnými rádionuklidmi na čo najnižšiu mieru. Príspevok sa zaoberá štúdiom prirodzenej rádioaktivity cementových kompozitov s obsahom odpadov – vysokopecnej trosky. V práci sú prezentované výsledky monitorovania gama žiarenia prostredníctvom merania hmotnostných aktivít najvýznamnejších prírodných rádionuklidov ^{226}Ra , ^{232}Th a ^{40}K , ktoré sa bežne nachádzajú v stavebných materiáloch. Hodnoty indexu hmotnostnej aktivity rádionuklidov (I) v cementových kompozitoch s prídavkom vysokopecnej trosky sa pohybovali od $I = 0,05$ pre samotný cement CEM I až do $I = 0,37$ pre vysokopecnú trosku. U žiadnej zo vzoriek cementových kompozitov ani u trosky samotnej nebola prekročená limitná hodnota ani jedného z analyzovaných rádiologických ukazovateľov. Na základe toho je možné považovať náhradu cementu skúmanou vysokopecnou troskou z hľadiska dodržania limitov pre ochranu zdravia pred rádioaktívnym žiarením za prijateľnú.

Kľúčové slová: rádioaktivita, vysokopecná troska, cementové kompozity

Úvod

Je všeobecne známe, že niektoré stavebné materiály sú prirodzene viac rádioaktívne než ostatné. Všetky stavebné materiály a výrobky, ktorých pôvodom sú prírodné suroviny, však obsahujú rôzne množstvo prírodných rádionuklidov uránu (^{238}U) a tória (^{232}Th) a rádioaktívny izotop draslíka (^{40}K). ^{226}Ra , ktoré patrí do reťazca rozpadu ^{238}U , je rádiologicky dôležitejší, preto sa častejšie stanovuje ^{226}Ra namiesto izotopu ^{238}U . Zabudovanie stavebných materiálov do stavieb predstavuje zvýšenú úroveň prirodzenej rádioaktivity¹. Tieto rádionuklidy sú zdrojmi vonkajšej a vnútornej rádioaktivity. Vonkajšia radiácia je spôsobená gama žiarením pochádzajúcim z rozpadu reťazcov uránu, tória a draslíka ^{40}K . Vnútna radiácia je spôsobená krátkotrvajúcimi dcérskymi produktami radónu, ktoré sa uvoľňujú do vzduchu v miestnosti². Radiačné aktivity ^{226}Ra , ^{232}Th a ^{40}K v stavebných materiáloch a výrobkoch závisia predovšetkým od geologických a geografických podmienok, rovnako aj od geochemických vlastností týchto materiálov³. Vzhľadom k tomu, že tieto rádionuklidy nie sú v prírode rovnomerne rozložené, je potrebná znalosť ich distribúcie v prírode⁴. Sledovanie koncentrácie rádioaktívnych prvkov v stavebných materiáloch, ako aj úrovné rádioaktivity emitovanej týmito materiálmi za účelom posúdenia radiačných rizík pre ľudské zdravie, je veľmi dôležité, pretože väčšina populácie trávi približne 80 % svojho času vo vnútri budovy⁵.

Najosvedčenejšími stavebnými látkami sú materiály prírodného pôvodu (drevo, prírodné vlákňité materiály, hlina, kameň) a výrobky z nich bez zdraviu škodlivých prímiesí. Výrobky z minerálnych materiálov, ako tehla, vápno, sadra alebo betónové tvarovky, zaťažujú vnútornú klímu budov len minimálnou mierou. Avšak väčšina stavebných materiálov prírodného pôvodu obsahuje malé množstvá prirodzene sa vyskytujúceho rádioaktívneho materiálu (NORM), hlavne rádionuklidy z rozpadných reťazcov ^{238}U a ^{232}Th a rádioaktívny izotop draslíka ^{40}K . Preto základnými ukazovateľmi miery rádioaktivity stavebných materiálov sú hmotnostné aktivity izotopov rádia (a_{Ra}), tória (a_{Th}) a draslíka (a_{K})⁵.

Koncentrácia aktivity rádionuklidov v stavebných materiáloch sa značne líši v závislosti od povahy a pôvodu surovín. Prírodné stavebné materiály vo všeobecnosti odrážajú geológiu miesta pôvodu.

Priemerné koncentrácie ^{226}Ra a ^{232}Th v zemskej kôre sú približne okolo 40 Bq.kg^{-1} , kým hmotnostná aktivita ^{40}K dosahuje 400 Bq.kg^{-1} ⁶⁻⁸.

Americké, austrálske, indické a britské uhlie obsahuje až asi $16,24 \text{ Bq.kg}^{-1}$ uránu, v Nemecku až $52,78 \text{ Bq.kg}^{-1}$ a uhlie z Brazílie a Číny dosahuje až koncentrácie $81,2 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Koncentrácie tória sú často trikrát vyššie ako uránu ^{9,10}. Vo všeobecnosti najnižšiu mieru rádioaktivity dosahujú materiály ako vápenec, sadra, piesok, drevo, naopak vyššie hodnoty sa spájajú s ílom, kamenivom, pórobetónom alebo keramikou ¹¹.

Aktivita rádionuklidov v určitých druhoch priemyselných vedľajších produktov, ktoré sa používajú pri výrobe stavebných materiálov, môže byť však výrazne vyššia v porovnaní s prírodnými stavebnými materiálmi ⁶⁻⁸. Na výrobu stavebných hmôt sa v súčasnosti používa približne 60 000 rôznych látok a pred použitím sa len nepatrná časť podrobuje testom zameraným na ich vplyv na zdravie užívateľov a vplyv na životné prostredie. Niektoré druhy trosiek, škvár, úletových popolčiek, odpadovej priemyselnej sadry, separovaných kalov a odpadov pri ťažbe rúd môžu byť problematické v súvislosti s ich zvýšeným rádioaktívnym pôsobením, čo sa týka aj niektorých druhov prírodných kameňov (napr. žuly, tufu, pemzy), fosfátových sadier a glazúr.

Metalurgický priemysel priamo ovplyvňuje životné prostredie svojimi vedľajšími produktmi, ako napríklad rôznymi technologickými odpadmi, ktoré sú nebezpečné pre okolité prostredie (troska, žiaruvzdorné materiály, kal, prach atď.). Tieto nebezpečné materiály sa najčastejšie likvidujú na skládkach. Najčastejším technologickým odpadom, ktorý je nesprávne zlikvidovaný, je nespracovaná oceľová troska. Prostredníctvom povedomia o environmentálnych aspektoch a nedávnej koncepcii trvalo udržateľného rozvoja, rozsiahly výskum a vývoj v tejto oblasti odstránil trosku z priemyselného odpadu do moderného priemyselného produktu, ktorý sa efektívne a výhodne využíva na mnohé priemyselné účely, hlavne ako surovina v stavebných aplikáciách ¹²⁻¹⁴.

Medzi často využívané vedľajšie produkty v stavebníctve sa radia rôzne druhy trosiek. Trosky z rôznych metalurgických procesov, ktoré obsahujú mnoho užitočných zložiek (kovov a oxidov), sa používajú na rôzne priemyselné a stavebné účely. S cieľom nájsť riešenia pre využívanie druhotných surovín, ako aj kvôli čoraz náročnejším právnym predpisom v ochrane životného prostredia, sa fyzikálne, chemické a rádiochemické vlastnosti tohto materiálu čoraz častejšie podrobujú systematickému výskumu. Dostupná literatúra ukazuje typické, ako aj maximálne koncentrácie aktivít rádionuklidov v bežných stavebných materiáloch a priemyselných vedľajších produktoch používaných v stavebných materiáloch v EÚ ⁸⁻¹⁰. Maximálne hodnoty aktivity pre trosku sú pre ^{226}Ra je 2100 Bq.kg^{-1} , pre ^{232}Th je 340 Bq.kg^{-1} a pre ^{40}K je 1000 Bq.kg^{-1} ⁶⁻⁸. Koncentrácie rádionuklidov, ktoré sa vyskytujú v určitých druhoch priemyselných vedľajších produktov (popolček, fosfát atď.), môžu byť často výrazne vyššie v porovnaní s prírodnými stavebnými materiálmi ¹⁵.

Príspevok sa zaoberá monitorovaním rádioaktivity cementových kompozitov s prímiesou vysokopecnej trosky v rôznych pomeroch. Cieľom štúdie je posúdiť, či prídanie vysokopecnej trosky nespôsobí nadmerné zvýšenie aktivity rádionuklidov hotových kompozitov vo väzbe na stanovené limitné hodnoty.

Materiál a metódy

Príprava cementových kompozitov

Na výskum rádioaktivity stavebných materiálov bolo použitých 5 typov cementových kompozitov s minimálnou pevnosťou betónu C 35/45 a s maximálnym vodným súčiniteľom 0,45, pripravených na základe receptúr, v ktorých bola nahrádzaná spojivová časť – cement v objeme 0 % (referenčná receptúra), 65 %, 75 %, 85 % a 95 % vysokopecnou troskou (Cementárne Ladce). Označenie týchto zmesí je K0, K1, K2, K3 a K4 podľa objemu nahradenej časti cementu. Tabuľka 1 udáva receptúry pripravených zmesí na 1 m^3 čerstvého betónu. Receptúry boli prepočítané na reálne navážky pre prípravu menších vzoriek o rozmere $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$.

Tabuľka 1: Receptúra zámesí kompozitov

Zložky	K 0	K 1	K 2	K 3	K 4
Cement CEM I 42.5 R [kg]	360	126	90	54	18
Troska [kg]	0	234	270	306	342
Náhrada cementu [%]	0	65	75	85	95
Voda [l]	162				
Kamenivo fr. 0/4 mm [kg]	825				
Kamenivo fr. 4/8 mm [kg]	235				
Kamenivo fr. 8/16 mm [kg]	740				

Rádiologická analýza cementových kompozitov

Vytvrdnuté cementové kompozity boli podrvené čeľuťovým drvičom (BRIO BCD 3), následne pomleté planetárnym rotačným mlynom (SFM -1) na predpísanú zrnitosť 0,5 mm a homogenizované. Potom boli práškové vzorky jednotlivých kompozitov umiestnené do Marinelliho nádob o objeme 450 ml, zvážené za účelom určenia presnej hmotnosti a hermeticky uzatvorené. Po uzatvorení sa podrobili ustáleniu tzv. Rn rovnováhy po dobu 45 dní za účelom analýzy obsahu rádionuklidov ^{226}Ra , ^{232}Th a ^{40}K .

Na analýzu bol použitý gama spektrometer s meracím systémom EMS-1 SH, ktorý sa skladá z oloveného tieniaceho kontajneru NE 3505 (90 mm vrstva, 350 kg) zvnútra pokrytím pocínovaným medeným plechom o hrúbke 2 mm, scintilačnej detekčnej sondy typu NS 9502E s NaI/Tl scintilátorom typu SKG 1S 50x50 s fotonásobičom 9266KB08, mnohokanálovým analyzátorom MC4K s optimalizovaným rozlíšením 1024 kanálov¹⁶. Systém EMS-1A SH umožňuje detekciu gama rádionuklidov s energiou emitujúceho žiarenia väčšou než 50 keV z kvapalných, sypkých alebo práškových vzoriek v Marinelliho nádobe. Aktivita rádionuklidov ^{226}Ra , ^{232}Th bola stanovená meraním ich dcérskych produktov, aktivita ^{40}K bola meraná priamo. Analogicky ako kompozitné vzorky boli analyzované aj vstupné materiály: cement, troska a kamenivo.

Rádiologické parametre

Na základe nameraných hmotnostných aktivít jednotlivých rádionuklidov a_{Ra} , a_{Th} a a_K v skúmaných kompozitoch boli stanovené nasledujúce rádiologické parametre: index hmotnostnej aktivity I a ekvivalentná aktivita rádia (Ra_{eq}). Pre posúdenie plnenia bezpečnostných požiadaviek na stavebné materiály z hľadiska prírodnej rádioaktivity materiálov bol vypočítaný index hmotnostnej aktivity rádionuklidov I , ktorý je váhovaným súčtom hmotnostnej aktivity rádia (^{226}Ra), hmotnostnej aktivity tória (^{232}Th) a hmotnostnej aktivity draslíka (^{40}K), určený vzťahom (1)⁹:

$$I = \frac{a_{Ra}}{300 \text{ Bq.kg} - 1} + \frac{a_{Th}}{200 \text{ Bq.kg} - 1} + \frac{a_K}{3000 \text{ Bq.kg} - 1} \quad (1)$$

Ekvivalentná aktivita rádia Ra_{eq} , ktorá charakterizuje špecifickú úroveň rádioaktivity a berie do úvahy s tým spojené radiačné riziko, pretože distribúcia prírodných rádionuklidov v stavebných materiáloch nie je jednotná, bola vypočítaná podľa vzťahu (2)¹²:

$$Ra_{eq} = a_{Ra} + 1,43a_{Th} + 0,077a_K [\text{Bq.kg}^{-1}] \quad (2)$$

Výsledky a diskusia

Tabuľka 2 uvádza namerané hmotnostné aktivity jednotlivých rádionuklidov vo vstupných materiáloch a kompozitoch s pridaním vysokopecnej trosky, ako aj vypočítané indexy hmotnostnej aktivity rádionuklidov a ekvivalentnú aktivitu rádia. Prezentované výsledky sú aritmetickým priemerom z dvoch meraní.

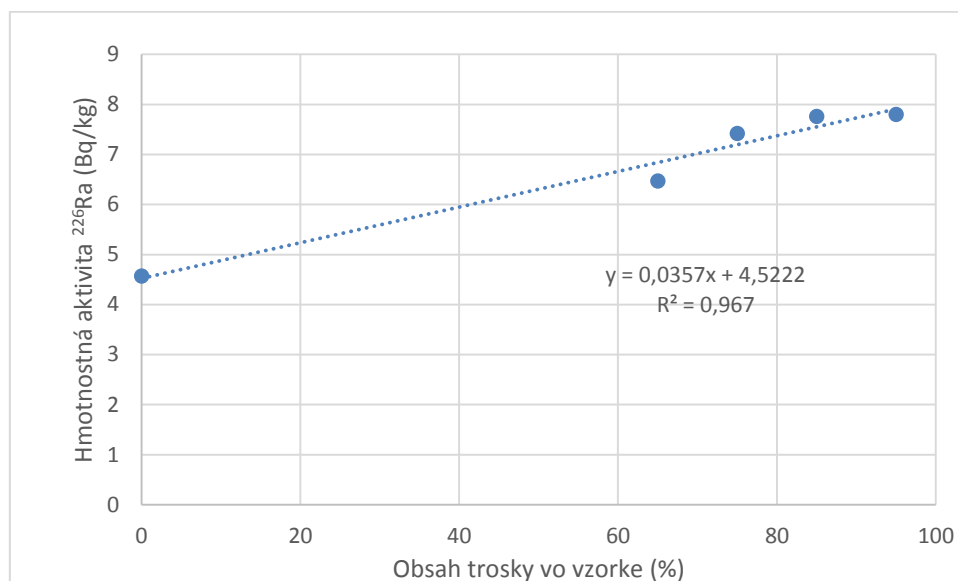
Tabuľka 2: Výsledky analýzy práškových kompozitov

	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	Ra _{eq}	I
	[Bq.kg ⁻¹]				[-]
CEM I	3,03±0,32	11,63±0,56	57,27±14,37	24,07	0,09
Kamenivo	4,56±0,19	5,86±0,32	29,40±9,03	15,19	0,05
Troska	34,15±0,9	38,85±1,5	183,59±4,04	103,83	0,37
K0	4,57±0,24	12,99±0,41	289,30±11,41	45,42	0,17
K1	6,47±0,25	16,68±0,44	293,76±12,01	52,95	0,20
K2	7,42±0,22	14,14±0,39	267,81±9,84	48,27	0,18
K3	7,76±0,23	12,76±0,40	248,75±10,53	45,16	0,17
K4	7,80±0,23	14,71±0,41	279,42±10,74	50,35	0,19

Na základe výsledkov v tabuľke 2, k prírodnej rádioaktivite najviac prispieva rádionuklid ⁴⁰K, nakoľko jeho hmotnostné aktivity boli niekoľkonásobne vyššie ako hmotnostné aktivity rádionuklidov ²²⁶Ra a ²³²Th vo všetkých študovaných kompozitoch aj vo vstupných surovinách.

Pri analýze výsledkov vstupných surovín je možné konštatovať, že najnižšia aktivita rádionuklidu ⁴⁰K bola zistená v kamenive (29,40 Bq.kg⁻¹), zatiaľ čo najvyššia hodnota pre rovnaký rádionuklid dosiahla 183,59 Bq.kg⁻¹ bola nameraná vo vysokopecnej troske. Najnižšia hodnota ²²⁶Ra (3,03 Bq.kg⁻¹) bola nameraná v cemente a najvyššia hodnota bola 34,15 Bq.kg⁻¹ znova pri vysokopecnej troske. Najvyššia hodnota aktivity pre ²³²Th (38,846 Bq.kg⁻¹) bola zistená pri vysokopecnej troske a najnižšia hodnota (5,855 Bq.kg⁻¹) pri kamenive.

Z výsledkov je možné konštatovať, že hodnoty hmotnostnej aktivity rádionuklidov v troske boli niekoľkonásobne vyššie ako v ostatných vstupných surovinách – v cemente a v kamenive. Namerané hmotnostné koncentrácie cementových kompozitov sú vyššie v porovnaní s výsledkami autorov v práci ¹³. V porovnaní s výsledkami zahraničných autorov sú namerané hodnoty extrémne nízke ¹². Rozdiely v hmotnostných koncentráciách je možné vysvetliť rozdielnym obsahom rádionuklidov vo vstupných surovinách, ktoré sú významne závislé v závislosti od ich chemického zloženia vo vzťahu ku geologickému zdroju a geochemickým charakteristikám. Pri porovnaní hmotnostných aktivít jednotlivých kompozitov bola zistená lineárna závislosť medzi aktivitou ²²⁶Ra a obsahom trosky s korelačným koeficientom R = 0,98 (obrázok 1). Pre ostatné rádionuklidy táto závislosť nebola potvrdená.



Obrázok 1: Lineárna závislosť medzi aktivitou ^{226}Ra a vysokopecnou troskou

Pre posúdenie celkového rádiologického rizika stavebných materiálov sa používa index hmotnostnej aktivity rádionuklidov, ktorý sa pre vstupné suroviny pohyboval od $I = 0,05$ po $I = 0,37$. Porovnávajúc vypočítané indexy hmotnostnej aktivity pre jednotlivé kompozity, neboli zaznamenané významné rozdiely, keďže hodnoty indexu sa pohybovali v úzkom rozmedzí od $I = 0,17$ do $I = 0,20$. Avšak, s výnimkou vzorky K3, boli vypočítané indexy hmotnostných aktivít vzoriek s troskou vyššie ako u vzorky K0 bez pridania trosky. Avšak, korelácia medzi obsahom trosky a rádioaktivitou výsledného kompozitu nebola na základe hodnotenia indexu hmotnostnej aktivity potvrdená. Pre stavebné výrobky určené na výstavbu stavieb s pobytovými priestormi je limitná hodnota hmotnostnej aktivity rovná jednej ². Vo všetkých hodnotených vzorkách materiálu bol vypočítaný index hmotnostnej aktivity nižší ako je limitná hodnota. Navyše sa nepotvrdil predpoklad o zásadnom vplyve vysokej náhrady trosky na zvýšení ionizačného rizika výsledných kompozitov.

Ekvivalentná aktivita rádia sa pohybovala v rozmedzí od $15,19 \text{ Bq.kg}^{-1}$ (kamenivo) po $103,83 \text{ Bq.kg}^{-1}$ (vysokopecná troska). Pre kompozity s obsahom trosky bola hodnota Ra_{eq} na približne rovnakej úrovni od $45,16$ po $52,95 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Maximálna hodnota ekvivalentnej aktivity má byť nižšia ako 370 Bq.kg^{-1} . Na základe výsledkov merania je možné konštatovať, že v hodnotených vzorkách nedošlo k prekročeniu požadovaného limitu ani v prípade ekvivalentnej aktivity rádia ². s výnimkou vzorky K3, boli zistené u všetkých vzoriek s troskou vyššie hodnoty v porovnaní s referenčným kompozitom.

Záver

Výskum sa zaoberal vplyvom náhrady cementu vysokopecnou troskou na zvýšenie prirodzenej rádioaktivity cementových kompozitov. Predpoklad, že pridanie skúmanej trosky do cementového kompozitu spôsobí zvýšenie rádiologických parametrov výsledného kompozitu sa nepotvrdilo. Naopak, kompozity s troskou dosahovali nižšie hodnoty indexu hmotnostnej aktivity ako referenčná vzorka bez trosky. Toto zistenie si vyžaduje hlbšie štúdium, resp. opakovanie experimentu na štatisticky významnom súbore vzoriek.

Žiadna z nameraných veličín neprekročila limitné hodnoty určené pre rádioaktivitu stavebných materiálov na bezpečné užívanie ($I < 1,0$; $Ra_{eq} < 370 \text{ Bq.kg}^{-1}$). Na základe toho je možné považovať náhradu cementu skúmanou vysokopecnou troskou za prijateľnú z hľadiska dodržania limitov pre ochranu zdravia pred rádioaktívnym žiarením. Dodržanie limitov však nemusí znamenať, že stavebné materiály nemajú negatívny vplyv na zdravie človeka. Informácie o kvalite a kvantite žiarenia môžu slúžiť na posudzovanie a hodnotenie environmentálnych parametrov stavebných materiálov a výber takých, ktoré majú negatívne vplyvy čo najnižšie.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol za finančnej podpory projektu VEGA č. 1/0648/17.

Literatúra

1. Turhan S.: *J. Environ. Radioact.*, Vol. 99(2) (2008).
2. Righi S., Bruzzi L.: *J. Environ. Radioact.*, Vol. 88 (2006).
3. El Taher A et al.: *Appl. Radiat. Isotopes*, Vol. 68(1) (2010).
4. Khan K., Khan H.M.: *Appl. Radiat. Isotopes*, Vol. 54(5) (2001).
5. Nagy E.: *Nizkoenergetický dom – novostavba a renovácia*, Jaga group, Bratislava 2002.
6. Radiological Protection Principles concerning the natural radioactivity of building materials, Radiation Protection 112, European Commission, Directorate General, Environment, Nuclear Safety and Civil Protection, 1999, 11 p. 16
7. Mustonen R., Pennanen M., Annanmaki M., Oksanen E.: *Enhanced radioactivity of building materials. Final Report of the Contract No 96-ET-003 for the European Commission*, Radiation and Nuclear Safety Authority, STUK: Finland p. 16 (1999).
8. Soflic T., Barisic D., Sofilic U.: *Arch. Metall. Mater.* Vol. 56(3), p. 627 – 634 (2011). DOI: 10.2478/v10172-011-0068-y
9. Naturally-occurring radioactive materials (NORM), Available on internet: <http://www.world-nuclear.org/information-library/safety-and-security/radiation-and-health/naturally-occurring-radioactive-materials-norm.aspx> (Access: 18. 12. 2017)
10. Liu H et al.: Characteristics and disposal categorization of solid radioactive waste from the front end of the uranium fuel cycle. In *Naturally occurring radioactive material (NORM VII) Proceedings of an International Symposium Beijing China*, (2013)
11. Huang Y., Bird R.N., Heidrich O.: *Resour. Conserv. Recycl.* Vol 52 (1), 58 (2007).
12. Sieu LN et al.: Natural radioactivity in commonly building materials used in Vietnam In *37th Annual Radioactive Waste Management Symposium*, 1 (2011)
13. Estokova A., Palascakova L.: *Int.J. Env. Res. Pub. He.*, 10, 7165 (2013)
14. Terpakova E.: *Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej*. 32, 555 (2000)
15. Cabanekova, H.: *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, Vol. 209 (1996).
16. *EMS-1A SH - MĚŘÍCÍ SYSTÉM AKTIVITY STAVEBNÍCH HMOT: Návod k použití v.3,0*. Praha: EMPOS, 2012. 38 s.

Evaluation of Radioactivity of Cement Composites with blast furnace slag

Eva SINGOVSKÁ, Adriana EŠTOKOVÁ

Technical University of Kosice, Faculty of Civil Engineering, Institute of Environmental Engineering, Kosice, Slovakia, e-mail: eva.singovszka@tuke.sk

Summary

Nowadays, people spent more than 90 % of their times indoor. The knowledge about the radionuclides activities in building materials is thus essential due to indoor air quality control. The aim is to regulate the exposition in indoor environment and thus eliminate the health risk as a result of exposure to radon. The paper presents the results of mass activities of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K radionuclides in cement composites with cupola furnace slag and gamma index and R_{eq} as well. Gamma index of measured cement composites with cupola furnace slag as cement replacement ranged from 0.05 to 0.37 for concrete and the clear cupola furnace slag, respectively. No exceeding of regulatory limits in terms of R_{eq} or gamma index was detected. The tendency in the increase of mass activities of radionuclides with the increase of fly ash content was confirmed. Consequently, cement replacement by the blast furnace slag can be considered acceptable for compliance with the limits for the protection of health from radioactive radiation. However, compliance with the limits does not mean that building materials do not adversely affect human health. Information on the quality and quantity of radiation can serve to assess and evaluate the environmental parameters of building materials and the selection of those that have the negative impacts as low as possible.

Keywords: radioactivity, blast furnace slag, cement composite

Využití výmětu pro přípravu polymerbetonu

**Eva KULOVANÁ^{a, b}, Miroslav ČERNÝ^a, Tomáš ONDRAČKA^b, Jiří KOIŠ^b,
Jakub KRESA^b, Jakub JOHN^b, Josef JANČÁŘ^{a, c}**

^aVysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno,

e-mail: xckulovana@fch.vut.cz

^bVIA ALTA a.s., Okružní 963/5, 674 01 Třebíč, e-mail: ondracka@via-alta.cz

^cCEITEC, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 123, 612 00 Brno,
e-mail: jancar@fch.vut.cz

Souhrn

Alternativní metodu recyklace představuje zpracování odpadních termoplastů do polymerbetonu. Jako potenciální pojivo byl studován výmět plastového odpadu, který se ve většině případů ukládá na skládku. Dle výsledků strukturní a termické analýzy byl identifikován výmět jako směs polyolefinů (LDPE, LLDPE, PP) s minoritním obsahem dalších plastů, např. PET nebo PVC. Zpracovatelská teplota 190 °C byla nastavena pro zpracování výmětu a přípravu polymerbetonu s obsahem 50 hm. % písku na základě identifikovaného složení a termické stability výmětu. Na základě pozorované morfologie a relativně nízkým nárokům na užité vlastnosti lze plastový výmět shledat vhodným pro přípravu polymerbetonu s uvedeným složením.

Klíčová slova: Recyklace, plastový odpad, polymerbeton, kompozity.

Úvod

Produkce plastového odpadu během posledních let po celém světě dramaticky vzrostla. Běžný plastový odpad patří k biologicky nerozložitelným materiálům, které mohou způsobit znečištění životního prostředí. Některé plastové odpady jsou vyhazovány na pobřeží nebo do oceánů (odhaduje se, že v roce 2010 dosahovalo toto množství až 12,7 milionů tun odpadních plastů¹) a následně ovlivňují mořské organismy².

Plastový výmět zahrnuje odpady, které nepatří do tříděného sběru a nelze je dále zpracovat. Plastový výmět vzniká po roztřídění plastových odpadů na dotřídovací lince. Výmět představuje v průměru 50 % přijatého množství odpadu na dotřídovací linku. V současné době se výmět z třídění plastů ukládá na skládkách nebo se energeticky využívá ve spalovnách komunálního odpadu. Výmět se používá i v cementárnách, kde slouží při výrobě cementu jako palivo.

Zajímavou alternativou recyklace odpadních termoplastů je jejich využití v polymerbetonu^{3, 4}. V roce 2016 byla navržena a zkonstruována technologická linka pro výrobu dílců z odpadních termoplastů a vhodných plniv. Cílem tohoto článku je posoudit možnosti využití výmětu při výrobě takového polymerbetonu.

Experimentální část

Materiály

Plastový výmět byl dodán společností ESKO-T bez detailnější specifikace složení. Ve výmětu lze očekávat majoritní zastoupení polyolefinů s minoritním zastoupením dalších inženýrských plastů (PVC, PA, ABS, aj.). Naopak přítomnost polyethylentereftalátu (PET) není předpokládána z důvodu jeho separace z plastového výmětu a sekundární recyklace. Ve výmětu lze také očekávat přítomnost jiného druhu odpadu, např. papír, kovy nebo elastomery, které mohou v polymerbetonu sloužit jako plnivo.

Patronem tohoto čísla je VIA ALTA, a.s., technologie odpadů pro život

Příprava vzorků

Vzorek polymerbetonu byl připraven na technologické lince, která byla detailně popsána v předchozím článku³ (obrázek 1 vlevo). Plastový výmět byl nadrcen nožovým mlýnem G 400/600 (TERIER) a tato drť byla pomocí pásového dopravníku dopravena do vážené násypky, která se nacházela na technologické lince. Do druhé vážené násypky bylo dopraveno plnivo (písek) pomocí šnekového dopravníku. Obě tyto vstupní suroviny byly přesně zváženy a v hmotnostním poměru 50:50 vysušeny a homogenizovány v technologické lince. Na výstupu z této linky byla homogenní směs o teplotě cca 100 °C, která vstupovala do navazujícího extrudéru. V extrudéru byla směs plastifikována po dobu 5 minut a na výstupu měla vzniklá tavenina kolem 185 – 195 °C. Tavenina byla následně přesunuta do hydraulického lisu, kde byly vylišovány zkušební vzorky o rozměrech 300x300x7,5 mm (obrázek 1 vpravo). Výrobky byly lisovány tlakem 5,8 MPa.



Obrázek 1: Technologická linka pro výrobu polymerbetonu (vlevo) a polymerbeton (vpravo) tvořený výmětem obsahujícím 50 hm. % písku

Termogravimetrická analýza (TGA)

TGA analýza byla provedena na přístroji TGA Q500 (TA Instruments, USA). Termická stabilita plastového výmětu byla sledována v teplotním rozmezí 30 – 800 °C v inertní atmosféře (N₂) při konstantní rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹. Pro stanovení obsahu nespalitelného podílu byl aplikován výpal při 800 °C v atmosféře vzduchu do konstantní hmotnosti.

Termická stabilita plastového výmětu při různých zpracovatelských teplotách byla stanovena v rámci krokového módu v teplotním rozmezí 180 – 260 °C v oxidační atmosféře. Při zvolených teplotách (krok po 10 °C, rychlost ohřevu 20 °C·min⁻¹) byla aplikována 5 min izotermní výdrž, která byla zvolena s ohledem na dobu zpracovatelského cyklu při přípravě polymerbetonu.

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Orientační DSC analýza byla provedena na přístroji DSC Discovery (TA Instruments, USA) v teplotním rozmezí 30 – 270 °C v inertní atmosféře (N₂) při rychlosti ohřevu i chlazení 10 °C·min⁻¹. Byly provedeny 2 cykly ohřevu/chlazení, přičemž prvním cyklem ohřevu byla smazána odezva teplotní historie vzorku. K posouzení složení plastového výmětu byl proto použit DSC záznam z druhého cyklu ohřevu/chlazení.

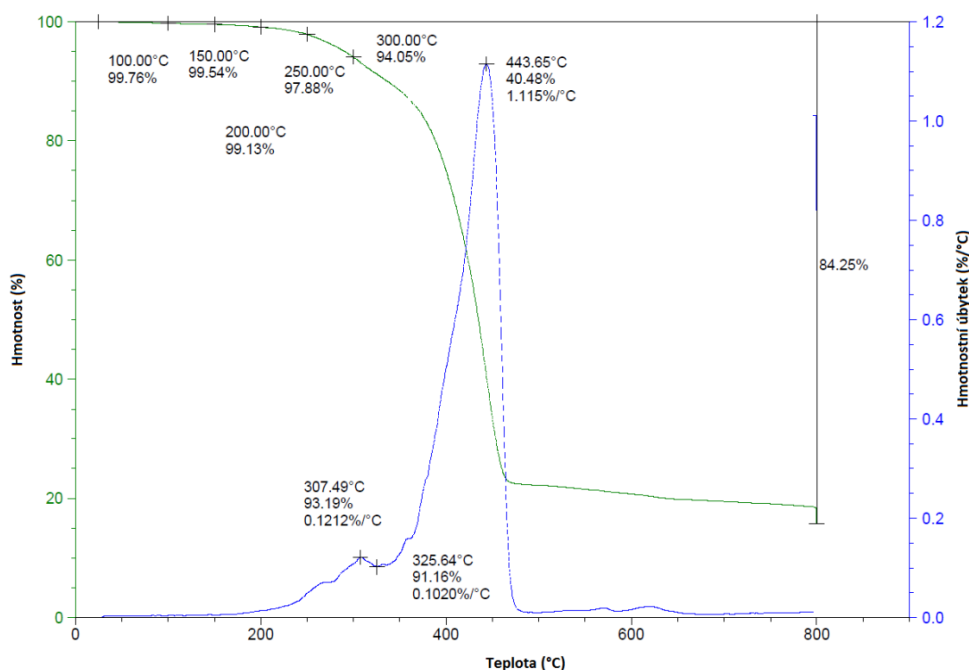
Pro detailní stanovení složení plastového výmětu byla provedena separace polymerních fází následujícím teplotním programem: **1)** ohřev 30 – 200 °C/10 °C·min⁻¹, **2)** izotermní výdrž 10 min, **3)** chlazení 200 – 0 °C/10 °C·min⁻¹, **4)** izotermní výdrž 1 min, **5)** ohřev 0 – 200 °C/10 °C·min⁻¹, **6)** izotermní výdrž 10 min, **7)** chlazení 200 – 0 °C/40 °C·min⁻¹ (izotermní výdrž 30 min při teplotách 134, 124, 114, 104 a 94 °C), **8)** izotermní výdrž 1 min, **9)** ohřev 0 – 200 °C/10 °C·min⁻¹, **10)** izotermní výdrž 10 min, **11)** chlazení 200 – 30 °C/10 °C·min⁻¹. Teploty 94 – 134 °C byly zvoleny pro separaci vzniklých krystalických fází s následnou separací endotermních piků tání při následném ohřevu.

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Morfologie lomové plochy plastového výmětu a polymerbetonu byla pozorována pomocí SEM (ZEISS EVO LS 10, Německo). Lomová plocha byla připravena křehkým lomem vzorku v kapalném dusíku. Pro samotnou analýzu byly vzorky deponovány 20 nm vrstvou Au/Pd. Vzorky byly měřeny v sekundárním emisním módu při urychlovacím napětí 15 kV, pracovní vzdálenost byla 12 mm. Pro detailnější analýzu byla provedena prvková analýza pozorovaných oblastí.

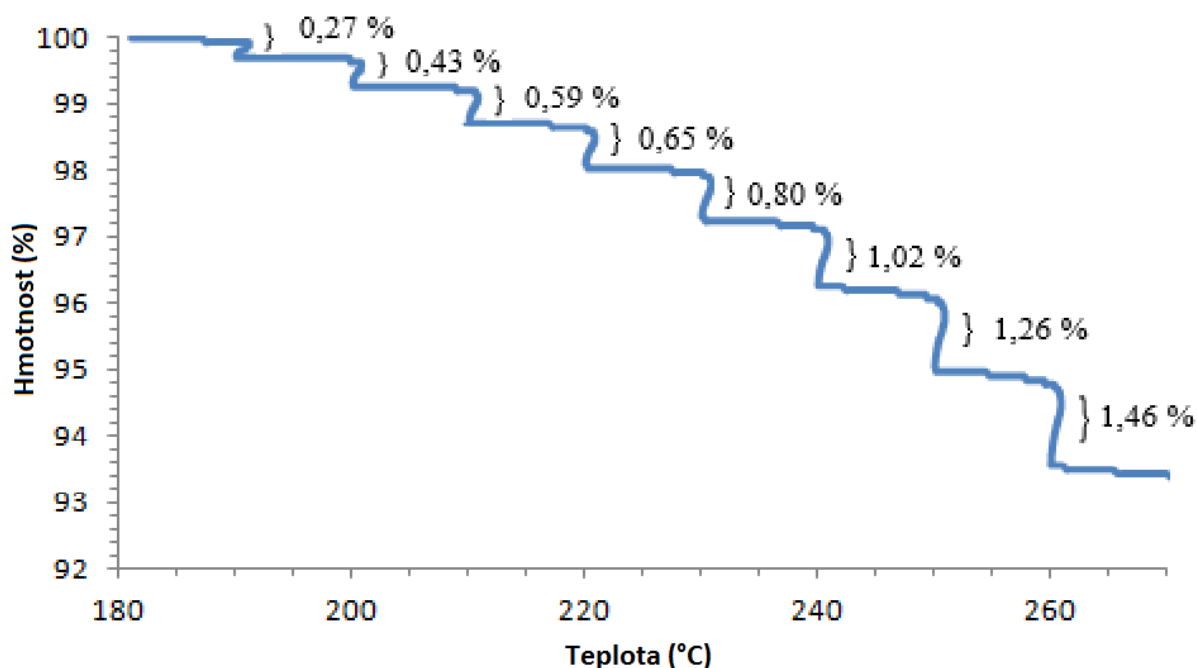
Výsledky a diskuse

Termická stabilita plastového výmětu je zobrazena na obrázku 2. Plastový výmět je při zvolené zpracovatelské teplotě 190 °C stabilní (úbytek hmotnosti cca 0,75 %). Nad touto teplotou je pozorována vyšší rychlost rozkladu značně degradovaných složek výmětu, např. PVC, neodseparovaný podíl PET, apod. Nad teplotou ~330 °C dochází k rozkladu polyolefinů, u kterých je předpokládána vyšší termická stabilita vlivem konstitučního složení a termo-oxidační stabilizace. Na základě první derivace TGA křivky byla pozorována nejvyšší rychlost rozkladu majoritní fáze výmětu při teplotě ~444 °C. Obsah nespalitelného podílu (anorganické plnivo) byl v měřeném vzorku stanoven na 15,7 hm. %.



Obrázek 2: TGA měření plastového výmětu

Výběr zpracovatelské teploty byl potvrzen TGA měřením v krokovém módu (obrázek 3). Při zvolené zpracovatelské teplotě 190 °C byl pozorován nejnižší hmotnostní úbytek ~0,27 %, přičemž při vyšších teplotách významně rostly hmotnostní úbytky materiálu vlivem vyšší míry termické degradace.

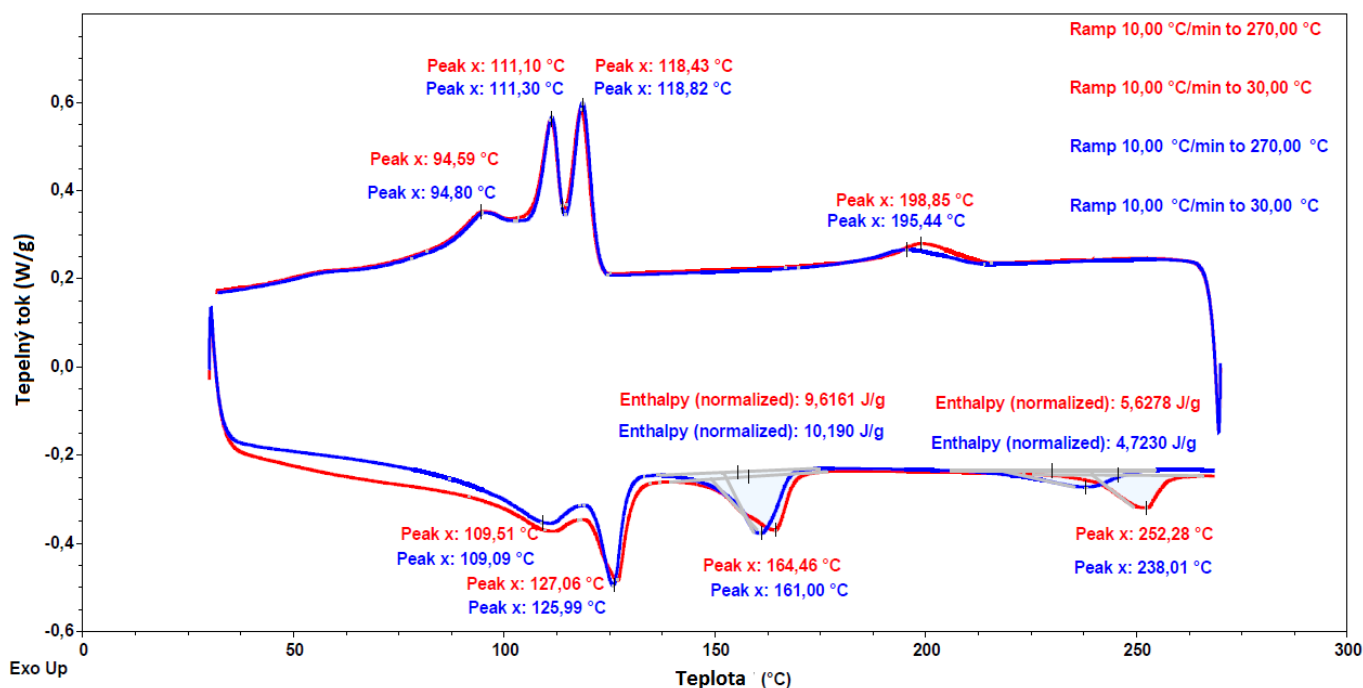


Obrázek 3: TGA měření výmětu s izotermními výdržemi od 180 do 260 °C

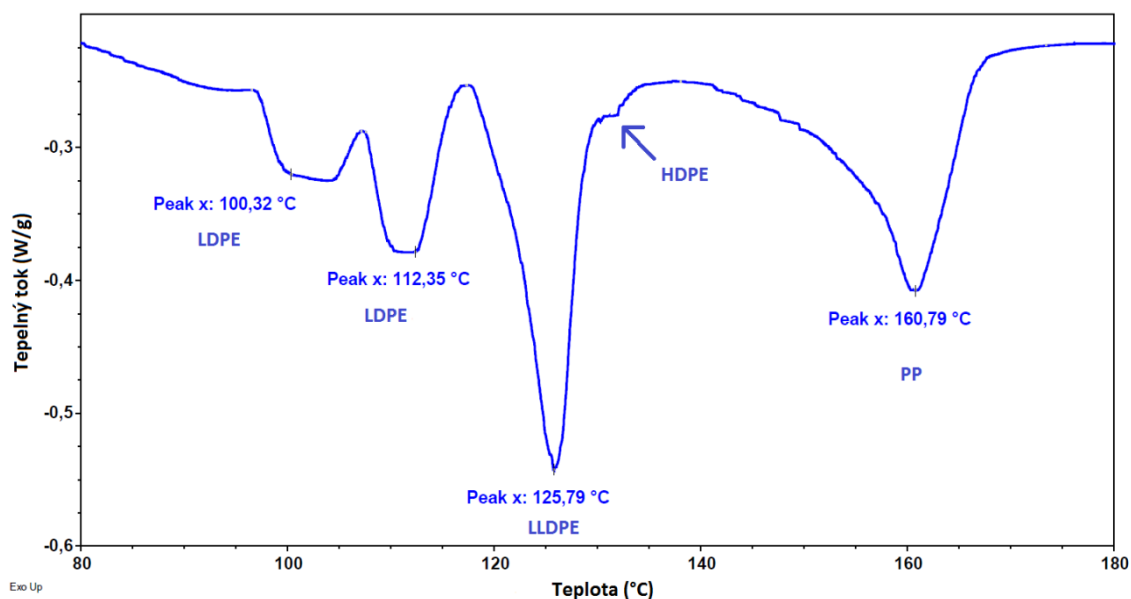
Výsledky DSC analýzy jsou uvedeny na obrázku 4. Při prvním i druhém cyklu ohřevu byly detekovány 4 endotermní píky tání z druhého cyklu ohřevu s maximy při teplotách 109, 126, 161 a 238 °C doplněné o exotermní píky krystalizace z druhého cyklu chlazení s maximy při teplotách 95, 111, 119 a 195 °C. Přítomnost více endotermních/exotermních píků tání/krystalizace signalizuje v tomto případě očekávanou přítomnost více druhů polymerů⁵, konkrétně pak LDPE (109 °C), HDPE (126 °C), PP (161 °C) a PET (238 °C).

V případě PET lze navíc z rozdílu teplot tání odečtených z prvního a druhého ohřevu odvodit značnou míru chemické degradace vlivem štěpení labilních esterových vazeb. Naproti tomu hodnoty teplot tání pro frakce polyolefinů vykazují totožné hodnoty teplot tání pro oba ohřevy, což značí výrazně vyšší hydrolytickou a termo-oxidační stabilitu v porovnání s PET. Vzhledem k hodnotám entalpie tání PP a PET (obrázek 4) je možno usoudit o jejich obsahu v řádech jednotek % ve vzorku za předpokladu jejich plné krystalinity.

Záznam DSC měření dle metodiky pro separaci a kvantifikaci jednotlivých polymerních fází je zobrazen na obrázku 5. Z výšek endotermních píků tání polyethylenu lze porovnáním s literaturou⁶⁻¹⁰ odhadnout poměr jednotlivých typů PE. Polyethylen bude tvořený ze 60 – 70 hm. % LLDPE ($T_m = 126$ °C) a dále z LDPE ($T_m = 100$ a 112 °C). V malém množství může být přítomen i HDPE projevující se jako rameno endotermního píku tání při teplotě 130 – 135 °C. Druhá DSC analýza vedla k výraznému upřesnění složení polymerní části plastového výmětu a vedla k částečné revizi výsledků z první DSC analýzy.

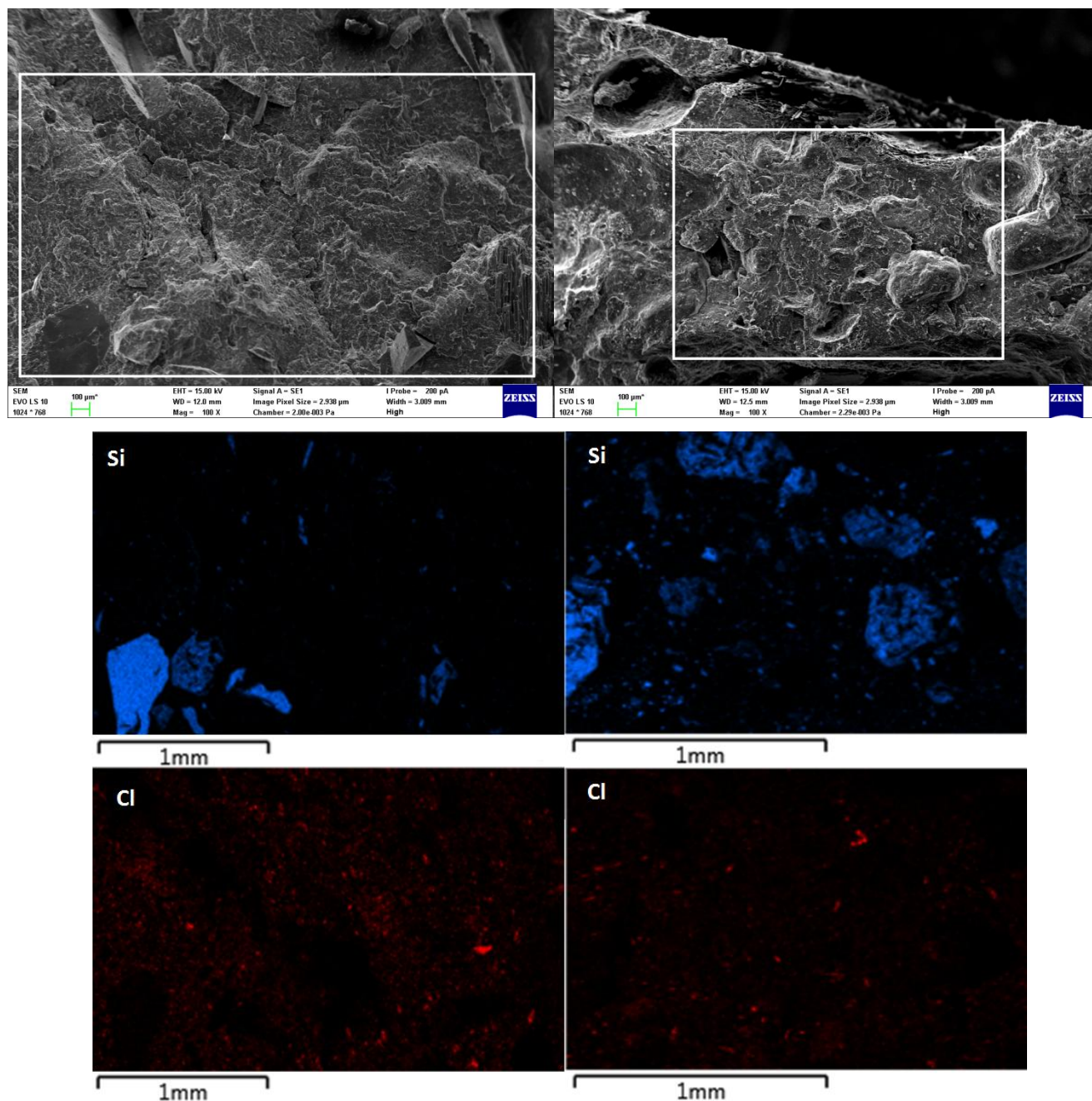


Obrázek 4: DSC plastového odpadního výmětu



Obrázek 5: DSC plastového odpadního výmětu – separace polymerních fází

Na obrázku 5 je zobrazena morfologie lomové plochy plastového odpadního výmětu (vlevo) a polymerbetonu obsahujícího 50 hm% písku a 50 hm. % použitého výmětu (vpravo). Pro oba vzorky jsou patrné vakance a díry vzniklé v důsledku slabé mezifázové adheze mezi jednotlivými polymerními fázemi (výmět) a mezi pojivem a plnivem (polymerbeton). Pozorováním morfologie lomové plochy polymerbetonu je patrné šíření lomu na rozhraní pojivo-plnivo pravděpodobně i vlivem široké distribuce zrnitosti plniva (viz prvková mapa Si na obrázku 5 vpravo). Na základě prvkové analýzy byla prokázána přítomnost stopového množství blíže nespecifikovaných nečistot na bázi hliníku, draslíku, sodíku, vápníku či železa, které nebyly během procesu recyklace odstraněny. Některé z uvedených detekovaných prvků mohou mít také příslušet anorganickým plnivům, např. Ca (CaCO_3) nebo Fe (Fe_xO_y pigmenty). Prvková analýza také zodpověděla otázku přítomnosti PVC ve výmětu, a sice důkazem přítomnosti chloru (Cl, obrázek 5 dole).



Obrázek 6: SEM snímky (nahore) a prvková mapa Si a Cl (dole) čistého výmětu (vlevo) a kompozitu na bázi výmětu obsahujícího 50 hm.% písku (vpravo) – oblasti použité pro prvkovou analýzu vyznačeny obdélníky

Závěry

Na základě DSC a TGA analýzy byl blíže identifikován plastový odpadní výmět jako směs plastového recyklátu s majoritním zastoupením polyolefinů (LDPE, LLDPE, PP) a minoritním obsahem PVC a neodseparovaného PET. S ohledem na stanovené složení, termickou stabilitu výmětu a dobu zpracovatelského cyklu byla zvolena zpracovatelská teplota 190 °C pro přípravu polymerbetonu s 50 hm. % anorganického plniva (písek) s využitím plastového odpadního výmětu jako pojiva. Na základě morfologie připraveného kompozitního materiálu lze hodnotit plastový odpadní materiál jako potenciálně vhodný pro přípravu polymerbetonu díky bezproblémové zpracovatelnosti běžnými metodami tváření plastů, termické stabilitě a reologickým vlastnostem taveniny výmětu pro dosažení uspokojivé distribuce anorganického plniva v polymerní matici.

Poděkování

Tento článek vznikl za finanční podpory Technologické agentury ČR v programu Zéta a projektu TJ01000034 pod názvem Výzkum odpadních termoplastů pro jejich následné využití ve výrobě stavebních hmot.

Literatura

1. JAMBECK J. R., GEYER R., WILCOX C., SIEGLER T. R., PERRYMAN T. R., ANDRADY A., NARAYAN R., LAW K. L.: Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768 (2015).
2. MATTSSON K., HANSSON L. A., CEDERVALL T.: Nano-plastics in the aquatic environment. *Environ. Sci. Process. Impacts* 17, 1712 (2015).
3. ČERMÁK J., JOHN J., ŠTASTNÍK S.: Možnosti využití odpadních termoplastů ve stavebnictví. *Waste Forum* 4, 202 (2016).
4. KULOVANÁ E., ČERNÝ M., KOIŠ J., KRESA J., JOHN J., JANČÁŘ J.: Vliv znečištění PET na tepotní okrajové podmínky při výrobě polymerbetonu. *Waste Forum* 4, 525 (2018).
5. BOROVSANAKA I., DOBREVA T., BENAVENTE R., DJOUMALISKY S., KOTZEV G.: Quality assessment of recycled and modified LDPE/PP blends. *Journal of Elastomer and Plastics* 44, 479 (2012).
6. KYU T., HU S.-R., STEIN R. S.: Characterization and Properties of Polyethylene Blends II. Linear Low-Density with Conventional Low-Density Polyethylene. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 25, 89 – 103 (1987).
7. WU X., CHEN J., ZENG X.: The application of DSC in identification of LDPE/LLDPE blends mulching film. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 189, 183 – 193 (1991).
8. PRASAD A.: A Quantitative Analysis of Low Density Polyethylene and Linear Low Density Polyethylene Blends by Differential Scanning Calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods. *Polymer Engineering and Science* 38, 1716 – 1728 (1998).
9. LEE H. S., DENN M. M.: Blends of Linear and Branched Polyethylenes. *Polymer Engineering and Science* 40, 1132-1142 (2000).
10. MÜLLER A. J., ARNAL M. L., SPINELLI A. L., CANIZALES E., PUIG C. C., WANG H., HAN C. C.: Morphology and Crystallization Kinetics of Melt Miscible Polyolefin Blends. *Macromolecular Chemistry and Physics* 204, 1497 – 1513 (2003).

The utilization of plastic residues from separation for polymer concrete preparation

Eva KULOVANÁ^{a,b}, Miroslav ČERNÝ^a, Tomáš ONDRAČKA^b, Jiří KOIŠ^b, Jakub KRESA^b, Jakub JOHN^b, Josef JANČÁŘ^{a,c}

^a Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

^b VIA ALTA a.s., Okružní 963/5, 674 01 Třebíč

^c CEITEC, Brno University of Technology, Purkyňova 123, 612 00 Brno

Summary

The processing of waste thermoplastics into polymer concrete represents an alternative method of recycling. The plastic residues from separation, which are mostly landfilled, have been studied as a potential binder. This waste material included LDPE, LLDPE and PP, however the presence of PET and PVC was proved as well according to structural and thermal analysis. The processing temperature value (190°C) was adjusted for pure polymer waste and polymer concrete containing 50 wt.% of sand by thermal stability and composition of polymer waste. Studied mixture of waste thermoplastics is suitable for preparation of polymer concrete with mentioned composition because of the observed morphology and low requirements for its utility properties.

Keywords: recycling, plastic waste, polymer concrete, composites

Metodológia výskumu pre získanie úplného matematického modelu lisovania biomasy závislého od geometrie lisovacej komory

Miloš MATÚŠ, Peter KRIŽAN, Ľubomír ŠOOŠ, Juraj BENIAK

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Strojnícka fakulta, Nám. Slobody 17, 81231 Bratislava, Slovenská republika

e-mail: milos.matus@stuba.sk

Súhrn

Produkcia tuhých ušľachtilých biopalív z rôznych druhov odpadových materiálov celosvetovo narastá. Úspešný a efektívny výrobný proces však závisí od množstva vzájomne sa ovplyvňujúcich parametrov. Hlavným cieľom výskumu v tejto štúdii je navrhnúť matematicko-fyzikálny model lisovania biomasy s ohľadom na geometriu lisovacej komory, ktorý umožní priamu optimalizáciu parametrov zhutňovania s cieľom získať vysokokvalitnú produkciu pri minimálnej spotrebe energie výrobného procesu. Presný a komplexný matematický opis procesu zhutňovania biomasy, konkrétne smrekových pilín, bol získaný návrhom a vyhodnotením systematicky realizovaných experimentov. Aplikácia týchto modelov v praxi umožňuje riadiť a optimalizovať celý proces zhutňovania drevného odpadu do formy tuhého biopaliva. Tieto modely sú obzvlášť dôležité predovšetkým pre ich možnosť optimalizácie priamo konkrétnych konštrukčných parametrov lisovacej komory už v čase jej konštrukčného návrhu.

Kľúčové slová: biomasa, zhutňovanie, stlačiteľnosť, matematický model, tuhé biopalivo, lisovacia komora.

Úvod

Efektívne lisovanie biomasy do formy tuhých biopalív, je pomerne zložitý proces, nakoľko biomasa je živý materiál, ktorého vlastnosti sa menia nielen druhovo, ale aj vekom, vlhkosťou, miestom rastu, chemickým zložením atď. Preto navrhnúť efektívnu technológiu pre jej spracovanie do formy peliet či brikiet podliehajúcich kvalitatívnym normám a súčasne túto technológiu zhutňovania energeticky optimalizovať, je veľmi náročné a v súčasnosti ťažko realizovateľné. Tento stav je možné zmeniť a výrazne prispieť k optimalizácii procesu lisovania biomasy z rôznych hľadísk poznáním matematických modelov lisovania biomasy, ktoré by zahŕňali tak vplyvy materiálové, technologické, ako aj vplyvy konštrukcie lisovacích nástrojov. Uvádzaný výskum predkladá metodológiu návrhu takýchto modelov a taktiež uvádza ako príklad navrhnuté modely platné pre lisovanie smrekových pilín. Navrhnuté modely sú priamo aplikovateľné v praxi pre optimalizáciu konštrukčných a technologických parametrov procesu lisovania. Tieto navrhnuté modely integrujú v sebe závislosť výslednej hustoty výlisku od lisovacieho tlaku a všetkých konštrukčných parametrov definujúcich geometriu lisovacej komory. Umožňujú optimalizovať geometriu lisovacej komory a energetickú náročnosť procesu, a súčasne ovplyvňovať výslednú kvalitu výliskov ako aj mieru opotrebenia lisovacej komory.

Mechanizmus stlačovania partikulárnych látok je v skutočnosti zložitý dej, ktorý možno opísať tromi fázami. Súdržnejšie látky sa na počiatku stlačovania chovajú ako porézne kontinuum na základe vytvorených súdržných (krehkých) kontaktných väzieb. Až pri vyššom napätí nastupuje druhá fáza stlačovania, kontaktné väzby sa porušujú a vzorka sa dostáva do partikulárneho stavu. Prechod z prvej do druhej fázy stlačovania možno charakterizovať výrazným zväčšením štruktúrnych jednotiek. U sypkých a málo pevných súdržných látok, medzi ktoré patria aj drevné piliny a hobliny, býva súdržná pevnosť (predkonsolidačné zaťaženie) nepatrná, takže prvá fáza stlačovania sa často prakticky neuplatňuje^{1, 2, 3}.

Druhá fáza stlačovania, pri ktorej sa pohyblivé štruktúrne jednotky vzájomne posúvajú, a tak zmenšujú pórovitosť (vonkajšiu), je vlastným partikulárnym odborom mechanického chovania. Tu

prebieha najvýznamnejšia redukcia pórovitosti. S poklesom pórovitosti sa znižuje pohybová autonómia častíc, až celkom zmizne a stlačovanie prechádza do tretej fázy³.

Partikulárne látky s časticami v stave krehkom a tvárnom sa v tretej fáze stlačovania chovajú rozdielne. V prvom prípade sa častice drvia, tým sa obnovuje ich pohybová autonómia a stlačovanie opäť na čas prechádza z tretej fázy do druhej. To trvá až do relatívne vysokých tlakov. Stlačovanie partikulárnych látok s tvárnymi časticami prebieha v tretej fáze inak. Kontakty sú pevné a pórovitosť sa znižuje deformáciou častíc až k nule. Kritický tlak, pri ktorom nastupuje tretia fáza, je v dobrej korelácii s tvrdosťou materiálu častíc, i keď sa uplatňujú aj ďalšie vplyvy. Pri tvárných časticách je významná úloha intenzívneho rastu plochy kontaktných mostíkov, k čomu nedochádza pri krehkých časticách. Tak sa veľmi zväčšuje súčiniteľ kontaktného trenia a kontakty sa následne fixujú. Na konci tretej fázy stlačovania je pórovitosť takmer nulová a partikulárna látka sa zmení na látku spojitú, ktorá je v porovnaní s partikulárnou látkou takmer nestlačiteľná.

Vlastnosti partikulárnej látky pri stláčaní charakterizuje modul objemového pretvorenia E_p , ktorý je závislý od napätia v partikulárnej látke. Túto funkčnú závislosť je možné určiť z krivky stlačiteľnosti. Modul objemového pretvorenia E_p je obdobou pružnosti (Youngovho modulu pružnosti) E pre kovy. Ukazuje sa, že pre látky s pomalým rastom odporu proti stlačeniu vyhovuje lineárny modul objemového pretvorenia, kým pre látky s rýchlym rastom odporu pri stláčaní vyhovuje mocninový modul pretvorenia^{1, 2, 3}.

Mechanizmu stlačiteľnosti konkrétnych partikulárnych látok z biomasy sa venovali viacerí autori vedeckých publikácií. Mani⁴ študoval zhutňovanie pšeničnej slamy, jačmennej slamy, kukuričnej siláže a prosa, kým Tabil a Sokhansan⁵ a Adapa⁶ sa venovali zhutňovaniu lucerny satej. Bilanski a Graham⁷ a O'Dogherty⁸ výskumom zistili, že pri vysokom lisovacom tlaku sú častice biomasy lisované a drvené, čo vedie k poškodeniu bunkových štruktúr a uvoľneniu bunkových zložiek - lignínu, proteínu a pektínu. Tieto zložky pôsobia ako prírodné spojivá a pomáhajú k adhézii jednotlivých častíc biomasy. Prítomnosť týchto prírodných väzbových zložiek v biomase je hlavným rozdielom, ktorý ju správaním sa pri zhutňovaní odlišuje od anorganických materiálov, ako sú kovové, keramické či farmaceutické prášky. Ďalej sa biomasa odlišuje pórovitosťou tuhých častíc, viaczložkovým obsahom tuhých častíc (stonky, listy atď.) s rôznymi mechanickými vlastnosťami a faktom, že v porovnaní s anorganickými práškami je partikulárna látka z biomasy pomerne ľahko stlačiteľná.

Prehľad publikovaných modelov stlačiteľnosti

Správanie sa partikulárnej látky z biomasy v procese jej lisovania bolo opísané množstvom empirických vzťahov, ktoré majú obvykle exponenciálny tvar. Vždy sa jedná o závislosť medzi lisovacím tlakom a hustotou výlisku, prípadne ich odvodeninami. Empirické modely sa tvoria na základe spracovania nameraných dát opisujúcich správanie sa lisovanej biomasy pri špecifických podmienkach zaťaženia.

Modely opisujúce proces lisovania objasňujú správanie sa partikulárnej látky z biomasy v procese peletovania alebo briketovania a môžu pomôcť optimalizovať tlaky potrebné na dosiahnutie kvalitného výlisku - tuhého biopaliva. Výlisky môžu byť vytvárané tlakovou aglomeráciou resp. zhutňovaním so spojivom alebo bez neho, pričom medzi jednotlivými časticami vznikajú vzájomné väzby. Experimenty zhutňovania a jednotlivé modely opisujúce tento proces sú značne využívané v oblastiach zhutňovania kovov, farmácie, poľnohospodárstva a potravinárstva. Správanie sa partikulárnej látky z biomasy v procese jej lisovania bolo opísané množstvom empirických vzťahov, ktoré majú obvykle exponenciálny tvar. Vždy sa jedná o závislosť medzi lisovacím tlakom a hustotou výlisku, prípadne ich odvodeninami. Empirické modely sa tvoria na základe spracovania nameraných dát opisujúcich správanie sa lisovanej biomasy pri špecifických podmienkach zaťaženia. Následne sú dáta spracované a štatisticky vyhodnotené a je stanovená rovnica najlepšie popisujúca namerané hodnoty. Experimenty sa zvyknú vykonávať na laboratórnych zariadeniach typu „piest – lisovacia komora“, pričom lisovacia sila je vyvodzovaná piestom univerzálneho hydraulického lisu. Z experimentov stlačiteľnosti sa zvyčajne získavajú hodnoty relatívnej hustoty výlisku pri meniacom sa tlaku.

Pri hľadaní najvhodnejšieho empirického modelu existuje niekoľko obmedzení:

1. žiaden model nemôže dokonale opísať mechanizmus zhutňovania v celom rozsahu tlakov⁹,
2. existujúce modely neuvažujú rozloženie axiálnych a radiálnych tlakov v komore a trenie medzi stenou komory a lisovaným materiálom¹⁰ (Na zahrnutie trenia medzi stenou komory a lisovaným materiálom by mala byť komora osadená snímačmi napätia, rovnako ako zátky na spodku komory.),
3. empirický model nedokáže vysvetliť mechanizmus zhutňovania,
4. empirický model nedokáže charakterizovať lisovanú partikulárnu látku, či je elastická, plastická alebo viskoelastická,
5. empirický model nedokáže predpovedať časové a priestorové rozloženie napätia a hustoty vo vnútri výlisku¹⁰.

Nižšie uvedené modely stlačiteľnosti boli stanovené experimentálne a každý z nich je platný pre konkrétnu skupinu partikulárnych látok podobných vlastností. Väčšina týchto modelov využívaných pre farmaceutické materiály a materiály z biomasy je podrobne analyzovaná v literatúre^{5, 11, 12}. Správanie sa farmaceutických, celulózových a mäkkých a nadýchaných materiálov počas procesu zhutňovania podrobne opisujú Heckelov model a Cooper-Eatonov model^{13, 4}. Autori literatúry^{14, 15, 17} analyzovali použiteľnosť modelov pre peletovanie lucerny sietej a na základe experimentov dospeli k záveru, že uvedený proces najlepšie opisujú modely Cooper-Eatonov, Heckelov a Panella-Filhoov. Modely, ktoré opisujú proces zhutňovania biomasy, sú ďalej podrobne opísané^{15, 16, 18, 19}.

Spencerov a Heckelov model

Spencerov a Heckelov model²⁰ sa používa na vyjadrenie hustoty lisovaných práškových materiálov ako funkciu pôsobiaceho tlaku:

$$\ln \frac{1}{1-\rho_f} = m_2 p + b_2 \quad (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}), \quad (1)$$

$$\rho_f = \frac{\rho_0}{\rho_1 X_1 + \rho_2 X_2} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}). \quad (2)$$

Rovnice (1) a (2) sa používajú na opísanie správania sa práškových materiálov v procese lisovania. Kde ρ_1 a ρ_2 sú hustoty častíc komponentov lisovanej zmesi partikulárnej látky ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); ρ_f je relatívna hustota materiálu po preskupení pevných častíc vplyvom pôsobiaceho tlaku ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); ρ_0 je sypaná hustota lisovanej zmesi partikulárnej látky ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); X_1 a X_2 predstavujú hmotnostný podiel jednotlivých zložiek zmesi lisovanej partikulárnej látky; a konštanty m_2 a b_2 opisujú dva stavy partikulárnej látky zhutňovaného materiálu: (i) stav pred zhutnením a (ii) stav preskupenia častíc partikulárnej látky vplyvom zhutňovania.

Štúdia²¹ preukázala, že konštanta b_2 je závislá od relatívnej hustoty partikulárnej látky ρ_f počas preskupovania častíc v dôsledku jej zhutňovania podľa nasledujúcej rovnice:

$$b_0 = \ln \frac{1}{1-\rho_f} \quad (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}). \quad (3)$$

Vzťah (3) vyjadruje, že vyššia hodnota relatívnej hustoty ρ_f má za príčinu väčší pokles objemu v dôsledku výrazného preskupenia častíc počas zhutňovania. Konštanta m_2 je prevrátená hodnota medze klzu lisovaného materiálu, t.j. tlaku pôsobiaceho na partikulárnu látku až po vyvolanie plastickej deformácie. Vyššie hodnoty konštanty m_2 (nízka medza klzu) vyjadrujú počiatok plastickej deformácie častíc pri pôsobení relatívne nízkeho tlaku, čo naznačuje, že materiál je stlačiteľnejší.

Jonesov model

Jonesov model²² vyjadruje závislosť hustoty a tlaku (4) pre proces zhutňovania kovových práškov.

$$\ln \rho = m_3 \ln p + b_3 \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (4)$$

Kde b_3 a m_3 sú konštanty Jonesovho modelu.

Walkerov model

Walkerov model²³ bol vytvorený na základe experimentálnych údajov o stalčiteľnosti nekovových práškov a práškov zo síry, amónnych solí, kuchynskej soli a trinitrotoluénu. Model (5) vyjadruje objemový pomer V_R ako funkciu pôsobiaceho tlaku p .

$$V_R = m_2 \ln p + b_2 \quad (-) \quad (5)$$

$$V_R = \frac{V}{V_t} \quad (-) \quad (6)$$

kde:

p - pôsobiaci tlak (MPa),

V_R - objemový pomer (-),

V - objem lisovaného materiálu pri tlaku P (m^3),

V_t - objem tuhých častíc materiálu bez pórov (m^3),

m_2, b_2 - konštanty Walkerovho modelu (-).

Cooper-Eatonov model

Cooper a Eaton vo svojej publikácii²⁴ klasifikovali dva nezávislé procesy založené na predpoklade, že zhutňovanie prebieha preskupovaním pevných častíc a ich deformáciou. V prvom procese dochádza k zapíňaniu pórov rovnako veľkých, ako je veľkosť častíc partikulárnej látky, čo si vyžaduje pružnú deformáciu alebo dokonca mierne štiepenie častíc. Druhý proces zahŕňa zapíňanie podstatne menších pórov ako sú častice lisovanej partikulárnej látky. Proces môže byť ukončený plastickým tokom materiálu alebo drvením. Cooper a Eaton navrhli model (7), ktorý opisuje lisovanie keramických práškov

$$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_t} = a_3 e^{-\frac{k_3}{p}} + a_4 e^{-\frac{k_4}{p}} \quad (-). \quad (7)$$

Kde V_0 je lisovaný objem materiálu pri nulovom tlaku (m^3); a_3, a_4, k_3 a k_4 sú experimentálne stanovené konštanty modelu.

Kawakita-Luddeov model

Kawakita a Ludde publikovali v literatúre²⁵ rovnicu (8) vyjadrujúcu vzťah medzi tlakom a objemom pre zhutňovanie piestom

$$\frac{p}{I} = \frac{1}{a_5 b_5} + \frac{p}{a_5} \quad (\text{MPa}), \quad (8)$$

$$I = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad (-). \quad (9)$$

Kde a_5 a b_5 sú konštanty modelu závislé od vlastností lisovanej partikulárnej látky a I vyjadruje stupeň zhutnenia (pomernú zmenu objemu) podľa vzťahu (9). Lineárna závislosť medzi $\frac{p}{I}$ a p umožňuje vyjadriť jednotlivé konštanty graficky. Táto zhutňovacia rovnica je platná pre jemné a nadýchané partikulárne látky.

Sonnergaardov model

Sonnergaardov model²⁶ vyjadrený logaritmickeo-exponenciálnou rovnicou (10) zahŕňa dva súbežné procesy: (i) logaritmický pokles objemu drvením častíc počas kompresie a (ii) exponenciálny rozklad spôsobený plastickou deformáciou častíc partikulárnej látky.

$$V = V_1 - w \log p + V_0 e^{-\frac{p}{p_m}} \quad (m^3) \quad (10)$$

Kde V_1 predstavuje objem lisovanej vzorky pri jednotkovom tlaku 1 MPa; p_m je stredný tlak w je konštanta modelu. Sonnergaard uvádza, že tento model dosahuje lepšie regresné parametre ako Cooper-Eatonov model alebo Kawakita-Luddeov model. Model je vhodný pre aplikácie zhutňovania partikulárnych látok pri stredne veľkých tlakoch (približne 50 MPa).

Panelli-Filhov model

Panelli-Filhov model²⁷ je daný nasledovným vzťahom (11).

$$\ln \frac{1}{1-\rho_r} = A_1 \sqrt{p} + B_1 \quad (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (11)$$

Vo vzťahu ρ_r predstavuje relatívnu hustotu lisovanej partikulárnej látky, A_1 je parameter závislý od zhutnenia výlisku deformáciou pevných častíc a B_1 je parameter závislý od hustoty partikulárnej látky na začiatku lisovania.

Záverom možno konštatovať, že pre lisovanie drevnej biomasy do formy tuhých ušľachtilých biopalív nie je väčšina uvedených existujúcich modelov popisujúcich lisovanie partikulárnych látok vôbec použiteľná. Toto tvrdenie vychádza z priebehu funkcií jednotlivých modelov v porovnaní s priebehom krivky stlačiteľnosti drevených pilín. Niektoré z uvedených modelov vzdialene svojou funkčnou závislosťou pripomínajú tvar krivky stlačiteľnosti drevených pilín, avšak nepopisujú tento dej s dostatočnou presnosťou na to, aby mohli byť aplikovateľné v praxi pri návrhu a optimalizácii konštrukcií lisovacích komôr a nástrojov. Z tohto dôvodu je nevyhnutné sa ďalej podrobne zaoberať mechanizmom stlačiteľnosti partikulárnej látky z drevnej biomasy a skúmať jej správanie sa v procese lisovania za účelom návrhu matematicko-fyzikálneho modelu stlačiteľnosti, ktorý by presne definoval tento materiál a jeho správanie sa pri lisovaní. Takto navrhnutý model bude možné využiť pri návrhu a optimalizácii konštrukcie lisovacích komôr a nástrojov pre technológie produkujúce tuhé ušľachtilé biopalivá z hľadiska minimalizácie energetických nárokov na tento proces.

Návrh matematicko-fyzikálneho modelu lisovania v závislosti od geometrie lisovacej komory

Hlavným cieľom výskumu v tejto štúdii je navrhnuť matematicko-fyzikálny model lisovania biomasy s ohľadom na geometriu lisovacej komory, ktorý umožní priamu optimalizáciu parametrov zhutňovania s cieľom získať vysokokvalitnú produkciu pri minimálnej spotrebe energie výrobného procesu. Presný a komplexný matematický opis procesu zhutňovania biomasy, konkrétne smrekových pilín, bol získaný návrhom a vyhodnotením systematicky realizovaných experimentov. Inovatívny prístup k metodológii výskumu pozostáva z logického sledu systematických krokov:

1. Na základe výsledkov experimentálneho výskumu definovať optimálnu hodnotu vlhkosti smrekových pilín ako základnú štruktúrnú vlastnosť suroviny pre dosiahnutie výliskov najvyššej kvality.
2. Experimentálnym výskumom stlačiteľnosti smrekových pilín s optimálnou vlhkosťou namerať a vyhodnotiť údaje o stlačiteľnosti tejto suroviny pre základné 4 rôzne veľkosti frakcie. Získanými údajmi sú definované krivky stlačiteľnosti skúmanej suroviny.
3. Na základe nameraných údajov o stlačiteľnosti skúmanej suroviny navrhnuť využitím matematických metód modul objemového pretvorenia pre smrekové piliny ako základnú charakteristickú vlastnosť tejto partikulárnej látky a definovať jeho matematický model aj s kvantifikáciou jednotlivých konštánt modelu pre skúmané 4 rôzne veľkosti frakcie.
4. Navrhnuť matematicko-fyzikálny model rovnice stlačiteľnosti pre smrekové piliny využitím matematických metód.
5. Definovať matematické modely tlakových pomerov pri lisovaní pre rôznu geometriu lisovacej komory využitím matematických metód.
6. Vychádzajúc z navrhnutého modelu rovnice stlačiteľnosti a modelov tlakových pomerov, navrhnuť matematicko-fyzikálne modely lisovania smrekových pilín pre rôzne geometrie lisovacej komory.

Experimentálny výskum stlačiteľnosti smrekových pilín

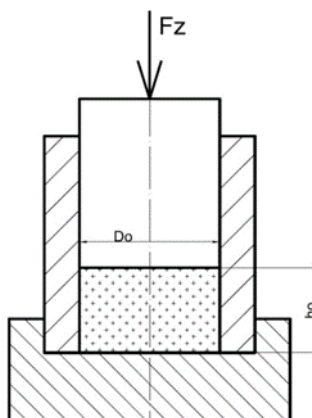
Základným parametrom vypovedajúcim o každej lisovanej partikulárnej látke je jej stlačiteľnosť definovaná vlastnou rovnicou stlačiteľnosti a kvantifikovaná súčiniteľom stlačiteľnosti. Poznanie tohto súčiniteľa pre konkrétny materiál je základným predpokladom aplikácie rovníc stlačiteľnosti pri popise procesu lisovania a výpočtoch potrebného pracovného zaťaženia. Uvádzaný výskum sa zaoberá definovaním kriviek stlačiteľnosti pre vybraný materiál - smrekové piliny, a následne metodikou stanovenia súčiniteľa stlačiteľnosti drevných pilín a realizovanými experimentmi na jeho kvantifikovanie pre smrekové piliny. Experimenty sú realizované v dvoch úrovniach. V prvej úrovni je experimentálne skúmaný vplyv vlhkosti a veľkosti frakcie na konečnú stlačiteľnosť smrekových pilín. Dosiahnuté výsledky hovoria o správaní sa tlakového zaťaženia pri zmene parametrov partikulárnej látky. V druhej úrovni sú vyhodnocované experimenty a jednotlivé parametre optimalizované tak, aby sa dosiahla minimálnu energetická náročnosť procesu pri maximálnom stupni zhutnenia.

Stlačiteľnosť bola meraná pomocou laboratórneho zariadenia - oedometra. Valcová vzorka partikulárnej látky výšky h_0 a priemeru D_0 je v prstenci cez piest zaťažená osovou zhutňovacou silou F_z (Obr. 1). Pri dostatočne tuhom prstenci sa predpokladá, že priečne rozšírenie vzorky je nulové a dochádza len k objemovému pretvoreniu partikulárnej látky v smere osi prstenca t.j. ide o jednoosové stlačovanie. Oedometrickou skúškou sa určila krivka stlačiteľnosti partikulárnej látky pre každú pripravenú vzorku, ktorá vyjadruje závislosť zhutňovacej sily F_z od posuvu piesta oedometra y , t.j. stlačenia vzorky.

Pre matematický popis jednoosej stlačiteľnosti pilín v oedometri bol použitý zjednodušený typ Balshinovej rovnice stlačiteľnosti, ktorá má nasledovný tvar (12).

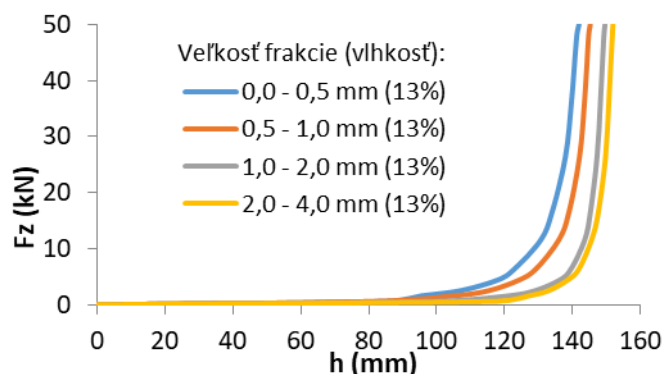
$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = A_B \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^K \quad (12)$$

Kde: σ - tlakové napätie v počítanom bode, σ_0 - počiatočné tlakové napätie (vo vzťažnom - počiatočnom bode merania), ρ - hustota partikulárnej látky v počítanom bode, ρ_0 - počiatočná hustota partikulárnej látky (vo vzťažnom - začiatočnom bode merania), K - koeficient stlačiteľnosti partikulárnej látky, A_B - konštanta upravujúca tvar funkcie.

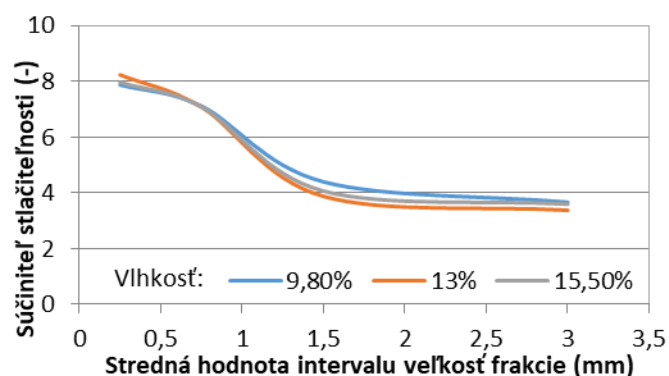


Obrázok 1: Schéma oedometra na stanovenie stlačiteľnosti

Priamo merateľné výsledky experimentov stlačiteľnosti smrekových pilín predstavujú krivky stlačiteľnosti. Pre každé nastavenie veľkosti frakcie a vlhkosti bola na základe aritmetického priemeru hodnôt so siedmich opakovaní vytvorená krivka stlačiteľnosti. Krivky stlačiteľnosti smrekových pilín rôznych veľkostí frakcií ($0 \leq 0,5$ mm; $0,5 \leq 1,0$ mm; $1,0 \leq 2,0$ mm; $2,0 \leq 4,0$ mm) pre hodnotu vlhkosti 13 % sú uvedené na obrázku 2. Z grafu je zrejmé, že veľkosť frakcie má významný vplyv na stlačiteľnosť pilín^{28, 29}.



Obrázok 2: Krivky stlačiteľnosti smrekových pilín rôznej veľkosti frakcie (relatívna vlhkosť 13 %; teplota lisovania 20 °C)



Obrázok 3: Výsledná aproximácia priebehu hodnôt súčiniteľa stlačiteľnosti v závislosti od strednej hodnoty sledovaných intervalov veľkostí frakcie a vlhkosti smrekových pilín

Na základe vykonaných experimentov lisovania smrekových pilín pri rôznej relatívnej vlhkosti (9,8 %; 13 %; 15,5 %), rôznej veľkosti frakcie ($0 \leq 0,5$ mm; $0,5 \leq 1,0$ mm; $1,0 \leq 2,0$ mm; $2,0 \leq 4,0$ mm), stabilnej lisovacej teplote 20 °C a s rozsahom lisovacieho tlaku 1,9 až 159,0 MPa (uvedený rozsah zodpovedá rozsahu lisovacej sily 0,6 až 50 kN) možno konštatovať, že zvyšovaním veľkosti frakcie tejto partikulárnej látky klesá súčiniteľ stlačiteľnosti. Taktiež bolo dokázané, že zmena vlhkosti materiálu v rámci sledovaného intervalu blízkeho optimálnej hodnote vlhkosti má minimálny vplyv na stlačiteľnosť smrekových pilín. Výsledná aproximácia priebehu hodnôt súčiniteľa stlačiteľnosti v závislosti od strednej hodnoty sledovaných intervalov veľkostí frakcie pre uvedené okrajové podmienky je zobrazená na obrázku 3.

Stlačiteľnosť smrekových pilín vyjadrená priebehom kriviek stlačiteľnosti a kvantifikovaná súčiniteľom stlačiteľnosti opisuje správanie sa častíc tejto partikulárnej látky počas procesu zhutňovania do formy tuhého ušľachtileho biopaliva. Z nameraných kriviek stlačiteľnosti je možné ďalej stanoviť objemový modul pretvorenia pre smrekové piliny ako aj navrhnúť rovnicu stlačiteľnosti charakteristickú presne pre skúmaný materiál. V závere možno skonštatovať, že súčiniteľ stlačiteľnosti sa znižuje s rastúcou veľkosťou frakcie, a zmena obsahu vlhkosti v skúmanom rozsahu má minimálny vplyv na stlačiteľnosť smrekových pilín. Sumár výsledkov experimentov uvádza tabuľka 1. Z parciálnych výsledkov vyhodnocovania tiež vyplýva, že uvažovaná a pre partikulárne látky značne rozšírená Baššínova rovnica stlačiteľnosti nedokáže dokonale popísať správanie sa predovšetkým väčšieho frakčného zloženia smrekových pilín počas lisovania. Preto je potrebné ďalej analyzovať krivky stlačiteľnosti a navrhnúť vhodnejší matematický popis tohto deja.

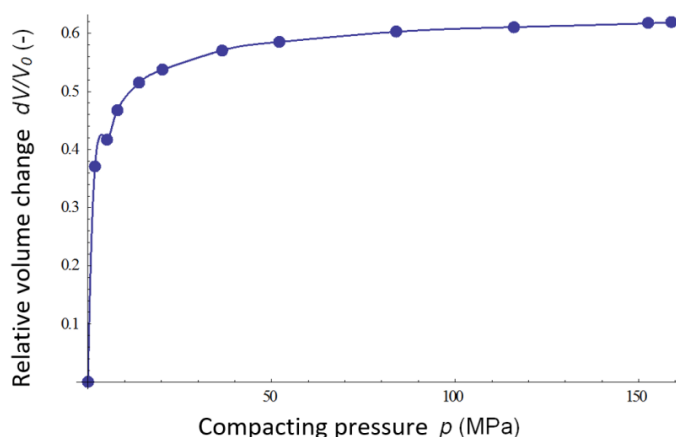
Tabuľka 1: Hodnoty súčiniteľa stlačiteľnosti

Veľkosť frakcie (mm)	Súčiniteľ stlačiteľnosti (-)			Okrajové podmienky
	Vlhkosť 9,8 %	Vlhkosť 13 %	Vlhkosť 15,5 %	
0,0 – 0,5	7,88	8,24	7,97	Materiál: smrekové piliny Lisovacia teplota: 20°C Lisovací tlak: 1,9 – 159,0 MPa
0,5 – 1,0	7,12	7,08	7,09	
1,0 – 2,0	4,4	3,88	4,07	
2,0 – 4,0	3,67	3,38	3,60	

Stanovenie modulu objemového pretvorenia pre smrekové piliny

Pre matematický opis stlačiteľnosti konkrétnej partikulárnej látky konkrétnych štrukturálnych vlastností (vlhkosť, veľkosť frakcie, elementárne a chemické zloženie, pórovitosť a.i.) je nevyhnutné poznať jej charakteristický modul objemového pretvorenia E_p . Vychádzajúc z teórie jednoosého lisovania partikulárnej látky, modul objemového pretvorenia E_p môže byť v závislosti od druhu a štruktúry lisovaného materiálu lineárny, mocninový alebo bude mať jeho funkcia iný tvar.

Cieľom práce je definovať modul objemového pretvorenia E_p pre smrekové piliny optimálnej vlhkosti 13 % vzhľadom na kvalitu výliskov a pre štyri veľkosti frakcie (0,0-0,5 mm, 0,5-1,0 mm, 1,0-2,0 mm a 2,0-4,0 mm). Na obrázku 4 je znázornená krivka stlačiteľnosti, t.j. priebeh závislosti pomernej zmeny objemu smrekových pilín vlhkosti 13 % a veľkosti frakcie 0,0-0,5 mm od napätia.



Obrázok 4: Krivka stlačiteľnosti v tvare závislosti pomernej zmeny objemu smrekových pilín vlhkosti 13 % a veľkosti frakcie 0,0-0,5 mm od napätia

Na základe teórie jednoosového lisovania platí vzťah

$$d\left(\frac{dV}{V_0}\right) = \frac{d\sigma}{E_p} \quad (13)$$

Na základe tvaru rovnice (13) je výhodnejšie použiť inverzný postup a priamo stanoviť E_p v závislosti $\frac{dV}{V_0}$ od tlaku. Vychádzajúc z grafického priebehu tejto závislosti (Fig. 4) budú pre vyjadrenie funkcie popisujúcej modul objemového pretvorenia pilín E_p uvažované štyri nasledovné modely:

$$\text{Model 1: } a \log(bx) \quad (14)$$

$$\text{Model 2: } a \log(bx + c) \quad (15)$$

$$\text{Model 3: } a \log(bx^2 + c) \quad (16)$$

$$\text{Model 4: } a \log(bx^2 + cx + d) \quad (17)$$

Porovnanie jednotlivých modelov

Porovnávacím kritériom, ktoré stanovuje najvhodnejší z uvažovaných modelov v metóde, je veľkosť chyby určenej pomocou normy používanej vo výpočte. Najmenšia hodnota chyby určuje najlepší model.

Záverom je možné konštatovať, že modelom s najmenšou chybou, a teda modelom najpresnejšie popisujúcim modul objemového pretvorenia E_p pre smrekové piliny vlhkosti 13% pri všetkých skúmaných

veľkostiach frakcie (0,0-0,5 mm, 0,5-1,0 mm, 1,0-2,0 mm, 2,0-4,0 mm) je uvažovaný Model 1. Modul objemového pretvorenia E_p vyjadrený vo všeobecnom tvare je

$$E_p = a \log(b\sigma) \quad (18)$$

kde σ predstavuje napätie v lisovanej partikulárnej látke, a a b sú konštanty modelu závislé od vlastností a štruktúry lisovanej partikulárnej látky z biomasy. Zároveň je Model 1 najvhodnejší aj z matematického hľadiska, keďže z analyzovaných modelov dosahuje najnižšie hodnoty konštanty b . Z hľadiska stability logaritmu sa výrazne lepšie pracuje práve s nižšími hodnotami konštanty b . V tabuľke 2 sú uvedené hodnoty konštánt Modelu 1 pre modul objemového pretvorenia E_p v závislosti od veľkosti frakcie lisovaného materiálu. Z analýzy získaných výsledkov pri výpočte modelov pre jednotlivé veľkosti frakcie vyplýva, že konštanta modelu b závisí od veľkosti frakcie lisovaného materiálu, nakoľko nárast frakcie výrazne ovplyvňuje nárast hodnoty konštanty b . Tento fakt platí pri všetkých skúmaných modeloch.

Tabuľka 2: Hodnoty konštánt Modelu 1 pre vyjadrenie modulu objemového pretvorenia E_p

Veľkosť frakcie (mm)	Konštanta modelu a (-)	Konštanta modelu b (-)
0,0 – 0,5	0,0570472	435,719
0,5 – 1,0	0,0570792	625,885
1,0 – 2,0	0,0427464	43105
2,0 – 4,0	0,0327177	$5,59371 \cdot 10^6$

Návrh rovnice stlačiteľnosti pre smrekové piliny

Návrh rovnice stlačiteľnosti smrekových pilín vychádza z teórie opísanej vzťahom (13). Po zavedení funkcie popisujúcej modul objemového pretvorenia E_p a po ďalších úpravách dostáva výsledná rovnica stlačiteľnosti smrekových pilín všeobecný tvar závislosti hustoty lisovaného materiálu od napätia (lisovacieho tlaku)

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\text{li}(b\sigma) - \text{li}(b\sigma_0)}{ab}\right)} \quad (\text{li} - \text{logaritmický integrál}). \quad (19)$$

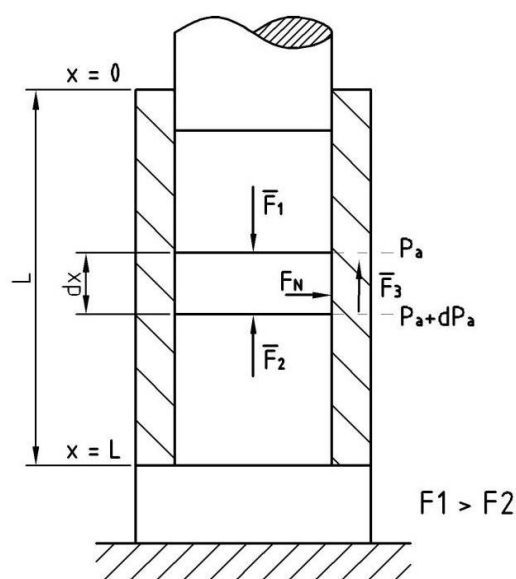
Matematicko-fyzikálny model lisovania pre geometriu valcovej komory

Tlakové pomery v uzavretej valcovej lisovacej komore pri jednoosom lisovaní, kde pomocný protitlak je vyvolaný zátkou, sú znázornené na obr. 5. Vychádzajúc z rovnice pre rovnováhu síl a vyjadrením

radiálneho tlaku p_r z pomeru hlavných napätí dostávame pre okrajové podmienky $p_a(x) = p_{ap}$, $x = L$ výstupný tlak v polohe L v závislosti od vstupného axiálneho tlaku piesta

$$p_a(L) = p_{ap} \cdot e^{-\frac{4\mu\lambda}{d} \cdot L} \quad (20)$$

Táto rovnica udáva vzťah medzi tlakom piesta a protitlakom pôsobiacim na lisovaný materiál. Vzťah možno uplatniť pri lisovaní v otvorenej lisovacej komore, kde protitlak je tvorený statickým trecím odporom medzi už zlisovaným materiálom pretláčaným cez lisovaciu komoru a stenami tejto komory. Z tohto vzťahu možno ďalej vychádzať pri určovaní veľkosti potrebného protitlaku na lisovaciu operáciu a určenie statického trecieho odporu pretláčaného stĺpca, ktorý už bol zlisovaný. Rovnicu možno interpretovať v zásade ako vzťah medzi lisovacím tlakom a jednotlivými konštrukčnými parametrami určujúcimi geometriu lisovacej komory²⁹.



Kde:

p_a – axiálny tlak piesta (MPa)

dp_a – tlaková zmena medzi tlakom lisovacieho piesta a tlakom na zátku (MPa)

p_r – radiálny tlak (MPa)

d – priemer lisovacej komory (mm)

μ – súčiniteľ väzbového trenia (-)

L – dĺžka lisovacieho puzdra (mm)

dx - nekonečne malá výška elementu valca; ($dx > 0$)

S_v - plocha podstavy valca (mm^2)

S - plocha povrchu valca (mm^2)

λ – horizontálny lisovací pomer (-)

Obrázok 5: Tlakové pomery v lisovacej komore pri jednoosom lisovaní²⁹

Matematicko-fyzikálny model lisovania platný pre geometriu valcovej komory vychádza zo získanej rovnice stlačiteľnosti pre skúmaný materiál (v tomto prípade smrekové piliny). Do tejto rovnice stlačiteľnosti je následne zahrnutá funkčná závislosť lisovacieho tlaku na základe vyjadrenia matematického modelu tlakových pomerov pri lisovaní vo valcovej komore. Matematicko-fyzikálny model lisovania smrekových pilín pre geometriu valcovej komory má výsledný tvar

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\text{li} \left(b e^{\frac{4L\lambda\mu}{d} p_{ap}} \right) - \text{li}(b p_0)}{ab} \right)} \quad (21)$$

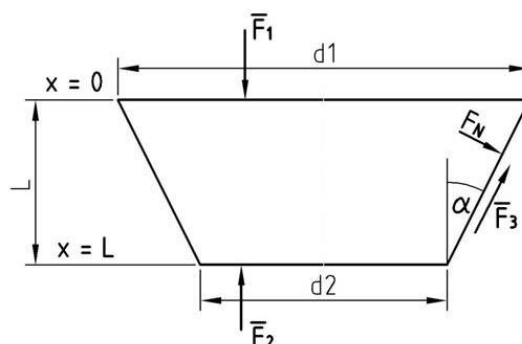
Uvedený matematicko-fyzikálny model lisovania pre geometriu valcovej komory vychádza z fyzikálnych vlastností a štruktúry lisovanej partikulárnej látky a samotnej fyzikálnej podstaty rozloženia silového zaťaženia v lisovacej komore počas lisovania tejto partikulárnej látky. Model predstavuje priamu funkčnú závislosť výslednej hustoty a konštrukčných parametrov lisovacej komory (priemeru a dĺžky valcovej komory). Využitím tohto modelu je možné optimalizovať geometriu lisovacej komory z rôznych hľadísk.

Matematicko-fyzikálny model lisovania pre geometriu kužeľovej komory

Matematické vyjadrenie tlakových pomerov v lisovacej komore tvaru zrezaného kužeľa je oveľa komplikovanejšie ako vo valcovej komore. Valec je iba špeciálny prípad zrezaného kužeľa s uhlom sklonu steny k osi $\alpha = 0$. Pri vyjadrovaní tlakových pomerov v kužeľovej komore boli použité rovnaké postupy a rovnaké značenie ako pri valcovej komore (obrázok 6).

Vzťah výstupného tlaku v polohe L v závislosti od vstupného axiálneho tlaku lisovacieho piesta na lisovaný materiál vyjadruje rovnica

$$p_a(L) = p_{ap} \cdot e^{-\frac{2 \cdot \sec \alpha (2d_2 \lambda \mu + 2v \lambda \mu - d_2 \sin \alpha)}{d_2^2} \cdot L} \quad (22)$$



Obrázok 6: Tlakové pomery v kužeľovej lisovacej komore

Hľadaný matematicko-fyzikálny model lisovania smrekových pilín pre geometriu kužeľovej komory získava tvar

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\operatorname{li} \left(be^{\frac{-2 \sec \alpha (2 d_2 \lambda \mu + 2 v \lambda \mu - d_2 \sin \alpha) \cdot L}{d_2^2}} p_{ap} \right) - \operatorname{li}(b p_0)}{a b} \right)} \quad (23)$$

Uvedený matematicko-fyzikálny model lisovania pre geometriu kužeľovej komory vychádza z fyzikálnych vlastností a štruktúry lisovanej partikulárnej látky a samotnej fyzikálnej podstaty rozloženia silového zaťaženia v lisovacej komore počas lisovania tejto partikulárnej látky. Model predstavuje priamu funkčnú závislosť výslednej hustoty a konštrukčných parametrov kužeľovej lisovacej komory (vstupného priemeru komory, výstupného priemeru komory, dĺžky komory a uhla sklonu steny lisovacej komory k osi). Využitím tohto modelu je možné optimalizovať geometriu lisovacej komory z rôznych hľadísk.

Záver

Navrhnuté modely sú priamo aplikovateľné v praxi pre optimalizáciu konštrukčných a technologických parametrov procesu lisovania. Tieto navrhnuté modely integrujú v sebe závislosť výslednej hustoty výlisku od lisovacieho tlaku a všetkých konštrukčných parametrov definujúcich geometriu lisovacej komory.

Umožňujú optimalizovať geometriu lisovacej komory a energetickú náročnosť procesu, a súčasne ovplyvňovať výslednú kvalitu výliskov ako aj mieru opotrebenia lisovacej komory.

Navrhnuté matematicko-fyzikálne modely sú platné pre drevené piliny, nakoľko krivky stlačiteľnosti drevených pilín rôznych druhov majú približne rovnaký tvar, a teda bude možné aplikovať získaný model rovnice stlačiteľnosti (19) po zistení konštánt pre konkrétny druh drevených pilín a ich štruktúry. Získané matematicko-fyzikálne modely s konštantami a a b , ktorých presné hodnoty sú uvedené v tabuľke 2, je možné priamo aplikovať pre technológie zhutňovania (briketovanie a peletovanie) smrekových pilín príslušnej vlhkosti a veľkosti frakcie. Navrhnuté modely sú prínosom tak pre vedu v oblasti zhutňovania biomasy, ako aj pre prax, pretože ich aplikácia umožňuje riadiť a optimalizovať celý proces zhutňovania drevnej hmoty do formy tuhých biopalív. Špecifický význam majú modely predovšetkým pre možnosť priamej optimalizácie jednotlivých konštrukčných parametrov lisovacej komory už pri jej samotnom konštrukčnom návrhu, čo bude viesť k efektívnejšej produkcii tuhých biopalív.

Pod'akovanie

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-16-0485.

Literatúra

1. Molnár, A. & Jaššo, I., 1993. Testovanie modelov stlačiteľnosti partikulárnych látok. Stará Lesná,
2. Hubert, M., Molnár, A. & Jaššo, I., 1996. Compressibility of particulate matter. Praha, Czech Society of Chemical Engineering.
3. Fedá, J., 1977. Základy mechaniky partikulárních látek. Praha: Academia.
4. Mani, S., Tabil, L. G. & Sokhansani, S., 2004. Evaluation of compaction equations applied to four biomass species. Canadian Biosystems Engineering, 46(4), pp. 3.55 – 3.61.
5. Tabil, L. G. & Sokhansanj, S., 1996b. Process conditions affecting the physical quality of alfalfa pellets. Applied Engineering in Agriculture, 12(3), pp. 345 – 350.
6. Adapa, P. K. a iní, 2005. Compression of fractionated sun-cured and dehydrated alfalfa chops into cubes: pressure and density models.. Canadian Biosystems Engineering, 47(3), pp. 3.33 – 3.39.
7. Bilanski, W. K. & Graham, W. K., 1984. A viscoelastic model for forage wafering. Transactions of the CSME, 8(2), pp. 70 – 76.
8. O'Dogherty, M. J., 1989. A review of the mechanical behavior of straw when compressed to high densities. Journal of Agricultural Engineering Research, Issue 44, pp. 241 – 265.
9. Panelli, R. & Filho, F. A., 2001. A study of new phenomenological compacting equation. Powder Technology, 114(1 – 3), pp. 255 – 261.
10. Aydin, I., Briscoe, B. J. & Ozkan, N., 1997. Modeling of powder compaction : a review. MRS Bulletin, 22(12), pp. 45 – 51.
11. Nalladurai, K. & Morey, R. V., 2008. Densification of Biomass - Mechanisms, Models and Experiments on Briquetting and Pelleting of Biomass. Saarbrücken: VDM Verlag Dr. Müller Aktiengesellschaft & Co..
12. Denny, P., 2002. Compaction Equations: A Comparison of the Heckel and Kawakita Equations. Powder Technology, 127(2), pp. 162 – 172.
13. Mani, S., Tabil, L. G. & Sokhansanj, S., 2003. An Overview of Compaction of Biomass Grinds. Powder Handling & Processing, 15(3), pp. 160 – 168.
14. Kawakita, K. & Ludde, K., 1971. Some considerations on powder compression equations. Powder Technology, 4(2), pp. 61 – 68.
15. Tabil, L. & Sokhansanj, S., 1996c. Compression and compaction behaviour of alfalfa grinds. Part 1 : Compression behaviour. Powder Handling & Processing, 8(1).
16. Tabil, L. & Sokhansanj, S., 1996d. compression and compaction behaviour of alfalfa grind. Part 2: Compaction behaviour. Powder Handling & Processing, 8(2).
17. Adapa, P. a iní, 2002a. Compression characteristics of fractionated alfalfa grinds. Powder Handling and Processing, 14(4), pp. 252 – 259.
18. Mani, S., Tabil, L. & Sokhansanj, S., 2002. Compaction Characteristics of some biomass grinds. Saskatoon, Saskatchewan,
19. Adapa, P., Tabil, L. & Schoenau, G., 2009. Compression Characteristics of selected ground agricultural biomass. Agricultural Engineering International: CIGR E-journal, Issue XI.
20. Heckel, R., 1961. An analysis of powder compaction phenomena. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, Zväzok 221, pp. 1001 – 1008.
21. Shivanand, P. & Sprockel, O., 1992. Compaction behavior of cellulose polymers. Powder Technology, 69(2), pp. 177 – 184.
22. Jones, W., 1960. Fundamental principles of powder metallurgy. London: Edward Arnold Publishers.

23. Walker, E., 1923. The properties of powders. Part VI. The compressibility of powders. Transactions of the Faraday Society, 19(1), pp. 73 – 82.
24. Cooper, A. R. & Eaton, L. E., 1962. Compaction behavior of several ceramic powders. Journal of the American Ceramic Society, Issue 45, pp. 97 – 101.
25. Kawakita, K. & Ludde, K., 1971. Some considerations on powder compression equations. Powder Technology, 4(2), pp. 61 – 68.
26. Sonnergaard, J. M., 2001. Investigation of a New Mathematical Model for Compression of Pharmaceutical Powders. European Journal of Pharmaceutical Sciences, Zväzok 14, pp. 149 – 157.
27. Tumuluru, J., Wright, C., Kenney, K. & Hess, J., June 2010. A Technical Review on Biomass Processing: Densification, Preprocessing, Modeling and Optimization. Pittsburgh, Pennsylvania,
28. Matúš, M. et al., 2015. Effects of initial moisture content on the production and quality properties of solid biofuel. In Acta Polytechnica. Vol. 55, Issue. 5, pp. 335 – 341.
29. Matúš, M. et al., 2014. The influence of size fraction and moisture content on the compressibility of wood sawdust in effective process of production a solid biofuel. Albena, Bulgaria, , pp. 553 – -560.

Research methodology to obtain the complete mathematical model of biomass densification dependent on the geometry of the pressing chamber

Miloš MATÚŠ, Peter KRIŽAN, Ľubomír ŠOOŠ, Juraj BENIAK

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Mechanical Engineering, Námetie slobody 17, 81231 Bratislava, Slovakia.

E-mail: milos.matus@stuba.sk

Summary

The production of high-grade solid biofuel from different types of materials is rising worldwide. But successful and efficient production process depends on a quantity of mutual influencing parameters. The main objective of research in this work is to design a mathematical-physical model of biomass densification taking into account the geometry of the pressing chamber, which allows the direct optimization of the parameters of densification in order to obtain high quality production at minimum energy demand of the production process. The exact and comprehensive mathematical description of the densification process of the biomass, namely spruce sawdust, was obtained by designing and evaluating systematically implemented experiments, and it is described in this paper. Application of these models into the practice allows to manage and optimize the whole densification process of wood into the form of solid biofuel. These models are especially important primarily for their possibility to optimize directly the particular design parameters of the pressing chamber already at the time of its construction design.

Keywords: *biomass, densification, compressibility, mathematical model, solid biofuel, pressing chamber.*

Výskum vlastností kompozitných peliet zo slnečnicových šupiek pre energetické využitie

Miloš MATÚŠ, Jozef BÁBICS, Peter KRIŽAN

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Strojnícka fakulta, Nám. slobody 17,
81231 Bratislava,

e-mail: milos.matus@stuba.sk

Súhrn

Tlak na diverzifikáciu surovínovej základne tuhých biopalív vo svete neustáva. Obrovský, no doposiaľ málo využívaný, energetický potenciál predstavuje odpad z poľnohospodárskej produkcie a následného spracovania. Využitie takéhoto rastlinného odpadu prináša mnohé technické problémy. Príspevok je orientovaný na výskum zvyšovania fyzikálnych a mechanických ukazovateľov kvality kompozitných peliet na báze zmesi slnečnicových šupiek a smrekových pilín. Skúmané boli zmesi s narastajúcim hmotnostným podielom drevnej zložky od 0 % do 40 % v slnečnicových šupkách. Kvalita týchto palivových peliet bola vyhodnocovaná prostredníctvom normou definovaných parametrov – hustota peliet, sytná hustota, vlhkosť peliet, tvrdosť, mechanická odolnosť, výhrevnosť atď. Realizované experimenty preukázali, že zvyšovaním podielu drevnej hmoty v slnečnicových šupkách je možné takúto homogenizovanú zmes nielen úspešne transformovať do paliva vo forme peliet (pri čistých šupkách to predstavuje značný problém), ale zvyšujú sa aj kvalitatívne parametre samotného paliva. Výsledky výskumu preukázali, že optimálny pomer drevnej zložky v kompozitnom palive je 30 % vychádzajúc z výsledkov mechanických ukazovateľov kvality paliva a ekonomiky produkcie.

Kľúčové slová: biomasa, slnečnicové šupky, kompozitné palivo, tuhé biopalivo.

Úvod

Vlastnosti, ktoré musia tuhé biopalivá spĺňať, sú podrobne uvedené v ISO 17225-1 pre nasledovné formy tuhých biopalív: brikety, pelety, drevná štiepka, palivové drevo, piliny, hobliny, kôra, balíky slamy, balíky chrastice trstovitej (*Phalaris arundinacea*) a balíky ozdobnice (*Miscanthus*), energetické obilie, olivové zvyšky a ovocné semená. Normou stanovené vlastnosti sú súčasťou špecifikácie paliva. Tieto vlastnosti sa líšia v závislosti od druhu biopaliva. Každý druh lisovaného materiálu má svoje špecifické vlastnosti. Spracovávané materiály sa líšia svojou stavbou a zložením, čo vplýva na všetky termické a mechanické parametre procesu ich zhutňovania. Pre výrobu tuhých biopalív sa používa ako zdroj suroviny najčastejšie mäkké a tvrdé drevo, kôra, energetické plodiny (napr. rýchlorastúce dreviny) a fytomasa.^{1,2}

Oblasť zhutňovania fytomasy pre energetické účely ešte nie je veľmi rozvinutá, častejšie sa fytomasa využíva ako surovina pre splyňovanie. Dôvodom je rozdielne chemické zloženie fytomasy, ktoré vytvára v porovnaní s dendromasou určité obmedzenia pri spaľovaní. V súčasnosti sa pre výrobu tuhých biopalív z fytomasy využíva ako surovina poľnohospodársky odpad, ale v poslednom čase aj celé plodiny obilnín (slama spolu so zrnom). V porovnaní s drevom má fytomasa oveľa vyšší obsah popola^{2,3,4}. Taktiež sa musia veľmi pozorne sledovať koncentrácie dusíka, síry a chlóru, ktoré spôsobujú spaľovacím zariadeniam vážne problémy^{2,5}. Ďalším kritickým aspektom využitia fytomasy ako suroviny pre tuhé biopalivá je jej nízka teplota tavenia popola^{3,6,7} a zvýšené množstvo popolčeka a aerosólových emisií^{6,8}. Z uvedených dôvodov nie je vhodné využitie takýchto biopalív pre malé spaľovacie zariadenia. Východiskom sa javí zmiešanie fytomasy s drevnou surovinou za účelom produkcie tuhých biopalív s vhodnými kvalitatívnymi vlastnosťami. Vhodné zmesi týchto surovín môžu viesť k zníženiu alebo dokonca eliminácii uvedených problémov⁹. Ďalším riešením sa ukazuje pridávanie aditív ako hydroxid hliníka, kaolín, oxid vápenatý či vápenec. Výsledkom je zvýšenie teploty tavenia popola a redukcia tvorby trosky. Zároveň tieto aditíva vedú aj k zvyšovaniu mechanických ukazovateľov kvality. Napriek

tomu sa ukazuje, že zmesné biopalivá fytomasy a dendromasy nachádzajú širšie uplatnenie len pre veľké spaľovacie zariadenia.^{3, 10, 11, 12, 13, 14, 15}

Avšak, čo sa týka procesu výroby tuhých biopalív, má fytomasa svoje prednosti. Ekonomickou výhodou je jej vysoká dostupnosť a nízka cena. Z výsledkov prác sú pre zhutňovanie fytomasy potrebné výrazne nižšie lisovacie tlaky na dosiahnutie rovnakej hustoty výliskov ako pre dendromasu. Súčasne je možné zníženie energetických nákladov na sušenie suroviny, pokiaľ sú dodržané podmienky jej zberu a skladovania v suchom stave.

Jedným odpadom, zriedkavo energeticky využívaným vo forme kvalitných palivových peliet, je aj odpad zo spracovania slnečnicových jadier – slnečnicové šupky, slamený obal jadier. Jeho spracovanie do podoby využiteľného paliva vyšších predovšetkým mechanických vlastností obmedzuje jeho chemické a elementárne zloženie. Napriek tomu disponibilné množstvá takéhoto druhu odpadu a jeho energetický potenciál sústreďujú pozornosť výskumu na túto oblasť.

Materiál a metódy

Materiál

Realizovaný experiment sa zameriava na skúmanie vlastností kompozitných peliet na báze zmesí slnečnicových šupiek (len slamený obal, nie výlisky jadier) a smrekových pilín rôznych hmotnostných pomerov (obrázok 1). Problémom využitia čistých slnečnicových šupiek ako biopaliva vo forme peliet určených pre automatizované spaľovacie systémy je nízky obsah prírodného spojiva, čo zapríčiňuje veľmi zlé mechanické vlastnosti takýchto peliet a vysoký podiel prachových častíc. Cieľom výskumu je definovať vplyv pridávaného podielu smrekových pilín na fyzikálne a mechanické ukazovatele kvality takýchto kompozitných peliet. Medzi ukazovatele kvality tuhých ušľachtilých palív, ktorých závislosť na pomere surovín sa skúmala, patria hustota, sypaná hmotnosť, vlhkosť, mechanická odolnosť a tvrdosť.



Obrázok 1: Materiál lisovaných zmesí – slnečnicové šupky a smrekové piliny

Plán experimentov uvažuje s piatimi zmesami uvedenými v tabuľke 1 s rôznymi hmotnostnými pomermi materiálov. Z každej zmesi bolo vyprodukovaných pre potreby experimentov 50 kg peliet.

Tabuľka 1: Hmotnostný pomer materiálov v peletovaných zmesiach

Zmes	Hmotnostný pomer (%)		Relatívna vlhkosť zmesi pred peletovaním (%)
	Slnečnicové šupky	Smrekové piliny	
1	100	0	8,96
2	90	10	8,90
3	80	20	8,80
4	70	30	8,78
5	60	40	8,73

Tabuľka 2: Frakčné zloženie jednotlivých zmesí lisovanej suroviny

Veľkosť častíc (mm)	Hmotnostný podiel (%)	
	Slnečnicové šupky	Smrekové piliny
≥ 4,00	21,04	2,56
2,00 - < 4,00	14,92	12,69
1,00 - < 2,00	37,53	35,92
0,50 - < 1,00	18,89	26,06
< 0,50	7,62	22,77

Príprava materiálu spočíva v presnom navážení pomerov jednotlivých zložiek zmesí a ich výraznej homogenizácii. Nakoľko frakčné zloženie u oboch surovín (tabuľka 2) ako aj ich relatívna vlhkosť (tabuľka 1) je vyhovujúce, nebolo potrebné surovinu upravovať. Proces peletovania prebiehal na produkčnom peletovacom lise KAHL 33-390 za ustálených podmienok lisovania.

Proces lisovania

Pelety boli produkované v priemyselnom meradle na peletovacom lise Amandus KHAL 33-390, teda nie laboratórnym postupom, ale priemyselným produkčným procesom, aby boli aplikované čo najvernejšie podmienky reálnej výroby. Pelety (priemer 6 mm) z každého druhu zmesi boli produkované pri rovnakých prevádzkových podmienkach (rovnaká lisovacia teplota, tlak, vlhkosť, atď.). Je potrebné uviesť, že hodnota lisovacej teploty meraná na peletovacej matrici sa výrazne nelíšila pri jednotlivých lisovaných vzorkách. Jej hodnota bola 95 ± 2 °C. Bolo to zapríčinené konštantným trením v lisovacích komorách, ktoré bolo kontrolované tlakom a vlhkosťou každej vzorky. Akonáhle proces peletovania dosiahol stabilný stav, bola pre ďalšie skúmanie odobratá vzorka peliet o hmotnosti 50 kg z každej peletovanej zmesi (obrázok 2).



Obrázok 2: Pelety jednotlivých zmesí rôznych hmotnostných pomerov surovín - slnečnicové šupky : smrekové piliny

Hustota peliet

Vo všeobecnosti platí, že hustota peliet ovplyvňuje ich správanie pri spaľovaní. Palivá s vyššou hustotou horia dlhší čas.³

Dĺžka, priemer a hmotnosť peliet sa merali pomocou digitálneho posuvného meradla a elektronickej váhy. Hustota peliet sa následne vypočítala pomocou pomeru medzi hmotnosťou pelety a jej objemom vrátane objemu pórov. Objem peliet bol vypočítaný ako objem valca s rozmermi (dĺžkou a priemerom) meranými, ako bolo už opísané, podľa ISO 17829. Priemerná hustota peliet sa vypočítala pre každú vzorku z 50 peliet v dvoch časových úrovniach - bezprostredne po peletovaní a dva dni po peletovaní.

Sypná hustota

Sypná hustota závisí od hustoty peliet a objemu pórov³. Čím je sypná hustota vyššia, tým vyššia je aj ich energetická hustota a tým sú nižšie náklady na prepravu a skladovanie. Sypná hustota každej vzorky peliet bola stanovená podľa ISO 17828. Priemerná hodnota sypnej hustoty pre každú vzorku bola vypočítaná z 10 meraní.

Tvrdosť peliet

Tvrdosť peliet nie je kvalitatívny parameter biopalív definovaný normou ISO 17 225. Jeho význam je veľmi podobný mechanickej odolnosti, avšak táto mechanická skúška bola vykonaná na porovnanie vplyvu drevnej hmoty na mechanické vlastnosti peliet a jej pozitívnej schopnosti väzbyť sa.³

Skúška stanovenia tvrdosti peliet je založená na porovnávacej metóde. Testovaná peleta je umiestnená v kolmom smere medzi dva hroty testeru tvrdosti Amandus KAHL, kde sa meria maximálna hodnota odporu (tvrdosť) pelety na tlak. Hodnoty tvrdosti peliet sú vyjadrené v Newtonoch. Priemerná hodnota pre každú vzorku peliet bola vypočítaná z 20 meraní.

Mechanická odolnosť

Ak je mechanická odolnosť palivových peliet nízka, vzniká pri doprave, skladovaní a manipulácii veľké množstvo jemných častíc, ktoré môže spôsobiť kľembovanie v zásobníku, zablokovanie dopravnej závitovky, zastavenie dodávky paliva, zvýšenie emisií tuhých častí pri spaľovaní a zvýšenie emisií prachu počas manipulácie. Vysoká prašnosť zvyšuje riziko výbuchu. Preto je mechanická odolnosť peliet jedným z najdôležitejších mechanických parametrov paliva.³

Mechanická odolnosť každej vzorky peliet bola stanovená v zmysle platnej normy ISO 17831. Merania boli vykonané na zariadení Tumbler tester 1000, kde sú vzorky testovaných peliet vystavené riadeným nárazom peliet o seba a nárazom o steny predpísanej rotujúcej testovacej komory počas definovanej časovej periódy 10 minút. Mechanická odolnosť peliet bola následne vypočítaná z hmotnosti vzorky pred vložením do testovacej komory a hmotnosti rovnakej vzorky po nárazoch (po oddelení jemnej frakcie).

Vlhkosť

Konečná vlhkosť obsiahnutá v peletách má priamy vplyv na výhrevnosť, účinnosť spaľovacieho zariadenia a teplotu horenia³. Relatívna vlhkosť stabilizovaných peliet sa merala 2 dni po peletovaní. Stanovenie vlhkosti je založené na ohreve peliet na $105 \pm 2^\circ\text{C}$ po dobu, kým sa nedosiahne konštantná hmotnosť. Toto meranie sa vykonáva podľa štandardného postupu opísaného v norme ISO 18134-3.

Výsledky a diskusia

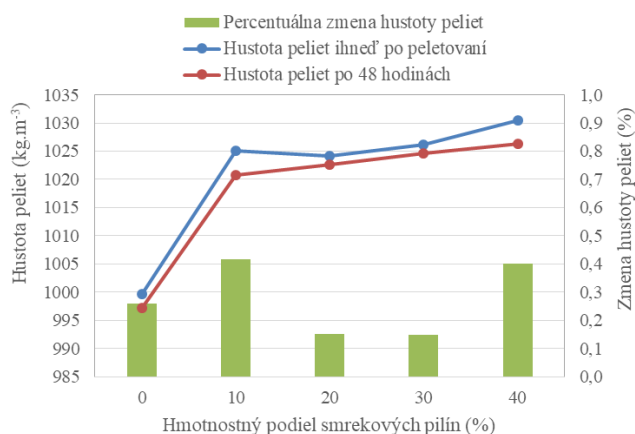
Fyzikálne a mechanické vlastnosti peliet výrazným spôsobom ovplyvňujú kvalitu samotného paliva. Vplyvajú na jeho stabilitu, prašnosť a priestorovú náročnosť pri transporte, manipulácii a skladovaní, ako aj na energetickú hustotu paliva. Na hodnotenie kvality kompozitného paliva boli použité normou definované postupy kvantifikácie jednotlivých parametrov.

Hustota kompozitných peliet

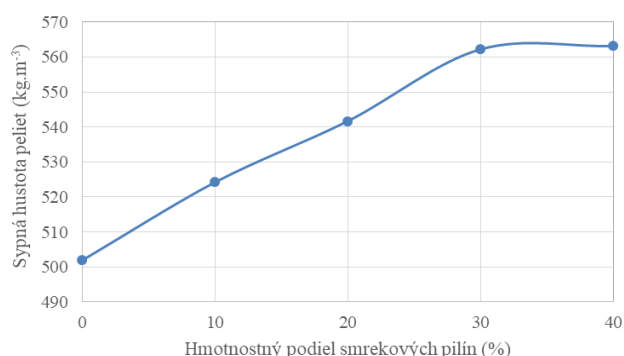
Na základe výsledkov výskumu možno konštatovať, že so zvyšujúcim sa podielom drevených pilín v zmesi rastie hustota výliskov produkovaných pri rovnakých technických a technologických podmienkach. Tento fakt je založený na vyššej hustote drevených pilín v porovnaní so slnečnicovými šupkami. Výsledky sú uvedené na obrázku 3. Najvýraznejší nárast hustoty peliet v porovnaní s etalónovou zmesou 1 je možné pozorovať na zmesi 2. Je to spôsobené absenciou spojiva v čistých slnečnicových šupkách. Po pridaní dreveného podielu obsahujúceho lignín sa výlisky stávajú kompaktnejšími.

Vo všeobecnosti platí pre drevné pelety, že so zvyšovaním hustoty peliet z drevnej hmoty rastie aj ich pevnosť. Vyššia hustota výliskov taktiež priaznivo vplýva na tvarovú a objemovú stálosť výliskov.

Pri zhutňovaní biomasy dochádza k dilatácii výliskov, preto sa musí počítať s určitou dobou ich stabilizácie po vylisovaní. Pri rôznych materiáloch a lisovacích podmienkach je možné sa stretnúť s dvoma typmi dilatácie, a to dilatácia prejavujúca sa poklesom alebo nárastom hustoty výlisku. Pri experimente bola pozorovaná dilatácia ako pokles hustoty výliskov pri každom pomere zmesí. Maximálna percentuálna zmena hustoty peliet po stabilizácii, predstavuje len 0,5 %, čo znamená, že výlisky sú stabilné a dilatácia mala len nepatrný vplyv na zmenu hustoty. Výsledky sú uvedené na obrázku 3.



Obrázok 3: Závislosť hustoty peliet a percentuálnej zmeny hustoty od nárastu hmotnostného podielu drevnej zložky v peletách



Obrázok 4: Závislosť sypnej hustoty peliet od hmotnostného podielu drevnej zložky

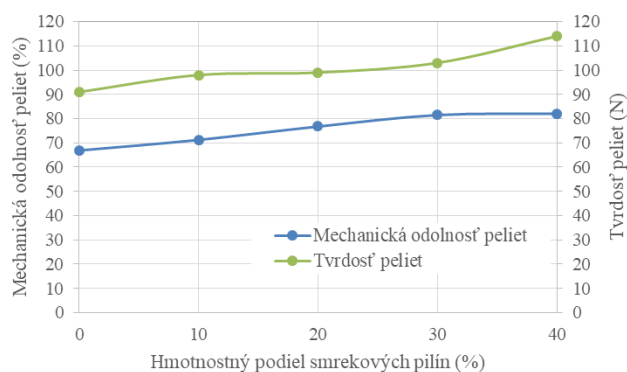
Sypná hustota kompozitných peliet

Experimentom sa jednoznačne preukázalo, že pridávaním drevených pilín do fytohmoty rastie hodnota sypnej hmotnosti peliet. Z výsledkov hodnotenia sypnej hustoty uvedených na obrázku 4 možno konštatovať, že zvyšovanie podielu drevnej zložky v kompozitnom palive nemá význam nad 30 % hmotnostného pomeru. Pri tejto hodnote obsahu dreva v zmesi 4 sa objemová hmotnosť peliet zvýšila o 13 % v porovnaní so zmesou 1. So zvyšujúcim sa podielom drevnej zložky nad 30 % v peletách narastá ich dĺžka, a tým sa zväčšuje objem pórov v sypanom stave paliva, čím dochádza k poklesu jeho sypnej hustoty aj napriek zvyšujúcej sa hustote samotných peliet. Vzhľadom na cenu vstupných surovín je ekonomicky výhodné minimalizovať podiel drevnej zložky paliva.

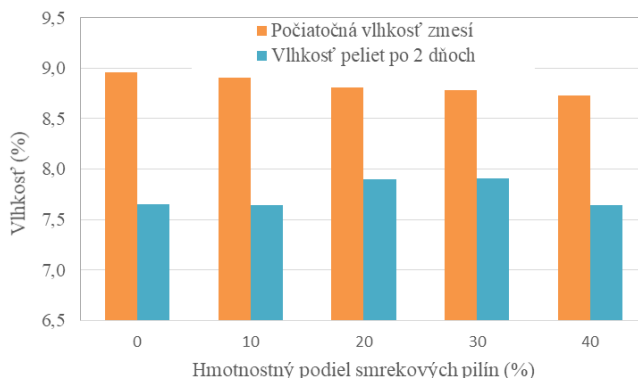
Mechanická odolnosť a tvrdosť kompozitných peliet

Na základe experimentu sa jednoznačne preukázalo, že zvyšovaním podielu drevených pilín v kompozitných peletách sa výrazne zvyšuje aj hodnota mechanickej odolnosti. Je to práve vďaka lignínu ako prírodného spojiva obsiahnutého v pilinách. Tento výrazný nárast je možné pozorovať až po zmesi 4 s obsahom drevnej zložky 30 % (obr. 4). Pri vyššom pomere drevnej zložky (40 %) sa hodnoty mechanickej odolnosti výrazne nemenia. Mechanická odolnosť peliet produkovaných čisto zo slnečnicových šupiek má hodnotu 66,88 %, teda po skúške obsahuje veľa prachových častíc, čo vedie k potenciálnym technickým a bezpečnostným problémom. Avšak pridávaním drevnej zložky sa významne redukoval podiel prachových častíc, a tým sa dosahuje uplatniteľnosť a energetické využitie potenciálu slnečnicových šupiek ako odpadovej suroviny. Z výsledkov experimentu vyplýva optimum hmotnostného podielu dreva 30 % (zmes 4), kedy mechanická odolnosť peliet dosiahla hodnotu 81,5 %.

Na obrázku 5 možno tiež pozorovať, že so zvyšovaním podielu drevených pilín v peletách výrazne rastie aj ich tvrdosť. Informácie o tvrdosti peliet nepodliehajú žiadnym technickým normám. Tvrdosť predstavuje najvyššiu hodnotu radiálnej sily pôsobiacej na peletu, ktorej ešte táto odoláva. Podľa očakávania, najvyššiu tvrdosť dosahujú pelety zo zmesi 5, teda s najvyšším skúmaným podielom dreva (40 %). Tieto pelety dosahujú o 25 % vyššiu tvrdosť ako pelety z čistých slnečnicových šupiek (zmes 1).



Obrázok 5: Vplyv podielu smrekových pilín na tvrdosť a mechanickú odolnosť peliet



Obrázok 6: Relatívna vlhkosť peletovaných zmesí tesne pred vstupom do lisovacej komory a vlhkosť kompozitných peliet po stabilizácii (48 hod.)

Vlhkosť kompozitných peliet

Počiatočná vlhkosť pripravených vzoriek jednotlivých zmesí bola meraná tesne pred vstupom do lisovacieho priestoru peletovacieho lisu. Výsledná relatívna vlhkosť peliet bola hodnotená po ich stabilizácii po 48 hodinách od peletovania. Pelety boli skladované v laboratóriu pri teplote 20 °C a pri atmosférickej vlhkosti 55 %. Obrázok 6 uvádza hodnoty optimálnej vlhkosti jednotlivých zmesí suroviny vstupujúcej do lisovacej komory peletovacieho lisu a zároveň uvádza hodnoty vlhkosti peliet po stabilizácii (48 hod.). Z grafu je zjavné, že s nárastom podielu drevnej hmoty dochádza k miernemu znižovaniu rozdielu vlhkosti peletovanej suroviny a hotových peliet. Relatívna vlhkosť peletovanej suroviny bola pri jednotlivých zmesiach približne rovnaká (približne 8,8 %), podobné sú aj hodnoty vlhkosti peliet jednotlivých zložení po stabilizácii (približne 7,7 %). Priemerný pokles relatívnej vlhkosti v procese peletovania je iba okolo 1,1 %. Vlhkosť paliva je hmotnostný podiel vody obsiahnutý v palive a má najväčší vplyv na ostatné ukazovatele kvality tuhých biopalív. Norma STN EN ISO 17225 udáva najvyššiu dovolenú hodnotu vlhkosti výliskov 10 %. Všetky testované vzorky peliet dosahovali hodnoty relatívnej vlhkosti menej ako 10 %, čo znamená, že tieto kompozitné palivá spĺňajú normou stanovený limit.

Taktiež možno vyvodit' ešte ďalší zaujímavý záver z výsledkov minimálnych rozdielov v obsahu vlhkosti kompozitných peliet. Po vykonaní meraní sa zistilo, že spalné teplo slnečnicových šupiek a smrekových pilín má veľmi podobné hodnoty (spalné teplo slnečnicových šupiek bolo 20,34 MJ.kg⁻¹; spalné teplo smrekových pilín bolo 20,21 MJ.kg⁻¹). Vzhľadom na minimálne rozdiely v hodnotách relatívnej vlhkosti peliet z jednotlivých zmesí a takmer totožným hodnotám spálneho tepla šupiek a piliny možno konštatovať, že rozdiely vo výhrevnosti peliet z jednotlivých zmesí sú minimálne (tabuľka 3), rádovo iba 0,1 MJ.kg⁻¹.

Tabuľka 3: Spalné teplo a výhrevnosť peliet zo zmesí slnečnicových šupiek a smrekových pilín

Zmes	Hmotnostný pomer (%)		Relatívna vlhkosť peliet po stabilizácii (%)	Spalné teplo (MJ.kg ⁻¹)	Výhrevnosť peliet (MJ.kg ⁻¹)
	Slnečnicové šupky	Smrekové piliny			
1	100	0	7,65	20,34	18,60
2	90	10	7,65	20,33	18,59
3	80	20	7,90	20,31	18,52
4	70	30	7,91	20,30	18,50
5	60	40	7,64	20,29	18,55

Záver

Výsledky realizovaných experimentov jednoznačne preukázali, že zvyšovaním hmotnostného podielu smrekových pilín pridávaných do kompozitného biopaliva, ktorého nosnou maticou sú slnečnicové šupky, sa výrazne zvyšujú aj jednotlivé kvalitatívne ukazovatele tohto biopaliva. Výskum dokázal, že slnečnicové šupky, ako aj iné druhy fytomasy, ktoré sú pre výrobu peliet dosahujúcich vhodné hodnoty fyzikálno-mechanických ukazovateľov kvality pre energetické využitie nepoužiteľné, je možné transformovať do biopaliva s výrazne vyššou kvalitou a lepšími vlastnosťami primiešaním drevnej zložky. Takéto kompozitné palivo dosahuje uplatniteľnosť a konkurencieschopnosť pre energetické využitie potenciálu fytomasy, ktorá by v opačnom prípade ostala nevyužitou odpadovou surovinou. Z nameraných hodnôt je možné konštatovať, že optimálny hmotnostný pomer slnečnicových šupiek a drevených pilín je 70:30. Ďalším zvyšovaním podielu drevnej zložky sa výrazne nezvyšujú hodnoty sypnej hmotnosti a mechanickej odolnosti. Hodnoty vlhkosti a hustoty sú pre jednotlivé hmotnostné pomery kompozitných zmesí porovnateľné. Odlišné hodnoty hustoty dosahujú výlisky z čistej fytomasy. Tvrdosť peliet sa pridaním 30 % hmotnostného podielu drevnej zložky výrazne zvýšila. Z výsledkov je zrejmé, že zvyšujúcim sa podielom drevnej hmoty budú aj naďalej narastať kvalitatívne ukazovatele tohto biopaliva, avšak treba brať ohľad aj na minimalizáciu podielu dreva, pretože drevná surovina je výrazne drahšia ako odpadová surovina z fytomasy, ktorú by inak nebolo možné energeticky efektívne využiť.

Pre zlepšenie kvality takéhoto tuhého kompozitného biopaliva by bolo navyše vhodné zmeniť tlakové pomery lisovacieho kanála tak, aby narástla lisovacia sila. Toto je možné dosiahnuť zmenou geometrických parametrov lisovacieho kanála. Aplikácia týchto opatrení predpokladá pozitívne zvyšovanie jednotlivých ukazovateľov kvality tuhého kompozitného paliva, čo môže byť námetom na nadväzujúci výskum.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol ako výsledok výskumu v rámci projektu VEGA 1/0085/19 – "Výskum silových pomerov počas zhutňovania biomasy a tvarová optimalizácia lisovacích nástrojov zhutňovacích strojov". Autori by touto cestou chceli poďakovať Ministerstvu školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémii vied.

Literatúra

1. Matúš M, Kováčová M. 2018. *Mechanizmus lisovania biomasy s ohľadom na geometriu lisovacej komory*. DolisGOEN, Bratislava.
2. Obernberger I, Thek G. 2010. *The Pellet Handbook, The production and thermal utilisation of biomass pellets*. Earthscan Ltd., London.
3. Matúš M, Križan P, Šooš L, Beniák J. 2018. The effect of papermaking sludge as an additive to biomass pellets on the final quality of the fuel. *Fuel*, 219:196 – 204.
4. Vassilev S, Baxter D, Vassileva C. 2013. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase–mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel*, 112: 391 – 449.
5. Vassilev S, Baxter D, Andersen L, Vassileva C. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilization, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, 105:19 – 39.
6. Vassilev S, Baxter D, Vassileva C. 2014. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel*, 117:152 – 83.
7. Vassilev S, Baxter D, Andersen L, Vassileva C. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105:40 – 76.
8. Wang S, Jiang XM, Han XX, Wang H. 2008. Fusion characteristic study on seaweed biomass ash. *Energy Fuel*, 22:2229 – 35.

9. Lu D, Tabil LG, Wang D, Wang G, Emami S. 2014. Experimental trials to make wheat straw pellets with wood residue and binders. *Biomass and Bioenergy*, 69: 287 – 296.
10. Steenari BM, Lindqvist O. 1998. High-temperature reactions of straw ash and the antisintering additives kaolin and dolomite. *Biomass Bioenergy*, 14(1):67 – 76.
11. Wilen C, Staahlberg P, Sipilä K, Ahokas J. 1987. Pelletization and combustion of straw. *Energy Biomass Wastes*, 10:469 – 84.
12. Turn SO. 1998. A review of sorbent materials for fixed bed alkali getter systems in biomass gasifier combined cycle, power generation applications. *J. Inst Energy*, 71:163 – 77.
13. Llorente MJF, Arocas PD, Nebot LG, García JEC. 2008. The effect of the addition of chemical materials on the sintering of biomass ash. *Fuel*, 87:2651 – 8.
14. Öhman M, Gilbe R, Lindstrom E, Bostrom D. 2006. *Slagging characteristics during residential combustion of biomass pellets*. Proceedings of the 2nd World Conference on Pellets in Jönköping, Swedish Bioenergy Association, Stockholm, Sweden, pp. 93 – 100.
15. Wang L, Skjevraak G, Hustad JE, Grønli M, Skreiberg Ø. 2012. Effects of additives on barley straw and husk ashes sintering characteristics. *Energy Proc*, 20:30 – 9.

Research of properties of composite pellets from sunflower husks for energy utilization

Miloš MATÚŠ, Jozef BÁBICS, Peter KRIŽAN

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Mechanical Engineering, Námetie slobody 17, 81231 Bratislava, Slovakia. E-mail: milos.matus@stuba.sk

Summary

Waste from agricultural production and post-processing represents a huge untapped energy potential whose use limit many technical problems. The paper is focused on research of high-grade composite pellets production from sunflower husks and spruce sawdust. Wood is an additive to increase physical, mechanical and other parameters of this composite fuel. Tested mixtures varied by increasing the weight proportion of wood sawdust from 0 % up to 40 % in sunflower husks. The quality of the composite biofuel is controlled according the standards for solid biofuel. Evaluated parameters are particular density, bulk density, pellet moisture, mechanical durability, pellet hardness, calorific value etc.. Research has shown that sunflower husks and other types of phytomass can be transformed into solid biofuels with significantly higher quality and improved properties by blending wood components. From the results of the experiment it can be stated that the optimal weight ratio of sunflower husks and spruce sawdust is 70:30. The results show that an increasing proportion of wood will continue to grow qualitative indicators of biofuels, however, account must be taken also to minimize the proportion of wood, because wood raw material is significantly more expensive than the waste material from phytomass, which would not otherwise be possible to use energy efficiently.

Keywords: biomass, sunflower husks, composite fuel, solid biofuel.

Inhibiční vliv amoniakálního dusíku při vermikompostování čistírenského kalu a možnosti jeho potlačení

Pavel MÍČHAL, Aleš HANČ, Pavel ŠVEHLA

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, Praha 6 – Suchbátka, e-mail: michalp@af.czu.cz

Souhrn

Jednou z možností úpravy čistírenského kalu před jeho aplikací na zemědělskou půdu je vermikompostování. Výsledky zahraničních studií naznačují, že žížaly mají schopnost akumulovat, resp. degradovat, různé mikropolutanty, například těžké kovy, endokrinní disruptory či zbytky léčiv. Využití vermikompostování pro zpracování kalu však může bránit citlivost žížal vůči jiným látkám, zejména amoniakálnímu dusíku.

Príspevek shrnuje prvotní poznatky výzkumu zaměřeného na hodnocení aktivity žížal v prostředí kalu. V rámci popsaného experimentu bylo zjištěno, že amoniakální dusík, resp. nedisociovaný amoniak, může v prostředí čistírenského kalu způsobovat masivní úhyn žížal. Na druhou stranu se zdá, že v případě realizace dvoustupňového kompostování kalu, při kterém žížaly přicházejí do kontaktu s kalem až v pozdější fázi biologického procesu při podstatně nižší koncentraci amoniakálního dusíku, resp. nedisociovaného amoniaku, je možno udržet aktivitu žížal v systému i v případě, že čistírenský kal je prakticky jediným zdrojem substrátu pro žížaly. Na základě těchto zjištění se tedy jeví jako smysluplné realizovat výzkum zaměřený na studium možnosti eliminace mikropolutantů z kalu s využitím procesu vermikompostování.

Klíčová slova: čistírenský kal, vermikompostování, mikropolutanty, inhibiční vlivy, amoniak

Úvod

Čistírenské kaly jsou bohatým zdrojem základních anorganických živin i organické hmoty a z tohoto pohledu jsou dobře využitelné v rostlinné výrobě. Při procesu čištění odpadních vod však do kalu přechází řada látek typu endokrinních disruptorů, reziduí léčiv, PCB, PAU či těžkých kovů^{1,2,3,4}. To je způsobeno zejména sorpcí na pevné částice primárního či sekundárního kalu při mechanickém i biologickém čištění.

V současné době dochází v této souvislosti k významnému zpřísnění podmínek aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu, přičemž pozornost je věnována chemickým ukazatelům znečištění i počtům patogenních organismů⁵. Existuje tedy reálné riziko, že nebude možno využít potenciál vysokého obsahu hlavních živin v kalu, se kterým bude nutno nakládat v podstatě jako s odpadem. Technologie, které jsou schopny z kalu vybrat látky (zejména sloučeniny fosforu) získat, jsou většinou založeny na destruktivních postupech tepelného zpracování kalu⁶. Většina cenných látek je v těchto případech degradována a není je tedy možno využít v zemědělské praxi.

Z výše uvedených důvodů se jeví jako nezbytné hledat metody, které povedou k eliminaci pestré škály mikropolutantů obsažených v čistírenském kalu i k hygienizaci kalu a zároveň k zachování obsahu cenných látek v tomto kalu obsažených. Cílem výzkumu realizovaného v současné době na pracovištích ČZU a partnerských organizací je posoudit za tímto účelem možnost využití vermikompostování jako metody zpracování kalu.

Vermikompostování představuje specifickou variantu kompostovacího procesu, při které má zásadní význam aktivita žížal⁷. Tato metoda je vhodná pro zpracování pestré škály materiálů s vysokým obsahem organické hmoty. V zásadě je tedy možno očekávat, že bude aplikovatelná i pro zpracování

čistírenského kalu. Navíc mnohé studie naznačují, že žížaly mají schopnost degradovat, resp. akumulovat, celou řadu výše zmíněných mikropolutantů^{8,9,10}. Na druhou stranu však není možno vyloučit inhibiční působení různých látek obsažených v kalu na aktivitu žížal, případně i toxický efekt těchto látek vůči žížalám. Kromě obecně známých rizikových látek, mezi které spadají i výše zmíněné mikropolutanty, může na žížaly negativním způsobem působit i amoniakální dusík (N-amon), který představuje jednu z nejvýznamnějších živin obsažených v kalu^{11,12}.

Pod pojmem čistírenský kal zpravidla rozumíme odvodněný anaerobně stabilizovaný kal vznikající jako konečný produkt procesu čištění na většině městských čistíren odpadních vod. Při mechanickém, resp. primárním, čištění odpadní vody vzniká tzv. primární kal obsahující jemné částice zejména organické povahy, které jsou z odpadní vody odstraněny ve fázi mechanického čištění. Přebytečná biomasa mikroorganismů odpovědných za biologické, resp. sekundární, čištění odpadní vody pak představuje další zdroj kalu označovaný jako sekundární kal. Směs primárního a sekundárního kalu je v rámci větších městských čistíren odpadních vod (ČOV) zpravidla zpracovávána procesem anaerobní stabilizace kalu v metanizační nádrži, přičemž je produkován energeticky využitelný bioplyn¹³.

Nicméně v objektech menších obecních ČOV své uplatnění pro zpracování kalu nachází i proces aerobní stabilizace, při kterém není, na rozdíl od anaerobní stabilizace kalu, možno převést energii obsaženou v kalu do využitelného produktu. Tato technologie může být aplikována ve velice jednoduchých technických variantách, což je z hlediska investičních i provozních nákladů pozitivní právě při čištění odpadních vod v menších objektech.

V řadě případů je kal produkován v rámci malých ČOV převážně ke zpracování do objektů větších ČOV. Proces biologické stabilizace kalu v anaerobních i aerobních podmínkách probíhá zpravidla při celkové sušině kalu pohybující se v jednotkách procent (koncentrace nerozpuštěných látek nejčastěji 10 – 60 g·dm⁻³). Stabilizovaný kal je tedy nutno odvodnit na sušinu mezi cca 20 a 30 %. Vlastnosti anaerobně a aerobně stabilizovaného kalu se mohou do určité míry lišit, což může ovlivnit i průběh vermikompostování kalu.

Amoniakální dusík (N-amon) je při anaerobní i aerobní stabilizaci kalu primárním produktem mineralizace dusíku obsaženého v organické hmotě. Vzhledem k redukčním podmínkám charakteristickým pro metanizační nádrže je také dominující formou anorganického dusíku v anaerobně stabilizovaném kalu. Při aerobní stabilizaci kalu však v závislosti na podmínkách může docházet při tomto procesu k nitrifikaci N-amon na dusičnanový dusík¹⁴, který již zdaleka nemá tak vysoký potenciál působit inhibičně na aktivitu žížal při vermikompostování.

Toxicita N-amon vůči živým organismům je kromě jeho celkové koncentrace také silně závislá na aktuální hodnotě pH a na teplotě^{12,15,16}. Důvodem této skutečnosti je vliv pH a teploty na zastoupení disociovaného NH_4^+ a nedisociovaného volného NH_3 v rámci celkové koncentrace N-amon, která zahrnuje obě formy. Toxicky zpravidla působí nedisociovaná forma (N- NH_3). Její zastoupení při dané celkové koncentraci N-amon roste s rostoucí hodnotou pH a s rostoucí teplotou. Koncentraci N- NH_3 ($c(\text{N-}\text{NH}_3)$) je při znalosti celkové koncentrace N-amon ($c(\text{N-amon})$), hodnoty pH a teploty ve °C (T) možno přibližně vypočítat dle následující rovnice (1)¹⁵:

$$c(\text{N} - \text{NH}_3) = \frac{c(\text{N-amon}) \cdot 10^{\text{pH}}}{\exp\left(\frac{6334}{273+T}\right) + 10^{\text{pH}}} \quad (1)$$

Cílem tohoto příspěvku je shrnout prvotní výsledky experimentů zaměřených na vermikompostování čistírenského kalu, respektive jeho směsi s dalšími substráty, za účelem navržení parametrů pro navazující experimenty zaměřené na využití žížal k eliminaci různých mikropolutantů z čistírenského kalu. Hlavní důraz byl kladen na potenciální vliv amoniakálního dusíku, resp. nedisociovaného amoniaku, na počet živých žížal při procesu vermikompostování testovaného kalu.

Experimentální část

V rámci níže popsaného experimentu byl použit anaerobně stabilizovaný čistírenský kal a zahradní bioodpad, jehož jednotlivé komponenty byly smíchány na základě složení typického pro zástavbu rodinných domů v jarním období, ve kterém převažovala tráva, drobné větve a zbytky zeminy¹⁶. Základní charakteristiky materiálů využitých v rámci experimentu jsou uvedeny v tabulce 1.

Zahradní bioodpad a jeho směsi s čistírenskými kaly (tabulka 2) byly nejprve 14 dní předkompostovány ve speciálních fermentorech¹⁷. Varianta s čistírenským kalem bez zahradního bioodpadu (varianta 5) nebyla podrobena fázi předkompostování. Při předkompostování substrátu proběhla termofilní fáze rozkladu organické hmoty. V rámci provzdušňování bylo dodáno 2,2 l vzduchu za hodinu na 1 kg počáteční směsi čerstvého bioodpadu.

K surovinám o objemu 13 l byl dodán substrát se žížalami rodu *Eisenia* o objemu 3 l, který obsahoval přibližně 600 kusů žížal. Počáteční množství žížal v 1 kg vlhké hmoty je uvedené v tabulce 2. Vermikompostování probíhalo v plastových vermikompostovacích miskách o rozměrech 40 x 40 x 18 cm, které byly umístěny na kovové konstrukci. Každá varianta byla založena ve 3 opakováních. Z důvodu zabránění vysychání substrátů byla každá miska zakryta děrovaným nerezovým víkem, na jehož spodní straně byl umístěn závlahový systém.

Tabulka 1: Základní charakteristiky použitých substrátů

	Sušina %	Org. sušina %	pH	N _{tot} % (v sušině)	N-NH ₄ ⁺ mg·kg _{sušiny} ⁻¹
Zahradní bioodpad	46,5	87,9	6,5	1,8	607
Čistírenský kal	35,1	49,0	7,8	2,7	1324

Tabulka 2: Schéma vermikompostovacího experimentu

Varianta	Složení	Počáteční množství žížal (ks·kg ⁻¹)
1	čistírenský kal (50 % obj.) + zahradní bioodpad (50 % obj.)	0
2	zahradní bioodpad (100 % obj.)	140
3	čistírenský kal (50 % obj.) + zahradní bioodpad (50 % obj.)	169
4	čistírenský kal (75 % obj.) + zahradní bioodpad (25 % obj.)	129
5	čistírenský kal (100 % obj.)	72

Vzorky byly odebírány na začátku vermikompostování (1. odběr, čas 0) a dále v pěti cca měsíčních intervalech. Po 3. odběru (po 67 dnech) byl do variant 3 – 5 přidán opět substrát se žížalami v objemu 3 l (to odpovídá celkovému množství žížal cca 600 ks). S ohledem na hmotnost zpracovávaného substrátu činil obsah žížal na 1 kg vlhké hmoty v okamžiku jejich přidavku 50 žížal pro variantu 3; 57 žížal pro variantu 4 a 59 žížal pro variantu 5. Při každém odběru byl materiál z misky vysypán, zvážen a zjištěn objem. Poté bylo odebráno 200 g vzorku (vždy ve třech opakováních), ze kterého byly ručně vybrány žížaly. Byl zjištěn jejich počet přepočtený na 1 kg vlhké hmoty vermikompostovaného substrátu, resp. průměrná hodnota tohoto počtu ze tří opakování. Žížaly se již zpět do odebraného vzorku nevracely. Vzorek byl usušen při teplotě 40 °C do konstantní sušiny a rozemlet. Za účelem dosažení homogenity byl vzorek analyzován v suchém stavu.

Koncentrace N-amon byla kvantifikována po extrakci 0,01 mol·dm⁻³ CaCl₂. Následně byly výsledky přepočteny na hodnotu v mg N·kg_{suš.}⁻¹. Stanovení proběhlo segmentovou průtokovou analýzou s kolorimetrickým stanovením na přístroji SKALAR^{plus}SYSTEM (Skalar, Holandsko). Hodnota pH substrátu podrobeného vermikompostování byla stanovována potenciometricky ve výluhu připraveného z vlhkého substrátu a demineralizované vody v poměru 1 : 10 přístrojem WTW pH 340i. Výpočet aktuální koncentrace N-NH₃ byl proveden podle rovnice (1).

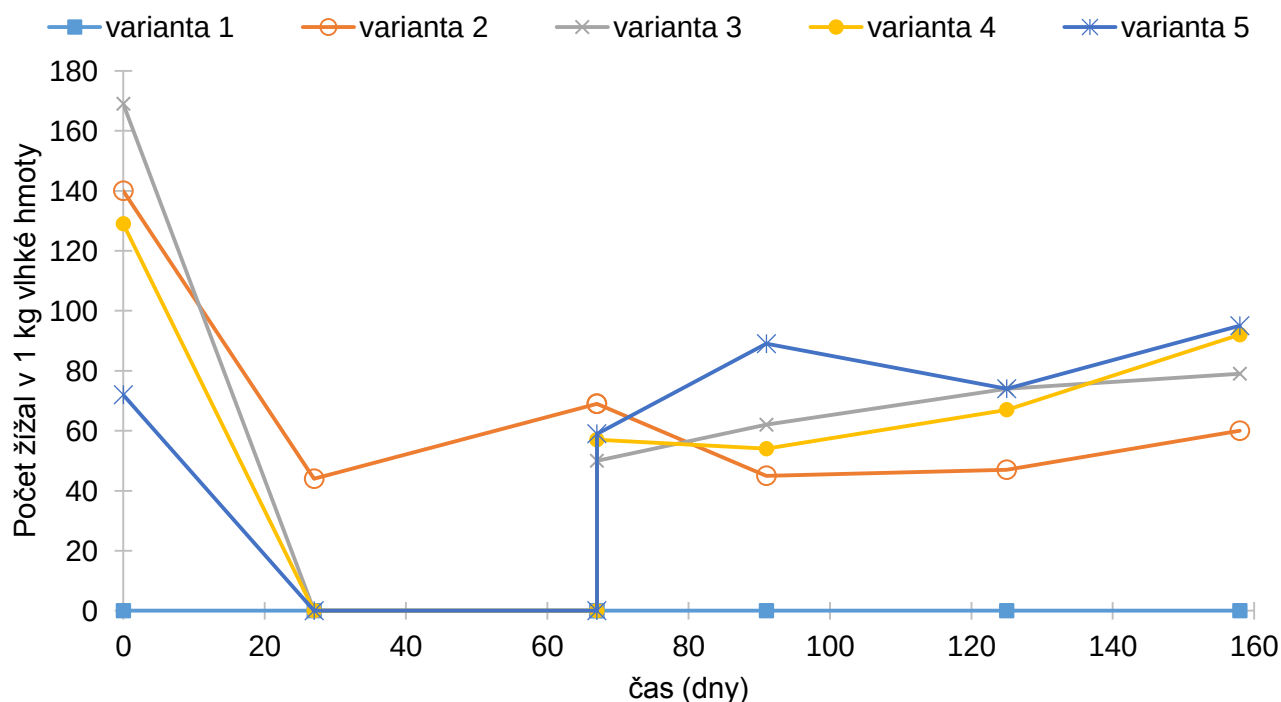
Výsledky a diskuse

Vliv koncentrace volného amoniaku na počty žížal ve variantách obsahujících čistírenský kal

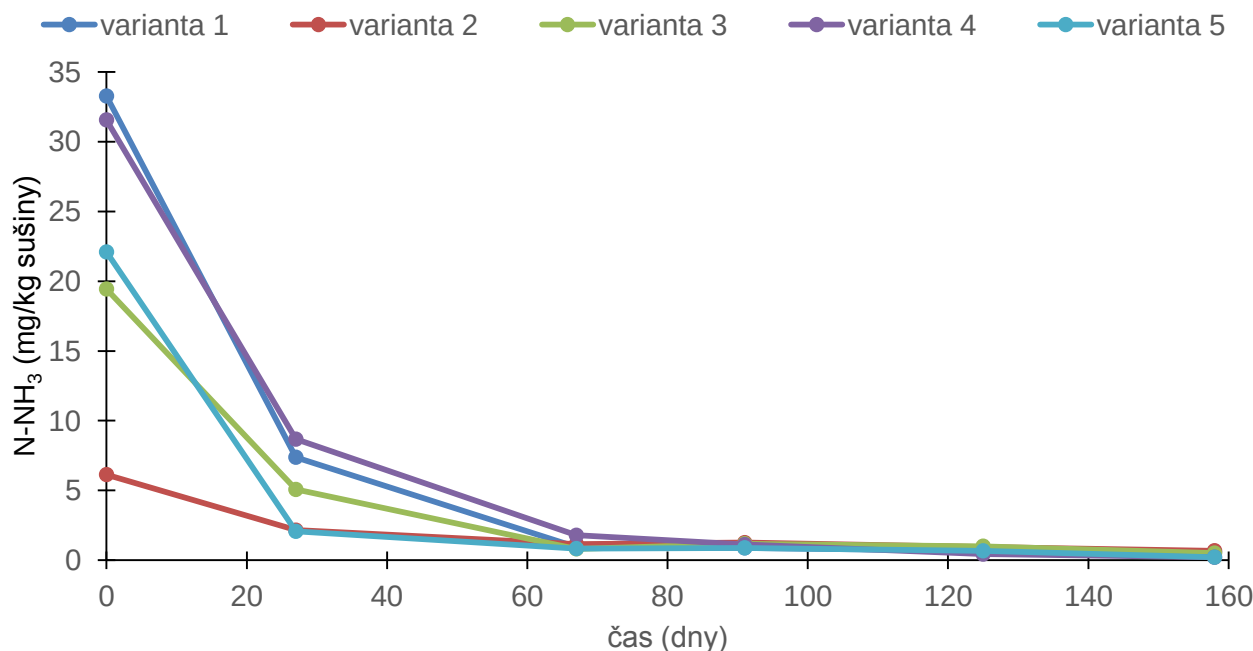
Z vývoje počtu žížal ve vzorcích během vermikompostovacího procesu je zřejmé, že přestože bylo u variant 1 – 4 provedeno předkompostování, při kterém proběhla termofilní fáze procesu, podmínky byly ve vermikompostovací základce v první fázi procesu ve variantách obsahujících čistírenský kal pro život žížal zcela nevyhovující. Počet živých dospělých žížal ve všech variantách obsahujících čistírenský kal a žížaly (varianty 3 – 5) byl v rámci druhého a třetího odběru nulový (viz obrázek 1). Je však zajímavé, že po přidavku dalších žížal, ke kterému došlo po 67 dnech vermikompostování, již byly žížaly schopné v substrátu bez větších problémů přežít.

Vezmeme-li v úvahu, že počet dospělých žížal bezprostředně po jejich přidání činil u jednotlivých variant cca 50 – 60 kusů na 1 kg vlhké hmoty substrátu (viz obrázek 1), zdá se, že došlo při experimentu v určité míře i k jejich rozmnožování. Na konci pokusu se totiž jejich počet u variant 3 – 5 pohyboval mezi 80 a 95 kusy na 1 kg vlhké hmoty (obrázek 1). V rámci těchto úvah je však zapotřebí brát zřetel na proměnlivost obsahu vody v substrátu, na životní cyklus žížal (jejich zařazení mezi dospělé jedince atd.), omezenou možnost odběru plně reprezentativního vzorku a na další faktory ovlivňující objektivitu určení počtu žížal v substrátu.

V každém případě se však v rámci těchto prvotních experimentů ukázalo, že je reálné v průběhu kompostování čistírenského kalu, resp. jeho směsi s dalšími substráty, docílit stavu, při kterém bude možno udržet aktivitu žížal i při velice vysokém podílu kalu v substrátu či dokonce i v případě, že kal by byl jediným substrátem.



Obrázek 1: Počet žížal v průběhu vermikompostování



Obrázek 2: Koncentrace N-NH₃ v průběhu vermikompostování

Z obrázku 2 je možno učinit předpoklad, že důvodem ke změnám v toleranci žížal vůči zpracovávanému substrátu jsou silné změny v koncentraci volného amoniaku v substrátu. Zatímco na začátku vermikompostování (den 0) dosahovala koncentrace N-NH₃ ve variantách obsahujících čistírenský kal (varianty 1, 3, 4, 5) 19 – 33 mg·kg⁻¹, po 67 dnech, kdy byly přidány další žížaly, již nepřevyšovala 2 mg·kg⁻¹.

U daného vzorku kalu se tedy zdá, že udržení podmínek umožňujících přežití žížal, resp. udržení jejich aktivity, v systému vermikompostování kalu souvisí skutečně zejména s aktuální koncentrací amoniakálního dusíku, resp. nedisociovaného amoniaku. To vyplývá již z práce Hanče a kol.¹¹, ve které bylo konstatováno, že žížaly mohou přežívat v kalu při koncentraci N-amon do cca 200 ppm, resp. 200 mg na 1 kg vlhké hmoty.

Výsledky presentované v tomto příspěvku vedou k předpokladu, že chemickou formou dusíku působící negativně na žížaly je NH₃, který vykazuje zvláště silný inhibiční efekt nejen vůči nim, ale i vůči řadě dalších organismů^{12,15,16}. V každém případě získané výsledky naznačují, že význam dalších faktorů, které mohou potenciálně omezovat aktivitu žížal v prostředí kalu (obsah těžkých kovů či jiných mikropolutantů, konzistence kalu atd.) nemusí být zásadní a z tohoto pohledu uvedené faktory nemusí být nutně překážkou pro iniciaci a dlouhodobé udržení procesu vermikompostování kalu.

Vliv koncentrace volného amoniaku na počty žížal ve variantě bez čistírenského kalu

Varianta bez přídatku čistírenského kalu (varianta 2) vykazovala na začátku experimentu koncentraci N-NH₃ cca 6 mg·kg⁻¹, přičemž počet žížal mezi prvním odběrem (nulý den) a druhým odběrem (27. den) sice výrazně poklesl (ze 140 na 44 kusů na 1 kg vlhké hmoty substrátu), nicméně na rozdíl od ostatních variant nedošlo zdaleka k jejich úplnému vymizení. V dalším průběhu experimentu došlo k poklesu koncentrace N-NH₃ na hodnoty okolo 2 mg·kg⁻¹, resp. nižší, což vedlo ke stabilizaci počtu žížal na hodnotách mezi 45 a 69 kusy na 1 kg (viz obrázek 1).

Transformace sloučenin dusíku v průběhu vermikompostování kalu a jejich vliv na průběh procesu

V průběhu kompostování, resp. vermikompostování, zpravidla dochází k poklesu koncentrace N-amon v důsledku průběhu nitrifikace. Současně může v řadě případů v průběhu procesu docházet i k poklesu hodnoty pH, případně i k těkání NH_3 do atmosféry¹⁸. Tyto faktory vedou k postupnému poklesu koncentrace toxického NH_3 v prostředí materiálu podrobeném kompostování, resp. vermikompostování. To je dobře dokumentováno i v obrázku 2.

Vysoká koncentrace N- NH_3 na začátku vermikompostovacího procesu byla způsobena akumulací N-amon v kalu v průběhu anaerobní stabilizace, při které byl N-amon produkován v důsledku mineralizace organického dusíku obsaženého v surovém kalu¹³ a poměrně vysokou hodnotou pH použitého kalu, která dosahovala cca 7,8.

V rámci předkompostování (varianty 1 – 4) a následného vermikompostování mohla část NH_3 v závislosti na aktuální hodnotě pH a na teplotě postupně vytékat. Pokles koncentrace NH_3 byl však patrně způsoben zejména průběhem nitrifikace, který je doprovázen postupným nárůstem koncentrace N- NO_3^- ve zpracovávaném substrátu v důsledku transformace N-amon na N- NO_3^- ¹¹. Význam mohl mít i pokles hodnoty pH pohybující se na konci vermikompostování v jednotlivých variantách v rozmezí cca 6,9 až 7,3.

Průběh přeměn sloučenin dusíku při vermikompostování však patrně bude velice variabilní v závislosti na původu čistírenského kalu, resp. na podmínkách, při kterých kal vznikl. Například kal, který prošel aerobní stabilizací kalu, nemusí obsahovat na počátku vermikompostování příliš vysoké koncentrace amoniakálního dusíku, který je v aerobních podmínkách stabilizace převáděn v důsledku nitrifikace na N- NO_3^- ¹⁴.

Na druhou stranu nelze v těchto případech vyloučit přechodný nárůst koncentrace N-amon v průběhu vermikompostování. Ten může být aktuální zejména v případě omezené dostupnosti kyslíku ve vermikompostovací základce. Nelze tedy vyloučit, že toxický efekt amoniaku se projeví nikoliv v první fázi kontaktu žížal s kalem, ale až později. Popsaný problém může být významný zejména v případě omezené účinnosti stabilizace kalu v případě aplikace aerobní, ale i anaerobní stabilizace kalu v objektech ČOV. Při zpracování nedokonale stabilizovaného kalu totiž může docházet k intenzivní mineralizaci organického dusíku až při vermikompostování takového kalu. Inhibiční vliv amoniakálního dusíku, resp. nedisociovaného amoniaku, se pak může projevit v důsledku vyšší rychlosti mineralizace organického dusíku na N-amon, než je součet rychlostí odstranění N-amon nitrifikací a těkáním amoniaku do ovzduší. Následně pak může být N-amon v systému akumulován, což může znemožnit přežití žížal při vermikompostování.

Zpracování čistírenského kalu ve dvoustupňovém systému kompostování

Na základě výše diskutovaných výsledků je možno předpokládat, že při kompostování čistírenského kalu, resp. směsi tohoto kalu s dalšími substráty, bude možno identifikovat okamžik, od kterého budou podmínky v systému kompatibilní s životními nároky žížal. Proto se v případě působení N-amon jako jediného, resp. nejsilnějšího, inhibičního faktoru limitujícího aktivitu žížal při vermikompostování kalu jeví jako reálné provádět dvoustupňové kompostování kalu, resp. jeho směsi s dalšími substráty, kdy v první fázi bude využito pouze aktivity mikroorganismů a žížaly budou k substrátu přidány až ve druhé fázi.

Při tomto uspořádání by v první fázi v důsledku přirozeného průběhu nitrifikace, popřípadě i v důsledku těkání amoniaku, došlo k eliminaci toxického vlivu amoniaku a ve druhé fázi by pak v plné míře mohla být využita aktivita žížal za účelem eliminace sledovaných mikropolutantů^{8,9,10}. Zároveň tímto způsobem můžeme předejít negativnímu působení vysoké teploty na aktivitu žížal⁷ v tzv. termofilní fázi kompostovacího procesu.

Náměty na navazující výzkum

Výzkum v oblasti vermikompostování čistírenského kalu za účelem eliminace mikropolutantů je zatím v počátcích. V každém případě výsledky provedených experimentů naznačují, že v případě záměru vermikompostovat substrát obsahující čistírenský kal bude zapotřebí, kromě vysoké teploty v první fázi kompostování neumožňující život žížal, řešit také problém vysokého obsahu N-amon, resp. NH_3 . Z dosud provedených experimentů lze vyvodit závěr, že koncentrace N- NH_3 pohybující se v řádu desítek mg na 1 kg sušiny neumožňují udržení žížal v systému (obrázky 1 a 2). V rámci varianty 2 bez přídatku čistírenského kalu vedla koncentrace N- NH_3 okolo 6 mg na 1 kg sušiny k výraznému poklesu počtu žížal, nicméně nedošlo k úhynu všech jedinců. Hodnoty nižší než 2 mg na 1 kg sušiny se zatím jeví jako žížalami v plné míře akceptovatelné. V každém případě bude však zapotřebí potvrdit, resp. upřesnit, tyto hraniční hodnoty v rámci rozsáhlejšího výzkumu a s ohledem na další podmínky ve vermikompostovací zakládce.

Zatímco termofilní fáze zpracování směsi zahradního bioodpadu, při které teplota může přechodně vystoupat až na cca 65 °C, netrvá zpravidla déle než týden¹⁹, diskutované výsledky naznačují, že toxický efekt amoniakálního dusíku může ve vermikompostovací zakládce přetrvávat podstatně déle. V rámci provedeného experimentu toto období trvalo cca 2 – 3 měsíce. Zdá se však jako naprosto reálné vyřešit oba problémy (nárůst teploty a toxický efekt NH_3 vůči žížalám) rozdělením kompostovacího procesu do dvou samostatných fází (viz výše).

Doba potřebná k odeznění inhibičního, resp. toxického, efektu amoniakálního dusíku v první fázi bude patrně silně závislá na podmínkách v kompostovací zakládce. V tomto směru bude zásadní zejména chemické složení zpracovávaného kalu (míra jeho stabilizace ovlivněná zejména technologií zpracování kalu v rámci ČOV, obsah dusíkatých látek v kalu determinovaný skladbou vody zpracovávané v objektu dané ČOV atd.) a velice důležité budou také podmínky kompostovacího procesu v první fázi (intenzita aerace, okolní teplota, případné použití dalších substrátů ve směsi s čistírenským kalem atd.). Jeví se tedy jako účelné realizovat výzkum zaměřený na identifikaci optimální délky jednotlivých fází popsaného dvoustupňového systému s ohledem na místní podmínky.

Jako zajímavý námět pro navazující výzkum se jeví také sledování efektivity odstranění jednotlivých mikropolutantů v jednotlivých stupních procesu. Je možno předpokládat, že u řady látek dojde k biologické degradaci již ve fázi klasického kompostování²⁰.

V rámci navazujících experimentů bude také potřeba s definitivní jistotou určit konkrétní chemickou formu N-amon, která působí toxicky, resp. inhibičně, na žížaly. Přestože výše presentované výsledky i literární údaje¹² naznačují, že touto formou je N- NH_3 , nelze vyloučit, že vliv může mít i disociovaný iont NH_4^+ . Vzhledem k tomu, že trend v obsahu N-amon a NH_3 v průběhu kompostování, resp. vermikompostování, je zpravidla podobný, bude zapotřebí provést testy při srovnatelné koncentraci N-amon a zároveň při proměnlivé koncentraci N- NH_3 . K tomu bude zapotřebí provést simulaci vermikompostovacího procesu paralelně s původním vzorkem a se vzorky, ve kterých bude v různé míře vhodným způsobem upravena hodnota pH.

Jedním z hlavních faktorů, které budou determinovat aplikovatelnost testované technologie, bude schopnost systému zajistit nároky na hygienické zabezpečení kalu, které bude splňovat přísné nároky plynoucí z aktuálních legislativních předpisů⁵. Nicméně, z dostupných literárních pramenů²¹ se i tento požadavek jeví jako splnitelný. Je však nezbytné v rámci pokračování výzkumu prokázat, že systém je z pohledu odstranění patogenních mikroorganismů dostatečně efektivní.

Závěry

Bylo potvrzeno, že žížaly mohou přežít a být aktivní i v prostředí obsahujícím čistírenský kal. Nicméně, průběh procesu může být dramatickým způsobem ohrožen v důsledku negativního působení N-amon, resp. nedisociovaného amoniaku, na žížaly. V případě záměru využít aktivitu žížal za účelem odstranění různých mikropolutantů z kalu bude zapotřebí realizovat dvoustupňové kompostování, přičemž v první fázi dojde s využitím aktivity mikroorganismů k odeznění termofilní fáze procesu a k eliminaci inhibičního vlivu amoniakálního dusíku.

V rámci druhé fáze pak bude využito schopností žížal dokončit rozkladný proces a odstranit mikropolutanty. Určení optimálních podmínek pro jednotlivé fáze procesu v závislosti na vlastnostech zpracovávaného kalu a ověřit schopnost systému zajistit efektivní hygienizaci zpracovávaného kalu bude cílem navazujícího výzkumu.

Poděkování

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu NAZV Mze ČR, registrační číslo projektu QK1910095. Autoři děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

Literatura

1. Hanč A.: *Disertační práce*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha 2003.
2. Ezechias M., Cajthaml T.: *Toxicology* 393, 26 (2018).
3. Racz L., Goel R. K.: *J. Environ. Monit.* 12, 58 (2010).
4. Butkovskiy A., Ni G., Hernandez Leal L., Rijnaarts H. H. M., Zeeman G.: *J. Hazard. Mater.* 303, 41 (2016).
5. Vyhláška č. 437/2016 Sb. *o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě*. Sbírka zákonů 2016, částka 178, str. 6994.
6. Kos M.: *Kaly a odpady 2016, 17. – 18. března 2016*, Senec – Slovenská republika (Bodík I., Hutňan M., Fáberová M, ed.), str. 17, Bratislava 2016.
7. Domínguez J., Edwards C. A., v knize: *Vermiculture Technology* (Edwards C. A., Arancon N. Q., Sherman R., ed.), kapitola 2, str. 11. Taylor & Francis Group: CRC Press, Boca Raton 2011.
8. Rorata A., Wloka D., Grobelak A., Grosser A., Sosnecka A., Milczarek M., Jelonek P., Vandenbulcke F., Kacprzak M.: *J. Environ. Manage.* 187, 347 (2017).
9. He X., Zhang Y., Shen M., Zeng G., Zhou M., Li M.: *Bioresour. Technol.* 218, 867 (2016).
10. Sidhu H., O'Connor G., Ogram A., Kuldip Kumar K.: *Sci. Total Environ.* 650, 18 (2019).
11. Hanč A., Vašák F., Švehla, P.: *Racionální použití hnojiv 2011, 30. listopadu 2011*, Praha – Česká republika (Vaněk V., Balík J., Pavlíková D., Tlustoš P., ed), str. 88, Praha 2011.
12. Hill G. B., Baldwin S. A., Vinnerås B.: *Waste Manage.* 33, 1602 (2013).
13. Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Fialka P., Kajan M.: *Anaerobní čistírenské technologie*. NOEL 2000, Brno 1998.
14. Pitter P.: *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2009.
15. Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S., Srinath E. G.: *J. Water Pollut. Control Fed.* 48, 835 (1976).
16. Ip Y. K., Chew S. F., Randall D. J.: *Fish Physiol.* 20, 109 (2001).
17. Hanc A., Novak P., Dvorak M., Habart J., Svehla P.: *Waste Manage.* 31, 1450 (2011).
18. Hanc A., Ochecova P., Vasak F.: *Environ. Technol.* 38, 1751 (2017).
19. Velasco-Velasco J., Parkinson R., Kurib V.: *Bioresour. Technol.* 102, 10959 (2011).
20. Poulsen T. G., Bester, K.: *Environ Sci Technol.* 44, 5086 (2010).
21. Eastman B. R., Kane P. N., Edwards C. A., Trytek L., Gunadi B.: *Compost Sci. Util.* 9, 38 (2001).

Inhibiting Effect of Ammonia during Vermicomposting of Sewage Sludge and the Possibilities of its Elimination

Pavel MÍČHAL, Aleš HANČ, Pavel ŠVEHLA^a

Department of agroenvironmental chemistry and plant nutrition, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, Prague 6 – Suchbát

Summary

Vermicomposting represents one of the possibilities of sewage sludge treatment before its application onto soil. The results presented in literature indicate that the earthworms are able to accumulate and/or degrade different micro-pollutants, for example heavy metals, endocrine disruptors or pharmaceutical residues. However, the application of vermicomposting for sludge treatment may be complicated by earthworm's sensitivity towards other chemical substances, especially towards ammonia. This paper aims to summarize primary knowledge resulting from the research oriented on the evaluation of earthworm's activity in the environment of sewage sludge. It was found that ammonia, or more precisely un-dissociated ammonia, may cause massive death of the earthworms in the environment of sludge. On the other hand, the results indicate that two-stages composting consisting from pre-composting using microorganisms activity and subsequent phase of vermicomposting under significantly lower ammonia (or rather un-dissociated ammonia) concentration represents suitable variant. Under such conditions, it was possible to keep earthworms alive and active even in the case that the sludge represents the only substrate for earthworms. Based on these findings, it seems to be reasonable to start more intensive research on the topics related to the elimination of micro-pollutants from sludge using vermicomposting.

Keywords: *sewage sludge, vermicomposting, micro-pollutants, inhibiting factors, ammonia*

Určení nákladů negativní externality tvorby odpadů a emisí CO₂ nově vyrobené tonerové kazety a jejich transformace na poměr hodnotících vah veřejné zakázky

Pavel HRDLIČKA

*Česká zemědělská univerzita v Praze, Provozně ekonomická fakulta, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6,
e-mail: hrdlicka@pef.czu.cz*

Souhrn

Příspěvek určuje hodnotu nákladů negativních externalit tvorby odpadů a emisí CO₂ každé nově vyrobené tonerové kazety. Dále určuje průměrné množství úspory odpadů a emisí CO₂ renovací tonerové kazety v gramech.

*Výsledky výzkumu budou sloužit jako vstupní data tvorby metodického pokynu nákupu tonerových kazet zpracovávaným Ministerstvem pro místní rozvoj České republiky. Tyto metodické pokyny umožňují veřejnému sektoru nákup konkrétních produktů se zohledněním jejich životního cyklu, včetně nákladů negativních externalit životního prostředí. Tvorba metodického pokynu je možná pouze v případě přesného určení nákladů negativních externalit průměrné tonerové kazety. **Tyto náklady nejsou v současné době známe**, vypracování metodického pokynu zohledňujícího náklady negativních externalit tvorby odpadů a emisí CO₂ není v současné době možné z důvodu neexistence určení přesných nákladů.*

Dopadem aplikace zjištěných dat v rámci metodického pokynu Ministerstva pro místní rozvoj ČR a následném uplatnění pokynu v praxi výběrových řízení, bude snížení množství skládkování a spalování odpadu z nově vyrobených tonerových kazet a dále snížení tvorby emisí CO₂ z výroby nových tonerových kazet.

Klíčová slova: *cirkulární ekonomika, ekonomická výhodnost, emise CO₂, předcházení odpadu, odpad, oxid uhličitý, negativní externality, renovace, tonerová kazeta, veřejná zakázka.*

Úvod

Evropský parlament a Rada směrnicí 2014/24/EU odsouhlasily změnu ve způsobu zadávání veřejných zakázek, preferující kvalitativní hlediska. Nová legislativa mění hodnocení veřejných zakázek, kritérium nejnižší nabídkové ceny nahrazuje povinným použitím kritéria ekonomické výhodnosti. Ekonomická výhodnost v sobě zahrnuje nejenom cenu samotné nabídky, ale tuto cenu dále rozšiřuje na cenu životního cyklu výrobku.

Náklady životního cyklu v sobě zahrnují úplné náklady od pořízení, přes používání až po likvidaci, včetně environmentálních a sociálních hledisek, přičemž v rámci environmentálních nákladů je kladen důraz na negativní externality spojené s likvidací a náklady emisí CO₂. Směrnice dále zavádí tvorbu specifických postupů pro nákup jednotlivých komodit, včetně samostatných postupů akcentujících sociální či ekologická hlediska¹.

V České republice došlo k implementaci směrnice 2014/24/EU zákonem č. 134/2016 Sb., o zadávání veřejných zakázek² a dále byl publikován zákon č. 147/2017 Sb., kterým se mění zákon č. 134/2016 Sb., o zadávání veřejných zakázek, ve znění pozdějších předpisů³. Zákon č. 134/2016 Sb., o zadávání veřejných zakázek vstoupil v platnost k 01. říjnu 2016. Do praxe vstoupila nová legislativa u veřejných zakázek zadávaných od 01. ledna 2017.

Tato legislativa zavádí do praxe používání specifických metodik pro pořizování konkrétních typů statků či služeb se zohledněním nákladů celého životního cyklu, včetně metodik sociálních a ekologických. Garantem je Ministerstvo pro místní rozvoj České republiky.

Nově vyrobené tonerové kazety ve výrobních nákladech nezahrnují náklady na předcházení tvorby odpadů a náklady emisí CO₂. Tyto negativní externality je pro řádné vyhodnocení celkových nákladů veřejné zakázky u nově vyrobených kazet potřebné zohlednit.

Jedním z doporučených postupů hodnocení veřejných zakázek při zohlednění ekonomické výhodnosti je metoda vícekritériální analýzy s využitím vah s bodovým hodnocením pro definované vlastnosti předmětu veřejné zakázky⁴. Pro korektní určení vah hodnocení nabídek je nezbytná znalost nákladů negativní externality na životní prostředí průměrně zastoupené tonerové kazety ve veřejných zakázkách.

Transfer zjištěných výsledků do praxe nákupu tonerových kazet veřejným sektorem bude možné realizovat využitím specifických metodických pokynů pro pořizování statků a služeb veřejným sektorem se zohledněním celého životního cyklu. V roce 2018 existovalo 21 vypracovaných a Ministerstvem pro místní rozvoj ČR publikovaných metodických pokynů, které řeší jiné specifické produkty, u kterých jsou náklady životního cyklu vzhledem k jejich povaze kalkulovány výrazně jednodušším postupem, nebo je environmentální hledisko zahrnuto odlišným přístupem⁵. Přesné vyčíslení nákladů životního cyklu umožní vypracování nového metodického pokynu hodnocení veřejných zakázek i pro specifický produkt tonerových kazet.

Aplikací nově vytvořeného metodického pokynu ze strany Ministerstva pro místní rozvoj ČR do praxe dojde k poklesu dopadů nákupu tonerových kazet na životní prostředí z důvodu substituce tonerových kazet produkovaných v rámci lineární ekonomiky tonerovými kazetami produkovanými v rámci cirkulární ekonomiky. V kontextu České republiky se jedná zejména o významné snížení potřeby skládkování či spalování tonerových kazet jejich opakovaným používáním ke stejnému účelu. V globálním prostředí je opakované používání spojeno se snížením emisí CO₂ a dále snížením využívání primárních přírodních zdrojů (zejména ropy a ropných produktů), podporou trvale udržitelného rozvoje a přechodu na model cirkulární ekonomiky.

Koncept trvale udržitelného rozvoje vychází z lesnictví, kdy původní ideou je, že množství těžného dřeva nesmí pro trvale udržitelný rozvoj překračovat množství dřeva, které průběžně dorůstá⁶. Tento základní koncept trvalé udržitelnosti byl v 21. století změněn na koncept globálního ekologického pohledu na lidskou činnost při začlenění všech oborů lidské činnosti a plné integraci konceptu trvale udržitelného rozvoje do všech rovin činností a oborů. Za nezbytný je považován multioborový koncepční přístup a plná integrace do všech činností⁷.

Jedním z impaktů konceptu trvale udržitelného rozvoje je zavádění cirkulární ekonomiky. Základním principem cirkulární ekonomiky je opakované používání výrobků jako zdrojů ke stejnému nebo k jinému účelu. Je možné provést její deskripci jako realizaci uzavřené smyčky hmotného toku v celém ekonomickém systému⁸. Koncept cirkulární ekonomiky řeší všechny fáze života výrobku, včetně jeho technického řešení v souladu s prvotním ecodesignem, tedy schopnosti opakovaného použití integrované přímo do designu a technického řešení výrobku⁹.

Specifickou formou cirkulární ekonomiky se mimo jiné zabývá tým profesora Fabia Mussa, prorektora univerzity Università degli Studi di Urbino, či profesora Alessandro Dragoni ze stejné univerzity, autora knihy o renovaci tiskových spotřebních materiálů.

Profesor Dragoni uvádí, že v blízké budoucnosti bude stále důležitější schopnost komunikovat environmentální aspekt výroby. V tomto směru je klíčové použití systémů označování, které umožňují prokázat environmentální hodnotu výroby. Inovační aspekt certifikací a metodik pro kvantifikaci dopadu výroby na ekosystém spočívá v tom, že se zaměřuje na celý životní cyklus výrobku. Environmentální udržitelnost v kombinaci s kvalitou a nákladovou efektivností výroby jsou způsoby, jak sledovat strategický model podniků¹⁰.

Cíl a metodika

Hlavním cílem příspěvku je vyjádřit hodnotu nákladů negativní externality předcházení tvorby odpadů a emisí CO₂ na nově vyrobenou tonerovou kazetu pro laserové tiskárny a laserová multifunkční tisková zařízení. Vedlejším cílem příspěvku je určit průměrnou úsporu tvorby odpadů a emisí CO₂ renovací tonerové kazety.

Výpočet nákladů předcházení tvorby odpadů a úspory emisí CO₂ bude realizován na existující veřejné zakázce zahrnující dostatečně reprezentativní množství tonerových kazet, to je alespoň 100 typů tonerových kazet s minimálním rozsahem plnění ve výši 1000 kusů. Pro určení nákladů negativní externality předcházení tvorby odpadů a emisí CO₂ na nově vyrobenou tonerovou kazetu bude pro každý kalkulovaný typ tonerové kazety určena hmotnost vnějšího plastového těla OEM tonerové kazety. Průměrná hmotnost těla tonerové kazety bude určena na základě relativní četnosti daného typu tonerové kazety ve zvolené veřejné zakázce. Na základě cenové difference relativního průměru minimálních nabídkových cen renovovaných tonerových kazet a relativního průměru minimálních nabídkových cen nerenovovaných tonerových kazet ve shodné veřejné zakázce budou určeny náklady předcházení tvorby odpadů a úspory emisí CO₂.

Data

Ekonomická výhodnost nabídek se hodnotí na základě nejvýhodnějšího poměru nabídkové ceny a kvality včetně poměru nákladů životního cyklu a kvality^{1,2}.

Náklady životního cyklu musí zahrnovat nabídkovou cenu a dále mají zahrnovat náklady zadavatelů¹ nebo jiných uživatelů v průběhu životního cyklu, kterými mohou být zejména náklady negativních dopadů na životní prostředí spojených s předmětem plnění veřejné zakázky kdykoli v průběhu jeho životního cyklu, včetně likvidace, a to v případě, že lze vyčíslit jejich peněžní hodnotu. Mohou jimi být zejména náklady na emise skleníkových plynů nebo jiných znečišťujících látek nebo jiné náklady na zmírnění změny klimatu^{3,1,2}.

OEM tonerovou kazetou se rozumí nově vyrobená tonerová kazeta², která je označená stejnou obchodní značkou, jako je obchodní značka samotného tiskového nebo kopírovacího zařízení bez porušení ochranných známek či průmyslových vzorů.

Renovovanou tonerovou kazetou se rozumí OEM tonerová kazeta, která prošla výrobním procesem, v rámci kterého byla uvedena do takového stavu, kdy je její tiskový výkon minimálně shodný s novou OEM tonerovou kazetou a současně nedošlo k nahrazení vnějších plastových částí tonerové kazety novými.

Kompatibilní tonerovou kazetou se rozumí kompletně nově vyrobená tonerová kazeta, označená jinou obchodní značkou, než je obchodní značka OEM tonerové kazety.

Životní cyklus tonerové kazety je výrazně diferencovaný pro základní druhy tonerových kazet v první a poslední fázi životního cyklu.

OEM tonerová kazeta svým technickým řešením umožňuje tři způsoby životního cyklu. Na konci životního cyklu může být použita jako vstupní surovina pro renovaci, nebo může být použita jako vstupní surovina pro další zpracovatelský průmysl, skládkována či spalována.

1. Suroviny pro výrobu plastů → ostatní suroviny → výroba → užití → likvidace.
2. Suroviny pro výrobu plastů → ostatní suroviny → výroba → užití → separace surovin → vstupní surovina pro další typy výroby.

¹ **Zadavatelem veřejné zakázky** je Česká republika či organizační složka státu, Česká národní banka, státní příspěvková organizace, územní samosprávný celek či jeho příspěvková organizace a dále jiné právnické osoby za splnění podmínek daných zákonem. Dodavatelem je osoba, která nabízí plnění veřejné zakázky.^{2,3}

² **Tonerovou kazetou** se rozumí uživatelsky vyměnitelná kazeta obsahující tonerový prášek, který je pomocí fotocitlivého válce přenášen na papír a vytváří výsledný obraz.

3. Suroviny pro výrobu plastů → ostatní suroviny → výroba → užití → separace surovin → vstupní surovina pro renovaci.

Renovovaná tonerová kazeta svým technickým řešením umožňuje tři způsoby životního cyklu. Kazeta byla vyrobena za využití dříve použité OEM tonerové kazety. Výrobou renovované tonerové kazety dochází k úspoře primárních přírodních zdrojů na výrobu vnějšího plastového obalu kazety, tomu odpovídající úspoře emisí CO₂ a dále úspoře tvorby odpadu.

1. Sběr použitých OEM nebo renovovaných tonerových kazet pro renovaci → ostatní suroviny → výroba → užití → likvidace.
2. Sběr použitých OEM nebo renovovaných tonerových kazet pro renovaci → ostatní suroviny → výroba → užití → separace surovin → vstupní surovina pro další typy výroby.
3. Sběr použitých OEM nebo renovovaných tonerových kazet pro renovaci → ostatní suroviny → výroba → užití → separace surovin → vstupní surovina pro renovaci.

Kompatibilní tonerové kazety svým technickým řešením umožňují jeden způsob životního cyklu. Kazety není možné z technických ani legislativních důvodů renovovat. Technické řešení kompatibilních tonerových kazet obvykle neumožňuje renovaci ani separaci jednotlivých částí. Dále OEM výrobci chrání své tonerové kazety patenty, které neumožňují výrobu nových tonerových kazet bez svolení vlastníka patentů. V zemích s nízkou vymahatelností patentové ochrany jsou vyráběny třetími stranami a dováženy do České republiky. V řadě evropských zemí proběhlo větší množství soudních sporů OEM výrobců tonerových kazet s výrobci kompatibilních tonerových kazet z důvodů porušování patentového práva (Česko 2009). Jakékoliv nakládání s kompatibilní tonerovou kazetou tak představuje zásadní riziko porušení patentové ochrany. Zákon 527/1990 Sb. ze dne 27. listopadu 1990 o vynálezech a zlepšovacích návrzích definuje, že „bez souhlasu majitele patentu nikdo nesmí vyrábět, nabízet, uvádět na trh nebo používat výrobek, který je předmětem patentu, nebo k tomu účelu výrobek dovážet či skladovat anebo s ním jiným způsobem nakládat“¹¹. Praktickým dopadem je, že v rámci sběru a následné separace odpadu, jsou kompatibilní tonerové kazety skládkovány či spalovány, zatímco renovované a OEM tonerové kazety jsou vyjmuty z odpadu a předány k renovaci.

1. Suroviny pro výrobu plastů → ostatní suroviny → výroba → užití → likvidace.

Výpočet nákladů předcházení tvorby odpadů a úspory emisí CO₂ je realizován na veřejné zakázce „Tonery, náplně a pásy do tiskáren a kopírovacích strojů + související části – ALTERNATIVY“, Sekce vyzbrojování a akvizic Ministerstva obrany České republiky, Odboru nabývání movitého majetku, se stanoveným limitem plnění 32 670 000 Kč, včetně DPH, v rámci které jsou poptávány originální a neoriginální tonerové kazety, inkoustové kazety a další tiskový spotřební materiál¹². Vzhledem k rozsahu veřejné zakázky tato zakázka představuje vysoce relevantní vzorek pořizování tiskového spotřebního materiálu veřejným sektorem.

Předmět plnění zakázky obsahuje i další typy spotřebního materiálu pro tiskárny a kopírovací stroje, například inkoustové tiskové kazety či barvicí pásy¹². Do výpočetního modelu jsou zahrnuty pouze tonerové kazety. Dále jsou z kalkulace vyjmuty položky, kde je chybné či nejednoznačné zadání (zadavatel v některých případech požaduje neexistující výtěžnost tonerové kazety). Dále jsou z kalkulace vyjmuty tonerové kazety, které nejsou renovovatelné běžným postupem, kdy je provedeno kompletní rozebrání tonerové kazety, provedeno kompletní vyčištění, včetně odpadní nádoby, a v případě potřeby vyměněn fotocitlivý válec, včetně dalších vnitřních součástí. Datová základna obsahuje tonerové kazety od většiny OEM výrobců působících na Českém trhu.

Zadání veřejné zakázky obsahuje jednoznačný identifikátor tiskárny a požadovanou výtěžnost. Na základě kombinace těchto údajů je provedena identifikace spotřebního materiálu a určena nakupovaná suma každého typu.

Tabulka 1: Kalkulace předcházení tvorby odpadů a úspory emisí CO₂ renovací tonerové kazety

Typ	Kusů	Cena A	Cena B	Hmotnost	CO ₂	Náklady CO ₂ gram	Náklady CO ₂ typ	Náklady typu CO ₂ zakázky
C7115X	127	179 Kč	394 Kč	781 g	1171,5 g	0,183525 Kč	215 Kč	27305 Kč
CB435A	1	106 Kč	445 Kč	561 g	841,5 g	0,402852 Kč	339 Kč	339 Kč
Q2612A	165	106 Kč	319 Kč	554 g	831 g	0,256317 Kč	213 Kč	35145 Kč
CB436A	1	106 Kč	450 Kč	552 g	828 g	0,415574 Kč	344 Kč	344 Kč
	...	...	...	...	...	...	...	...

Poznámka: Vzhledem k rozsahu příspěvku je kalkulační tabulka zkrácena na první 4 záznamy.

Definice proměnných v kalkulační tabulce:

Typ = jednoznačný identifikátor OEM tonerové kazety, který odpovídají renovované a kompatibilní tonerové kazety

Kusů = nakupovaných kusů daného typu v zakázce (dále proměnná Q)

Cena A = nejnižší nabídková cena daného typu nově vyrobené tonerové kazety v Kč v zakázce (dále proměnná A)

Cena B = nejnižší nabídková cena daného typu renovované tonerové kazety v Kč v zakázce (dále proměnná B)

Hmotnost = zjištěná hmotnost vnější plastové části daného typu tonerové kazety znovu užívané při renovaci v gramech, provedeno experimentální vážení částí ze 3 kusů OEM tonerových kazet pro každý typ, uvedena průměrná hodnota (dále proměnná G)

CO₂ = hmotnost CO₂ vnější plastové části daného typu tonerové kazety znovu užívané při renovaci v gramech

Náklady CO₂ gram = náklady veřejné zakázky na získání úspory 1 gramu CO₂ daného typu tonerové kazety v Kč

Náklady CO₂ typ = náklady veřejné zakázky na úsporu CO₂ na 1 kus daného typu tonerové kazety v Kč (zaokrouhлено na celé číslo)

Náklady typu CO₂ zakázky = náklady veřejné zakázky na úsporu CO₂ na daný typ tonerové kazety v Kč (zaokrouhлено na celé číslo)

Náklady předcházení tvorby odpadů a úspory emisí CO₂ nově vyrobené tonerové kazety

Jednotlivé typy tonerových kazet mají ve veřejných zakázkách různá zastoupení. Pro určení průměrného nákladu negativní externality jedné nově vyrobené tonerové kazety byla zjištěna četnost každého typu ve veřejné zakázce a určena hodnota průměrných nákladů negativní externality předcházení tvorby odpadů a emisí CO₂ na nově vyrobenou tonerovou kazetu (ATC) vyjádřená v národní měně, ve které je zadána veřejná zakázka (Kč).

Kalkulační vzorec:

$$\frac{\sum_{i=m}^n (B-A) \cdot Q}{\sum_{i=m}^n Q} = \text{ATC}$$

Průměrná úspora tvorby plastových odpadů a emisí CO₂ renovací tonerové kazety

Pro určení průměrné úspory tvorby plastového odpadu renovací tonerové kazety byla zjištěna četnost každého typu ve veřejné zakázce a určena hodnota úspory tvorby plastového odpadu renovací tonerové kazety (AWS) vyjádřená v gramech.

Kalkulační vzorec:

$$\frac{\sum_{i=m}^n G \cdot Q}{\sum_{i=m}^n Q} = \text{AWS}$$

Generální ředitelství pro oblast klimatu Evropské komise ve své výzkumné zprávě *Commission staff working document impact assessment. Accompanying document to the communication from the commission to the European parliament, the Council, the European economic and social committee and the Committee of the regions. A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050* udává koeficient množství emisí CO₂ na jednu hmotnostní jednotku nově vyrobeného plastu ve výši 1,5, dále proměnná K¹³. Pro určení průměrné úspory tvorby emisí CO₂ renovací tonerové kazety byla zjištěna četnost každého typu ve veřejné zakázce a určena hodnota úspory tvorby plastového dopadu renovací tonerové kazety (ACO₂S) za využití koeficientu K vyjádřená v gramech.

Kalkulační vzorec:

$$\frac{\sum_{i=m}^n G*Q*K}{\sum_{i=m}^n Q} = ACO_2S$$

Výsledky a diskuse

Cílem příspěvku bylo vyjádřit hodnotu nákladů negativní externality předcházení tvorby odpadů a emisí CO₂ na nově vyrobenou tonerovou kazetu pro laserové tiskárny a laserová multifunkční tisková zařízení. Zjištěné **náklady negativní externality** předcházení tvorby odpadů a emisí CO₂ na nově vyrobenou tonerovou kazetu **jsou 347 Kč**.

Dílčím cílem příspěvku bylo určit množství úspory odpadů a emisí CO₂ renovací průměrné tonerové kazety. Renovací každé tonerové kazety se předejde vzniku **637 gramů odpadu** a **úspoře 956 gramů CO₂**.

Limitním pro použití vyjádření hodnoty nákladů negativní externality předcházení tvorby odpadů a emisí CO₂ na nově vyrobenou tonerovou kazetu je zastarávání zjištěné hodnoty v čase. Míra inflace vyjádřená pomocí indexu spotřebitelských cen spotřebního koše není vhodná pro zohlednění změny cen v čase z důvodu předpokladu diferenciací růstu výrobních nákladů kompatibilní a renovované tonerové kazety. Renovovaná tonerová kazeta vykazuje vysokou citlivost na růst mezd díky vysokému podílu neautomatizované práce a převažující výrobě v rámci zemí Evropské unie.

Kompatibilní tonerová kazeta je oproti tomu více citlivá na změny cen primárních přírodních zdrojů, zejména ropy. Postupné zavádění cirkulární ekonomiky může přinést formy dovozních sankcí pro výrobky nepocházející z cirkulární ekonomiky nebo naopak aktivní cenové zvýhodnění výrobků z cirkulární ekonomiky pocházejících.

Změna minimálních cen může dále ovlivnit poměr vah pro zohlednění environmentálního hlediska při hodnocení veřejné zakázky. Technologický pokrok a trvalé nahrazování typů tonerových kazet ze strany OEM výrobců může dále vést ke změně zjištěných závěrů. Z těchto důvodů je vhodné zjištěné výsledky v čase revidovat.

V kalkulaci předcházení tvorby odpadu nejsou kalkulovány další suroviny, jako je měď, hliník a další, které jsou v procesu renovace separovány a dále zpracovávány. Kalkulace je zaměřena pouze na plastové tělo kazety.

Úspora tvorby odpadu a emisí CO₂ neodpovídá množství odpadu, které vytváří plastové tělo kompatibilní tonerové kazety. Ty používají jiné konstrukce a těla a jiné specifikace plastických hmot těla kazety, jejichž hmotnost je obvykle jiná, než je hmotnost OEM kazety vstupující k renovaci. Experimentálním ověřováním hmotnosti těl kompatibilních tonerových kazet bylo zjištěno, že hmotnost se od OEM tonerových kazet liší až o 20 %, v rámci experimentu kompatibilní kazety vykazovaly vyšší hmotnost těla.

Problematikou eliminace produkce tonerových kazet na životní prostředí využíváním tonerových kazet produkovaných v rámci cirkulární ekonomiky, se zabývá profesor Alessandro Dragoni, který shodně považuje za klíčovou úlohu místní a národní legislativy. Z tohoto důvodu provádí ve své práci analýzu hlavních nástrojů činností v oblasti ekologického zadávání veřejných zakázek. Za zásadní v současném ekonomickém kontextu považuje začlenění environmentálních kritérií do nákupních politik veřejné správy. Za klíčové považuje zelené veřejné zakázky, které odměňují ty, kteří respektují životní prostředí.

Profesor Dragoni upozorňuje na fakt, že probíhající environmentální změny lidstvo výrazně upozorňují na nerespektování přírodní rovnováhy. Obdobně s autorem článku definuje renovované a kompatibilní tonerové kazety. Rozdíl v dopadech na životní prostředí těchto dvou typů kazet však nevyčísľuje, ale na základě technologie výroby dochází k závěru, že kompatibilní tonerové kazety původem z jihovýchodní Asie mají výrazně vyšší dopady na životní prostředí. Pro jejich eliminaci doporučuje mimo další povinnou minimální kvótu objemu renovovaných tonerových kazet ve veřejné zakázce.

Zavedením povinného minimálního podílu renovovaných tonerových kazet a jeho postupným budoucím navyšováním bude docházet k eliminaci negativních dopadů na životní prostředí a současně bude poskytnut prostor pro přizpůsobení se tržní nabídce novým požadavkům. Profesor Dragoni charakterizuje renovované tonerové kazety jako produkt, který splňuje podmínky environmentální a sociální udržitelnosti¹⁰.

Odborné studie se zabývají převážně využitím zbytkových surovin z procesu renovace tonerových kazet, například One-Pot Transformation of Waste Toner Powder into 3D Graphene Oxide Hydrogel, kolektivu autorů Zhengshan Tian, Kesheng Cao, Suzhen Bai, Guoxu He, Jitao Li¹⁴, či Reducing the environmental hazards by devising reduce recycle reuse system with hybrid black toner autorů Vaira Vignesh Ramalingam a Padmanban Ramasamy¹⁵.

Existují studie predikující environmentální úspory zavedením podpory cirkulární ekonomiky v zemích Evropské unie, například Recycling of waste toner in the republic of Croatia - An environmentally friendly approach autorů A. A. Vučinić, K. Mujkić, M. Novak, studie kalkulující náklady negativních externalit tvorby odpadů a emisí CO₂ průměrné tonerové kazety či studie vyčísľující skutečné množství úspory tvorby odpadu a emisí CO₂ v gramech nebyla dříve nikým realizována¹⁶.

Studie provádějící výzkum množství gramů plastového odpadu z průměrné tonerové kazety či vyjádření nákladů negativních externalit tvorby tohoto odpadu v současné době neexistují a není možná přímá komparace zjištěných výsledků.

Závěry

Zjištěným výsledkem je hodnota nákladů negativních externalit tvorby odpadů a emisí CO₂ každé nově vyrobené tonerové kazety **ve výši 347 Kč**.

Nákupem průměrné tonerové kazety veřejným sektorem zohledňujícím náklady negativních externalit tvorby odpadů by došlo k úspoře skládkování či spalování **637 gramů plastového odpadu** a k úspoře tvorby **956 gramů emisí CO₂**.

Tato kalkulace nebyla dříve provedena a je unikátní. Vyčíslení těchto nákladů je východiskem pro zpracování odborných metodik zadávání a hodnocení veřejných zakázek Ministerstva pro místní rozvoj České republiky a dále ekologických metodik Ministerstva pro místní rozvoj České republiky.

Důsledkem aplikací vypracovaných metodik ze strany Ministerstva pro místní rozvoj České republiky zahrnujících skutečné náklady životního cyklu tonerových kazet výrazně poklesne zátěž životního prostředí z tonerových kazet. Dojde k úspoře primárních přírodních surovin na výrobu nových tonerových kazet, úspoře skládkování a spalování plastového odpadu z jednorázově použitých tonerových kazet a úspoře emisí CO₂ na výrobu nových tonerových kazet.

Seznam symbolů

Q = nakupovaných kusů tonerových kazet daného typu v zakázce.

A = nejnižší nabídková cena daného typu nově vyrobené tonerové kazety v Kč.

B = nejnižší nabídková cena daného typu renovované tonerové kazety v Kč.

G = zjištěná hmotnost vnější plastové části typu tonerové kazety znovu užívané při renovaci v gramech, provedeno experimentální vážení částí ze 3 kusů OEM tonerových kazet pro každý typ, uvedena průměrná hodnota.

K = koeficient tvorby emisí CO₂ na výrobu 1 hmotnostní jednotky plastu z primárních zdrojů

CO₂ = oxid uhličitý.

ATC = průměrné náklady negativní externality předcházení tvorby odpadů a emisí CO₂ na nově vyrobenou tonerovou kazetu.

AWS = průměrná úspora tvorby plastových odpadů renovací tonerové kazety.

ACO₂S = průměrná úspora tvorby emisí CO₂ renovací tonerové kazety.

Poděkování

Děkujeme Českému ekologickému manažerskému centru za umožnění vydávat tento recenzovaný časopis.

Literatura

1. Evropa. *Směrnice Evropského parlamentu a rady 2014/24/EU ze dne 26. února 2014 o zadávání veřejných zakázek a o zrušení směrnice 2004/18/ES* [online]. [cit. 28.03.2014]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:32014L0024>.

2. Česko. *Zákon č. 134 ze dne 19. dubna 2016 o zadávání veřejných zakázek* [online]. [cit. 01.01.2018]. Dostupné z: <http://www.portal-vz.cz/getmedia/abd1a02e-3ef8-44a7-9a8c-a06037a6e007/ZZVZ-od-1-1-2018.pdf>.

3. Česko. *Zákon č. 147/2017 Sb., kterým se mění zákon č. 134/2016 Sb., o zadávání veřejných zakázek, ve znění pozdějších předpisů* [online]. [cit. 22.05.2017]. Dostupné z: <https://www.portal-vz.cz/getmedia/13987a0b-9762-4ee4-94a2-2569ab004aec/sb0051-2016.pdf>.

4. Ministerstvo pro místní rozvoj ČR. *Metodika hodnocení veřejných zakázek s ohledem na kritérium 3E* [online]. Dostupné z: https://www.portal-vz.cz/getmedia/d4da1a63-6072-4005-9759-0fc70bb3bd8c/3E_vs_principy_ZVZ_C1.

5. Ministerstvo pro místní rozvoj ČR. *Portál o veřejných zakázkách a koncesích. Metodiky ekologické* [online]. [cit. 26.01.2009]. Dostupné z: <http://www.portal-vz.cz/cs/Jak-na-zadavani-verejnych-zakazek/Metodiky-stanoviska/Metodiky-k-zakonu-c-134-2016-Sb-,o-zadavani-verejnych-zakazek/Metodiky-specialni-k-zadavacim-rizenim/Metodiky-ekologicke>.

6. Von Carlowitz, H. C. *Sylvicultura Oeconomica: Hausswirthliche Nachricht und Naturmäßige Anweisung zur Wilden Baum-Zucht*. Vyd. Lipezig: Johann Friedrich, Braun, 1713.

7. McMichael, A. J., Butler, C. D., Folke, C. *New Visions for Addressing Sustainability*. Science 12. Dec 2003: Vol. 302, Issue 5652, pp. 1919-1920. DOI: 10.1126/science.

8. Andersen, M. S., *An introductory note on the environmental economics of the circular economy*. Sustain: 2007, Sci. 2.

9. Allwood, J. M. *Squaring the Circular Economy: The Role of Recycling within a Hierarchy of Material Management Strategies*. Worrell, 2014: Handbook of Recycling: State-of-the-Art for Practitioners, Analysts, and Scientists.

10. Dragoni, A. *L'arte della rigenerazione. Ricerca su un futuro sostenibile*. Vyd. 1. Bologna: Unilibro, 2017, 154 s. ISBN: 9788897646242.

11. Česko. Zákon 527/1990 Sb. ze dne 27. listopadu 1990 o vynálezech a zlepšovacích návrzích. [online]. 230 s. (PDF). [cit. 04.02.2019]. Dostupné z: <<http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=2397> >.
12. Ministerstvo obrany České republiky, Obor nabývání movitého majetku. *Tonery, náplně a pásy do tiskáren a kopírovacích strojů + související části – ALTERNATIVY*.
13. European Commision. *Commission staff working document impact assessment. Accompanying document to the communication from the commission to the European parliament, the Coucil, the European economic and social committee adn the Committee of the regions. A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050* [online]. [cit. 08.03.2011]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52011SC0288&from=EN>.
14. Zhengshant T., Kosheng C., Suzhen B., Guoxu H., Jitao L. *One-Pot Transformation of Waste Toner Powder into 3D Graphene Oxide Hydrogel*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2019 7 (1), 496-501. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03997.
15. Ramalingam V. V., Ramasamy P. *Reducing the environmental hazards by devising reduce recycle reuse system with hybrid black toner*. International Conference on Advances in Chemical Engineering At: National Institute of Technology Surathkal, Volume: 1. 2015.
16. Vučinić A.A., Mujkić M., Novak, M. *Recycling of waste toner in the republic of Croatia - An environmentally friendly approach*. Chemical Engineering Transactions 2013, 6, 34:121 – 126. DOI: 10.3303/CET1334021.

The determination of weights derived from the value of negative externalities generated during the production of new toners and their use in the evaluation of public procurement bids

Pavel HRDLIČKA

Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Economics and Management

Summary

In the paper, I calculate the environmental costs incurred during the manufacturing of new toners. I use the calculated cost to determine a set of weights for multi-criteria evaluation of public procurement bids. Furthermore, I calculate the decline in the environmental cost when used toners are refurbished.

Keywords: carbon dioxide, circular economy, CO₂ emissions, economic advantage, negative externalities, public procurement, refurbishment, toner cartridge, waste, waste prevention.

Possible Use of Miscanthus Ash as an Active Mineral Admixture in Composite Materials for Construction Use

Michal LOJKA^{a,*}, Vilém BARTŮŇEK^a, Anna-Marie LAUERMANNOVÁ^a, Milena PAVLÍKOVÁ^b, Martina ZÁLESKÁ^b, Zbyšek PAVLÍK^b and Ondřej JANKOVSKÝ^a

^a Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Chemistry and Technology, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic

^b Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Thákurova 7, 166 29 Prague, Czech Republic

* Corresponding author: Michal.Lojka@vscht.cz

Summary

We would like to demonstrate that biomass ashes from potential energy crop *Miscanthus* can be used for fabrication of construction composites. It was shown, that biomass-based ashes contained two different components: black crystalline ash and grey highly-amorphous sintered agglomerates. Both components were separated, and their chemical composition was analysed using X-ray fluorescence and energy dispersive spectroscopy. The phase composition was analysed by X-ray diffraction. Moreover, the thermal stability was analysed using simultaneous thermal analysis. The pozzolanic activity of the examined ashes was analysed using Chapelle test. As both analysed ashes exhibited high pozzolanic activity, they can be classified as active mineral admixtures representing economically and environmentally interesting alternative to traditional pozzolans used in construction industry for manufacturing cement, lime and alkali activated alumino-silicate composites.

Keywords: Biomass ash, pozzolanic activity, *Miscanthus Giganteus*, cement, alkali components

Introduction

The plant *Miscanthus* (*Miscanthus Giganteus*) originates in East Asia where it was predominantly used as a feed crop. This full sun plant grows very quickly (up to 360 cm) each year due to C4 photosynthesis process; hence it can be possibly used as energy crop. Another advantage of this plant is the fact that it needs only a fraction of the water as other crops¹. Except of use in energetics, *Miscanthus* can be used in the production of cellulose in the paper industry. Interestingly it can also be used to stabilize soil chemical composition and protect soil against the erosion. Moreover, another application is in the building industry where *Miscanthus* is used for the fabrication of special pressed plates².

With the significant development of renewable energy sources the biomass production has become intensively studied. Production and combustion of biomass can replace higher CO₂ emitting fuels such as coal and oil. It is estimated that approximately 480 million tons of biomass ash could be generated worldwide annually³, which is comparable to coal ash, while approx. 780 million tons of coal ash is produced per year⁴. Such high amount of biomass ash gives opportunity to allow its subsequent use in large-scales.

Highly promising sources of biomass are lignocellulosic energy crops that can be used in the production of heat and electricity by direct combustion⁵. *Miscanthus Giganteus* can be harvested from November (after early frosts) until the beginning of the following vegetation cycle (March). The optimal harvest time in each climate region is different taking into account the climate conditions, current yields, moisture content and other energy properties of the crop⁶. Several projects for growing *Miscanthus* for energy purposes were carried out in Europe^{7,8}. Nowadays, the cultivation of *Miscanthus*

as biomass for energy production has increased year by year due to its agronomical performances. For our research, biomass ash from *Miscanthus Giganteus* ash was obtained from Žlutice biomass heating plant (Czech Republic) where wood chips ash, wheat straw ash and *Miscanthus Giganteus* are used to produce heat for the whole city.

Biomass ashes can be used as supplementary cementitious materials that are widely used in concrete either in blended cements or added separately in the concrete mixer. Biomass ashes usually contain more than 60 % of amorphous silica^{9,10}. Due to such chemical composition, these ashes are pozzolana active and they can be potentially used as an addition or partial replacement of Portland cement in concrete¹¹. Therefore, we believe that our research focused on the possible application of biomass ashes in composition of alumino-silicate based composites is important not only for economic aspects but also from the environmental point of view.

Experimental

Biomass ash of *Miscanthus Giganteus* was obtained from Žlutice heating plant, Czech Republic. The plant is equipped with four horizontal boilers with piston stockers. *Miscanthus* ash was composed from two different components: black crystalline ash and grey highly-amorphous sintered particles, hence these two fractions were separated using sieving. The grey highly-amorphous sintered particles were then milled in planetary ball mill. Black crystalline ash was termed BMA (Black *Miscanthus* Ash), while grey amorphous milled ash was termed GMA (Grey *Miscanthus* Ash).

The particle size distribution was analysed by the laser diffraction method; Malvern Panalytical Mastersizer 3000 device with 4mW He-Ne 632.8nm Red light source and 10mW LED 470nm Blue light source was used. The Range of measurement was set from 0,1 to 5000 μm . The measurement was carried out in a wet cell using Demi Water. Both samples was measured 5 times (5 scans) and distribution was created from average value.

For physico-chemical properties determination it was used distilled water (16.8 M Ω), HCl (35%, PENTA, Czech Republic, p.a.), NaOH (PENTA, Czech Republic, p.a.), EDTA (PENTA, Czech Republic, p.a.), vacuum pump KNF LAB (Laboport), and device inoLab 740 pH/ION (WTW), equipped with glass electrode.

X-Ray Fluorescence analysis (XRF) was performed using an Axios sequential WD-XRF spectrometer (PANalytical, Nederland) equipped with an Rh anode end-window X-ray tube fitted with a 50 μm beryllium window. The resulting data were collected by SuperQ software and further evaluated by Omnian software. The analysed powder was pressed, without any binding agent, onto H₃BO₃ pellets with a total thickness of approximately 5 mm and a diameter of 40 mm. The pellets were then covered with a 4 μm supporting polypropylene (PP) film.

X-ray powder diffraction data were collected at room temperature on Bruker D8 Discoverer powder diffractometer with parafocusing Bragg–Brentano geometry using CuK α radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$). Data were scanned over the angular range 5-90° (2 θ) with a step size of 0.019° (2 θ). Data evaluation was performed in the software package HighScorePlus. The crystallinity of the sample was calculated using refinement in Topaz software. Fully amorphous standard and standard with 50 wt. % of alumina and 50 wt. % of amorphous phase were used for fitting.

The morphology was investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a FEG electron source (Tescan Lyra dual beam microscope). Elemental composition and mapping were performed using an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analyser (X-MaxN) with a 20 mm² SDD detector (Oxford Instruments) and AZtecEnergy software. To conduct these measurements, the samples were placed on a carbon conductive tape. SEM and SEM-EDS measurements were carried out using 10 kV electron beam.

Thermal behaviour of the biomass ash within its thermal treatment was analysed by Simultaneous Thermal Analysis (STA) in the temperature range 50 – 900 °C. The DTA and TG curves were recorded simultaneously on a Linseis STA PT1600 apparatus at a heating rate of 5 °C/min in a dynamic air atmosphere (50 mL/min).

For both BMA and GMA samples, pH value and pozzolanic reactivity were measured. The pH of leached solution (1 kg of ash/10 l of distilled water) was tested according to the standard EN 12457-2¹². The analysis was performed using potentiometric method with pH glass electrode and device inoLab 740 pH/ION (WTW). The accuracy of this method is ± 0.02 pH.

For the measurement of pozzolanic activity we applied modified Chapelle test that was carried out using the procedure described in the French norm NF P 18-513:2009¹³. The test was based on the reaction of 1g of tested powder material with 2g CaO in 250 ml of water at 80 °C during 24 hours. Samples were filtered with Buchner funnel using vacuum pump. The filtrate was analysed to determine concentration of hydroxide ions with titration against HCl with bromophenol blue indicator. The results were expressed in mg of Ca(OH)_2 fixed by the 1 g of tested powder and gave the straight information about pozzolanic activity of tested powder sample. The admixture is considered as pozzolana active if 1 g of tested sample absorbs more than 650 mg of Ca(OH)_2 ^{14,15}.

Results and discussion

While Miscanthus ash was composed of black crystalline ash and grey highly-amorphous sintered particles, these two fractions were separated using sieving. Grey highly-amorphous sintered particles were then milled in planetary ball mill. Black crystalline ash (BMA) grey amorphous milled ash (GMA) are shown in Figure 1.

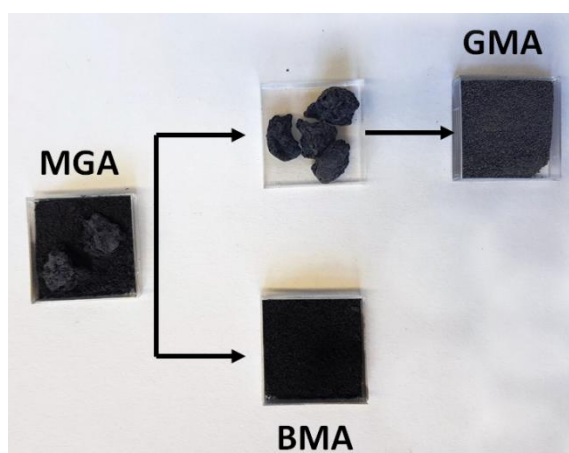


Figure 1: Scheme of the ash processing: MGA (Miscanthus Giganteus ash), BMA (Black Miscanthus Ash) and grey amorphous milled ash GMA (grey Miscanthus Ash)

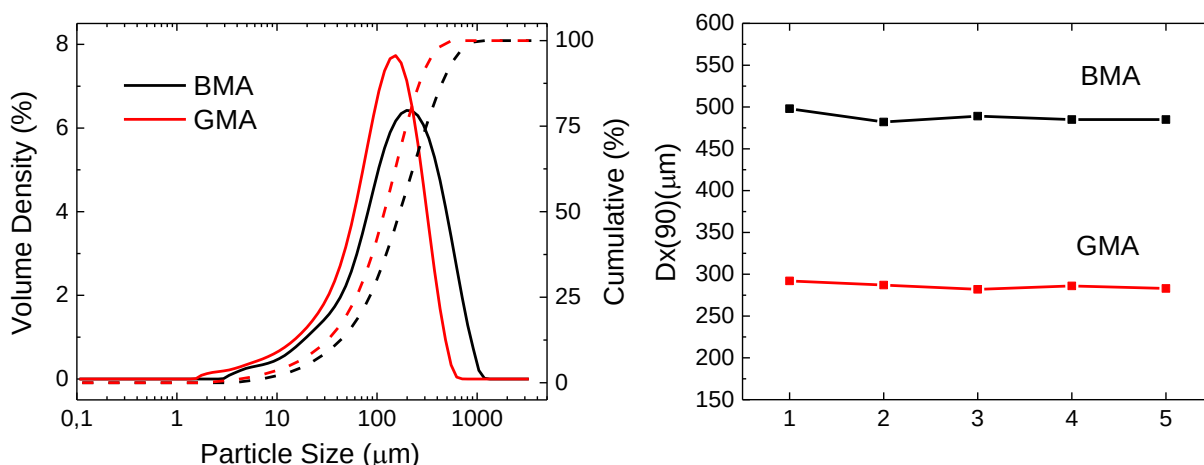


Figure 2: Laser diffraction of BMA and GMA (left) and D(90) (right)

Laser diffraction was measured for the determination of particle sizes of both samples (Figure 2). Sample GMA contains smaller particles than sample BMA. Measured data also showed that sample GMA has narrower particle size distribution. The maximum volume density of sample GMA is 153 μm and for sample BMA is this value higher (198 μm). Right figure shows D(90), which is diameter of particles where the cumulative volume crosses 90 %. It also means that 90 % measured particles are smaller than values given in right figure. From this graph is obvious that sample GMA contain smaller particles. Average value of D(90) for sample GMA is 286 μm and for sample BMA is 488 μm .

The chemical composition of GMA and BMA was obtained by XRF (see Table 1). Both samples contained high amount of C, Mg, Al, Ca, Si, P, K, Ca and Fe. Carbon is mostly present in the form of soot; however, also come carbon can be present in form of carbonates. Higher content of carbon was found in MBA, which caused darker colour of the ash. Also, some chlorine and sulphur were present probably in the form of chlorides and sulphates. GMA contained higher amount of alkalis (potassium) which is responsible for the partial melting of the GMA forming sintered clods. The composition obtained from XRF was used for the comparison with other ashes in the ternary phase diagram (Figure 3)¹⁵. Oxides with similar properties were grouped together as $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$; alkaline metal oxides $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ and oxides of alkaline earth metals $\text{MgO} + \text{CaO}$ ^{16,17}. Obtained composition is close to hay ash for GMA and wheat ash for BMA.

Table 1: Chemical composition of BMA and GMA obtained by XRF in wt. % calculated for oxides

wt. %	BMA	GMA
C	18.36	11.48
Al_2O_3	2.92	0.62
CaO	4.92	6.87
Cl	3.24	0.41
Fe_2O_3	1.68	0.56
K_2O	20.05	28.72
MgO	2.13	3.96
MnO	0.20	0.45

wt. %	BMA	GMA
Na_2O	0.23	0.14
P_2O_5	3.58	5.35
SiO_2	39.66	39.9
SO_3	2.70	1.10
SrO	0.02	0.30
TiO_2	0.27	0.11
ZnO	0.04	0.03

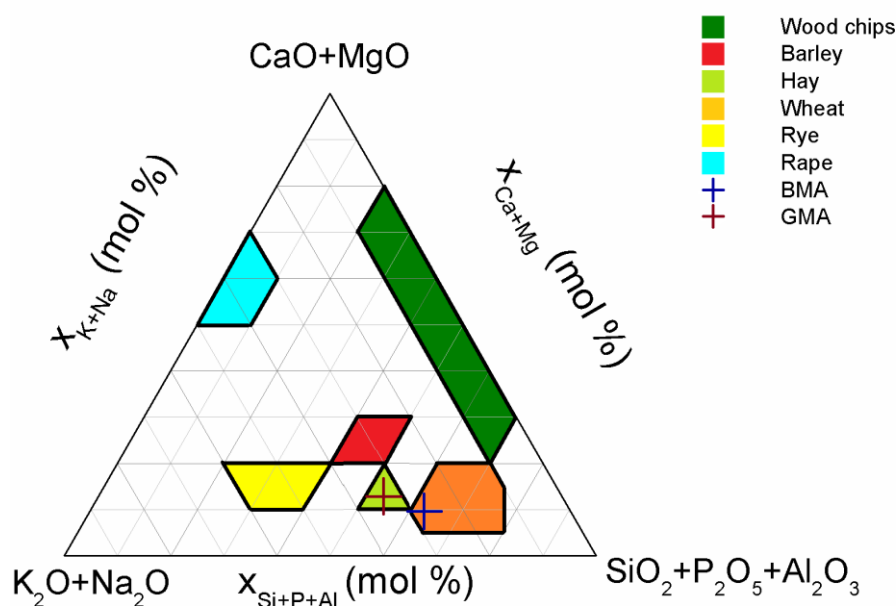


Figure 3: The phase diagram of various biomass ashes obtained by XRF method in comparison to BMA and GMA (the comparison is with Ref. 18)

The chemical composition was also measured using EDS. The presence of major elements was confirmed; however, obtained values are slightly different. This confirmed the fact that biomass ash is highly non-homogenous material and the analysis of a few square microns is not sufficient. Hence, we believe that data obtained by XRF are more precise. Obtained chemical composition is shown in Table 2. Much higher content of carbon in BMA was obtained, which was also confirmed from elemental maps shown in Figure 4. On the other hand, much higher content of potassium was detected in GMA, which is in good agreement to XRF results.

Table 2: Chemical composition of BMA and GMA obtained by EDS in wt. %

wt. %	BMA	GMA
C	32.9	7.6
O	29.7	27.5
Ca	10.1	5.9
K	12.6	32.2
Mg	1.8	2.2
Si	8.9	20.5

wt. %	BMA	GMA
Al	0.6	0.3
P	0.8	2.2
Fe	1.0	0.5
S	0.2	0.4
Mn	0.2	0.2
Cl	1.2	0.5

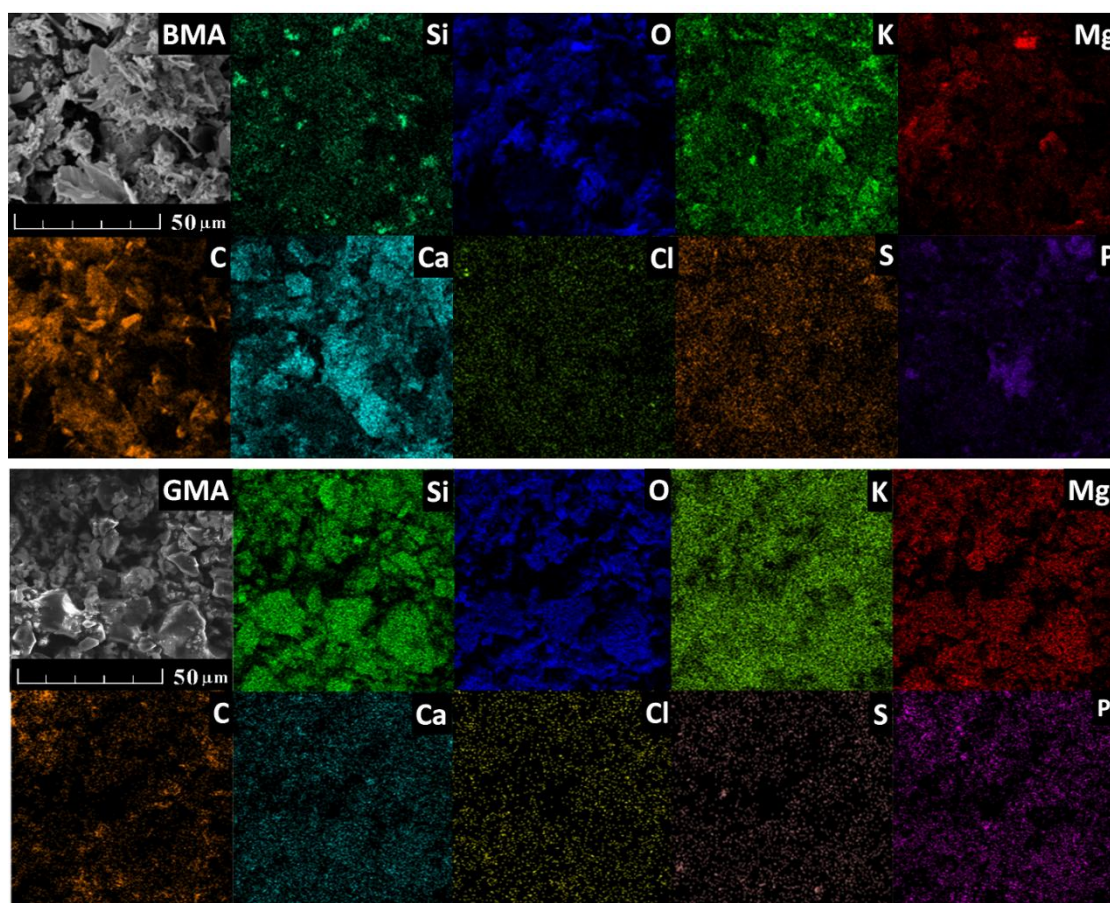


Figure 4: Elemental distribution maps of MBA and GMA

The morphology was studied using SEM (see Figure 5). Micrographs showed relatively non-homogenous particle sizes of BMA, typically in the range 2 – 30 μm . Also, presence of unreacted carbon residues was confirmed. In contrast, no such residues were found in sample GMA.

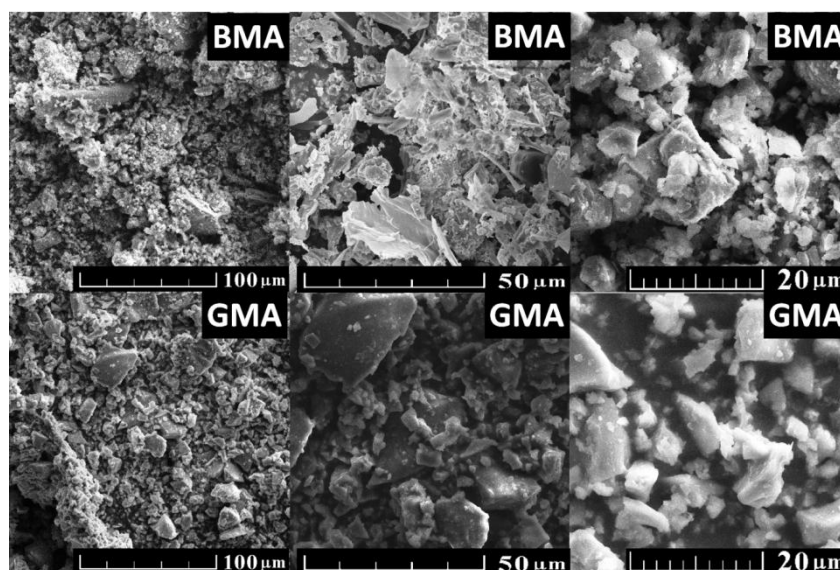


Figure 5: Morphology of MBA and GMA at various magnifications obtained by SEM

The phase composition of ashes was studied using XRD. Obtained diffractograms are shown in Figure 6. While GMA was almost fully amorphous ($> 95\%$), BMA is highly amorphous, but it also contained some crystalline phases. The major phases in the sample BMA were KCl, SiO_2 (Quartz) and various aluminosilicates such $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Kushiroite) or KAlSiO_4 (Kalsilite).

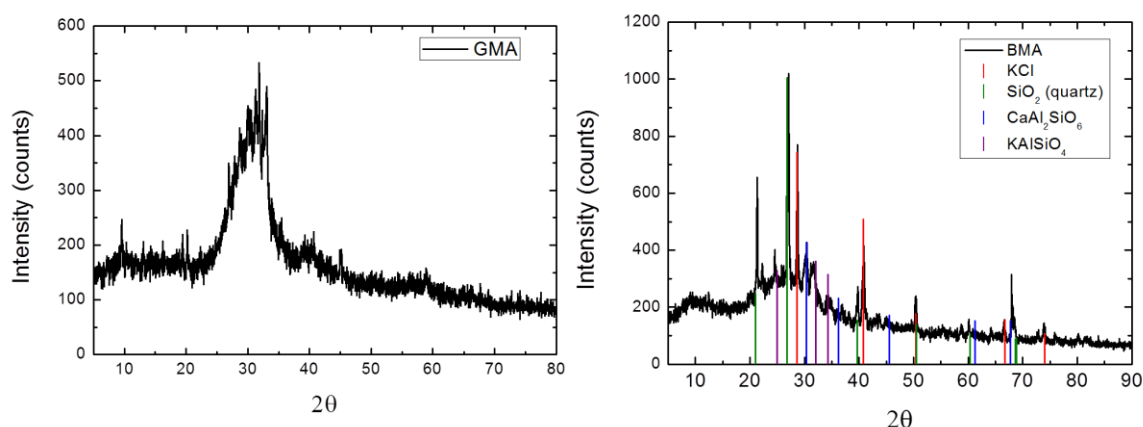


Figure 6: X-ray diffractograms of GMA and BMA

Thermal behaviour of both fractions was analysed using STA (see Figure 7). In case of BMA, one huge exothermal effect was detected. This effect was caused due to the oxidation/combustion of carbon and the weight loss was approx. 10 wt. %. No such behaviour was found for GMA, where gradual weight loss during the heating was observed. This effect above 800 $^{\circ}\text{C}$ was caused due to the melting. Lower melting temperature (or partial melting) started at much lower temperature due to high content of potassium.

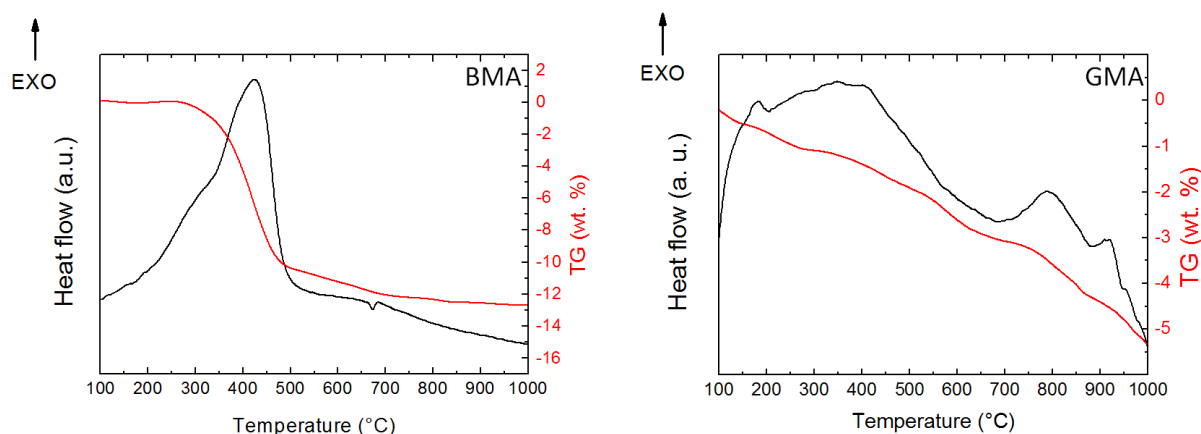


Figure 7: Thermal behaviour of BMA and GMA in dynamic air atmosphere

For fly ash, LOI value is fixed at 5% as the most stringent maximum limit in EN 450-1¹⁹. Similarly, according to ASTM C618²⁰, the maximum limit for LOI of class F fly ash is 6%. Nevertheless, one must take into account these limits were set for use of coal fly ash in cement as unburnt carbon reacts with free lime and magnesia. Based on our experience with the use of different types of biomass ashes in production of mortars, there was no problem with high content of unburnt carbon both in PC and lime-based materials. For high-strength or high-performance materials, there will be necessary to heat-treat the examined BMA at temperatures up to 500 °C. However, the cost of such processing will be significantly lower than the expenses of lime and cement production. Pozzolanic activity and pH value accessed for the analysed biomass ashes are introduced in Table 3.

Table 3: The pH values and pozzolanic activity of examined ashes

Material	pH value [-]	Pozzolanic activity [mg Ca(OH) ₂ fixed by 1g of tested sample]
MGA	11.45	847
GMA	11.8	1 468

The pH value of MGA water solution was 11.45 which is close to pH value of wheat straw ash⁹. For Portland cement-based materials, pH value is a critical parameter. Concrete produced using Portland cement is commonly recognized as a high pH material because the cement hydration generates Portlandite phase (Ca(OH)₂) that has a pH of 12.6²¹. The high pH of cement encourages the enhancement of the durability of concrete elements and the passivation of the reinforcing steel bars embedded in concrete²². In this respect, both tested ashes proved pH value only slightly lower compared to that of pore solution of pure Portland cement matrix what enables their applicability even in steel reinforced materials.

With reference to pH value of pore solution, one must take into consideration that use of SCMs leads to the reduction in Portlandite content due to the pozzolanic reaction among silicates or/and aluminates with Ca(OH)₂. Nevertheless, although the pozzolanic reaction of mineral admixtures consumes Ca(OH)₂ in the hydrated cement, the alkali ions such as Na⁺ and K⁺ gradually bind to calcium-silicate hydrate (C-S-H) gels, which contribute to an increase in the pH in cement concrete. This performance of alkali ions can be anticipated in our case, since the tested ash contained high amount of K₂O. On the other hand, ASTM C 150 has optional limits on the equivalent of alkali in Portland cement expressed as wt. % Na₂O + 0.658 × wt. % K₂O, often referred to as “Na₂Oeq.”, where alkali silica reactivity is a potential problem. The prescribed limit is 0.6 % by mass of cement²³. In case of application of BMA as 5 % substitution of Portland cement, the contribution of this ash to the total Na₂O equivalent of the cement blend is 0.67 %. In case of GMA it is even 0.95 %. This fact must always be considered due to the danger of alkali silica reaction that can take place in the presence of alkalis, water, and active silica aggregate^{24,25}.

On the other hand, also carbonation decreases pH of pore solution of cement and lime-based materials. The phenomenon of reinforcement steel bar corrosion caused by carbonation is the primary reason for performance degradation of concrete structures under the atmospheric environment²⁴. Over the long term, carbonation reduces the pH of a Portland cement concrete, which can destroy the passive film on steel bars²⁷. Ultimately, carbonation of concrete leads to reinforcement corrosion and premature structural failures. As reported by Lie et al.²⁸, the pH of semi-carbonated concrete zone is between 9.5 and 11.5, the content of Ca(OH)_2 is between 0.8 and 3.2 wt. %, and the content of CaCO_3 is between 7.4 and 16.1 wt. %. When the concentration of Ca(OH)_2 is close to zero, pH is ranged from 8.7 to 9.5. From this point of view, the suggested use of tested biomass ashes as active mineral admixtures represents save solution in this respect as Portlandite present in hydrated composites is greatly or fully consumed within progressive pozzolanic reaction.

Based on Chapelle test, both BMA and GMA powders were found to be pozzolana active, as they absorbed more than 650 mg of Ca(OH)_2 per 1 g of the particular analysed ash. The quantitative differences in pozzolanic activity was due to the amorphous character of GMA compared to the more crystalline ash BMA. Nevertheless, the data on pozzolanic activity must be considered as informative only and additional tests of pozzolanicity of investigated ashes are necessary in order to characterize their direct contribution to the formation of dense composites structure and thus their mechanical resistance. In future studies, strength activity index (SAI) and pore characteristics of composites with incorporated BMA and GMA in their mix composition will be tested. SAI is defined in EN 450-1¹⁸ as a ratio of the compressive strength of the blends with incorporated mineral admixture and the compressive strength of the reference material. Based on accessed SAI, a material is considered as pozzolanic if $\text{SAI} \geq 75\%$ for 28-days water cured samples. SAI is certainly useful as a preliminary criterion, for concrete and mortars producers in particular. However, it is just a qualitative parameter which may not be elaborate enough to evaluate the effectiveness of the pozzolan in the blend in sufficient detail. On this account, Záleská et al.²⁹ introduced a new parameter, the pozzolan effectiveness coefficient (PEC) that will be also studied in the next step of solving the problem of the reuse of biomass ash in production of high performance construction materials.

Conclusions

In this work, two types of biomass ashes coming from combustion of *Miscanthus Giganteus* were analysed in order to test their possible use in manufacturing of building materials based on lime, cement, and alkali activation. Based on the data on chemical and phase composition and pozzolanic activity, it can be concluded that the studied ashes are promising material to become a part of blended binder or mineral filler in the composition of construction products. However, more detailed and complex analyses are required before their practical use.

The use of by-products of biomass combustion in production process and solution of disposal of this type of waste bring both the environmental and economic benefits for the society. On the one hand, the studied ashes will enable manufacturing building materials with a lower energy input and lower amount of natural resources what will lead in a consequence to decrease in emission of greenhouse gases, such as CO_2 . On the other hand, biomass represents sustainable and renewable material that can be produced in huge quantities, whereas problems associated with residuals from its combustion will increase in a near future.

Acknowledgment

Authors greatly acknowledge the financial support provided by the Czech Science Foundation, under project No 17-02815S - Research and development of high performance composites containing biomass ash.

References

1. I. Lewandowski, J. Clifton-Brown, J. Scurlock, W. Huisman, Biomass and Bioenergy, 2000, 19, 209 – 227.
2. J.C. Clifton-brown, P.F. Stampfl, M.B. Jones, Glob. Change Biol. 2004, 10, 509 – 518.
3. S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, Fuel 2013, 105, 40 – 76.
4. M. Izquierdo, X. Querol, J. Coal Geol. 2012, 94, 54 – 66.
5. B. Yang, C.E. Wyman, Biofuels Bioprod. Bioref. 2008, 2, 26 – 40.
6. N. Bilandzija, V. Jurisic, N. Veca, J. Leto, A. Matin, S. Sito, T. Kricka, J. Energy Inst. 2017, 90, 528 – 533.
7. F. Morandi, A. Perrin, H. Østergård, J. Clean. Prod. 2016, 137, 313-321.
8. I. Lewandowski, J.M.O. Scurlock, E. Lindvall, M. Christou, Biomass Bioenergy 2003, 23, 335 – 361.
9. O. Jankovský, D. Sedmidubský, J. Luxa, V. Bartůňek, M. Záleská, M. Pavlíková, Z. Pavlík, Thermophysics 2017, AIP Conf. Proc. 2017, 1886, 040016.
10. M. Nehdi, J. Duquette and A. El Damatty, Cem. Concr. Res. 2003, 33, 1203 – 1210.
11. O. Jankovský, M. Pavlíková, D. Sedmidubský, D. Bouša, M. Lojka, J. Pokorný, M. Záleská, Z. Pavlík, Cermics-Silikáty 2017, 61, 327 – 339.
12. EN 12457-2 (2002) Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction),
13. NF P 18-513 (2009) Pozzolan addition for concrete—metakaolin. Definitions, specifications and conformity criteria. Annex A, Association Francaise de Normalisation.
14. M. Záleská, Z. Pavlík, M. Pavlíková, L. Scheinherrová, J. Pokorný, A. Trník, P. Svara, J. Fořt, O. Jankovský, Z. Suchorab, R. Černý, Clean Techn. Environ. Policy, 2017, <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1465-3>
15. M. Pavlíková, L. Zemanová, J. Pokorný, M. Záleská, O. Jankovský, M. Lojka, D. Sedmidubský, Z. Pavlík, Waste Manage. 2018, 80, 89 – 100.
16. H. Biricik, F. Aköza, I.I. Berktaya, A.N. Tulgura, Cem. Concr. Res. 1999, 29, 637 – 643.
17. N.M. AL-Akhras, B.A. Abu-Alfoul, Cem. Concr. Res. 2002, 32, 859 – 863.
18. Xing, P.; Mason, P. E.; Chilton, S.; Lloyd, S.; Jones, J. M.; Williams, A.; Nimmo, W.; Pourkashanian, M., Fuel 2016, 182, 161 – 165.
19. EN 450-1 (2012) Fly ash for concrete – Part 1: Definition, specifications and conformity criteria, CEN, Brussel.
20. ASTM C618-15 (2015) Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, ASTM International, West Conshohocken
21. J.L. García-Calvo, A. Hidalgo and C. Alonso, L. Fernández-Luco, Cem. Concr. Res. 2010, 40, 1290 – 1297.
22. H. Luo, H. Su, Ch. Dong, X. Li, Appl. Surface Sci. 2017, 400, 38 – 48.
23. M. Leming, B. Nguyen, ASTM Int. – 2000, CCA 22, 41 – 47.
24. S. Multon, M. Cyr, A. Sellier, N. Leklou, L. Petit, Cem. Concr. Res. 2008, 38, 350 – 359.
25. Z. Li, K. Afshinnia, P.R. Rangaraju, Constr. Build. Mater. 2016, 102, 631 – 639.
26. B. Šavija, M. Luković, Constr. Build. Mater. 2016, 117, 285-301.
27. A. Vollpracht, B. Lothenbach, R. Snellings, J. Haufe, Mater. Struct. 2016, 49, 3341 – 3367.
28. X. G. Liu, D. T. Niu, X. C. Li, Y. Lv, Constr. Build. Mater. 2018, 186, 1276 – 1285.
29. M. Záleská, M. Pavlíková, Z. Pavlík, O. Jankovský, V. Tydlitát, P. Svara, R. Černý, Constr. Build. Mater. 2018, 16, 106 – 116.

Využití popela z energetické plodiny *Miscanthus Giganteus* jako aktivní minerální příměs do kompozitních materiálů pro konstrukční využití

Michal LOJKA^{a, *}, Vilém BARTŮNĚK^a, Anna-Marie LAUERMANNOVÁ^a, Milena PAVLÍKOVÁ^b, Martina ZÁLESKÁ^b, Zbyšek PAVLÍK^b a Ondřej JANKOVSKÝ^a

^a Ústav anorganické chemie, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

^b Katedra materiálového inženýrství a chemie, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika

* Korespondenční autor: Michal.Lojka@vscht.cz

Souhrn

V této práci bylo demonstrováno využití popela z biomasy energetické plodiny *Miscanthus Giganteus* pro přípravu konstrukčních materiálů. Bylo ukázáno, že popely z biomasy obsahují dvě odlišné komponenty: černý krystalický popel a šedé vysoce amorfni spečené aglomeráty. Obě složky byly odděleny a jejich chemické složení bylo analyzováno pomocí rentgenové fluorescence a energiově disperzní spektroskopie. Fázové složení bylo analyzováno rentgenovou difrakcí. Tepelná stabilita byla studována simultánní termickou analýzou. Pucolánová aktivita byla stanovena pomocí Chapelleovy metody. Protože obě složky popela jsou vysoce pucolánově aktivní, mohou být klasifikovány jako aktivní minerální příměsi představující ekonomické i ekologické alternativy k tradičním materiálům, které jsou běžně používány ve stavebnictví pro výrobu cementu, vápna a alkalicky aktivovaných alumino-silikátových kompozitů.

Klíčová slova: Spalování biomasy, pucolánová aktivita, *Miscanthus Giganteus*, cement, alkalické kompozity

VIAALTA®

TECHNOLOGIE ODPADŮ PRO ŽIVOT

Poskytujeme komplexní inženýrský servis a dodávky v oblasti technologií odpadů. Nalézáme vhodná řešení šitá na míru Vaším potřebám od návrhu technického a technologického řešení, přes studii, projekt a detailní konstrukci, až po vlastní dodávku, realizaci a servis. Spojujeme technické a vědecké poznatky se zákony přírody a lidskými prostředky k vytváření inovativních řešení, která splňují bezpečnostní i funkční kritéria s ohledem na ekonomiku, společnost a životní prostředí. Ke každému projektu přistupujeme individuálně. Systémová integrace nejlepších dostupných technologií a vlastní vývoj nám umožňují vyhovět i těm nejsložitějším požadavkům stávajících i budoucích zákazníků.

- **TECHNOLOGICKÁ ŘEŠENÍ PRO TŘÍDĚNÍ A SEPARACI ODPADŮ**
- **TECHNOLOGICKÁ ŘEŠENÍ PRO MATERIÁLOVÉ VYUŽITÍ ODPADŮ**
- **VÝZKUM A VÝVOJ V OBLASTI TECHNOLOGIÍ ODPADŮ**
- **VÝVOJ A VÝROBA SPECIÁLNÍCH STROJNÍCH CELKŮ**

POLYBET

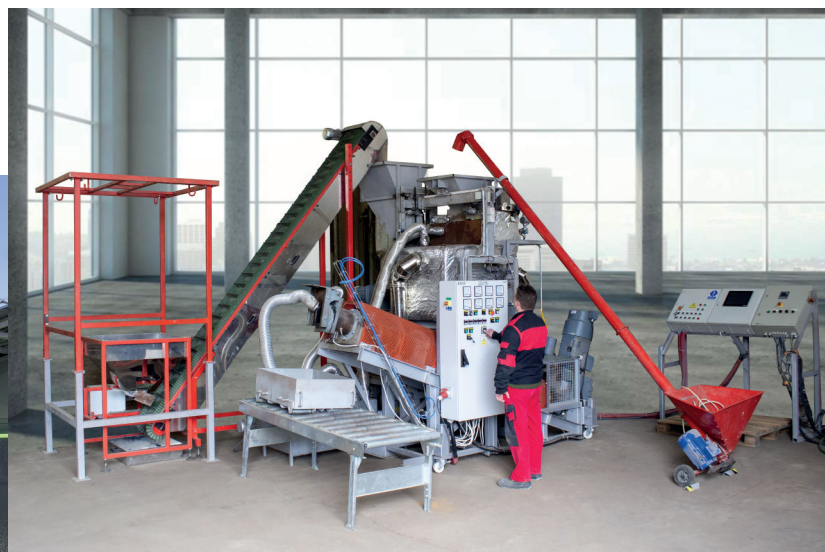
MATERIÁLOVÉ VYUŽITÍ SMĚSNÝCH ODPADNÍCH PLASTŮ

MULTIFERM G

PŘÍPRAVA A HYGIENIZACE GASTRO ODPADU PRO KOMPOSTOVÁNÍ

MULTIFERM S

NÍZKOTEPLTNÍ, NÍZKOENERGETICKÉ SUŠENÍ KALŮ



VIA ALTA a.s., Nádražní 377, 675 21 Okříšky, tel.: +420 568846601, info@via-alta.cz

www.via-alta.cz



Head of Institute : **Assoc. Prof. Peter Križan, PhD.**
e-mail: peter.krizan@stuba.sk; usetm.sjf.stuba@gmail.com

Adress: Nám. slobody 17
812 31 Bratislava, Slovakia
tel.: +421 2 572 96 539
mobil: +421 918 681 446
www.usetm.sk
www.sjf.stuba.sk

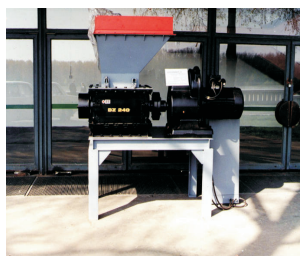
Institute of Manufacturing Systems, Environmental Technology
and Quality Management (ISETM) is active in area of:

- **manufacturing technologies and production systems,**
- **waste treatment and environmental technologies,**
- **quality management.**

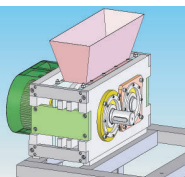
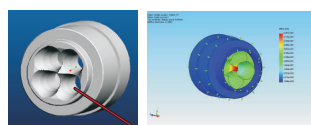
The main orientation and focus in area of environmental technologies are solutions in **waste treatment, biomass recovery and constructional design of environmental machines and technologies.**

What we are doing in environmental area?

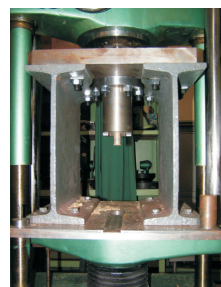
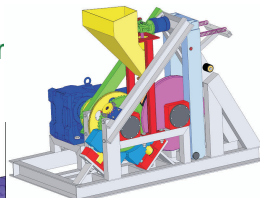
- 1.) **Research and development of machines for waste recovery**
(e.g. briquetting machines, pelleting machines,
shredding machines, conic separator, etc.).



Multitechnological
construction of
densification machine

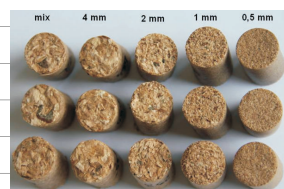
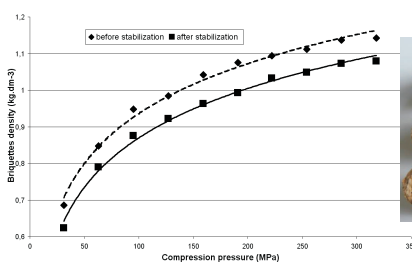
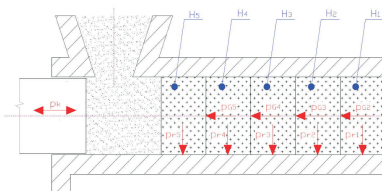


New types of machines for
densification developed on our
institute



- 2.) **Research of densification process**

Research of parameters which are influencing
the densification process



Research in field of new types of raw materials
suitable for densification

cocoa hulls



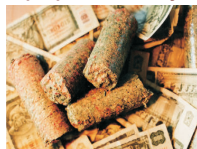
straw



turf



paper money



- 4.) **Material recovery of different type of waste**

textile waste



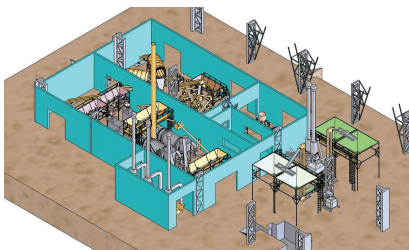
paper sledge



plastic waste



- 3.) **Designing of technological plants for waste
recovery (e.g. briquetting lines and pelleting lines).**
We have experiences with plants for wood sawdust,
wood chips, wood splits, paper recovery, etc.



wood and plastic waste



car front windshields



municipal waste



paper



sunflower hulls

car's electro cables



Responsible person: MSc. Miloš Matúš, PhD.
e-mail: milos.matus@stuba.sk

We are looking forward to cooperation!