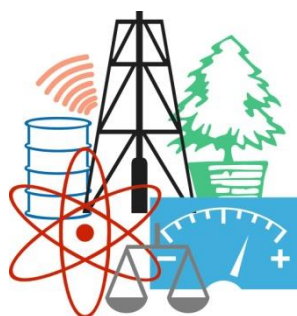


WASTE FORUM



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

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

YEAR 2025

No. 4

Pages 268 – 437

Patron of the issue / Patron čísla

ODPADOVÉ FORUM 2026 (21. – 23. 4. 2026, Hustopeče)

Symposium pro výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii



Czech Environmental Management Center 2025

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	271
Pro autory / For authors	272
Increasing the Efficiency of a Small Heat Source by Reusing its Waste Heat Zvyšovanie účinnosti malých zdrojov tepla využitím ich odpadového tepla <i>Jozef JANDAČKA, Milan MALCHO, Patrik NEMEC, Ľudmila NOVÁ</i>	273
Use of a low-temperature plasma reactor to reduce volatile organic compounds Využití reaktoru s nízkoteplotním plazmatem k redukci těkavých organických látek <i>Jana SEIDLEROVÁ, Petr UNUCKA, Petr BĚČÁK, Michaela TOKARČÍKOVÁ, Roman GABOR</i>	282
Tungsten dust as a significant waste from a nuclear fusion reactor Wolframový prach jako důležitý odpad z jaderného fúzního reaktoru <i>Jaroslav STOKLASA, Lucie KARÁSKOVÁ NENADÁLOVÁ</i>	291
Membránová destilace při nízkém teplotním materiálu a testování komerčně dostupných membrán Low-temperature-gradient membrane distillation and testing of commercially available membranes <i>Zuzana HONZAJKOVÁ, Marek ŠÍR, Jiří HENDRYCH, Pavla TOMÁŠOVÁ, Marek DOLEŽEL</i>	307
Laboratorní respirační testy a jejich význam v rámci nápravy ekologických zátěží Laboratory-scale respiratory tests and their importance in reducing the environmental burden <i>Jana CHUMCHALOVÁ, Martin KUBAL, Tomáš LANK, Lucie ORAVOVÁ, Andrey BULKIN, Natálie JUSTOVÁ, Patricie MALÁ, Jiří HENDRYCH</i>	316
Repair and filling mortars based on metallurgical waste Sanační a výplňové malty na bázi metalurgických odpadů <i>Jana DAŇKOVÁ, Jana SEIDLEROVÁ, Adéla VALENTOVÁ, Petr BĚČÁK, Petr UNUCKA</i>	327
Use of Magnetic and Non-Magnetic Fractions of Coal Ash in the Preparation of Glazes from Waste Materials Využití magnetických a nemagnetických frakcí uhlénního popela pro přípravu glazury z odpadních materiálů <i>Michaela TOPINKOVÁ, Filip KOVÁR, Hana OVČAČÍKOVÁ</i>	337
Using magnetic separation to recover iron from steel slag Použití magnetické separace k získávání železa z ocelové strusky <i>Filip KOVÁR, Lucie BARTOŇOVÁ a Vlastimil MATĚJKA</i>	347
Biomass ash as a potential material for civil engineering Popílek z biomasy jako potenciální materiál pro stavebnictví <i>Karolína KRÁLOVÁ, Jan KONVALINKA, Klára BETÁKOVÁ, Martina ŠÍDLOVÁ, Petr FORMÁČEK, Rostislav ŠULC</i>	354
Ověření využitelnosti odpadů jako náhrady elektricky vodivých plniv v cementových pastách Verification of the usability of waste as a substitute for electrically conductive fillers in cement pastes <i>Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Lenka MÉSZÁROSOVÁ</i>	364
Vývoj alkalicky aktivovaného směsného pojiva s cílem minimalizace objemových deformací Development of an alkaline activated mixed binder with the aim of minimizing volumetric deformations <i>Michal HIMMEL, Rostislav ŠULC</i>	373

Studium metod měření hydratačního tepla popílků ze spoluspalování biomasy a alternativních sulfáto-vápenatých pojiv	383
Study of methods for measuring the hydration heat of fly ash from biomass co-combustion and alternative sulfocalcic binders <i>Lukáš MAUERMANN, Klára BETÁKOVÁ, Martina ŠÍDLOVÁ, Jan KONVALINKA, Rostislav ŠULC</i>	
Vliv odpadní celulózy na vlastnosti autoklávovaného pórobetonu	395
The influence of waste cellulose on the properties of autoclaved aerated concrete <i>Lenka MĚSZÁROSOVÁ, Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Šimon BARÁNEK, Jakub HODUL a Rostislav DROCHYTKA</i>	
Možnosti využití plazmatické úpravy odpadního skla pro cementové kompozity s betonovým recyklátem	403
Incorporation of Waste Glass into Cement-Based Composites <i>Matěj NOVOTNÝ, Zdeněk PROŠEK, Oleg BABČENKO, Pavel TESÁREK</i>	
Food Waste Across Accommodation and Gastronomy in Czechia: Monitoring Practices in Accommodation Facilities and Waste-Related Customer Preferences in Restaurants	415
Plýtvání potravinami v ubytovacích a gastronomických zařízeních v Česku: Postupy monitorování v ubytovacích zařízeních a preference zákazníků restaurací ve vztahu k plýtvání potravinami <i>Kateřina PROVAZNÍK RYGLOVÁ, Andrea KRÁLIKOVÁ*, Veronika BARTLOVÁ, Nikola MÁJKOVÁ, Marie VEČEŘOVÁ</i>	
Racionální přístupy k nakládání s digestátem	427
Reasonable Approaches to Digestate Handling <i>Pavel MÍCHAL, Pavel ŠVEHLA, Barbora KOUBKOVÁ, Jakub TEGEL, Pavel TLUSTOŠ</i>	

Pozvánky a nekomerční prezentace / Invitations and non-commercial presentation

TVIP 2026 21. – 23. 4. 2026 Hustopeče – 1. cirkulář (Call for papers)	436
Konference APROCHEM + symposium ODPADOVÉ FORUM 2026	

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii
WASTE FORUM – electronic peer-reviewed and open-access journal on all topics of industrial and municipal ecology
 ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz. Vychází čtvrtletně.
 Vychází od roku 2008, od roku 2017 je indexován v databázi SCOPUS.
 Ročník 2025, číslo 4
 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
 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, doc. Ing. Hana Urbancová, Ph.D., DBA, doc. Ing. Pavla Vrabcová, Ph.D.
 Web-master: Ing. Vladimír Študent
 Redakční uzávěrka: 8. 10. 2025. Vychází: 4. 12. 2025



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

máte před sebou číslo, které je mimořádně silné. Obsahuje 16 odborných příspěvků, to v tomto časopise už dlouho nebylo. Nevím, jestli je to jen souhra okolností, nebo začínající trend zvyšujícího se zájmu o publikování v tomto časopise. Pochopitelně bych si přál, aby to bylo to druhé. Potom by stálo za to, učinit další pokus o zařazení časopisu do databáze Web of Science. Naposled nás odmítli s odůvodněním, že počet příspěvků průběžně klesá. Tehdy to byla bohužel pravda. Ten pokles se sice zastavil, ale až na dnešek nic moc.

V tomto čísle je několik příspěvků, které zazněly letos na podzim na sympoziu ODPADOVÉ FORUM 2025, jehož jsme partnerem. V těchto případech ale přísně hlídám, aby nedošlo k porušení publikační etiky. Text v časopisu nesmí být stejný jako ten ve sborníku symposia. Musí být výsledkově bohatší, a ještě lépe, když je v angličtině.

Zmíněný letošní ročník symposia se konal v říjnu a následující ročník [ODPADOVÉ FORUM 2026](#) se bude konat již v dubnu, konkrétně 21. – 23. 4. 2026. Bude náročné zajistit za tak krátkou dobu dostatek kvalitních příspěvků, ale rozhodli jsme se to risknout, protože se chceme vrátit k osvědčenému jarnímu termínu, který jsme opustili kvůli covidu. Variantou bylo jeden ročník vynechat, ale to se nám nechtělo.

Věříme, že se nám to podaří a již na tom intenzivně pracujeme, mj. volbou zvýrazněných témat. Tentokrát to budou VEDLEJŠÍ PRODUKTY Z POTRAVINÁŘSTVÍ, RADIOAKTIVNÍ ODPADY, DRUHÝ ŽIVOT DŘEVA a ODPADY Z RECYKLACE I VÝROBY AUTOMOBILŮ. Zatímco první dvě témata jsou osvědčená z minulých ročníků, druhá dvě jsou nadějná proto, že se jim u nás moc pozornosti nevěnuje. Tak uvidíme.

Všechny vás, kdo čtete tyto řádky, zvu. Potřebné informace najdete v 1. krkuláři (Call for papers) na konci čísla nebo na stránkách Týdne výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí [TVIP 2026](#), v rámci kterého se symposium [ODPADOVÉ FORUM](#) tradičně koná.

Ondřej Procházka

Editorial

Dear readers,

you have before you an issue that is exceptionally strong. It contains 16 papers, which has not been the case in this journal for a long time. I do not know if it is just a coincidence or the beginning of a trend of increasing interest in publishing in this journal. Of course, I would like it to be the latter. Then it would be worth making another attempt to include the journal in the Web of Science database.

Last time, they rejected us on the grounds that the number of papers was continuously decreasing. And that was unfortunately true then. Finally, I would like to remind you that papers submitted for publication must be the author's own work and may not have been previously published elsewhere or sent to another publisher at the same time. For more, see [Publication Ethics](#) on www.WasteForum.cz.

Regards

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 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 spoluautory. 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 1000 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. ledna 2026, další pak 8. dubna 2026.

For authors

WASTE FORUM is an open access 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. Papers submitted for publication must be the author's own work and may not have been previously published elsewhere or sent to another publisher at the same time. For more, see [Publication Ethics](#).

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. **The paper, if it is of good quality and passes the review, is published no later than 10 weeks after the editorial deadline.**

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**.

Publication of the journal is not subsidized by anyone. Therefore, in order to cover the costs associated with publishing the magazine, we charge a publication fee of CZK 1,000 or 50 USD per page (excluding VAT). If the contribution is not published due to a negative result of the review process, this amount is halved.

The deadline of the next issue is on January 8, 2026, more on April 8, 2026.

Patron of the issue / Patron čísla: Symposium ODPADOVÉ FORUM 2026 (21. – 23. 4. 2026, Hustopeče, Česká republika)

Increasing the Efficiency of a Small Heat Source by Reusing its Waste Heat

Jozef JANDAČKA, Milan MALCHO, Patrik NEMEC, Ľudmila NOVÁ

*Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra energetickej techniky,
Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, e-mail: patrik.nemec@fstroj.uniza.sk*

Abstract

The biggest heat loss during the energy recovery of fuels in heat sources is the loss due to the sensible heat of flue gases. This is waste heat removed in the flue gas, which reduces the efficiency of the heat source by 20 – 40%. Solutions to problems with increasing the efficiency of heat sources bring energy savings to the operator, reducing emissions and saving energy sources, which ultimately has an impact on less waste generation. The standard way to increase the efficiency of heat sources is to preheat the primary air by electric heating or by applying a heat exchanger to the flue gas pipe with a controlled circulation of the heat carrier, which results in an increase in energy consumption and an increase in energy costs. This article deals with the application of a gravity loop heat pipe in a fireplace insert, which uses the waste heat of the flue gas to preheat the primary combustion air. The result of such an application is a simultaneous increase in the temperature of the supplied air and a decrease in the chimney temperature, which results in an increase in the efficiency of the heat source without the use of additional energy. According to the obtained results, such a solution can increase the efficiency of the heat source by 2 to 10% and contribute to the reduction of waste generation during the energy recovery of fuels.

Kľúčová slova: waste reduction, heat recovery, increasing efficiency and sustainability, emission reduction, heat source

Introduction

The current trend in energy is solving the question of how to best use the potential of the energy value contained in fuels and how to deal with the given materials in such a way as to maintain a zero waste economy (the so-called life without waste). It is also very important that the recovery of fuels produces as few harmful substances as possible. The reduction of the formation of harmful substances during the combustion of solid and liquid substances is possible by increasing the efficiency of the combustion equipment. Depending on the thermal efficiency, the recovery of the fuel and the energy contained in it also develops, and this contributes to the reduction of waste generation.

Total efficiency of gas boilers and fireplaces ranges from 70% to 95%¹. Devices that increase the efficiency of the existing small heat source in a family home reduce energy consumption and financial costs². The thermal efficiency of combustion devices is influenced by many factors, such as fuel quality, equipment construction and, last but not least, equipment operation. However, the temperature of the flue gas and the temperature of the intake air have the most fundamental influence on determining the efficiency of the combustion device³.

An increase in thermal efficiency can be achieved in several ways. Efficiency increase is possible, for example, by using waste heat generated during combustion in a small heat source. For more efficient use of thermal energy or of waste heat, exchangers are proposed, which are mounted on the outer or inner surface of flues. Excess heat is removed by convection using flue gases, or it is radiated to the surroundings through the walls of the combustion chambers. This waste contains sufficient energy potential for the use of, e.g., heating, preheating of water, combustion air, or recovery systems⁴.

The standard way of increasing the efficiency of combustion devices is to preheat the primary air by electric heating or by applying a heat exchanger to the flue gas pipe with controlled circulation of the

heat-carrying medium, which results in an increase in energy consumption and an increase in energy costs. Heat recovery is a general term with a broad content that has a wide range of different applications and solutions. The basic principle of the function is the transfer of heat between the flowing air and the material of the heat exchanger⁵.

Another possible way is to use a heat pipe, which performs the same function as a heat exchanger. The difference between a heat exchanger and a heat pipe is the principle of heat transfer. Heat transfer through a heat pipe works on a physical principle, which is based on the changed state of the heat-carrying substance⁶. The heat-carrying substance circulates in a closed system on its own due to pressure changes. The device consists of two main parts (evaporator and condenser), which are connected by pipes. In the evaporator, the heat-carrying medium is heated, thermal energy is supplied to it, and its transformation into steam takes place, while in addition to the temperature, the pressure and flow rate of the heat-carrying medium also change^{7, 8}. In the condenser, the heat-carrying medium cools down, transfers thermal energy, and undergoes a reverse transformation into a liquid. With the help of these physical phenomena, the heat-carrying medium flows; therefore, it is not necessary to install a pump in this closed system^{9, 10}.

Although heat pipes have been successfully applied in various industrial systems such as electronics cooling, solar thermal collectors, and large-scale exhaust to air recovery units, applications for preheating combustion air in small heat sources heating systems are rare. One of the few examples is design an experimental gravity loop heat pipe device with tubular evaporator for preheating combustion air of the fireplace insert¹⁰. Existing research on preheating combustion air usually concerns two methods of preheating air: recuperators and regenerators. Recuperators consist mainly of conventional heat exchangers with forced circulation of the working medium.

Our approach, integrating a gravity loop heat pipe within a fireplace insert to recover flue gas heat for intake air preheating, represents a novel, compact, and pump-free solution. The experimental device presented in this work offers a practical, compact, and pump-free solution for small-scale residential heating systems. It allows effective recovery of waste heat to preheat combustion air in fireplaces and gas inserts, resulting in improved energy efficiency, reduced fuel consumption, and lower emissions. This makes it suitable for retrofitting existing small heat sources in family homes, providing both economic and environmental benefits.

Materials and methods

The experimental research was carried out on a gas fireplace insert with a power of 6 – 9 kW and an efficiency of 80.0 – 87.1%. The original construction of the fireplace insert had an opening designed in the upper part around the perimeter of the chimney, through which air is sucked into the combustion chamber. Air is supplied from the bottom of the combustion chamber through a pipe leading through the back of the fireplace insert. The modification of the fireplace insert for the application of a heat tube for preheating the air consisted in placing its evaporative part in the combustion chamber and the condensing part in the pipe supplying the air, so that it was above the evaporative part.

The waste heat delivered to the evaporator located in the upper part of the combustion chamber of the fireplace insert is further transferred by vapours of the heat-carrying medium through the evaporation pipe to the condenser. In the condenser, the steam transfers heat to the intake air and condenses. Due to gravity, the liquid phase of the heat-carrying medium flows through the condensation pipe into the evaporator, where it evaporates again. This process is constantly repeated, and thus the repeated lowering of the temperature of the flue gas and the preheating of the intake air is ensured. A flat evaporator prototype with a capillary structure (Figure 1) was designed for the heat pipe, the main task of which is to evenly distribute the working substance in the evaporator in order to ensure evaporation from the largest possible surface and greater heat transfer.

The capillary structure is made of several layers of glass-textile fabric and one layer of stainless steel wire placed in the lower and upper parts for better steam removal and under two layers in the middle part to create a larger space for liquid to enter the glass-textile layers. The liquid is distributed in the capillary

structure from the centre up and down, and along the layers of the fiberglass. Due to the expected high temperatures in the combustion chamber of the fireplace insert of around 350 – 400 °C, stainless steel was used for the construction of the evaporator. Stainless steel perfectly resists high temperatures and chemically aggressive environments thanks to its chemical composition, which consists of alloying elements such as nickel, chromium, manganese, etc. This material is also suitable from the point of view of compatibility with the chosen heat-carrying substance - water, with which they are well tolerated, and when they are combined, undesirable chemical reactions such as, for example, corrosion do not occur.

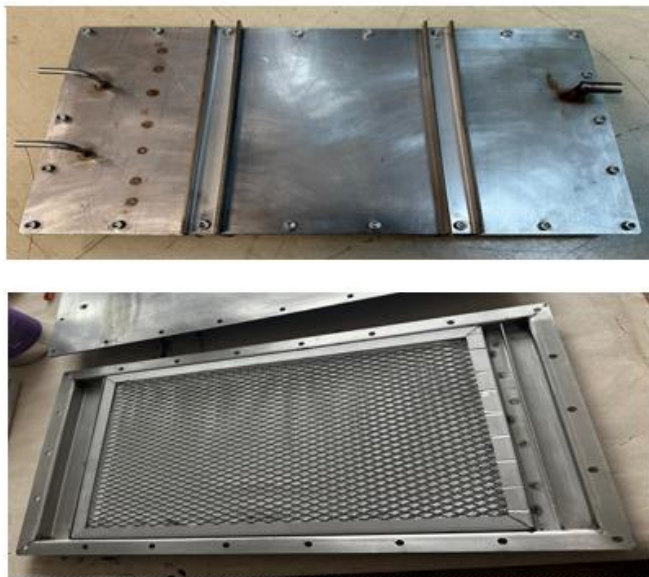


Figure 1: Design of the evaporator and wick structure

For the production of the condenser (Figure 2), copper tubes with pressed aluminium fins were chosen. Copper has good thermal conductivity and anti-corrosion properties in combination with water. Ribbing on the outer circumference of the tubes increases the heat exchange surface and thus also increases the amount of heat transferred from the condenser to the intake air at the inlet to the combustion chamber.



Figure 2: Design of the condenser

The experimental measurement was performed three times on both the original and modified state of the fireplace insert at maximum power. Each measurement lasted one hour, during which the data were recorded on the computer in 10-second intervals. The measurement in the original state consisted of sensing the temperature in the combustion chamber of the fireplace insert, the temperature of the flue gas in the chimney, the temperature of the air supplied to the combustion chamber by K-type thermocouples, the parameters of the emission gases in the flue gas by the TESTO 350 measuring device and the gas flow by the gas meter.

The measurement in the modified state consisted of sensing the temperature in the fireplace insert, the temperature of the flue gases in the chimney, the temperature on selected parts of the heat pipe, the temperature of the air supplied to the combustion chamber in front of and behind the condenser by K-type thermocouples, the velocity of the flow of the supplied air by a thermoanemometer, the parameters of the emission gases in the flue gas measuring by TESTO 350 device and gas flow by gas meter.

Figure 3 shows a scheme for measuring the efficiency of a fireplace insert with a heat pipe. Figure 4 shows a real experimental device together with measuring devices. In Figure 3, K-type thermocouples are marked in red, the connection of individual measuring devices to the notebook, which records the measured parameters, is shown in green, and parts of the heat pipe (evaporator and condenser) are shown in purple.

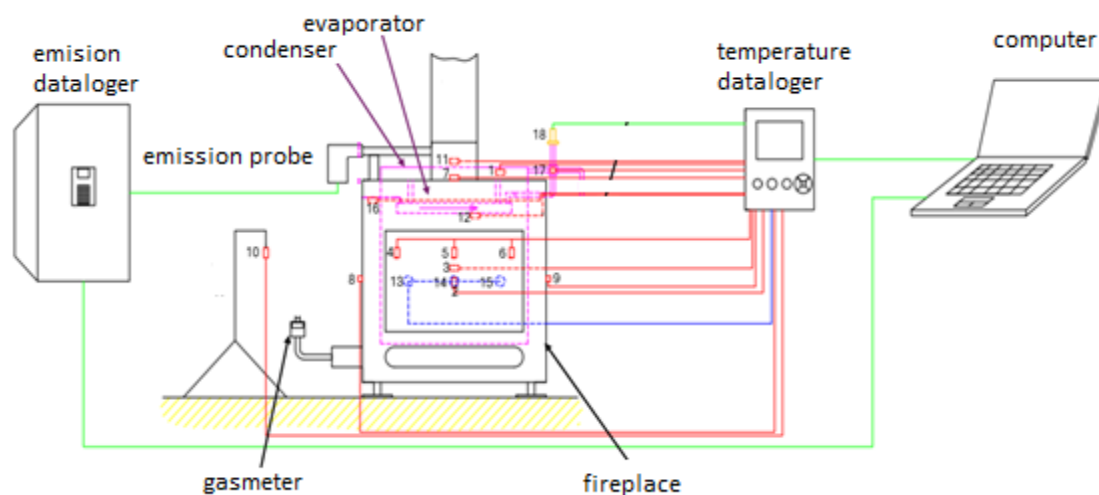


Figure 3: Scheme of an experimental fireplace with a heat pipe

- 1 - temperature on the suction, 2 - temperature of the fireplace insert on the glass part, 3 - temperature of the fireplace insert on the back side, 4 - temperature of the hearth on the left side, 5 - temperature of the hearth in the middle, 6 - temperature of the hearth on the right side, 7 - temperature of the fireplace insert on the upper side, 8 - temperature of the fireplace insert on the left side, 9 - temperature of the fireplace insert on the right side, 10 - temperature of radiation into the space, 11 - temperature on the left side of the evaporator, 12 - temperature in the centre of the evaporator, 13 - temperature on the right side of the evaporator**

The efficiency of small heat sources with the combustion of gaseous fuel, related to the calorific value of the gaseous fuel used $Q_{i,}$ is calculated from the sum of the specific heat capacity of dry flue gases and the specific heat capacity of water vapour contained in the flue gases, according to the STN EN 613 standard¹².

$$\eta = 100 - (q_1 + q_2), [\%] \quad [1]$$

where: η is heating device efficiency [%], q_1 is specific heat capacity of dry flue gas [%], and q_2 is specific heat capacity of water vapor in flue gas [%].

The specific heat capacity of dry flue gases depends on the average specific heat capacity of dry flue gases, volume of dry flue gases, calorific value of the fuel burned and mainly on the difference in temperature between the flue gases at the outlet of the heat source and the air at the inlet to the heat source. The specific heat capacity of water vapour in the flue gases depends on the calorific value of the fuel burned, the calorific value of the fuel burned and on the difference in temperatures of the flue gases at the outlet of the heat source and the air at the inlet to the heat source.



Figure 4: Real setup of the fireplace with heat pipe

The determination of performance of the fireplace insert is determined from the input power of the fireplace insert, which is calculated according to the relationship:

$$P_v = \frac{P \cdot \eta}{100}, [kW] \quad [2]$$

$$P = VZP \cdot Q_i, [kW] \quad [3]$$

where: P_v is heat source output [kW], P is heat source input [kW], η is thermal efficiency [%], VZP is natural gas consumption [m^3/h], Q_i is calorific value of fuel [kWh/m^3].

Results and discussion

The experiment aimed to increase the efficiency of a small heat source by applying a heat pipe to preheat the air supplied to the combustion chamber. The expected results were verified by measuring the original condition of the fireplace insert and after the fireplace insert was modified. Figure 5 graphically shows the temperature course of the individual measured parts of the gas fireplace insert in its original state and figure 6 graphically shows the temperature course of individual measured parts of a gas fireplace insert with a heat pipe. The graphs have two axes for better clarity of temperature curves. On the main axis on the left, the temperatures on the surface of the fireplace insert are shown with a dashed line. On the secondary axis on the right, the curves of the external temperature, the temperature inside the fireplace insert, the temperature of the flue gases and the temperature of the combustion air are shown with a solid line. The temperature curves on the original state of the fireplace insert were recorded for 60 minutes. The temperature curves on the fireplace insert with a heat pipe were recorded for only 15 minutes. After 15 minutes, the measurements were interrupted due to an excess of pressure on the safety valve in the heat pipe set to 6 bar. The expected results were also achieved within 15 minutes, when the temperature of the combustion air increased from 30 to 60 °C and the temperature of the flue gases in the chimney decreased from 330 to 260 °C compared to the original values measured on the gas fireplace insert.

Table 1 shows the most important research data on increasing the efficiency of the fireplace insert. By comparing the measured and calculated most important values affecting the efficiency of the fireplace insert, it can be clearly seen that after the application of the heat pipe, the temperature of the flue gases in the chimney decreased by approx. 65 °C and the temperature of the supplied air increased by 31 °C. The total temperature differences of flue gas and combustion air decreases about 100 °C, which had a positive effect on increasing its efficiency by 3.4 %. These findings confirmed our expected

assumptions of a positive effect of the application of the heat pipe on increasing the efficiency of the fireplace insert.

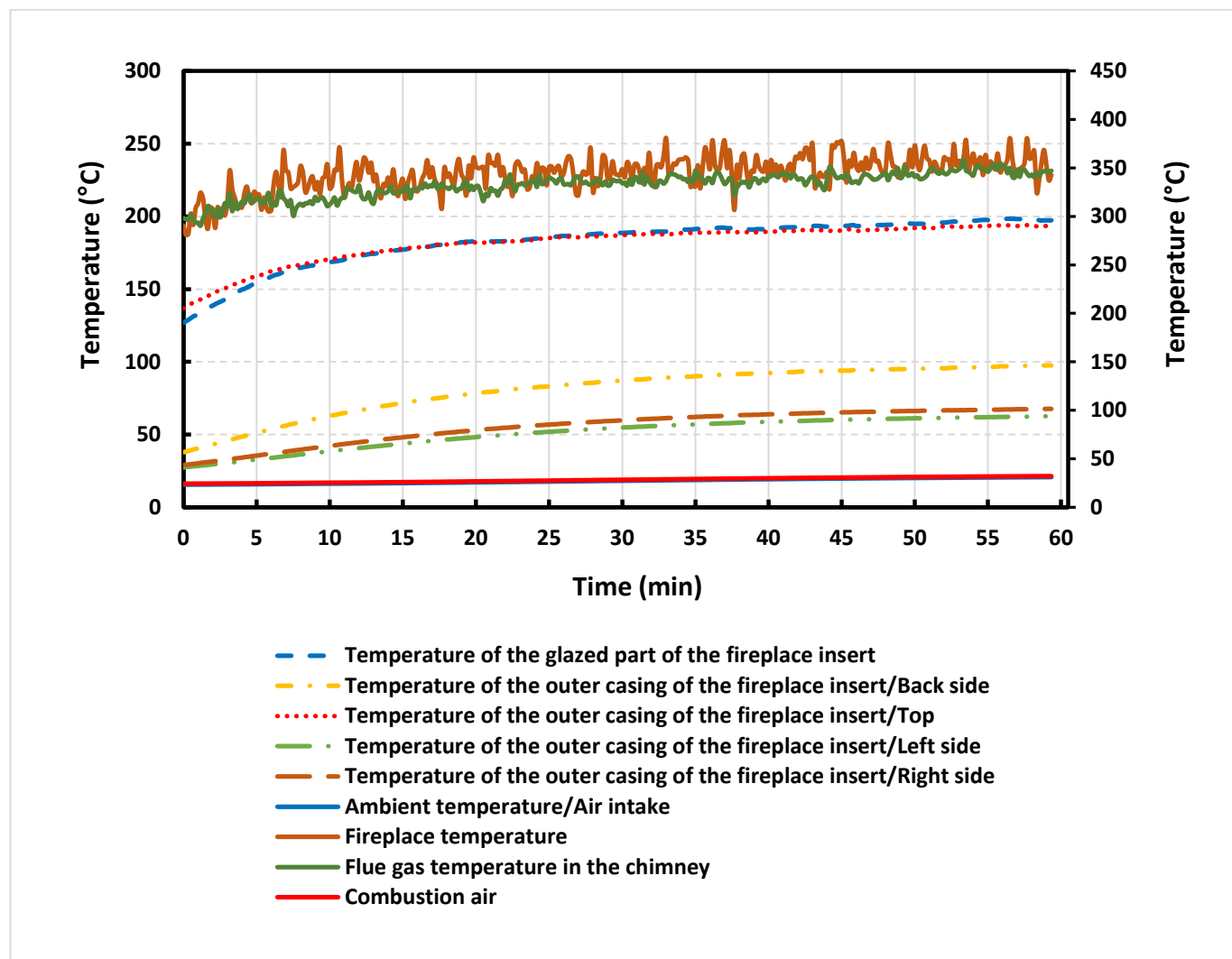


Figure 5: Temperature course during the operation of the origin fireplace insert

The work also included a heat balance of a small heat source during operation without and with a heat pipe. The heat balance of a heat source without a heat pipe compares the input power of the heat source with the power and total power losses, which consist of losses in the flue gases, through the walls of the heat source to the surroundings, radiation of the surface of the heat source to the surroundings and accumulation of the heat source material. In the case of a heat balance of a heat source with a heat pipe, it is also necessary to consider the power dissipated by the heat pipe from the heat source to the combustion air and the power losses of the heat pipe. The power dissipated by the heat pipe was on average 824 W and the heat pipe losses were on average 73 W.

In practical applications, heat pipes have been successfully integrated into various industrial and commercial systems, such as solar thermal collectors, electronic cooling, and large-scale waste heat recovery. However, their use in small-scale residential heating devices remains limited, which presents a promising opportunity for further implementation. The presented experimental device demonstrates that gravity loop heat pipes can efficiently recover waste heat without additional electrical energy consumption, which is advantageous compared to conventional heat exchangers that often require pumps or fans.

From an economic perspective, increasing the thermal efficiency of small heat sources by approximately 3.4% and power output by over 1 kW can translate into significant energy savings and reduced fuel costs over time, especially in household heating. Although the initial investment in

retrofitting with heat pipes may be higher than traditional solutions, the long-term operational savings and reduced maintenance costs due to the passive operation of heat pipes provide an attractive return on investment.

In further research, we would like to focus on improving the structural properties of the heat pipe, so that it would be resistant to higher pressures and able to function for a long time.

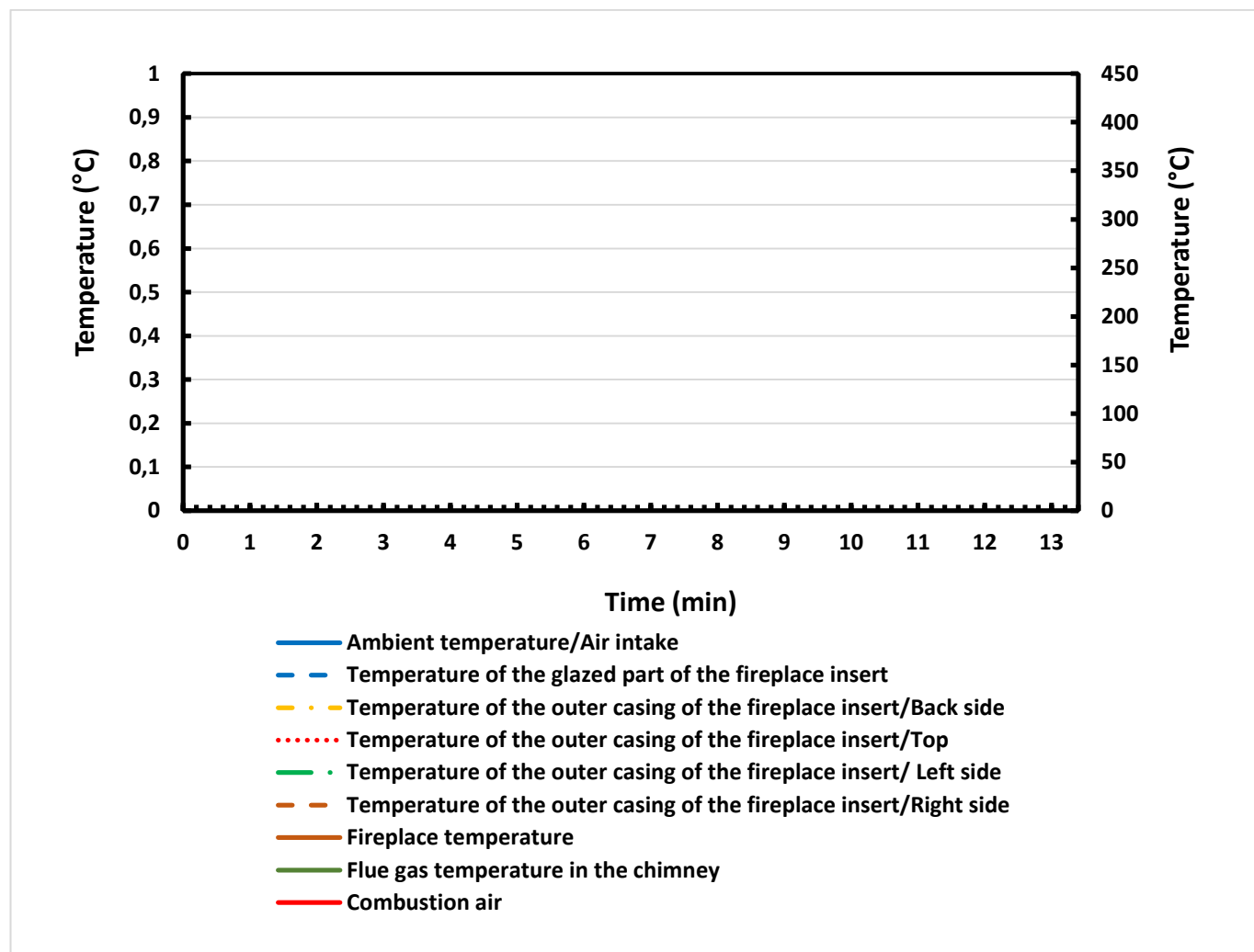


Figure 6: Temperature course during the operation of the fireplace insert with heat pipe

Table 1: Selected most important research data

		Combustion air temperature [°C]	Flue gas temperature [°C]	Efficiency [%]	Heat output [kW]
original fireplace insert	measure 1	27.25	332.39	87.36	7.71
	measure 2	31.81	339.5	87.24	7.7
	measure 3	31.64	318.84	88.1	7.77
	average	30.23	330.24	87.57	7.73
modified fireplace insert	measure 1	56.87	265.63	90.91	8.77
	measure 2	60.95	265.48	90.78	8.76
	measure 3	67.33	266.15	91.36	9.05
	average	61.72	265.75	91.02	8.86

Conclusion

Heat recovery through heat pipes for air preheating in small heat sources is not commonly used in practice. Our long-term research dedicated to heat pipes and their applications has found another application area in which the heat pipe could be used. By carrying out experimental measurements of the small heat source with the application of a heat pipe, it was found that compared to the original state, its thermal efficiency and performance increased. When setting the original state of the fireplace insert on the highest level, the heat output, $P_v = 7.73$ kW, was measured, and the efficiency, $\eta = 87.57$ % was calculated. With the same setting of the fireplace insert with the application of a heat pipe, the heat output, $P_v = 8.86$ kW, was measured, and the thermal efficiency, $\eta = 91.02$ % was calculated. By applying a heat pipe to the small heat source, its efficiency increased by 3.4% and power by 1.13 kW. As with any heat pipe application, there is still space for improvement in the design of evaporators, condensers or the use of materials in combination with heat transfer fluids. This often depends on the manufacturers of heat sources and their options for placing such a device. If the structural designs of the heat pipe parts, whose errors are often only proven during experiments, are improved so that they are more resistant to pressure, there is a strong possibility of achieving better results.

Acknowledgment

This research was found by the projects VEGA 1/0670/23 Research of loop heat pipe transfer properties by increasing the thermal efficiency of heat sources with waste heat usage from flue gases and KEGA 023ŽU-4/2024 Regulation and management of heating and ventilation systems.

Literature

1. Glanville, P., Fridlyand, A., Sutherland, B., Liszka, M., Zhao, Y., Bingham, L., Jorgensen, K. (2022) Impact of Hydrogen/Natural Gas Blends on Partially Premixed Combustion Equipment: Nox Emission and Operational Performance. In *Energies*, 15, 1706.
2. Ksiezopolski, K., Drygas, M., Proninska, K., Nurzynska, I. (2020) The Economic Effects of New Patterns of Energy Efficiency and Heat Sources in Rural Single-Family Houses in Poland. In *Energies* 13, 6358.
3. Chen, W.-L., Chao, F.-L. (2019), Enhancement of Decorative Flames and Gas Flow in Fireplace Design. In *Int. J. Mater. Mech. Manuf.* 7, 196 – 200.
4. Men, Y., Liu, X., Zhang, T. (2021) A review of boiler waste heat recovery technologies in the mediumlow temperature range. In *Energy*, 237, 121560.
5. Modi, A., K., et al. (2017) A Review on Air Preheater Elements Design and Testing, Mechanics, In *Materials Science & Engineering Journal* 10, 2412.
6. Szymanski, P., et al. (2021) Recent Advances in Loop Heat Pipes with Flat Evaporator, In *Entropy* 23(11), 1374.
7. Zohuri, B. (2016) Basic Principles of Heat Pipes and History, In: *Heat Pipe Design and Technology*. Springer, Cham.
8. Hossain, M. (2013) Experimental Study On Thermal Performance And Visualization Of Loop Heat Pipe. In *Theses*, Greenboro, North Carolina.
9. Lips, S., et. all. (2017) Overview of heat pipe studies during the period 2010-2015, In *Interfacial Phenomena and Heat Transfer* 4 (1), pp. 33 – 53.
10. Jayant, A. B., Rupali, R., Gupta, A. K. (2015) Development and performance analysis of heat pipe air-preheater, In *International Journal of Innovation in engineering research and managment* 02 (06).
11. Martvoňová, L., Polačiková, M., Drga, J. & Backa, A. (2021). Design of an experimental device for preheating combustion air – gravity loop heat tube for preheating air in a small heat source, In *MATEC Web of Conferences* 345, 00021.
12. Holubčík, M., Kantová, N., Jandačka, J., Kolková, Z. (2018) Alternative solid fuels combustion in small heat source, In *MATEC Web of Conferences* 168, 08002.

Zvyšovanie účinnosti malých zdrojov tepla využitím ich odpadového tepla

Jozef JANDAČKA, Milan MALCHO, Patrik NEMEC, Ľudmila NOVÁ

Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra energetickej techniky, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, e-mail: patrik.nemec@fstroj.uniza.sk

Súhrn

Najväčšou tepelnou stratou pri energetickom zhodnocovaní palív v zdrojoch tepla je strata citelným teplom spalín. Ide o odpadové teplo odvádzané v spaliniách, ktoré znižuje účinnosť zdroja tepla o 20 – 40 %. Riešenia problémov so zvyšovaním účinnosti zdrojov tepla prinášajú prevádzkovateľovi úsporu energie, znižovanie emisií a šetrenie zdrojov energie, čo má v konečnom dôsledku vplyv na menšiu tvorbu odpadu. Štandardným spôsobom zvýšenia účinnosti zdrojov tepla je predohrev primárneho vzduchu elektrickým ohrevom alebo aplikáciou výmenníka tepla do spalínového potrubia s riadenou cirkuláciou teplotného média, čo má za následok zvýšenie spotreby energie a zvýšenie nákladov na energiu. Tento článok sa zaoberá aplikáciou slučkového gravitačného tepelného výmenníka v krbovej vložke, ktorá využíva odpadové teplo spalín na predohrev primárneho spaľovacieho vzduchu. Výsledkom takejto aplikácie je súčasné zvýšenie teploty privádzaného vzduchu a zníženie teploty komína, čo má za následok zvýšenie účinnosti zdroja tepla bez použitia dodatočnej energie. Podľa získaných výsledkov môže takéto riešenie zvýšiť účinnosť zdroja tepla o 2 až 10 % a prispieť k zníženiu tvorby odpadu pri energetickom zhodnocovaní alternatívnych palív.

Kľúčové slová: znižovanie odpadu, spätné získavanie tepla, zvyšovanie účinnosti a udržateľnosti, znižovanie emisií, zdroj tepla

Use of a low-temperature plasma reactor to reduce volatile organic compounds

**Jana SEIDLEROVÁ^{a,b}, Petr UNUCKA^c, Petr BĚČÁK^{a,b},
Michaela TOKARČÍKOVÁ^a, Roman GABOR^a**

^a Nanotechnology Centre CEET, VŠB-Technical University of Ostrava,
17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Czech Republic,

^b Department of Chemistry and Physico-Chemical Processes, Faculty of Material
Science and Technology, VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu
2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Czech Republic

^c ECOCOAL s.r.o, Mrštíkova 4, 709 00 Ostrava 9, Czech Republic
e-mail: jana.seidlerova@vsb.cz, unuckap@plazkat.cz, petr.becak@vsb.cz;
michaela.tokarcikova@vsb.cz; roman.gabor@vsb.cz

Summary

Volatile organic compounds (VOCs), which include a wide range of toxic compounds, pose a significant threat to the environment and public health. Reducing their emissions is therefore an important task for the industries in which they are produced. Given the need to process waste generated by non-destructive technologies, destructive technologies are coming to the fore, especially those that are not low-energy. These include catalytic decomposition and low-temperature plasma (non-thermal plasma – NTP) technology. However, reactors used for the reduction of VOCs must be resistant to corrosion caused by the passage of gaseous substances, they should be made of affordable materials, and they should not negatively affect the efficiency of VOC decomposition.

One solution is to use micro-arc oxidation (MAO) technology to treat the surface of reactor components. The purpose of the experiments carried out on a laboratory NTP reactor with a replaceable cathode was to compare the efficiency of acetone and toluene reduction using a reactor cathode made of structural carbon steel, aluminium, and aluminium with a MAO surface treatment. During the process, the efficiency of the reduction of selected VOCs and process parameters, including the energy intensity of the process, were monitored.

The initial results of the experiments showed that the use of an aluminium cathode with a modified surface has an efficiency comparable to that of the other cathode materials used and, in the case of toluene reduction, it also exhibits lower energy consumption. The use of MAO technology to modify the surface of the NTP reactor cathode appears to be a suitable alternative to the use of more expensive and more corrosion-resistant construction materials (e.g. Ti and Ta).

Keywords: volatile organic compounds, non-thermal plasma, micro-arc oxidation

Introduction

With the gradual reduction of particulate matter, SO_x, and NO_x pollution, the reduction of volatile organic compound (VOCs) emissions from various industries is becoming a focus of attention among experts. Due to their higher saturated vapor pressure, volatile organic compounds have a boiling point between 50 and 260 °C. Volatile organic compounds include several types of organic compounds, mainly aromatic hydrocarbons, alcohols, aldehydes, esters, and organic acids. They are produced by biological processes in nature¹, but the main anthropogenic sources of VOCs are industrial processes, primarily in the petrochemical and chemical industries, coke production, paint manufacturing, and transportation etc.². Most VOCs react easily with NO_x to form ozone^{3,4}. VOCs as precursors of secondary organic aerosol can create significant component of fine particular matter⁵. Secondary organic aerosol

plays a role in the atmospheric particle load, influencing both air quality and climate dynamics⁶. In addition to the negative impact on the environment, many VOCs are carcinogenic, affecting the central nervous system, causing respiratory diseases etc.⁷⁻⁹. For these reasons, it is necessary to reduce their concentration in the air.

The best way to reduce VOCs emissions is to prevent them from being generated in the first place. There are two basic methods to reduce VOCs emissions: (a) non-destructive or (b) destructive techniques. Non-destructive techniques include adsorption^{10,11}, absorption¹², membrane separation¹³, condensation¹⁴. Effective for removing high-concentration VOCs, with activated carbon and zeolites being commonly used.

These technologies are generally inexpensive, widely used, but on the other hand they have a number of limitations. For example, for the adsorption the saturated adsorbent needs to be regenerated. However, the high costs and challenges in adsorbent regeneration limit its practical use^{15,16}. Landfilling used adsorbent is not a solution either. Membrane separation its eminent cost as well as maintenance requirements limit its widespread application¹⁷. The condensation method is particularly suitable and effective for removing evaporating solvents².

Destructive technologies convert organic substances in waste gas into non-harmful substances (CO₂ and water) through chemical reactions. These technologies include biopurification^{18,19}, thermal oxidation²⁰ and advanced oxidation technologies (such as ozonation¹², deep oxidation²¹, photodegradation and catalytic degradation², microwave-assisted catalysis technology²²). Thermal oxidation converts VOCs into CO₂ and H₂O at high temperatures (>1000 °C) and is effective for treating high VOCs concentrations. However, its high energy consumption and the undesirable byproducts formation limit its use^{23,24}. Photocatalytic oxidation operates at lower temperatures, making it a more energy-efficient option and producing fewer harmful by-products. It is particularly suitable for treating diluted VOCs streams (<1% VOCs). Its large-scale use is hampered by the long oxidation time^{23,24}. Alternatively, non-thermal plasma (NTP) and NTP combined with catalysis is widely deemed to have the following merits: (1) Its energy efficiency is higher than that of thermal oxidation. (2) It operates at atmospheric pressure and room temperature. (3) It can be easily integrated with various packing materials. (4) It can be quickly switched on/off²⁵⁻²⁷.

NTP is a process involving low-temperature plasma formation, in which the energy of electrons reaches 1 to 20 eV. At lower temperatures (close to room temperature), heavy particles such as ions, excited atoms and molecules, and free radicals are formed. Substances in the plasma state usually have the following physicochemical properties: 1) high temperature and high kinetic energy; 2) conductivity similar to that of metals; 3) luminescent properties; and 4) chemical activity. The design of the NTP reactor, known as in-plasma (IPC), includes a catalyst inside that can increase the production of active substances during the discharge process and thus improve the efficiency of the VOCs reduction process. A simpler NTP reactor does not contain any filling, and a controlled plasma discharge and ozone are generated inside.

The equipment in which NTP is implemented is constructed from metallic materials and must be corrosion resistant. It is often made of steel, titanium, or aluminum. However, even these materials have a limited-service life in the aggressive environment of waste gases. Therefore, it seems appropriate to apply a surface treatment that would improve the corrosion resistance of the materials. The solution to this problem may be the use of micro arc oxidation (MAO) technology. The essence of MAO technology lies in the formation of a very thin, porous oxide layer with variable density as a result of the creation of arc discharges in a liquid electrolyte. The resulting oxide layer is robust and its properties (e.g., thickness, porosity, corrosion resistance, etc.) can be adapted to specific application requirements thanks to the adjustable parameters of the technology. This layer then significantly improves the basic properties of the metal or alloy surface by increasing the material's corrosion resistance.^{28,29} In addition, the MAO method is relatively inexpensive and environmentally friendly³⁰.

The essence of the contribution is to verify the effectiveness of reducing selected volatile organic compounds in a laboratory reactor with a cathode made of the perforated aluminum sheet, on which a layer of oxide was created using MAO technology, and to compare the results with the effectiveness of using the perforated aluminum or the carbon steel cathode.

Experiments

Materials, methods, and equipment used

The design of the NTP laboratory test reactor allows for the replacement of cathodes in the form of perforated metal sheets. The laboratory NTP reactor produces ozone as an oxidizing agent, which, together with plasma discharge, decomposes VOCs. In addition to the electrode material, the entire process is influenced by other parameters such as the electrical voltage used, power consumption (generally source parameters), temperature, humidity, and gas flow rate. To verify the influence of the NTP reactor cathode material, or its surface treatment, on the efficiency of VOCs decomposition, cathodes in the form of perforated sheets made of classic carbon steel, pure aluminium, and aluminium with MAO surface treatment were used.

The preparation of ceramic coatings on the surface of perforated sheets was carried out using the MAO method on a semi-industrial unit with a 65 kW alternating current source (DEHOR-elspec. Litvínov s.r.o., Czech Republic). This equipment allows the pulse parameters to be set independently using appropriate electronic amplifiers, which provides great flexibility for preparing a specific coating microstructure. The entire process takes place in a liquid electrolyte environment, the composition of which also influences the chemical composition and properties of the resulting surface. Of the selectable parameters of the technology (voltage, current, frequency, and duty cycle), the pulse duty cycle is the dominant factor for regulating the characteristics of surface discharge. The entire surface treatment process involves several steps:

- No. 1 Degreasing process (1M NaOH; 45 °C)
- No. 2, 3 Rinsing (distilled water; conductivity < 10 μ S/cm)
- No. 4 Pickling (HNO_3 + HF)
- No. 5, 6 Rinsing (distilled water; conductivity < 10 μ S/cm)
- No. 7 MAO process (electrolyte; pH $\geq$ 12)
- No. 8, 9 Rinsing (distilled water; conductivity < 10 μ S/cm).

The surface of the perforated aluminium sheet was treated using a constant voltage of 450 V for 25 minutes. In the MAO process, the aluminium sheet was connected as the anode and a 2 mm thick stainless steel sheet (1.4301) as the cathode. The experiments were carried out in an alkaline electrolyte of 6 g/l NaOH, 12 g/l Na_2SiO_3 at a source frequency of 96 Hz. Higher electrolyte concentrations were also tested, which, due to their high ionic conductivity, exhibited intense discharge with high heat generation. For these reasons, the process parameters were selected with regard to the lower concentration, or rather the ionic conductivity of the electrolyte (28 mS/cm).

The laboratory equipment is a set consisting of a VOCs source, from which air is extracted by a fan through a plasma reactor and discharged into the atmosphere. The inlet pipe is equipped with an air temperature and humidity sensor, a flow sensor, and the VOCs sensor for determining the concentration of VOCs substances. The outlet pipe is equipped with temperature and humidity measurement, ozone measurement, and a VOCs sensor. The plasma reactor itself is constructed as a "grid" of cathodes arranged perpendicular to the air flow, made of metal rods in glass tubes, and as a counterpoint, one or two symmetrical cathodes made of perforated sheet metal are inserted into one of the grooves in the wall of the reactor frame. The reactor is connected to a high-voltage source, which is connected to an oscilloscope and a wattmeter; the cathode sheets are grounded. The voltage of 17.5 kV was set for all experiments. The Figure 1 shows laboratory reactor and aluminium lattice with MAO treatment and its detail.

Images of surfaces and cross-sections of samples were measured using a JEOL JSM-7610F Plus scanning electron microscope (JEOL, Japan) in secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) modes. The chemical composition of the MAO coatings was determined using an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS, ULTIM MAX 65 mm², Oxford Instruments, England) connected to the SEM.

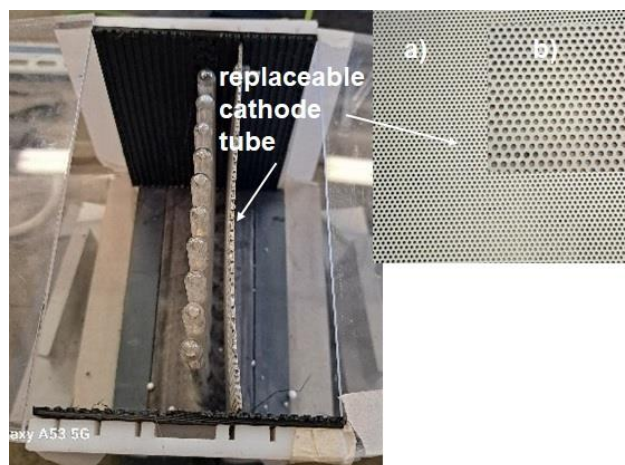


Figure 1: Reactor assembly with one cathode and aluminium perforated sheet with MAO treatment (a) and its detail (b).

The phase structure of the samples was measured by powder X-ray diffraction (XRPD) using a Rigaku Ultima IV diffractometer (Rigaku Corporation, Japan). X-ray diffraction patterns were obtained under conditions using CuK α radiation at an accelerating voltage of 40 kV, a current of 40 mA, a scanning speed/duration of 1°/min, a step width of 0.02°, and a scanning range of 10 – 100°. The phase composition was evaluated using the ICDD PDF-2 2022 database.

Description of the experiment on the reduction of selected VOCs

The aim of the experiment was to compare the effect of the cathode construction material used on the reduction efficiency. For this reason, the same optional parameters were maintained during the experiments. Acetone (boiling point is 56.29 °C) and toluene (boiling point is 110.626 °C) were selected for primary VOCs reduction experiments in the NTP laboratory reactor. The VOCs source was filled with acetone or toluene, and the temperature was adjusted to cause the substance to evaporate, which was then drawn in by a stream of air sucked in by a fan located at the end of the device. The stream passes through a plasma reactor, which excites a plasma glow discharge in the gap between the cathodes. During the experiment, a constant flow of air (31 ± 2 m³/hour) containing 1030 ± 150 mg/m³ of acetone or 660 ± 15 mg/m³ of toluene entered the plasma reactor. The air then leaves the fan into the atmosphere. By measuring the temperature, the concentration of VOCs at the inlet and outlet, and the amount of O₃ at the outlet at a constant air flow, it is possible to evaluate the efficiency as the ratio of the difference between the inlet and outlet values relative to the inlet value in %. VOCs measurements are performed using a PhoCheck Tiger detector, Ion Science Phocheck Tiger. From the measurements of the source parameters of the plasma reactor, the power consumption of the source can be calculated and converted to the amount of reduced VOCs substances. At the same time, the oscilloscope allows the recording of so-called Lissajous figures, which characterize the behaviour of the plasma source.

Results and discussion

The X-ray diffraction analyse was proven that the ceramic layer prepared MAO technologies and the layer of corundum was covered the aluminium cathode as shows Figure 2. Figure 3 shows the SEM imagine of the ceramic layer prepared using the MAO technique, including a representation of the thickness of the oxide layer. The ceramic surface is porous, which increases the surface area of the cathode and can positively affect the reduction efficiency. The layer thickness is approximately 660 nm (Figure 3b).

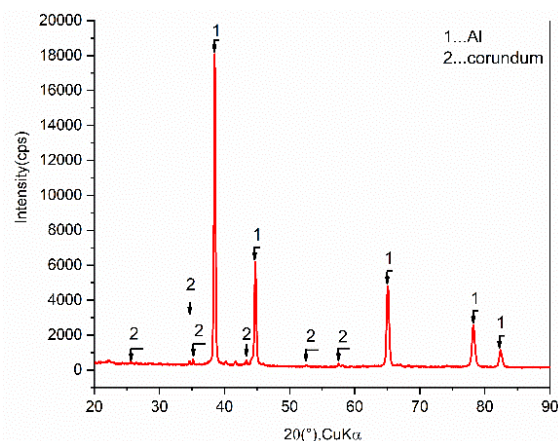


Figure 2: Diffraction pattern of the aluminium cathode surface after MAO treatment.

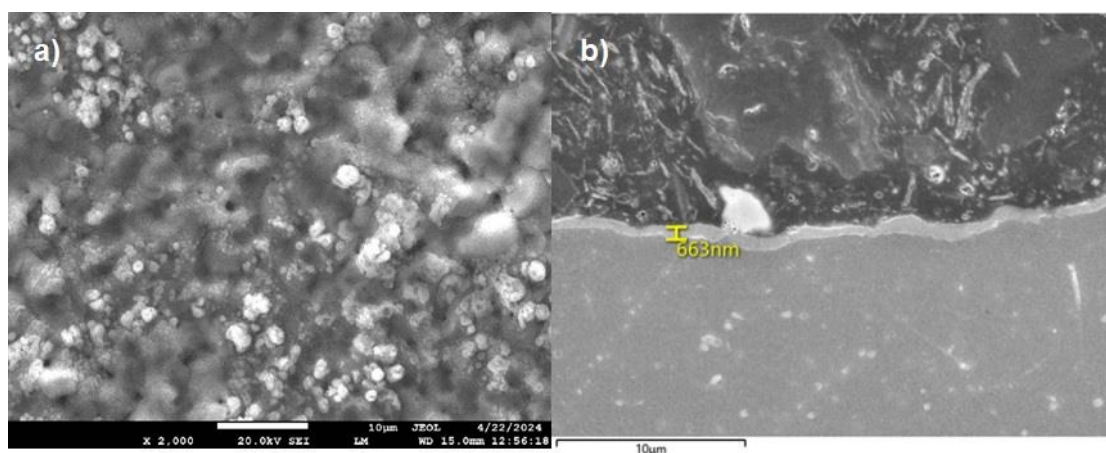


Figure 3: SEM image of aluminium cathode surface (a) and the thickness of the layer (b) created by MAO on the aluminium cathode. Magnification 2000x.

A comparison of the average reduction efficiency of three experiments with selected of selected VOCs using an NTP laboratory reactor with different cathodes is shown in Figure 4. The comparison shows that the aluminium cathode with MAO surface treatment does not reduce the decomposition efficiency; in the contrary, in the case of acetone reduction, the presence of corundum on the cathode surface has a slightly positive effect on the reduction efficiency. The reduction efficiency of selected VOCs reached a maximum of 70% which agree with available studies that show efficiency ranges 70 – 85% without the presence of a catalyst, while at higher power and with an optimal catalyst composition, efficiency of up to 90 – 96% can be achieved³¹⁻³³. The effectiveness of NTP in the decomposition of acetone or toluene depends on the process conditions (type of plasma, presence of a catalyst, gas composition, power, speed of flow gas)³². However, the use of catalytic effects in NTP operating reactors increases the economic parameters of the process. The efficiency of the reactor used in this work can be increased by optimizing parameters of the process, which will be the next step before the construction of a semi-industrial equipment.

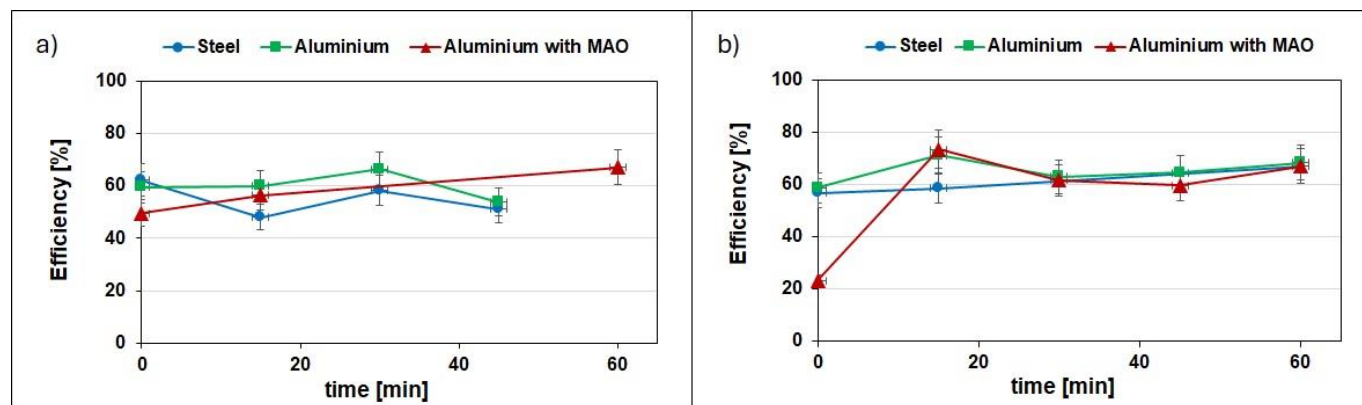


Figure 4: Reduction efficiency of acetone (a) and toluene (b) using laboratory reactor of NTP with different cathode.

During all experiments, the volt-ampere characteristics of the plasma were measured at a constant voltage (17.5 kV), and the plasma power was calculated. The energy consumed to reduce the concentration of a given substance was calculated from the difference in acetone/toluene concentrations in the unit air flow in front of and behind the reactor and the plasma power, and the results are shown in Figure 5. The difference between the energy consumption of acetone and toluene decomposition stems from the nature of the chemical compound. Reducing the acetone concentration in the air stream is most energy-intensive when using a carbon steel cathode, while the process using the aluminium cathode and the MAO-coated aluminium cathode is comparable. Conversely, the reduction in toluene concentration is comparable for all electrodes used, taking into account standard deviations, but error bars calculated as standard deviations showed that the decomposition process using the aluminium or the MAO-modified aluminium cathodes proceeds under more stable electrical conditions. These results showed that the process conducted at a stable voltage affects the plasma performance of individual electrodes and thus the efficiency of the process.

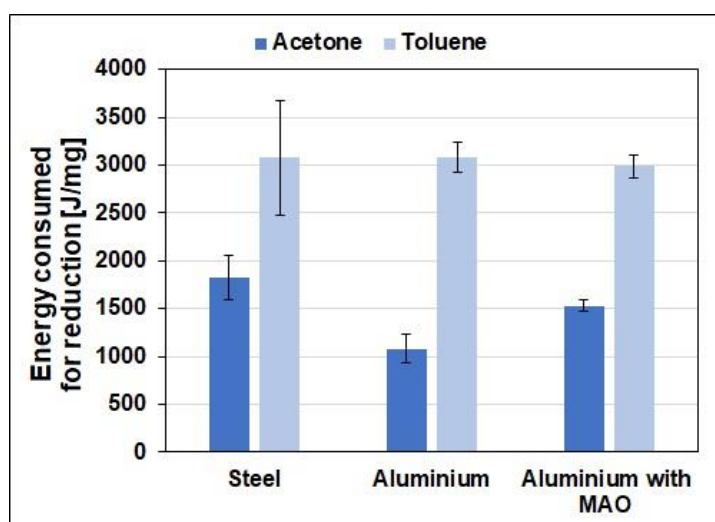


Figure 5: Energy consumption per unit quantity of decomposed acetone and toluene.

After completing the experiments, the surface of the electrodes was examined using an electron scanning microscope; the results are shown in Figure 6. During the decomposition process, the surface of the cathode made of the carbon steel (Figure 6a) was damaged most significantly. No significant changes were observed on the surfaces of the cathodes made of aluminium and aluminium treated with MAO technology. It is clear, that the carbon steel cathode is unsuitable for long-term use. Both cathodes base of aluminium will be tested to corrosion resistance.

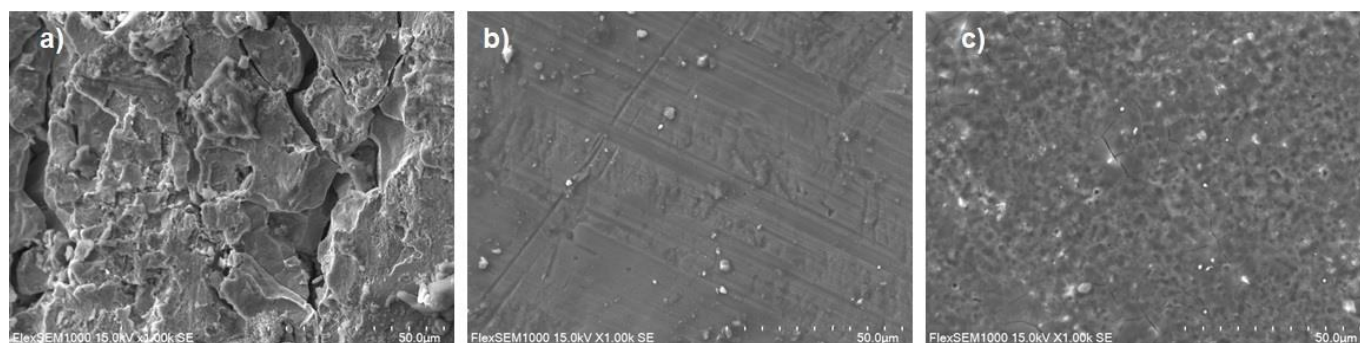


Figure 6: SEM image of carbon steel (a), aluminium (b) and aluminium cathode modified MAO (c) after NTP processes. Magnification 1000x.

Based on the results of corrosion tests on surfaces treated with MAO^{35,36} technology, it can be assumed that aluminium cathode with treated surfaces will be more resistant to corrosion than electrodes without surface modifications.

Conclusion

Reducing the VOCs concentration emitted from industrial operations is an urgent task for improving the environment and quality of life of people living near industrial agglomerations in particular. Despite existing technologies, it is necessary to increase their efficiency and applicability to specific types of VOCs. A new alternative appears to be a combination of ozone oxidation and plasma discharges generated in low-temperature plasma reactors. The efficiency of NTP is influenced by a number of parameters, including the construction material of the reactor and the electrodes themselves, which must also be resistant to the corrosive environment of gaseous substances. Corrosion resistance can be improved by surface treatment of construction materials, e.g., using micro-arc oxidation technology.

The aim of the experiments, carried out under the same operating parameters, was to compare the efficiency of acetone and toluene reduction in a laboratory NTP reactor using cathodes made of structural carbon steel, aluminium, or aluminium treated with MAO technology. During the process, the efficiency of the reduction of selected VOCs and process parameters, including the volt-ampere characteristics of the process, were monitored.

The initial results of the experiments showed that the use of an aluminium cathode with a modified surface has a comparable efficiency to the other cathode materials used, i.e., approximately 70%. The cathode made of aluminium and surface-treated aluminium using MAO technology did not show significant surface damage after use in the NTP. It can be assumed that under long-term using, MAO technology used to treat the surface of the NTP reactor cathode will be a suitable alternative to the use of more expensive and anticorrosive construction materials (e.g., Ti and Ta). Optimization of the control parameters of the NTP source will lead to an increase in the efficiency of VOCs decomposition, which will enable the production of semi-industrial equipment that could be tested in real industrial production conditions.

Acknowledgement

This work was created as part of the project Application of low-temperature plasma to reduce gaseous emissions, which is co-financed with state support from the Technology Agency of the Czech Republic under the TREND Programme (No.FW10010383) and project Materials and technologies for sustainable development within the Jan Amos Komensky Operational Programme, financed by the European Union and from the state budget of the Czech Republic (No. CZ.02.01.01/00/22_008/0004631).

Data Availability Statement

The data presented in this study are available at Zenodo <https://doi.org/10.5281/zenodo.17249859>.

References

1. Bergman M E., Huang X Q., Baudino S., Caissard J C., Dudareva N.: *Curr. Opin. Plant Biol.* 85,(2025).
2. Kamal M S., Razzak S A., Hossain M M.: *Atmos. Environ.* 140, 117 – 34 (2016).
3. Tan Z., Lu K., Jiang M., Su R., Dong H., Zeng L., Xie S., Tan Q., Zhang Y.: *Sci. Total Environ.* 636, 775 – 86 (2018).
4. Yan Y., Peng L., Li R., Li Y., Li L., Bai H.: *Environ. Pollut.* 223, 295 – 304 (2017).
5. Wei W., Li Y., Wang Y., Cheng S., Wang L.: *Atmos. Environ.* 194, 134 – 45 (2018).
6. McFiggans G., Mentel T F., Wildt J., Pullinen I., Kang S., Kleist E., Schmitt S., Springer M., Tillmann R., Wu C., Zhao D., Hallquist M., Faxon C., Le Breton M., Hallquist Å M., Simpson D., Bergström R., Jenkin M E., Ehn M., Thornton J A., Alfarra M R., Bannan T J., Percival C J., Priestley M., Topping D., Kiendler-Scharr A.: *Nature* 565, 587 – 93 (2019).
7. Hu R., Liu G., Zhang H., Xue H., Wang X.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 160, 301 – 7 (2018).
8. Wang D., Nie L., Shao X., Yu H.: *Sci. Total Environ.* 603–604, 57 – 65 (2017).
9. Bari M A., Kindzierski W B.: *Sci. Total Environ.* 631–632, 627 – 40 (2018).
10. Zhang X., Gao B., Creamer A E., Cao C., Li Y.: *J. Hazard. Mater.* 338, 102 – 23 (2017).
11. Wang H., Wang B., Li J., Zhu T.: *Sep. Purif. Technol.* 209, 535 – 41 (2019).
12. Rodriguez Castillo A S., Biard P F., Guihéneuf S., Paquin L., Amrane A., Couvert A.: *Chem. Eng. J.* 360, 1416 – 26 (2019).
13. Yang W., Zhou H., Zong C., Li Y., Jin W.: *Sep. Purif. Technol.* 200, 273 – 83 (2018).
14. Belaissaoui B., Le Moullec Y., Favre E.: *Energy* 95, 291 – 302 (2016).
15. Heymes F., Manno-Demoustier P., Charbit F., Fanlo J L., Moulin P.: *Chem. Eng. J.* 115, 225 – 31 (2006).
16. Shah R., Ali S., Raziq F., Ali S., Ismail P M., Shah S., Iqbal R., Wu X., He W., Zu X., Zada A., Adnan., Mabood F., Vinu A., Jhung S H., Yi J., Qiao L.: *Coord. Chem. Rev.* 477,(2023).
17. Gan G., Fan S., Li X., Zhang Z., Hao Z.: *J. Environ. Sci. (China)* 123, 96 – 115 (2023).
18. Rybarczyk P.: *Processes* 10,(2022).
19. Rondeau A., Mandon A., Malhautier L., Poly F., Richaume A.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87, 746 – 50 (2012).
20. Hao X., Li R., Wang J., Yang X.: *Environ. Eng. Res.* 23, 397 – 405 (2018).
21. Huang H., Xie X., Xiao F., Liu B., Zhang T., Feng F., Lan B., Zhang C.: *Environ. Sci. Technol.* 58, 18456 – 3 (2024).
22. Wang Y., Chen W., Zhou Y., Zhong Y., Zhong N., Jia S., Huang K.: *Chem. Eng. J.* 442,(2022).
23. Słomińska M., Król S., Namieśnik J.: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 1417 – 45 (2013).
24. Ji J., Xu Y., Huang H., He M., Liu S., Liu G., Xie R., Feng Q., Shu Y., Zhan Y., Fang R., Ye X., Leung D Y C.: *Chem. Eng. J.* 327, 490 – 9 (2017).
25. Santos S., Jones K., Abdul R., Boswell J., Paca J.: *Biochem. Eng. J.* 37, 261 – 70 (2007).
26. Bogaerts A., Neyts E C.: *ACS Energy Lett.* 3, 1013 – 27 (2018).
27. Lee B., Kim D W., Park D W.: *Chem. Eng. J.* 357, 188 – 97 (2019).
28. Hanawa T.: *Materials Science and Engineering C* vol 24 pp 745 – 52.
29. Santos-Coquillat A., Mohedano M., Martinez-Campos E., Arrabal R., Pardo A., Matykina E.: *Mater. Sci. Eng. C* 97, 738 – 52 (2019).
30. Wang Y M., Jia D C., Guo L X., Lei T Q., Jiang B L.: *Mater. Chem. Phys.* 90, 128 – 33 (2005).
31. Yu D., Xiao Z., ShiYa T., Hanchun B., Chao L. Yafeng G., Zongjing L., Xuan W., Shaojun X., Jie J., Bing S., Wei X.: *J. Alloys Compd.* 1037 192332 (2025).

32. Veerapandian Savita K P., Leys Ch., De Geyter N., Morent R.: *Catalysts* 7, 2 – 33 (2017).
33. Ayub K S., Zaman W Q., Miran W., Ali M., Abbas Z., Mushtaq U., Shahzad A., Yang J.: *Res. Chem. Intermed.* 48, 4227 – 42248 (2022).
34. Lestinsky P., Grycova B., Pryszcz A.: *Waste Forum*, 2, 183 – 189 (2018).
35. Gabor R., Prymus T., Cvrček L., Nehasil V., Buřil M., Tokarčíková M., Seidlerová J.: *Ceram. Inter.* 48, 37433 – 37447 (2022).
36. Gabor R., Cvrček L., Mašek K., Hlinka J., Motyka O., Walter J., Martynková S G., Mikesková G., Seidlerová J.: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 118, 106502 (2022).

Využití reaktoru s nízkoteplotním plazmatem k redukci těkavých organických látek

Jana SEIDLEROVÁ^{a,b}, Petr UNUCKA^c, Petr BĚČÁK^{a,b}, Michaela TOKARČÍKOVÁ^a, Roman GABOR^a

^a Centrum nanotechnologií CEET, VŠB-Technická Univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika,

^b Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů FMT, VŠB-Technická Univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

^c ECOCOAL s.r.o, Mrštíkova 4, 709 00 Ostrava 9

e-mail: jana.seidlerova@vsb.cz, unuckap@plazkat.cz; petr.becak@vsb.cz;
michaela.tokarcikova@vsb.cz; roman.gabor@vsb.cz

Souhrn

Těkavé organické látky (VOC), zahrnující celou řadu toxických sloučenin, jsou výraznou hrozbou nejen pro životní prostředí a lidské zdraví. Jejich emise mohou způsobovat sekundární znečištění ozonové vrstvy a vytvářet fotochemický smog, především v oblastech s regionálními zdroji znečištění. Je proto nezbytné věnovat pozornost snížení jejich emisí do ovzduší. Současné technologie zpracování/odstranění těkavých organických látek lze rozdělit na dva typy: technologie nedestruktivní (zejména adsorpce, kondenzace nebo absorpce) a destruktivní, ve kterých se chemickými reakcemi VOC přemění na CO₂, H₂O a případně další méně škodlivé sloučeniny (např. ozonizace, termická oxidace, katalytický rozklad, nízkoteplotní plazma aj.). S ohledem na nutnost zpracování odpadu vzniklého nedestruktivními technologiemi se do popředí dostávají destruktivní technologie a to zejména ty, které nejsou energeticky náročné. Mezi ně patří katalytický rozklad a využití nízkoteplotního plazmatu (NTP). Aplikace NTP je spojena s konstrukcí reaktoru, který by měl odolávat korozi a přitom měl dostatečnou účinnost rozkladu VOC. Řešením může být volba vhodnějšího materiálu než je konstrukční uhlíková ocel nebo využití korozivzdorné povrchové úpravy povrchu při zachování dostatečné účinnosti procesu. Jednou z technologií úpravy povrchu vybraných konstrukčních materiálů je technologie mikro-obloukové oxidace (MAO).

Cílem experimentů provedených na laboratorním reaktoru NTP s vyměnitelnou katodou bylo porovnat účinnost redukce acetonu a toluenu při použití katody vyrobené z konstrukční uhlíkové oceli, hliníku a hliníku s povrchovou úpravou technologií MAO. Experimenty byly provedeny za konstantního napětí zdroje plazmatu a rychlosti proudění vzduchu se známou koncentrací acetonu nebo toluenu. V průběhu procesu byla sledována účinnost redukce zvolených VOC i procesní parametry, včetně energetické náročnosti procesu.

Prvotní výsledky experimentů ukázaly, že použití hliníkové katody s upraveným povrchem má srovnatelnou účinnost rozkladu vybraných látek (cca 70 %) jako zbývající použité materiály katody a je srovnatelná s literárními údaji. Zvýšení účinnosti procesu lze dosáhnout optimalizací volitelných parametrů, především napětí zdroje plazmatu a rychlosti proudění plynu. Využití technologie MAO k úpravě povrchu katody reaktoru NTP se jeví jako vhodná alternativa k dražším a korozivzdornějším konstrukčním materiálům (např. Ti, Ta).

Klíčová slova: těkavé organické látky, nízkoteplotní plazma, mikro-oblouková oxidace

Tungsten dust as a significant waste from a nuclear fusion reactor

Jaroslav STOKLASA, Lucie KARÁSKOVÁ NENADÁLOVÁ

Research Centre Řež (CVR), Hlavní 130, Husinec-Řež, 250 68, Czech Republic,
e-mail: jaroslav.stoklasa@cvrez.cz

Abstract

During the normal operation of a tokamak (JET, ITER, EU DEMO), the highly durable tungsten armour on the inner surface of the reactor wears out. The sources of tungsten dust are investigated along with an assessment of the mechanism of its formation. Because of the processes involved, tungsten particles of different sizes are released. The tungsten material that is released is usually tritiated. Normally, it is removed from the reactor in the form of dust and treated as waste material. This valuable material should be separated from the radioactive tritium and recycled. To concentrate the tungsten, while simultaneously removing the tritium, it is possible to either use the molten salt oxidation technology or, alternatively, induction heating and melting, or a suitable combination thereof. This paper describes experimental testing of tungsten dust extraction using both technologies. The goal of the paper is to introduce the possibility that tungsten dust particles may be recycled using these methods, which seem to be very promising for the processing and recovery of this valuable waste.

Keywords: Tungsten; Waste, Molten Salt Oxidation (MSO), Induction heating (IH), Size of particles

Contents

1. Introduction
 - 1.1. Origin of defects of various tungsten material
 - 1.2. Effect of hydrogen on tungsten damage
 - 1.3. Dust formation and accumulation
 - 1.4. Summary of the consequences of the processes involved in the generation of W dust waste
2. Experimental methods for the reprocessing of tungsten waste dust
 - 2.1. Molten Salt Oxidation
 - 2.2. Induction heating
3. Test results
 - 3.1. Results MSO
 - 3.2. Results of induction heating of tungsten powder
4. Discussion of experiments
 - 4.1. Discussion MSO
 - 4.2. Discussion IH
5. Conclusions

1. Introduction

There are several open questions which need to be answered during the course of the conceptual design phase of the EU DEMO. Certain construction materials are likely to be used. New, and hopefully more suitable functional materials are under development. Materials have already been defined for the construction of parts of the device, in particular tungsten and steel. However, the amount and parameters of the waste dust generated inside the tokamak from these two materials can only be estimated.

The wear on the inner surface of a tokamak is caused by various factors. These are, for example, due to the kinetic energy of random neutral particles and their interaction with the construction and functional

materials, neutron irradiation, high heat and electromagnetic loads that induce significant thermal and mechanical stresses, as well as the combination or interaction of all these phenomena. All these processes and phenomena change the local entropy of the system. Moreover, the release of particles of different sizes, from single atoms, through clusters of atoms, grains, and even larger compact units has been observed.

The main purpose of this work was to search the literature for significant data on dust waste generation, select and merge it into information that is relevant to our experiments.

However, most of the work dealing with solid waste has not considered the entire basic chain between the production of the equipment material and the disposal of the waste. Our effort was to fill this gap by focusing more closely on the currently most important solid material stressed by fusion equipment operation and which is a significant source of waste, tungsten.

The topic of the article is focused on the use of MSO (Molten Salt Oxidation) and IH (Induction heating) technologies to reprocess tungsten dust from the fusion process. The research is directed towards solving two problems. The first phase is the separation of radioactive tritium from tungsten. The second phase is the reprocessing of the tungsten residue into a secondary raw material. In doing so, the potentially high variability in the properties of tungsten dust cannot be overlooked, as mentioned in various literature.

There are many unknowns with MSO and higher temperature induction heating and melting technology. The variability of powdered tungsten waste causes considerable complications in defining the parameters of both technologies. For these reasons, alternative technologies (for example, using LASER) are not considered in the literature review.

1.1. Origin of defects of various tungsten material

Normal operation of a nuclear fusion reactor causes wear to the highly durable tungsten (W) armour that results in the release of tungsten particles of different sizes. Some selected conditions and situations that may affect the formation of defects, faults, and consequently free W dust are tested.

Most of the works cited and other works known to us in the field of dust-producing fusion, are usually characterized by an interest in describing a single problem or a single device. Dust waste is usually described because of the operation of a tokamak or part of this. By selecting the papers, we have cited, the sources and origin of the dust, the change of material into waste, and the transformation of the waste that is subsequently accumulated are generally put into context.

Materials used as plasma facing components in future fusion reactors will be subjected to complex loading and various forms of interaction with low-Z species such as hydrogen isotopes and helium¹. The divertor components will be among the most intensely loaded, as they will have to transfer nominal heat loads of up to 10 – 20 MW/m². While the plasma facing surface is irradiated by highly energetic deuterium, tritium and helium particles, coming from the burning plasma, the opposite side will be exposed to a coolant at elevated temperature. If the situation is not comprehensively addressed, there is a risk of damage or even destruction of the material.

The variability of tungsten dust is mainly related to the processes surrounding the formation of the dust. Its properties vary depending on the origin and places of dust generation, its physical properties and size also change throughout its journey in the fusion device. The source and quality of dust is affected by high temperatures and other variables at its origin (magnetic and electric fields, neutrons, gas pressures and composition, etc.). Dust sampling methods and techniques are equally important. For example, sampling of cold parts of equipment during maintenance or repair of equipment provides differences. Dust samples that have passed through the whole or part of the plant have a different quality if they have been collected in a cool and solid form, for example during continuous gas cleaning.

The tungsten released from the surface of the plasma facing components is usually tritiated. It is removed from the reactor as dust and is considered to be waste material. This valuable material² should be separated from the radioactive tritium and recycled.

The behaviour of W and W alloys in He gas at 720 °C was studied¹. Pure W materials underwent only minor surface modification. W alloys experienced oxidation, preferentially of the alloying elements. The surface morphology of the ITER-qualified W, after helium exposure, was assessed. While the unexposed surface was virtually featureless, small scattered 'clusters' or 'nodules' appeared on the surface after exposure. They ranged from ~200 nm to ~2 µm in size; the majority were smaller than 1 µm. Examination through EDS (energy dispersive spectroscopy) on a TEM (Transmission electron microscopy) section indicated that the clusters were composed of tungsten only.

To overcome the intrinsic brittleness of tungsten, a tungsten fibre-reinforced tungsten-composite material (Wf/W) is being developed^{3,4}. This composite addresses the brittleness of W by extrinsic toughening through the introduction of energy dissipation mechanisms^{5,6}. These mechanisms are independent of the intrinsic material properties such as ductility.

High-velocity dust impacts on the wall represent the mechanism of wall damage and dust destruction. Normal W-on-W impact craters are studied⁷ at target temperatures ranging from -100 °C to +400 °C, and impact speeds within 630 – 3100 m/s.

The release of W dust from compact surfaces can be initiated by mechanical and thermal processes. In the work by⁸, the surface cracking features of tungsten armour, under thermal shock loads in an edge-localized mode (ELM), were investigated using computational fracture mechanics analysis. Based on the results, the threshold loading for cracking was found to be between 0.3 and 0.6 GW/m². The predicted threshold base temperature lies between 200 and 400 °C.

The study⁹ summarizes the experimental results of pure heat load exposures, relevant to fusion, of different tungsten products in electron beam devices, JUDITH 1 and 2. The results show that the mechanical strength of the material has a significant influence on the formation and evolution of damage. In particular, recrystallisation and melting/solidification will make the material more prone to thermal shock and fatigue, accelerating the development of any damage.

The influence of the material characteristics of the raw powder on the resulting W part quality is discussed in¹⁰. Thermal shock experiments on bulk W samples, produced using an additive manufacturing process, using the JUDITH 2 electron beam facility are described. W material, consolidated by means of laser powder bed fusion (LPBF), can survive highly intense thermal shock loads.

Damage to deformed double-forged pure tungsten has been studied in experimental simulations of ITER-like transient events with relevant surface heat load parameters¹¹. The development of the surface morphology of the exposed targets as well as the cracking and swelling on the surface is discussed. Networks of micro- and macro-cracks develop on the surfaces of pure tungsten and tungsten-tantalum alloys due to surface irradiation with a heat load above the melting threshold. Transmission electron microscopy was used to determine which defects occur first during exposure and to compare the different effects of the JUDITH 1 and 2 machines¹². No small-angle grain boundaries were formed, only line dislocations.

Chemical vapor deposition tungsten (CVD-W) is a promising material for plasma-facing materials¹³. Samples show good resistance to blistering and only a few micron-diameter blisters were observed at the fluences. It is suggested that the microstructure of the columnar grain and the texture of CVD-W samples help to suppress plasma-induced blistering, therefore reducing D retention. This can significantly affect the generation of W dust.

The influence of grain orientation and surface temperature on the growth of helium bubbles on a tungsten surface exposed to low-pressure helium plasma was investigated by a detailed Scanning Electron Microscope (SEM) imaging before and after plasma exposure¹⁴. From the analysis of nano-holes formed on the surface, the density and size of surface bubbles increase with higher temperatures and depending on the grain orientation.

The role of thermal stress- driven dislocation and grain boundary migration including grain orientation transitions on the tungsten surface under cyclic thermal shocks up to 1300 °C is studied in¹⁵. The depth of these grain orientation transitions can reach several tens of micrometres, while the resulting surface roughness remains around 1 µm.

1.2. Effect of hydrogen on tungsten damage

An estimation of the hydrogen isotope flux imposed on fusion reactor wall components is important for material selection and to guarantee safe and economical operation of the reactor¹⁶. In all of the combined material systems investigated, the influence of the interface, meaning the change in material, on permeation flux is only minor compared to the much greater influence of the microstructure of the layer which strongly affects the permeability. The W layer permeability is several orders of magnitude higher than that of bulk W. Similarly, we can assume it has an effect on the movement of solid particles released.

The influence of grain boundaries (GBs) on the deuterium (D) transport and the formation of defects in nanocrystalline tungsten (W) films, deposited on a W substrate, was studied¹⁷. The D transport and retention was assessed through measuring the D depth profiles, after various exposure times, by nuclear reaction analysis (NRA) using an ³He ion beam. The D concentration in the damaged area was highest in the sample with the smallest grain size. This shows that in nanocrystalline tungsten, irradiated at 27 °C, the grain boundaries (GBs) do not improve the radiation resistance. Papers^{10,18} describe a similar effect on tungsten and hydrogen capture induced by exposure to a mixture of deuterium and tritium.

1.3. Dust formation and accumulation

The primary source of dust is the areas within the equipment that are exposed in such a way that the surface of the material will be disturbed^{19,20}. The quantity and quality parameters of the dust are affected by various mechanisms and processes, and these are discussed. Surface defects and structural changes of a preheated (550 °C) tungsten plate after exposure to a plasma flux were studied²¹. Heating of the base of the tungsten plate, above the ductile–brittle transition temperature, made it possible to control the temperature gradient on its surface under pulsed plasma exposure but did not eliminate cracking of the surface. However, this significantly minimizes the amount of dust liberated from the surface of the tungsten plate under the influence of the plasma flux and almost no dust was observed. On the surface of the preheated tungsten plate, after exposure to the plasma flow, cracks with a width of no more than 1 µm were found and craters and blisters were also observed.

Neutron irradiation induced defect formation and recovery experiments have been extensively performed on tungsten^{22,23}. Therefore, the activation energies required for interstitial, vacancy, cluster formation and migration are probably the most studied and accurate data available on irradiated tungsten. On the other hand, the macroscopic effects and mechanical properties have never been extensively investigated in detail²⁴. Consequently, a large amount of technical data on a wider range of temperatures and doses, such as data on fracture mechanics, fatigue or creep, and radiation-induced cavity swelling, is still not available. It has been demonstrated that the high heat flux and thermal shock performance of tungsten and tungsten materials is due to a very complex interaction between a number of parameters which comprise, among others, loading conditions, thermal and mechanical properties, and microstructure.

Limits on dust and the tritium-inventory are an integral part of the ITER safety case and are fixed at 1 kg for tritium, 1,000 kg for easily mobilized dust and 11 kg (beryllium)/76 kg (tungsten) for dusts on hot surfaces²⁵. For a reliable estimate of the dust inventory, an inspection should focus on areas within the container that have a greater probability to contain large concentrations of dust. It is usually argued that gravitational movement will tend to lead to the accumulation of dust particles on the floor of the vacuum vessel.

The experimental determination of the pull-off force for tungsten dust adhering to tungsten surfaces is described in²⁶. The experimental pull-off force is nearly two orders of magnitude smaller than the predicted force from the contact mechanics models but is in strong agreement with the Van der Waals formula for spherical micron dust of various sizes. A theoretical explanation refers to the nanometre-scale surface roughness effects for rigid materials such as tungsten.

The shape and size distribution of the waste dust is influenced by the entire cycle of abrasion and wear of the materials. The physicochemical properties, phase composition, isotope abundance and ratio, radiation types and intensity, and mineralogical composition change. All the processes and ways in which dust may be generated are important. For this reason, the particle sizes range from clusters of atoms up to millimetres²⁷.

1.4. Summary of the consequences of the processes involved in the generation of W dust waste

The action of normal fusion reactor processes on compact primary tungsten material results in the generation of waste tungsten. Depending on the location of action of each process, the previously compact surface will range from disruption to varying depths to release of particles from the surface. Typically, a local combination of various physical, chemical, or radiological phenomena will occur that affect the compactness and integrity of an otherwise very resistant material.

Important physical and physicochemical phenomena include heat and thermal expansion, effects of temperature changes (crystallisation, phase transformation of components, formation of cavities), diffusion (especially of vacancies or gases), surface chemical reactions (hydrogen and metal), adsorption and desorption. Radiological phenomena include the transformation of isotopes by neutrons²⁸ and other radiation.

This result is grains of different sizes, shapes and dimensions. Grains have a variety of internal porosity and surface quality in micro dimensions. The surface of grains is not compact and has a large variation in imperfections. All of this influences the behaviour of the materials during further processing and reprocessing. It can be assumed that some material properties are imported from the initial production of the structural material before incorporation into the reactor. Other properties or parameters of the waste materials are related to the long-term stresses of sub-processes in a particular area or part of the fusion plant. The diversity of the appearance of (so far potential) waste dusts is shown in many publications in documented images, for example^{3,12,17,28}. It can be assumed that a significant part of the waste dusts will have very similar appearance, diverse properties and behaviour when produced by ITER or EU DEMO facilities in the future.

2. Experimental methods for the reprocessing of tungsten waste dust

Within the EUROfusion project, various alternatives for the reprocessing of tungsten waste dust are being tested as part of the development and design of the EU DEMO. In view of the above literature, tungsten dusts of different grain sizes were used for the baseline tests.

Compact samples of tungsten dust with different granulometric compositions were prepared by pressing them into the shape of a small cylinder. Test pellets were prepared from tungsten particles with a grain size of 20 µm, 0.4 – 0.8 mm and 1 – 2 mm. A laboratory hydraulic press BSML 21 with a press force of 250 kN was used.

At the Research Centre Řež (CVR), tests are being carried out using the Molten Salt Oxidation technology or alternatively by the Induction Heating and Melting technology or a combination of them²⁹. During the tailored sintering processes, the raw compacts will be densified to a degree that is sufficient for subsequent thermomechanical processing. The sintering of tungsten can be carried out between 2000 and 3000 °C under flowing hydrogen, or in a vacuum at similar temperatures, either by direct sintering (self-resistance heating) or indirect sintering (resistance element heating systems). The testing is performed in a vacuum chamber at increased temperatures. The samples will be further examined to determine the diffusible hydrogen volume. Based on the results, a decision can be made on possible recycling of tungsten dust particles generated by the proposed EU DEMO.

2.1. Molten Salt Oxidation

Molten Salt Oxidation is a technology that utilizes flameless oxidation in salt melt²⁹. It is an alternative to the conventional treatment, i.e., the decomposition of hazardous and radioactive waste. The waste is directed below the surface of the molten salt together with an oxidizing agent (O₂, air) if the W dust contains organic waste or another combustible component. For the process operation to be optimal, it needs to take place at the interface of the three phases. The principle underlying the technology is the reprocessing of suitable materials through the distribution of the materials into their liquid and gaseous phases. At a pre-defined elevated temperature, solid and liquid materials are caught within the alkaline

molten salt and separated from the gaseous products. Heavy metals and radionuclides are captured within the salt, which can then be reprocessed.

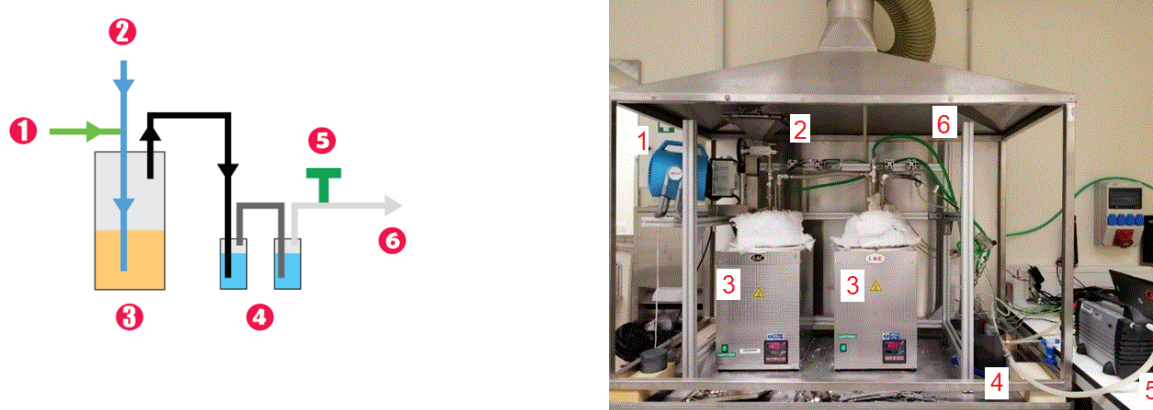


Figure 1: Scheme and photo of the MSO laboratory apparatus, 1 - propellant (Air), 2 – pellet dosing device, 3 – reactor vessel, 4 - water bubblers, 5 - vacuum pump, 6 – ventilation.

The scheme of the MSO laboratory apparatus is shown in Figure 1, where inlet No. 1 is for dosing tungsten waste, inlet No. 2 is intended for air. Water-soluble gases are captured in bubblers No. 4, and vacuum pump No. 5 facilitates the flow of gases and vapours from reactor No. 3. The water from the bubblers is analysed. The content of the deuterium water was analysed by Attenuated Total Reflection Fourier Transformed Infrared Spectrometry (ATR-FTIR). The tritiated water contents was analysed by the Liquid Scintillation Counting method (LSC).

Various grain size fractions of tungsten dust and their mixtures are tested, ranging from the very fine fractions (below 20 μm) through medium sizes (0.4 – 0.8 mm) to grain sizes of 1 – 2 mm. These tungsten samples are used either directly untreated or treated to contain either deuterium water or tritiated water in defined amounts. The samples are dosed continuously or in batches of grams into the reactor.

The details surrounding the hydrogen tests with deuterium and tritiated tungsten are beyond the scope of this article. However, it should be emphasized that no hydrogen remains with the tungsten in the molten salt at the end of the MSO process.

For our reactor tests, carbonates of alkali metals (Na, K, Li) or their mixtures are used. These salts are melted at different monitored temperatures and tungsten dust samples are dosed into these salts in different ways. An example of test parameters is the use of Li_2CO_3 maintained at 800 $^\circ\text{C}$, the grain fraction of tungsten dust dosed continuously or in batches of units of grams. 180 g of carbonate alkali salts were used. The temperature was maintained for 30 min followed by a rapid cooling.

Preliminary tests showed that all the metallic tungsten that was dosed could be converted to oxides and oxide hydrates during the MSO process. Nevertheless, the passage of tungsten grains through the molten salt was observed.

In separating the trapped tungsten products from the carbonate salt, the alkaline carbonates were separated first. This was done in such a way that neither the solid W nor the tungsten salts were lost. This was a procedure that alternated between washing with water and washing with suitable acids (HCl , H_2SO_4 , HNO_3). The dissolved products were evaporated and precipitated. The solid product with tungsten was collected. The removed soluble salts were checked for tungsten content. The separated tungsten solid phase was washed several times with demineralized water and, in the final stage, dried.

X-ray Diffraction (XRD) analysis of the samples that underwent the MSO process was performed. A PANalytical X'Pert Pro powder diffractometer was used for the measurements.

A Scanning Electron Microscope SEM Lyra 3, from Tescan, and an Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX), from Oxford Instruments, were used to verify the particle size distribution in the sample. Tungsten with a declared particle size in the range of 0.5 – 2 μm was used for the tests. This is the smallest fraction of tungsten that has undergone the MSO process and all washing steps. Baseline measurements³⁰ were recorded. The sample was prepared according to the SUJB certified methodology³¹. The following parameters were used for the measurements: Depth-mode, accelerating voltage of 25 kV, current of 1 – 5 nA at beam footprint <50 nm, working distance of 9 mm. A backscattered electron (BSE) detector was used during the measurements.

2.2. Induction heating

Cold crucible induction melting is an innovative process that can be used to melt high temperature reactive materials³². A water-cooled segmented crucible is used instead of a ceramic crucible to avoid any kind of reaction between the charge and the crucible. A magnetic field, generated by an external coil, penetrates the slits of the crucible and induces currents which melt the charge through Joule heating.

Induction heating can be performed using a direct or indirect method³³. With direct induction heating, joule losses are generated directly in the object that is being heated. Indirect induction heating entails heating an element which can be heated by induction and transferring that heat by conduction to the workpiece. Various methods of induction heating are used to achieve high temperatures in many types of materials, for example in metallurgy or semiconductor preparation³⁴. It is also used in the study of the interactions of materials with radioactive molten corium³⁵ and in studies of the behaviour of highly refractory materials, where it can be used to describe phase phenomena at high temperatures³⁶.

Sintering of tungsten powders can take place at relatively low temperatures (1000 – 1200 °C) in a suitable atmosphere. The study³⁷ describes sintering without alloying additives using a closed reaction space and water saturated with hydrogen and steam.

The advantage of induction heating is the possibility of reaching very high temperatures (above 2000 °C) at which all the hydrogen, for example from tritiated waste, can be released in a suitable atmosphere.

Tests of direct and indirect heating in a cold crucible with powdered tungsten were carried out.

Different types of samples were prepared: with the addition of demineralized water, with the addition of tritium water, and without any water addition. Furthermore, samples prepared at ENEA Frascati were also tested. These samples were prepared using tungsten dust into which hydrogen was incorporated at high pressure and temperature (with a final concentration of 15 ppm of hydrogen). The sample in the carbon crucible was heated indirectly by IH in an inert argon atmosphere. At a temperature of about 1300 °C the hydrogen was removed.

The crucible was heated by electromagnetic induction, and the sample directly heated. In order to avoid oxidation of the tungsten, the operation took place in an argon-inert atmosphere. The sample was produced by compressing a mixture with a grain size of 20 μm to 2 mm. It was sintered at 1730 °C by direct induction heating, with a layer of ZrO_2 present around the sample to form a safety crucible and prevent oxidation by the surrounding atmospheric air.

3. Test results

3.1. Results MSO

The powdered tungsten underwent the MSO process and was used during the powder dosing trials at the CVR facility. A significant portion of the sample was oxidized in the process and dissolved in the carbonate melt.

The inputs and outputs from experimental work with tungsten fractions in molten salts are shown in Table 1. The solid product was obtained after dissolving the cooled carbonate salt from the MSO reactor and separating the solutes by decantation and washing.

Table 1: Inputs and outputs of solid components of experimental work with tungsten fraction in molten carbonate alkali salts

Fraction W	≤ 20 μm	0.4 – 0.8 mm	1 – 2 mm	≤ 20 μm	0.4 – 0.8 mm	1 – 2 mm	≤ 20 μm	0.4 – 0.8 mm	1 – 2 mm
	Na₂CO₃; 950 °C			Li₂CO₃; 800 °C			K₂CO₃; 980 °C		
Input W (g)	20.697	20.104	20.384	19.60	20.00	20.00	20.047	20.505	20.251
Metal W (g)	0.631	8.852	10.199	3.101	19.322	19.432	1.328	9.395	12.963
WO ₃ .xH ₂ O (g)	13.724	2.553	5.428	18.277	0.755	5.358	15.191	4.339	0.412

Depending on the process setup, 30 to 80% solid tungsten accumulates at the bottom of the reactor. A maximum of 97.1% was measured.

The degree of tungsten oxidation and metal W loss are proportional to the granulation: directly proportional to the total surface area of the grains but inversely proportional to the individual grain diameter, as can be seen in Table 1. However, with appropriate dosing and oxidation conditions, 100% of the solid tungsten can be dissolved. For further work, it is advantageous to capture solid tungsten, which can be reprocessed, for example, by induction heating.

An XRD analysis of metal W grain size 20 μm treated by MSO is shown in Figure 2.

The solid products were used for further measurements. A summary of the basic measurements on the Lyra 3 scanning electron microscope is given in Table 2. Figure 3 shows tungsten grains with the sizes of 0.4 to 0.8 mm from a sample that underwent the MSO process. It is the solid residue left after the removal of the water-soluble salts. Figures 4 and 5 show examples of fine tungsten particle clustering, where an irregularly shaped particle is expressed as the equivalent circle diameter (ECD) of the same area. The spread-out particles also tend to form more complicated clusters of some stability, as seen in Figure 6.

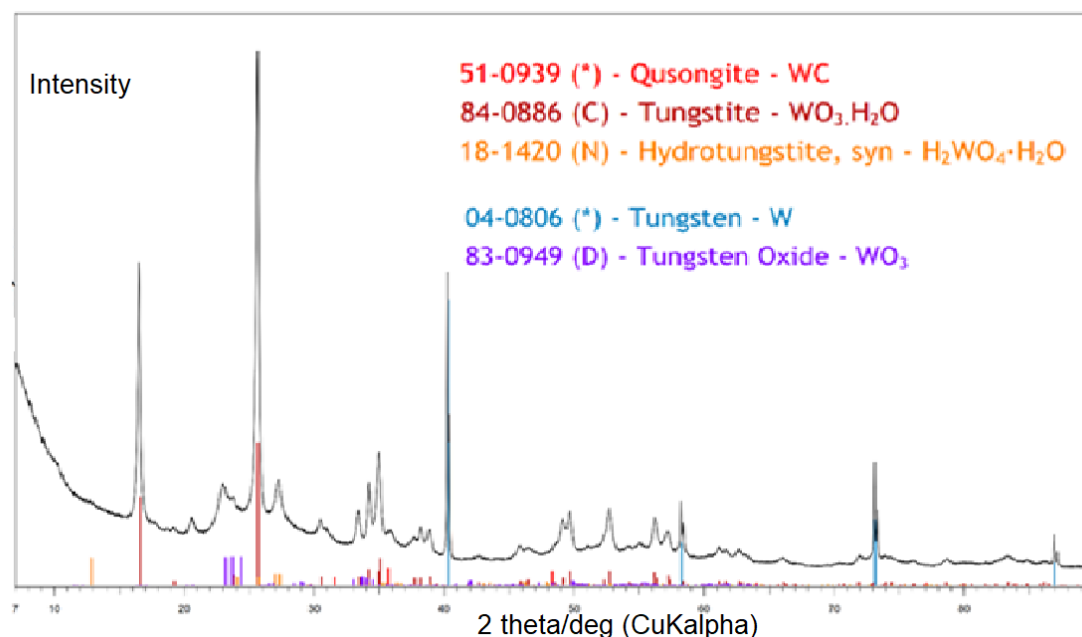


Figure 2: XRD analysis of metal W grain size 20 μm from the MSO reactor. The molten salt was Li₂CO₃ at 800 °C.

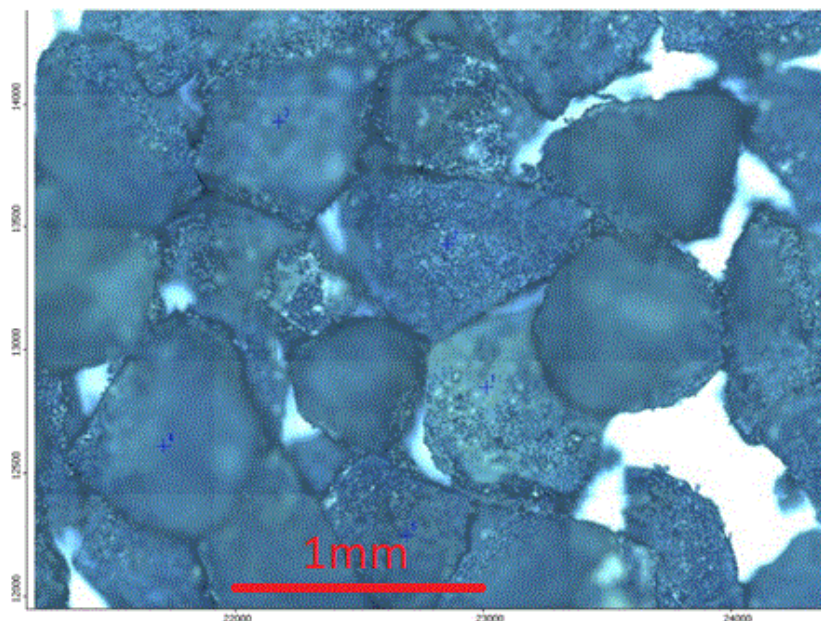


Figure 3: A photograph of the final sample of W with a grain size from 0.4-0.8 mm with molten Li_2CO_3 using Raman spectroscopy.

Table 2: Summary of basic measurements of the smallest fraction of tungsten.

	Area 1	Area 2
Analysis time (min)	39	38
Number of particles detected and analysed	54	42
Field area (μm^2)	1600	1600
Total analysed area (μm^2)	40700	58500
Total area of particles analysed (μm^2)	41.7	42.3
Proportion of detected particles from the analyzed area (%)	0.1	0.07

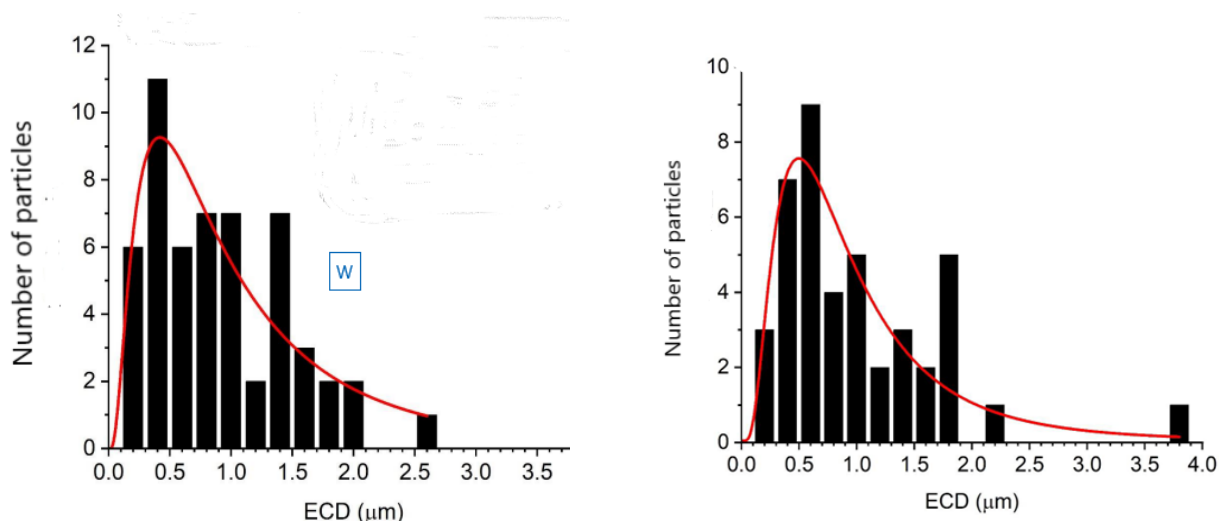


Figure 4 and 5: Tungsten particle size distribution in analysis area 1 (left) and analysis area 2 (right).



Figure 6: A cluster of tungsten particles shown in the BSE mode; the photograph is complemented by measurements of the radii of individual particles that make up the cluster in the image.

3.2. Results of induction heating of tungsten powder

Several types of heating (direct, indirect) of samples in different atmospheres were performed. Compact samples were prepared from different types of tungsten powders.

A view of the cold crucible and induction system before and after heating the sample is shown in Figure 7. The sample is heated directly by electromagnetic induction in an argon-inert atmosphere. The cold crucible for the W sample was coated with a layer of zirconium oxide.

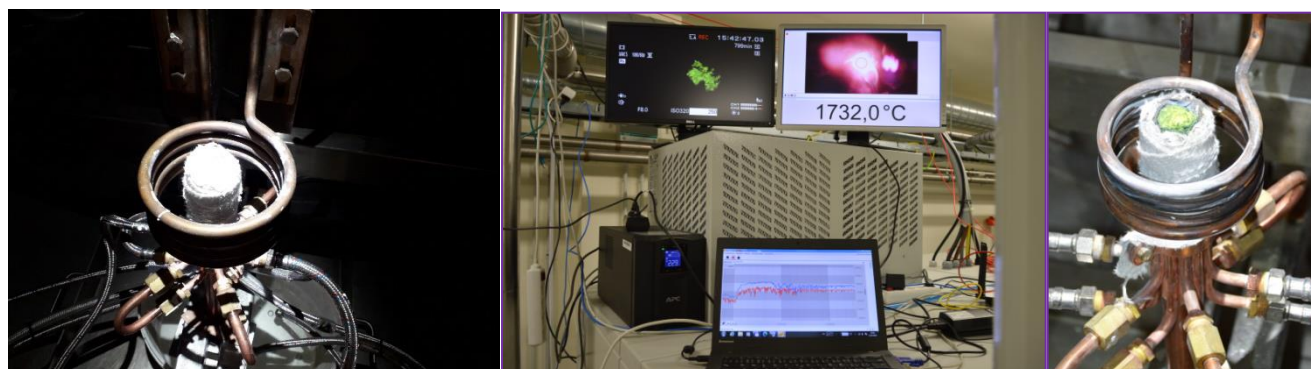


Figure 7: A view of the induction system before heating (left) and after heating (right), the middle picture shows the CC control system.

Figure 8 shows a cross-section of a sintered tungsten sample. During the heating process, some grain bonding and grain growth occurred. The final sintered material is compact and very strong.

Direct induction heating in an air atmosphere was also performed. A coating of oxides began to form on the surface of the sample. After cooling, the surface colors were stable. Depending on the ambient conditions, especially air flow, cooling time and temperature, they were blue or yellow in color. With prolonged exposure to air oxygen, the oxide formation proceeded to the depth of the sample.



Figure 8: Cut through the sintered tungsten sample.

Figure 9 shows the result of tungsten oxide formation in a wide range of color shades from green to blue and ochre. The variability in color is related to the cooling behavior of the sample in air.

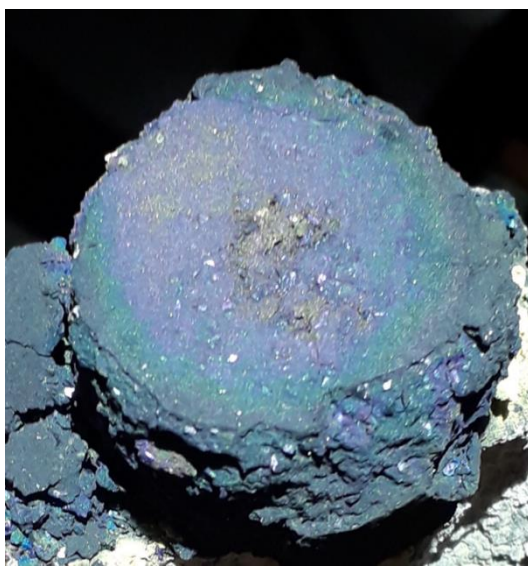


Figure 9: Variable color of tungsten oxides after direct induction heating in air, pressed tungsten powder

4. Discussion of experiments

4.1. Discussion MSO

It has been found that going through the MSO process does not always result in full oxidation of tungsten. The input fractions of W and the output components, which were metallic tungsten and hydrated tungsten oxide, were monitored. Comparison of the mass of solid products in MSO processes shows the possibility of passing tungsten grains without dissolution. They have resistance to highly aggressive molten salts at the appropriate temperature. The granulation affects the degree of tungsten oxidation.

The material that gravitationally settles and accumulates in the lower part of the reactor is tungsten grains completely depleted of hydrogen (tritium) content. With a suitable combination of process parameters and molten salt composition, it will be possible to achieve higher yields of solid tungsten grains. This will be influenced mainly by the temperature, viscosity, wettability, and surface tension of the molten salt. It will also depend on the grain size and as yet unspecified quality of the grain surface. The cited and other literature mentions a variety of qualitative parameters and is still ambiguous on this issue.

It will also be affected by the way the waste material is fed into the MSO process. There are also noticeable differences for different molten alkaline carbonate salts.

4.2. Discussion IH

The IH technology seems to be very promising for the compaction of waste tungsten dust. Care must be taken to avoid oxidation of the metal. Logically, it is suggested to carry out heating with excess hydrogen (tritium) in the sample environment. It is likely that the tritium present in the sample may not be sufficient to prevent oxidation. Oxidation is also prevented by working in an inert gas or vacuum environment, which offers opportunities to perform further experiments leading to an optimal setup of the whole process.

5. Conclusions

The work is an introduction to the complex and up to now only marginally addressed issue of fusion waste. Our intention was to determine some parameters for further research on the treatment of tungsten waste generated during fusion. During the research work, some sources of W dust were identified. The places or origins of their probable production were monitored mainly with respect to the future EU DEMO devices. A possible mechanism for the formation of this valuable waste is also indicated.

This work describes experimental tests carried out on tungsten dust using both the MSO and induction heating methods in a cold crucible with tungsten dust. The changes in tungsten grains after both types of experiments were evaluated. The samples tested are close to the predicted EU DEMO tungsten waste dusts that were described in the literature review, with emphasis on grain size and shape.

Both technologies can separate tungsten from tritium very efficiently. Using MSO technology, tritium is captured in the form of tritiated water. Bubbling in water has a very high capture efficiency. No tritium in the cooled carbonate salt or residual tungsten is indicated at the end of the test. The suitability of using carbonates (Na, K, Li) is well demonstrated.

If the tungsten is not oxidized during the use of the MSO technology, solid tungsten will accumulate at the bottom of the reactor, depending on the density difference between the salt and grains of tungsten. Through appropriate dissolution processes, this tungsten can be separated from the salt, cleaned and further processed. Pure tungsten can also be obtained from used salts with soluble and oxidized forms of tungsten using suitable physicochemical processes.

When using the IH technology, it is necessary to remove the tritium gas from the process either in vacuum or in a mixture with an inert gas, depending on the setting of the IH technology parameters. The first option is to treat the tritium in a similar way to the treatment of gases leaving experimental tokamaks, where the tritium is separated from the other gases. The second option is to oxidise the escaping tritium appropriately, capture it in the form of tritiated water and prepare it for reprocessing as a liquid.

The sintering of tungsten dust grains by induction heating results in their aggregation and a further increase in grain size. The sample is compact and much stronger than after pressing.

To verify the efficiency of hydrogen (tritium) removal from tungsten dust, it will be necessary to work with higher concentrations of hydrogen bound in tungsten and at different temperatures. Research into

both technologies will continue and will focus on optimization of the process flow. This will include function even assuming yet undefined waste variability but also the possibility of linking the two technologies in a future potential plant.

Knowing the more precise parameters of the waste that will be produced by ITER and EU DEMO will allow both facilities to adapt quantitatively and qualitatively to fusion waste.

The possibility to recycle tungsten dust particles using these individual methods (IH and MSO) or a combination of them appears to be very promising as a method to treat this valuable waste so that it can be reused separately as both high-quality raw materials (tritium or tungsten).

Acknowledgment

This work has been carried out within the framework of the EUROfusion Consortium, funded by the European Union via the Euratom Research and Training Programme (Grant Agreement No 101052200 — EUROfusion). However, the views and opinions expressed are those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Commission. Neither the European Union nor the European Commission can be held responsible for them.

The implementation of activities described in the Roadmap to Fusion during Horizon Europe through a joint programme of the members of the EUROfusion consortium has been also supported by the Ministry of Education, Youth and Sports (MEYS) of the Czech Republic project number 9D22001.

The presented results were obtained using the CICRR infrastructure, which is financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports - project LM2023041.

References

1. J. Matějček, M. Vilémová, H. Hadraba, F. Di Gabriele, I. Kuběna, E. Kolíbalová, J. Michalička, J. Čech, A. Jäger, Behavior of W-based materials in hot helium gas, *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016) 405 – 410. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.03.009>
2. E. Lassner, W-D. Schubert: Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York (1999). <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>
3. R. Neu, J. Riesch, A.v. Müller, M. Balden, J.W. Coenen, H. Gietl, T. Höschen, M. Li, S. Wurster, J.-H. You, Tungsten fibre-reinforced composites for advanced plasma facing components, *Nuclear Materials and Energy* 12 (2017) 1308 – 1313. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.10.018>
4. Yiran Mao, Jan Coenen b, Sree Sistla, Chao Liu, Alexis Terra, Xiaoyue Tan, Johann Riesch, Till Hoeschen, Yucheng Wu, Christoph Broeckmann, Christian Linsmeier, Design of tungsten fiber-reinforced tungsten composites with porous matrix, *Materials Science and Engineering: A* 817 (2021) 141361. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141361>
5. J. Riesch, J.-Y. Buffiere, T. Höschen, M. Scheel, Ch. Linsmeier, J.-H. You, Crack bridging in as-fabricated and embrittled tungsten single fibre-reinforced tungsten composites shown by a novel in-situ high energy synchrotron tomography bending test, *Nuclear Materials and Energy* 15 (2018) 1 – 12. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.03.007>
6. B. Jasper, S. Schoenen, J. Du, T. Hoeschen, F. Koch, Ch. Linsmeier, R. Neu d, J. Riesch, A. Terra, J.W. Coenen, Behavior of tungsten fiber-reinforced tungsten based on single fiber push-out study, *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016) 416 – 421. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.04.010>
7. M. DeAngeli, P. Tolas, F. Suzuki-Vidal, D. Ripamonti, T. Ringrose, H. Doyle, G. Daminelli, J. Shadbolt, P. Jarvis, M. DeAngeli: Normal high velocity solid dust impacts on tiles of tokamak-relevant temperature, *Nuclear Materials and Energy* 41 (2024)101735. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2024.101735>

8. Muyuan Li, Jeong-Ha You, Cracking behavior of tungsten armor under ELM-like thermal shockloads II: A revised prediction for crack appearance map, *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016) 598 – 603. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.02.001>
9. M. Wirtz, J. Linke, Th. Loewenhoff, G. Pintsuk, I. Uytendhouwen, Transient heat load challenges for plasma-facing materials during long-term operation, *Nuclear Materials and Energy* 12 (2017) 148 – 155. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.12.024>
10. A.v. Müller, D. Dorow-Gerspach, M. Balden a, M. Binder, B. Buschmann, B. Curzadd, T. Loewenhoff, R. Neu, G. Schlick, J.H. You, Progress in additive manufacturing of pure tungsten for plasma-facing component applications, *Journal of Nuclear Materials* 566 (2022) 153760. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153760>
11. V.A. Makhilai, I.E. Garkusha a, J. Linke, S.V. Malykhin, N.N. Aksenov, O.V. Byrka, S.S. Herashchenko, S.V. Surovitskiy, M. Wirtz, Damaging of tungsten and tungsten–tantalum alloy exposed in ITER ELM-like conditions, *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016) 116 – 122. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.04.001>
12. W. Van Renterghem, I. Uytendhouwen, Th. Loewenhoff, M. Wirtz, TEM analysis of recrystallized double forged tungsten after exposure in JUDITH 1 and JUDITH 2, *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016) 484 – 489. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.04.003>
13. Hao Yin, Long Cheng, Xuexi Zhang, Hong Zhang, Wangguo Guo, Yue Yuan, Binyou Yan, Peng Wang, Guang-Hong Lu: Surface blistering and deuterium retention in chemical vapor deposition tungsten exposed to deuterium plasma, *Nuclear Materials and Energy* 37 (2023) 101536. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101536>
14. M. Alfazaa, F. Pappalardo, A. Campos, G. Cartry, M. Minissale, C. Martin: Grain orientation and temperature dependences of bubbles at tungsten surfaces upon helium plasma exposure, *Nuclear Materials and Energy* 42 (March 2025) 101883. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2025.101883>
15. M-C. Ren, Y-F. Nie, H-Q. Wang, Y. Yuan, F. Feng, Y-Y. Lian, H. Yin, L. Cheng, D-Q. Shi, G-H. Lu: Role of thermal stress-driven dislocation and low-angle grain boundary migration in surface plastic deformation and grain orientation evolution of tungsten under thermal shock *International Journal of Plasticity* 184 (January 2025) 104205. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2024.104205>
16. A. Houben, M. Rasiński, S. Brezinsek, Ch. Linsmeier: Hydrogen isotope permeation through interfaces and permeability of tungsten layers, *Nuclear Materials and Energy* 37 (2023) 101518. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101518>
17. S. Markelj, T. Schwarz-Selinger, M. Kelemen, E. Punzón-Quijorna, J. Zavašnik, A. Šestan, D. Dellasega, G. Alberti, M. Passoni: The effect of nanocrystalline microstructure on deuterium transport in displacement damaged tungsten, *Nuclear Materials and Energy* 37 (2023) 101509. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101509>
18. V.Kh. Alimov, Y. Torikai, Y. Hatano, T. Schwarz-Selinger, Tritium retention in displacement-damaged tungsten exposed to deuterium-tritium gas mixture at elevated temperatures, *Fusion Engineering and Design* 162 (2021) 112100. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.112100>
19. Y. Corre, M-H. Aumeunier, A. Durif, J. Gaspar, K. Krieger, T. Loewenhoff, M. Richou, S. Ratynskaia, Q. Tichit, Y. Anquetin, R. Dejarnac, M. Diez, L. Dubus, M. Firdaouss, J. Gerardin, A. Grosjean, J.P. Gunn, T. Loarer, P. Maget, C. Martin, K. Paschalidis, E. Tsitrone, M. Wirtz, the WEST team, Testing of ITER-grade Plasma Facing Units in the WEST tokamak: progress in understanding heat loading and damage mechanisms, *Nuclear Materials and Energy* 17 (2023) 101546. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101546>
20. C. Arnas, A. Campos, M. Diez, S. Peillon, C. Martin, K. Hassouni, A. Michau, E. Bernard, N. Fedorczac, F. Gensdarmes, C. Grisolia, B. Pégourié, E. Tsitrone, Micron-sized dust and nanoparticles produced in the WEST tokamak, *Nuclear Materials and Energy* 36 (2023) 101471. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101471>
21. M.K. Dosbolayev, A.B. Tazhen, A.N. Kholmirezayev, Y.A. Ussenov, T.S. Ramazanov: Studies of the formation and distribution of cracks and various defects on the heated tungsten plate surface during pulsed plasma flux impact, *Nuclear Materials and Energy* 37 (2023) 101540. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101540>

22. D. Papadakis, K. Mergia, E. Manios, V. Chatzikos, S. Dellis, D. Terentyev, G. Bonny, W. Van Renterghem, C.C. Chang, S. Messoloras, Defect evolution of neutron irradiated ITER grade tungsten after annealing, *Fusion Engineering and Design* 189 (2023) 113486. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2023.113486>
23. Chao Yin, Giovanni Bonny, Dmitry Terentyev, Anisotropy in the hardness of single crystal tungsten before and after neutron irradiation, *Journal of Nuclear Materials* 546 (2021) 152759. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152759>
24. Michael Rieth, Russell Doerner, Akira Hasegawa, Yoshio Ueda, Marius Wirtz: Behavior of tungsten under irradiation and plasma interaction, *Journal of Nuclear Materials* 519 (2019) 334 – 368. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.035>
25. M. Shimada, R.A. Pitts, S. Ciattaglia, S. Carpentier, C.H. Choi, G. Dell Orco, T. Hirai, A. Kukushkin, S. Lisgo, J. Palmer, W. Shu, E. Veshchev, In-vessel dust and tritium control strategy in ITER, *Journal of Nuclear Materials*, 438 Supplement (2013) S996 – S1000. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.217>
26. G. Riva, P. Talias, S. Ratynskaia, G. Daminelli, R. Donde, M. De Angeli, E. Vassallo, M. Pedroni, Adhesion measurements for tungsten dust deposited on tungsten surfaces, *Nuclear Materials and Energy* 12 (2017) 593 – 598. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.11.009>
27. J.C. Flanagan, M. Sertoli, M. Bacharis, G. F. Matthews, P. C. de Vries, A. Widdowson, I. H. Coffey, G. Arnoux, B. Sieglin, S. Brezinsek, J. W. Coenen, S. Marsen, T. Craciunescu, A. Murari, D. Harting, A. Cackett, E. Hodille and JET-EFDA Contributors: Characterising dust in JET with the new ITER-like wall, *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 57, 1 (2015) 014037. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0741-3335/57/1/014037>
28. D. Terentyev, M. Vilemova, C. Yin, J. Veverka, A. Dubinko, J. Matejcek: Assessment of mechanical properties of SPS-produced tungsten including effect of neutron irradiation, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 89 (2020) 105207. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105207>
29. J. Stoklasa, L. Karásková – Nenadálová, Possibility of processing waste tungsten dust from the nuclear fusion process by a combination of several technologies, *Fusion Engineering and Design* 191 (2023) 113505. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2023.113505>
30. K. Sihelská, D. Veselá, Tungsten particle analysis/measurement protocol, Verification of particle size distribution in Thermo 1µm sample, CVR (2023).
31. J. Lorinčík, et al., Identifikace a lokalizace dlouhodobých radionuklidů v environmentálních vzorcích pomocí SEM-EDX. SÚJB/OS/16315/ 2020, Certifikovaná metodika (2020). <https://www.sujb.cz> (accessed 12 March 2025)
32. I. Quintana, Z. Azpilgain, D. Pardo and I. Hurtado, Numerical Modeling of Cold Crucible Induction Melting, *The Proceedings of the 2011 COMSOL Conference in Stuttgart* (2011). <https://www.comsol.com/paper/numerical-modeling-of-cold-crucible-induction-melting-11250>
33. J. Stoklasa, J. Hrbek, L. Karásková Nenadálová, B. Mészáros, M. Paukov, Possibilities of Reprocessing Solid Waste with Tritium from Fusion Using High-Temperature Heating, *Fusion Science and Technology* 80, 3 – 4 (2024) 311. <https://doi.org/10.1080/15361055.2023.2259227>
34. A. Mühlbauer: Innovative Induction Melting Technologies, A Historical Revi, *International Scientific Colloquium, Modelling for Material Processing* June 8 – 9, Riga (2006).
35. M. Paukov, B. Mészáros, J. Hrbek, M. Kiselová, Investigation of Materials Interaction with Molten Corium - SI, *Jaderná energie* 1, 66 (2020) 66-68. https://jadernaenergie.online/wp-content/uploads/2020/09/CVR_casopis_jaderna_energie_S.pdf
36. J. Hrbek, B. Mészáros, M. Paukov, M. Kudláč, Methodology for Measurement of Density of Liquid Oxides, *ASME J of Nuclear Rad Sci.* 7, 2 (2021). <https://doi.org/10.1115/1.4048478>
37. I. V. Andreyev, V. Petrovych, L. Georgiyvna, Some Features of Sintering of Tungsten Powders, *Science of Sintering* 48, 2 (2016) 191. <http://dx.doi.org/10.2298/SOS1602191A>

Wolframový prach jako důležitý odpad z jaderného fúzního reaktoru

Jaroslav STOKLASA, Lucie KARÁSKOVÁ NENADÁLOVÁ

Centrum výzkumu Řež s.r.o. Hlavní 130, 250 68 Husinec-Řež

Souhrn

Jsou zkoumány zdroje wolframového prachu z procesu fúze a posuzuje se mechanismus jeho vzniku. V důsledku probíhajících procesů se v zařízeních souvisejících s jadernou fúzí uvolňují částice wolframu různých velikostí. Tento cenný odpadní materiál by měl být oddělen od radioaktivního tritia a recyklován. Ke koncentraci wolframu při současném odstranění tritia je možné použít buď technologii MSO (oxidace v roztavené soli), nebo alternativně indukční ohřev a tavení, případně jejich vhodnou kombinaci.

Klíčová slova: wolfram; odpady, oxidace v roztavené soli (MSO), indukční ohřev (IH), velikost částic

Membránová destilace při nízkém teplotním gradientu a testování komerčně dostupných membrán

Zuzana HONZAJKOVÁ^a, Marek ŠÍR^a, Jiří HENDRYCH^a, Pavla TOMÁŠOVÁ^a, Marek DOLEŽEL^b

^a VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav chemie ochrany prostředí, Technická 5, 16000, Praha 6

^b Chemoprojekt, a.s., Třebostická 3069/14, 100 00, Praha 10
e-mail: zuzana.honzajkova@vscht.cz

Souhrn

V rámci této studie byla zkoumána efektivita membránové destilace s přímým kontaktem (DCMD) při tak nízkých teplotních gradientech ($\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C} - 45\text{ }^{\circ}\text{C}$), kdy by mohlo být pro ohřev využito odpadní teplo a tím podstatným způsobem sníženy provozní náklady procesu. Byly provedeny tři série experimentů: první a druhá série testovala vliv teplotního gradientu (ΔT) a membránové podložky Polynetex green 300 g/m² na permeační výkon membrány, přičemž byly porovnávány konfigurace s podložkou i bez ní. Třetí série srovnávala permeační výkony sedmi různých komerčních membrán. Výsledky ukázaly, že membránová podložka významně zvyšuje permeační výkon (o 35 – 60 %) a zamezuje deformaci membrán. Bylo potvrzeno, že MD je efektivní i při nízkých ΔT , testované membrány (vyjma M2) dosahovaly již při $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ permeačních výkonů srovnatelných s reverzní osmózou (20 – 27 l/(m².h)). Testování membrán ukázalo značné rozdíly v jejich permeačních výkonech, které jsou při zvýšení teplotního gradientu ještě výraznější. Některé membrány (např. M3) jsou přes vyšší permeační výkony doprovázeny vyššími tepelnými ztrátami, což snižuje jejich specifický permeační výkon vztažený na spotřebovanou energii.

Klíčová slova: Membránová destilace, permeační výkon membrán, nízké teplotní gradienty

Úvod

Membránová destilace je tepelně řízený separační proces, který využívá hydrofobní membránu k selektivnímu transportu vodní páry z teplého vstupního roztoku do chladnějšího proudu permeátu¹. Z technologického hlediska nejjednodušší a také nejčastěji využívaná je konfigurace membránové destilace s přímým kontaktem zkráceně označována jako DCMD (anglicky Direct Contact Membrane Distillation), kdy je vstupní roztok i permeát v přímém kontaktu s membránou. Na obou stranách membrány je vodný roztok a pára se tvoří pouze ve vrstvě membrány, kondenzace permeátu je pak kontrolována teplotou membrány na výstupní straně.

Membránová destilace představuje separační technologii, jejíž aplikace byla v minulosti primárně spojena s odsolováním mořské vody. Výjimečná účinnost této technologie dosahující až 100% retence netěkavých kontaminantů včetně organických látek, ji v současnosti činí vysoce perspektivním řešením pro čištění širokého spektra průmyslových odpadních vod^{2,3}. Nachází uplatnění například při čištění odpadních vod s obsahem kovů⁴, odpadních vod z textilního průmyslu^{5,6}, petrochemického průmyslu⁷ a jiných odpadních vod s vysokým obsahem organických látek⁸ včetně farmaceutik⁹. Velmi vysoká účinnost odstranění iontů těžkých kovů činí tuto technologii vhodnou k pro dekontaminaci důlních vod nebo průmyslových odpadů¹⁰. S vysokou účinností také dokáže odstranit radioaktivní ionty z nízko-radioaktivních odpadních vod¹¹. Technologii membránové destilace lze také využít pro zkoncentrování solanek a zpracování odpadních vod s vysokou salinitou, které jsou pro konvenční reverzní osmózu obtížně zvládnutelné kvůli problémům s tlakem¹², lze také využít jako dočišťující koncovku k reverzní osmóze, kdy MD se používá pro čištění koncentráту z RO⁷. U komunálních odpadních vod DCMD účinně odstraňuje většinu kontaminantů včetně dusičnanů a fosfátů, omezená je jen míra odstraňování

amoniaku¹³. Póry membrán jsou dostatečně malé, aby zamezily průniku bakterií, virů a dalších mikroorganismů, což zajišťuje mikrobiologicky bezpečnou vodu bez nutnosti dodatečné dezinfekce¹⁴.

Efektivita celého destilačního procesu je závislá na teplotních podmínkách, na uspořádání membrány v modulu a specifikaci samotné membrány. K membránové destilaci se využívají membrány, vyráběné z hydrofobních polymerů nejčastěji PTFE, PVDF s póry o velikosti 0.2 – 0.45 μm ¹⁵. Současný trh nabízí širokou škálu membrán, které se však liší jak svými permeabilními charakteristikami, tak i mechanickou stabilitou. Vzhledem k této diverzitě je vhodné před aplikaci v praxi provést experimentální hodnocení membrán v laboratorním měřítku s cílem identifikovat membrány s optimálním výkonem a odolností pro specifické aplikace¹⁶.

Širší průmyslové uplatnění membránové destilace je v současné době limitováno primárně vysokými energetickými nároky¹⁷. Navzdory této ekonomické bariéře je podstatné zdůraznit, že membránová destilace umožňuje provoz i při nízkých teplotách, to otevírá potenciál pro efektivní využití nízkopotenciálního tepla, což by mohlo výrazně redukovat provozní náklady a zvýšit tak ekonomickou atraktivitu této separační metody^{18,19}.

Experimentální část

Laboratorní membránová destilační jednotka a membránový modul

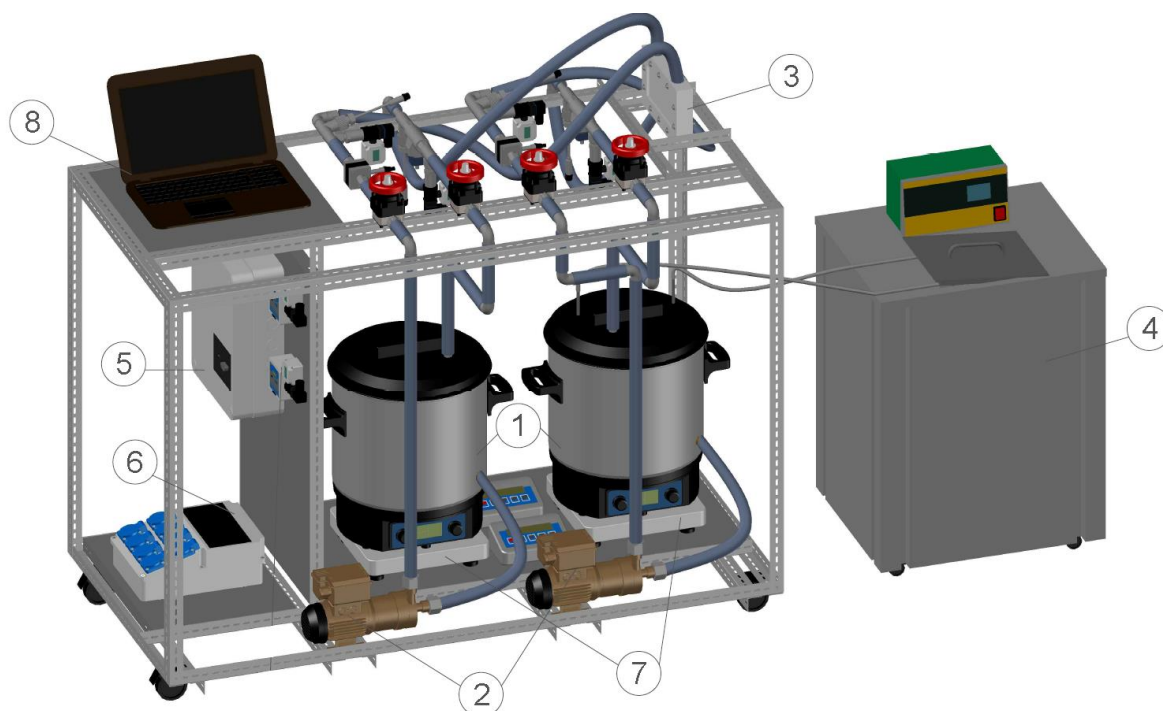
Všechny níže popsané experimenty probíhaly na destilační membránové jednotce, jejíž 3D model je znázorněn na obrázku 1.

Rozvody teplého i studeného media jsou svařeny z PPR potrubí o průměru 20 mm. Proudění vstupního roztoku a permeátu zajišťují bezucpávková čerpadla s magnetickou spojkou Watek M15, která splňují požadovaná kritéria teplotní a chemické odolnosti. Průtok medií je sledován pomocí průtokoměrů a nastavován pomocí ventilů umístěných na vstupní i výstupní straně membránového výměníku.

Nádoba pro vstupní roztok je vybavena topnou patronou s termostatem aby bylo možné během experimentů udržovat konstantní zvolenou teplotu nástřiku v rozsahu 30 – 80 °C. Chlazení permeátu je zajištěno externím kryostatem přes trubkový výměník, který je umístěn v zásobní nádobě pro permeát.

Měření provozních parametrů (teplota, průtok, tlak a vodivost) zajišťuje měřicí technika Greisinger. Měřicí čidla jsou osazena přímo do PPR potrubí vždy před a za membránovým výměníkem. Pro odečítání malých hmotnostních přírůstků permeátu byly použity váhy Radwag wlc 30/F1/K s váživostí 30 kg a přesností 0,5 g. Hodnoty naměřené hmotnosti a dalších provozních parametrů jsou během experimentů automaticky ukládány ve zvolených časových intervalech pomocí záznamového softwaru přímo do připojeného PC.

Membránový modul byl speciálně navržen pro účely testování různých membrán, proto byl zkonstruován tak aby se dal snadno rozebrat a membrány vyměnit. Modul se skládá ze dvou identických desek, které jsou po obvodu spojeny šrouby. Skrz desky jsou vyvrtány otvory sloužící pro nátok a výtok vstupního roztoku a permeátu. Vnitřní průhledné okénko je tvořeno z plexiskla, na vnitřní straně jedné z desek je vyfrézovaná drážka pro těsnění, pomocí kterého je membrána napnuta mezi dvěma deskami. Mezi membránou a stěnou modulu je z každé strany 0,5 cm široký volný prostor pro proudění vstupního roztoku a permeátu. Tento prostor je v případě použití nelaminovaných membrán nutné vyplnit vhodnou podložkou, která zamezí deformaci membrán vlivem proudění. V rámci provedených experimentů byla jako podložka použita polyesterová tkanina Polynetex green 300 g/m². Pracovní plocha membránového modulu je stanovena tak, aby tok permeátu byl dostatečný pro zamýšlený sběr dat. Aktivní plocha membrány v membránovém modulu má rozměry 16 x 9 cm tj. 0,144 m².



1 - nádoby vstupní vody a permeátu, 2 - čerpadla, 3 - membránový modul (výměník), 4 - kryostat, 5 - el. zdroj, 6 - rozvaděč, 7 - váhy, 8 - počítač se záznamovým softwarem

Obrázek 1: 3D model laboratorní membránové destilační jednotky

Popis experimentů

Celkem byly provedeny tři série experimentů. První a druhá série experimentů byla zaměřena na testování vlivu provozní teploty na permeační výkon membrány a posuzování vlivu instalace membránové podložky na efektivitu procesu. Třetí experimentální série byla zacílená na porovnání permeačních výkonů komerčně dostupných membrán při nízkém teplotním spádu.

Průběh jednotlivých experimentů pro všechny tři série stejný. Po počátečním ustálení parametrů probíhala destilace v rámci jednoho experimentu vždy po dobu 3 hod. V rámci všech tří sérií experimentů byly kontinuálně zaznamenávány následující procesní parametry: teplota, tlak vstupu a permeátu před modulem a za modulem, průtok a konduktivita vstupu a permeátu. Dále byla kontinuálně zaznamenávána hmotnost permeátu a vstupního roztoku. Jako průtok permeátu byl zhodnocen hmotnostní přírůstek permeátu za jednotu času. Průtok vstupu byl v průběhu experimentů udržován v rozmezí 2 – 2,1 l/h a rozdíl tlaků ($p_{\text{vstup}} - p_{\text{permeát}}$) 100 – 110 mbar. Pomocí měřiče SOLIGHT DT26 byla zaznamenávána spotřeba energie na ohřev, jejíž hodnota byla potom použita v přepočtech permeačního výkonu na jednotku kWh.

Testování vlivu provozních teplot a membránové podložky

V rámci těchto experimentů byl testován vliv různých teplotních gradientů na permeační výkon membrány s cílem ověřit efektivitu membránové destilace i při nízkém teplotním spádu. Dalším cílem experimentů bylo také otestovat vliv instalace membránové podložky (tkanina Polynetex green 300 g/m²) na efektivitu procesu. K tomuto účelu byly tyto teplotní experimenty provedeny v uspořádání jak s použitím podložky, tak i bez podložky. Při experimentech byla jako fixovaný parametr využita membrána M1, která je dostatečně pevná a lze ji tedy v modulu instalovat i bez podložky. Její pevnost je dána tím, že je vyrobena jako kompozit, kdy aktivní vrstva (PTFE membrána) je nanášena na podpůrné polyamidové vrstvě. Ostatní, tj. nekompozitní membrány nelze bez podložky použít, protože díky jejich nízké tloušťce dochází velice snadno k jejich mechanickému poškození.

V rámci první série bylo realizováno šest různých teplotních testů bez využití membránové podložky, druhá experimentální série zahrnovala pět různých teplotních testů s implementací membránové podložky. Pro minimalizaci náhodné chyby a ověření replikovatelnosti dat byla každá konfigurace třikrát opakována, což vedlo k celkovému počtu 18 experimentů v rámci první série a 15 experimentů v rámci druhé série

Teplotní parametry byly při obou sériích experimentů voleny tak aby byly proměřeny teplotní intervaly $\Delta T = 15, 25, 35$ a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro generování těchto gradientů byly aplikovány specifické kombinace teplot vstupního roztoku $40, 50, 55$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplot permeátu 15 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Testované membrány

V rámci třetí série experimentů byly provedeny testy s cílem porovnání permeačních výkonů různých komerčně dostupných membrán při nízkém teplotním spádu. Charakterizace jednotlivých membrán, které byly pro účely experimentů označeny M1 až M7, je uvedena v tabulce 1.

Tabulka 1: Specifikace testovaných membrán

membrána	výrobce	obchodní název	velikost pórů μm	materiál
M1	Huan Feng	MFMPPT4140	0.22 – 0.45	PTFE - laminovaná
M2	Porex	PM21M	x	PTFE
M3	Donaldson	Tetratex 1303	0.45	PTFE
M4	Donaldson	Tetratex 1333	0.2	PTFE
M5	Darllly Hangzhou	x	0.22	PTFE
M6	Darllly Hangzhou	x	0.45	PTFE
M7	Micro Membrane Filters	FX20D0808	0.22	PTFE - laminovaná

x - parametr nebyl u membrány specifikován

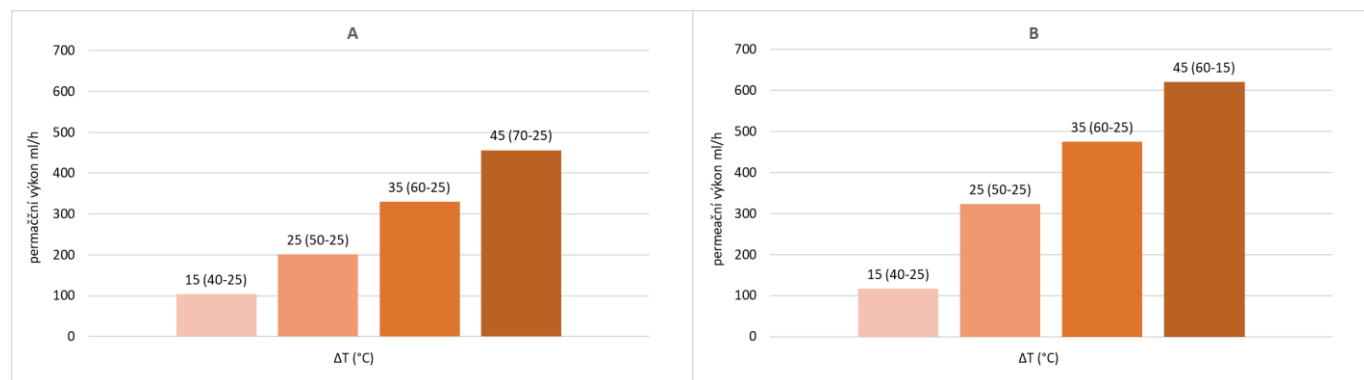
Pro testování membrán byly vybrány dva teplotní intervaly vstup/permeát $55/20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) a $50/25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Všechny tyto experimenty byly provedeny s použitím membránové podložky, tj. polyesterové tkaniny Polynetex green 300 g/m^2 . Celkem bylo testováno sedm různých membrán, každá membrána byla testována ve dvou různých výše uvedených teplotních profilech, kdy každý test byl opět třikrát opakován. Celkem bylo tedy provedeno 42 experimentů.

Výsledky a diskuse

Testování vlivu provozních teplot a membránové podložky

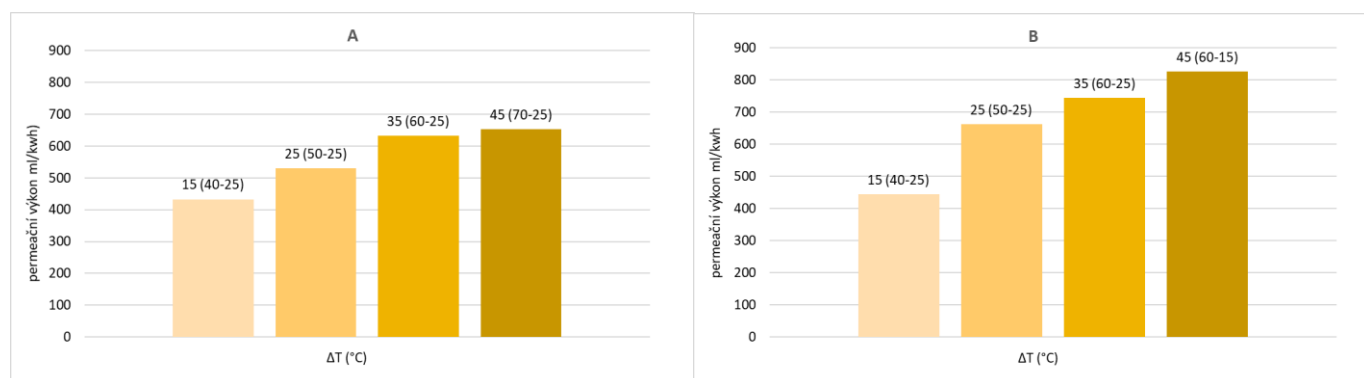
Hodnoty naměřeného permeačního výkonu při různých teplotních gradientech jsou níže graficky vyhodnoceny. Jednotlivé obrázky vždy porovnávají výsledky experimentů bez podložky a s podložkou. Hodnoty permeačních výkonů uvedené v grafech jsou vždy průměrem hodnot ze tří opakování experimentů.

Na obrázku 2 jsou grafy srovnávající závislost permeačního výkonu na ΔT při experimentech bez podložky a s podložkou. Je zde patrná lineární závislost permeačního výkonu na ΔT v proměřených intervalech $\Delta T = 15 - 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při použití membránové podložky růst permeačních výkonů strmější než v případě experimentů bez podložky. Zde je vidět, že díky instalaci podložky došlo k výraznému nárůstu permeačních výkonů a to o $35 - 60\%$ napříč všemi teplotními experimenty.



Obrázek 2: Permeační výkon dosažený při různých ΔT během experimentů A - bez podložky, B - s podložkou (membrána M1)

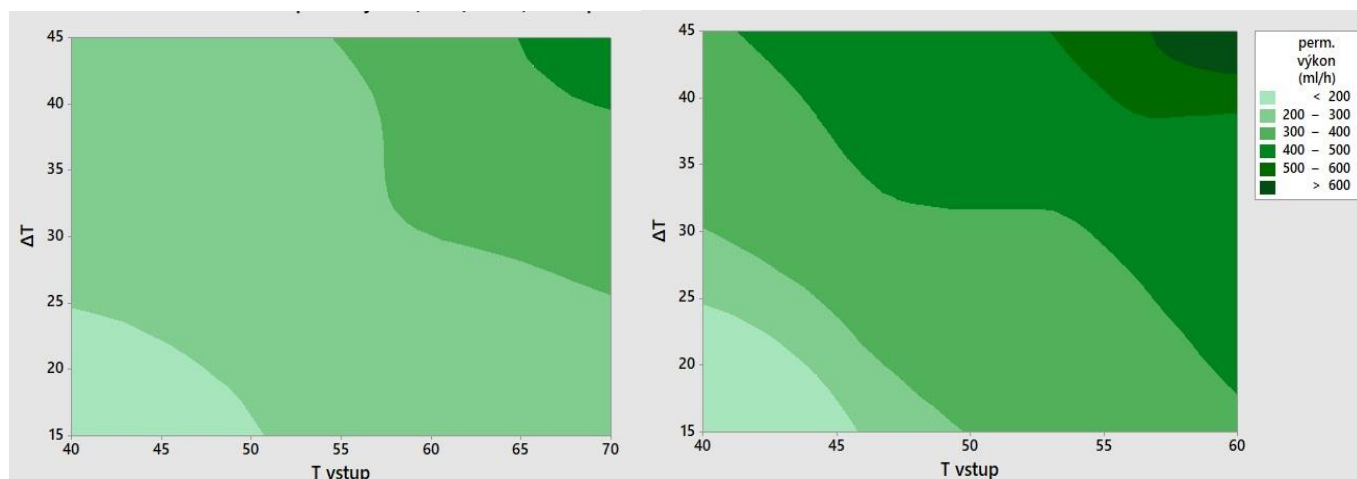
V případě, kdy je permeační výkon vztažen a jednotku spotřebované energie (kWh) viz obrázek 3, lze v rámci experimentů bez podložky vidět postupné snižování rozdílů v nárůstu permeačního výkonu se vzrůstajícím teplotním gradientem ΔT . To je dáno většími tepelnými ztrátami a tím pádem vzrůstající spotřebou energie. Dochází zde vlivem prohýbání membrány ke zmenšení permeátového prostoru v modulu, čímž je negativně ovlivněno proudění a dochází tak k ohřívání proudu permeátu a tím ke snížení ΔT a snížení permeačního výkonu. V případě použití podložky jsou také díky započítaným tepelným ztrátám rozdíly v nárůstu permeačního výkonu menší ale ne tak výrazně jako bez podložky. Podložka má tedy příznivý vliv na celý proces a to i z hlediska energetické náročnosti.



Obrázek 3: Permeační výkon vztažený na jednotku spotřebované energie dosažený při různých ΔT během experimentů A - bez podložky, B - s podložkou (membrána M1)

Na obrázku 4 vykresluje plošný graf vztah mezi naměřenou odezvou (permeační výkon) a dvěma spojitými proměnnými (teplota vstupu a ΔT). Oproti standardním sloupčovým grafům tento typ zobrazení umožňuje analyzovat závislost permeačního výkonu nejen na ΔT , ale i na aplikované vstupní teplotě. Křivka kontury zobrazuje dvourozměrný pohled, ve kterém jsou body, které mají stejnou hodnotu odezvy, spojeny, čímž vzniknou obrysové čáry. Barva plochy potom odpovídá velikosti permeačního výkonu, čím tmavší barva tím je permeační výkon větší.

Z konturových diagramů je zřejmé, že hodnota permeačního výkonu není determinována výhradně teplotním rozdílem (ΔT), nýbrž je ovlivněna i absolutní teplotou vstupního roztoku. Bylo pozorováno, že permeační výkon roste s rostoucí teplotou vstupního roztoku, a to i při konstantní hodnotě ΔT . Při porovnání metod navýšení ΔT bylo zjištěno, že zvýšení permeačního výkonu dosažené zvýšením teploty vstupu je výraznější než při navýšení ΔT dosažené snížením teploty permeátu. Porovnání obou diagramů opět explicitně demonstruje, že aplikace podložky vedla k navýšení hodnot permeačního výkonu v celém rozsahu testovaných teplotních podmínek experimentů.

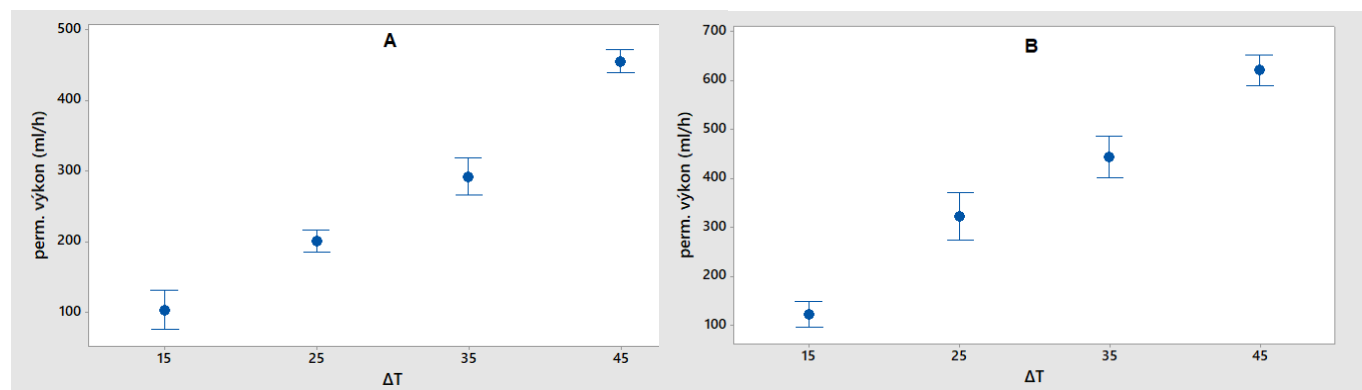


Obrázek 4: Plošný graf permeačního výkonu v závislosti na aplikovaných teplotách – vlevo bez podložky, vpravo s podložkou

Data z provedených testů prokazují, že zvolená polyesterová tkanina Polynetex green 300 g/m² se ukázala být účinnou podporou membrány. Během testování bylo i vizuálně potvrzeno, že podložka zamezila prohýbání a deformaci membrán. Důležité je také zjištění, že v experimentech s podložkou nebyl pozorován nárůst tlakové ztráty v modulu, to znamená, že proudění porézním materiálem podložky zůstalo optimální a byl trvale zajištěn dobrý průtok kolem membrány. Tato podložka je tedy vhodná pro následující experimenty, jejichž prioritou bude srovnání permeačních výkonů různých membrán.

Naměřené permeační výkony potvrzují, že membránová destilace může být efektivně provozována i při velmi nízkých teplotních intervalech. Již při $\Delta T = 25$ °C bylo při experimentech dosaženo permeačního výkonu 310 ml/h, což při přepočtu na aktivní plochu membrány odpovídá permeačnímu výkonu 22 l/(m².h). To je hodnota srovnatelná s reverzní osmózou, kde je dosahováno průměrných permeačních výkonů od 10 – 30 l/(m².h)²⁰. Využití odpadního tepla je díky nízkým požadovaným teplotám vstupního roztoku velmi reálné.

Na obrázku 5 jsou konfidenční intervaly naměřených hodnot se spolehlivostí 95 %. Z hlediska statistiky je vhodné alespoň deset měření pro každý experiment, aby byl interval co nejmenší nejpřesnější, čím menší je počet měření, tím bývá interval spolehlivosti širší²¹. Přestože bylo v rámci experimentů provedeno opakování pouze třikrát a jednotlivé experimenty byly prováděny s různým personálním obsazením a v různé dny, jsou konfidenční intervaly na obrázku 5 středně široké, což svědčí o dobré spolehlivosti naměřených dat. V grafu A i v grafu B je patrný jasný rostoucí trend permeačního výkonu se zvýšením ΔT .



Obrázek 5: Konfidenční intervaly naměřených hodnot permeačních výkonů – experimenty A - bez podložky, B - s podložkou

Výsledky testování membrán

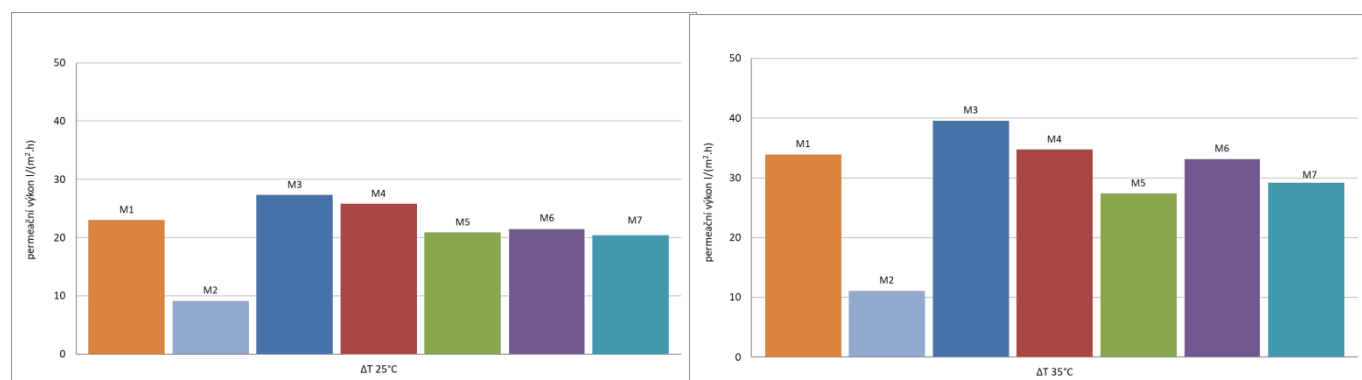
Sloupcové grafy na obrázku 6 srovnávají dosažený permeační výkon pro jednotlivé testované membrány (M1 až M7) při teplotních gradientech $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\Delta T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tyto gradienty reprezentují dva provozní stavy s dostatečným permeačním výkonem, odvozené z předchozích teplotních experimentů. Permeační výkon je zde normalizován na jednotku užité plochy membrány a je vyjádřen v $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Uvedené hodnoty představují průměry ze tří nezávislých experimentálních opakování.

Z obrázku 6 je patrné, že nejnižší permeační výkon vykazuje membrána M2 při obou sledovaných teplotních gradientech. Zvýšení ΔT na $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ nevedlo v případě této membrány k signifikantnímu nárůstu permeačního výkonu.

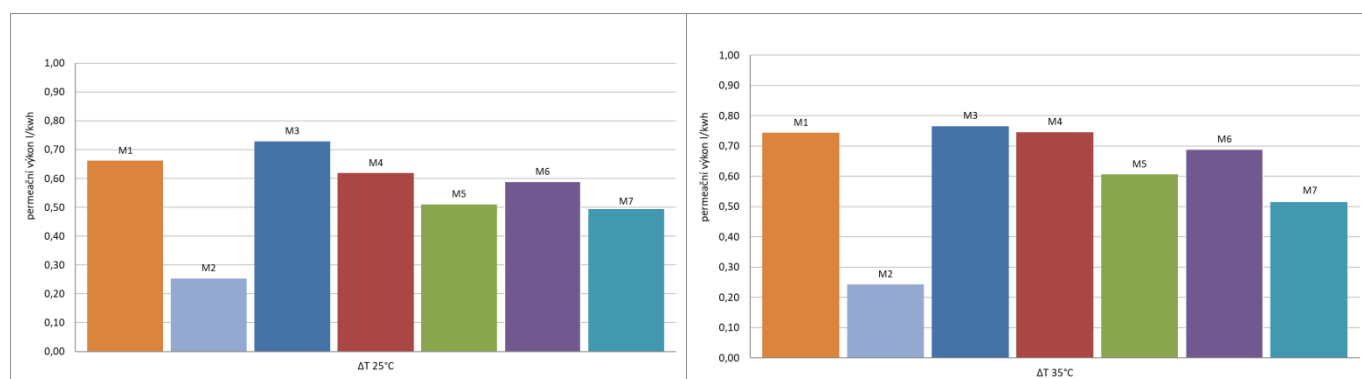
Při $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dosáhly membrány M1, M5, M6 a M7 relativně vyrovnaných permeačních výkonů. Vyšší permeační výkon v tomto režimu byl zaznamenán u membrán M3 a M4.

Při vyšším teplotním gradientu ($\Delta T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) jsou rozdíly v permeačních výkonech membrán výraznější než při $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Membrány M1 a M5 dosáhly srovnatelného permeačního výkonu s membránou M4. Všechny tři uvedené membrány však zaostávají za membránou M3, která dosáhla nejvyššího permeačního výkonu v celém souboru testovaných podmínek.

S výjimkou membrány M2 dosahují ostatní membrány vysoké efektivity. Jejich permeační výkony již při $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dosahují hodnot $20 - 27\text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, což jsou hodnoty srovnatelné s permeačním výkonem reverzní osmózy, který se pohybuje v rozmezí $10 - 30\text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})^{20}$.



Obrázek 6: Permeační výkon testovaných membrán při $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\Delta T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$



Obrázek 7: Permeační výkon testovaných membrán při $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ vztažený na jednotku spotřebované energie

Přepočet permeačního výkonu na jednotku spotřebované energie (kWh), viz obrázek 7, poskytuje výsledky, které reflektují i tepelnou vodivost testovaných membrán.

Nejnižší permeační výkon (l/kWh) vykazuje při obou sledovaných teplotních gradientech membrána M2. Při $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ dosahuje nejlepších výsledků membrána M3. Při vyšším teplotním gradientu ($\Delta T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) je permeační výkon membrány M3 statisticky srovnatelný s výkony membrán M1 a M4.

U membrán M2, M3 a M7 nedošlo při vyšším teplotním gradientu ($\Delta T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) k tak výraznému nárůstu permeačního výkonu (l/kWh) jako u membrán M1, M4, M5 a M6. To nastiňuje rozdíly v tepelné vodivosti membrán. Membrána M3 sice dosahuje nejlepších permeačních výkonů při $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, nicméně při navýšení tohoto gradientu na $\Delta T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl pozorován menší relativní nárůst permeačního výkonu v porovnání s ostatními membránami. Podobný jen byl pozorován i u membrán M2 a M7. Z experimentů tedy vyplývá, že tyto membrány mají vyšší tepelnou vodivost, která vede ke zvýšeným tepelným ztrátám způsobeným teplotní polarizací. Teplotní polarizace je jev, při kterém dochází ke snížení teploty na povrchu membrány na straně teplého vstupního roztoku a naopak ke zvýšení teploty na straně studeného destilátu ve srovnání s teplotou ve středu kapalné fáze. Zvýšení ΔT na $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ vede u membrán s vyšší tepelnou vodivostí k intenzivnější teplotní polarizaci a s tím spojenému nárůstu tepelných ztrát, jehož důsledkem je nárůst energetické náročnosti na ohřev vstupního roztoku. Proto je nárůst permeačního výkonu normalizovaného na jednotku spotřebované energie (kWh) u těchto membrán (M2, M3, M7) minimální.

Závěry

Provedené experimenty potvrdily dostatečnou účinnost membránové destilace s přímým kontaktem (DCMD) i při nízkých teplotních gradientech, což naznačuje potenciál pro využití odpadního tepla jako primárního zdroje energie pro ohřev vstupního roztoku.

Podstatným zjištěním je prokazatelný pozitivní vliv membránové podložky z polyesterové tkaniny Polynetex green 300 g/m², která nejenže výrazně zvýšila permeační výkon (o 35 – 60 %), ale také zlepšila stabilitu membrány zamezením její prohýbání a deformaci. Tyto výsledky zdůrazňují důležitost optimalizace membránového modulu pro dosažení maximální efektivity a provozní spolehlivosti procesu.

Testování různých membrán odhalilo značné rozdíly v jejich permeačních výkonech a tepelné vodivosti. Z hlediska kombinace vysokého permeačního výkonu a nízkých tepelných ztrát se jako nejvhodnější ukázaly membrány M1 a M4, naopak membrána M2 vykazovala výrazně nejhorší výsledky. Tyto poznatky podtrhují potřebu systematického testování a selekce membrán v laboratorním měřítku před jejich uvedením v praxi. Pro zajištění maximální energetické účinnosti destilačního procesu je nezbytné volit membrány s optimálním poměrem mezi vysokým permeačním výkonem a nízkou tepelnou vodivostí.

Poděkování

Tato práce vznikla s podporou projektu TH03030240.

Literatura

1. Song L., Li B., Sirkar K., Gilron J.: Ind. Eng. Chem. Res., 46(8), 2307 (2007).
2. Julia, H., Nurgirisia N., Qiu G., Ting Y. P., Wenten I. G.: J. Water Process Eng., 46, 102615 (2022).
3. Kebria M. R. S., Rahimpour A., v knize: *Advances in membrane technologies* (Abdelrasoul A., Ed.), kap.4, Intech Open, London 2020.
4. Carmona B., Abejón R.: Membranes, 13(4), 385 (2023).
5. Ramlow H., Machado R. A. F., Bierhalz A. C. K., Marangoni C.: Chem. Eng. Commun., 207(8), 1062 (2020).
6. Ramlow H., Machado R., Marangoni C.: Water Sci Technol, 76 (10), 2565 (2017).
7. Venzke C. D., Rizzana D. U., Giacobbo A., Rodrigues M. A. S., He T., Bernardes A. M.: J. Water Process Eng., 39, 101722 (2021).

8. Wu Y., Kang Y., Zhang L., Qu D., Cheng X., Feng L.: J. Environ. Sci., 65, 253 (2018).
9. Jeong S., Song K. G., Kim J., Shin J., Maeng S. K., Park J.: J. Hazard. Mater., 409, 124499 (2021).
10. Wang W., Li J., Shi W.: Environ. Sci. Pollut. Res., 26(13), 13032 (2019).
11. Liu H., Wang J.: J. Hazard. Mater., 261, 307(2013).
12. Francis L., Al-Amoudi A., Al-Abri M., Al-Ghafri R., Al-Marzouqi A.: Water Res., 218, 118498 (2022).
13. Nguyen Q. M.: J. Tech. Educ. Sci., 18(3), 21 (2023).
14. Nasir A. M., Adam M. R., Kamal S. N. E. A. M., Jaafar J., Othman M. H. D., Ismail A. F., Salleh W. N. W.: Sep. Purif. Technol, 286, 120454 (2022).
15. Eykens K., De Sitter C., Dotremont L., Pinoy B., Van der Bruggen B.: Sep. Purif. Technol. 182, 36 (2017).
16. Al-Obaidi M. A., Kara-Zaitri C., Curcio E.: Desalination, 416, 1 (2017).
17. El-Bourawi M. S., Ding Z., Ma R., Khayet M.: J. Membr. Sci., 301(1-2), 200 (2007).
18. Souhaimi M. K., Khayet M., & Matsuura T.: *Membrane distillation: principles and applications*, Elsevier, Amsterdam 2011.
19. Kalluri S. K. P., Gahlot M., Das A.: Sep. Purif. Technol., 280, 119864 (2022).
20. Lee K. P., Arnot T. C., Mattia D.: J. Membr. Sci., 370(1-2), 1 (2011).
21. Loftus G. R., Masson M. E.: Psychonomic bulletin & review, 1(4), 476 (1994).

Low-temperature-gradient membrane distillation and testing of commercially available membranes

Zuzana HONZAJKOVÁ^{a*}, Marek ŠÍR^a, Jiří HENDRYCH^a, Pavla TOMÁŠOVÁ^a, Marek DOLEŽEL^b

^a University of Chemistry and Technology Prague, Faculty of Environmental Technology, Czech Republic;

^b Chemoprojekt, a.s.

* corresponding author: e-mail: zuzana.honzajkova@vscht.cz

Summary

In the framework of this study, the efficiency of direct contact membrane distillation (DCMD) was investigated at such low temperature gradients ($\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C} - 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) that waste heat could be used for heating, thus substantially reducing the operating costs of the process. Three series of experiments were carried out: the first and second series tested the influence of the temperature gradient (ΔT) and the Polynetex green 300 g/m² membrane support on the permeation performance of the membrane, comparing configurations with and without the support. The third series compared the permeation performances of seven different commercial membranes. The results showed that the membrane support significantly increases permeation performance (by 35 – 60%) and prevents membrane deformation. It was confirmed that MD is effective even at low ΔT ; the tested membranes (with the exception of M2) achieved permeation performances comparable to reverse osmosis (20 – 27 L/(m²·h)) already at $\Delta T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Membrane testing showed considerable differences in their permeation performances, which are even more pronounced with an increase in the temperature gradient. Some membranes (e.g., M3), despite higher permeation performances, are accompanied by higher heat losses, which reduces their specific permeation performance relative to the energy consumed.

Keywords: Membrane distillation, waste heat utilization, membrane permeation performance

Laboratorní respirační testy a jejich význam v rámci nápravy ekologických zátěží

Jana CHUMCHALOVÁ^a, Martin KUBAL^b, Tomáš LANK^b, Lucie ORAVOVÁ^b, Andrey BULKIN^a, Natálie JUSTOVÁ^c, Patricie MALÁ^c, Jiří HENDRYCH^c

^a Ústav udržitelnosti a produktové ekologie, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^b Katedra environmentální chemie a technologie, Fakulta životního prostředí, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Pasteurova 3632/15, 400 96 Ústí nad Labem

^c Ústav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: jana.chumchalova@vscht.cz

Souhrn

V práci bylo na základě relevantních technických norem navrženo experimentální uspořádání laboratorního respiračního testu určeného pro ověření proveditelnosti aerobní bioremediace kontaminované zeminy. Na tomto zařízení byl proveden 42-denní respirační test, kde vstupní kontaminovaný materiál představovala zemina s uměle přidaným dodekanem. V rámci testu byla sledována jednak varianta aerobní bioremediace s pouze přidanými živinami a dále varianta aerobní bioremediace s přidanými živinami a současně také degradujícími mikroorganismy. Průběžným sledováním produkovaného oxidu uhličitého a provedením dalších doplňkových analýz byl získán rozsáhlý soubor experimentálních dat, na jehož základě byla následně sestavena rovnice kinetiky biodegradace přítomného dodekanu. Rovnice byla poté použita pro odhad časové náročnosti dosažení hypotetického sanačního limitu.

Klíčová slova: biodegradace, horninové prostředí, kontaminace, zemina, respirační test

Úvod

Termín „laboratorní respirační test“ je v širším rámci technické péče o životní prostředí obecně používán pro označení analytické procedury, jejímž prostřednictvím je kvantifikována biologická stabilita organického materiálu v aerobních podmínkách. Při omezení na tuhé zvodnělé matrice je tento termín odborné veřejnosti známý ze dvou oblastí - 1) hodnocení charakteristik zemědělské půdy a 2) hodnocení biologické rozložitelnosti odpadů¹⁻⁴. V první z uvedených oblastí jsou respirační testy používány například pro posouzení rozložitelnosti organického podílu v půdách, vyžrálosti kompostu nebo jiných aplikovaných produktů, případně dostupnosti fyziologicky využitelného dusíku. Ve druhé oblasti (při značném zjednodušení) slouží respirační testy k rozlišení odpadu biologicky stabilního od odpadu s významným podílem organické složky a malou biologickou stabilitou. Výsledek respiračního testu tak například umožní nebo naopak znemožní uložení určitého odpadu na skládku s nižším stupněm technického zabezpečení. Pro první uvedený případ jsou k dispozici předpisy a metodiky vycházející ze zákona 334/1992 Sb. (ochrana zemědělského půdního fondu). Druhá oblast je potom legislativně zakotvena zejména zákonem 541/2020 Sb. (zákonem o odpadech). Technické podrobnosti laboratorních respiračních testů jsou u obou výše uvedených a legislativně zakotvených oblastí specifikovány až do úrovně technických norem.

Mimo dvě výše vymezené oblasti a citované legislativní podklady je ovšem termín „respirační test“ používán v rámci nápravy ekologických zátěží vázaných na horninové prostředí, specificky potom v případě lokalit kontaminovaných organickými biodegradovatelnými látkami.

Teoretická část

V České republice není k dispozici specifický zákon pro oblast nápravy ekologických zátěží a termín „ekologická zátěž“ zde tedy nemá legislativně zakotvenou definici. Obecně je přijímán výklad MŽP ČR⁵, který tímto termínem označuje závažnou kontaminaci horninového prostředí, ke které došlo nevhodným nakládáním s rizikovými látkami (včetně aktuálních havarijních situací). Zjištěná kontaminace je považována za „starou ekologickou zátěž“, pokud vznikla před platností zákona o velké privatizaci (zákon č. 92/1991 Sb.) nebo původce kontaminace již neexistuje či není znám. Z čistě technického pohledu není ale mezi oběma terminologickými variantami žádný rozdíl.

Česká republika se vyznačuje mimořádně vysokým počtem lokalit nesoucích ekologickou zátěž, což je důsledkem dlouhodobé intenzivní průmyslové činnosti soustředěné na relativně malém území. Průzkum provedený již před dvěma dekádami v rámci 38 evropských států⁶ (včetně členských zemí EU) identifikoval přibližně 342 000 lokalit s prokázanou kontaminací a více než 2 500 000 potenciálně kontaminovaných míst. Celoevropský průměr počtu prokazatelně kontaminovaných lokalit na 10 000 obyvatel je zde uváděn hodnotou 2,46, pro samotnou Českou republiku potom hodnotou 13,2. V systému evidence kontaminovaných míst (SEKM) bylo v době přípravy tohoto textu k dispozici více než 16 000 záznamů⁷. Významná část z výše uvedených počtů lokalit je kontaminována ropnými látkami a aromatickými nebo polyaromatickými uhlovodíky, při jejichž odstraňování bývá typicky využíván proces aerobní bioremediace⁶.

Při absenci zákonem podložených limitních hodnot kontaminace horninového prostředí je pro každou lokalitu nezbytné v přípravné fázi nápravného opatření vypracovat expertní stanovisko - tzv. analýzu rizika, kde je stanovena a zdůvodněna míra, do které je zapotřebí přítomnou kontaminaci odstranit (tzv. sanační limit). Rozhodnutí o nápravě pak vydá Česká inspekce životního prostředí při využití některého z příbuzných zákonů, nejčastěji zákona č. 254/2001 Sb. (§ 42). V praxi bývá ale bohužel běžné, že se stanovený sanační limit ukáže být v předepsaném čase technologicky nedosažitelný a musí být zvyšován, případně dochází ke změně použité sanační technologie. Problémy s dokončováním nápravných opatření jsou v odborné veřejnosti známé a reflektuje je například také NKÚ⁸. Jedním z dosud opomíjených nástrojů ke zvýšení spolehlivosti závěrů rizikových analýz je podle autorů tohoto textu zásadní opomíjení laboratorních sanačních testů.

K otázce laboratorního zkoumání bioremediačních procesů bylo již publikováno značné množství textů, jejichž kritické zhodnocení bylo autory tohoto textu prezentováno na jiném místě⁹. Pouze tedy ve zkratce lze uvést, že za cíle laboratorních bioremediačních testů je typicky považováno 1) prokázání přítomnosti degradujících mikroorganismů; 2) posouzení toxických účinků přítomných kontaminantů vůči degradujícím mikroorganismům; 3) určení spektra potřebných živin a stanovení jejich množství; 4) posouzení případných rizik při aplikaci živin na dané lokalitě. Naplnění těchto cílů vyžaduje nemalé a nikoli krátkodobé úsilí multioborového týmu s velmi dobrým a drahým vybavením. Nad rámec výše specifikovaného a obecně uznávaného smyslu laboratorních bioremediačních testů ovšem existuje ještě další dílčí cíl, který bývá v literatuře reflektován jen zcela okrajově¹⁰⁻¹³. Tímto cílem je prokázání technologické proveditelnosti nápravného opatření v idealizovaných laboratorních podmínkách a nástrojem pro jeho dosažení je právě laboratorní respirační test.

Pro sestavení laboratorní aparatury a nastavení podmínek respiračního testu a jeho vyhodnocení lze využít několik technických norem. Podrobný popis základních principů laboratorních testů aerobního rozkladu organických látek v zeminách přináší norma ČSN EN ISO 11266¹⁴. Zde jsou specifikovány požadavky na 1) výběr, vzorkování a popis zkušební zeminy; 2) způsob umělé kontaminace; 3) nastavení podmínek laboratorního testu (teplota, obsah vody, doba, monitoring); 4) způsob vyhodnocení výsledků. Současně tato norma ponechává značný prostor ohledně konkrétního provedení testu. Přesnější technická vodítka k provedení testu aerobního rozkladu organických látek poskytuje norma ISO 14239¹⁵, která specifikuje šest možných laboratorních a instrumentálních uspořádání: 1) průtokové uspořádání; 2) kolonový test se zachytem ve směsi hydroxidu sodného a vápenatého; 3) biometrický test; 4) radiorespirometrický test; 5) mikroradiorespirometrický test a 6) test s miniaturizovaným respiometrem. U každého typu testu jsou zde přehledně doloženy výhody a nevýhody. Postupem pro stanovení mikrobiální respirace v aerobních zeminách se dále specificky zabývá norma ISO 16072¹⁶ z roku 2002, ve které jsou popsány chemické a instrumentální postupy pro

stanovení úbytku kyslíku nebo vzniku oxidu uhličitého v průběhu respiračního testu. Konečně potom norma ISO 17155¹⁷ definuje výpočetní vztahy, s jejichž pomocí lze na základě laboratorních respiračních testů vyjádřit kinetiku rozkladu degradované organické látky.

K výše naznačeným teoretickým podkladům náleží dále také rozsáhlý znalostní aparát související s konceptem biodostupnosti a s procesy stárnutí kontaminace. Oba tyto významné faktory jsou v práci zmíněny pouze ve zkratce, neboť v daném kontextu není bohužel prostor pro jejich obsáhlejší rozbor a navíc zde nabývají velmi specifické podoby.

Biodostupný podíl kontaminantu bývá ve vodných systémech (bez přítomnosti tuhé fáze) totožný s analyticky zjištěným množstvím pouze v ideálním případě, kdy je kontaminant zcela přístupný mikrobiálnímu (obecněji biochemickému) přeměně. V praxi bývá u čistě vodných systémů biodostupný podíl typicky nižší oproti analytické hodnotě, ale nemůže být vyšší. V kontaminovaných zemínách k této situaci dojít může. Při vstupu kontaminantu do zeminy se jeho část naváže na tuhou matici tak silně, že se stane pro analytickou proceduru (zejména předúpravu vzorku) nedostupnou. Přítomné mikroorganismy si ovšem cestu i k takto silně vázanému kontaminantu najít mohou a potom může nastat situace, kdy je biodostupné množství větší oproti analyticky zjištěné hodnotě. V případě laboratorních respiračních testů by se taková situace projevila nadstechiometrickou produkcí oxidu uhličitého, pokud bychom jako základ vzali právě analytickou koncentraci a respirační test by probíhal dostatečně dlouhou dobu. Otázka stárnutí kontaminace je u znečištěných zemín rovněž mimořádně důležitá. Doba mezi vstupem kontaminantu do zeminy a dosažením ustáleného stavu bývá na většině kontaminovaných lokalit typicky velmi dlouhá, běžně i v řádu desítek let. Procesy stárnutí jsou mimořádně komplexní a z hlediska biodostupnosti mohou mít pozitivní a negativní účinek. V kontextu této práce bylo považováno za zásadní, aby byl charakter kontaminace do té míry ustálený, aby se v průběhu respiračního testu (tedy v řádu desítek dnů) neměnil. Modelový kontaminant byl vnesen do zeminy v přebytku těkavého rozpouštědla, což podle dlouhodobých zkušeností autorů zajišťuje po odpaření rozpouštědla v čase již stabilní distribuci kontaminantu v systému zemina – voda – vzduch.

Technické provedení laboratorního respiračního testu nemá dosud v rámci České republiky ustálenou podobu. V obecném povědomí současně existuje málo podložený názor, že tento typ testu lze provést v krátkém čase, například během několika málo dnů (podobně jako BSK₅ či AT₄). Cílem této práce tedy bylo vypracování a ověření přesné metodiky laboratorního respiračního testu aerobní bioremediace v souladu s ustanovením výše uvedených ISO norem a racionálně vyhodnotit potřebnou dobu jeho trvání. Specifický důraz byl zde kladen na zjištění technologicky zásadních parametrů – tedy určení ideální kinetiky rozkladu kontaminantu a identifikace případných meziproductů rozkladu.

Experimentální část

Pro modelový laboratorní respirační test byl na pozemku určeném pro residenční výstavbu domu (po sejmutí orniční vrstvy) odebrán vzorek zeminy o hmotnosti 20 kg. Odebraný materiál byl typově označen jako sprašový sediment. Vzorek byl v laboratoři vysoušen po dobu 5 dnů při teplotě okolí a následně separován s pomocí síta o velikosti oka 2 mm. Podsítná frakce o hmotnosti cca 6 kg při zbytkovém obsahu vody 2,0 % hm. byla použita jako dobře homogenizovatelný základ pro respirační test a na tomto materiálu bylo provedeno stanovení prvkového složení metodou XRF a stanovení celkového organického uhlíku metodou elementární analýzy. Z uvedeného množství podsítné frakce byly 4 kg určeny pro umělou kontaminaci a 2 kg sloužily jako referenční materiál.

Umělá kontaminace byla provedena přidáním dodekanu (C₁₂H₂₆, p.a. čistota) v množství 7 000 mg/kg sušiny, přičemž dodekan byl do zeminy pro zajištění rovnoměrné distribuce přidán v pětinasobném objemovém množství hexanu. Přidaný hexan byl následně odpařen v digestoři při laboratorní teplotě. Do osmi umělohmotných vzduchotěsných vzorkovnic typu Lock-Lock o objemu 1000 ml bylo naváženo vždy 0,5 kg kontaminované zeminy, do jedné další vzorkovnice bylo naváženo opět 0,5 kg referenční zeminy bez kontaminace. Experimentální podmínky v jednotlivých vzorkovnicích byly poté nastaveny přidáním vody, živin a bakteriální kultury *Pseudomonas fluorescens* ATCC 13525, jak je specifikováno v tabulce 1. Před zahájením respiračních testů byla provedena analytická kontrola kontaminace metodou C₁₀-C₄₀, kde zjištěné hodnoty jsou rovněž ukázány v tabulce 1.

Tabulka 1: Výchozí parametry modelového laboratorního respiračního testu

Stanovení Přídavek	Zemina							
	kontaminovaná							nekontaminovaná
	číslo vzorku							
	1	2	3	4	5	6	7	8
analýza C ₁₀ -C ₄₀ * (mg/kg)	4 650	4 680	4 580	4 080	5 260	4 860	4 790	< 20
živiny**	---	ano	ano	ano	ano	ano	ano	---
kultura***	---	---	---	---	ano	ano	ano	---
voda (ml)	50	50	50	50	50	50	50	50

*Stanovení metodou plynové chromatografie, podle ČSN EN 14039

**Přídavek živin v poměru C:N:P = 120:10:1 (přídavek do jedné vzorkovnice činil 0,987 g NH₄Cl, 1,865 g KNO₃, 0,502 g KH₂PO₄).

*** Zemina byla inokulována bakteriální kulturou *Pseudomonas fluorescens* ATCC 13525. Do zeminy byl pipetován 1 ml suspenze o koncentraci 10¹⁰ KTJ/ml. Suspenze byla připravena po dvoudenní kultivaci kmene na agarové plotně se ztuhlou kultivační půdou „Trypton sójový agar“ při 25 °C spláchnutím do fyziologického roztoku.

Vzorkovnice podle výše uvedených specifikací byly uzavřeny vzduchotěsnými víčky. Do každého víčka byly napevno instalovány dvě polyethylenové hadičky pro monitoring koncentrace oxidu uhličitého, který byl předpokládán jako finální produkt biodegradace zvoleného kontaminantu. Zvlhčený vzorek zeminy zabíral přibližně třetinu objemu vzorkovnice, zbylý objem byl vyplněn vzduchem. Každá z hadiček byla uzavřena zátkou a navíc ještě ocelovou tlačkou. Ve zvolených časových intervalech (~ 2 – 3denních) byly měřeny koncentrace oxidu uhličitého a kyslíku v head-space vzorkovnic (napojením přístroje Greisinger G 1910-02 nebo Multitec 540 na hadičky). Po každém měření byla vzorkovnice otevřena, zemina pečlivě promíchána skleněnou tyčinkou a opět vzduchotěsně uzavřena. Běžná pozadřová koncentrace oxidu uhličitého (~ 500 ppm) byla odečítána od změřených hodnot. Celková doba trvání laboratorního respiračního testu byla určena na 42 dnů, přičemž teplota byla během této doby udržována na hodnotě 21 ± 1 °C. Pro udržení nastaveného obsahu vody (10 % hmot.) byly vzorkovnice průběžně převažovány a zjištěné úbytky doplňovány (toto ale bylo zapotřebí až ke konci testu. Na začátku a konci laboratorního respiračního testu byly odebrány vzorky na analýzu C₁₀ – C₄₀, na identifikaci a kvantifikaci případných meziproduktů aerobního rozkladu a rovněž na stanovení počtu kultivovatelných mikroorganismů. Na počátečním referenčním nekontaminovaném vzorku byla rovněž provedena analýza TOC a XRF. Nastavená vlhkost zeminy se v průběhu respiračního testu neměnila.

Pro stanovení počtu mikroorganismů byla použita metoda opírající se o tři zdroje^{18, 19, 20}. Do předvážené sterilní Duran Schott lahvičky (objem 250 ml) se navážilo 3 g zeminy. Do lahvičky byl napipetován Ringerův roztok o čtvrtinové koncentraci (R1/4 roztok) v poměru 1 : 9. Následně byl vzorek homogenizován na třepačce 10 min, 400 rpm. Těsně před odběrem inokula byl vzorek ručně rozmíchán, ponechán stát 2 min. Poté byl pipetován 1 ml vzorku těsně pod hladinou a použit pro přípravu desítkového ředění opět do roztoku R1/4. Na agarové plotny se ztuhlou kultivační půdou „Živný agar“ bylo rozetřeno inokulum. Kultivace probíhala za aerobních podmínek při 25 °C po dobu 7 dní. Počítání kolonií a stanovení celkového počtu bylo provedeno normovaným postupem²¹. Stanovení počtu *Pseudomonas fluorescens* ATCC 13525 bylo provedeno ze suspenze po rozmíchání na vortexu, následně byla připravena řada desítkového ředění do roztoku R1/4. Dále stanovení počtu probíhalo stejným způsobem jako u vzorků zemín²¹.

Výsledky a diskuse

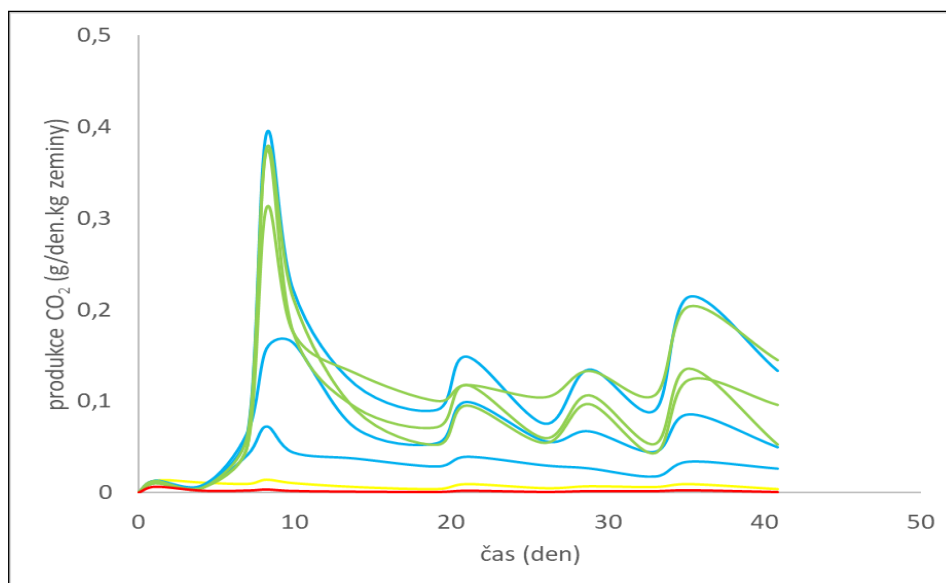
Výchozí složení použité zeminy před nadávkováním kontaminantu (6 kg podsítné frakce < 2 mm) je sumarizováno v tabulce 2. Při odběru byla reflektována snaha získat testovací materiál bez zvýšeného obsahu toxických kovů, aby tak později vnesená organická látka představovala jediný a dobře definovaný antropogenní faktor. Data v tabulce 2 dokládají pouze nevýznamné obsahy minoritních toxických prvků, které nenaznačují překročení hodnot přirozeného pozadí. Obsah celkového organického uhlíku je dán rozdílem mezi TC a TIC₄₀₀ a činí tedy 0,36 % hmot..

Tabulka 2: Obsah majoritních a minoritních prvků v použité modelové zemině

Majoritní prvky (% hmot.)										
Si	Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	P	Ti	TIC ₄₀₀	TC
36,1	5,84	3,25	0,58	2,74	3,31	0,47	0,13	0,56	0,54	0,90
Minoritní prvky (mg/kg sušiny)										
S	Cl	V	Cr	Ni	Zn	Ba	Mn	As	Sr	W
372	89	103	< 30	64	62	810	690	< 30	220	130

Při umělé kontaminaci byl do zeminy přidán dodekan v množství 7 000 mg/kg sušiny, přičemž analytická kontrola provedená stanovením parametru C₁₀-C₄₀ při zahájení vlastního respiračního testu ukázala hodnotu 4 700 mg/kg sušiny. I přes zřejmý číselný rozdíl se ve skutečnosti jedná o dobrou shodu mezi přidáním množství dodekanu a zjištěnou analytickou odezvou. Skutečnost, že část organického kontaminantu uměle vneseného do zeminy se při následné analytické kontrole „ztratí“ je dlouhodobě známá a je vysvětlována zejména chemisorpcí, při které se určitý podíl přivedeného kontaminantu naváže na danou matici tak silně, že se vůči analytické proceduře (typicky ve fázi předúpravy vzorku) stane „neviditelným“. U zemin bývá schopnost chemisorpce přisuzována přirozeným organickým látkám a jílovým minerálům.

Průběžné monitorování respiračního testu spočívalo ve sledování koncentrace oxidu uhličitého, který byl uvažován za koncový produkt aerobního rozkladu. Celková doba trvání respiračního testu činila 42 dnů a v průběhu této doby bylo provedeno 13 měření koncentrace oxidu uhličitého v head-space vzorkovnic. Časové průběhy produkce oxidu uhličitého v rámci celého respiračního testu jsou pro jednotlivé vzorkovnice ukázány v souhrnné formě na Obr. 1, kde jsou barevně rozlišeny čtyři různé podmínky aerobního rozkladu dodekanu, jehož koncovým produktem je oxid uhličitý.



Obrázek 1: Tvorba oxidu uhličitého v průběhu laboratorního respiračního testu pro kontaminovanou zeminu bez přidavku živin a degradérů (vzorek 1 ■); kontaminovanou zeminu s přidavkem živin (vzorek 2, 3, 4 ■); kontaminovanou zeminu s přidavkem živin a degradérů (vzorek 5, 6, 7 ■); nekontaminovanou zeminu (vzorek 8 ■).

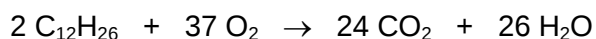
Červená barva odpovídá pozadové koncentraci oxidu uhličitého v nekontaminované zemině, kterou z hlediska aerobní bioremediace považujeme za referenční systém. Hodnoty měřené v této vzorkovnici se pohybovaly v rozmezí ~ 600 - 900 ppm a byly tak vždy sice jen mírně, ale přesto měřitelně vyšší oproti obvyklé koncentraci v prostoru laboratoře, která se pohybovala průměrně na hodnotě 500 ppm a byla v rámci následných bilančních výpočtů od měřených hodnot odečítána. V případě

nekontaminované zeminy se její přirozená organická hmota považuje obecně již za stabilizovanou a další rozklad se již neočekává vůbec nebo pouze s nevýznamnou intenzitou. Žlutá linie na obrázku 1 odpovídá produkci oxidu uhličitého v kontaminované zemině bez přidavku živin a degradujících mikroorganismů, měřené hodnoty se zde během testu pohybovaly v rozmezí 1400 – 3500 ppm. Jedná se o hodnoty odpovídající velmi pomalému rozkladu, při kterém kontaminant může setrvávat v zemině po dobu vyšších jednotek nebo až nižších desítek let.

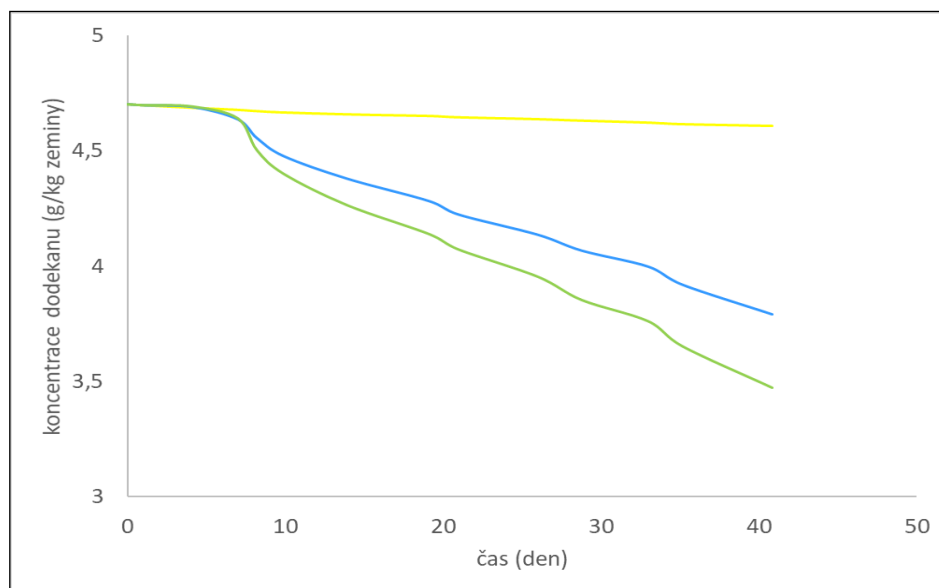
Tři modré linie na obrázku 1 odpovídají aerobnímu rozkladu po přidání živin, ale bez přidání degradérů. Dobře jsou zde zřejmé trendy popsané v teoretickém mechanismu respirace zemin kontaminované biodegradovatelnou organickou látkou¹⁷. Jedná se zejména o 1) exponenciální nárůst rychlosti po zhruba pětidenní indukční prodlevě a identifikaci maximální respirační aktivity; 2) pokles respirační aktivity na dlouhodobě vcelku ustálenou hodnotu po dalších zhruba deseti dnech; 3) značný rozptyl hodnot u třech opakování. Podrobná interpretace mechanismu produkce oxidu uhličitého není pouze na základě výsledků na obrázku 1 možná a nebyla ani cílem práce. Je nicméně zřejmé, že biodegradace dodekanu na oxid uhličitý zde byla výsledkem komplexního působení mnoha biochemických, chemických a transportních procesů ve složitém třífázovém systému. V experimentální zemině nemohl během testu nastat nedostatek živin a kyslíku a průběžně byl odváděn také vzniklý oxid uhličitý. V okamžiku dosažení maximální respirační rychlosti (mezi 10 – 15 dnem testu) byl degradován teprve velmi malý podíl dodekanu. Výrazný nástup biodegradace rychlosti a její následný pokles tak s největší pravděpodobností souvisel s dostupností kontaminantu (povrch – objem částic) případně transportními jevy. K velkému zjištěnému rozptylu měřených dat je zapotřebí uvést, že respirační testy byly prováděny s využitím dlouholetých zkušeností v laboratorním výzkumu a s maximální pečlivostí. Podle dřívějších zkušeností autorů není tato úroveň rozptylu u opakovaných mikrobiologických experimentů nijak výjimečná a problém lze řešit větším počtem opakování.

Zelené linie na obrázku 1 potom ukazují produkci oxidu uhličitého ve vzorkovnicích, do kterých byly přidány živiny a současně kultura mikroorganismů s prokázanou schopností degradovat ropné uhlovodíky. Časový průběh zjištěných závislostí je v tomto případě podobný jako u vzorkovnic bez degradérů a jejich interpretace je tedy v podstatě stejná. Zřejmým rozdílem je zde pouze menší rozptyl mezi třemi prezentovanými liniemi. Jelikož varianta s přidávanými degradéry je technicky výrazně složitější než varianta pouze s přidávanými živinami, je velmi důležité vyhodnotit a porovnat obě tato uspořádání z hlediska času potřebného pro dosažení zvolené zbytkové koncentrace kontaminantu (v technologické praxi tedy odhad doby potřebné pro dosažení sanačního limitu).

Pro porovnání obou variant aerobní biodegradace byly tedy hodnoty měřené vždy ve třech stejných vzorkovnicích (2, 3, 4; 5, 6, 7) nejprve zprůměrovány a posléze přepočítány na množství degradovaného dodekanu podle stechiometrické rovnice:



Úbytek koncentrace dodekanu v průběhu respiračního testu je potom v souhrnné formě ukázán na obrázku 2, kde je dobře zřejmý rozdíl v rychlosti biodegradace v samotné kontaminované zemině a v zemině po přidavku živin nebo živin a degradérů. Referenční časová závislost pro kontaminovanou zeminu bez přidavku živin a degradérů (žlutá linie) prezentuje výsledky pouze z jednoho měření a má tedy spíše indikativní charakter. V praxi by tato referenční linie odpovídala situaci, kdy je rozklad kontaminantu v zemině ponechán pouze na působení přirozených dějů. Časové závislosti na obrázku 2 byly následně vyhodnoceny prostřednictvím kinetiky prvního řádu a výsledné kinetické rovnice jsou prezentovány v tabulce 3. Současně jsou zde uvedeny teoretické doby potřebné pro dosažení dvou hypotetických sanačních limitů - 2000 mg/kg a 1000 mg/kg sušiny. Vyhodnocení biodegradace dodekanu prostřednictvím kinetiky prvního řádu představuje velmi zjednodušenou formu interpretace. V kontextu této práce jde ovšem o akceptovatelný postup, neboť laboratorní respirační test je zde chápán jako nástroj zásadního potvrzení nebo vyloučení technologické proveditelnosti. Pro podrobnější poznání složitých biodegradčních mechanismů potom slouží experimenty výrazně komplexnější a instrumentálně sofistikovanější.



Obrázek 2: Pokles koncentrace dodekanu v průběhu laboratorního respiračního testu pro kontaminovanou zeminu bez přidavku živin a degradérů (vzorek 1 ■); kontaminovanou zeminu s přidavkem živin (vzorek 2, 3, 4 ■); kontaminovanou zeminu s přidavkem živin a degradérů (vzorek 5, 6, 7 ■).

Tabulka 3: Vyhodnocení laboratorního respiračního testu s pomocí kinetiky prvního řádu

Varianta testu	Kinetická rovnice*	Teoretický čas pro dosažení sanačního limitu 2000 mg/kg	Teoretický čas pro dosažení sanačního limitu 1000 mg/kg
kont. zem.	$y = 4,7 \cdot e^{-0,0005 \cdot t}$	1708 dnů	3095 dnů
kont. zem. + ŽIV	$y = 4,7 \cdot e^{-0,005 \cdot t}$	171 dnů	310 dnů
kont. zem. + ŽIV + DG	$y = 4,7 \cdot e^{-0,008 \cdot t}$	107 dnů	193 dnů

* y = koncentrace dodekanu v zemině (mg/kg zeminy); t = čas (den)

Analýza $C_{10} - C_{40}$, která byla provedena na začátku testu u všech vzorkovnic a na konci testu u vzorkovnic 2 – 7 neukázala přítomnost jiných látek než dodekanu. Bylo tedy zřejmé, že původní chemikálie byla dodána v řádné p.a. čistotě a dále, že v průběhu aerobního rozkladu nevznikaly stabilní meziprodukty.

V rámci respiračního testu bylo dále provedeno stanovení celkového počtu kultivovatelných mikroorganismů na začátku respiračního testu a ve třicátý den jeho trvání. Získané výsledky jsou v souhrnné formě ukázány v tabulce 4. Na počátku testu se počty kultivovatelných mikroorganismů pohybovaly v řádu 10^5 až 10^6 KTJ/g zeminy, což je obvyklá úroveň pro nekontaminovanou nebo málo kontaminovanou zeminu s nízkým obsahem živin. Odběr vzorku pro počáteční mikrobiologické stanovení byl proveden pouze několik hodin po vmíchání kultury do zeminy, což byla příliš krátká doba pro adaptaci. Jak je zřejmé z obrázku 1, projevil se nástup degradační schopnosti přítomných mikroorganismů (ať již autochtonních nebo vnesených) až přibližně po pěti dnech od zahájení testu. Odběr provedený třicátého dne respiračního testu (tedy při vcelku již ustálené degradační rychlosti) ukázal jasný řádový rozdíl v kvantitě mikrobiálního osídlení mezi referenčními vzorky 1 a 8 a podporovanými vzorky 2 – 7. Číselné rozdíly prezentované pro tripplikovaná stanovení 2 – 4 a 5 – 7 jsou pro náročná mikrobiologická stanovení v zeminách běžná.

Tabulka 4: Výsledky stanovení počtů mikroorganismů ve vzorcích na začátku a na konci pokusu

	Zemina							
	kontaminovaná							nekontam.
	Číslo vzorku***							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	CPM [KTJ/g zeminy]							
počáteční stanovení**	$3,4 \times 10^5$	$7,1 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$	$1,9 \times 10^6$	$4,9 \times 10^5$	$1,5 \times 10^6$	$2,6 \times 10^6$
průměr		$1,0 \times 10^6$			$1,3 \times 10^6$			
stanovení 30. den testu	$2,1 \times 10^6$	$2,5 \times 10^9$	$6,9 \times 10^8$	$6,1 \times 10^8$	$2,3 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$	$1,7 \times 10^9$	$2,9 \times 10^6$
průměr		$1,3 \times 10^9$			$1,8 \times 10^9$			
nárůst oproti počátku	6,2	3521	627	508	1211	2653	1133	1,12
nárůst proti nekontam.	0,72	862	238	210	793	448	586	1

* CPM = celkový počet mikroorganismů; KTJ = jednotky tvořící kolonie

**ve stejný den, kdy bylo provedeno přidání kultury

***barevná označení odpovídají logice Obr. 1 a 2

Pokud interpretujeme výstupy prezentované výše na obrázcích 1 a 2 a v tabulkách 1 – 4 v logice hlavního cíle tohoto textu (doložení praktického významu laboratorních respiračních testů v přípravné fázi bioremediačního zásahu), vzniká potřeba upřesnit následující technické aspekty:

- 1) Jak dlouho má (musí) respirační test trvat?
- 2) Jaké technické uspořádání respiračního testu je pro daný účel vhodné?
- 3) Jaké parametry je nutné v rámci respiračního testu sledovat?
- 4) Jakým způsobem má být respirační test interpretován?

Ad. 1: Potřebná doba trvání respiračního testu

Laboratorní respirační test ukázaný v této práci během zhruba jednoho měsíce trvání dobře zachytil tři fáze biodegradačního děje (adaptační, exponenciální, stacionární). Test probíhal v podmínkách, které v realitě nápravy ekologických zátěží můžeme považovat za ideální a kde za prvotní úspěch nutno považovat již fakt, že biodegradace vůbec probíhá. Existuje mnoho důvodů, proč tomu tak nemusí být a doložitelné skutečnosti v teoretické části textu ukazují, že tomu tak v mnoha reálných situacích také nebývá. Relevantní technický předpis EN ISO 11266 minimální dobu respiračního testu nedefinuje, pouze dává doporučení, aby test netrval déle než 120 dnů.

Obvyklá praxe nápravy ekologických zátěží poskytuje pro realizaci nápravného opatření dobu tří let. Hlavním cílem laboratorního respiračního testu je objektivní doložení skutečnosti, že biodegradace (v idealizovaných podmínkách) alespoň v nějaké míře probíhá. Sekundárním cílem je potom stanovení kinetiky biodegradačního procesu. Pro doložení tohoto hlavního cíle musí probíhat respirační test nejméně po dobu adaptace. Ta bývá v odborné literatuře dokumentována pro časové úseky od několika desítek hodin až po několik desítek dnů. Minimální časová hranice respiračního testu se tedy definuje jen velmi těžko. Podle autorů tohoto textu by ale tato hranice neměla být kratší než jeden měsíc. Pro doložení výše uvedeného sekundárního cíle je potom zapotřebí získat takové množství dat k produkci oxidu uhličitého, aby bylo možné rozumně vykreslit kinetickou rovnici a extrapolovat ji na předpokládanou dobu nápravného opatření. Jako vhodné časové rozmezí se zde ukazuje interval 1 – 4 měsíce.

Ad. 2: Technické uspořádání respiračního testu

Způsob provedení respiračního testu použitý v této práci (viz Obr. 1) vycházel z technických norem EN ISO 14239 a EN ISO 16072. Podle názoru autorů byly z obou technických norem vybrány a zkombinovány nejvýhodnější dílčí konstrukční a měřicí prvky a principy. Mezi šesti konstrukčními principy respiračního testu, které nabízí norma EN ISO 14239, byl vybrán průtočný systém (flow-through incubation system), který byl zjednodušen tak, aby kladl minimální nároky na laboratorní zázemí a při zachování výhod tohoto systému (zejména jeho vhodnost pro dlouhodobé testování). Zjednodušení zde spočívalo zejména v použití semi-kontinuálního průtokového režimu a absenci zachytu oxidu uhličitého ve vstupním vzduchu. Semikontinuální režim (oproti plně kontinuálnímu) lépe vystihuje proces bioremediace v horninovém prostředí a klade menší nároky na instrumentální vybavení. Vynechání zachytu oxidu uhličitého ve vstupním vzduchu je umožněno skutečností, že běžné pozadové koncentrace v ovzduší (400 – 500 ppm) nejsou v daném kontextu nijak významné a bylo takto dosaženo významného zjednodušení aparatury.

Ad. 3: Sledované parametry

Nejdůležitějším sledovaným parametrem respiračního testu je koncentrace oxidu uhličitého v head-space vzorkovnic, přičemž je vhodné sledovat také o obsahy kyslíku, methanu a sirovodíku. U kyslíku jde o doložení jeho výrazného přebytku v průběhu testu, v případě methanu a sirovodíku potom o vyloučení jejich přítomnosti, které by případně indikovalo jiný než aerobní režim. Vstupní analýza použité zeminy zde zahrnuje prvkovou analýzu s důrazem na toxické prvky a stanovení C, H, N. Minimálně na počátku a konci respiračního testu je nutná analýza kontaminace, kde úkolem koncové analýzy je také prokázání či vyloučení meziproductů biodegradace. Podobně na začátku a konci testu by mělo být provedeno stanovení kultivovatelných mikroorganismů.

Ad. 4: Interpretace respiračního testu

Základem pro vyhodnocení laboratorního respiračního testu je matematický popis teoretické respirační křivky specifikovaný v technické normě EN-ISO 17155¹⁷. Produkci oxidu uhličitého ve vzorkovnicích je pro tento účel nutné nejprve normalizovat (vyjádřit v gramech na kilogram zeminy a den – viz obrázek 1) a následně vyhodnotit vztahem pro kinetiku prvního řádu. Na tomto místě je nutné připomenout hlavní smysl respiračního testu – tedy zjištění proveditelnosti bioremediačního zásahu a odhadu časové náročnosti tohoto zásahu. Vypočítaná kinetická rovnice v tomto směru slouží k extrapolaci naměřených dat a přesnost odhadu bude tím větší, čím déle laboratorní respirační test poběží. Zejména je důležité, aby test běžel dostatečně dlouho v ustálené fázi produkce oxidu uhličitého.

Závěr

Laboratorní aerobní biodegradace zeminy uměle kontaminované dodekanem prokazatelně doložila značnou časovou náročnost potřebnou pro řádné provedení laboratorního respiračního testu. Spolehlivá interpretace respiračního testu je možná až po dosažení ustálené rychlosti biodegradace a dostatečně dlouhém ponechání testované zeminy v této fázi procesu. Jako vhodný časový rámec pro provedení respiračního testu je na základě zde prezentovaných výsledků navrženo rozmezí 1 – 4 měsíce.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu OP JAK - ESURET (CZ.02.01.01/00/23_021/0009163).

Literatura

- 1) Adani F., Confalonieri R., Tambone F.: J. Environ. Qual. 33,1866 (2004).
- 2) Barrena R., Vázquez F., Sánchez A.: Waste Manage. Res. 24, 37 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.008>
- 3) Urban J., Šarapatka B. a kol. v knize: *Ekologické zemědělství: učebnice pro školy i praxi, I. díl*, str. 79 – 80, 1. vyd. MŽP ČR, Praha 2003.
- 4) Roy A., Holubová K., Plíva P., Dolan A.: AgritechScience 17, 1 (2011).
- 5) <https://mzp.gov.cz/cz/agenda/rizika-pro-zivotni-prostredi/kontaminovana-mista>, staženo 12.9.2025.
- 6) Panagos P., Van Liedekerke M., Yigini Y., Montanarella L.: J. Environ. Public Health 2013, 158764 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/158764>
- 7) Suchánek Z., Kubal M., Cajthaml T., Kopecká I.: WASTE FORUM 2, 151 (2024).
- 8) Nejvyšší kontrolní úřad: *Tisková zpráva ke kontrolní akci č. 23/01*. Praha, Česká republika 2024, <https://www.nku.cz/scripts/rka/detail.asp?cisloakce=23/01>, staženo 12.9.2025.
- 9) Chumchalová J., Kubal M.: Plant Soil Environ. 5, 191 (2020). <https://doi.org/10.17221/673/2019-PSE>
- 10) Adeyemo A.J.: Asian J. Adv. Agric. Res. 9(2), 1 (2019). <https://doi.org/10.9734/ajaar/2019/v9i229996>
- 11) Mariano A., Kataoka A.P.A. , de Franceschi de Angelis D., Bonotto D.: Braz. J. Microbiol. 38, 346 (2007). <https://doi.org/10.1590/S1517-83822007000200030>
- 12) el-Din Sharabi N., Bartha R.: Appl. Environ. Microbiol. 59(4), 1201 (1993).
<https://doi.org/10.1128/aem.59.4.1201-1205.1993>.
- 13) Soler-Rovira P., Fernández-Calviño D., Arias-Estévez M., Plaza C., Polo A.: Sci. Total Environ. 447, 25 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.077>
- 14) EN ISO 11266: Kvalita půdy - Návod pro laboratorní zkoušení biologického rozkladu organických chemikálií v půdě za aerobních podmínek (listopad 2020).
- 15) EN ISO 14239: Kvalita půdy - Laboratorní inkubační systémy pro měření mineralizace organických chemikálií v půdě za aerobních podmínek (listopad 2020).
- 16) EN ISO 16072: Kvalita půdy - Laboratorní metody pro stanovení mikrobiální půdní respirace (prosinec 2011).
- 17) EN ISO 17155: Kvalita půdy - Stanovení abundance a aktivity půdní mikroflóry s použitím respiračních křivek (listopad 2020).
- 18) Chen Y.: *Master's thesis*. University of Helsinki, Helsinki 2013.
- 19) Jiang Y., Brassington K.J., Prpich G., Paton G.I., Semple K.T., Pollard S.J.T., Coulon F.: Chemosphere 161, 300 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.032>
- 20) Chen F., Li X., Zhu Q., Ma J., Hou H., Zhang S.: Chemosphere 222, 98 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.122>
- 21) EN ISO 7218: Mikrobiologie potravinového řetězce - Obecné požadavky a návod pro mikrobiologické zkoušení (červenec 2025).

Laboratory-scale respiratory tests and their importance in reducing the environmental burden

Jana CHUMCHALOVÁ^a, Martin KUBAL^b, Tomáš LANK^b, Lucie ORAVOVÁ^b, Andrey BULKIN^a, Natálie JUSTOVÁ^c, Patricie MALÁ^c, Jiří HENDRYCH^c

^a Department of Sustainability and Product Ecology, Faculty of Environmental Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic

^b Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Environment, J. E. Purkyně University, Pasteurova 3632/15, 400 96 Ústí nad Labem, Czech Republic

^c Department of Environmental Chemistry, Faculty of Environmental Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic

corresponding author: e-mail: jana.chumchalova@vscht.cz

Summary

Based on relevant technical standards, the work proposed an experimental setup for a laboratory respiration test designed to verify the feasibility of aerobic biodegradation of contaminated soil. A 42-day respiration test was performed on this experimental system, where the input contaminated material was soil with artificially added dodecane. Through semi-continuous monitoring of the carbon dioxide produced and additional analyses, a set of data was obtained, on the basis of which an equation for the kinetics of dodecane degradation was compiled. The equation was then applied to estimate the time required to reach a hypothetical remediation limit.

Keywords: biodegradation, rock environment, contamination, soil, respiration test

Acknowledgment

The work was supported by OP JAK programme, project ESURET (CZ.02.01.01/00/23_021/0009163).

Repair and filling mortars based on metallurgical waste

Jana DAŇKOVÁ^a, Jana SEIDLEROVÁ^{b, d}, Adéla VALENTOVÁ^a, Petr BĚČÁK^{b, d}, Petr UNUCKA^c

^a VSB – Technical University of Ostrava, Faculty of Civil Engineering, Department of Building Materials and Diagnostics of Structures, Ludvíka Podéště 1875/17, 708 00 Ostrava – Poruba, Czech Republic

^b VSB – Technical University of Ostrava, Nanotechnology Centre CEET, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava – Poruba, Czech Republic

^c ECOCOAL s. r. o, Mrštíkova 4, 709 00 Ostrava 9, Czech Republic

^d Department of Chemistry and Physico-Chemical Processes, Faculty of Material Science and Technology, VSB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 00, Ostrava, Poruba, Czech Republic

e-mail: jana.dankova@vsb.cz jana.seidlerovava@vsb.cz adela.valentova@vsb.cz: petr.becak@vsb.cz unuckap@plazkat.cz

Abstract

The topic of this paper is an experimental analysis of the possibility of using selected metallurgical wastes as the main raw materials for the production of repair and filling mortars for masonry. Technology for reducing solid particles in industrial emissions leads to the production of fine-grained wastes, which cannot be recycled without treatment. These include metallurgical dust from dry cleaning of waste gases from agglomeration, iron and steel production, or fly ash from combustion processes, cement plants, etc. The main components of metallurgical dust are Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , SiO_2 in various weight ratios. Fly ash from combustion processes contains mainly Al_2O_3 , SiO_2 , CaO in the form of free CaO and sulphates. On the basis of the chemical composition of these wastes, their use in construction can be considered. In the construction industry, the implementation of remediation measures is a fundamental approach to eliminating waste generation and extending the life of buildings. Remediation filling mortars are, among other things, intended to fill cavities and joints in masonry. Repair plaster mortars for masonry are materials intended for secondary measures to reduce moisture and salinity in masonry structures. The current range of repair and filling mortars is mainly based on cement-based materials, high-quality sorted natural non-renewable raw materials, or mixed polymer-cement materials. This experimental study verified the properties of mortars in which the binder and filler were largely replaced by selected metallurgical wastes. The results of the initial study are promising and will be used for further research and development in this area.

Keywords: mortars, natural cement, metallurgical waste, building materials, masonry repair mortars

Introduction

The sustainable development of the construction industry within the European Community is enshrined in the basic requirements for construction works¹. According to strategic approaches to this basic requirement, the remediation of damaged structures is prioritised over demolition, thus fulfilling the principle of waste prevention².

Developments in the field of repair building materials and technologies are an important and relatively complex construction discipline, preceded by a structural and technical survey of the building. The aim of repair work on fired brick masonry is to restore its functions in order to ensure mechanical resistance and stability, reduce moisture in the masonry, and ensure that the indoor environment of buildings meets

hygiene requirements. There are many structural and material solutions to this problem. However, each specific remediation measure must take into account all parameters of the existing building structure and must be implemented to achieve meaningful objectives. The most common problem with masonry is increased moisture. Repair projects aimed at removing moisture from masonry are technically and financially demanding. It is usually a long-term process that involves several gradual steps. These steps may be direct or indirect measures. Indirect measures include the application of remediation mortars. These are highly porous mortars applied to accessible surfaces of the masonry being remediated. Gradually, water and water-soluble salts migrate from the masonry into the porous system of the remediation mortars. The masonry materials are gradually dried and desalinated, and the overall condition of the building structure improves³⁻⁷.

Currently, there are many repair mortar products available on the market. Their effectiveness in construction is usually ensured by monitored parameters. Repair mortar mix is defined in the ČSN P 730610 as an "industrially manufactured repair mortar mix." This standard also defines a "repair plaster system," which is classified in this standard as an indirect repair method in this standard repair method. The system of requirements for restoration plasters is available, for example, in WTA Guideline No. 2-9-04/D⁸. Further criteria, requirements, and procedures for verifying the properties of mortars are specified in the EN 1015 series of standards and in the EN 998-1, Ed. 3⁹. The key properties of restoration mortars, in accordance with the above standards and regulations, include high porosity, resistance, and durability in relation to the effects of water-soluble salts, frost resistance, and diffusion openness.

The raw material composition of the current range of restoration mortars varies and usually consists of a high proportion of high-quality non-renewable raw materials and materials with high impact category values. In general, the desired goal is to replace these raw materials and materials with suitable secondary raw materials, thereby reducing the impact category values of these widely used building restoration materials.

Iron and steel products remain among the most commonly used materials in a wide range of industries in the 21st century. This is evidenced by steel production in the EU, which amounted to 129.5 million tons in 2024¹⁰. Approximately 120 – 130 million tons of iron ore were consumed for this production¹¹. The volume of production is one of the reasons the metallurgical industry is one of the most significant sources of waste. The following types of wastes are generated: sintering dust and sludge from the sintering process; blast furnace/steelmaking (convertors, electric arc furnace) dust and sludge from the blast/steel (convertors, electric arc furnace) process; Ceramic debris; sludges from wet dedusting of burned gases and melting losses¹²⁻¹⁴.

The pressure to reduce the amount of solid particles released into the air has led to the introduction of effective gas cleaning technologies. However, dry (dust) and wet (sludge) waste gas cleaning processes generate considerable amounts of waste. For example, a blast furnace with a capacity of approximately 2 million tons of raw iron per year produces up to 20,000–30,000 tons of dust per year¹⁵. Across the EU, it is estimated that hundreds of thousands of tons of dust are produced annually, but accurate aggregate data are not publicly available.

Although both dust and sludge contain not only iron in oxide and metallic form, but one of the main difficulties in handling such waste is its physical structure. Fine particles have a very small size and low density, which makes them easy to spread by air and difficult to collect. The fine-grained waste can only be recycled after testing, usually in combination with a suitable binder.

This article presents the results of an experimental study in which metallurgical waste and a low-temperature binder, PROMPT natural (Roman) cement (Vicat, France), were used to produce mortar samples. The purpose of this experimental study was to verify the usability of selected metallurgical waste for the development of a new building material, remediation and filling mortar. The values of selected properties of hardened mortars were monitored: bulk density, flexural strength, compressive strength, frost resistance, and porosity.

Experimental part

Equipment and methods

The chemical composition of the samples was determined using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) with an energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer SPECTRO XEPOS using the pellet method. The pellets were prepared from the samples after grinding them to a grain size of less than 0.06 µm.

The contents of selected elements were then confirmed by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (AES-ICP) after decomposition of the material in a mixture of acids. The determination was performed on a SPECTRO ARCOS device using the calibration curve method with Merck standards.

The phase structure of the samples was measured by powder X-ray diffraction (XRPD) using a Rigaku Ultima IV diffractometer (Rigaku Corporation, Japan). X-ray diffraction records were obtained using CuKα radiation at an acceleration voltage of 40 kV, a current of 40 mA, a scanning speed/duration of 1°/min, a step width of 0.02° and a scanning range of 10-100°. The phase composition was evaluated using the ICDD PDF-2 2022 database.

The free CaO content was determined according to EN 459-2¹⁶. The principle of determination is based on dissolving free calcium oxide in water in a sucrose solution and titrating the resulting solution with hydrochloric acid. The free CaO content is calculated from the volume of hydrochloric acid used to neutralise the solution.

The moisture content of the analytical sample was determined by drying at 105 °C gravimetrically according to EN ISO 17892-1¹⁷ for waste. The results of the determination of individual analyses are further related to their content in the dry matter of the sample.

The mortar samples were made in accordance with EN 196-1¹⁸. A standardised programmable laboratory mixing device of the type HOBART was used to prepare the mortars, meeting the specific requirements of the EN 196-1 standard. Slow speed: rotation around the axis of the broom 140±5/min, rotation around the axis of the container 62±5/min. Compared to the EN 196-1, the mixing time was 5 minutes.

The bulk density, flexural strength, compressive strength, porosity, and frost resistance were determined on samples of hardened mortar. Water absorption and frost resistance. The samples were tested at 14, 28, and 56 days of age. The bulk density of the hardened mortar was determined according to EN 1015-10¹⁹. The flexural strength and compressive strength were determined according to EN 1015-11. The water absorption of the hardened mortars was determined according to EN ISO 15148. Water absorption values were used to determine porosity. Porosity was determined according to the formula:

$$V_p = \frac{\rho \times m_{F1}}{\rho_{F1} \times m_d} \times 100 [\%] \quad (1)$$

Where: V_p porosity [%]
 ρ bulk density of the dried test specimen [kg/m³]
 $m_{F1} = m_s - m_d$
 ρ_{F1} density of the liquid, in this case water [kg/m³]
 m_{F1} weight of the liquid (water) absorbed by the test specimen
 m_d weight of the dried test specimen [kg]
 m_s weight of the water-soaked test specimen [kg]

The frost resistance of the mortars was tested in accordance with ČSN 72 2452²², but the environmental parameters were adjusted. The samples were subjected to 3 cycles. One cycle lasted 6 hours, with the climate chamber set as follows: freezing at -8 °C for 4 hours, then thawing at +10 °C for 2 hours. The cycle was adjusted based on the assumption that the material would be used in a building structure below ground level, where the minimum and maximum temperatures fluctuate within a range with lower limit values than those recommended by the standard.

The pore size and pore size distribution were measured in a liquid nitrogen atmosphere by means of Thermo Scientific Surfer (Milan, Italy). The pore size was evaluated from the desorption curve of individual samples. Before determining the pore size, all samples were dried at 50 °C for 12 hours and degassed at 50 °C for 24 hours. The measurements were performed under two basic conditions:

- in the original compact state;
- on crushed experimental samples.

Wastes

Steel dust (O) and fly ash (P) from heat plant separators were selected for the experimental work. These are very fine-grained materials, as can be seen in figure 1. From the two types of fine-grained waste mentioned above, mixture No. 1 was prepared with a content of 80% steel dust and 20% fly ash. The mixture was homogenized by shaking it upside-down, which was used in experiments. The granulometry and chemical composition of the waste are shown in Tables 1 and 2. Content of Fe phases in dry sample of steel dust is shown in Table 3.

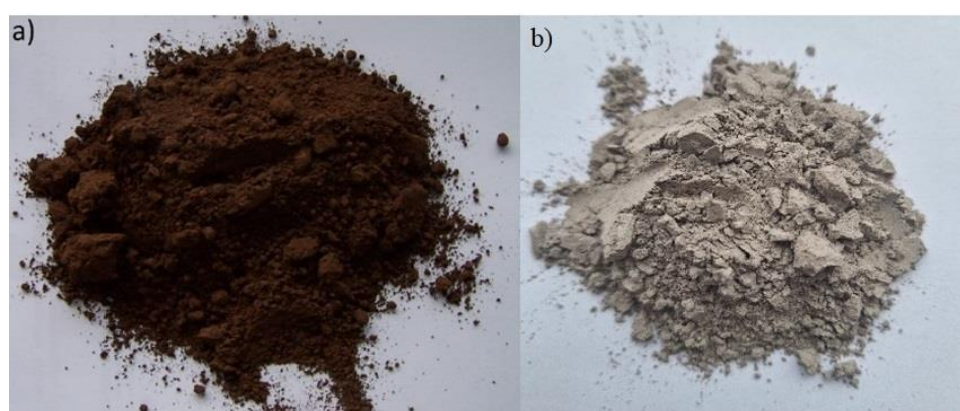


Figure 1: Photographs of waste materials, a) steel dust and b) fly ash.

Binder

The binder in the tested mortars was PROMPT natural cement²³⁻²⁴. This is a low-temperature, highly belitic cement. This type of cement is currently being researched for its unique properties and compared to ordinary Portland cement (OPC), it has a lower carbon footprint. It is interesting for use in repair mortars due to its excellent resistance to water-soluble salts. This material has significantly higher durability in damp and saline masonry environments than comparable OPC based materials. PROMPT natural cement is characterized by the chemical and mineralogical composition shown in Tables 4 and 5.

Mortars

Two different mortars were tested; the recipes are listed in Table 6. The components were dosed by weight. Drinking water from the tap was used. The filler was laboratory-grade silica sand with a fraction of 0.8 – 2 mm. The dosage according to Table 6 provides the amount of mortar for 3 samples measuring 40x40x160 mm.

Results and Discussion

Waste and cement PROMPT

Result of the granulometric analysis steel dust and fly ash shown in Table 1. The chemical composition of the waste samples used is in Table 2, the content of the main elements is expressed as oxides. Content of different phases of Fe shows Table 3.

Table 1: Granulometric composition of waste materials used for the preparation of composites.

Particle size [mm]	Particle size distribution [%]	
	O	P
1 – 0.2	14.2	0.5
0.2 – 0.125	18.4	0.4
0.125 – 0.04	45.6	25.9
<0.04	21.9	73.3

Table 2: Chemical composition of the waste samples.

Element	Dry matter content [wt.%]		
	O	P	Mix No. 1 (O+P)
Al ₂ O ₃	5.29	11.5	6.53
CaO	18.6	33.6	21.6
Fe ₂ O ₃	27.3	4.69	22.8
K ₂ O	4.29	<0.01	3.43
MgO	14.9	0.939	12.1
MnO	5.56	0.016	4.45
Na ₂ O	12.0	1.44	9.89
P ₂ O ₅	0.135	0.053	0.119
SiO ₂	4.62	32.0	10.1
SO ₃	3.51	5.12	3.83
TiO ₂	0.089	0.776	0.23
CaO(free)	6.23	20.0	8.98
LOI	9.61	9.05	

Table 3: Content of Fe phases in dry sample of steel dust.

Fe phase	Fe (total)	Fe (metal)	FeO	Fe ₂ O ₃
Content [wt.%]	19.1	0.06	0.98	26.1

Chemical composition of PROMPT natural cement expressed in oxides is summarized Table 4. The main element of the PROMT is Ca and Si, which created different mixed oxide compounds, as show phase composition in Table 5.

Table 4: Chemical composition of PROMPT natural cement by manufacturer in mass %.

LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂
8.14%	18%	7.68%	3.2%	55.1%	3.69%	2.38%	0.97%	0.14%	0.072%	0.065%	0.28%

Unlike the binder in the input waste materials, X-ray diffraction proved that the majority of the phases present were also chlorides, sulphates, hydroxides, or carbonates, as shown in Table 5.

Table 5: Mineralogical composition of PROMPT natural cement by manufacturer in mass %.

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$C_{12}A_7$	C_4A_3S	Periclase	Free lime	Calcite	Sulfates	Others, incl. amorphous phases
5 – 15%	40 – 60%	6 ± 2%	9 ± 2%	3 ± 1%	3 ± 1%	4 ± 1%	2 ± 2%	10 – 15%	3 ± 1%	10 – 5%

Mortars

The average values of the bulk density of hardened mortars are shown in the graph in Figure 2. The values were determined on samples in a dry state. The bulk density decreases with the age of the samples, which is more noticeable in mortar 2-E/1, and this effect is related to the formation of a hydrated structure in PROMPT natural cement. The higher bulk density values for mortar 2-E/3 are related to the higher filler content.

Table 6: Recipes of Mortars.

Component	Mortar 2E-1	Mortar 2E-3
Waste mixture No. 1	439 g	384 g
PROMPT Natural cement (Vicat, France)	110 g	96 g
Sand	110 g	384 g
Water	439 g	384 g

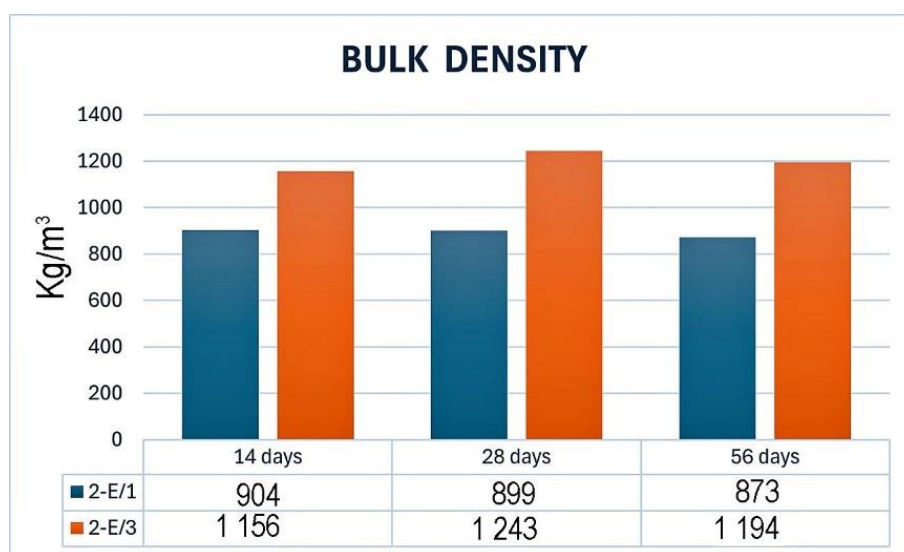


Figure 2: Average values of the bulk density of hardened mortars.

All mortar samples had very low flexural strength, which could not be measured using the standard method. The average compressive strength values are shown in the graph in Figure 3. Compressive strength increases with the age of the samples. Samples 2-E/3, achieve higher absolute compressive strength values. The anomaly of strength reduction in 28-day samples 2-E/1 is related to the dormant stage of PROMPT cement hydration and was more pronounced in this experiment in mortars with a higher binder content.

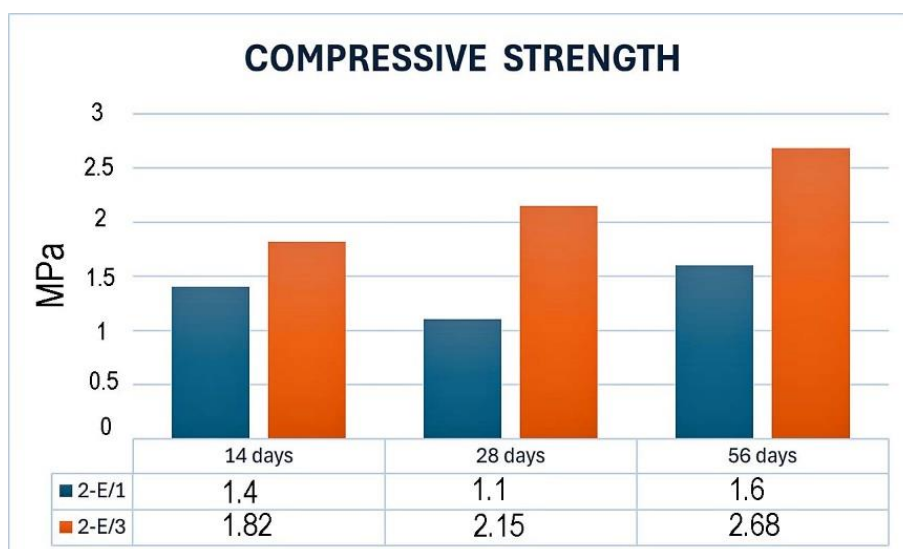


Figure 3: Average compressive strength values.

Absorbency was determined using a standard procedure, but the temperature in the dryer was lower, at 40 °C. The samples were dried to a constant weight. The gas porosimetry method for determining the nature of the pore structure was not suitable for this type of sample. Neither mode (compact and crushed sample) led to successful adsorption of gas (N_2) on the surface of the samples. Only sample 2E/1 showed successful adsorption of nitrogen on the surface, approximately 45%, after which adsorption did not proceed. Desorption did not occur at all. During the measurement, an indicative evaluation of the size of the surface pores was performed, with an average value of 7 nm. The porosity was therefore determined by calculation according to WTA Guideline No. 2-9-04/D. The results are shown in Figure 4.

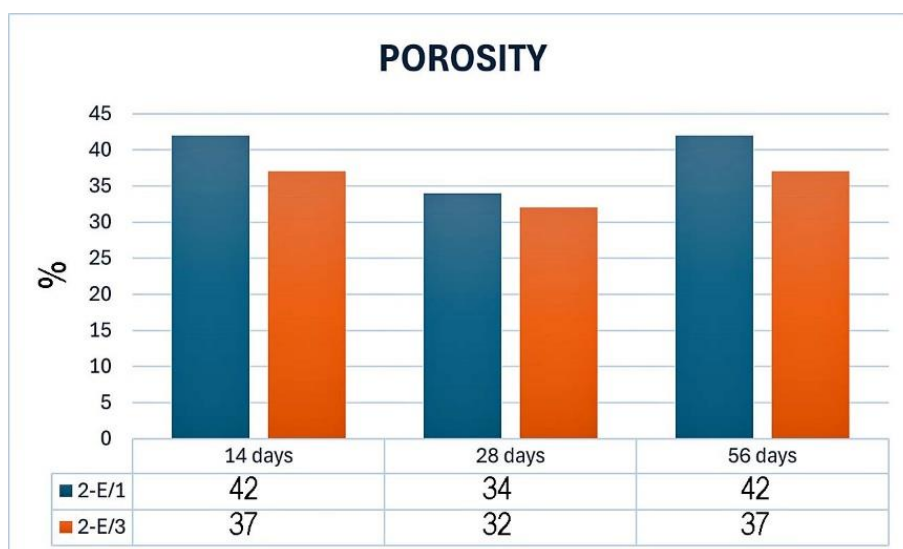


Figure 4: Average porosity values.

Table 7: Comparison of mortar properties with the requirements of WTA Guideline 2-9-04/D (Sheet 3). For samples aged 28 days.

Properties of hardened mortar	Criterion value	Mortar 2E-1	Mortar 2E-3
Bulk density (kg/m^3)	<1400	900	1 241
Compressive strength (MPa)	1.5 – 5	1.1	2.15
Porosity (volume %)	> 40	34	32

Table 8: Frost resistance. Average weight loss of test specimens at 28 days after cycling.

	Mortar 2E-1	Mortar 2E-3
Average weight loss (%)	8.6	9.2

The results of the frost resistance test showed that the mortars are frost resistant under the given conditions (see chapter Equipment and methods). Frost resistance is expressed as the average weight loss of test specimens in each set, and the data are shown in Table 8. Samples aged 28 days were tested.

As shown in Table 7, porosity values (Fig. 4) develop depending on the formation of the material structure. The formation of the structure of PROMPT cement-based mortars is specific and is not identical to the scenario of the formation of the structure of OPC-based mortars²⁵.

Waste mixture No. 1, as identified in Table 2, can be used to produce restoration and filling mortars for damaged, damp, and salt-contaminated masonry. The basic criteria for hardened mortars have been verified. The properties of fresh mortars will be tested in further studies. The properties of mortars related to pore structure formation deserve special attention in future research. This is particularly because the mechanism of structure formation differs from that of OPC-based reference materials.

Conclusion

This article discusses the results of an experimental study focused primarily on applied research, with the aim of identifying specific possibilities for the use of selected problematic (in terms of recycling) waste. The experimental study was the first step in the development of remediation mortars based on these specific fine-grained metallurgical wastes. The results of testing the properties of hardened mortars are acceptably consistent. This was the main concern of the authors, as both the natural binder and the waste mixture are naturally very heterogeneous materials in terms of their composition.

The compressive strength values for mortar 2-E/3 are satisfactory at 28 days of age, and contrary to expectations, the dormancy stage of PROMPT cement had no effect. Both mortars tested have very low, immeasurable flexural strength. For further development of the formulations, reinforcement of the mortar matrix with suitable particles and/or fibres can be considered. The vision for the next research is to fine-tune the recipe in relation to the properties of fresh and hardened mortar. The ultimate goal for further application research is to verify the basic requirements for construction products according to the relevant legislative and normative regulations for the product being developed.

The composition of the tested mortars reflects the requirements of sustainable development. The potential production of these mortars would help reduce the region's current environmental burdens. It would also contribute to the goals of the circular economy, resulting in a functional product with lower impact values according to the LCA methodology compared to products currently available on the building materials market.

The use of metallurgical waste for mortar production can result in new products with unique properties. This depends on the composition of the waste and its interaction with the binder system. This study verified the basic prerequisites for the use of selected metallurgical waste for the production of restoration and/or filling mortars for masonry.

In conclusion, waste mixture No. 1 has the potential for use in mortar mixtures with natural PROMPT cement. However, the development of the material is still in its initial phase.

Acknowledgement

This work was kindly supported by project Preparation of composite mixtures using industrial waste (No. EI22_002/0000966) and CirkArena (No. CZ.10.03.01/00/22_003/0000045).

References

1. Document 32011R0305: Regulation (EU) No 305/2011 of the European Parliament and of the Council of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC Text with EEA relevance. (2011).
2. Waste Management Act. 541/2020. (2020)
3. Ullrich, M., Maus, H.: *Engineering examination of existing buildings previously repaired. In: Structural conservation of stone masonry. International technical conference.* Athens, 31. X.-3. XI. 1989. p. 423 – 430, Athéns 1989.
4. Hall, Ch., Hoff, W. D.: *Water transport in brick, stone and concrete.* CRC Press, 2021.
5. ČSN P 730610 *Waterproofing of buildings: The rehabilitation of damp masonry and additional protection of buildings against ground moisture and against atmospheric water - Basic provision* (2000).
6. Gentilini, C., Franzoni, E., Bandini, S., Nobile, L.: *Effect of salt crystallisation on the shear behaviour of masonry walls: An experimental study.* Construction and Building Materials, 2012, 37: 181 – 189.
7. Franzoni, E.: *Rising damp removal from historical masonries: A still open challenge.* Construction and Building materials, 2014, 54: 123 – 136.
8. WTA.
9. 998-1.
10. Svět | Ocelářská unie. <https://www.ocelarskaunie.cz/statistiky/svet/>, accessed September 12, 2025.
11. Maury, T.; Torres de Matos, C.; Blanco Perez, S.; Arcipowska, A.; Moya, J. et al.: *Analysis of the EU Steel Supply Chain: Current Trends and Circularity Opportunities – Raw Material Information System Brief.* European Commission, Ispra, 2025, JRC142660.
12. Branca, T. A., Colla, V., Algermissen, D.; Granbom, H.; Martini, U.; Morillon, A.; Pietruck, R.; Rosendahl, S.: *Reuse and Recycling of By-Products in the Steel Sector: Recent Achievements Paving the Way to Circular Economy and Industrial Symbiosis in Europe.* Metals 10, 345 (2020).
13. Birat, J.-P.: *Society, Materials, and the Environment: The Case of Steel.* Metals 10, 331 (2020).
14. Drozdová, L.: *The Impact of Fine-Dispersed Metallurgical Waste on Environmental Pollution.* Manuscript.
15. Ogrocká, S. *Impact of Recycling Dust from Dry Flue Gas Cleaning in Blast Furnaces on the Environment.* Diploma Thesis, VSB–Technical University of Ostrava, Ostrava, 2012.
16. EN 459-2:2021 *Building lime – Part 2: Test methods* (2021).
17. EN ISO 17892-1 *Geotechnical investigation and testing – Laboratory testing of soil – Part 1: Determination of water content* (2024).
18. EN 196-1 *Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength.* European Committee for Standardization, Brussels (2016).
19. EN 1015-10 *Methods of test for mortar for masonry – Part 10: Determination of dry bulk density of hardened mortar* (2000).
20. EN 1015-11 *Methods of test for mortar for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar* (2020).
21. EN ISO 15148 *Hygrothermal performance of building materials and product – Determination of water absorption coefficient by partial immersion* (2004).
22. ČSN 72 2452 *Testing of frost resistance of mortar* (1970).
23. Vicat, Prompt Technical Document. https://www.freedomcement.com/sites/default/files/Vicat-Prompt_TDS.pdf (accessed August 12, 2025).
24. The Louis VICAT Technical Center: Materials and Microstructures Laboratory - Special Binders Section, Technical Specifications. http://www.romanportland.net/files/doc/cahier_technique_cr_cnp_eng.pdf (accessed August 10, 2025).

25. Klisińska-Kopacz, A., Tišlova, R., Adamski, G., Kozłowski, R.: Pore structure of historic and repair Roman cement mortars to establish their compatibility. Journal of Cultural Heritage. 2010. Volume 11, Issue 4. P. 404 – 410.
26. Argane, R., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Bouamrane, A.: A comparative study on the practical use of low sulfide base-metal tailings as aggregates for rendering and masonry mortars. Journal of Cleaner Production. 2016. 112: 914 – 925.

Sanační a výplňové malty na bázi metalurgických odpadů

Jana DAŇKOVÁ^a, Jana SEIDLEROVÁ^{b, d}, Adéla VALENTOVÁ^a, Petr BĚČÁK^{b, d},
Petr UNUCKA^c

^a VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta stavební, Katedra stavebních hmot a diagnostiky staveb, Ludvíka Podéště 1875/17, 708 00 Ostrava – Poruba,

^b VŠB – Technická univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií CEET, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava – Poruba,

^c ECOCOAL s. r. o, Mrštíkova 4, 709 00 Ostrava 9,

^d VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů, 17. listopadu 15/2172, 708 00, Ostrava – Poruba
e-mail: jana.dankova@vsb.cz, jana.seidlerovava@vsb.cz, adela.valentova@vsb.cz,
petr.becak@vsb.cz, unucka@plazkat.cz

Souhrn

V souladu s politikou udržitelného rozvoje je další směřování všech odvětví průmyslu a služeb směrem k cirkulární ekonomice velmi aktuálním tématem. Stávající analýzy na toto téma odhadují vysoký potenciál pro rozvoj cirkulární ekonomiky zejména v oblasti výroby oceli, cementu, betonu a stavebnictví. Tématem tohoto příspěvku je multidisciplinární experimentální analýza možnosti aplikace vybraných metalurgických odpadů jako hlavních surovin pro výrobu sanačních a výplňových malt pro zdivo. Snížení pevných částic v emisích v posledních letech vede k produkci tzv. jemnozrnných odpadů, které nelze bez úpravy recyklovat. Mezi takové patří především metalurgické odprašky ze suchého čištění odpadních plynů aglomerace, výroby železa a oceli, nebo popílky ze spalovacích procesů, cementáren aj. Hlavními složkami metalurgických odprašků jsou Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , SiO_2 v různých hmotnostních poměrech, popílek ze spalovacích procesů obsahuje především Al_2O_3 , SiO_2 , CaO ve formě volného CaO , sírany. Oba druhy odpadů pak mohou obsahovat další prvky v množství menším než 1 hmot. %. Důležitou složkou pro recyklaci je obsah vápníku ve formě volného CaO , který slouží jako pojivo. Jemnozrnné metalurgické odpady – odprašky nebo směs odprašků a kalů – se smíchají s popílkem ze spalovacích procesů v hmotnostním poměru 4:1. Uvedenou směs lze zkusově nebo přímo využít v dalších odvětvích průmyslu, a tedy i stavebnictví. V oboru stavebnictví je realizace sanačních opatření na konstrukcích a objektech zásadním přístupem pro eliminaci vzniku odpadů, prodloužení životnosti staveb a pro snižování hodnot environmentálních dopadů při výstavbě a užívání staveb. Výplňové malty jsou určeny pro vyplňování dutin a spár ve zdivu, případně pro sanaci degradovaných betonových a železobetonových konstrukcí. Sanační malty pro zdivo jsou materiály určené pro aplikaci sekundárních opatření pro snižování vlhkosti a zasolení zděných konstrukcí s cílem obnovit jejich funkce. Současný sortiment sanačních a výplňových malt je převážně založen na materiálech na bázi cementu, přírodních neobnovitelných surovin, případně se jedná o směsné polymercementové materiály. V této experimentální studii byly ověřovány vlastnosti malt, u kterých bylo 80 % cementu nahrazeno vybranými metalurgickými odpady a nebyly použity žádné přídavné polymerní látky pro úpravu jejich vlastností. Výsledky úvodní experimentální studie jsou perspektivní a budou použity pro další výzkum a vývoj řešené problematiky.

Klíčová slova: malty, přírodní cement, metalurgické odpady, stavební materiály, sanační malty pro zdivo

Use of Magnetic and Non-Magnetic Fractions of Coal Ash in the Preparation of Glazes from Waste Materials

Michaela TOPINKOVÁ^a, Filip KOVÁR^b, Hana OVČAČÍKOVÁ^a

^a Department of Thermal Engineering, Faculty of Materials Science and Technology, VSB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 2172/15, Ostrava 708 00, Czech Republic,

^b Department of Chemistry and Physico-Chemical Processes, Faculty of Materials Science and Technology, VSB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 2172/15, Ostrava 708 00, Czech Republic,

Corresponding author: filip.kovar@vsb.cz

Summary

The paper deals with the use of magnetic and non-magnetic fractions of coal combustion ash for the preparation of ceramic glazes with waste glass. The aim of the study was to verify the suitability of these secondary raw materials for the production of so-called waste-derived glazes with various functional and aesthetic properties.

The physical (particle size distribution, specific surface area) and chemical properties of the individual materials were analysed experimentally. The proposed glaze mixtures were applied to two types of ceramic substrates and fired at 1060 °C and 1200 °C. Colour parameters and possible glaze defects after firing were also examined.

Based on the results, it can be concluded that magnetic fractions with a higher Fe_2O_3 content generate darker, more saturated shades suitable for dark decorative glazes. In contrast, non-magnetic fractions with higher Al_2O_3 content and lower iron content allow the formation of matte or lighter glazes. The function of waste glass contributes to good fusibility and enables the formation of light, glossy glazes thanks to its high SiO_2 content and the presence of fluxes Na_2O and CaO .

The study further confirms that the composition of the raw materials, their ratio, and the firing temperature significantly affect the colour and properties of the glazes. The findings support the use of coal ash and waste glass in the ceramic industry and offer an alternative to primary raw materials.

Keywords: Coal ash, magnetic separation, glaze, secondary raw materials, Fe_2O_3 , sustainable materials, recycling, ceramics.

Introduction

Magnetic and non-magnetic fractions from coal ash can be utilized either as whole materials or as sources of valuable or undesirable components. Magnetic separation is often integrated into multi-component utilization processes for coal ash, typically dividing it into magnetic fractions, carbon-rich concentrates, and aluminosilicate components¹.

Unburned carbon levels in combustion residues can be highly variable, reaching over 30% in some domestic and industrial boilers². Carbon-rich residues, originating from incomplete combustion of fossil fuels or biomass³, have been investigated for applications such as graphite synthesis⁴, adsorbents⁵, and electrocatalysts⁶. Similarly, the non-magnetic fractions composed mainly of glass, quartz–mullite (or corundum), calcium silicate hydroxide, and salts⁷ are being explored as alternative sources of alumina⁸ or as precursors for zeolites⁹, mullite¹⁰, and Nosean¹¹, in response to the high cost and environmental burden of primary aluminum production.

Experimental part

Materials and experimental procedure

A mix of three coal ash materials (labelled as BULK CA) from coal combustion were collected from Castaldonovka dump in Horní Sucha (Czech Republic). The sampled coal ash material was dried at 105 °C for 3 hours (the weight difference was stable), where it was subsequently cooled in a desiccator and weighed. Subsequently, the ash sample was ground in a vibratory disc mill for 2 minutes and manually sieved to a size below 0.1 mm. BULK CA was subjected to dry manual magnetic separation with a breaking force of 25 kg. Magnetic separation was performed on 100 g of dry sample and a distance of 2 cm of the magnet from the sample. This process of magnetic separation created two fractions: a non-magnetic fraction (labelled as NF CA) and a magnetic fraction (labelled as MF CA).

The waste glass (labelled as WG) sample was obtained after the demolition of the Werk Arena station in Trinec (Czech Republic). A glass sample was also dried at the same temperature and for the same time as coal ash material. After drying, the glass sample was ground in a vibratory disc mill for 2 minutes and manually sieved to a size of 0.063 mm.

NF CA, MF CA and BULK CA were subsequently tested in ratios 1:0, 1:1 and 3:7 with waste glass for the formation of glazes. These three samples were used to compare the final appearance of the glaze and its changes based on the different chemical content of the mentioned fractions. The ratios were chosen based on the initial firings of the ceramics and selected based on the resulting coloration obtained.

Application of waste glazes were tested on two types of ceramic materials. The first ceramic substrate was commercial tile with the dimensions 10x10 cm. This material is designed for thermal expansion up to 1180 °C. These series of glazes are labelled as K1-K9 were firing at temperature of 1060 °C.

The second tested samples were commercial ceramic too with grain sizes ranging from 0 to 0.2 mm. The recommended firing temperature range is between 980 °C and 1250 °C. For this series was prepared disc with a diameter of 5 cm. This ceramic matrix was use for the series labelled as G1-G12 with final firing temperature of 1060 °C and 1200 °C. Both ceramic materials consisted mainly of SiO₂ (ceramic material designated as K = 57.58 wt. % and ceramic material designated as G = 54.36 wt. %). The difference was in the CaO content (K = 9.04 wt. % and G = 0.44 wt. %) and in the Al₂O₃ content (K = 20.51 wt. % and G = 28.98 wt. %).

The all glazes were applied on before fired ceramic and as application was used spraying method.

Characterization methods and accessories

Milling and homogenization of the raw materials was performed using vibratory disc mill BVM-2 (Brio Hranice s.r.o.). The firing process of glazed tiles was performed using laboratory furnace LAC (LAC s.r.o.).

The particle size distribution (laser diffraction method) and specific surface area (BET surface area method) of milled coal ash and waste white glass samples was determined using a Malvern Instrument device with the Aero method, covering a range of 0.1 – 10000 µm (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK).

Colour measurements were carried out using a spectrophotometer (MiniScan EZ0828, HunterLab, model 45°/0°, small viewing area), based on CIEL*a*b* coordinates according to the CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) system. 3 values were measured from different parts of the sample and then averaged.

The chemical composition of samples was determined by a method of energy-dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF) on the SPECTRO XEPOS (Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germany).

Results and discussions

Particle size is important information for glaze creation. The resulting volume-based particle size distribution curve (Figure 1) for BULK CA sample shows a log-normal distribution with the following size parameters: $Dv_{10} = 1.54 \mu\text{m}$, $Dv_{50} = 6.29 \mu\text{m}$ and $Dv_{90} = 22.3 \mu\text{m}$. Dv_{10} , Dv_{50} and Dv_{90} values indicate that most of the particle volume is in the range of 1.5 – 22 μm . The coal ash sample shows a broad and non-uniform particle size distribution with a dominance of fine fractions and a small proportion of larger particles. The specific surface area ($1139 \text{ m}^2/\text{kg}$) indicates a significant fineness of the particles, which may be important from the point of view of reactivity or use in ceramics, concrete or other binders.

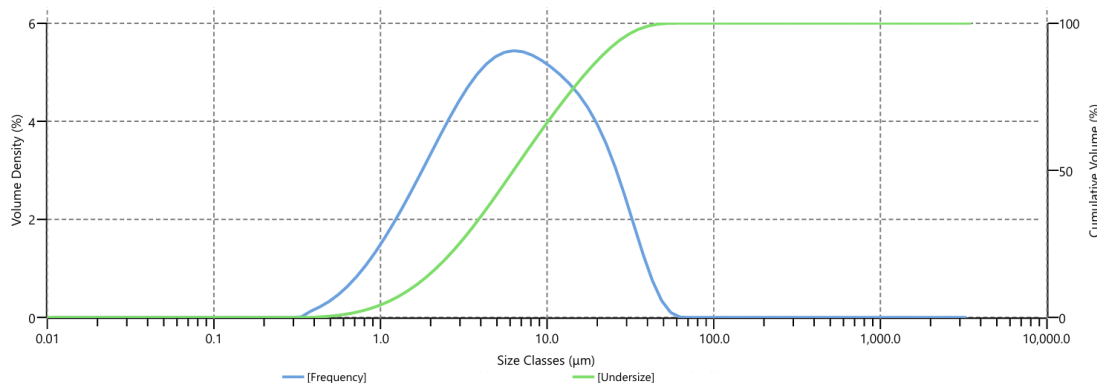


Figure 1: Particle size distribution analyses of BULK CA

The resulting volume-based particle size distribution curve (Figure 2) for the waste white glass sample exhibits a log-normal profile, characterized by the following key parameters: $Dv_{10} = 2.81 \mu\text{m}$, $Dv_{50} = 15.3 \mu\text{m}$, and $Dv_{90} = 47.8 \mu\text{m}$. These values indicate a broad particle size distribution, reflecting a heterogeneous glass fraction dominated by medium-sized particles, with a substantial presence of both fine and coarse fractions. The high specific surface area ($627.1 \text{ m}^2/\text{kg}$) further supports the conclusion that the fine particle fraction significantly influences the material's reactivity. This particle size profile is well-suited for technical applications such as glass-ceramic production and glaze formulation.

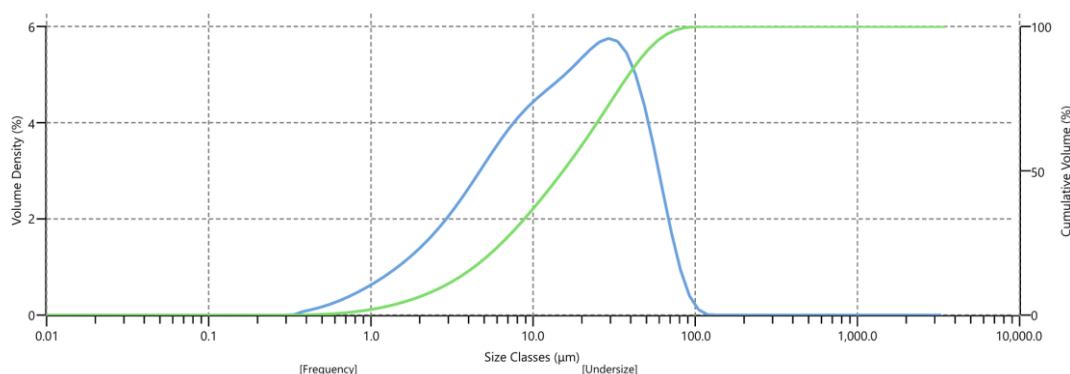


Figure 2: Particle size distribution analyses of WG

In the production of ceramic glazes, it is crucial to understand the chemical composition of raw materials, as they affect the fusibility, structure, and aesthetic properties of the final glaze. The following materials were examined in this study (Table 1): bulk coal ash (BULK CA), magnetic fraction of coal ash (MF CA), non-magnetic fraction of coal ash (NF CA) and waste glass (WG).

Table 1: Chemical composition of waste materials tested by XRF analysis

Oxides (wt. %)	Materials (wt. %)			
	Bulk CA	MF CA	NF CA	WG
Na ₂ O	0.25	0.30	0.23	11.64
MgO	2.02	2.34	2.04	3.13
Al ₂ O ₃	18.06	20.68	19.85	0.97
SiO ₂	34.64	39.04	36.66	68.06
P ₂ O ₅	0.32	0.29	0.25	-
SO ₃	1.2	1.09	1.24	0.53
Cl	0.01	0.01	0.01	0.13
K ₂ O	2.64	2.71	2.56	0.56
CaO	5.69	3.10	2.77	13.57
TiO ₂	0.9	0.92	0.83	0.12
Cr ₂ O ₃	0.07	0.03	0.03	-
MnO	0.41	0.16	0.12	-
Fe ₂ O ₃	11.85	12.42	8.50	0.51
NiO	0.02	0.02	0.02	-
CuO	0.02	0.02	0.02	-
ZnO	0.04	0.04	0.03	0.05
As ₂ O ₃	-	0.01	0.01	-
Rb ₂ O	0.02	0.2	0.02	-
SrO	0.05	0.05	0.05	0.02
ZrO ₂	-	0.03	0.02	0.02
Y ₂ O ₃	0.01	0.1	0.01	-
LOI-Flux	21.74	16.72	24.68	0.69

All three types of coal ash contain significant amounts of silicon dioxide (SiO₂ ranging from 34.64 wt. % to 39.04 wt. %) and aluminium oxide (Al₂O₃ ranging from 18.06 wt. % to 29.85 wt. %), which together form the basis of the glassy matrix and ensure the structural stability of the glaze. A common feature among them is also the presence of fluxing agents such as CaO, K₂O, and MgO, which help lower the melting temperature and influence the gloss or flow of the glaze during firing.

However, the individual fractions differ in their chemical composition and therefore in their technological behaviour. BULK CA has a balanced content of iron (Fe₂O₃ - 11.85 wt. %), fluxes, and loss on ignition (LOI – 21.74 wt. %), making it suitable for use in darker or technical glazes where potential coloration is not an issue. The magnetic fraction (MF CA) shows the highest content of iron oxide (12.42 wt.%) and is therefore most suitable for dark and matte glazes, where iron can also serve as a colouring component. In contrast, the non-magnetic fraction (NF CA) is characterized by a significantly higher aluminium oxide content (29.85 wt. %) and a lower iron content (8.50 wt. %), making it a suitable material for matte, satin, or more light orange glazes.

The efficiency of magnetic separation of coal ash was determined based on the weight and magnetic content before and after separation. From 100g of input material with a magnetic content of 11.85 wt. %, there were 35 g of magnetic fraction with a magnetic content of 12.42 wt. %, which corresponds to an efficiency of approximately 36.7%. This value can be considered low but expected from the point of view of the use of manual magnetic separation. Manual magnetic separation was chosen as a fast and accessible method of magnetic separation, which is the most economical and time efficient. To increase the efficiency of magnetic content, wet magnetic separation and vibrofluid magnetic separation will be tested in further research.

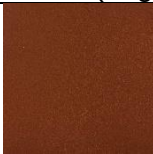
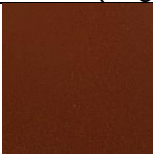
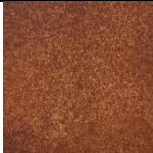
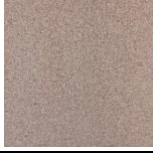
WG was characterized by a very high content of silicon dioxide (SiO₂ – 68.06 wt. %) and a high proportion of fluxes, especially Na₂O (11.64 wt. %) and CaO (13.57 wt. %). Its low content of Al₂O₃ (0.97 wt. %) and LOI (0.69 wt. %) make it a chemically stable and easily fusible raw material. Thanks to

its chemical purity and absence of colouring oxides, it is an ideal candidate for the preparation of clear, glossy, or light-coloured glazes.

The colour was represented using the CIE L*a*b* colour space. In this system, the L* coordinate indicates the brightness of the sample, where higher positive values (up to a maximum of 100) correspond to lighter or white shades, and lower values (down to a minimum of 0) indicate darker or black shades. The a* coordinate defines the green (negative) to red (positive) axis, while the b* coordinate defines the blue (negative) to yellow (positive) axis. The L*a*b* values measured for the analysed glazes are shown in Table 2. These CIELab coordinates (L*, a*, b*) were subsequently converted into HEX codes^{12,13}, a different format for representing colours.

Table 2 presents series K1-K9, which contain prepared glazes from BULK CA, NF CA, MF CA and WG. From the optometric evaluation, it can be stated that the resulting glazes are of reddish-brown tones. The resulting glazes have a matte finish. The ratio of individual components changes the final colour.

Table 2: Colour analyses of prepared glazes K1-K9 at a temperature of 1060 °C and their CIELab coordinates

1060 °C		
K1 BULK CA (10g)	K2 NF CA (10g)	K3 MF CA (10g)
		
L* = 52.20	L* = 49.91	L* = 46.24
a* = 21.51	a* = 18.05	a* = 17.57
b* = 31.75	b* = 21.30	b* = 21.84
K4 BULK CA (5 g) + WG (5 g)	K5 NF CA (5 g) + WG (5 g)	K6 MF CA (5 g) + WG (5 g)
		
L* = 55.37	L* = 54.50	L* = 51.41
a* = 19.52	a* = 21.28	a* = 20.96
b* = 29.16	b* = 32.21	b* = 29.75
K7 BULK CA (3 g) + WG (7 g)	K8 NF CA (3 g) + WG (7 g)	K9 MF CA (3 g) + WG (7 g)
		
L* = 70.29	L* = 74.58	L* = 69.89
a* = 9.17	a* = 8.30	a* = 9.33
b* = 19.32	b* = 18.91	b* = 19.81

The darkest glaze with using 100 % coal ash (**K1-K3**) was sample K3 (MF CA) with coordinates L* = 46.24 and a* = 17.57, and with HEX code #94624A. Its saturation and lightness were 33.3% and 43%, respectively. The lightest glaze using 100 % coal ash was K1 (BULK CA) with coordinates L* = 52.20 and a* = 21.51 with HEX code #ad6d47, and with a saturation of 41.8% and a lightness of 47.8%.

Glazes **K4-K6** were prepared in a 1/1 ratio (CA/WG). In the case of glaze K6 (MF CA + WG), dark medium orange tones were observed, while in K4 (BULK CA + WG) and K5 (NF CA + WG), moderate orange tones were observed. The glazes mentioned above K4 and K5 showed similar colour properties. K4 with HEX code #B37753 with coordinates $L^* = 55.37$ and $a^* = 19.52$ had a saturation of 38.7% and a lightness of 51.4%. K5 with HEX code #b4734c with coordinates $L^* = 54.50$ and $a^* = 21.28$ had a saturation of 40.9% and a lightness of 50.2%.

Glaze samples **K7-K9** exhibited a lighter colour shade compared to the others (K1-K6), as indicated by the L parameter. These glazes also displayed slightly desaturated orange tones. These glazes were prepared in a 3/7 ratio (CA/WWG). The darkest glaze was K9 (MF CA + WG) with HEX code #C8A487 with coordinates $L^* = 69.89$ and $a^* = 9.33$ and with saturation of 37.1 % and a lightness of 65.7 %. The lightest glaze of the three was K8 (NF CA + WG) with HEX code #d3b195 with coordinates $L^* = 74.58$ and $a^* = 8.30$, and with a saturation of 41.3% and a lightness of 70.6%. The lighter shade of the K8 glaze compared to K7 may be due to the higher content of Al_2O_3 and SiO_2 (Table 2) in NF CA compared to the BULK CA sample.

It was possible to see that there were no visible surface defects on the glazes. It can be said that the proposed firing temperature for this series was appropriate. Considering the expansion of the prepared glazes and ceramic shards, they were appropriately selected.

A significant colour contrast was observed (Table 3) when using the second ceramic tile (which enabled to use a higher temperature without breaking the ceramics) at temperatures of 1200 °C and 1060 °C for glazes samples **G1-G12**.

Table 3: Colour analyses of prepared glazes G1-G12 at a temperature of 1060 °C and 1200 °C and their CIELab coordinates

1200 °C		1060 °C	
G1 NF CA (10g)	G2 MF CA (10g)	G3 NF CA (10g)	G4 MF CA (10g)
			
$L^* = 36.06$	$L^* = 28.18$	$L^* = 53.41$	$L^* = 49.92$
$a^* = 6.09$	$a^* = 4.35$	$a^* = 20.16$	$a^* = 19.89$
$b^* = 13.44$	$b^* = 5.84$	$b^* = 29.77$	$b^* = 28.27$
G5 NF CA (5 g) + WG (5 g)	G6 MF CA (5 g) + WG (5 g)	G7 NF CA (5 g) + WG (5 g)	G8 MF CA (5 g) + WG (5 g)
			
$L^* = 53.26$	$L^* = 28.76$	$L^* = 46.57$	$L^* = 37.58$
$a^* = 6.91$	$a^* = 21.33$	$a^* = 11.01$	$a^* = 16.66$
$b^* = 46.90$	$b^* = 49.29$	$b^* = 12.69$	$b^* = 22.39$
G9 NF CA (3 g) + WG (7 g)	G10 MF CA (3 g) + WG (7 g)	G11 NF CA (3 g) + WG (7 g)	G12 MF CA (3 g) + WG (7 g)
			
$L^* = 68.85$	$L^* = 65.38$	$L^* = 72.28$	$L^* = 64.62$
$a^* = 3.94$	$a^* = 6.67$	$a^* = 10.30$	$a^* = 12.84$
$b^* = 20.72$	$b^* = 39.53$	$b^* = 23.14$	$b^* = 21.69$

Darker shades were observed using 100% coal ash at temperatures of 1200 °C (**G1** and **G2**) and 1060 °C (**G3** and **G4**). Samples G1 and G2 are the only ones in matte; the other samples in this series are glossy. It cannot be clearly said that temperature has a direct effect on the change in colour of the samples. A very dark, desaturated orange tone was observed in the case of glaze G1 (1200 °C). Glaze G1 (NF CA) with HEX code #665140 had coordinates $L^* = 36.06$ and $a^* = 6.09$, and a saturation of 22.9% and a lightness of 32.5%. A very dark greyish orange tone was observed in the case of glaze G2 (1200 °C). Glaze G2 (MF CA) with HEX code #4D403A had coordinates $L^* = 28.18$ and $a^* = 4.35$, and saturation of 14.1 % and a lightness of 26.5%. Dark moderate orange tone was observed in the case of glaze G3 (1060 °C). Glaze G3 (NF CA) with HEX code #AE714D had coordinates $L^* = 53.41$ and $a^* = 19.89$ and saturation of 38.6 % and a lightness of 49.2 %. Also, a dark moderate orange tone was observed in the case of glaze G4 (1060 °C). Glaze G4 (MF CA) with HEX code #A36948 had coordinates $L^* = 49.92$ and $a^* = 20.16$ and with a saturation of 38.7 % and a lightness of 46.1%.

Subtler dark colours of glazes were observed when using a 1/1 ratio (5 and 5 grams) of NF CA or MF CA with WG (**G5-G8**) at temperatures of 1060 °C and 1200 °C. Dark orange (brown tone) tone was observed in the case of glaze G5 (1200 °C). Glaze G5 (NF CA + WG) with HEX code #9F792A had coordinates $L^* = 53.26$ and $a^* = 6.91$. Its saturation and lightness were 58.2% and 39.4%, respectively. Very dark orange (Brown tone) tone was observed in the case of glaze G6 (1200 °C). Glaze G6 (MF CA + WG) with HEX code #6C3300 had coordinates $L^* = 28.76$ and $a^* = 21.33$, and saturation of 100% and a lightness of 21.2%. Mostly desaturated dark orange tone was observed in the case of glaze G7 (1060 °C). Glaze G7 (NF CA + WG) with HEX code #88675A had coordinates $L^* = 46.57$ and $a^* = 11.01$. It had a saturation of 20.4 % and a lightness of 44.3 %. Dark moderate orange tone was observed in the case of glaze G8 (1060 °C). Glaze G8 (MF CA + WG) with HEX code #7B4D35 had coordinates $L^* = 37.58$ and $a^* = 16.66$, and saturation of 39.8% and a lightness of 34.5%.

The lightest glazes (**G9-G12**) were created using a ratio of 3/7 (3 and 7 grams) of NF CA or MF CA with WG at temperatures of 1060 and 1200 °C, a result confirmed by the chemical composition of the materials used (high silica content). Slightly desaturated orange was observed in the case of glaze G9 (1200 °C). Glaze G9 (NF CA + WG) with HEX code #BDA483 had coordinates $L^* = 68.85$ and $a^* = 3.94$, and saturation of 30.5% and a lightness of 62.7%. A moderate orange tone was observed in the case of glaze G10 (1200 °C). Glaze G10 (MF CA + WG) with HEX code #C09957 had coordinates $L^* = 65.38$ and $a^* = 6.67$, and a saturation of 45.5 % and a lightness of 54.7 %. A slightly desaturated orange tone was observed in the case of glaze G11 (1060 °C). Glaze G11 (NF CA + WG) with HEX code #D2A988 had coordinates $L^* = 72.28$ and $a^* = 10.30$ and a saturation of 45.1% and a lightness of 67.8%. Also, a slightly desaturated orange tone was observed in the case of glaze G12 (1060 °C). Glaze G12 (MF CA + WG) with HEX code #C09477 had coordinates $L^* = 64.62$ and $a^* = 12.84$. Its saturation and lightness were 36.7% and 61%, respectively.

Increasing the concentration of ferric oxide (Fe_2O_3) in glaze compositions significantly affects the final optical properties of glazes. According to international research¹⁴⁻¹⁷ that supports this study, increasing Fe_2O_3 content leads to a systematic change in glaze colour. In an oxidising atmosphere, a colour transition was observed—from light cream shades (at low concentrations) through yellow and brown tones (around 5%), to dark brown and even black tones at concentrations above 7%. This colour shift results from changes in the oxidation state of iron and its distribution within the surface layer of the glaze. The presence of ferric oxide promotes the formation of pigment structures and increases colour intensity depending on its concentration. Another important factor is temperature: at higher firing temperatures (1100 – 1200 °C), more intensive dissolution and redistribution of iron occur, which enhances its pigmentation effect.

Regarding surface defects, the samples did not show standard defects such as craters, bubbles, or cracks., the samples are compatible with the ceramic ceiling, and the increase in temperature has a positive effect on the resulting glaze colour.

Further important tests will be carried out to evaluate the fundamental technical parameters of the examined glazes, such as surface hardness, surface roughness, abrasion resistance, adhesion to the ceramic substrate, thickness, and the achieved uniformity and homogeneity of the glaze layers. These properties will subsequently be compared with those of glazes produced from primary raw materials to assess the extent to which recycled or alternative components can maintain or improve the functional and aesthetic characteristics of the final glazed surface.

Conclusions

The present study has demonstrated the potential of utilizing magnetic and non-magnetic fractions of coal combustion ash, in combination with waste glass, for the preparation of ceramic glazes. The results confirmed that the chemical composition of the ash fractions significantly influences the final glaze properties. Magnetic fractions, characterized by higher Fe_2O_3 content, produced darker and more saturated tones suitable for decorative applications, while non-magnetic fractions, with higher Al_2O_3 and lower Fe_2O_3 content, enabled the formation of lighter or matte glazes. Waste glass, owing to its high SiO_2 and flux content, contributed to enhanced fusibility and the development of glossy glazes.

The firing temperature was shown to be a critical factor, as it influenced both the optical appearance and surface quality of the prepared glazes. Across all tested compositions, no major surface defects were observed, and the glazes demonstrated compatibility with ceramic substrates. These findings confirm that coal ash and waste glass represent valuable secondary raw materials that can partially substitute primary raw materials in glaze production. Their utilization not only supports the development of sustainable ceramic technologies but also contributes to the recycling of industrial by-products, offering both environmental and economic benefits.

From a broader perspective, this research highlights the feasibility of integrating industrial waste into high-value ceramic products, thus promoting circular economy principles. Future studies should focus on scaling up the proposed glaze formulations for industrial applications, optimizing the ratio of coal ash fractions to waste glass for tailored colour and surface effects, and evaluating long-term durability and leaching behaviour to ensure environmental safety. Other important tests such as surface hardness, surface roughness, abrasion resistance, adhesion to the ceramic substrate, and thickness of glaze layers will also be performed. In addition, further exploration of advanced firing techniques, as well as the use of other industrial by-products, could expand the palette of functional and aesthetic glaze properties.

Overall, this work provides a foundation for developing environmentally responsible and economically viable ceramic products based on recycled materials.

List of symbols

BULK CA – Bulk Coal Ash

CIELab / CIELab* – colour model defined by the International Commission on Illumination

ED-XRF – Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence

HEX – Hexadecimal colour coding

LOI – Loss on Ignition

MF CA – Magnetic Fraction of Coal Ash

NF CA – Non-magnetic Fraction of Coal Ash

WG – Waste Glass

Acknowledgment

This article was created as part of the project Circular Economy R&D Centre (CirkArena), Reg. No. CZ.10.03.01/00/22_003/0000045, OP Just Transition. Grants of SGS No. SP2025/044 - Advanced materials and technology for energy and environmental applications.

References

1. Arsent'ev V. A., Dmitriev S. V., Mezenin A. O., Kotova Y. L.: Technology of Fly Ash Recycling at Coal-Fired Power Plants. *Nat. Commun.* **6**, 7116 (2015). doi: 10.1038/ncomms8116.
2. Bartoňová L.: Unburned carbon from coal combustion ash: An overview. *Fuel Process. Technol.* **134**, 136 – 158 (2015). doi: 10.1016/j.fuproc.2015.01.028.
3. Růžicková J., Raclavská H., Kucbel M., Raclavský K., Šafář M., Švédová B.: The possibilities to identify combusted fuel based on an analysis of ash from local heating. *J. Environ. Manage.* **219**, 269 – 276 (2018). doi: 10.1016/j.jenvman.2018.05.001.
4. Badenhorst C., Santos C., Lázaro-Martínez J., Bialecka B., Cruceru M., Guedes A., Guimarães R., Moreira K., Predeanu G., Suárez-Ruiz I., et al.: Assessment of Graphitized Coal Ash Char Concentrates as a Potential Synthetic Graphite Source. *Minerals* **10**, 986 (2020). doi: 10.3390/min10110986.
5. Wierońska-Wiśniewska F., Burmistrz P., Strugała A., Makowska D., Lech S.: Effect of Using Coke Dust as a Sorbent for Removing Mercury from Flue Gases on the Contents of Selected Ecotoxic Elements in Fly Ash. *Energy Fuels* **32** (5), 5693 – 5700 (2018). doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03557.
6. Fernandes D. M., Abdelkader-Fernández V. K., Badenhorst C., Bialecka B., Guedes A., Predeanu G., Santos A. C., Valentim B., Wagner N., Freire C.: Coal chars recovered from fly ash as promising electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **46** (70), 34679 – 34688 (2021). doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.009.
7. Dai S., Zhao L., Peng S., Chou C.-L., Wang X., Zhang Y., Li D., Sun Y.: Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *Int. J. Coal Geol.* **81** (4), 320 – 332 (2010). doi: 10.1016/j.coal.2009.03.005.
8. Singh R., Singh L., Singh S. V.: Beneficiation of iron and aluminium oxides from fly ash at lab scale. *Int. J. Miner. Process.* **145**, 32–37 (2015). doi: 10.1016/j.minpro.2015.08.001.
9. Loiola A. R., Bessa R. A., Oliveira C. P., Freitas A. D. L., Soares S. A., Bohn F., Pergher S. B. C.: Magnetic zeolite composites: Classification, synthesis routes, and technological applications. *J. Magn. Mater.* **560**, 169651 (2022). doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169651.
10. Gao S., Zhang Y., Zhang Y., Sun S., Wang M.: Study on the extracted process of mullite from coal fly ash by-product sodium silicate. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127** (2), 90 – 97 (2019). doi: 10.2109/jcersj2.18067.
11. Kankrej S. R., Kulkarni M. S., Borhade A. V.: Adsorption isotherms, thermodynamics, kinetics and mechanism for the removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cu^{2+} ions onto Nosean prepared by using Coal Fly Ash. *J. Environ. Chem. Eng.* **6** (2), 2369 – 2381 (2018). doi: 10.1016/j.jece.2017.12.048.
12. ColorHexa.com: Color encyclopedia – information and conversion. ColorHexa [online]. Available: <https://www.colorhexa.com/>, (accessed August 20, 2025).
13. Free Color Converter: Free Color Converter – sRGB, CMYK, LAB, XYZ, HEX and more! Nix Sensor [online]. Available: <https://www.nixsensor.com/free-color-converter/>, (accessed August 20, 2025).
14. Gol F., Saritas Z. G., Cibuk S., Ture C., Kacar E., Yilmaz A., Arslan M., Sen F.: Coloring effect of iron oxide content on ceramic glazes and their comparison with the similar waste containing materials. *Ceram. Int.* **48** (2), 2241 – 2249 (2022). doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.001.
15. Wang Y., Yu S., Chu J., Chen D., Chen J.: Study on the copper and iron coexisted coloring glaze and the mechanism of the fame. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** (10), 3681 – 3688 (2018). doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.004.
16. Opuchovic O., Kareiva A.: Historical hematite pigment: Synthesis by an aqueous sol–gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glazes. *Ceram. Int.* **41** (3B), 4504 – 4513 (2015). doi: 10.1016/j.ceramint.2014.11.145.
17. Petropavlovskaya V., Novichenkova T., Sulman M., Petropavlovskii K., Fediuk R., Amran M.: Coal Ash Enrichment with Its Full Use in Various Areas. *Mater.* **15** (19), 6610 (2022). doi: 10.3390/ma15196610.

Využití magnetických a nemagnetických frakcí uhelného popela pro přípravu glazury z odpadních materiálů

Michaela TOPINKOVÁ^a, Filip KOVÁR^{b*}, Hana OVČAČÍKOVÁ^a

^a Katedra tepelné techniky, Fakulta materiálových věd a technologií, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, Ostrava 708 00, Česká republika,

^b Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů, Fakulta materiálových věd a technologií, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, Ostrava 708 00, Česká republika

* korespondenční autor: e-mail: filip.kovar@vsb.cz

Abstrakt

Příspěvek se zabývá využitím magnetických a nemagnetických frakcí popílku ze spalování uhlí pro přípravu keramických glazur s odpadním sklem. Cílem studie bylo ověřit vhodnost použití těchto druhotných surovin pro přípravu tzv. odpadních glazur s různými funkčními a estetickými vlastnostmi.

Experimentálně byly analyzovány fyzikální (distribuce velikosti částic, specifický povrch) i chemické vlastnosti jednotlivých materiálů. Navržené mixy glazur byly aplikovány na dva typy keramických podkladů a vypalována na teploty 1060 °C a 1200 °C. Rovněž byly analyzovány barevné parametry a případné defekty glazur po výpalu.

Na základě výsledků, lze říci, že magnetické frakce s vyšším obsahem Fe_2O_3 generují tmavší, sytější odstíny vhodné pro tmavé dekorační glazury. Naproti tomu nemagnetické frakce s vyšším obsahem Al_2O_3 a nižším obsahem železa umožňují tvorbu matných nebo světlejších glazur. Funkce odpadního skla přispívá k dobré tavitelnosti a umožňuje tvorbu světlých, lesklých glazur díky vysokému obsahu SiO_2 a tavidel Na_2O a CaO .

Studie dále potvrzuje, že složení vstupních surovin, jejich poměr a teplota výpalu významně ovlivňují barvu a vlastnosti glazur. Zjištěné výsledky podporují využití popílku a odpadního skla v keramickém průmyslu a nabízejí alternativu k primárním surovinám.

Klíčová slova: Uhlý popel, magnetická separace, glazura, druhotné suroviny, Fe_2O_3 , udržitelné materiály, recyklace, keramika.

Using magnetic separation to recover iron from steel slag

Filip KOVAR, Lucie BARTONOVA and Vlastimil MATEJKA

*Department of Chemistry and Physico-Chemical Processes, Faculty of Materials Science and Technology, VSB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 2172/15, Ostrava 708 00, Czech Republic,
Corresponding author: filip.kovar@vsb.cz*

Summary

The study investigates the recovery of iron from steel slag using two different approaches: vibrofluid magnetic separation (VMS) and wet magnetic separation (WMS). VMS achieved a high iron concentration in the magnetic fraction (55.08 wt. % Fe_2O_3), demonstrating the potential of this method to selectively capture iron-rich particles without the use of water. However, the total amount of magnetic concentrate obtained by VMS was low. Manual magnetic separation yielded additional fractions, but these contained lower Fe concentrations. In contrast, WMS reached 32.23 wt. % Fe_2O_3 in the magnetic fraction, but captured almost half of the sample, resulting in lower overall selectivity.

Keywords: Steel slag, magnetic separation, iron, recovery, Fe_2O_3 .

Introduction

Steel slag is a major industrial by-product generated during steelmaking, representing about 10 – 15% of crude steel output¹. While developed regions such as Europe and the United States achieve utilization rates of 80 – 90 %, in many countries most of the slag is still stockpiled or landfilled, leading to resource loss and environmental concerns^{2,3}.

Steel slags (SS) differ from blast furnace slag (BFS) in their chemical and mineralogical variability, which complicates their direct application⁴. They contain valuable components including Fe, CaO, SiO_2 , and P_2O_5 , but also potentially harmful heavy metals such as Cr, Cd, and Pb⁵. Based on their production routes, steel slags are classified into steel slag (FS) and ladle slag (LS). While BFS has long been widely used in cement and construction industries, FS and LS are more often stockpiled or landfilled, causing land occupation and environmental pollution⁶.

Owing to their Fe-rich composition, the recovery of metallic iron and iron oxides is a key pathway for steel slag valorization. Typically, wet magnetic separation (WMS) has been employed to recover Fe phases, but this method suffers from limited recovery efficiency (60 – 65%) and high-water consumption^{7,8}. In contrast, dry magnetic separation (DMS) techniques, including pneumatic magnetic separators (PMS) and fluidized magnetic separators (FMS), have shown promise in overcoming problems such as agglomeration of fine particles and improving selectivity⁹⁻¹¹. Complementary strategies such as oxidative modification, controlled cooling, or the addition of modifiers (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) can further enhance Fe recovery¹²⁻¹⁴.

Besides metallurgical recycling, steel slag has been investigated as a cementitious material due to the presence of minerals such as dicalcium silicate (C_2S), tricalcium silicate (C_3S), and dicalcium ferrite (C_2F), which account for over 45% of its composition and resemble those in Portland cement clinker¹⁵. However, the coexistence of inert phases and free-CaO significantly reduces its hydration activity and long-term stability^{16,17}. Activation methods including mechanical grinding¹⁸, chemical activation¹⁹, carbonation²⁰, and high-temperature reconstruction²¹ have been tested, but their effectiveness remains limited.

Therefore, developing efficient, low-cost, and environmentally friendly technologies for the recycling and utilization of steel slag is of great importance. Integrating advanced DMS systems with slag modification strategies could simultaneously enhance iron recovery and enable the use of residual slag as a supplementary material in construction, thereby promoting sustainable steel production²².

Experimental part

Procedure description

The sample SS (steel slag) was dried at 105 °C for 3 hours (the weight difference was stable), where it was subsequently cooled in a desiccator and weighed. Subsequently, the steel slag sample was ground in a vibrating disc mill for 2 minutes and the entire sample content was manually sieved to a size of less than 0.1 mm. The sieving and grinding process was repeated until the entire content was sieved below 0.1 mm.

In this study, two types of magnetic separation were tested: dry magnetic separation in a vibrofluid state (VMS – vibrofluid magnetic separation) and wet magnetic separation using a magnetic bar (WMS – wet magnetic separation).

VMS was used to induce the “granular gas” state in the slag sample, preventing particle cohesion and enabling selective separation. This approach allows separation to occur in the bulk volume rather than in thin layers (as used in manual separation), thereby improving process efficiency. The method increases both selectivity and efficiency.

In this method (VMS), 100 g of sample was spread over a large area in a very thin layer on the base of a laboratory sampler. The distance between the magnet and the sample layer was 3 cm (± 1 cm), and the magnet was placed exactly in the center of the device. For 2 minutes, the sample was exposed to the vibrational forces of a modified laboratory vibrating device, in which a permanent magnet with a breaking force of 21 kg was installed. The magnet placed in the middle of the device held the second magnet through the plexiglass. After the separation, the upper magnet was removed, releasing the lower magnet with the sample. The fraction separated in this way was designated as VMF in the study.

The VMS residue was manually (by hand) passed through a permanent magnet (the sample distance from the magnet was 3 cm) with a breaking force of 21 kg. This step separated a fraction designated MMF – magnetic manual fraction.

After manual magnetic separation, a layer of aggregated gray particles formed on the surface of the sample residue, was collected. These particles were aggregated on top of the rest of the sample due to the force of the magnet but could not be captured by the magnet due to their size or nature. This step produced two fractions: a fraction containing gray aggregated particles on the surface of non-magnetic fraction (FAP) and the total residue (TR), which was obtained after careful removal of the aggregated particles (mechanically removed sample with a laboratory spoon).

Wet magnetic separation experiments were carried out in a glass beaker. Approximately 5 g of slag was dispersed in 300 mL of deionized water and homogenized by stirring for 1 min. A neodymium magnet encased in a stainless-steel tube (rod diameter: 25.4 mm, total length: 406 mm and maximum tearing force 1.4 kg) was subsequently introduced into the suspension. Magnetic particles were collected on the rod surface, removed, and retained as the magnetic concentrate. Both fractions were dried. The separation procedure was repeated. The resulting magnetic fraction was designated as WMF and the non-magnetic fraction as WNF in this study.

Characterization methods

The chemical composition of sample was determined by a method of energy-dispersive X-Ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF) on the SPECTRO XEPOS (Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germany). The iron content was determined by the standard ISO 2597-2:2019.

The mineralogical composition of the samples was determined using X-ray diffraction analysis (XRD) performed on a MiniFlex 600 diffractometer equipped with a Co tube and a D/teX Ultra detector. Diffraction patterns were collected within the 2θ range of 5 – 90° at a scanning speed of 5°/min (Rigaku, Japan). The XRD data obtained were processed using the Highscore software to identify the qualitative phase composition.

The particle size distribution and specific surface of steel slag sample was determined using a Malvern Instrument device with the Aero method, covering a range of 0.1 – 10000 μm (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK).

Results and discussions

Particle size distribution

The particle size distribution determines how efficiently iron can be released from the slag and how reliably the magnet can capture it. For a clearer overview and comparison, the parameters of slag sample (SS) were plotted in Table 1.

Sample SS was characterized by finer particle sizes, with Dv10, Dv50, and Dv90 values of 1.48 μm , 8.35 μm , and 47.4 μm , respectively. The Sauter mean diameter (D [3.2]) was 3.51 μm , while the volume-weighted mean diameter (D [4.3]) reaches 18.7 μm . The specific surface area of this sample was relatively low (1179 m^2/kg). Furthermore, the high span (5.499) and uniformity index (1.814) confirm the heterogeneous nature of the material.

Table 1. Particle size distribution parameters of steel slag sample SS

Parameter	SS
Dv (10) (μm)	1.48
Dv (50) (μm)	8.35
Dv (90) (μm)	47.4
D [3,2] (μm)	3.51
D [4,3] (μm)	18.7
Specific Surface Area (m^2/kg)	1179
Span	5.499
Uniformity	1.814

Chemical composition

The chemical composition of sample SS is shown in the Table 2. Chemical composition was dominated by CaO (47.93 wt. %) and Fe_2O_3 (29.73 wt. %). Significant amounts of SiO_2 (9.40 wt. %) and MnO (4.38 wt. %) were also present. Minor oxides included MgO (3.57 wt. %) and Al_2O_3 (1.53 wt. %), while SO_3 (0.14 wt. %) occurred only in trace levels. This composition of steel slag also corresponds to the studied slags from foreign sources, where the CaO content ranges between 42 and 55 wt. % and the SiO_2 content between 10 and 18 wt. %²³. Depending on the efficiency of the furnace, the iron oxide ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) content of steel slag can be as high as 38%²⁴.

Table 2: Chemical compositions of sample SS

Oxides (wt. %)	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	SO_3	MnO	Fe_2O_3
	3.57	1.53	9,40	47.93	0.14	4.38	29.73

Mineralogical composition

XRD revealed (Figure 1) that the analyzed SS sample consists of a complex mixture of crystalline phases. The identified phases include iron oxides (Wüstite and magnetite), lime, larnite, Srebrodolskite and mayenite. The coexistence of Wüstite and magnetite indicates a redox equilibrium between Fe(II) and Fe(III) during slag solidification²⁵, while the detection of CaO reflects incomplete reactions during smelting and suggests potential reactivity upon hydration. Phases such as larnite, mayenite, and srebrodolskite correspond to high-temperature products of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ system, and they are known carriers of latent hydraulic activity²⁶.

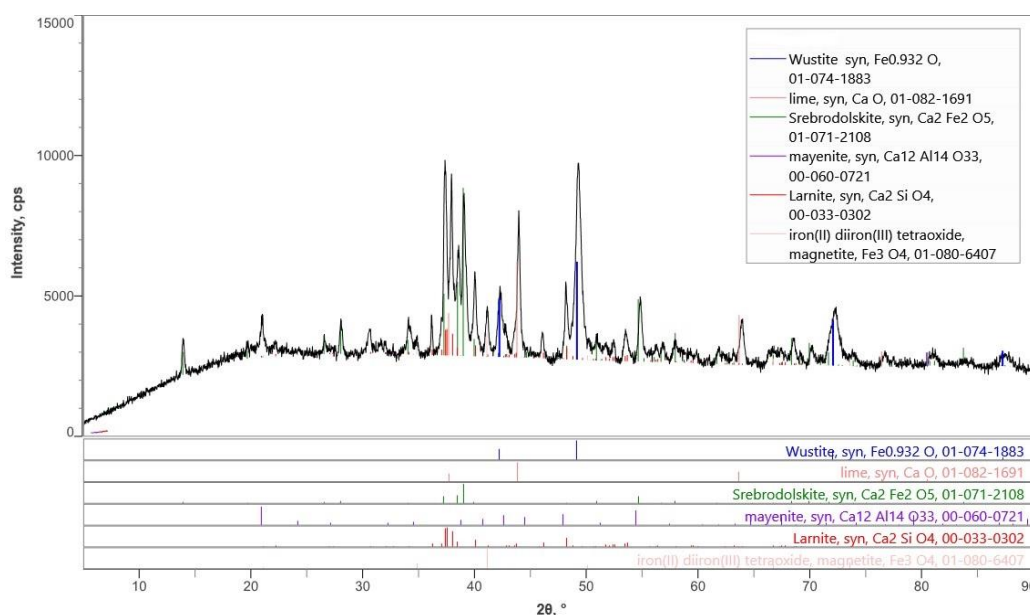


Figure 1: XRD pattern of sample SS

Magnetic separation

The mass yields of the obtained fractions are illustrated in Figure 2, while the Fe_2O_3 contents of the fractions are summarized in Tables 3 and 4.

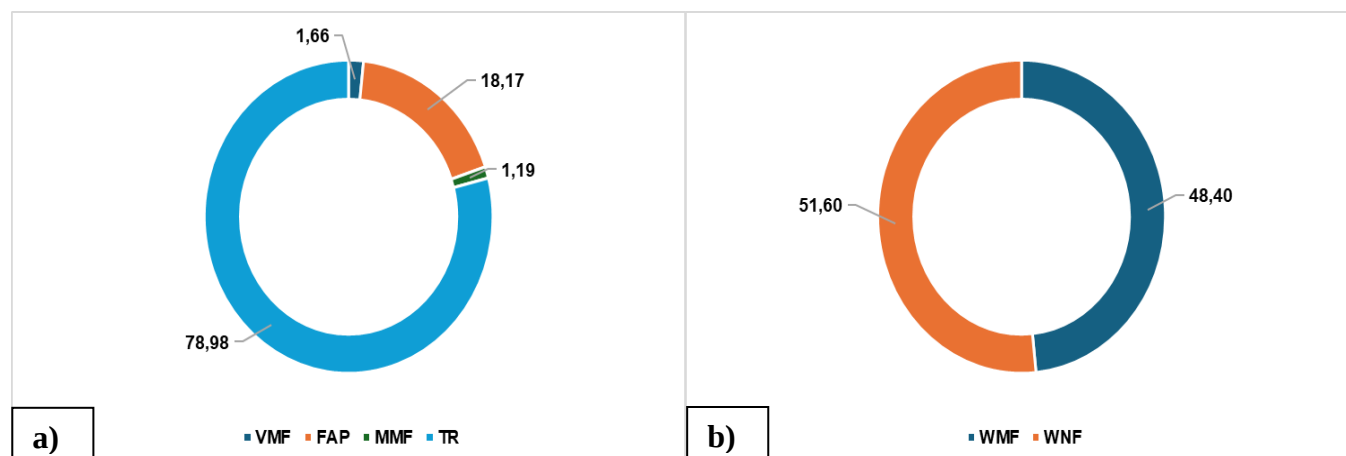


Figure 2: Representation of individual mass yields (wt. %) after separation steps of vibrofluid magnetic separation (a) and wet magnetic separation (b) of sample SS (VMF = vibrofluid magnetic fraction, FAP = aggregated particles fraction, MMF = magnetic manual fraction, TR = total residue, WMF = wet magnetic fraction and WNF = wet non-magnetic fraction)

During VMS, the sample SS was divided into several distinct fractions. The highest Fe_2O_3 concentration was recorded in the vibrofluid magnetic fraction (VMF, 55.08 wt. %), demonstrating the high efficiency of this method in capturing iron-rich particles. The manually separated magnetic fraction (MMF) contained a lower Fe_2O_3 concentration (39.19 wt. %), indicating the presence of less pure magnetic grains. The fraction of aggregated particles (FAP) showed an Fe_2O_3 content of 30.08 wt. %. The lowest concentration was found in the total residue (TR, 28.09 wt. %), which is expected since most magnetically active particles had already been removed.

In the case of wet magnetic separation, the sample was separated into two fractions. The magnetic fraction (WMF) contained a high Fe_2O_3 concentration of 32.23 wt. %, while the non-magnetic fraction (WNF) exhibited a significantly lower value of 27.60 wt. %.

Table 3. Fe_2O_3 contents in the prepared fractions after dry vibrofluid magnetic separation SS (VMF =vibrofluid magnetic fraction, FAP = aggregated particles fraction, MMF = magnetic manual fraction and TR = total residue)

Fractions	Fe_2O_3 (wt. %)
VMF	55.08
MMF	39.19
FAP	30.08
TR	28.09

Table 3. Fe_2O_3 contents in the prepared fractions after wet magnetic separation (WMF = wet magnetic fraction and WNM = wet non-magnetic fraction)

Fractions	Fe_2O_3 (wt. %)
WMF	32.23
WNF	27.60

This result confirms the effectiveness of the wet method, but due to the very strong magnet, a large part of the sample was captured – almost half, so the Fe content was not too high.

Conclusions

The results highlight that vibrofluid separation provides a relatively high-grade magnetic concentrate with the advantage of avoiding wastewater generation and additional drying costs, making the material more directly usable. Its main drawback is the low yield of magnetic concentrate. Wet magnetic separation, on the other hand, recovered a much larger portion of the sample, but with lower selectivity due to the strong magnet used, reducing the Fe content of the concentrate. Future experiments should therefore focus on optimizing magnet strength in WMS to increase iron enrichment while maintaining efficiency.

List of symbols

BFS – Blast furnace slag
DMS – Dry magnetic separation
ED-XRF – Energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy
FAP – Fraction of aggregated particles
FMS – Fluidized magnetic separator
FS – Furnace steel slag
LS – Ladle slag
MMF – Magnetic manual fraction
PMS – Pneumatic magnetic separator
SS – Steel slag
TR – Total residue
VMS – Vibrofluid magnetic separation
VMF – Vibrofluid magnetic fraction
WMF – Wet magnetic fraction
WMS – Wet magnetic separation
WNF – Wet non-magnetic fraction
XRD – X-ray diffraction

Acknowledgment

This article was created as part of the project Circular Economy R&D Centre (CirkArena), Reg. No. CZ.10.03.01/00/22_003/0000045, OP Just Transition. Grants of SGS No. SP2025/044 - Advanced materials and technology for energy and environmental applications.

References

1. Proctor D. M., Fehling K. A., Shay E. C. *Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags*. Environ. Sci. Technol. 34, 1576 – 1582 (2000).
2. Guo J. L., Bao Y. P., Wang M. *Steel slag in China: treatment, recycling, and management*. Waste Manage. 78, 318 – 330 (2018).
3. World Steel Association. *December 2023 crude steel production and 2023 global totals*. World Steel Association, Brussels (2024).
4. Huaiwei Z., Xin H. *An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries*. Resour. Conserv. Recycl. 55, 745 – 754 (2011).
5. El-Hussiny N. A., Shalabi M. E. H. *Effect of recycling blast furnace flue dust as pellets on the sintering performance*. Sci. Sintering 42, 269 – 281 (2010).
6. Jiang Y. X. *Treatment and complex utilization of steelmaking slag at Masteel New Area*. Iron & Steel 46, 89 – 92 (2011).
7. Das B., Prakash S., Reddy P. S. R., Misra V. N. *An overview of utilization of slag and sludge from steel industries*. Resour. Conserv. Recycl. 50, 40 – 57 (2007).
8. Menad N., Kanari N., Save M. *Recovery of high grade iron compounds from LD slag by enhanced magnetic separation techniques*. Int. J. Miner. Process. 126, 1 – 9 (2014).
9. Alanyali H., Çöl M., Yilmaz M., Karagöz Ş. *Application of magnetic separation to steelmaking slags for reclamation*. Waste Manage. 26, 1133 – 1139 (2006).
10. Deyong W., Maofa J. *Enrichment of Fe-containing phases and recovery of iron and its oxides by magnetic separation from BOF slags*. Steel Res. Int. 83, 189 – 196 (2012).
11. Song S., Zhang G., Luo Z., Lv B. *Development of a fluidized dry magnetic separator and its separation performance tests*. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 40(5), 307 – 313 (2019).
12. Li X., Wang Y., Lu D., Zheng X., Gao X. *Optimization of airflow field for pneumatic drum magnetic separator to improve separation efficiency*. Minerals 11(11), 1228 (2021).
13. Xie S., Hu Z., Lu D., Zhao Y., Liu J., Wang T. *Dry permanent magnetic separator: Present status and future prospects*. Minerals 12(10), 1251 (2022).
14. Zeng J., Tong X., Yi F., Chen L. *Selective capture of magnetic wires to particles in high gradient magnetic separation*. Minerals 9(9), 509 (2019).
15. Dippenaar R. *Industrial uses of slag (the use and re-use of iron and steelmaking slags)*. Ironmaking Steelmaking 32(1), 35 – 46 (2005).
16. Hou X., He N., Yuan J., Dong Y., Yang H. *Separation of divalent metal oxide solid solutions from steel slag*. J. Chin. Ceram. Soc. 41(08), 1142 – 1150 (2013).
17. GB/T 175-2007. *Portland cement for general purpose*. Standards Press of China, Beijing (2007).
18. Zhao J., Hu W., Ni W., Guo J., Zhu W., Su S. *The effect of removing hard-to-grind minerals from steel slag on efficient grinding and hydration activity*. J. Sustain. Metall. 9(3), 1315 – 1328 (2023).
19. Sun J., Zhang Z., Zhuang S., He W. *Hydration properties and microstructure characteristics of alkali-activated steel slag*. Constr. Build. Mater. 241, 118141 (2020).
20. Li J., Zhao S., Song X., Ni W., Mao S., Du H., Zhu S., Jiang F., Zeng H., Deng X., Hitch M. *Carbonation curing on magnetically separated steel slag for the preparation of artificial reefs*. Materials 15(6), 2055 (2022).

21. Liapis I., Papayianni I. *Advances in chemical and physical properties of electric arc furnace carbon steel slag by hot stage processing and mineral mixing*. J. Hazard. Mater. 283, 89 – 97 (2015).
22. Hou X., Tang Y., Xi Z., Wu M., Zhan H. *Crystal growth characteristics of RO phase in steel slag by microwave heating*. J. Iron Steel Res. 36(2), 245 – 255 (2024).
23. Motz H., Geiseler J.: Waste Manag. 21(3), 285 – 293 (2001). doi:10.1016/S0956-053X(00)00102-1.
24. Yildirim I. Z., Prezzi M.: Adv. Civ. Eng. 2011, Article ID 463638 (2011). doi:10.1155/2011/463638.
25. Portillo H., Zuluaga M. C., Ortega L. A., Alonso-Olazabal A., Murelaga X., Martinez-Salcedo A.: Microchem. J. 138, 246 (2018). doi:10.1016/j.microc.2018.01.020.
26. Moranville-Regourd M., Kamali-Bernard S., in book: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5th ed. (Hewlett P. C., Liska M., ed.), kap. 10, str. 469 – 507. Butterworth-Heinemann, Oxford 2019. doi:10.1016/B978-0-08-100773-0.00010-1.

Použití magnetické separace k získávání železa z ocelové strusky

Filip KOVÁR, Lucie BARTOŇOVÁ a Vlastimil MATĚJKA

Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů, Fakulta materiálových věd a technologií, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, Ostrava 708 00, Česká republika
Korespondenční autor: filip.kovar@vsb.cz

Abstrakt

Studie zkoumá zpětné získávání železa z ocelové strusky pomocí dvou různých přístupů: vibrofluidní magnetické separace (VMS) a mokré magnetické separace (WMS). VMS dosáhla vysoké koncentrace železa v magnetické frakci (55,08 hmot. % Fe_2O_3), což demonstruje potenciál této metody selektivně zachytit částice bohaté na železo bez použití vody. Celkové množství magnetického koncentráту získaného pomocí VMS však bylo nízké. Manuální magnetická separace přinesla další frakce, ale ty obsahovaly nižší koncentrace Fe. Naproti tomu WMS s velmi silným magnetem dosáhla 55,08 hmot. % Fe_2O_3 v magnetické frakci, ale zachytila téměř polovinu vzorku, což vedlo k nižší celkové selektivitě.

Klíčová slova: Ocelová struska, magnetická separace, železo, regenerace, Fe_2O_3 .

Biomass ash as a potential material for civil engineering

**Karolína KRÁLOVÁ^a, Jan KONVALINKA^b, Klára BETÁKOVÁ^a,
Martina ŠÍDLOVÁ^a, Petr FORMÁČEK^b, Rostislav ŠULC^b**

^a University of Chemistry and Technology Prague, Department of Glass and Ceramics, Technická 5, 166 28, Prague 6, Czech Republic

^b Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Thákurova 7, 166 29, Prague 6, Czech Republic

e-mail: karolina.kralova@vscht.cz

Abstract

With the gradual phase-out of coal-fired power plants and the growing emphasis on renewable energy sources, biomass ash is becoming one of the potential alternative sources of raw materials for civil engineering. While fly ash from coal has long been used as a mineral admixture in cement and concrete, fly ash produced by the combustion or co-combustion of biomass presents a new challenge. Its chemical and mineralogical composition varies significantly depending on the type of biomass and combustion technology, which complicates its direct use in cement composites. This work focuses on the characterization of biomass fly and bottom ash from various combustion processes from the Czech Republic. It presents their chemical and phase composition and compares them with fly ash (FA) and FBC ash as well as with the requirements for materials used in construction.

Analysis indicates that the fly ash meets the requirements of EN 450-1 standard, while biomass ashes generally do not, mainly due to their increased content of alkalis, sulfates, chlorides, and calcium-bearing phases. Despite these limitations, mineralogical composition confirmed a high proportion of amorphous phase in biomass ashes, which indicates potential pozzolanic activity. In terms of physical properties, biomass ash requires further processing, such as grinding, to achieve a suitable particle size for use as a supplementary cementitious material (SCM).

Keywords: fly ash, biomass ash, fluidized bed combustion ash, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, particle size analysis

Introduction

The utilization of coal ash in the construction industry, especially in concrete, represents a significant opportunity to improve the sustainability and efficiency of building materials. Ash which is a by-product of fossil fuel and biomass combustion, has properties that are strongly influenced by the combustion technology used ¹⁻³. Classical pulverized coal combustion (PCC) produces fly ash with a high proportion of amorphous glass phases and a minor proportion of crystalline phases, mainly mullite ⁴⁻⁷. The amorphous phase has pozzolanic properties ⁸, which can contribute to the mechanical strength of cement mixtures ^{1,9}. Fluidized bed co-combustion (FBC), which includes fly ash (FBC FA) and bottom ash (FBC BA), occurs at lower temperatures ^{10,11} and leads to the formation of non-glassy amorphous phases that increase the reactivity of these ashes ¹². FBC FA differs from FA in its irregular particle shape, higher content of free lime and sulphates, and crystalline structure ^{10,11,13}. However, these samples have the potential to be used in the construction industry as alternative binders ^{14,15}.

Fly ash can be used as a cement replacement, bringing several benefits, including lower CO₂ emissions, which are significant in combating climate change ^{16,17}. One way to reduce the carbon footprint of cement is to partially replace Portland clinker with supplementary cementitious materials (SCM) ^{9,18}, which also include ash. For the effective use of FA, they must meet certain standards, especially regarding the content of silica, alumina, and iron oxides. Classification according to the EN 450-1 standard ¹⁹ ensures that the FA meets the required parameters for use in cement, while

tests according to EN 196-1²⁰ and EN 206+A1²¹ standards verify their suitability for specific applications, especially in terms of strength and durability.

Fly ash from co-firing is also subject to the requirements of EN 450-1, which specifies the conditions and applies to any coal fly ash co-fired with materials defined by the standard. According to the standard EN 450-1, in the case of fly ash originating from co-firing, the minimum share of dry coal must be 60%, whereas if the co-fired material is wood, the minimum share of dry coal is 50%. The standard also specifies other co-fired materials, such as biomass. If the fly ash meets the requirements of EN 450-1, it can, in addition to previously mentioned applications, be used for soil treatment according to EN 16907-4²² or as fly ash for hydraulically bound mixtures according to EN 14227-4²³, which includes use in the construction of roads, airports, and other traffic areas.

The transition to biomass as an alternative to coal combustion represents another step towards more sustainable energy and construction solutions^{18,24}. Biomass, due to its renewable behaviour, offers the possibility to reduce dependence on fossil fuels, which is important for energy safety and sustainability. However, to ensure the effective integration of biomass combustion ash (BMA) into the construction industry, it is necessary to perform a thorough analysis of its chemical composition and physical properties. The physical and chemical properties of BMA depend on the characteristics of the input biomass, the type and conditions of combustion, the proportion of individual plant components, and many other factors^{24–26}.

Biomass ashes show significant heterogeneity in composition, which is a key difference compared to coal ash^{27,28}. Silicon dioxide (SiO₂) dominates in ash from rice husk and rice straw^{27,29,30}. A high proportion of SiO₂ is also found in agricultural residues such as wheat straw and in energy crops. Phosphorus (P₂O₅) occurs most abundantly in ash from animal-derived materials, especially bone meal²⁷. Considerable amounts are also present in blue-green algae ashes, agricultural residues, and certain energy crops. Calcium (CaO) is the main component of ash from woody biomass, such as bark, wood chips, and sawdust, where it forms the dominant fraction^{27,28,31}. Chlorides appear in elevated concentrations in straw and animal waste^{27,28}.

The aim of this work was to provide basic information about biomass ash and compare its properties with FA and FBC ash produced by coal combustion. The research focused on X-ray fluorescence (XRF) to determine chemical composition, X-ray diffraction (XRD) to identify mineralogical composition, and particle size distribution analysis (PSD) to understand physical properties. Thanks to these analyses, it was possible to gain deeper insights into the properties of various ash and their potential for use in the construction industry.

Materials and methods

Ash samples from various locations in the Czech Republic and from various types of coal and biomass combustion and co-combustion were selected as input materials. FA was obtained from the power plant in Tušimice (TU), while FBC ash from fluidized bed combustion of coal comes from Ledvice (LE). Another raw material that was analyzed was ash from FBC co-combustion of coal and biomass (CC-BMA) from the power plants Poříčí (PO) and Hodonín (HO). Additionally, ash from pure biomass from grate combustion (GC-BMA) from Jindřichův Hradec (JH) was analysed. Sampling of all materials was carried out in 2022. The specifications of locations, combustions, and combustion products (ashes) are provided in Table 1.

All samples were dried at 40 °C to constant weight before analysis, and for XRF and XRD analysis, the samples needed to be properly ground. X-ray diffraction (XRD) was performed on a θ - θ X'Pert3 Powder diffractometer (PANalytical, Netherlands). Samples for XRD were measured by semi-quantitative analysis and quantitative Rietveld analysis using internal standard ZnO (10%). The results were evaluated using HighScore Plus 5 software. X-ray fluorescence (XRF) was performed on an X-ray spectrometer ARL 9400 XP (Thermo ARL, Switzerland). The particle size distribution was measured on a laser particle size analyzer, Bettersizer ST (Dandong Bettersize Instruments Ltd., China).

Table 1: List and characterisation of locations and produced ash

Sample	Location	Method of combustion	Type of ash
FA	power plant Tušimice (TU)	PCC of coal*	fly ash
FBC FA	power plant Ledvice (LE)	FBC of coal**	FBC fly ash
FBC BA			FBC bottom ash
CC-BMA FA (PO)	power plant Poříčí (PO)	FBC co-combustion (80 % coal + 20 % biomass)**	BMA fly ash
CC-BMA BA (PO)			BMA bottom ash
CC-BMA FA (HO)	power plant Hodonín (HO)	FBC co-combustion (80 % coal + 20 % biomass)**	BMA fly ash
CC-BMA BA (HO)			BMA bottom ash
GC-BMA FA+BA	Energetické centrum s.r.o. Jindřichův Hradec (JH)	grate combustion (hay and straw)	BMA fly ash + bottom ash

* PCC = Pulverized Coal Combustion; ** FBC = Fluidized Bed Combustion

Results and discussions

X-ray fluorescence analysis (XRF)

The chemical composition of the ashes is very diverse and is presented in Table 2. The ashes are rich in silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), and iron oxide (Fe_2O_3). The SiO_2 content ranges from 31.50% to 69.02%. The content of Al_2O_3 ranges from 1.83% to 32.80%, and for Fe_2O_3 it ranges from 0.83% to 9.40%. Classical pulverized coal combustion FA (TU) is characterized by an iron oxide (Fe_2O_3) content of 9.40%. The silica (SiO_2) content is 50.00% and the alumina (Al_2O_3) content is 32.80%. FBC FA and FBC BA (LE) are characterized by silica (SiO_2) content of 36.20% to 42.45%, alumina (Al_2O_3) content of 27.51% to 32.5%, and iron oxide (Fe_2O_3) content of 3.57% to 4.11%. All CC-BMA (PO) and (HO) are characterized by silica (SiO_2) content ranging from 39.43% to 69.02%, alumina (Al_2O_3) content of 9.67% to 10.78 % and iron oxide (Fe_2O_3) content of 2.03 % to 5.04 %. GC-BMA FA+BA (JH) shows silica (SiO_2) content of 31.5% and the lowest content of alumina (Al_2O_3) at 1.83% and iron oxide (Fe_2O_3) at 0.83%.

In terms of using ashes in concrete, according to the standards EN 450-1, the ash must contain more than 70% $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, which is not met by the FBC BA, CC-BMA and GC-BMA samples. The amount of alkalis $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ranges from 0.73% to 19.12%, which means that part of the ashes do not meet the standard requirement for the total amount of alkalis, which must be less than 5%. Sample GC-BMA (19.12%) does not meet the standard requirement for the total amount of alkalis. The limit for CaO was met only by the FA and CC-BMA BA (HO) samples, the other samples had a content higher than 10%, as specified by the standard. The limit for MgO (<4%) was exceeded by the CC-BMA FA (HO) sample. The limit for SO_3 was met by all samples from CC-BMA, the other samples had a content higher than 3%, as specified by the standard. The chloride content (<0.1%) does not meet the GC-BMA FA+BA sample with content 4.77% and CC-BMA FA from PO and HO. The other samples meet or are below the detection limit for chloride. The limit for SiO_2 (>25%) was met by all samples. The limit for P_2O_5 (<5%) was exceeded by the GC-BMA FA+BA (JH) sample.

FA has the most balanced chemical composition and is the only one that meets all the limits according to EN 450-1 standard. On the contrary, FBC BA sample, CC-BMA FA, CC-BMA BA and GC-BMA FA+BA have excessively high CaO, SO_3 , or chloride and alkali contents and therefore do not meet the requirements of the standard. Chloride content could potentially be reduced by leaching, which is a commonly suggested method for removing soluble salts and heavy metals³². The results of the

BMA analyses are in good agreement with the work of Formáček et al.²⁶, who analysed the Czech BMA from 2021. The results show only slight variability in the chemical composition of BMA for the same location and the same type of combustion and biomass.

X-ray diffraction analysis (XRD)

Table 3 shows the phase composition via XRD, which is similarly diverse as the chemical composition from the previous table. All samples contained a high content of amorphous phase, which, according to the XRF results in Table 3, is likely to consist mainly of aluminosilicates. The range of amorphous phase content is 30.9% to 66.7%. The highest content of the amorphous phase, which is crucial in terms of pozzolanic activity, was recorded in samples from the grate combustion of pure biomass (GC-BMA FA+BA). The main crystalline phase in most samples is quartz, with a content of 1.6% to 55.7 %. Most materials also contain calcite, free lime anhydrite and iron minerals.

The FA sample contains a mullite phase (35.0%) which indicates high-temperature combustion of fuel^{4,16,17}. It also contains 9 % quartz and 1 % magnetite. FBC ash contains 57 – 61% amorphous phase as well as crystalline phases such as quartz, anhydrite, lime, portlandite, hematite, magnetite and calcite, which agrees with Ohenoja et. al.¹⁰, who identified the same phases except for magnetite. BMA revealed the presence of amorphous and many crystalline phases. The amorphous phase content ranged from 30.9% to 66.7%. The high amount of lime, portlandite and calcite in FBC and CC-BMA can be explained by the flue gas desulfurization process, in which limestone is added to the boiler³³. From the perspective of using the ash in cement or concrete, these phases are problematic according to EN 450-1. An interesting finding is the presence of portlandite, which, given the combustion temperature above 850 °C, should not be present in the sample. This mineral probably formed after the combustion process due to the action of air humidity. Regarding the GC-BMA samples, which contained 14.53% CaO according to XRF results, but do not include common calcium-bearing phases in their phase composition, this discrepancy can be explained by the fact that, given the firing temperature of the samples, calcium-bearing phases are present mainly in the amorphous phase. Fly ash from biomass sources such as hay and straw is naturally rich in calcium, and therefore, the high CaO content likely originates from the biomass itself^{28,34,35}. The CC-BMA samples contain muscovite and feldspar, both of which are common components of the Earth's crust. In the case of GC-BMA FA+BA sample, two new phases – sylvite (KCl) and arcanite (K₂SO₄) – are of particular interest, as they are not typically found in FA. The high content of sylvite, which is the main crystalline phase in GC-BMA FA+BA, probably originates from the biomass itself. Moreover, the ash sample from pure biomass (GC-BMA FA+BA) was found to contain a high amount of the amorphous phase (66.7%), which may positively influence its pozzolanic activity^{36,37}. The results of the XRD analysis are again in good agreement with the results of the 2021 analysis of BMA by Formáček et al.²⁶. However, the results show some variability in the phase content of BMA for the same location and the same type of combustion and biomass.

Table 2: Chemical composition of input raw material, XRF [%]

Sample	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ⁻	Others
FA	32.80	50.00	9.40	-	1.70	-	1.90	1.24	-	-	-	2.96
FBC FA	32.50	42.45	4.11	0.28	0.93	0.96	11.90	2.38	0.22	3.89	-	0.38
FBC BA	27.51	36.20	3.57	0.16	0.86	0.84	22.00	2.29	0.18	6.09	-	0.30
CC-BMA FA (PO)	9.67	39.71	4.45	0.89	3.93	3.63	29.32	0.76	2.66	2.99	0.21	1.78
CC-BMA BA (PO)	10.63	51.79	2.71	0.78	3.26	1.67	26.29	0.78	0.89	0.46	0.02	0.72
CC-BMA FA (HO)	10.78	39.43	5.04	1.31	4.42	4.40	26.75	0.77	2.48	2.83	0.48	1.31
CC-BMA BA (HO)	10.78	69.02	2.03	1.59	4.41	1.45	8.92	0.29	0.89	0.14	0.09	0.39
GC-BMA FA+BA	1.83	31.50	0.83	0.70	28.00	3.01	14.53	0.13	7.54	6.72	4.77	0.44

Table 3: Phase composition of input raw material, XRD [%]

Sample	Amorph.	Quartz	Calcite	Lime	Anhydrite	Magnetite	Hematite	Mullite	Muscovite	Albite	Orthoclase	Akermanite	Sylvite	Arcanite	Portlandite	Others**
FA	54.0	9.0				1.0	1.0	35.0								
FBC FA	60.5	6.5	2.5	6.0	14.0	0.5	2.0								2.0	6.0
FBC BA	57.0	8.0	2.0	5.0	19.0	1.0	1.0								7.0	
CC-BMA FA (PO)	39.8	29.2	1.9	7.9	2.1	0.5			1.6	0.8	0.7				7.7	7.8
CC-BMA BA (PO)	35.6	32.8	2.5	3.0						8.7	1.4	4.2			11.8	
CC-BMA FA (HO)	33.4	30.9	6.5	2.3	2.3	1.2			1.2	12.0	3.7	3.7			2.4	0.4
CC-BMA BA (HO)	30.9	55.7		*					0.6	9.8	2.8					0.2
GC-BMA FA+BA	66.7	1.6								2.4			12.1	14.1		3.1

*traces ** the *Other* category for BMA samples includes phases that appeared sporadically or in small quantities in the input materials (especially leucite, basanite, cristobalite, anorthoclase, hydroxyapatite, wollastonite, periclase, nahcolite, anorthite, graphite, magnetite, and gypsum).

Particle size distribution (PSD)

Figure 1 shows the particle size distribution of ash. The results are consistent with general principles of combustion in boilers, where bottom ash (BA) consists of larger and coarser particles, while fly ash (FA) contains finer particles that are able to be carried by the flue gas stream³⁸. The FA is characterized by a median particle size of 40.29 μm , and its particle size distribution is relatively wide, ranging from submicron particles up to 372.70 μm . The fluidized bed combustion fly ash (FBC FA) is characterized by a higher median particle size compared to conventional FA, while exhibiting a narrower particle size distribution. The median particle size of FBC FA is 82.06 μm , whereas that of FBC BA is 261.50 μm . From the curves, it can be seen that samples from HO, particularly CC-BMA FA (HO), contain fine particles with a median particle size of 24.14 μm and with a wide particle distribution. CC-BMA BA (HO) contains particles with a median particle size of 209.00 μm and with a narrow particle distribution. Samples from PO show a similar particle size distribution to samples from HO. CC-BMA FA (PO) contains fine particles with a median particle size of 30.53 μm and with a wide particle distribution, and CC-BMA BA (PO) contains particles with a median particle size of 161.00 μm and is characterized by a double peak, which refers to the presence of two fractions. The GC-BMA FA+BA (JH) shows a very wide particle distribution, with a median particle size of 93.09 μm . Similar findings were also reported by Formáček et al.²⁶. This particle size distribution of BA indicates the need for further processing (grinding) of these types of ash so that they fulfil the function of a fine filler³⁹.

Compared to FA and FBC ash, CC-BMA FA from both locations has finer particles. On the other hand, CC-BMA BA exhibits significantly larger particle sizes. GC-BMA FA+BA has a similar particle size distribution to FA.

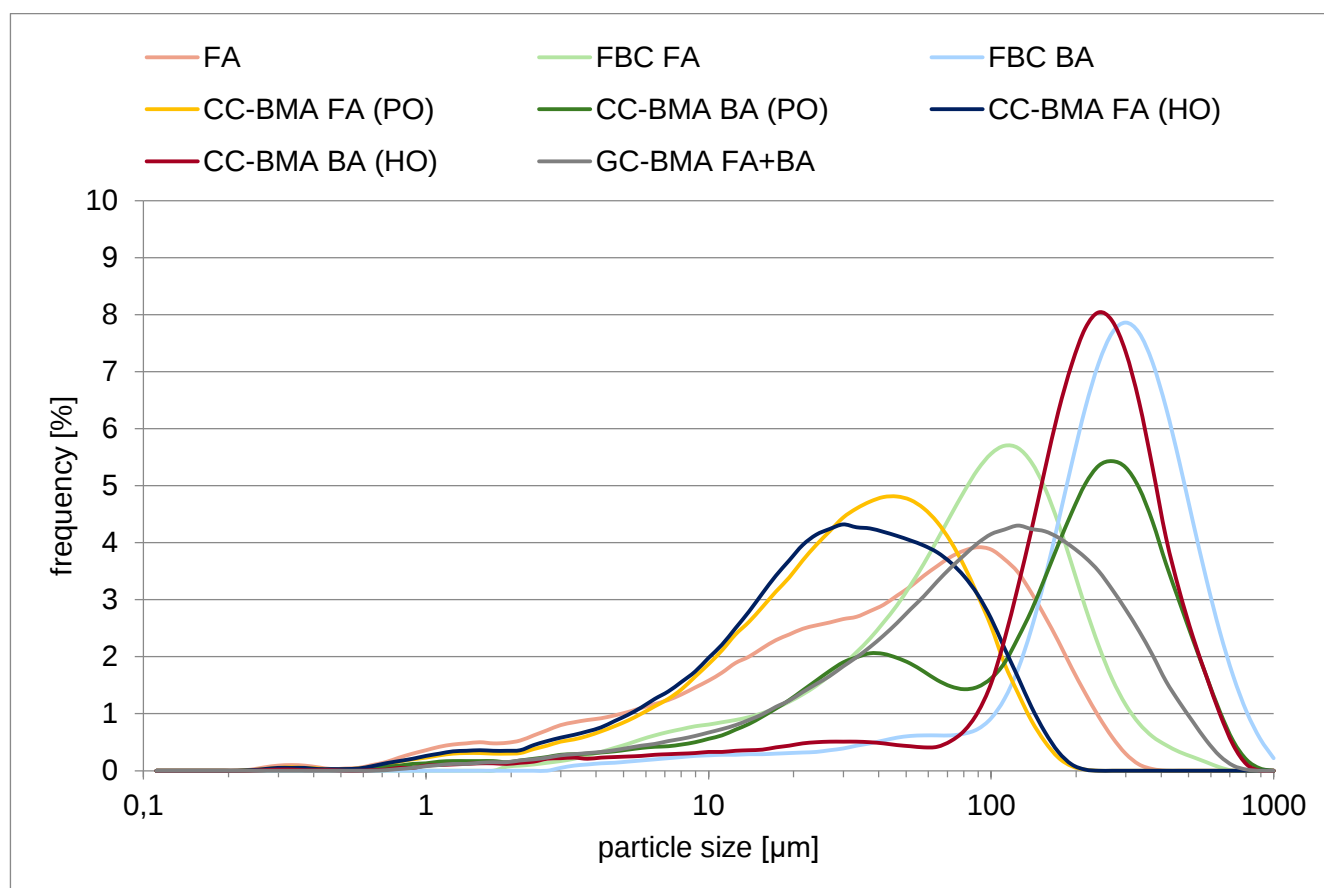


Figure 1: Representation of PSD factions

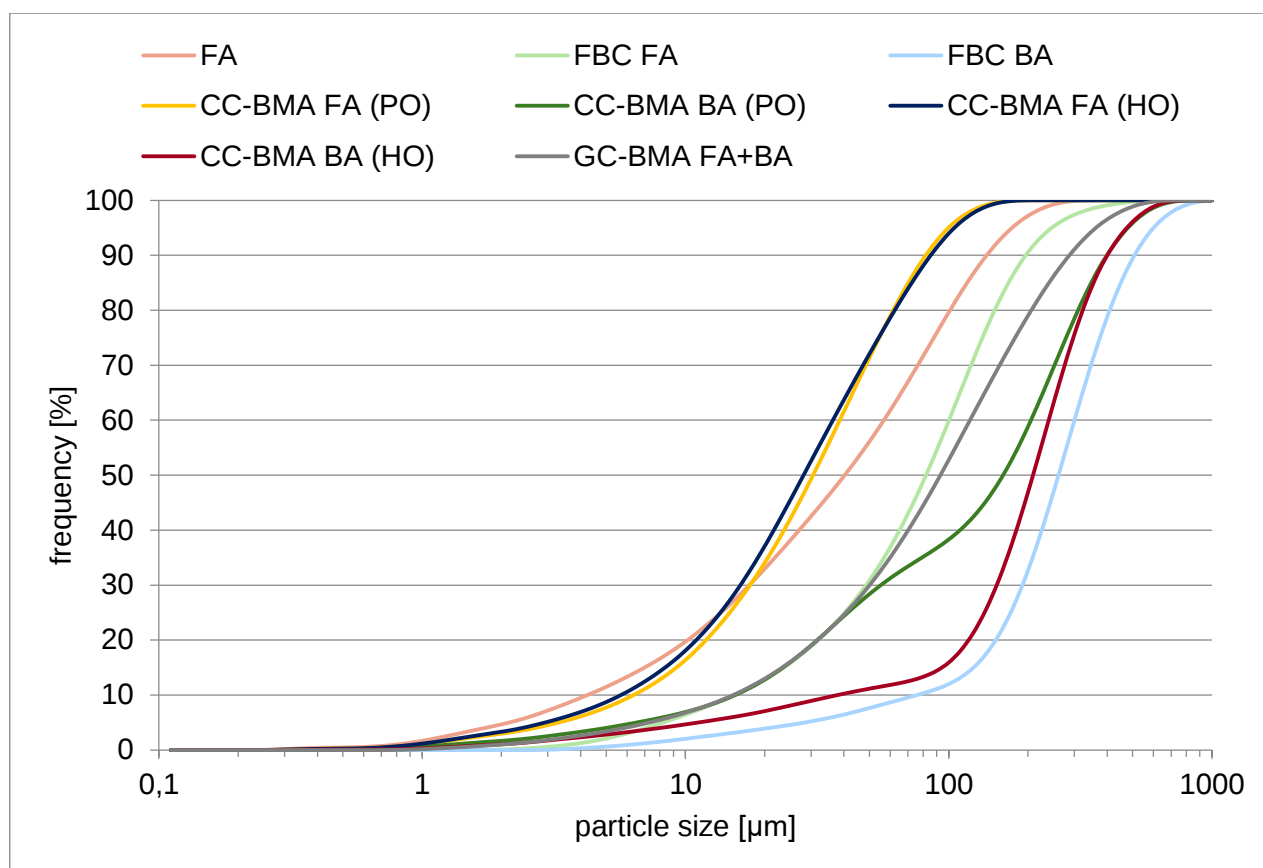


Figure 2: Cumulative particle size curves

Conclusion

Ashes produced by various methods during the combustion and co-combustion of biomass were characterized via XRF, XRD and PSD, and were compared with fly ash and fluidised bed combustion FA and BA. Analyses showed that BMA from these processes do not meet the values of current standards in terms of XRF content and granulometry for use as SCM.

In general, biomass ash (BMA), regardless of the combustion technology employed, exhibits elevated concentrations of alkalis, sulfates, calcium-bearing phases, and chlorides. Comparative analysis revealed that BMA contains a lower amount of anhydrite than fluidized bed combustion (FBC) ash and, unlike fly ash (FA), does not contain mullite. X-ray diffraction (XRD) analysis further identified the presence of mineral phases in BMA that are absent in FA and FBC ash, including albite, orthoclase, and akermanite - minerals typically associated with ash derived from biomass co-combustion. Additionally, sylvite and arcanite were detected in ash samples originating from grate combustion of pure biomass (GC-BMA FA+BA). GC-BMA FA+BA is also characterized by a high proportion of amorphous phase, which may contribute to enhanced pozzolanic reactivity and potential applicability as a supplementary cementitious material.

The particle size distribution confirmed that biomass bottom ash is coarser compared to biomass fly ash, which is consistent with conventional coal combustion ashes and is influenced by the combustion process.

Acknowledgements

This work was co-financed by the Technology Agency of the Czech Republic under the SIGMA programme TQ03000837. This project was financially supported by the Grant Agency of the Czech Technical University in Prague (SGS22/136/OHK1/3T/11).

References

1. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash. *Prog Energy Combust Sci.* 2010;36(3): 327 – 363. doi:10.1016/J.PECS.2009.11.003
2. Rosendahl Lasse. *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*. Woodhead Publishing; 2013.
3. van Loo S, Koppejan Jaap. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing*. Earthscan in the UK and USA; 2008.
4. Alterary SS, Marei NH. Fly ash properties, characterization, and applications: A review. *J King Saud Univ Sci.* 2021;33(6):101536. doi:10.1016/J.JKSUS.2021.101536
5. Šulc R, Šídlová M, Formáček P, Snop R, Škvára F, Polonská A. A Study of Physicochemical Properties of Stockpile and Pondered Coal Ash. *Materials.* 2022;15(10). doi:10.3390/ma15103653
6. Gomes S, François M. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and ²⁹Si MAS NMR. *Cem Concr Res.* 2000;30(2):175 – 181. doi:10.1016/S0008-8846(99)00226-4
7. Yan K, Guo Y, Ma Z, Zhao Z, Cheng F. Quantitative analysis of crystalline and amorphous phases in pulverized coal fly ash based on the Rietveld method. *J Non Cryst Solids.* 2018;483:37 – 42. doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2017.12.043
8. Šídlová M, Šulc R, Škvára F, Pulcová K, Formáček P, Snop R. Pozzolanic activity of stockpile ash: Comparison of test methods. *Case Studies in Construction Materials.* 2023;19:e02396. doi:10.1016/J.CSCM.2023.E02396
9. Li G, Zhou C, Ahmad W, et al. Fly Ash Application as Supplementary Cementitious Material: A Review. *Materials 2022, Vol 15, Page 2664.* 2022;15(7):2664. doi:10.3390/MA15072664
10. Ohenoja K, Pesonen J, Yliniemi J, Illikainen M. Utilization of Fly Ashes from Fluidized Bed Combustion: A Review. *Sustainability 2020, Vol 12, Page 2988.* 2020;12(7):2988. doi:10.3390/SU12072988
11. Horszczaruk E, Seul C. Use of Fluidized Bed Combustion Fly Ash as a Partial Substitute for Cement in Underwater Concrete Mixes. *Materials 2022, Vol 15, Page 4809.* 2022;15(14):4809. doi:10.3390/MA15144809
12. Škvára F, Šulc R, Snop R, et al. Czech fluid sulfocalcic ash and fly ash. *Ceramics-Silikáty.* 2016;60(4):344 – 352. doi:10.13168/cs.2016.0051
13. Škvára F, Šulc R, Snop R, Peterová A, Šídlová M. Hydraulic clinkerless binder on the fluid sulfocalcic fly ash basis. *Cem Concr Compos.* 2018;93:118 – 126. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2018.06.020
14. Kovářík M, Šulc R, Šídlová M, Pulcová K. Properties of fresh mortars containing FBC ash for 3D printing. *Waste Forum.* 2023;4.
15. Šmilauer Vít, Sovjak Radoslav, Pešková Šárka, et al. Shotcrete using ternary binder made from coal combustion products: from lab tests to an application. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2021;1205. doi:10.1088/1757-899X/1205/1/012004
16. Bhatt A, Priyadarshini S, Acharath Mohanakrishnan A, Abri A, Sattler M, Techapaphawit S. Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review. *Case Studies in Construction Materials.* 2019;11:e00263. doi:10.1016/J.CSCM.2019.E00263
17. Nayak DK, Abhilash PP, Singh R, Kumar R, Kumar V. Fly ash for sustainable construction: A review of fly ash concrete and its beneficial use case studies. *Cleaner Materials.* 2022;6:100143. doi:10.1016/J.CLEMA.2022.100143
18. Thomas BS, Yang J, Mo KH, Abdalla JA, Hawileh RA, Ariyachandra E. Biomass ashes from agricultural wastes as supplementary cementitious materials or aggregate replacement in cement/geopolymer concrete: A comprehensive review. *Journal of Building Engineering.* 2021;40:102332. doi:10.1016/J.JOBE.2021.102332
19. EN 450 -1: Fly ash for concrete - part 1: Definition, specification and conformity criteria. CEN. Preprint posted online 2013.

20. EN 196-1: Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength. *CEN*. Preprint posted online 2016.
21. EN 206+A1: Concrete — Specification, performance, production and conformity. *CEN*. Preprint posted online 2018.
22. EN 16907-4: Earthworks - Part 4: Soil treatment with lime and/or hydraulic binders. *CEN*. Preprint posted online 2023.
23. EN 14227-4: Hydraulic bound mixtures - Specifications - Part 4: Fly ash for hydraulically bound mixtures. *CEN*. Preprint posted online 2013.
24. Odziejewicz JI, Wołejko E, Wydro U, Wasil M, Jabłońska-Trypuć A. Utilization of Ashes from Biomass Combustion. *Energies* 2022, Vol 15, Page 9653. 2022;15(24):9653. doi:10.3390/EN15249653
25. Trybalski K, Kępyś W, Krawczykowska A, Krawczykowski D, Szponder Dominika. Co-Combustion of Coal and Biomass – Chemical Properties of Ash. *Pol J Environ Stud*. 2014;23.
26. Formáček P, Šulc R, Šídllová M. Properties of energy by-products after biomass combustion. *AIP Conf Proc*. 2023;2780. doi:10.1063/5.0137062
27. Maj I, Niesporek K, Płaza P, Maier J, Łój P. Biomass Ash: A Review of Chemical Compositions and Management Trends. *Sustainability*. 2025;17(11). doi:10.3390/SU17114925
28. Vassilev S V., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 2010;89(5):913-933. doi:10.1016/J.FUEL.2009.10.022
29. Obernberger I, Brunner T, Bärnthaler G. Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. *Biomass Bioenergy*. 2006;30(11):973-982. doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2006.06.011
30. Severo FF, da Silva LS, Moscôso JSC, et al. Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. *SN Appl Sci*. 2020;2:1286. doi:10.1007/S42452-020-3088-2
31. Smółka-Danielowska D, Jabłońska M. Chemical and mineral composition of ashes from wood biomass combustion in domestic wood-fired furnaces. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2021;19:5359-5372. doi:10.1007/S13762-021-03506-9
32. Meer I, Nazir R. Removal techniques for heavy metals from fly ash. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2017 20:2. 2018;20:703-722. doi:10.1007/S10163-017-0651-Z
33. Anthony EJ, Granatstein DL. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Prog Energy Combust Sci*. 2001;27(2):215-236. doi:10.1016/S0360-1285(00)00021-6
34. Piekarczyk M, Kotwica K, Jaskulski D. The elemental composition of ash from straw and hay in the context of their agricultural utilization. *Acta Sci Pol, Agricultura*. 2011;10(2):97-104.
35. Zając G, Szyszlak-Bargłowicz J, Gołębiowski W, Szczepanik M. Chemical Characteristics of Biomass Ashes. *Energies (Basel)*. 2018;11(11):2885. doi:10.3390/EN11112885
36. Yu Y, Gunasekara C, Elakneswaran Y, Robert D, Law DW, Setunge S. Influence of amorphous content in recycled fly ash on binder hydration characteristics. *J Mater Cycles Waste Manag*. 2025;27:729-745. doi:10.1007/S10163-024-02147-7/TABLES/5
37. Tkaczewska E. Effect of Chemical Composition and Network of Fly Ash Glass on the Hydration Process and Properties of Portland-Fly Ash Cement. *J Mater Eng Perform*. 2021;30:9262-9282. doi:10.1007/S11665-021-06129-W/TABLES/9
38. Fidanchevski E, Angjusheva B, Jovanov V, et al. Technical and radiological characterisation of fly ash and bottom ash from thermal power plant. *J Radioanal Nucl Chem*. 2021;330:685-694. doi:10.1007/S10967-021-07980-W/TABLES/8
39. Schackow A, Andrade Neto J da S, Hack L, et al. Coal Bottom Ash as Supplementary Cementitious Material: Optimizing Reactivity Through Particle Grinding. *Sustainability*. 2025;17(11). doi:10.3390/SU17115031/S1

Popílek z biomasy jako potenciální materiál pro stavebnictví

Karolína KRÁLOVÁ^a, Jan KONVALINKA^b, Klára BETÁKOVÁ^a, Martina ŠÍDLOVÁ^a,
Petr FORMÁČEK^b, Rostislav ŠULC^b

^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28, Praha 6, Česká republika

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

Souhrn

S postupným útlumem uhelných elektráren a rostoucím důrazem na obnovitelné zdroje energie se popílek z biomasy stává jedním z potenciálních alternativních zdrojů surovin pro stavebnictví. Zatímco popílky z uhlí jsou dlouhodobě využívány jako příměsi do cementů a betonů, popílky vznikající spalováním nebo spoluspalováním biomasy představují novou výzvu. Jejich chemické a mineralogické složení se výrazně liší v závislosti na typu biomasy a technologii spalování, což komplikuje jejich přímé využití ve stavebních materiálech. Tato práce se zaměřuje na charakterizaci popílků z biomasy pocházejících z různých spalovacích procesů v České republice. Představuje jejich chemické a fázové složení a porovnává je s úletovým (FA) a fluidním (FBC) popílkem, jakož i s požadavky kladenými na materiály využitelné ve stavebnictví.

Analýzy ukazují, že úletový popílek splňuje požadavky normy EN 450-1, zatímco popílky z biomasy je obecně nesplňují, a to hlavně kvůli zvýšenému obsahu alkálií, síranů, chloridů a fází obsahujících vápník. Navzdory těmto omezením mineralogické složení potvrdilo vysoký podíl amorfni fáze v popílcích z biomasy, což naznačuje potenciální pucolánovou aktivitu. Z hlediska fyzikálních vlastností vyžadují popílky z biomasy další zpracování, například mletí, aby bylo dosaženo vhodné velikosti částic pro použití jako doplňkový cementový materiál (SCM).

Klíčová slova: popílek, popílek z biomasy, popílek z fluidního spalování, rentgenová difrakce, rentgenová fluorescenční analýza, analýza velikosti částic

Ověření využitelnosti odpadů jako náhrady elektricky vodivých plniv v cementových pastách

Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Lenka MÉSZÁROSOVÁ

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 95, 63500 Brno

e-mail: vit.cerny@vut.cz

Souhrn

Předložený článek se věnuje hlavním parametrům elektricky vodivých cementových past s příměsí primárního a odpadního grafitu. V rámci experimentálního ověřování byly testovány receptury s náhradou cementu vybranými typy grafitů v podílu 0 – 19 % hm. Jednalo se o primární přírodní grafit Supragraphite C 63 a odpadní grafit „Odpad vysavač“, získávaný odsáváním z výrobních prostor. Postupné zvyšování obsahu grafitů ve směsi umožňuje snižování elektrické rezistivity. Vyšší zastoupení jemných částic v odpadním grafitu umožnilo dosažení nižších hodnot elektrické rezistivity a při 19% náhradě cementu dosažení perkolační prahu. Příměs obou grafitů snižuje objemovou hmotnost a poměrně výrazně pevnost v tlaku. Pozitivní efekt má příměs grafitů na pevnost v tahu ohybem. Obecně lze konstatovat, že odpadní grafit „Odpad vysavač“ zaznamenal nižší rezistivitu při vyšších pevnostech a lze tak považovat za vhodnou náhradu srovnatelného primárního plniva Supragraphite C 63.

Klíčová slova: Elektricky vodivý kompozit, grafit, odpad, perkolační práh.

Úvod

Beton je dielektrický, vysoce heterogenní materiál. Je velmi obtížné rozlišit elektrické vlastnosti různých složek, jako je hydratovaná cementová pasta, skelet kameniva a mezifázová přechodová zóna. Elektrický odpor betonu je ovlivněn různými faktory, včetně spojitosti pórů, pórovitosti, vodivosti pórového roztoku, obsahu vlhkosti, teploty a dalších.¹⁻³

Vysoký měrný elektrický odpor betonu a dalších silikátových materiálů potvrdili různí autoři. Elektrický odpor betonu vysušeného na volném vzduchu byl naměřen v řádech $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Pro nasycený beton jsou uváděny hodnoty elektrického odporu $10^6 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.⁴

Obecně lze říct, že cementové kompozity dovolují mírný pohyb elektronů v důsledku přítomnosti vlhkosti. Na přirozenou elektrovodivost silikátových kompozitů má vliv objem a druh kameniva. Elektrovodivost kompozitů se snižuje s nárůstem objemu kameniva v betonu. Značný účinek na množství vodivých iontů rozpuštěných v pórovém roztoku může mít adsorpce alkálií na povrchu kameniva. Některé vodivé ionty mohou být extrahovány z kameniva a rozpuštěny do pórového roztoku, tím rovněž zvyšovat elektrickou vodivost betonu. Malta je špatným elektrickým vodičem, zejména za sucha jsou její podmínky použití v elektrických aplikacích omezené.⁵⁻⁸

Perkolační práh

Perkolační práh udává takové množství funkčního plniva, při kterém se vytváří dostatečně propojená vodivá síť přímo se dotýkajících částic a kompozit se stává vodičem elektrického proudu. Perkolační práh je vyjádřen v objemových % použitého funkčního plniva z celkového množství hmoty. Je závislý na druhu funkční příměsi, na její struktuře, chemickém složení a poměru délek částic k jejich šířce. Závislost rezistivity na množství funkčního plniva se bude dále výrazně měnit v závislosti na tvaru částic. Je známo, že při použití vodivých plniv v podobě vláken s vysokým poměrem stran je potřeba menšího množství plniva než při použití plniv se zrny kulovými. Z pohledu velikosti částic, bylo zjištěno, že jemnější grafit snižuje perkolační práh a zlepšuje elektrickou vodivost při nižších dávkách.⁹ Z hlediska

výroby spolehlivého elektricky-vodivého materiálu je třeba volit množství plniva za perkolačním prahem. Lze tak s větší jistotou zaručit dobrou elektrickou vodivost při opakované výrobě kompozitního materiálu stejného složení. V materiálech s obsahem funkčních plniv za perkolačním prahem převládá přímé kontaktní vedení. Je to způsobeno spojitou trojrozměrnou sítí tvořenou vodivými částicemi v přímém kontaktu. U materiálů s obsahem vodivých částic, které perkolační práh nepřekračují, je elektrická vodivost nižší. Je to způsobeno podílem tunelového a skokového způsobu vedení elektrického proudu, neboť se některé částice přímo nedotýkají.¹⁰

Grafit

Grafit je jedna ze dvou nejběžněji přirozeně se vyskytujících modifikací uhlíku. Grafit je krystalickou formou uhlíku s atomy uspořádanými do hexagonální struktury, tedy orbitální hybridizace sp^2 . V této formě se vyskytuje v přírodě a za standardních podmínek je nejstabilnější formou uhlíku. Druhou běžnou formou uhlíku je diamant s hybridizací sp^3 .¹⁰⁻¹³

Má excelentní tepelné vlastnosti a dobré elektrické vlastnosti, k přenosu elektrického náboje může docházet pomocí volných elektronů přítomných v kovalentní vazbě. I přesto, že k přenosu elektrického náboje dochází převážně ve směru roviny vrstev, jsou i vločkové a prachové grafity dobrými elektrickými vodiči.¹¹⁻¹³

Fyzikálně-mechanické parametry elektricky vodivých kompozitů

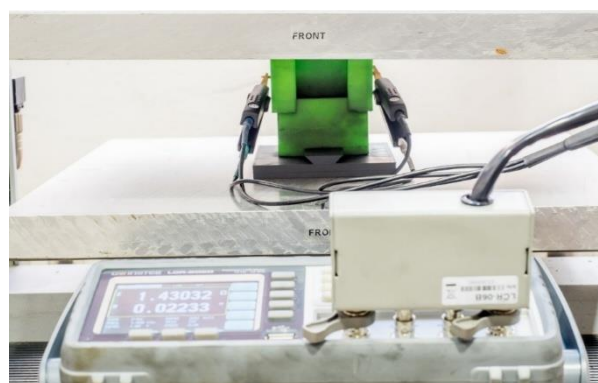
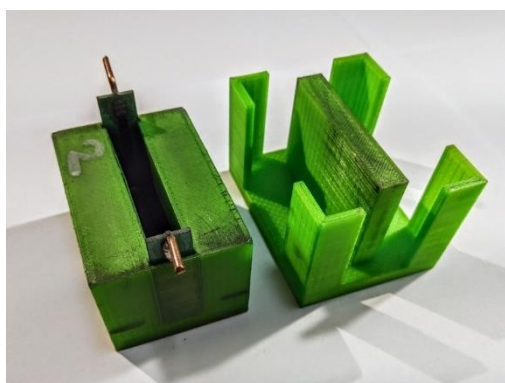
Zvyšování podílu grafitu v cementovém kompozitu snižuje její objemovou hmotnost. To následně přímo způsobuje snížení jejich pevnosti v tlaku. Prokázáno je ale také zvýšení zejména pevnosti v tahu ohybem, způsobené vločkovitým tvarem grafitových částic. Izostatické rozložení grafitu v cementové hmotě může zlepšit přenos napětí, jak ukazují jiné studie s grafitem.¹⁴

Experimentální část

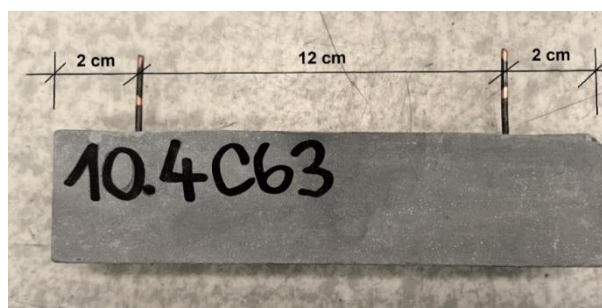
Metodické postupy

Velikost a distribuce částic byla pro plniva s převažujícím podílem částic větších než 0,063 mm zjišťována nejprve na sítích, dle normy ČSN EN 933-1. Podsítný zbytek těchto plniv byl následně analyzován laserovou difrakční analýzou provedenou dle normy ISO 13320:2009. U všech plniv byla zkouška nasákavosti provedena podle normy pro pórovitá kameniva ČSN EN 13055 (D). Veškeré tyto zkoušky byly provedeny vždy 3x pro daný typ vzorku.

Pro měření impedance plniv byl použit přípravek, zhotovený pomocí polymerního 3DP (viz obrázek 1). Přípravek je výsledkem postupného vývoje s cílem zajistit plynulé a rovnoměrné hutnění vzorku při současném měření impedance pomocí vložených elektrod. Do přípravku byly vloženy elektrody s pozlacenou elektricky vodivou plochou 1 cm^2 . Přípravek byl naplněn předepsaným množstvím materiálu a následně bylo v lisu vyvozeno napětí. Jako maximální síla, kterou je zatížen přípravek s vodorovnou plochou 6 cm^2 , byla na základě řady experimentů zvolena 250 N. Ta vyvolá v suché směsi napětí 420 kPa. Toto napětí zajistí dostatečné zhutnění směsi tak, aby bylo dosaženo reprezentativních a stabilních výsledků. Při experimentálním ověřování cementových past s příměsí grafitů byla vytvářena tělesa o rozměrech $40 \times 40 \times 160\text{ mm}$. Tělesa pro stanovení elektrického odporu byla opatřena dvěma měděnými elektrodami (viz obrázek 2). Stanovení rezistivity zkušebních vzorků po 28 dnech zrání bylo provedeno podle ČSN EN IEC 62561-7. Pro měření bylo využito zařízení GW Instek LCR-6020. Pro stanovení perkolačního prahu byl zaveden Faktor SZR, který vyjadřuje, kolikrát je rezistivita na začátku zvoleného intervalu větší než rezistivita na konci intervalu. Na zkušebních tělesech po 28 dnech zrání byly zkoušeny základní mechanické parametry. Byla zjišťována objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Pevnost v tahu za ohybu byla zkoušena dle ČSN EN 12390-5. Pevnost v tlaku byla zkoušena dle ČSN EN 12390-4. Dynamický modul pružnosti byl stanoven dle normy ČSN EN 14146.



Obrázek 1: Přípravek PTP6 pro měření impedance sypkých materiálů s umístěnými elektrodami, rozložený (vlevo), při zkoušce v lisu (vpravo)



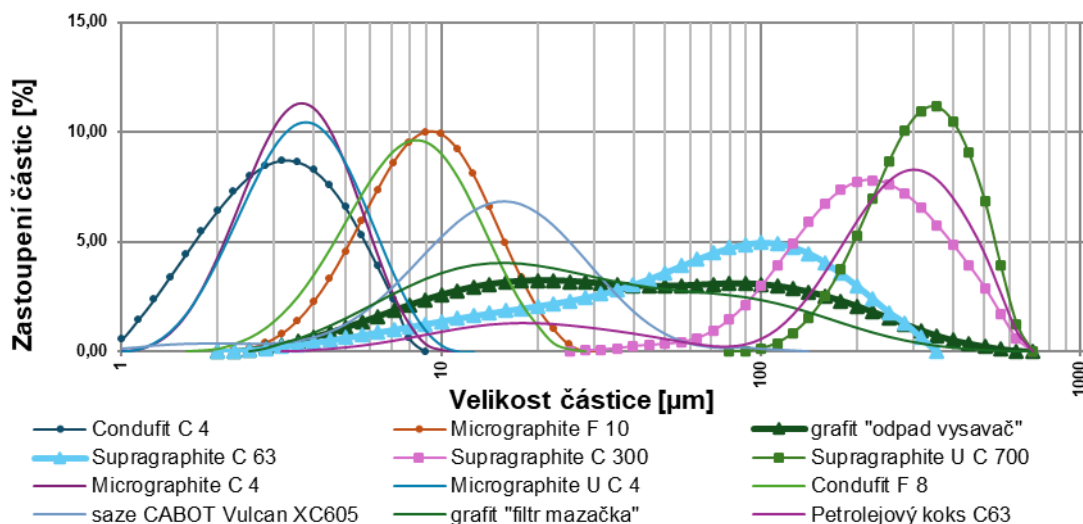
Obrázek 2: Měření impedance v cementových pastách, měděná elektroda (vlevo), rozmístění elektrod ve vzorku (vpravo)

Analýza surovin

Jako pojivo byl uvažován cement portlandský CEM I 42,5 R (Mokrý) s rezistivitou (měrným elektrickým odporem) při napětí 420 kPa na hodnotě 5.360.000 [$\Omega \cdot \text{cm}$]. Většinu uvažovaných elektrovodivých plniv tvoří různě hrubé grafitové vločky a prachy od jihočeské firmy Epinikon a.s. Výjimku tvoří speciální elektricky vodivé saze od americké firmy Cabot Corporation, která je světovou špičkou ve výrobě pokročilých materiálů a surovin pro nejrůznější odvětví průmyslu. Na následujících grafech jsou uvedeny hlavní sledované vlastnosti všech uvažovaných plniv, ze kterých byl proveden výběr dvojice nejvhodnějších pro další fázi řešení.

Z uvedených elektricky vodivých plniv byl vybrán jako referenční Supragraphite C 63 a jako alternativa byla vybrána odpadní směs grafitů Odpad vysavač. Oba zástupci mají obdobnou zrnitost (viz obrázek 3 a tabulka 1), nasákavost a rezistivitu (viz obrázek 4 a 5) a budou v další fázi míseny společně s cementem, sledována schopnost dosažení perkolačního prahu a stanoveny základní mechanické vlastnosti.

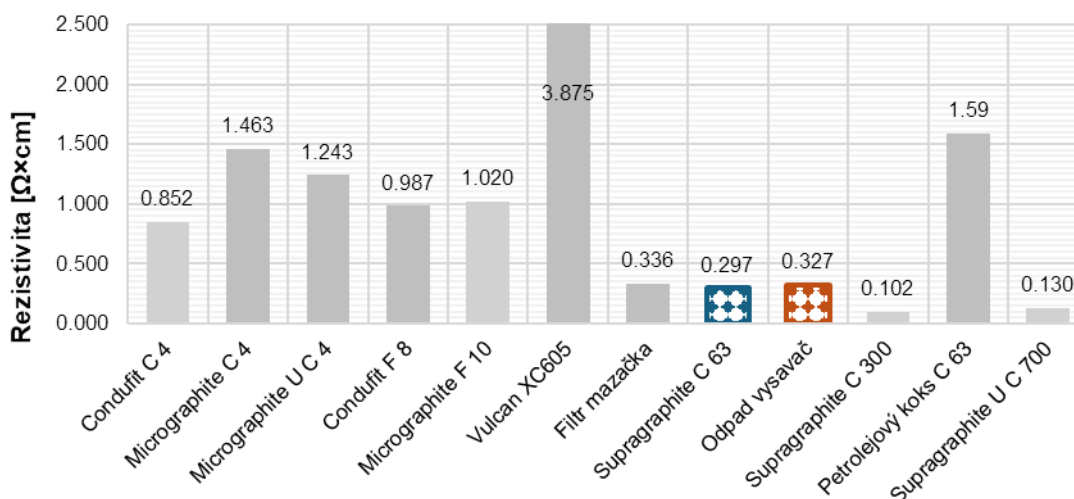
Supragraphite C 63 je vločkový přírodní grafit. Podle výrobce je maximálně 10 % částic Supragraphitu C 63 nad 63,0 μm . Odpad vysavač je označení pro odpadní směs přírodních i syntetických grafitových materiálů. Směs je získávána pravidelným vysáváním výrobních prostor. Obsahuje blíže nespecifikované množství nečistot, které neobsahují vysoký podíl uhlíku. Obsah uhlíku a velikost částic není producentem garantována.



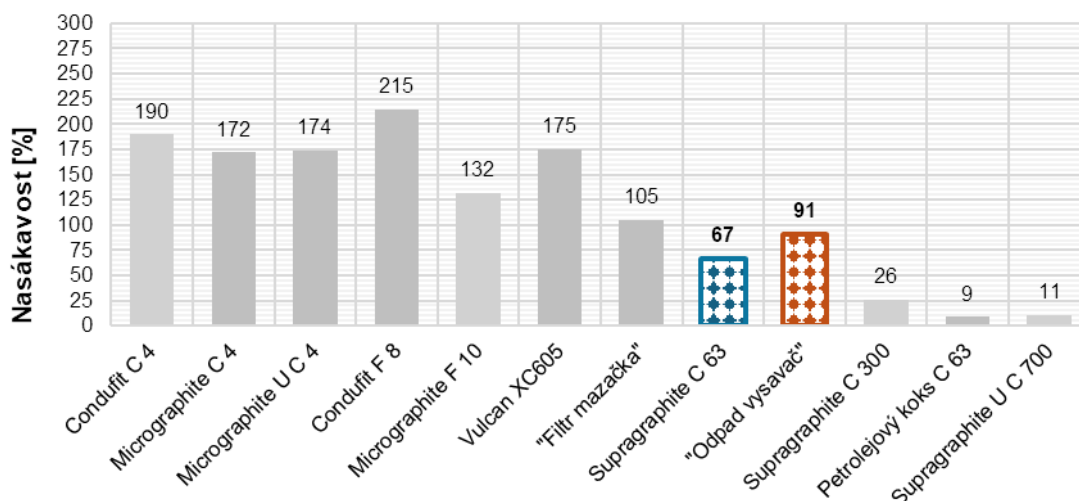
Obrázek 3: Křivky distribuce částí všech uvažovaných elektrovodivých plniv

Tabulka 1: Střední průměr zrna pro uvažovaná plniva

	Condufit C 4	Micrographite C 4	Micrographite U C 4	Condufit F 8	Micrographite F 10	Vulcan XC605	Filtr mazačka	Supragraphite C 63	Odpad vysavač	Supragraphite C 300	Petrolejový koks C 63	Supragraphite U C 700
d(50) [μm]	2.9	3.5	3.5	7.5	8.5	15.2	23.2	38.9	36.1	197.0	234.7	294.1



Obrázek 4: Rezistivita při napětí 420 kPa pro všechna uvažovaná elektrovodivá plniva

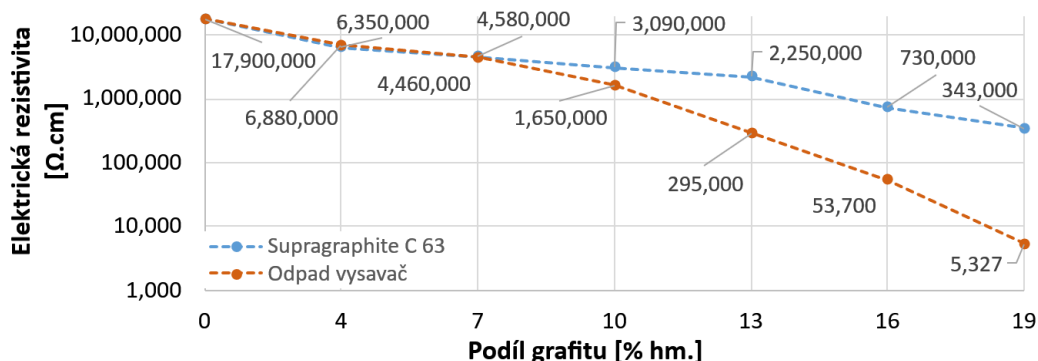


Obrázek 5: Nasákavost všech uvažovaných elektrovedivých plniv

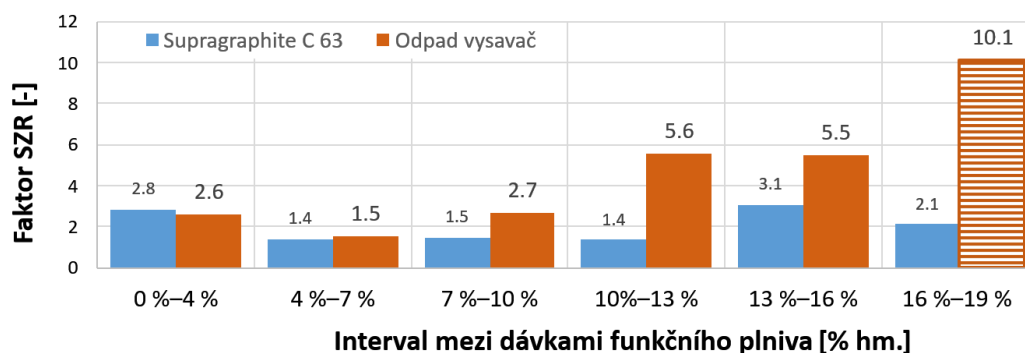
Výsledky a diskuze

Stanovení perkolačních prahů grafitů v cementové pastě po 28 dnech zrání

V rámci experimentálního ověřování byly testovány receptury s náhradou cementu v podílu 0, 4, 7, 10, 13, 16 a 19 % hm. Vodní součinitel byl vzhledem k obdobné zrnitosti a nasákavosti podobný, a to 0,46 u směsi se Supragraphite C 63 a 0,49 u směsi s Odpad vysavač. V následujících grafech jsou uvedeny rezistivity jednotlivých past v závislosti na obsahu grafitu a následně stanovené faktory SZR pro zjištění perkolačních prahů.



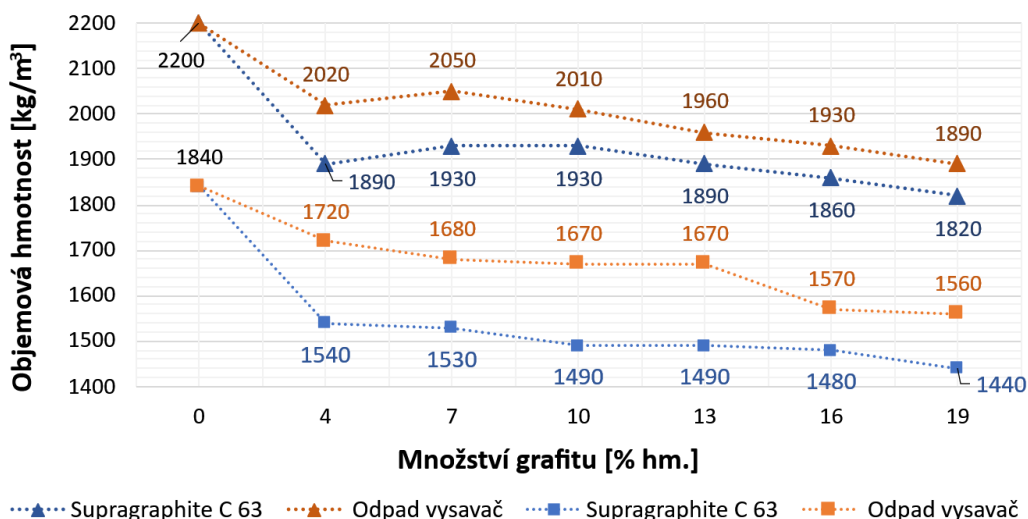
Obrázek 6: Vývoj elektrické rezistivity cementových past s obsahem grafitů



Obrázek 7: Faktor SZR pro cementové pasty s příměsí grafitů

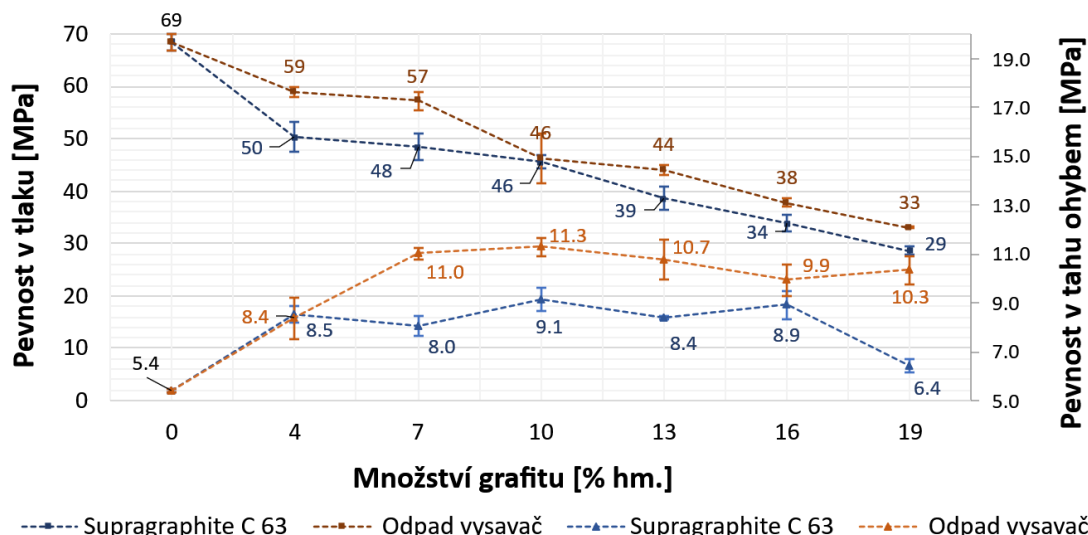
Pro plniva Supragraphite C 63 nebyl perkolační práh cementových past nalezen v rozmezí 0 – 19 hm. % náhrady cementu plnivem. V případě směsí na bázi Odpad vysavač lze mluvit o nalezení perkolačního prahu v rozmezí 16 – 19 %, kdy byl zaznamenán největší pokles rezistivity a bylo dosaženo poměrně nízkých hodnot. To je způsobeno zejména vyšším podílem jemných částic v odpadním uhlíku a tím efektivnějším rozmístění elektricky vodivých částic v cementové pastě, což odpovídá i závěrům Papanikolaou⁹.

Stanovení hlavních fyzikálně-mechanických parametrů cementových past po 28 dnech zrání



Obrázek 8: Objemová hmotnost cementových past ve vodou nasyceném (trojúhelníky) a v suchém stavu (čtverce)

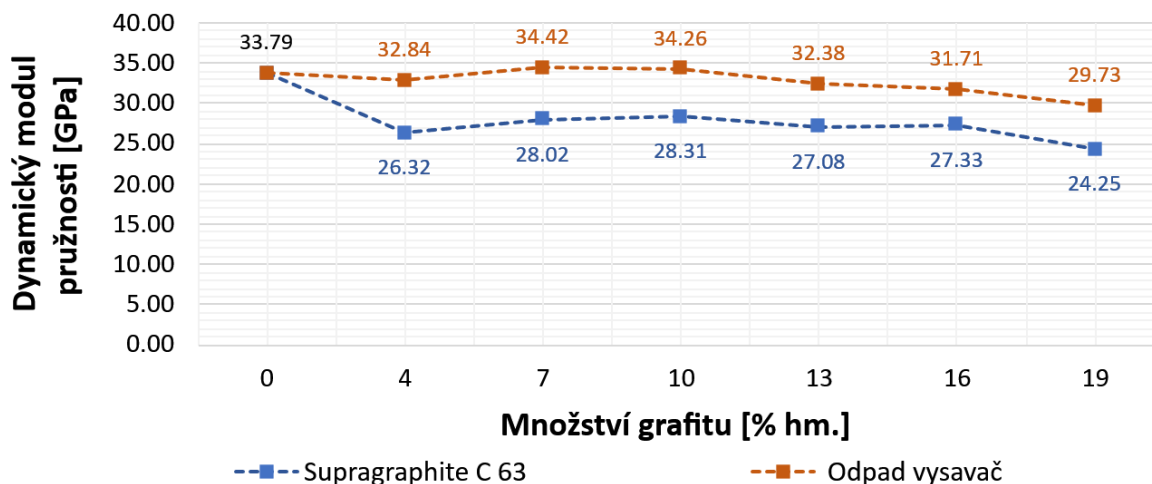
Z grafů objemových hmotností v nasyceném i vysušeném stavu je znát, že plniva mají částečný vliv na snížení objemové hmotnosti kompozitu. Důvodem rozdílného vlivu různých grafitů na objemovou hmotnost kompozitu je nejen rozdílná objemová hmotnost jich samotných, ale také měrný povrch a nasákavost, které ovlivňují vodní součinitel.



Obrázek 9: Pevnost v tlaku (čtverce) a v tahu ohybem (trojúhelníky) vzorků cementových past

Z grafu je zřejmý zahraničními partnery potvrzený¹⁴ trend, kdy se zvyšujícím se podílem grafitu v cementové pastě klesá pevnost v tlaku. Vzhledem k obdobným vlastnostem obou grafitů je pokles obdobný. Na perkolačním prahu je však jedná až o 50% pokles pevnosti v tlaku v případě vzorků na bázi

Odpad vysavač. Vzhledem k tomu, že vzorky na bázi Supragraphite C 63 nedosáhly v testovaném rozsahu perkolačního prahu, pokles pevnosti na této hranici by byl významně vyšší. Pevnost v tahu ohybem cementových past zaznamenala se zvyšujícím se podílem grafitu spíše nárůst. Ten je možné přisoudit destičkovitému charakteru částic grafitu. V obou pevnostních parametrech zaznamenal odpadní grafit vyšších hodnot díky rovnoměrnému rozptýlení částic v matrici, které méně oslabují strukturu kompozitu. V případě hodnocení rozptylu dosažených výsledků, lze uvést, že se v případě pevností v tahu za ohybu jednalo o odchylky v průměru kolem 5,5 % a v případě pevností v tlaku kolem 3,5 %. Výjimečně dosáhla některá ze sad 10% rozptylu hodnot.



Obrázek 10: Dynamický modul pružnosti cementových past

Výsledky stanovení dynamického modulu pružnosti korespondují s výsledky pevností. Vyšších hodnot bylo dosaženo při použití odpadního uhlíku Odpad vysavač s vyšším podílem jemných částic. Vlivem kombinace snížené objemové hmotnosti, vyšší porozity a nižší pevnosti v tlaku lze předpokládat negativní dopad vyšších příměsí grafitových částic na mrazuvzdornost a trvanlivost kompozitu.

Závěr

Předložený článek se věnuje hlavním parametrům elektricky vodivých cementových past s příměsí primárního a odpadního grafitu. Postupné zvyšování obsahu grafitů ve směsi umožňuje snižování elektrické rezistivity, které bylo zaznamenáno u obou zkoušených typů. Vyšší zastoupení jemných částic v odpadním grafitu „Odpad vysavač“ umožnilo dosažení nižších hodnot elektrické rezistivity a při 19% náhradě cementu ve směsi perkolačního prahu. Příměs obou grafitů částečně snižuje objemovou hmotnost cementových past a poměrně výrazně pevnost v tlaku (až o 50 %). Pozitivní efekt má příměs grafitů na pevnost v tahu ohybem, kdy jejich destičkovitý tvar mírně zvyšuje tuto pevnost. Obecně lze konstatovat, že odpadní grafit „Odpad vysavač“ zaznamenal nižší rezistivitu při vyšších pevnostech a lze jej tak považovat za vhodnou náhradu srovnatelného primárního plniva Supragraphite C 63. V dalších fázích řešení je ho tak možné použít například v cementových maltách se schopností vyhřívání elektrickým proudem.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory Grantové agentury České republiky v rámci řešení projektu č. 24-10017S s názvem „Studium vlivu perkolačního prahu na chování elektricky vodivých cementových kompozitů při různém zatížení expozičním prostředím.“

Literatura

1. LIU, Kaiqiang, Xiaowei CHENG, Jingxue LI, Xianshu GAO, Yan CAO, Xiaoyang GUO, Jia ZHUANG a Chunmei ZHANG, 2019. *Effects of microstructure and pore water on electrical conductivity of cement slurry during early hydration*. Composites Part B: Engineering. 177. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2019.107435
2. KIM, Taehwan, M. Tyler LEY, Shinyu KANG, Jeffrey M. DAVIS, Seokhyeon KIM a Pouya AMROLLAHI, 2020. *Using particle composition of fly ash to predict concrete strength and electrical resistivity*. Cement and Concrete Composites. 107. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2019.103493
3. Hamed Layssi P.G.A.R.A., Mustafa S., *Electrical resistivity of concrete*, Concrete International 2015. S. 41 – 46.
4. Whittington H., McCarter J., Forde M., *The conduction of electricity through concrete*, Mag. Concr. Res. 33 (114) (1981) 48 – 60
5. MELICHAR, Tomáš, Jiří BYDŽOVSKÝ a Ámos DUFKA. *Composites Based on Alternative Raw Materials at High Temperature Conditions*. Periodica Polytechnica Civil Engineering. 2015. ISSN 1587-3773. Dostupné z: doi:10.3311/PPci.9820
6. Lopanov A.N., Fanina E.A., Guzeeva O.N. *Cement-quartz electrically conductive composites based on graphite dispersions*. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences 2014. S. 2250 – 2253.
7. PRINCIGALLO, Antonio, Klaas VAN BREUGEL, Giovanni LEVITA, Jeffrey M. DAVIS, Seokhyeon KIM a Pouya AMROLLAHI, 2003. *Influence of the aggregate on the electrical conductivity of Portland cement concretes*. Cement and Concrete Research. 33(11), 1755 – 1763. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(03)00166-2
8. GUI, Qiang, Minfeng QIN a Kefei LI, 2016. *Gas permeability and electrical conductivity of structural concretes: Impact of pore structure and pore saturation*. Cement and Concrete Research. 89, s. 109 – 119. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2016.08.009
9. PAPANIKOLAOU, I., Litina, C., ZOMORODIAN, A., AL-TABBAA, A., *Effect of Natural Graphite Fineness on the Performance and Electrical Conductivity of Cement Paste Mixes for Self-Sensing Structures*. Materials 2020, 13(24), 5833; <https://doi.org/10.3390/ma13245833>
10. Vojtěch Uher *Návrh nového typu injektážní hmoty s elektricky vodivou funkcí*. Brno, 2019. 89 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
11. WEN, Sihai, D.D.L. CHUNG, Jinping OU, B. VAN BELLEGHEM, P. VAN DEN HEEDE, K. VAN TITTELBOOM a N. DE BELIE, 2007. *Partial replacement of carbon fiber by carbon black in multifunctional cement–matrix composites*. Carbon. 2014, 45(3), 505 – 513. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2006.10.024
12. BAO GUO, H., Y. XUN a O. JIN PING. *Self-Sensing Concrete in Smart Structures* [online]. Butterworth-Heinemann, 2014 [cit. 2022-01-01]. ISBN 978-0-12-800517-0. Dostupné z: <https://books.google.sk/books?id=PmhzAwAAQBAJ>
13. DONNET, J. B., R. Ch. BANSAL and M. J. WANG. *Introduction*. In: Carbon Black: Science and Technology, 1993. ISBN: 082478975X
14. FLORES MEDINA, N., DEL MAR BARBERO-BARRERA, M., JOVÉ-SANDOVAL, F. *Improvement of the mechanical and physical properties of cement pastes and mortars through the addition isostatic graphite*. Construction and Building Materials 2018, Volume 189, 898–905. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.055>
15. ČSN EN 933-1. *Zkoušení geometrických vlastností kameniva – Část 1: Určování zrnitosti – Metoda prosévání*. Praha: ÚNMZ, 2012.
16. ČSN EN 13055. *Lehké kamenivo pro betony, malty a injekční malty*. Praha: ÚNMZ, 2016.
17. ČSN EN 196-6. *Metody zkoušení cementu – Část 6: Určování jemnosti*. Praha: ÚNMZ, 2019.
18. ČSN EN IEC 62561-7. *Součásti soustav ochrany před bleskem (LPSC) – Část 7: Požadavky na součásti pro zemničový systém*. Praha: ÚNMZ, 2021.

19. ČSN EN 12390-5. Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 5: Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles. Praha: ÚNMZ, 2019.
20. ČSN EN 12390-4. Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 4: Pevnost v tlaku – Specifikace zkušebních strojů. Praha: ÚNMZ, 2020.
21. ČSN EN 14146. Keramické a jiné anorganické materiály – Stanovení dynamického modulu pružnosti a vnitřního útlumu rezonancí. Praha: ÚNMZ, 2014.

Verification of the usability of waste as a substitute for electrically conductive fillers in cement pastes

Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Lenka MÉSZÁROSOVÁ

Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Veveří 95, 63500 Brno, Czech Republic

e-mail: vit.cerny@vut.cz

Summary

The presented article deals with the main parameters of electrically conductive cement pastes with an admixture of primary and waste graphite. As part of the experimental verification, recipes were tested with cement replacement by selected types of graphite in a proportion of 0 – 19 wt.%. These were primary natural graphite Supragraphite C 63 and waste graphite "Vacuum cleaner waste", obtained by suction from production premises. Gradual increase in the graphite content in the mixture reduced electrical resistivity. The higher proportion of fine particles in waste graphite enabled lower electrical resistivity values to be achieved and, at 19% cement replacement, the percolation threshold to be reached. The admixture of both graphite types reduces the bulk density and relatively significantly the compressive strength. The admixture of graphite has a positive effect on the tensile strength by bending. In general, it can be stated that waste graphite "Vacuum cleaner waste" recorded lower resistivity at higher strengths and can thus be considered a suitable replacement for the comparable primary filler Supragraphite C 63.

Keywords: Electrically conductive composite, graphite, waste, percolation threshold.

Vývoj alkalicky aktivovaného směsného pojiva s cílem minimalizace objemových deformací

Michal HIMMEL, Rostislav ŠULC

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb, Thákurova 7, 166 29, Praha 6

e-mail: michal.himmel@fsv.cvut.cz, rostislav.sulc@fsv.cvut.cz

Souhrn

V této práci je zkoumána možnost výroby směsného pojiva na bázi alkalicky aktivovaných elektrárenských popílků. Fluidní úletový popílek (FBC) je rozpínavý, a díky příměsi vápence je reaktivní. Na druhou stranu vysokoteplotní ložový popílek (FA) vykazuje značné smrštění a zároveň má extrémně pomalý náběh pevnosti. Smísením těchto dvou popílků očekáváme vytvoření pojiva, které bude objemově stálé a bude mít i další parametry (zpracovatelnost, dlouhodobé pevnosti) také na dostatečných úrovních. V této práci bylo využito pojivo SORFIX na bázi fluidního popílku a vysokoteplotní ložový popel z elektrárny Tušimice. Ložový popel byl alkalicky aktivován (AA) roztokem hydroxidu sodného a sodného vodního skla. Hlavním sledovaným parametrem experimentu byla objemová stálost, sekundárně pak pevnost v tlaku. Byly vyrobeny i referenční směsi pouze z jednotlivých pojiv. Směsi s poměrem blízkým 50:50 nebylo, z důvodu vysoké reaktivity FBC, možné vyrobit. Kaše s poměrem 10:90 až 20:80 se jeví jako optimální z hlediska kontrolovaných parametrů.

Klíčová slova: Alkalická aktivace; směsné pojivo; úletový popílek, fluidní popílek; objemové změny; smrštění; FA; FBC

Úvod

V České republice každoročně vznikají stovky tisíc tun fluidních popílků (FBC) jako vedlejší produkt spalování uhlí ve fluidních kotlích. Přestože tyto materiály vykazují zajímavé technické hydraulické a pucolánové vlastnosti a potenciál pro využití ve stavebnictví či při rekultivacích, jejich praktické využití zůstává minimální. Důvodem je nedostatek komplexního výzkumu, legislativní nejasnosti a nízká informovanost odborné i laické veřejnosti. Výsledkem je, že většina fluidních popílků končí bez dalšího využití na skládkách, což představuje nejen ekologickou zátěž, ale i příležitost pro cirkulární ekonomiku. Zejména v dnešní době významných změn ve složení cementů a jejich dostupnosti.^{1,2}

Na druhou stranu vysokoteplotní úletový popílek (FA), vznikající při spalování uhlí v klasických roštových a práškových ohništích, představuje významnou druhotnou surovinu. Přestože jeho přídavek do betonu přináší ekologické i ekonomické výhody, jeho širší aplikaci v bezcementových směsích brání technické komplikace. Mezi nejvýznamnější patří pomalý náběh pevnosti v počátečních fázích zrání a riziko smršťování, které může vést ke vzniku trhlin. Tyto vlastnosti vyžadují pečlivou optimalizaci receptur a kombinaci s dalšími příměsemi.³

Perspektivní cestou pro eliminaci pomalého náběhu pevnosti FA je alkalická aktivace. Alkalická aktivace (AA) představuje komplexní chemický proces, při němž dochází k transformaci aluminosilikátových surovin za přítomnosti silně alkalického prostředí. Základním principem tohoto procesu je rozklad původních struktur a následná tvorba nových polymerních fází. Přestože je alkalická aktivace intenzivně studována, její detailní reakční mechanismus zůstává dosud ne zcela objasněn.⁴

Na základě současných poznatků lze tento proces popsat jako vícestupňovou reakci, která začíná narušením vazeb Si–O–Si (tzv. depolymerizací, jak ji definuje Davidovits⁵). Tím vznikají reaktivní oligomery obsahující křemík, hliník, kyslík a hydroxylové skupiny. Tyto oligomery následně podléhají kondenzaci, při níž se formují nové amorfni nebo krystalické fázové struktury, které tvoří základ geopolymerní matrice.^{5,6}

Složení alkalického aktivátoru má zásadní vliv na vývoj mikrostruktury a mechanických vlastností geopolymerních materiálů. Studie Criado a kol.⁷ ukázala, že vyšší poměr vodního skla k hydroxidu sodnému ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$) podporuje vznik amorfni geopolymerní matrice a vede ke zvýšení pevnosti v tlaku. Naopak nadměrná koncentrace NaOH může iniciovat tvorbu krystalických fází, což negativně ovlivňuje mechanickou pevnost výsledného kompozitu.

Okoye a kol.⁸ dále prokázali, že přídavek mikrosiliky do geopolymerního betonu zlepšuje soudržnost struktury a přispívá k vyšší pevnosti, čímž potvrzují význam optimalizace nejen složení aktivátoru, ale i použitých příměsí. Přehledová studie Qaidiho⁹ uvádí, že výsledné vlastnosti geopolymerních kompozitů jsou ovlivněny nejen typem a koncentrací aktivátoru, ale také jeho poměrem k výchozímu materiálu. Správně zvolená kombinace složek může výrazně zvýšit mechanickou odolnost i trvanlivost geopolymerních systémů.

Druhým hlavním problémem vysokoteplotního popílku je smrštění. Chemické smrštění v alkalicky aktivovaných materiálech úzce souvisí s procesem alkalické aktivace, během něhož dochází k rozpouštění amorfních složek – zejména oxidu křemičitého (SiO_2) a oxidu hlinitého (Al_2O_3) – v silně alkalickém prostředí. Následná polykondenzace vede k tvorbě trojrozměrné gelové sítě typu N-A-S-H nebo C-A-S-H. Tento proces spotřebovává vodu, která není chemicky vázána, ale slouží jako transportní médium pro ionty. Její úbytek způsobuje pokles vnitřní relativní vlhkosti, což vede ke vzniku kapilárního tlaku v jemných pórech a následným objemovým změnám.^{10,11,12}

Autogenní smrštění, které probíhá bez výměny vlhkosti s okolím, je důsledkem samodesikace během polymerizační reakce. V této fázi dochází ke spotřebě vody a poklesu vnitřní vlhkosti materiálu. Podle studie Sun a Fan¹⁰ je autogenní smrštění u geopolymerních systémů výrazně vyšší než u cementových kompozitů, což souvisí s jemnější pórovou strukturou a vyšším podílem mezipórů generujících kapilární tlak. Ten působí na stěny pórů a způsobuje jejich deformaci, což se projevuje jako objemová kontrakce. Tento jev je obzvláště výrazný u směsí s vysokým obsahem aktivátoru a nízkým poměrem kapalné a tuhé fáze.^{10,11,12}

Dalším faktorem přispívajícím ke smrštění je chemická reorganizace gelové fáze během zrání. Gelové struktury typu N-A-S-H a C-A-S-H vykazují viskoelastické chování, které se v čase mění v závislosti na teplotě, vlhkosti a složení směsi. Během zrání dochází k redistribuci iontů a restrukturalizaci gelové sítě, což vede ke změně pórové struktury a dodatečnému smrštění.^{11,12,13}

Vijayakumar¹⁴ ve své práci upozorňuje, že míra chemického smrštění závisí na typu prekurzoru. Systémy na bázi strusky vykazují nižší autogenní smrštění než směsi na bázi popílku, což je přičítáno rozdílné reaktivitě a schopnosti gelové fáze vázat vodu.

Smísením FA a FBC si slibujeme eliminaci nežádoucích objemových změn při co možná největší míře zachování pozitivních vlastností jednotlivých složek jako je zpracovatelnost, náběh pevnosti (FBC), pevnost v tlaku.

Experimentální část

Suroviny

První hlavní surovinou bylo FBC pojivo SORFIX. SORFIX je bezcementové hydraulické pojivo na bázi sulfátovápenatého systému, vyvinuté z vedlejších energetických produktů z fluidního spalování. Po zatvrdnutí vytváří amorfni hydratovaný hlinitokřemičitan vápenatý (C-A-S-H fázi), který je analogický pojivové fázi římského betonu, a hlavní krystalickou složkou je stabilní ettringit. Díky této mineralogii vykazuje SORFIX vysokou odolnost vůči agresivním prostředím, včetně solných roztoků, a dlouhodobou trvanlivost. Avšak díky ettringitu je také objemově expanzivní. I když je ověřeno, že objemová stálost tohoto pojiva je v normách tak ze znalostí tohoto pojiva víme, že vykazuje určitou míru expanze.^{15,16}

Druhou hlavní surovinou byl vysokoteplotní ložový popel (FA) z elektrárny Tušimice II. Elektrárna Tušimice II je hnědouhelná kondenzační elektrárna s instalovaným výkonem 4×200 MW, která využívá kotle typu PG 660 s granulačním ohništěm a přímým foukáním uhelného prášku. Mezi roky 2007 – 2012

dosáhla díky komplexní modernizaci zvýšení účinnosti a snížení emisí SO_2 a NO_x .¹⁷ Na základě předchozích experimentů byl popílek před použitím upraven mletím v kulovém mlýnu po dobu 45 minut.

Dalšími použitými surovinami byly: laboratorní hydroxid sodný ve formě perliček, sodné vodní sklo s obsahem sušiny 35,33 %, hustotou 1373 kg/m^3 a molárním poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,87$. Superplastifikátor MasterGlenium ACE 40, pro snížení vodního součinitele směsi, a voda z vodovodního řadu v laboratoři.

Tabulka 1: Složení surovin zjištěné metodou XRF (hm. %)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	MgO	Na_2O	SO_3	P_2O_5
FA	51,27	33,3	8,13	1,86	1,6	1,12	1,08	0,56	0,52	0,18
FBC	34,81	27,4	4,71	0,55	19,89	2,47	0,7	0,17	8,84	0,17

Příprava kaší

Prvním krokem bylo navážení surovin a odměření kapalin. Vodní sklo, voda a hydroxid sodný byly smíseny a výsledný roztok byl ponechán na vychladnutí. Roztok byl následně ponechán na vychladnutí na pokojovou teplotu. Následně byl roztok přidán za pomalého míchání do míchačky s popínkem. Po několika minutách míchání bylo přidáno ACE 40. Směs byla míchána celkem cca 10 minut. Obě směsi (AA FA a FBC) byly pro výrobu směsného pojiva, vyráběny současně ve dvou míchačkách, a nakonec byly krátce (1 – 2 minuty) smíchány dohromady.

Pro referenci byly vyrobeny i série pouze z FBC nebo FA. Složení těchto sérií bylo určeno na základě předchozího výzkumu. Směsné pojivo (AA FBC/FA) bylo vyrobeno vždy z těchto referenčních sérií v poměru popínku dle názvu série.

Tabulka 2: Složení sérií

Série	FBC	FA	vodní sklo	vodní sklo	NaOH	voda	ACE 40
	IV	2018	[l]	Sušiny	[kg]	[l]	[%]
	[kg]	[kg]		[kg]			
AA FBC 3	1,3	0,0	0,000	0,000	0,030	0,477	3
AA FBC/FA 90/10	1,17	0,13	0,342	0,166	0,085	0,156	3
AA FBC/FA 80/20	1,04	0,26	0,304	0,147	0,079	0,191	3
AA FBC/FA 70/30	0,91	0,39	0,266	0,129	0,073	0,227	5
AA FBC/FA 60/40	0,78	0,52	0,228	0,111	0,067	0,263	5
AA FBC/FA 50/50	0,65	0,65	0,190	0,092	0,061	0,298	5
AA FBC/FA 40/60	0,52	0,78	0,152	0,074	0,054	0,334	5
AA FBC/FA 30/70	0,39	0,91	0,114	0,055	0,048	0,370	5
AA FBC/FA 20/80	0,26	1,04	0,076	0,037	0,042	0,405	3
AA FBC/FA 10/90	0,13	1,17	0,038	0,018	0,036	0,441	3
AA FA IV	0,0	1,3	0,380	0,184	0,091	0,120	3

Metody

Za účelem zjištění prvkového složení surovin byla provedena rentgenová fluorescenční analýza (XRF). Měření bylo provedeno na sekvenčním rentgenovém spektrometru ARL 9400 XP (Thermo Scientific ARL, CH). Intenzity spektrálních čar prvků byly měřeny programem WinXRF a naměřená data byla vyhodnocena pomocí softwaru Uniquant 4. Za účelem zjištění fázového rozložení prvků ve směsi byla provedena rentgenová difrakční analýza (XRD). Byla měřena na práškovém difraktometru X'Pert³ (PANalytical, NL). Výsledky kvalitativní a kvantitativní analýzy byly vyhodnoceny pomocí programu HighScore Plus 5 (PANalytical, NL). Do vzorků bylo přidáno ZnO jako interní standard pro kvantifikaci amorfnní fáze. Dále byly měřeny vybrané fyzikální vlastnosti surovin. Pevnost v tlaku byla měřena na zařízení Matest Servo-plus progress. Na speciální vlnovcové formě¹⁸ byla měřena chemická objemová změna v prvních dnech zrání. Dále byly na trámčích měřeny dlouhodobé objemové změny v soupravě Matest Treviolo E077.



Obrázek 1: Vlnovcová forma se směsí; trámček při měření délkových změn

Výsledky a diskuse

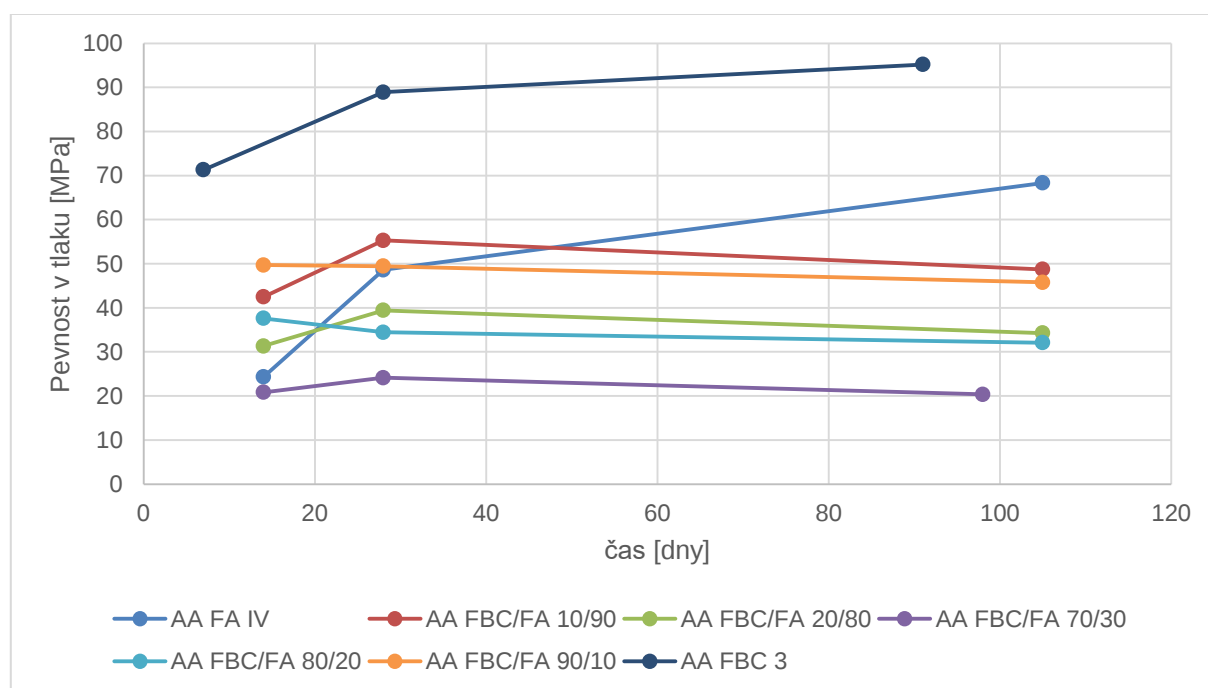
Počátek tuhnutí a tvrdnutí

Prvním krokem bylo vyhodnocení zpracovatelnosti čerstvé směsi. Směsi poměrem FBC/FA 60:40 až 30:70 nebylo možné vůbec vyrobit. Tyto směsi byly natolik reaktivní, že tvrdly už během míchání, a proto nejsou dále uváděny. Všechny ostatní směsi měly dobrou zpracovatelnost s výjimkou směsi AA FBC/FA 70/30, která již během míchání začala tuhnout. Směs čistého AA FA projevila svou nižší reaktivitu a začala tuhnout po dlouhých 960 minutách (16 h).

Tabulka 3: Vyhodnocení počátku a konce tuhnutí na směsích FBC-FA

Název sady	Počátek tuhnutí	Konec tuhnutí
AA FBC 3	100 min	160 min
AA FBC/FA 90/10	80 min	110 min
AA FBC/FA 80/20	60 min	90 min
AA FBC/FA 70/30	10 min	50 min
AA FBC/FA 60/40	XX min	XX min
AA FBC/FA 50/50	XX min	XX min
AA FBC/FA 40/60	XX min	XX min
AA FBC/FA 30/70	XX min	XX min
AA FBC/FA 20/80	220 min	340 min
AA FBC/FA 10/90	580 min	750 min
AA FA IV	960 min	1270 min

Dlouhodobé pevnosti

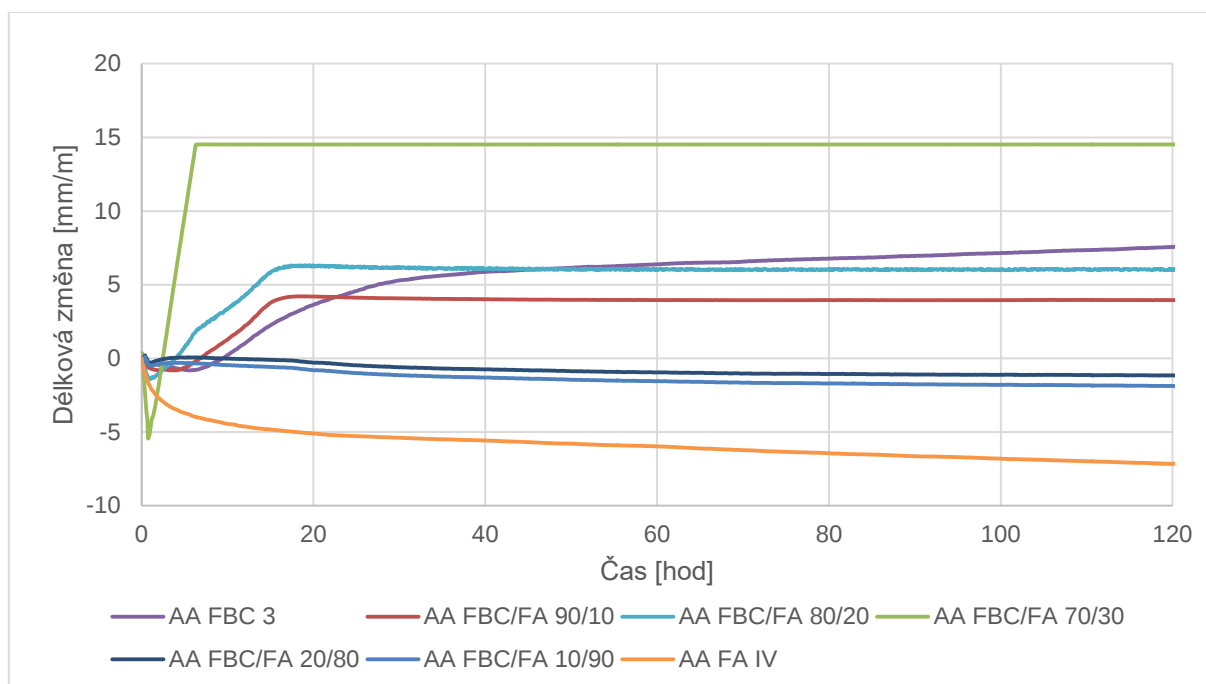


Graf 1: Vývoj pevnosti v čase na směsích AA FBC/FA

Experiment dlouhodobé pevnosti byl prováděn na trámcích 160x40x40 mm, a to vždy na třech tělesech. v grafu jsou uvedeny průměrné hodnoty. Nejvyšší pevnosti dosáhla referenční směs AA FBC 3, a to cca 90 MPa po 28 dnech. Směs AA FBC/FA 70/30 dosáhla dlouhodobé pevnosti pouze 20 MPa a to již po 14 dnech od té doby pevnost prakticky nezměnila. Předpokládám, že tomu nastalo, protože poměr FBC a alkalického aktivátoru ve FA byl již značně nevhodný, příliš rychle se vytvářely primární polymery a nedošlo ke kvalitnímu vývoji matrice. Tím lze vysvětlit i obtížnou manipulaci během výroby těles, jelikož byla směs již značně zatuhlá, jak značí výsledky v kapitole tuhnutí a tvrdnutí.

Referenční směs čistého AA FA vykazuje pozvolný dlouhodobý růst pevnosti až na hodnotu 70 MPa po 105 dnech. Ostatní směsi mají 28denní i 90 denní pevnosti v rozmezí mezi 30-55 MPa.

Objemové změny – Chemické změny na vlnovci



Graf 2: Vývoj objemových změn na vlnovcích

V prvních hodinách po výrobě směsí dochází u všech variant k počátečnímu sedání, které se projevuje jako drobné propady na začátku grafu. Tento jev je typický pro čerstvé směsi, kdy dochází k redistribuci záměsové vody a ustálení struktury před zahájením hydratace.

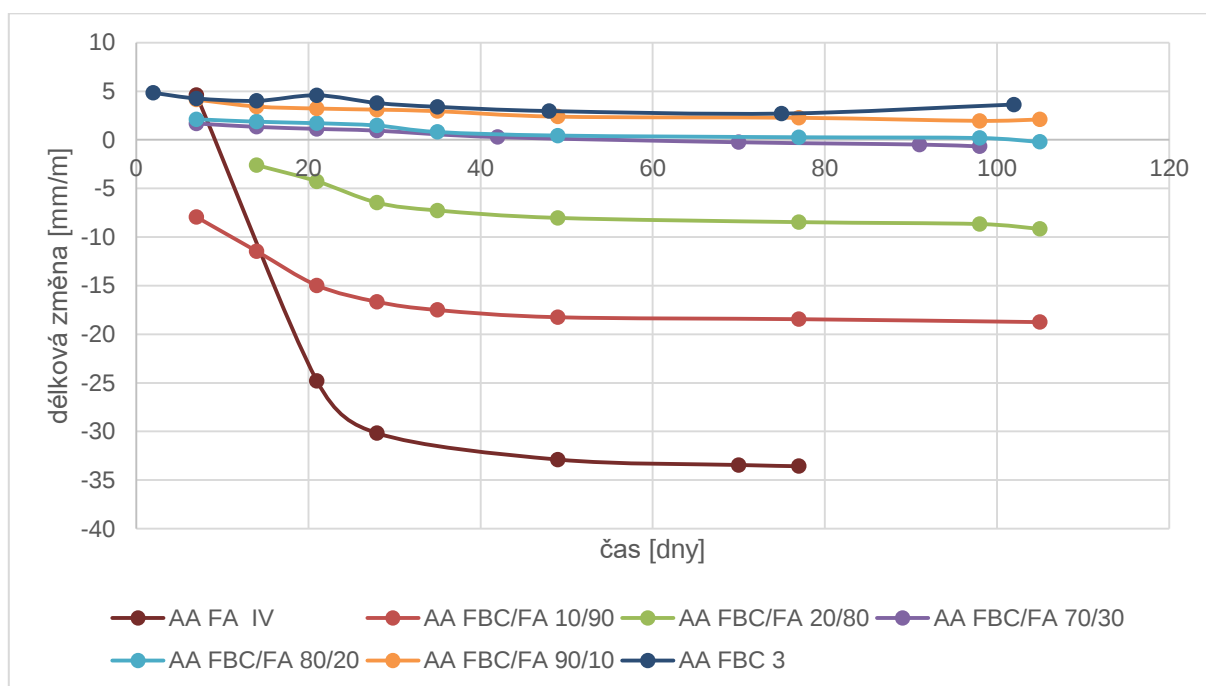
Směs AA FBC/FA 70/30 se po této fázi začíná velmi rychle rozpínat, a to natolik intenzivně, že její expanze překročila měřitelné rozmezí přístroje. Tato extrémní expanze je pravděpodobně důsledkem prudké tvorby ettringitu, jak naznačuje XRD analýza (ettringit 9 %, portlandit 1 %, kalcit 8 %), v kombinaci s vysokou reaktivitou FBC. V pozdějších fázích však dochází k výraznému smrštění vlivem vysychání, které tuto chemickou expanzi kompenzuje. Výsledkem je, že směs AA FBC/FA 70/30 vykazuje téměř nulovou celkovou objemovou změnu po 48 dnech, jak je vidět v další kapitole

Směsi AA FBC 3, AA FBC/FA 90/10 a 80/20 rovněž vykazují počáteční expanzi, avšak mírnější než směs 70/30. Tato expanze odpovídá jejich XRD složení, kde je patrný vyšší obsah ettringitu (10 – 12 %) a dalších CaO-fází. Jejich chování je konzistentní s očekáváním pro směsi s dominantním podílem FBC.

Naopak směsi s převahou FA jako AA FA IV, vykazují chemické smrštění. Největšího smrštění dosáhla právě směs AA FA IV, a to 7,2 mm/m po 120 hodinách. XRD analýza této směsi ukazuje vysoký podíl mullitu (24 %) a nulový obsah expanzních fází, což potvrzuje její nízkou reaktivitu a tendenci ke kontrakci.

Z hlediska rešeršních předpokladů (např. práce Formáčka¹⁹) se chování směsí s dominantním FBC a FA obecně shoduje s očekáváním. Výjimku tvoří právě směs AA FBC/FA 70/30, jejíž extrémní expanze v rané fázi a následná kompenzace vysycháním ji činí výrazně odlišnou od ostatních variant.

Objemové změny – Celkové změny na trámcích



Graf 3: Vývoj dlouhodobých objemových změn na trámcích

Pro zjištění informací o dlouhodobém chování připravených AA směsí, bylo provedeno dlouhodobé měření změny délky na trámcích 160x40x40mm.

Po 48 dnech zrání jsou objemové změny všech směsí již prakticky nulové, což naznačuje ustálení rozměrů trámečků jednotlivých směsí. Největší smrštění vykazala směs s popílkem FA IV, a to až 32,8 mm/m po 48 dnech od výroby. Se zvyšujícím se podílem FBC ve směsi se míra smrštění snižuje. Naopak největší expanze byla zaznamenána u směsi tvořené čistým FBC, která dosáhla 3,3 mm/m po 48 dnech.

Směs AA FBC/FA 70/30 vykazuje prakticky nulovou celkovou délkovou změnu, přestože chemické měření naznačuje výrazné rozpínání. Pravděpodobně dochází k rychlému vzniku primárních hydratačních fází, po kterém následuje odpařování záměsové vody. Výsledné chemické rozpínání je tak kompenzováno fyzikálním smrštěním.

Podobný průběh, lze pozorovat u směsí AA FBC/FA 90/10 a 80/20, které rovněž vykazují velmi malé celkové objemové změny.

Zvláštní chování vykazuje směs AA FA IV, která v počáteční fázi zrání expanduje, přestože chemické procesy naznačují smrštění. Následné vysychání vede k výraznému smrštění až -32,8 mm/m po 48 dnech.

Příměs AA FA snižuje expanzní chování směsi FBC. Při přidavku 30 % AA FA byla dlouhodobá délková změna prakticky nulová. Tato směs však vykazuje nejnižší pevnosti a zpracovatelnost ze všech testovaných variant.

Přidáním malého množství FBC do AA FA se podařilo částečně eliminovat negativní vlastnosti smrštění. Například směs AA FBC/FA 20/80 vykazovala smrštění 6,5 mm/m, což představuje přibližně 20 % původní hodnoty zaznamenané u čisté směsi AA FA.



Obrázek 2: Vizuální porovnání délkových změn na zkušebních tělesech

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Tabulka 4: Složení směsí zjištěné metodou XRD (hm. %), 28 dní

Název sady	Amorf.	křemen	mullit	ettringit	portlandit	kalcit	anhydrit	magnetit
AA FA IV	64	7	24	0	0	0	0	2
AA FBC/FA 10/90	67	7	24	0	0	0	0	2
AA FBC/FA 20/80	68	7	26	0	0	0	0	2
AA FBC/FA 70/30	67	6	7	9	1	8	1	1
AA FBC/FA 80/20	68	6	4,5	10,5	1,5	7	1,5	1
AA FBC/FA 90/10	69	6	2	12	2	6	2	1
AA FBC 3	59	6	2	18	3	8	2	2

S rostoucím podílem FBC ve směsi dochází k výrazným změnám v mineralogickém složení, což má přímý vliv na objemové chování materiálu.

Nejvýraznější změnou je nárůst obsahu ettringitu, který stoupá od 0 % u směsi AA FA IV až na 18 % u čisté směsi AA FBC 3. Tento trend je očekávaný, protože FBC obsahuje vyšší množství CaO, které podporuje tvorbu ettringitu. Ettringit je známý svou schopností způsobovat expanzi materiálu, což koreluje s pozorovaným objemovým chováním – směsi s vyšším obsahem FBC vykazují větší rozpínání.

Další změnou je pokles mullitu, stabilní fáze typické pro FA. Zatímco směsi s vysokým podílem FA obsahují až 26 % mullitu, jehož množství klesá až na 2 % ve směsi čistého FBC.

Anhydrit a magnetit se vyskytují v nízkých koncentracích, ale jejich přítomnost je rovněž spojena s FBC. Například směs AA FBC 3 obsahuje 2 % anhydritu a 2 % magnetitu, zatímco směsi s převahou FA tyto fáze neobsahují. Zajímavá je také směs AA FBC/FA 70/30, která má vyvážené složení: obsahuje 9 % ettringitu, 1 % portlanditu, 8 % kalcitu, a zároveň ještě 7 % mullitu. Tato směs vykazuje prakticky

nulovou objemovou změnu, což naznačuje rovnováhu mezi expanzními a smršťivými procesy. Bohužel tato směs vykazuje nejhorší zpracovatelnost a nejnižší dlouhodobé pevnosti.

Závěr

Syntéza směsného pojiva na bázi AA FA a FBC je možná. Na základě provedených experimentů a analýz lze jednoznačně konstatovat, že poměr mezi fluidním popílkem (FBC) a popílkem z klasického spalování (FA) zásadně ovlivňuje mechanické, objemové i mineralogické vlastnosti výsledných směsí. Rozdílné reaktivity jednotlivých materiálů však neumožňují mísení přímé, ale je nutné jednotlivé materiály smísit samostatně a následně v dalším kroku smísit dohromady. Směsi s poměrem popílku blízkým 50:50 nebylo možné vůbec vyrobit, směs zcela vytvrdla již během krátkého druhotného mísení.

Směsi s převahou FA mají výrazné dlouhodobé smrštění. Naopak směsi s převahou FBC se blíží nulovým dlouhodobým objemovým změnám. Z hlediska dalšího využití se jeví jako optimální směs s poměrem FBC/FA 90/10 až 80/20, tyto směsi vykazovaly nejmenší objemové změny za zachování vysoké pevnosti v tlaku 30 – 50 MPa.

Poděkování

Tato práce byla financována v rámci projektu SGS25/115/OHK1/3T/11 - Technologické postupy úpravy a zpracování deponovaných výrobků z VEP obsahujících primární a sekundární sádrovec.

Literatura

- 1) Ministerstvo průmyslu a obchodu: *Politika druhotných surovin České republiky – Přílohy*. MPO, Praha 2015. <http://download.mpo.cz/get/51372/60887/635845/priloha002.pdf>, staženo 1.10.2025
- 2) Sokol P, Donát P, Tomešová Z, Formáček P. *Analýza Současného Stavů Druhotných Surovin pro MPO 08/2024.*; 2024.
- 3) Šulc R.: *Vliv přísad a příměsí na hodnoty fyzikálně mechanických a chemických vlastností POPbetonu*. Disertační práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Praha 2012. <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/13842>
- 4) Šulc, R, Svoboda P. *Alkalická aktivace mletého úletového popílku* [online]. Geopolymery.eu, 2009 [cit. 2025-10-09]. Dostupné z: http://www.geopolymery.eu/aitom/upload/documents/publikace/2009/telc_2009_sulc_cd.pdf
- 5) Davidovits J.: *Geopolymer Chemistry and Applications*. Geopolymer Institute, St. Quentin 2008.
- 6) Škvára F.: *Ceram.-Silikáty* 51, 173 (2007).
- 7) Criado M., Palomo A., Fernández-Jiménez A.: *Cem. Concr. Res.* 37, 671 (2007). doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.013.
- 8) Okoye F. N., Durgaprasad J., Singh N. B.: *Constr. Build. Mater.* 153, 158 (2017). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.004.
- 9) Qaidi S. M. A., Najm H. M., Abed S. M., Ahmed H. U., Al Dughaihi H., Al Lawati J., Sabri M. M., Alkhatib F., Milad A.: *Fly Ash-Based Geopolymer Composites: A Review of the Compressive Strength and Microstructure Analysis*; *Materials* 15, 7098 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15207098>, staženo 1. 10. 2025.
- 10) Sun Z., Fan X.: v knize: *Mining and Metallurgical Wastes Based Alkali-Activated Materials* (Springer, ed.), kapitola 8. Springer, 2024. https://doi.org/10.1007/978-981-97-6285-9_8, staženo 1. 10. 2025.
- 11) Chen S., Ruan S., Zeng Q., Liu Y., Zhang M., Tian Y., Yan D.: *Pore Structure of Geopolymer Materials and Its Correlations to Engineering Properties: A Review*. University College London Repository. <https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/10144840/1/Accepted.pdf>, staženo 1. 10. 2025.

- 12) Chen S., Wu C., Yan D., Ao Y., Ruan S., Zheng W., Sun X., Lin H.: *Relation between drying shrinkage behavior and the microstructure of metakaolin-based geopolymer*. J. Zhejiang Univ.-Sci. A 21, 778 (2020). <https://link.springer.com/article/10.1631/jzus.A2000513>, staženo 1. 10. 2025.
- 13) Palomo A., Krivenko P., Garcia-Lodeiro I., Kavalerova E., Maltseva O., Fernández-Jiménez A.: *Alkali-Activated Fly Ash–Slag Binders: A Review*. Cem. Concr. Res. 74, 68 (2015). doi: 10.1016/j.cemconres.2015.02.005.
- 14) Vijayakumar R. M.: *Evaluating Shrinkage of Fly Ash – Slag Geopolymers*. Diplomová práce. University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana 2013. <https://core.ac.uk/download/pdf/19529926.pdf>, staženo 1. 10. 2025.
- 15) ČEZ Energetické produkty, s.r.o.: *SORFIX – ekologické stavební pojivo. Technická prezentace*. ČEZ Energetické produkty, Praha 2023. <https://www.asvep.cz/sorfix>, staženo 9. 10. 2025.
- 16) ČEZ Energetické produkty, s.r.o.: *SORFIX – Technický list*. ČEZ Energetické produkty, Praha 2023. <https://www.cezep.cz/webpublic/file/edee/sorfix/sorfix-technicky-list.pdf>, staženo 4. 8. 2025.
- 17) Skupina ČEZ: *Elektrárny Tušimice*. ČEZ, a. s., Praha. <https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobnizdroje/uhelne-elektrarny-a-teplarny/uhelne-elektrarny-a-teplarny-cez-v-cr/elektrarny-tusimice-581751>, staženo 8. 7. 2025.
- 18) Litoš J.: *Objemové změny cementových past ve fázi tuhnutí*. Sborník. České vysoké učení technické v Praze, Praha 2011. ISBN: 978-80-01-04700-2.
- 19) Formáček P.: *Disertační práce*. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Praha 2024. <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/114879>, staženo 9. 10. 2025.

Development of an alkaline activated mixed binder with the aim of minimizing volumetric deformations

Michal HIMMEL, Rostislav ŠULC

Faculty of Civil Engineering CTU in Prague, Czech Republic

Summary

This work explores the possibility of producing a blended binder based on alkali-activated power plant fly ashes. Fluidized bed combustion fly ash (FBC) is expansive and, due to its limestone admixture, reactive. On the other hand, high-temperature bottom ash (FA) exhibits significant shrinkage and extremely slow strength development. By mixing these two types of ash, we expect to create a binder that is dimensionally stable and also meets other performance criteria (workability, long-term strength) at sufficient levels.

In this study, the binder SORFIX, based on fluidized fly ash, and high-temperature bottom ash from the Tušimice power plant were used. The bottom ash was alkali-activated (AA) using a solution of sodium hydroxide and sodium water glass. The main parameter monitored in the experiment was volumetric stability, with compressive strength being a secondary criterion. Reference mixtures made solely from individual binders were also produced. Mixtures with a ratio close to 50:50 could not be manufactured due to the high reactivity of FBC. Pastes with ratios ranging from 10:90 to 20:80 appear optimal in terms of the monitored parameters.

Keywords: *alkali activation, composite binder, volumetric changes, shrinkage, fly ash, fluidized bed ash, FA, FBC*

Studium metod měření hydratačního tepla popílků ze spalování biomasy a alternativních sulfáto-vápenatých pojiv

**Lukáš MAUERMANN^a, Klára BETÁKOVÁ^a, Martina ŠÍDLOVÁ^a,
Jan KONVALINKA^b, Rostislav ŠULC^b**

^a Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemické technologie, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

^b České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb, Thákurova 7, 166 29, Praha 6

e-mail: lukas.mauermann@vscht.cz

Souhrn

V této práci byl zkoumán vliv různých hydraulických pojiv a popílků z fluidního spalování směsi uhlí a biomasy (CC-BMA) v poměru 4:1 na vývoj hydratačního tepla malt během hydratace. Byly vybrány ložový a úletový popílek z elektrárny Hodonín (ČEZ EP a.s., CZ), u kterých byla posouzena hydratační kapacita pro možné využití ve stavebnictví. Současně byl zkoumán vliv mletí popílků na vývoj hydratačního tepla. Dále byla měřena malta z Portlandského cementu, pojiva Sorfix na bázi fluidních popílků a alternativního bezslínkového pojiva 3C na bázi kalcinovaných jíllů. Kalorimetrická měření byla prováděna pomocí semi-adiabatického kalorimetru dle normy ČSN EN 196-9. Druhou srovnávací metodou bylo měření vývinu teploty během hydratace směsí v soustavě uzavřených Dewarových nádob. Bylo zjištěno, že malta s cementem dosáhla největšího hydratačního tepla po 72 hodinách. U malt s bezslínkovým pojivem 3C a malty s pojivem Sorfix byl zaznamenán hlavní nárůst hydratačního tepla v počátcích měření vlivem hydratace volného vápna a anhydritu. Malty s úletovým popílkem CC-BMA zaznamenaly nízký nárůst hydratačního tepla, přičemž více jemný popílek dosáhl vyššího hydratačního tepla. U malt s ložovým popílkem CC-BMA během měření hydratační reakce neproběhly.

Klíčová slova: kalorimetrie, hydratační teplo, bezslínkové pojivo 3C, fluidní popílek CC-BMA, ekologie

Úvod

Biomasa představuje jeden z nejstarších zdrojů energie, jehož význam v posledních desetiletích opět roste v souvislosti s tlakem na udržitelnou energetiku. Spalování biomasy je považováno za emisně neutrální, protože množství CO₂ uvolněného při spalování odpovídá množství absorbovanému během růstu rostlin¹. Nejčastěji se využívá roštové spalování, které je vhodné pro vlhčí a hrubší materiály, ale má nižší účinnost. Modernější metodou je spalování ve fluidním loži, které umožňuje efektivnější přeměnu energie a nižší emise NO_x a SO_x, ale vyžaduje přesnější řízení procesu. Nejproblematictější je práškové spalování, které je nevhodné pro většinu biomasy kvůli nutnosti jemného mletí a riziku tvorby spečeného popela^{2, 3}. V současné době je ve vybraných elektrárnách provozováno fluidní spalování biomasy společně s uhlím. Takto vzniklý popel (CC-BMA) se dělí na ložový a úletový, dle místa odběru z procesu. Chemické a fázové složení CC-BMA popelů je závislé na složení směsi, která je spalována. Majoritními složkami jsou SiO₂, CaO, MgO, dále pak Al₂O₃, alkalické prvky, chloridy a zbytky nevyhořelého uhlíku^{4, 5}. Mineralogické složení souvisí i s typem spalování, současně může být ovlivněno i procesem odsířování. Popílků z fluidních kotlů obsahují nejčastěji křemen, hlinito-křemičité minerály, vápenec, volné vápno, anhydrit a další⁴. Výsledkem je, že takto vzniklý popílek může mít pucolánové, resp. i hydraulické vlastnosti. Pro využití popela ve stavebnictví nicméně platí evropská norma EN 450-1⁶, která stanovuje požadavky na chemické a fyzikální vlastnosti popela pro použití v betonu dle EN 206-1, a v ČR také normy ČSN 72 2071, ČSN 72 2072 a ČSN 72 2080 pro popel z fluidního spalování, tabulka 1.

Tabulka 1: Požadavky na chemické složení popílku dle normy EN 450-1

Chemické složení	Kritérium
Cl ⁻	<0,1 hm. %
SO ₃	<3,0 hm. %
CaO	<10,0 hm. %
SiO ₂	>25,0 hm. %
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	>70,0 hm. %
Na ₂ O _{eq}	<5,0 hm. %
MgO	<4,0 hm. %
P ₂ O ₅	<5,0 hm. %

V roce 2023 byla produkce fluidních popílků v ČR přibližně 1,081 milionů tun, což činilo asi 12,3 % z celkové roční produkce vedlejších energetických zdrojů (VEP) ⁷. Jelikož je jejich využití jako příměsi do betonů z pohledu normy ČSN EN 450 – 1 ⁶ zakázáno, je jejich uplatnění velice omezené, a proto často končí na složištích bez využití. Přesto jsou fluidní popílků vzhledem ke svým hydraulickým a pucolánovým vlastnostem nadějným materiálem pro využití ve stavebnictví. Zajímavým způsobem zpracování fluidních popílků se zabývá pracovní skupina na VŠCHT, která ve spolupráci s ČVUT a ČEZ EP vyvíjí alternativní hydraulické pojivo Sorfis ^{8, 9, 10}. Sulfáto-vápenaté pojivo Sorfis je směs fluidního popílku, které může navíc obsahovat vápenec, vysokoteplotní popílek, křemičitý úlet a vysokopepní strusku. Nezbytnou složkou pojiva je plastifikátor na bázi polykarboxylátů. Na základě poznání hydraulického pojiva Sorfis bylo dále připraveno nové alternativní pojivo 3C – podle tří majoritních složek, ze kterých se skládá – kalcinovaný jíl, anhydrit II a vápno ^{11, 12}. 3C pojivo je bezslínkové, dlouhodobě stabilní, hydraulické pojivo, jehož hlavní složkou je kalcinovaný amorfni aluminosilikát. Dále obsahuje bezvodý anhydrit CaSO₄, což toto pojivo odlišuje od ostatních doposud známých sulfáto-vápenatých pojiv. Tato složka se v pojivu pohybuje v množství 8 – 45 %. Poslední složkou 3C pojiva je vápno v pálené (CaO), či hašené (Ca(OH)₂) formě ^{13, 11}.

Hydrataci anorganických pojiv lze obecně rozdělit do tří fází, tj. indukční fáze, fáze tuhnutí a fáze tvrdnutí. Hydratace cementu je poměrně dobře popsána, kdy v indukční fázi dochází k rychlé hydrataci kalciumaluminátu C₃A a je spojena s intenzivním vývojem tepla. Po několika minutách však dochází k útlumu vývoje tepla vlivem retardačního mechanismu síranů a k tvorbě ettringitu. Rychlé hydrataci podléhá i hlavní slínkový minerál alit C₃S. Rychlost rozpouštění a hydratace C₃S v prvních minutách hydratace nelineárně klesá až do okamžiku rovnováhy nasycení roztoku Ca²⁺ ionty. Od první chvíle kontaktu vody s cementem vzniká tzv. C-S-H fáze, která je hlavním nositelem pevnosti cementu. Po 2 – 3 hodinách začíná fáze tuhnutí, která se vyznačuje velkým vývinem tepla, který značí hydrataci hlavní slínkové fáze C₃S. Během tohoto děje vzniká C-S-H fáze a portlandit. Do fáze tvrdnutí přechází hydratace cementu přibližně po 5-8 hodinách. V této fázi začíná probíhat hydratace C₂S a dochází k rozpadu ettringitu na monosulfát. Na křivce hydratace jsou tyto dva děje znázorněné drobným nárůstem tepelného toku ^{14, 15, 16}. Konkrétní práce na hydrataci CC-BMA použitého samostatně jako pojivo nebyla v rámci rešerše nalezena. V následujících pracích ^{17, 18} byl popílek CC-BMA použit jako příměs do cementu (SCM). Bylo dokázáno, že u cementové malty s 25% náhradou CC-BMA dochází ke snížení hydratačního tepla a k negativnímu ovlivnění zpracovatelnosti ¹⁷. U pojiv s fluidním popelem – Sorfis a 3C probíhá hydratace rozdílným způsobem, než jaký je u cementu. Průběh vývinu tepla v čase závisí především na chemickém a mineralogickém složení. V práci Betákové a kol. ¹² bylo zjištěno, že u pojiva 3C připraveného ze složek metakaolinu, anhydritu II a hašeného vápna, závisí vývin tepla na množství metakaolinu. U pojiva 3C připraveného z vápna páleného a u pojiva Sorfis, které také obsahuje pálené vápno, dosud nebylo provedeno měření vývinu tepla během hydratace. Lze však s jistotou předpokládat, že na samotném začátku měření dojde k silné exotermní reakci, během které dojde k hydrataci páleného vápna.

Mezi hlavní faktory ovlivňující rychlost hydratace a uvolňování hydratačního tepla patří především chemické a mineralogické složení pojiv. Rychlost hydratace dále závisí na vnějších podmínkách, a to především na teplotě a vodním součiniteli směsi (w). Ideální vodní součinitel pro hydrataci portlandského

cementu se uvádí 0,38, je-li vodní součinitel nižší, dochází k neúplné hydrataci cementu^{19, 20}. Za standardních teplot mezi 20-25 °C dochází k vrcholu toku tepla vlivem hydratace po 12 hodinách hydratace. Je-li teplota vyšší, rychlost hydratace se urychluje, naopak při nižších teplotách dochází ke zpomalení hydratačních dějů²¹. Na rychlost hydratace má současně velký vliv i velikost částic pojiva, resp. měrný povrch. U klasických cementů se uvádí hloubka hydratace zrna po dobu 6 měsíců mezi 3 – 15 μm ²⁰. Z toho vyplývá, že hrubě namletý cement obsahující hrubé částice slínku může mít nižší hydratační teplo než jemně namletý.

Hydratační teplo pojiv patří mezi jejich základní charakteristiky. U alternativních pojiv, jako jsou právě pojiva Sorfix a 3C, obsahujících volné vápno dochází k silným exotermickým reakcím na počátku hydratace, což může být následně spojeno se smršťovacími trhlinami. Je proto nutné znát hydratační křivky těchto pojiv a na jejich základě optimalizovat jejich složení – např. přidávkou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ namísto CaO . Hydratační teplo je měřeno třemi standardizovanými metodami, a to: rozpouštěcí metodou (EN 196-8), semi-adiabatickou (EN 196-9) a izotermní vodivostní kalorimetrickou metodou (EN 196-11). Pro ideálně tepelně izolovaný systém lze z prvního termodynamického zákona odvodit, že změna teploty vyvinuté hydratací malty není závislá na hmotnosti malty. V reálných systémech však dochází k tepelným ztrátám, které působí proti růstu teploty během hydratace. V takových systémech hmotnost malty ovlivňuje vývin teploty díky tepelné kapacitě, která roste s rostoucí hmotností malty²⁷. Hmotnější malta má vyšší tepelnou kapacitu a ochlazování díky tepelným ztrátám probíhá pomaleji. Navíc větší vrstva malty kolem měřícího termočlánku vytváří další izolační vrstvu. Dalším ovlivňujícím faktorem je tepelná izolace zařízení, ve kterém hydratace probíhá.

V této práci je hydratační teplo pojiv měřeno semi-adiabatickou metodou dle normy EN 196-9. Dále bylo provedeno paralelní měření vývinu tepla vlivem hydratace pojiv v uzavřených Dewarových nádobách, které klade výrazně menší nároky na přístrojové vybavení, a navíc je jednodušší na realizaci. Současně bylo provedeno srovnání těchto dvou metod.

Experimentální část

Suroviny

Pro kalorimetrická měření byly vybrány ložové a úletové popílký (označeno EHO LP, EHO ÚP) z elektrárny Hodonín (ČEZ EP a.s., CZ), které vznikly z fluidního spalování směsi uhlí a biomasy v poměru 4:1 při teplotě cca 850 °C. Popílký byly mlety v omílacím bubnu pro diskontinuální mletí OM-20 (Brio Hranice, CZ) po dobu 15 minut (označeno II) a 45 minut (označeno IV), obrázek 1.



Obrázek 1: Fotografie použitých surovin – zleva nahoře CEM, EHO LP II, EHO LP IV, EHO ÚP II, EHO ÚP IV, SFX, 3C M1, 3C M5

Dále byla použita tři referenční hydraulická pojiva, konkrétně Portlandský cement CEM I 42,5 R (označeno CEM) z cementárny Mokrá (Heidelberg Materials CZ, a.s., CZ), pojivo Sorfix (označeno SFX) na bázi fluidních popílků (ČEZ EP a.s., CZ) a nové bezslínkové hydraulické pojivo 3C na bázi kalcinovaného jílu, anhydritu AlI a vápna, které bylo připraveno dvěma způsoby, samostatným výpalem surovin (označeno 3C M1) a spoluvýpalem surovin (označeno 3C M5). Obě 3C pojiva byla vypálena ve statické peci. Pro přípravu 3C pojiva byl použit jíl L05 (ČLUŽ, CZ), energosádrovce z elektrárny Tušimice (ČEZ, CZ) a vápenec (Čertovy schody, CZ). Pojivo 3C M1 bylo smícháno ze samostatně vypálených 3 surovin – jílu, energosádrovce a vápence – v poměru 65:20:15. Pojivo 3C M5 bylo vyrobeno společným výpalem 3 surovin tak, aby po výpalu bylo chemické složení stejné, jako u pojiva 3C – M1. Chemické (XRF) a fázové (XRD) složení vybraných popílků a pojiv je prezentováno v tabulce 2 a 3. Základní fyzikální vlastnosti jako je velikost částic, hustota a měrný povrch je prezentováno v tabulce 4.

Tabulka 2: Složení surovin XRF (hm. %)

XRF	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl-	Ostatní
CEM	4,11	17,60	3,38	0,00	0,83	1,45	67,77	0,31	0,16	3,79	0,03	0,56
EHO LP	8,08	68,48	2,07	1,03	3,87	2,65	10,94	0,32	1,48	0,48	0,11	0,60
EHO ÚP	11,26	41,83	4,96	1,18	5,17	4,47	23,37	0,76	2,61	2,85	0,39	1,54
SFX	26,60	33,80	4,60	0,10	0,60	0,70	21,60	2,50	0,00	9,00	0,00	0,50
3C M1	32,14	33,32	0,60	0,13	0,40	0,43	24,92	1,22	0,06	6,62	0,00	0,16
3C M5	30,37	32,01	0,63	0,13	0,40	0,46	25,87	1,18	0,07	8,67	0,02	0,18

Tabulka 3: Složení surovin XRD (hm. %)

XRD	Amorf.	Hatruřit	Larnit	Brownmillerit	Sádrovec	Křemen	Vápno	Anhydrit	Portlandit	Ortoklas	Anatas	Kalcit	Albit	Akermanit	Ostatní
CEM	29	43	15	4	2	0	0	0	2	0	0	3	0	0	2
EHO LP	45	0	0	0	0	20	5	8	1	2	0	6	6	4	3
EHO ÚP	59	0	0	0	0	9	6	13	2	1	1	0	4	1	4
SFX	58	0	0	0	0	8	6	15	6	0	2	0	0	0	5
3C M1	47	0	0	0	0	6	12	26	5	2	2	0	0	0	0
3C M5	54	0	0	0	0	5	6	27	4	2	2	0	0	0	0

Tabulka 4: PSD – rozdělení velikosti částic – kvantily, D10, D50 a D90, hustota a měrný povrch

	PSD [μm]			Hustota [g.cm ⁻³]	Měrný povrch [cm ² .g ⁻¹]
	D10	D50	D90		
CEM	2,30	13,36	40,90	3,417	3 760
EHO LP II	3,05	41,11	143,00	2,856	2 723
EHO LP IV	1,77	10,28	44,39	2,962	5 044
EHO ÚP II	1,84	10,87	47,42	2,953	5 647
EHO ÚP IV	1,34	7,618	40,62	2,984	7 920
SFX	1,60	12,10	73,00	2,640	10 106
3C M1	2,36	23,26	95,48	2,433	5 437
3C M5	2,82	23,54	99,13	2,467	3 584

Příprava malt

Prvním krokem bylo navážení suchých složek v poměru 1 díl pojiva ku 3 dílům písku. Hmotnost 1 dílu byla 489 g. Následovala suchá homogenizace po dobu 30 s. Po přidání destilované vody o vodním součiniteli $w = 0,5$ byla malta míchána v laboratorní míchačce ToniMix (Toni Technik, DE) dle EN 196-9 po dobu 2 minut. U výroby malt s vyšším obsahem volného vápna – SFX, 3C M1 a M5 – byl do záměsové vody přidán plastifikátor v množství 2 hm. % na hmotnost pojiva, z důvodu dosažení stejné zpracovatelnosti všech směsí. Po smíchání byly naplněny měřicí nádoby, které byly vloženy do kalorimetru (1575 g) a Dewarovy nádoby (400 g) za účelem měření hydratačního tepla.

Metody

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) byla provedena za účelem zjištění prvkového složení surovin. Byla měřena na sekvenčním rentgenovém spektrometru ARL 9400 XP (Thermo Scientific ARL, CH). Intenzity spektrálních čar prvků byly měřeny programem WinXRF a naměřená data byla vyhodnocena pomocí softwaru Uniquant 4. Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla provedena za účelem zjištění fázového složení surovin. Byla měřena na práškovém difraktometru X'Pert³ (PANalytical, NL). Výsledky kvalitativní a kvantitativní analýzy byly vyhodnoceny pomocí programu HighScore Plus 5 (PANalytical, NL). Do vzorků bylo přidáno ZnO jako interní standard pro kvantifikaci amorfnní fáze. Dále byly měřeny vybrané fyzikální vlastnosti surovin. Distribuce velikosti částic (PSD) byla stanovena pomocí laserového granulometru Bettersizer ST (Dandong Bettersize Instruments, CN). Hustota byla měřena heliovým pyknometrem Pycnomatic ATC Evo (Microtrac, DE) a měrný povrch byl měřen automatickým Blainovým (Testing, DE) dle normy EN 196-6²³.

Pro měření hydratačního tepla dle normy EN 196-9²⁴ byl použit semi-adiabatický kalorimetr Langavant Method Calorimeter (Testing, DE). Příprava a měření probíhalo po dobu 72 hodin dle příslušné normy. Výsledky jsou prezentovány jako aktuální tepelný tok v mW/g se zaměřením na prvních 24 hodin měření, který byl vypočten derivací teplotního toku v J/g podle času t . Tento přepočtení je lépe srovnatelný s dostupnou literaturou a poskytuje informace o průběhu hydratace v čase. Pro stanovení hydratační teploty malt pomocí Dewarových nádob, byla sestavena sada dvou nádob, které byly vybaveny horním polystyrenovým těsněním. První, referenční, nádoba byla naplněna křemičitým pískem. Do druhé nádoby byl do 6 minut po smíchání pojiva s vodou umístěn kelímek s 400 g čerstvé malty. Víkem obou nádob byl provlečen termočlánek Termio-2 (Termoprodukt, PL), který zaznamenával teploty uvnitř nádob v 1 minutových intervalech po dobu 72 hodin. Bylo použito stejné uspořádání jako v práci Betáková a kol.¹². Vyhodnocení vývinu teplot proběhlo pro obě zařízení identickým způsobem. Od hodnot teplot z měřících cel byly odečteny hodnoty z cel referenčních a k rozdílu byla připočítána konstanta 20° C. Obě měření probíhala v identické místnosti se stejnými klimatickými podmínkami (zajištěno klimatizací). Teplota laboratoře byla po celou dobu měření $21,5 \pm 0,5$ °C.

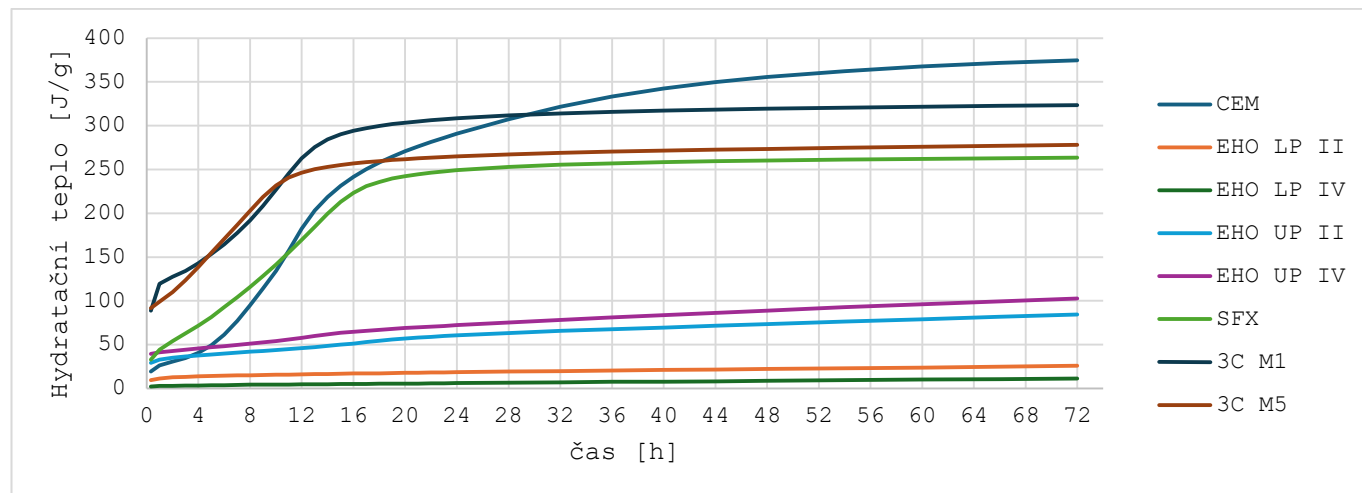


Obrázek 2: Semi-adiabatický kalorimetr (vlevo) dle EN 196-9 a soustava Dewarových nádob pro měření teplot při hydrataci (vpravo)

Výsledky a diskuze

Semi-adiabatický kalorimetr

Na obrázku 3 je vyobrazen záznam vývoje kumulovaného hydratačního tepla dle EN 196-9 v závislosti na čase. Po 72 hodinách dosáhla největší hodnoty hydratačního tepla malta CEM, a to 374,7 J/g. Poté následovala malta 3C M1 s hodnotou 323,5 J/g, malta 3C M5 278,0 J/g a malta SFX 263,6 J/g. Malty vyrobené z popílků z uhlí a biomasy (EHO) dosahovaly výrazně nižších hydratačních tepel, malta z ložového popílku EHO LP nižší desítky J/g a malta z úletového popílku EHO UP vyšší desítky J/g. Hodnoty kumulovaného hydratačního tepla v daných časech jsou přehledně vypsány v tabulce 5.



Obrázek 3: Vývoj hydratačního tepla malt z měření v Semi-adiabatickém kalorimetru

U malt CEM, SFX, 3C M1 a 3C M5 byl pozorován odlišný průběh hydratace v porovnání s maltami EHO LP a ÚP. Průběh hydratace CEM, SFX, 3C M1 a 3C M5 lze rozdělit na tři fáze, podobně jako u hydratace cementu dle dostupné literatury^{14, 15, 16}, a to na indukční fázi, fázi tuhnutí a fázi tvrdnutí, obrázek 3, 4. Indukční fáze je spojena s velkým vývinem hydratačního tepla, což je charakterizováno vysokým píkem na počátku měření. Nejvyšší hodnoty hydratačního tepla v první fázi dosáhly malty se sulfáto-vápenatým pojivem 3C M1 a 3C M5.

Zvýšená hodnota byla zaznamenána i pro SFX a následně i pro EHO ÚP. Příčinou je vyšší podíl rychle hydratujícího volného CaO a obsah anhydritu, který má za následek silně exotermní reakci, při které vzniká primární ettringit^{25, 26}. Přítomnost ettringitu v těchto pojivech byla navíc prokázána v předchozích pracích^{25, 8, 11, 12}. Kvantitativně je hydratační teplo v čase 0,33 h u malt 3C více než dvakrát vyšší než u malty SFX, což odpovídá přibližně dvakrát vyššímu obsahu anhydritu v pojivu, viz tabulce 3.

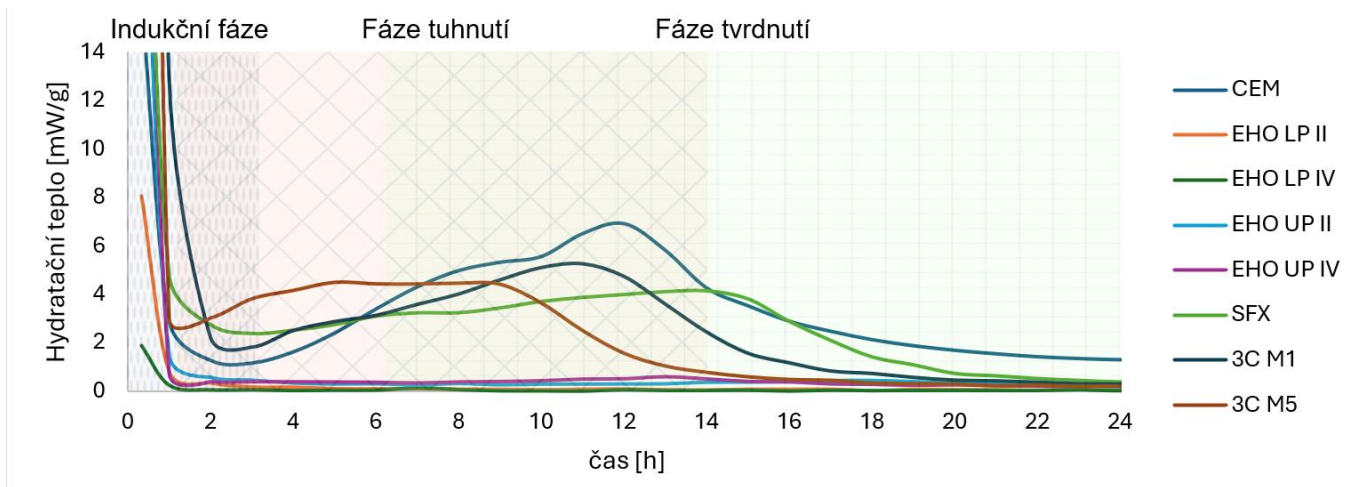
Nižšího indukčního píku dosáhla malta CEM, která dle mineralogické analýzy obsahuje v porovnání s ostatními pojivy zanedbatelné množství volného CaO a anhydritu/sádrovce. U malty CEM dochází mimo tvorbu ettringitu dále k hydrataci kalciumaluminátů, což je popisováno v pracích o hydrataci cementu^{15, 16}. Vzorky popílku z biomasy EHO LP dosáhly vůbec nejnižších hodnot hydratačního tepla po 3 hodinách měření a hodnoty nepřesáhly 14 J/g. Indukční fáze doznívá mezi 1. – 3. hodinou měření, což značí lokální minima, obrázek 4. Po této fázi přichází fáze tuhnutí. V této fázi začíná u klasických cementů tvorba C-S-H fáze, jak je popisováno v práci Kasal a kol.¹⁶.

C-S-H fáze je taktéž tvořena v sulfáto-vápenatých pojivech, což bylo prokázáno pomocí MAS-NMR v následujících pracích^{8, 9}. Fáze tuhnutí je zaznamenána prudkým nárůstem hydratačních tepel. Konec této fáze nelze jasně definovat, poněvadž přechod do fáze tvrdnutí je plynulý a u každého pojiva je rozdílný v závislosti na rozdílném průběhu hydratace, zpravidla však bývá označován maximem na

hydratační křivce – hlavní hydratační pík. Malta CEM dosáhla nejvyššího hlavního píku, a to v čase 12 hodin, následně malta 3C M1 v čase 11 hodin, poté malta 3C M5 v čase 5 hodin a nakonec malta SFX v čase 14 hodin. U malt EHO LP došlo po skončení indukční fáze k ustálení vývinu hydratačního tepla bez dalšího výrazného píku. U malt EHO ÚP II a ÚP IV došlo k nepatrnému zvýšení hydratačního tepla po 18 hodinách, resp. po 13 hodinách hydratace. Tyto výsledky naznačují, že v těchto systémech prakticky nedochází ke vzniku C-S-H fáze, jež je doprovázena charakteristickým píkem během fáze tuhnutí, resp. tvrdnutí směsi.

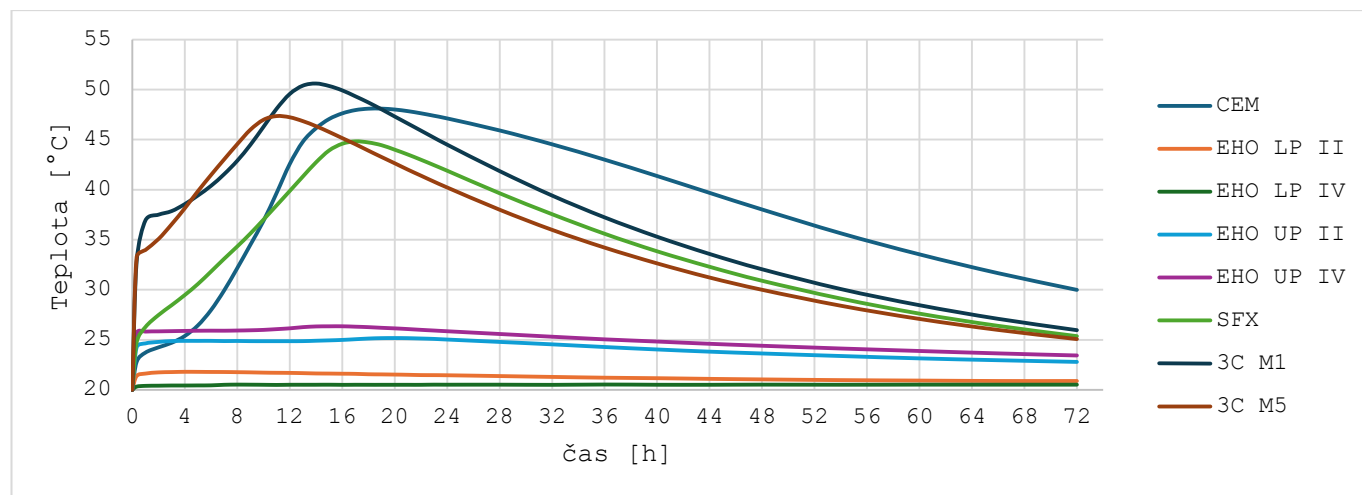
Tabulka 5: Hodnoty tepelných toků malt v časech 0,33, 12, 24, 48, 72 hodin a maximální dosažená teplota během hydratace

Malta	Hydratační teplo [J/g]						Teplota Max [°C]
	0,33 h	3 h	12 h	24 h	48 h	72 h	
CEM	19,3	34,9	182,4	290,8	355,8	374,7	48,0
EHO LP II	9,6	13,3	16,2	18,6	22,2	25,9	21,8
EHO LP IV	2,2	3,2	4,7	6,1	8,8	11,5	20,5
EHO ÚP II	29,4	36,6	46,1	60,5	73,5	84,3	25,2
EHO ÚP IV	39,5	44,2	57,9	72,2	89,0	102,7	26,3
SFX	32,9	62,7	169,8	249,2	260,2	263,6	46,1
3C M1	88,7	134,1	262,8	308,4	319,4	323,5	50,6
3C M5	91,9	123,7	246,5	265,0	273,5	278,0	49,0



Obrázek 4: Aktuální hydratační teplo malt vypočtené derivací hydratačního tepla podle času z měření v Semi-adiabatickém kalorimetru

Vliv mletí, resp. vyšší měrný povrch u popílků z biomasy (EHO ÚP IV a EHO LP IV), měl na výsledné hodnoty hydratačního tepla jen malý vliv. Malta EHO ÚP IV s vyšším měrným povrchem dosáhla vyššího hydratačního tepla po 72 hodinách (102,7 J/g) než malta EHO ÚP II s hrubším popínkem (84,3 J/g), což koresponduje s výsledky z literatury¹⁹. Naproti tomu malta EHO LP IV s vyšším měrným povrchem dosáhla nižšího hydratačního tepla po 72 hodinách (11,5 J/g) ve srovnání s maltou EHO LP II (25,9 J/g). Takto nízké hodnoty hydratačního tepla jsou nicméně obecně diskutabilní a opačný trend, než byl očekáván, může být způsoben určitou chybou měření dané metody.



Obrázek 5: Vývoj teplot během hydratace malt z měření v Semi-adiabatickém kalorimetru

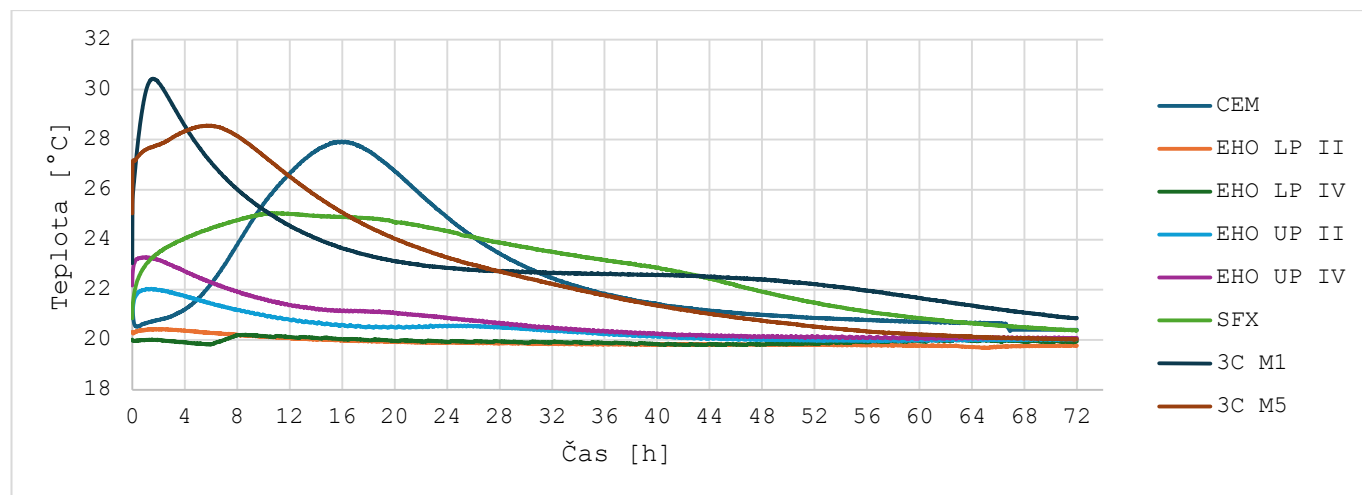
Obrázek 5 znázorňuje záznam teplot naměřených během hydratace malt. Nejvyšších teplot během hydratace dosáhly směsi 3C M1 – 50,6 °C a CEM – 48,0 °C. Následovala malta 3C M5 s hodnotou teploty 47,4 °C a malta SFX s hodnotou teploty 46,1 °C. Malty s popílků z biomasy EHO zaznamenaly malý nárůst teploty ihned po umíchání směsi, poté byly v rámci odchylky konstantní až do konce měření. Maximální dosažené teploty jsou zaznamenány v tabulce 5. Obrázek 5 popisující vývin teplot během měření reflektuje vývin hydratačního tepla z obrázku 4, avšak hodnoty maxim jsou posunuty dále od počátku měření. To nasvědčuje kumulaci a setrvačnosti tepla v měřicí cele.

Soustava Dewarových nádob

Následující obrázek 6 popisuje vývin teplot vlivem hydratace malt v soustavě Dewarových nádob. Nejvyšších teplot během hydratace dosáhly směsi 3C M1 – 30,4 °C a 3C M5 – 28,6 °C. Rychlý nárůst teplot ihned po smíchání malty s vodou nasvědčuje opět rychlé hydrataci volného CaO a tvorbě ettringitu v pojivu¹¹. Následovala malta CEM s hodnotou teploty 27,9 °C a malta SFX s hodnotou teploty 25,1 °C. Hydratace malty CEM probíhala v prvních hodinách pozvolně, prudký nárůst teploty mezi 4 až 18 hodinou od zamíchání malty s vodou nasvědčuje tvorbě C-S-H fáze ze slínkových minerálů¹⁵.

Malty s popílků z biomasy EHO ÚP zaznamenaly nárůst teploty ihned po zamíchání s vodou, malty s popílků EHO LP nezaznamenaly žádný nárůst teploty během měření. Tento systém uspořádání měření byl již využit v práci Betáková a kol.¹² pro stanovení hydratačních tepel kaší různých 3C pojiv a cementu CEM 42,5 R. Jelikož tato práce byla provedena na maltách, lze s touto prací srovnávat pouze okrajově. Nicméně pro kaši CEM v práci Betáková a kol.¹² a pro maltu CEM v této práci byl volen stejný cement. Malta CEM dosáhla maximální teploty po 16 hodinách od začátku měření, zatímco kaše CEM¹² po 11 hodinách měření. Z tohoto výsledku lze předpokládat, že vývin teploty v maltách probíhá pomaleji.

Odlíšné výsledky byly zaznamenány i pro směsi obsahující pojivo 3C. U malt 3C M1 a 3C M5 byl zaznamenán největší vývin teploty na počátku měření, což nekoreluje s vývinem teplot 3C pojiv měřených ve srovnávací práci¹². To je způsobeno odlišnými vstupy v připravených systémech, kdy Betáková a kol.¹² použili jako zdroj Ca^{2+} hydroxid vápenatý, zatímco v této práci je použit oxid vápenatý. Tento výsledek jasně poukazuje na rychlost vývinu tepla rychle hydratujícího volného CaO.



Obrázek 6: Vývoj teplot během hydratace malt z měření v Dewarových nádobách

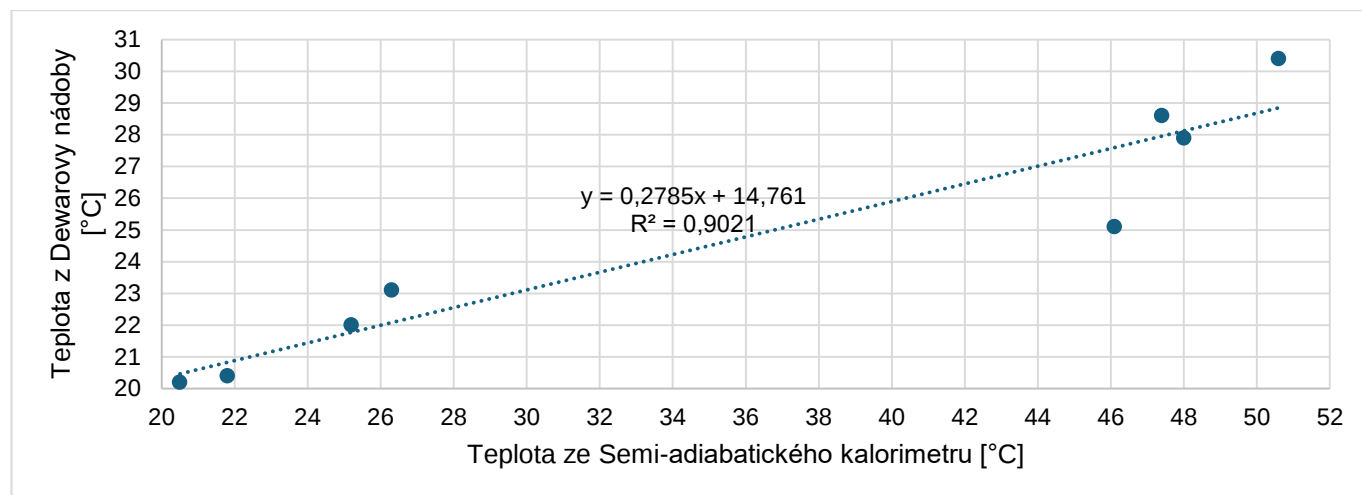
Srovnání měření ze semi-adiabatického kalorimetru a měření z Dewarových nádob

Podle předpokladu všechny malty měřené v Dewarově nádobě dosáhly nižších maximálních teplot v porovnání s maximálními teplotami ze Semi-adiabatického kalorimetru. Následující tabulka 6 obsahuje hodnoty maximálních dosažených teplot vlivem hydratace malt. Je zajímavé, že u všech pojiv tvořících prokazatelně C-S-H fázi (CEM, SFX, 3C) byl zaznamenán rozdíl v teplotách kolem 20 °C. Popílků z biomasy EHO naproti tomu vykazují jen minimální rozdíl teplot, což souvisí celkovými nízkými hodnotami hydratačních tepel. Bodový graf vyneseny z hodnot maximálních teplot z obou měření potvrzuje pozitivní lineární závislost, viz obrázek 7.

Lze tak konstatovat, že Dewarova nádoba může sloužit jako dostupný a praktický nástroj pro orientační posouzení tepelného vývoje během hydratace pojiv, zejména v případech, kdy není k dispozici standardizované zařízení dle EN 196-9. Ačkoliv její izolační vlastnosti nejsou tak účinné jako u semi-adiabatického kalorimetru, umožňuje sledovat relativní rozdíly mezi jednotlivými typy malt a pojiv. Její využití je vhodné zejména pro srovnávací studie, kde je cílem identifikovat materiály s vyšší nebo nižší hydratační aktivitou, nikoliv přesně kvantifikovat hydratační teplo.

Tabulka 6. Srovnání maximálních dosažených teplot během hydratace v Semi-adiabatickém kalorimetru a Dewarově nádobě

Malta	Teplota ze Semi-adiabatického kalorimetru	Teplota z Dewarovy nádoby	ΔT
	Max [°C]	Max [°C]	[°C]
CEM	48,0	27,9	20,1
EHO LP II	21,8	20,4	1,4
EHO LP IV	20,5	20,2	0,3
EHO ÚP II	25,2	22,0	3,2
EHO ÚP IV	26,3	23,1	3,2
SFX	46,1	25,1	21,0
3C M1	50,6	30,4	20,2
3C M5	47,4	28,6	18,8



Obrázek 7: Srovnání mezi naměřenými maximálními teplotami v Dewarově nádobě a Semi-adiabatickém kalorimetru

Závěr

Tato práce se věnovala měření hydratačního tepla malt obsahující fluidní popílků ze spoluspalování uhlí s biomasou a malt se sulfáto-vápenatými pojivy (3C M1, 3C M5, SFX) přičemž bylo zjištěno:

- Průběh hydratace sulfáto-vápenatých pojiv byl charakteristický prudkým nárůstem teploty v počáteční fázi měření, což souvisí s přítomností volného CaO a anhydritu.
- Výsledky u popílků z biomasy spalované spolu s uhlím naznačují, že v těchto systémech probíhají hydratační procesy pouze velmi slabě.
- Vliv mletí, resp. vyšší měrný povrch u popílků z biomasy (EHO ÚP IV a EHO LP IV), měl na výsledné hodnoty hydratačního tepla jen malý vliv.
- Maximální dosažené teploty ze semi-adiabatického kalorimetru a Dewarových nádob byly proloženy lineární regresní křivkou s vysokým koeficientem determinace R^2 0,9021. Z tohoto důvodu se Dewarovy nádoby jeví jako vhodná alternativa pro srovnávání reaktivity jednotlivých malt.
- Semi-adiabatický kalorimetr prokázal v porovnání s Dewarovými nádobami vyšší schopnost izolace, navíc sofistikovaný záznam měření poskytuje mnoho důležitých dat o hydrataci malt.

Poděkování

Tato práce byla financována v rámci projektu TAČR SIGMA TQ03000837 – Zhodnocení využitelnosti popílků ze spoluspalování biomasy pro snížení uhlíkové stopy stavebních materiálů. Dále byl tento výstup spolufinancován v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu VŠCHT Praha – projekty č. A1_FCHT_2025_009 a A2_FCHT_2025_054.

Literatura

1. Gholampour A, Ozbakkaloglu T. *New Trends in Eco-Efficient and Recycled Concrete. Chapter 3: Recycled Plastic.*; 2018. doi:10.1016/B978-0-08-102480-5.00003-8
2. Rosendahl L. *Biomass Combustion, Technology and Engineering [Online]*. Oxford: Woodhead Publishing; 2013.
3. Loo S, Koppejan J. *The Handbook of Biomass Combustion and Cofiring.*; 2002.
4. Formáček P, Šulc R, Šídlová M. Properties of energy by-products after biomass combustion. *AIP Conf Proc.* 2023;2780(1). doi:10.1063/5.0137062

5. Kuba T, Tschöll A, Partl C, Meyer K, Insam H. Wood ash admixture to organic wastes improves compost and its performance. *Agric Ecosyst Environ.* 2008;127(1):43 – 49. doi:<https://doi.org/10.1016/j.agee.2008.02.012>
6. ČSN EN 450-1 (722064) *Popílek Do Betonu - Část 1: Definice, Specifikace a Kritéria Shody.*
7. Sokol P, Donát P, Tomešová Z, Formáček P. *Analýza Současného Stavů Druhotných Surovin pro MPO 08/2024.*; 2024.
8. Škvára F, Šulc R, Snop R, Peterová A, Šídlová M. Hydraulic clinkerless binder on the fluid sulfocalcic fly ash basis, *Cement and Concrete Composites*, 2018, 118 – 126, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.06.020>.
9. Šulc R, Škvára F, Snop R. A method for producing an ash-based hydraulic binder, a hydraulic binder and their use, patent č. 308584, Úřad průmyslového vlastnictví, 2020.
10. Šulc R, Škvára F, Snop R. Hydraulic binder, building material, a method of their production and use of a hydraulic binder, patent no. 308486, Úřad průmyslového vlastnictví, 2020.
11. Škvára F, Šídlová M, Šulc R, Pulcová K. ACTIVATION OF METAKAOLIN BY CaO AND CaSO₄ ANHYDRITE II. *Ceram - Silikaty.* 2023;67(1):1-9. doi:10.13168/cs.2022.0054
12. Betáková K, Šídlová M, Mauermann L, Šulc R. Physico-chemical properties of new clinker-free hydraulic binder from metakaolin, anhydrite II and lime. *Open Ceram.* 2025;21:100739. doi:<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2025.100739>
13. VŠCHT Praha. CZ Patent 308850 Kompozitní hydraulické pojivo, způsob jeho výroby a jeho použití. 2021;(19).
14. Scrivener KL, Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cem Concr Res.* 2011;41(7):651-665. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.026
15. Scrivener K, Ouzia A, Juilland P, Kunhi Mohamed A. Advances in understanding cement hydration mechanisms. *Cem Concr Res.* 2019;124:105823. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823>
16. Kasal P, Keppert M., Měření hydratačního tepla cementu. Published online 2022:68-71. https://www.ebeton.cz/clanky/2022_1_68_mereni-hydratacniho-tepla-cementu/, accessed 30 August 2025
17. Shearer C, Kurtis K. Use of Biomass and Co-Fired Fly Ash in Concrete. *ACI Mater J.* 2015;112. doi:10.14359/51686827
18. Wu P, Dai K, Shi Y, Rong H, Zhang X. Effect of biomass ash on hydration, properties and microstructure of ultra-high performance concrete. *J Build Eng.* 2025;104:112276. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2025.112276>
19. Maekawa K, Chaube R, Kishi T. *Modelling of Concrete Performance.*; 1999.
20. Pytlík P. *Technologie Betonu.* VUTIUM; 2000. <https://books.google.cz/books?id=5U72AAAACAAJ>
21. Wirquin E, Broda M, Duthoit B. Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means - Influence of a superplasticizer. *Cem Concr Res.* 2002;32(8):1207-1213. doi:10.1016/S0008-8846(02)00770-6
22. ČSN EN 196-1, *Metody Zkoušení Cementu – Část 1: Stanovení Pevnosti.*; 2016.
23. ČSN EN 196-6, *Metody Zkoušení Cementu - Část 6: Stanovení Jemnosti Mletí.*; 2010.
24. ČSN EN 196 – 9 *Metody Zkoušení Cementu – Část 9: Stanovení Hydratačního Tepla – Semiadiabatická Metoda.*; 2010.
25. Škvára F., Šulc R, Snop R, et al. CZECH FLUID SULFOCALCIC ASH AND FLY ASH. *Ceramics-Silikaty.* 2016;60(4):344-352. doi:10.13168/cs.2016.0051
26. Zhang H, Ogura H, Umezū M, Imai T, Ishii M. Hydration reaction characteristics of CaO from various local limestone samples as Chemical heat pump/storage materials. *J Mater Sci.* 2017;52(19):11360-11369. doi:10.1007/s10853-017-1311-3
27. Lin SK. Classical and Statistical Thermodynamics. Ashley H. Carter. *Entropy.* 2002;4(6):165-167. doi:10.3390/e4060165

Study of methods for measuring the hydration heat of fly ash from biomass co-combustion and alternative sulfocalcic binders

Lukáš MAUERMANN^a, Klára BETÁKOVÁ^a, Martina ŠÍDLOVÁ^a, Jan KONVALINKA^b, Rostislav ŠULC^b

^a Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemické technologie, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Czech Republic

^b České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb, Thákurova 7, 166 29, Praha 6, Czech Republic
e-mail: lukas.mauermann@vscht.cz

Summary

In this work, the effect of various hydraulic binders and fly ashes from fluidized combustion of a coal and biomass mixture (CC-BMA) in a 4:1 ratio on the development of the hydration heat of mortars during hydration was investigated. Bed and fly ash from the Hodonín power plant (ČEZ EP a.s., CZ) were selected, and their hydration capacity for possible use in construction was assessed. At the same time, the effect of ash grinding on the development of hydration heat was studied. Mortars made of Portland cement, Sorfix binder based on fluidized fly ash, and an alternative clinker-free 3C binder based on calcined clays were also measured. Calorimetric measurements were carried out using a semi-adiabatic calorimeter according to the ČSN EN 196-9 standard. A second comparative method was the measurement of temperature evolution during hydration of mixtures in a system of closed Dewar vessels. It was found that the mortar with cement reached the highest hydration heat after 72 hours. For mortars with the clinker-free 3C binder and Sorfix binder, the main increase in hydration heat was observed at the beginning of the measurements due to the hydration of free lime and anhydrite. Mortars with CC-BMA fly ash recorded a low increase in hydration heat, with the finer ash achieving a higher hydration heat. In mortars with CC-BMA bed ash, no hydration reactions occurred during the measurement.

Keywords: calorimetry, hydration heat, Clinker-free binder 3C, Fluid ash CC-BMA, ecology

Vliv odpadní celulózy na vlastnosti autoklávovaného pórobetonu

Lenka MÉSÁROSOVÁ, Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Šimon BARÁNEK, Jakub HODUL, Rostislav DROCHYTKA

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 331/94, 605 00 Brno,
e-mail: lenka.mesarosova@vut.cz

Souhrn

Příspěvek se zabývá hodnocením vlivu přídavku celulóзовých vláken, a to primární mikrocelulózy a odpadní celulózy (v množství 0,5 %, 1,0 % a 1,5 % hm.) na technologické vlastnosti v průběhu přípravy a také fyzikálně mechanické vlastnosti autoklávovaného pórobetonu. Cílem bylo experimentálně ověřit, jakým způsobem celulózová vlákna ovlivňují základní vlastnosti: objemovou hmotnost, pevnost v tlaku, koeficient konstruktivnosti, pórovou strukturu a mikrostrukturu výsledného materiálu. a tím současně prověřit možnosti využití papírového odpadu jako příměsi při výrobě pórobetonů. Z výsledků vyplývá, že odpadní celulóza může být vhodnou alternativní surovinou pro modifikaci autoklávovaného pórobetonu, jelikož pomáhá zlepšit mechanické vlastnosti. Využití této druhotné suroviny tak představuje environmentálně i technicky přínosný přístup k výrobě lehkých stavebních materiálů s nižšími environmentálními dopady.

Klíčová slova: autoklávovaný pórobeton, odpadní vlákna, odpadní celulóza, mikrostruktura, pevnost v tlaku, koeficient konstruktivnosti.

Úvod

Autoklávovaný pórobeton je anorganický kompozitní stavební materiál, který se vyznačuje velice nízkou objemovou hmotností (nejčastěji 300 až 600 kg·m⁻³), tvořený až z 80 % makropóry a mikropóry, které jsou uzavřené a mají průměr do 2,5 mm. Díky této struktuře je pórobeton lehký, má výborné tepelně izolační vlastnosti a je velmi snadno opracovatelný, což zrychluje možnosti výstavby z tohoto materiálu. Velký podíl pórů ve struktuře však způsobuje jeho křehkost. Platí, že se zvyšující se pórovitostí dochází ke snižování pevnosti v tlaku, která se obvykle pohybuje v rozmezí 2 až 7 MPa.

Základní suroviny pro výrobu pórobetonu můžeme rozdělit do několika skupin: maltoviny, křemičité složky, plynatvorné látky a pomocné suroviny. Mezi maltoviny patří především vápno a cement, které mají funkci pojiva a vstupují do hydrotermálních reakcí. Křemičité složky jsou zastoupeny nejčastěji v podobě křemičitého písku, ale může být použit i popílek nebo struska. Plynatvorné látky bývají přidávány nejčastěji ve formě hliníkového prášku, který reaguje s hydroxidem vápenatým obsaženým ve směsi za vzniku vodíku, který celou směs nadouvá. Jako pomocné suroviny se používají např. sádrovec nebo anhydrit¹.

Mechanické vlastnosti souvisí pórovitostí, s tloušťkou stěn mezi póry a stupněm krystalinity produktů hydratačních reakcí. Díky hydrotermálnímu ošetření, které je jedním ze základních kroků průmyslové výroby, dochází k mineralogické tranzici z C-S-H II přes C-S-H I na tobermorit. Pro jeho optimální vznik je důležité zachovat poměr mezi oxidy CaO a SiO₂, který se pohybuje mezi 0,8 – 1,0.²

Dosavadní výzkumy v oblasti využití vláken na organické bázi prokázaly, že přídavek organických vláken, jako jsou například bambusová celulózová vlákna³, vlákna z dřevní hmoty^{4,5} a rýžové slupky⁶, do autoklávovaného pórobetonu může zlepšovat jeho mechanické vlastnosti. Jsou-li tyto materiály dávkovány v optimálním množství, je díky jejich přídavku možné zlepšit jejich pevnosti i o více než 20 %.

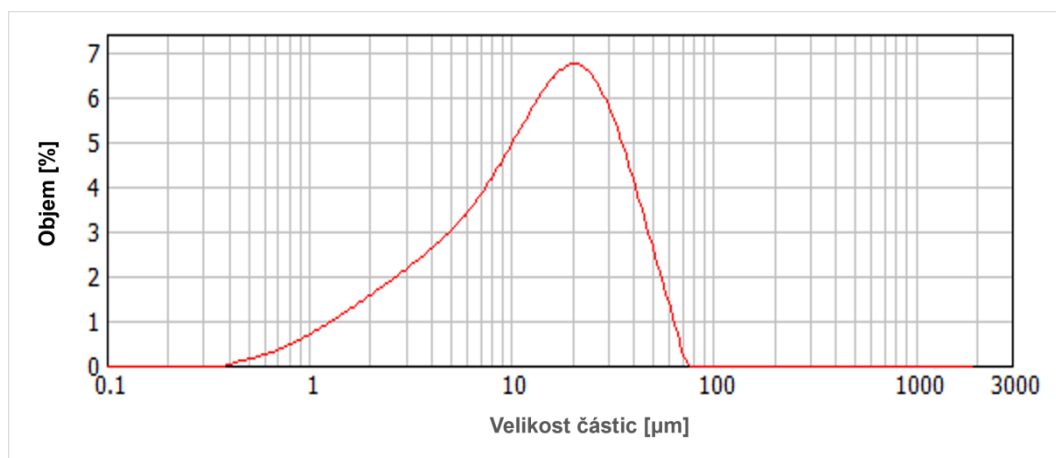
J. Zhang³ v své práci uvádí, že přidání 0,3 % hmotnostních bambusových celulózových nanovláken modifikovaných 3-merkaptopropyl-trimethoxysilanem vede ke zvýšení pevnosti v tahu za ohybu o 49,2 % a ke zvýšení pevnosti v tlaku o 20,7 %. Chemické a mikroskopické analýzy materiálu s bambusovými

vlákna ukázaly, že silanová úprava zlepšuje mezifázovou adhezi a čerstvá směs vykazuje pseudoplastické chování s potenciálními důsledky pro zpracovatelnost. Naproti tomu M. Bentchikou⁷ zjistil, že recyklovaná celulózová vlákna v množství až 15 % hm. snižují pevnost v tlaku i v ohybu. Ačkoliv hodnoty pevností zůstaly v rámci standardních limitů, vlákna pomohla snížit objemovou hmotnost a tepelnou vodivost. Celulózová vlákna také ovlivňují mezifázové spojení a strukturu pórů. Zhang³ podrobně popsal, jak siloxanové skupiny chemicky reagují s hydroxylovými skupinami na povrchu vláken a přispívají ke zlepšení adheze vláken a matrice. T. Ni⁸ ve své práci zdokumentoval, že přidání rostlinných vláken v množství 1,5 % hmotnosti zvyšuje pevnost v ohybu o více než 20 % bez významného vlivu na tlakové pevnosti. Banthia⁹ zkoumal možnosti využití celulózových vláken v klasickém betonu a přišel se zjištěním, že přídavek celulózových vláken (při dávkování 0,1 – 0,3 % obj.) ovlivňuje pórovou strukturu.

Rozličné využití vláken na bázi celulózy bylo prozkoumáno v rámci jiných aplikací. Dosud provedené studie uvádějí, že účinky závisí na typu vláken, jejich úpravě, dávkování a způsobu přípravy hmoty¹⁰. Chování odpadních vláken na bázi celulózy při přípravě autoklávovaného pórobetonu však nebylo dosud dostatečně prozkoumáno. Cílem tohoto příspěvku je zhodnotit vliv konkrétních odpadních celulózových vláken vzniklých z rozvláknění odpadního papíru na fyzikálně mechanické parametry a zhodnotit tak potenciální benefity tohoto odpadního materiálu v produkci pórobetonu ošetřeného v hydrotermálních podmínkách.

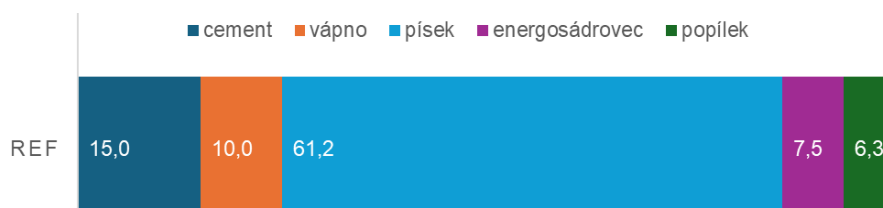
Experimentální část

Jako vstupní suroviny referenčních vzorků byly použity nehašené vápno (s minimálním obsahem CaO 90 %), cement, fluidní popílek, křemičitý písek (s obsahem SiO₂ min. 90 %, pomletý na měrný povrch 200 m²/kg a velikost částic viz obrázek 1), síranové kaly (připravené z energosádrovce) a hliníkový prášek.



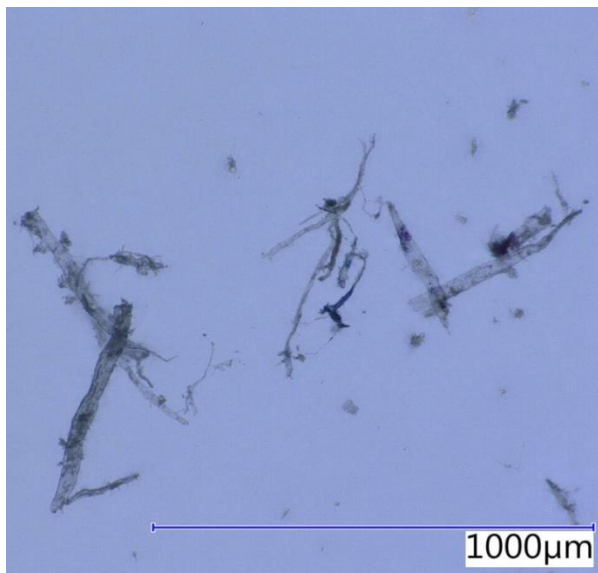
Obrázek 1: Distribuce velikosti částic použitého křemičitého písku.

Hlavní složky byly dávkovány dle základní receptury v poměru uvedeném na obrázku 2.

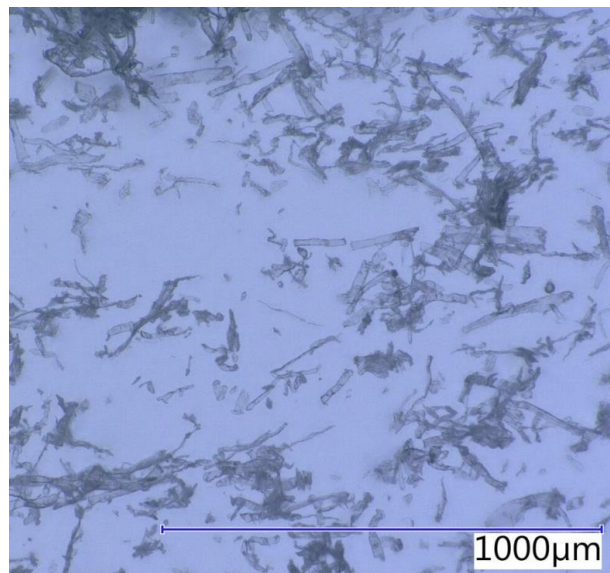


Obrázek 2: Základní receptura (dávkování v % hm.)

Upravené receptury navíc obsahovaly přídavek celulóзовých vláken dvojího typu. Jednak primární mikrocélulózu (značena MC) a dále celulózu získanou rozvlákněním odpadního papíru (značena OC). Receptura byla modifikována přídavkem celulóзовých vláken MC (resp. OC) v množství 0,5 %, 1,0 % a 1,5 % hm. Celulóza je polysacharid se sumárním vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$ a tvoří dlouhé nerozvětvené řetězce a vlákna obou typů celulózy mají tedy nepravidelnou strukturu (jak je patrné i z obrázků 3 a 4).



**Obrázek 3. Odpadní celulóza (OC)
při zvětšení 200×**

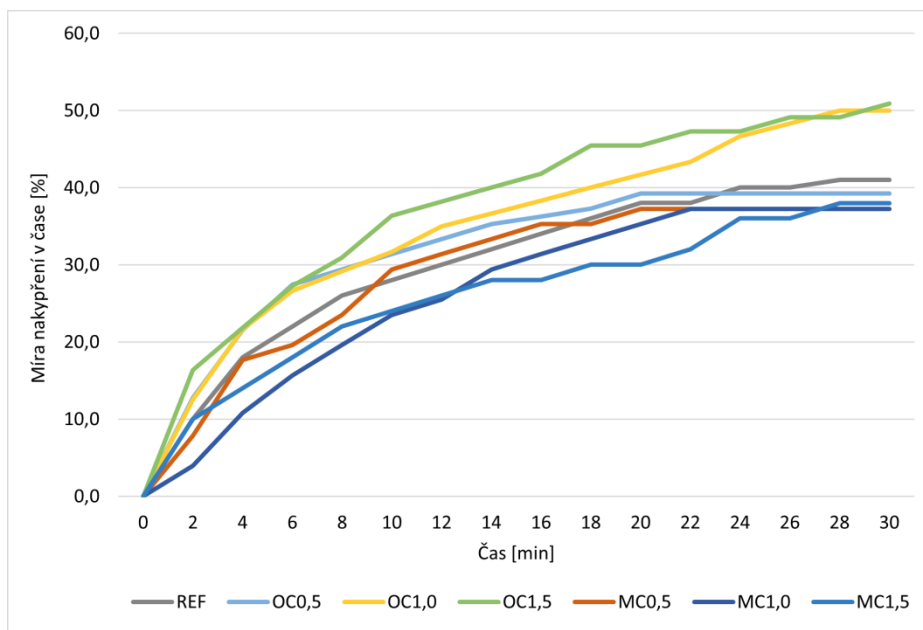


**Obrázek 4. Mikrocélulóza (MC)
při zvětšení 200×**

Přitestování čerstvé směsi byla sledována konzistence za pomoci zkoušky rozlití. V rámci předchozího výzkumu bylo experimentálně stanoveno, že čerstvá hmota má optimální konzistenci při rozlití (200 ± 2) mm. Reologické vlastnosti jsou závislé na teplotě čerstvé směsi i okolí. Z tohoto důvodu byly zkoušky prováděny v laboratorním prostředí a všechny vstupní suroviny byly před vlastním mícháním temperovány na 50 °C. Požadované konzistence bylo dosaženo při vodním součiniteli $w=1,5$. Pro stanovení míry nakypření v čase bylo 100 ml čerstvé směsi nadávkováno do odměrného válce a byl sledován průběh změny objemu směsi po 2 minutách. Výsledkem měření je závislost procentuální změny objemu na čase. Vzorky ve tvaru krychlí o hraně 100 mm byly následně autoklávovány v prostředí s nasycenou vodní parou s maximální dosaženou teplotou 194 °C s izotermickou výdrží 8 hodin. Na hydrotermálně ošetřených vzorcích byla stanovována objemová hmotnost dle normy ČSN EN 678 „Stanovení objemové hmotnosti v suchém stavu autoklávovaného pórobetonu“ a pevnost v tlaku dle normy ČSN EN 679 „Stanovení pevnosti v tlaku autoklávovaného pórobetonu“. Koeficient konstruktivnosti byl vypočten jako poměr mezi pevností v tlaku a objemovou hmotností s bezrozměrnou jednotkou. Mikrostruktura a pórová struktura byly analyzovány vizuálně a dále pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan MIRA3.

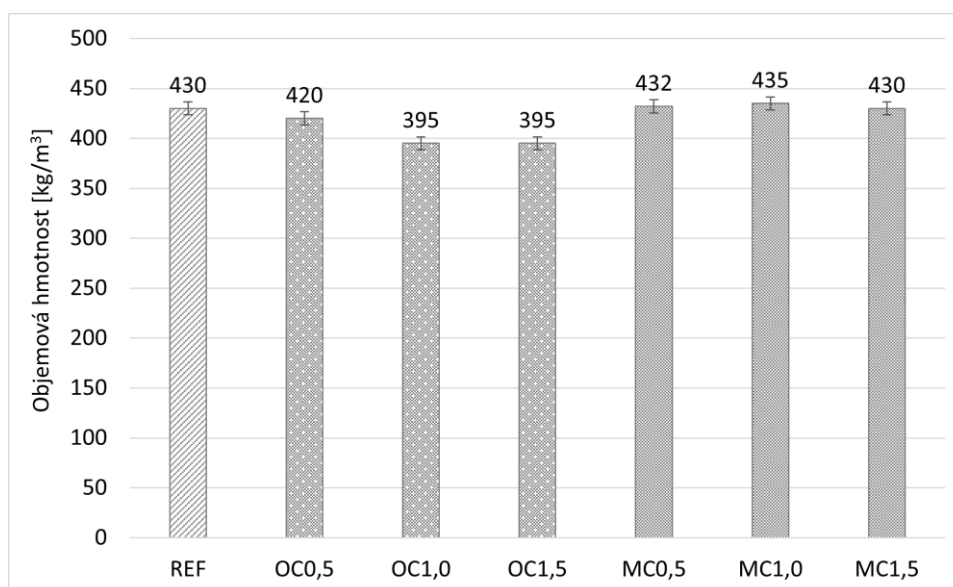
Výsledky a diskuse

Přídavek odpadní celulózy (OC) ovlivnil proces nakypření směsi zejména v počátečních minutách. Vzorky s OC vykazovaly rychlejší nárůst objemu, což naznačuje zvýšenou reaktivitu a efektivnější uvolňování plynu. Směsi s mikrocélulózou (MC) vykazovaly s rostoucí dávkou pomalejší nárůst objemu. Na základě výsledků (viz obrázek 5) lze říci, že přídavek odpadní celulózy urychlil a zefektivnil proces expanze čerstvé směsi bez výrazného zhoršení stability.



Obrázek 5: Intenzita nakypření v čase.

U vzorků s přidavkem odpadní celulózy došlo v porovnání s referenční směsí k mírnému snížení objemové hmotnosti (o cca 10 %), což je důsledkem zvýšené pórovitosti vzniklé při nakypření (obrázek 6 znázorňující rozdíly v objemové hmotnosti vč. směrodatné odchylky). Efekt snižující se objemové hmotnosti byl výraznější s rostoucí dávkou vláken (1,0 – 1,5 % hm.), naproti tomu přidavek mikrocelulózy neměl na objemovou hmotnost vliv.

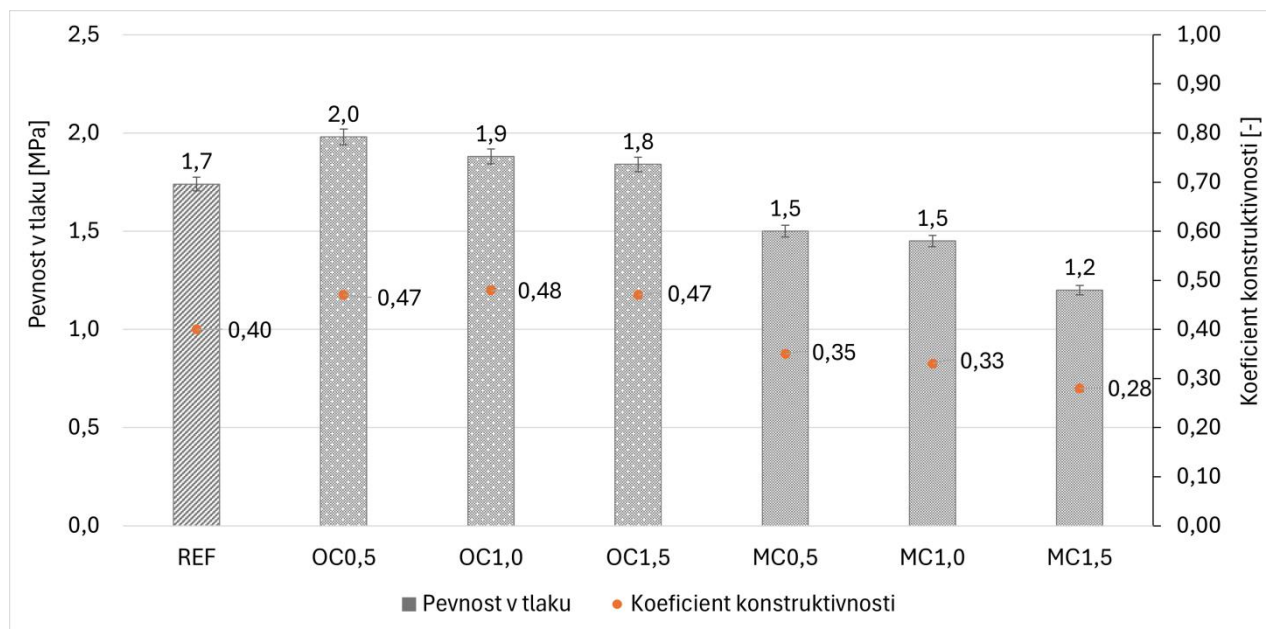


Obrázek 6: Objemová hmotnost.

Pevnostní zkoušky ukázaly, že odpadní celulóza pozitivně ovlivnila pevnost v tlaku, zejména při dávkování 1 a 1,5 % hm., což je patrné z obrázku 7, na kterém jsou znázorněny hodnoty pevnosti včetně směrodatné odchylky. Nárůst tlakové pevnosti lze přičíst lepšímu provázání mezi maticí a vlákny a rovnoměrnější distribuci pórů. Mikrocelulóza naopak způsobila mírný pokles pevnosti (až 30% pokles u vzorku s 1,5% hm. podílem mikrocelulózy). Ukázalo se, že odpadní celulóza přispěla ke zvýšení mechanické stability autoklávovaného pórobetonu.

Díky koeficientu konstruktivnosti je možné lépe posoudit, jakým způsobem ovlivňuje přidavek vláken fyzikálně mechanické parametry, jelikož současně zohledňuje hodnoty objemové hmotnosti i tlakové

pevnosti. Zatímco u klasických cementových kompozitů, jejichž mění se vlastnosti vlivem použití celulóзовých vláken při dávkování 0,2 až 0,5 % hm. ve své práci porovnává A. Sičáková¹¹, dochází ke snižování nejen objemové hmotnosti, ale i pevností v tlaku, z výsledků získaných v rámci experimentálního ověření na vzorcích pórobetonu je patrné, že směsi s odpadní celulózou dosahovaly lepších vlastností oproti referenční směsi i oproti vzorkům s mikrocelulózou. Na základě tohoto porovnání se jako nejvýhodnější jeví dávkování 1 % hm. odpadní celulózy. Přídavek mikrocelulózy vedl ke zhoršení vlastností.

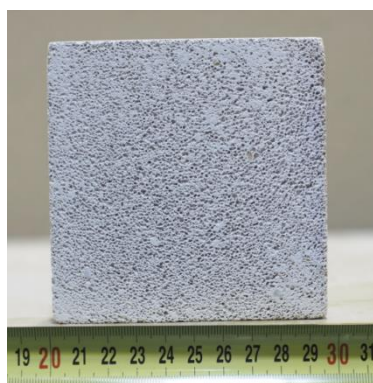


Obrázek 7: Pevnost v tlaku a koeficient konstruktivnosti zkoumaných vzorků.

Vizuální zhodnocení (obrázek 8 až 10) i mikroskopická analýza (obrázek 11 až 13) potvrdily, že přídavek celulózy ovlivňuje velikost, tvar i distribuci pórů. Využití odpadní celulózy vedlo ke vzniku pravidelnějších a rovnoměrněji distribuovaných pórů s menším počtem defektů. Naopak při použití mikrocelulózy docházelo během procesu expanze k postupnému slučování původně jemně dispergovaných pórů do větších celků, což vedlo k narušení pravidelné pórové struktury materiálu a následnému poklesu jeho mechanických pevností v důsledku snížené efektivní nosné plochy matricové fáze.



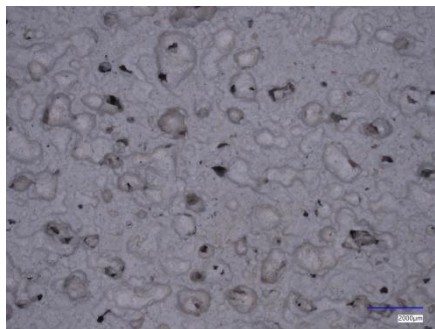
Obrázek 8:
Pórová struktura
referenčního vzorku v řezu.



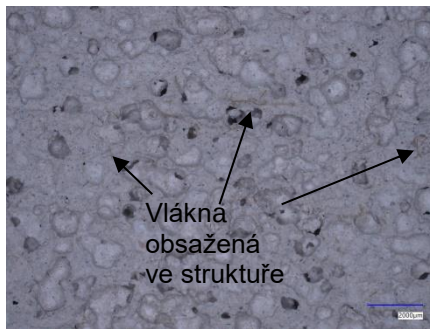
Obrázek 9:
Pórová struktura vzorku
s odpadní celulózou (v řezu).



Obrázek 10:
Pórová struktura vzorku
s mikrocelulózou (v řezu).



Obrázek 11:
Pórová struktura referenčního vzorku v řezu při zvětšení 20×.

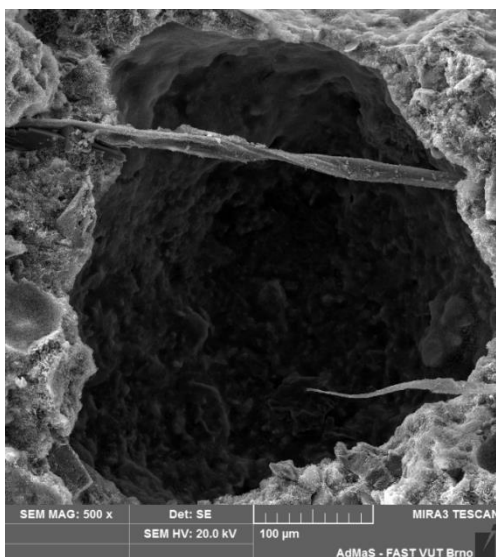


Obrázek 12:
Pórová struktura vzorku s odpadní celulózou při zvětšení 20× (v řezu).

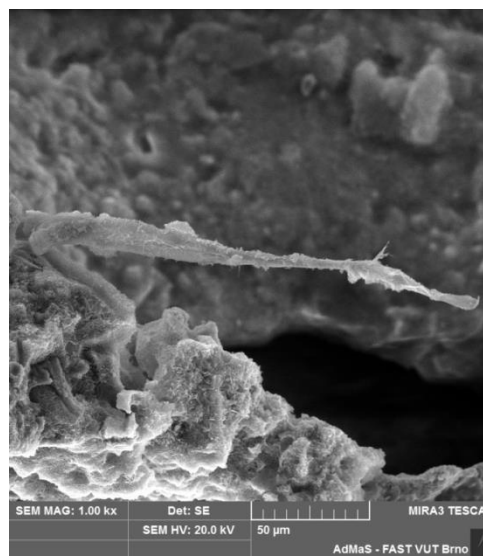


Obrázek 13:
Pórová struktura vzorku s mikrocelulózou při zvětšení 20× (v řezu).

Z analýzy provedené pomocí elektronové mikroskopie vyplývá, že odpadní celulóza je ve struktuře pórobetonu rovnoměrně rozptýlena a dobře zakotvená v matrici. Vlákna vytvářejí mostky přes mikroskopické póry, čímž napomáhají přenosu napětí (obrázek 11). U vzorků s obsahem mikrocelulózy nebylo tohoto efektu dosaženo (obrázek 12). Pozorované rozdíly korelují s vyšší pevností a koeficientem konstruktivnosti u vzorků s odpadní celulózou.



Obrázek 14. Odpadní celulóza v pórové struktuře na snímku z elektronového mikroskopu při zvětšení 1000×.



Obrázek 15. Mikrocelulóza v pórové struktuře na snímku z elektronového mikroskopu při zvětšení 1000×.

V porovnání s ostatními dosavadními výzkumy (provedenými za použití klasických vláken o délce cca 30 mm na bázi celulózy získaných z jutových¹³, sisalových¹⁴ nebo kokosových¹³ vláken), které ukazují, že délka vláken nemá při nízkých dávkách (do 0,25 %) významný vliv na tlakové pevnosti klasických betonů a že při vyšších dávkách (1 až 2 %) vykazují kratší vlákna lepší vlastnosti než vlákna delší, a při výzkumu cementových kompozitů s využitím nanocelulózy a mikrokrytalické celulózy v nízkých dávkách (0,4 – 0,75 %) konzistentně zvyšují pevnosti v tlaku, zatímco větší mikroválkna ve vyšších dávkách (>1 %) pevnost obvykle snižují, ve sledované sadě vzorků pórobetonu dochází k výsledkům, které kombinují tyto poznatky. Zatímco mikroválkna o menší délce 10 až 200 mikrometrů (MC) se zvyšujícím

se dávkováním spíše zhoršovaly tlakové pevnosti vlivem změněné tvorby pórové struktury, vlákna o délce 400 až 500 mikrometrů (OC) měly při dávkování 0,5 až 1,5 % na tlakovou pevnost a koeficient konstruktivnosti pozitivní vliv. Problematikou degradace, biologického narušení či objemových změn, ke kterým by mohlo docházet u neošetřených celulózových vláken vlivem působení vlhkosti, se ve svojí práci zabýval J. Claramunt¹⁵ a S. Fernando¹⁶. Trvanlivost cementových kompozitů s využitím celulózových vláken podle jejich práce souvisí se zvýšením lomu vláken a snížením jejich soudržnosti s matricí vlivem narušení vláken působením alkálií, migrací hydratačních produktů do lumenů a pórových systémů vláken a objemových změn způsobených jejich vysokou absorpcí. V rámci navazujícího výzkumu by tedy bylo vhodné prověřit, jestli v průběhu kombinované mineralizace vláken (působením cementové suspenze, vápenné suspenze a termického ošetření) došlo ke stabilizaci struktury výsledného kompozitního materiálu a jestli tedy dochází působením cyklických změn vlhkosti k nějakým změnám ve vlastnostech u těchto materiálů.

Závěry

Přídavek celulózových vláken měl na vlastnosti autoklávovaného pórobetonu významný vliv, přičemž rozdíly mezi použitím mikrocelulózy a odpadní celulózy byly zřetelné. Odpadní celulóza z rozvlákněného papíru vedla ke zlepšení fyzikálně-mechanických parametrů, především pevnosti v tlaku a koeficientu konstruktivnosti, přičemž optimální dávkování se pohybovalo kolem 1,0 % hmotnosti. Díky použití odpadní celulózy došlo ke snížení objemové hmotnosti a zjemnění pórové struktury. Přídavek mikrocelulózy se projevil spíše negativně, zejména kvůli horší homogenitě směsi a tvorbě oslabených míst v podobě pórových shluků. Celkově lze konstatovat, že využití odpadní celulózy představuje efektivní a environmentálně přínosný způsob modifikace autoklávovaného pórobetonu s potenciálem pro praktické uplatnění v nízkooenergetických stavebních materiálech. Využití přídavku by v praxi mohlo vést ke zvýšení pevnosti materiálu bez nutnosti zvýšení jeho objemové hmotnosti.

Poděkování

Práce na tomto článku byla podpořena grantem Grantové agentury České republiky č. 23-04824S s názvem „Vliv alternativních surovinových komponent na zlepšení fyzikálně mechanických vlastností autoklávovaného pórobetonu“.

Literatura

1. Saad, A. M., Gorse, C., Goodier, C. I., Blay, K., Cavalaro, S.: Autoclaved aerated concrete in reinforced building applications: A systematic review of AAC/RAAC in the last 40+ years. Results in Engineering, 24(November), 103431 (2024).
2. Matoušek, M., Drochytka, R. Atmosférická koroze betonů. 1. vydání. Praha: IKAS, 1998, 171 stran, IBSN 80-902558-0-9.
3. Zhang J., Huang F., Wu Y., Fu T., Huang B., Liu W., Qiu R.: Mechanical properties and interface improvement of bamboo cellulose nanofibers reinforced autoclaved aerated concrete, Cem. Concr. Compos., vol. 134, p. 104760 (2022).
4. He, T., Xu, R., Da, Y., Yang, R., Chen, C., Liu, Y.: Experimental study of high-performance autoclaved aerated concrete produced with recycled wood fibre and rubber powder. Journal of Cleaner Production, 234, 559 – 567 (2019).
5. Xu R., He T., Da Y., Liu Y., Li J., Chen C.: Utilizing wood fiber produced with wood waste to reinforce autoclaved aerated concrete, Constr. Build. Mater. 208 (2019).
6. Kumar M. A., Prasanna, K., Raj, C. C., Parthiban, V., Kulathaivel, P., NArasimman, S., Naveen, V. Bond strength of autoclaved aerated concrete manufactured using partial replacement of flyash with fibers – A review,” Mater. Today Proc., vol. 65, pp. 581 – 589 (2022).

7. Bentchikou, M., Guidoum, A., Scrivener, K., Silhadi, K., Hanini, S.: Effect of recycled cellulose fibres on the properties of lightweight cement composite matrix. *Constr. Build. Mater.*, vol. 34, pp. 451 – 456 (2012).
8. Ni, T., Zhang, L., Yuan, B.: Influence of wollastonite or plant fiber on performance of autoclaved cement concrete, *Appl. Mech. Mater.*, vol. 99–100, pp. 692 – 695 (2011).
9. Banthia, N.; Sappakittipakorn, M.; Jiang, Z.: On permeable porosity in bio-inspired fibre reinforced cementitious composites. *International Journal of Sustainable Materials and Structural Systems (IJSMS)*, Vol. 1, No. 1 (2012).
10. Michelini, E.; Ferretti, D.; Miccoli, L., Parisi, F. Autoclaved aerated concrete masonry for energy efficient buildings: State of the art and future developments. *Construction and Building Materials*. 2023, vol. 402. ISSN 09500618.
11. Sicakova, A.; Hospodarova, V.; Stevulova, N.; Vaclavik, V. Effect of selected cellulosic fibers on the properties of cement based composites, vol. 9, no. 8, pp. 606 – 609 (2018).
12. Bentur, A.; Akers, S. A. S. The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced autoclaved cement composites, *Int. J. Cem. Compos. Light. Concr.*, vol. 11, no. 2, pp. 111 – 115 (1989).
13. H. Jamshaid et al., “Natural Cellulosic Fiber Reinforced Concrete: Influence of Fiber Type and Loading Percentage on Mechanical and Water Absorption Performance,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 3, (2022).
14. Vinaykumar, B. K., Prathap, D., Varsha, P., Pavan, K. J., Supriya, C. L., “Study on the Strength of Sisal Fiber Reinforced Concrete,” no. October, pp. 5383–5389 (2019).
15. Claramunt, J., Ardanuy, M., Fernandez-Carrasco, L. J., Wet/dry cycling durability of cement mortar composites reinforced with micro- and nanoscale cellulose pulps. *BioResources*, vol. 10, no. 2, pp. 3045 – 3055 (2015).
16. Fernando, S. Gunasekara, C., Shahpasandi, A., Nguyen, K., Sofi, M., Setung, S., Mendis, P., Rahman R., Sustainable Cement Composite Integrating Waste Cellulose Fibre: A Comprehensive Review *Polymers*, vol. 15, no. 550 (2023).

The influence of waste cellulose on the properties of autoclaved aerated concrete

Lenka MÉSZÁROSOVÁ, Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Šimon BARÁNEK, Jakub HODUL and Rostislav DROCHYTKA

Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Czech Republic

Summary

This article presents comparison of cellulose fibre addition, concretely addition of primary micro cellulose fibres and waste cellulose (in amounts of 0.5 %, 1.0 % a 1.5 % wt. of the solid matter) on technological properties during the preparation and also on physico mechanical properties of autoclaved aerated concrete. The aim was to experimentally verify how cellulose fibers affect the basic properties: bulk density, compressive strength, coefficient of constructive quality, pore structure, and microstructure of the resulting material. At the same time, the possibilities of using paper waste-based fibres as an additive in the production of aerated concrete were examined. The results show that waste cellulose can be a suitable alternative raw material for modifying autoclaved aerated concrete because it can help to improve its mechanical properties. The use of this secondary raw material represents an environmentally and technically beneficial approach to the production of lightweight building materials with lower environmental impacts.

Keywords: autoclaved aerated concrete, waste fibres, waste cellulose, microstructure, compressive strength, coefficient of constructive quality.

Možnosti využití plazmatické úpravy odpadního skla pro cementové kompozity s betonovým recyklátem

Matěj NOVOTNÝ^a, Zdeněk PROŠEK^a, Oleg BABČENKO^b, Pavel TESÁREK^a

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

^b Fyzikální ústav Akademie věd České republiky, v. v. i., Cukrovarnická 10/112, 162 00 Praha 6

e-mail: matej.novotny@fsv.cvut.cz

Souhrn

Článek se zabývá možnostmi efektivního využití betonového recyklátu v cementových kompozitech za současné aplikace mikromletého skla jako částečné náhrady cementu. Podle platných norem je v betonech povoleno využití recyklátu frakce nad 4 mm pouze do maximálního podílu 50 hm. %. V této studii je tato hranice posunuta a ve zkoumané betonové směsi bylo hrubé kamenivo nahrazeno recyklovaným kamenivem ze 100 %. Mikromleté sklo bylo použito jako částečná náhrada cementu v pojivu v množství 20 hm. %. V kombinaci s povrchovou úpravou skleněných částic pomocí plazmatu bylo cílem dosáhnout lepšího zapojení recyklovaného kameniva do mikrostruktury kompozitu, a tím příznivě ovlivnit výsledné vlastnosti. Vývoj mechanických parametrů byl sledován po dobu 90 dní, a to nedestruktivní metodou ultrazvukového měření i destruktivními zkouškami. Vliv mikromletého skla na chování cementového kompozitu byl detailně popsán pomocí elektronové mikroskopie, která poskytla vysvětlení pozorovaných změn mechanických vlastností.

Klíčová slova: cement, odpadní materiály, sklo, plazmatické úpravy, recyklace, mechanické vlastnosti.

Úvod

Ekologické organizace podporují začleňování recyklovaného betonu (RCA) a průmyslových vedlejších produktů, jako jsou struska a popílek, do stavebních projektů. Celosvětová poptávka po stavebním kamenivu stále roste.¹ V současné době je cílem tento růst co nejvíce zpomalit a nejlépe ho uvést do poklesu. Jedním z řešení je opětovné využití či začlenění vedlejších produktů průmyslové výroby, jako jsou popílek, zbytkový popel, struska či skleněný odpad, do výrobního procesu betonu nebo případně cementu.^{2, 3, 4}

Uvedené kroky v oblasti betonu snižují negativní dopady betonářského průmyslu na dostupnost surovin a životní prostředí tím, že kombinují nízké náklady, vysokou pevnost a ekologickou šetrnost.^{5, 6, 7} V současnosti se podporuje využívání betonu s recyklovaným kamenivem, který je vyroben z betonového odpadu získaného ze stavebních projektů a demolic, s cílem zabránit celosvětové nedostupnosti přírodního kameniva. Recyklací betonového odpadu lze navíc částečně omezit problémy spojené s likvidací velkého množství betonu vznikajícího na stavbách a při demolicích.¹ Recyklované betony (RC) lze charakterizovat jako pórovité materiály, jejichž nasákavost je přibližně dvojnásobná ve srovnání s běžným betonem. Obecně se u nich pozoruje pokles mechanických a fyzikálních vlastností s rostoucím podílem nahrazení přírodního kameniva (NA) recyklovaným kamenivem (RCA). Zároveň se rovněž uznává, že mezi objemem pórů a mírou napětí, kterému beton může čelit, existuje nepřímá souvislost, přičemž je rovněž důležité zohlednit rozložení velikosti pórů a jejich vzájemné propojení.⁸ Obdobně lze takto uvažovat i u náhrady cementu v betonu. Celosvětově bylo v roce 2024 vyrobeno 4,1 miliardy tun cementu, přičemž více než polovina z toho připadá na Čínu. V Číně dochází k poklesu výroby cementu, ovšem na druhou stranu roste v rozvojových zemích a to zejména v Africe a Asii. Zde je to zejména výsledek urbanizace a rozvoje infrastruktury.⁹ Možnost, jak snížit množství vyrobeného cementu, je použití recyklovaných materiálů. Jedním z těchto materiálů je sklo, které může sloužit jako

částečná náhrada cementu v betonu. Celosvětově se ročně vyprodukuje více jak 36 milionů tun skleněného odpadu, přičemž odhady naznačují růst odpadu přes 50 milionů tun do roku 2030.¹⁰ Zároveň se očekává, že rostoucí vyřazování fotovoltaických panelů bude mít na tuto hodnotu významný dopad, protože sklo tvoří přibližně 70 % hmotnosti solárního panelu. Do roku 2030 by skleněný odpad z fotovoltaických panelů mohl globálně přidat další miliony tun, což dále zkomplikuje výzvy spojené s udržitelným nakládáním s odpady.¹¹ Využitím tohoto odpadního skla v betonu snižuje zátěž skládek ale také snižujeme uhlíkovou stopu a to díky tomu že výroba portlandského cementu přispívá přibližně k 5 – 7 % k celosvětovým emisím CO₂, a to není žádoucí.^{11, 12} Studie ukazují, že odpadní sklo, pokud je jemně rozemleté, vykazuje pucolánové vlastnosti, které mohou zlepšit mechanické vlastnosti betonu i jeho trvanlivost díky tvorbě dodatečných cementových sloučenin.^{13, 14} Tato pucolánová reakce vede k hustší mikrostruktuře betonu, snižuje jeho nasákavost vodou a zvyšuje odolnost, což je zvláště významné u betonu vystaveného náročným podmínkám, například v pobřežních oblastech, kde je klíčová odolnost vůči chloridům.¹⁵ Výzkumy rovněž ukazují zlepšení pevnosti v tlaku i tahu za ohybu při nahrazení části cementu skleněným práškem v optimalizovaných hmotnostních podílech, obvykle mezi 10 – 20 %, aniž by došlo ke snížení mechanických vlastností betonu.^{16, 17}

Ovšem, přímé použití recyklovaného skleněného odpadu v betonových kompozitech má jeden významný problém. Kontaminace skleněného odpadu látkami organického původu jako zbytky potravin, lepidlo a etikety, mikroplasty^{18, 19, 20} představuje výzvu pro recyklaci a opětovné použití skla. Mezi známými procesy efektivního očištění (dekontaminace) povrchu materiálů od organických zbytků je nutné vyčlenit zpracování plazmovým výbojem, který dokáže efektivně očistit a upravit povrchové vlastnosti různých materiálů a může být použitý v průmyslových procesech totiž může být kompatibilní i se stavebnictvím.^{21, 22, 23} Doopravdy, nízkoteplotní plazmové zpracování skla je schopné odstranit organické nečistoty z jeho povrchu bez poškození samotného materiálu, zvýšit smáčivost a také pomáhá aktivaci povrchu (např. přerušením stávajících chemických vazeb na povrchu skla nebo zavedením hydroxylových funkčních skupin).^{24, 25, 26} Odstranění kontaminantu, zvýšení smáčivosti a zmíněna aktivace skleněných povrchů může zlepšit jejich pucolánové reakce a vazebné vlastnosti důležité pro hydrataci a reakci s cementem v kompozitech. Avšak, efektivní zpracování práškových materiálů plazmou není triviální věc kvůli násobně větší ploše ve srovnání se spojitými materiály a proto vyžaduje pečlivě návrh experimentu nebo vývoj vhodného plazmového zařízení.^{27, 28} Vzhledem k velkému zájmu z komerční strany k zpracování práškových materiálů, pokračuje vývoj různých typu vhodných plazmových systémů.^{29, 30, 31} Nicméně, podobné systémy vyžadují velkých finančních investic, a proto z pohledu experimentálního zkoumání účinku plazmou upravených skelných prášků v betonových kompozitech, zpracování pomocí nízkoteplotní atmosférické plazmy se jeví vhodnou alternativou.^{21, 22, 23, 32, 33}

Předložený článek vychází z předchozího výzkumu (FZÚ AV ČR a FSv ČVUT v Praze) a jeho cílem je prokázat potenciál efektivního využití odpadního mikromletého skla jako částečné náhrady cementu v betonovém kompozitu (betonu), a to neošetřeného i plasticky ošetřeného skla. Dále se snaží pomocí mikromletého skla zlepšit soudržnost mezi recyklovaným betonovým kamenem a cementovou maticí v cementových kompozitech.^{34, 35, 36, 37}

Experimentální část

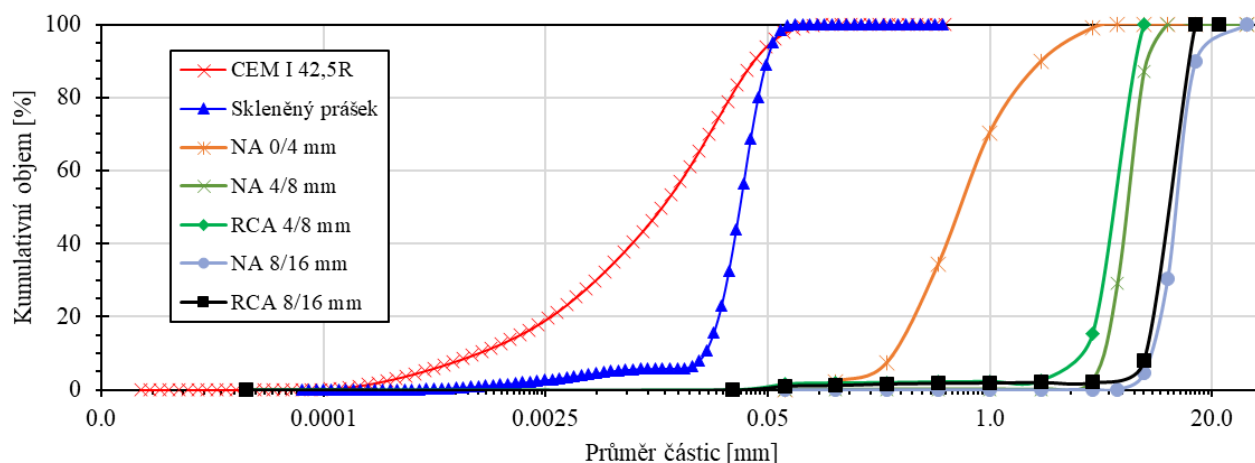
Vstupní materiály a vzorky

Zkušební vzorky tvaru krychle o hraně 150 mm byly vyrobeny z cementu, přírodního nebo betonového recyklátu (hrubé frakce), těžného písku frakce 0/4 mm a odpadního skla. Pojivo bylo z portlandského cementu CEM I 42,5 R (závod Radotín, Heidelberg Materials CZ). Jedná se o portlandský cement splňující požadavky normy ČSN EN 197-1. Chemické složení: 19,7 % oxidu křemičitého (SiO₂) a 66,1 % oxidu vápenatého (CaO), což podporuje vysoké mechanické vlastnosti a reaktivitu při hydrataci¹².

Přírodní kamenivo použité v referenční směsi bylo dodáno z kamenolomu Zbraslav. Uvedené kamenivo je uloženo v zásobnících na Fakultě stavební ČVUT v Praze. Pro výrobu referenční směsi byly použity frakce 0/4 mm, 4/8 mm a 8/16 mm. Frakce 0/4 mm přírodního kameniva byla zároveň použita

i v ostatních směsích. Jako náhrada hrubého kameniva frakce 4/8 mm a 8/16 mm bylo využito recyklovaného kameniva a to betonového recyklátu z dálnice D5 a recyklačního dvora Moravostav. Betonový recyklát z dálnice D5 byl odebrán v srpnu 2021 z deponie v Boru u Tachova. Jednalo se o předrcený betonový odpad vzniklý při rekonstrukci cementobetonového krytu dálnice D5. Betonový odpad byl volně uložen na terénu. Vzniklý materiál obsahoval velký podíl jemných částí a fragmentů větších jak 32 mm. Betonový recyklát z recyklačního dvora Moravostav byl zpracován pomocí čelistového drtiče RESTA, který byl vybavený magnetickým separátorem kovů. Recykláty byly ve směsi použity v poměru 2:1 (D5:Moravostav).

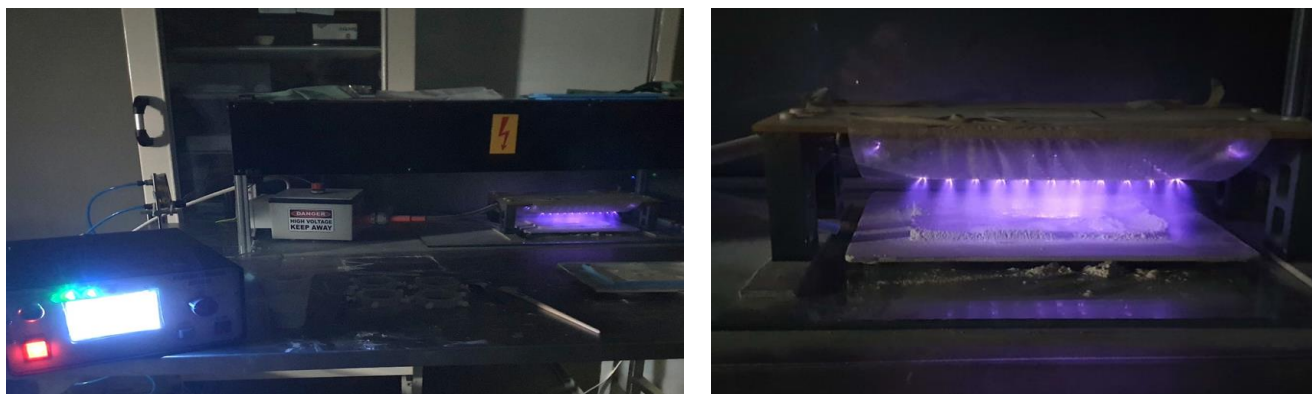
Mikromleté sklo bylo vyrobeno ve společnosti Recifa, a.s. (Česká republika). Jednalo se o skleněný recyklát na bázi sodnovápenatého obalového skla s obsahem oxidu křemičitého (SiO_2) 70 – 75 %, oxidu sodného (Na_2O) 12 – 15 %, oxidu vápenatého (CaO) 8 – 10 % a oxidu hlinitého (Al_2O_3) 1 – 2 %. Před zpracováním bylo odpadní sklo mechanicky vytříděno a očištěno. Důvodem je zbavení se nežádoucích příměsí (primárně kov, keramika, porcelán nebo organické nečistoty). Uvedeným způsobem bylo odpadní obalové upraveno a následně pomleté v kulovém mlýnu. Skleněná moučka byla upravena na frakci 0,0/0,1 mm.^{12,13} Křivky zrnitosti použitých materiálů jsou uvedeny na obrázku 1.



Obrázek 1: Křivky zrnitosti použitých materiálů.

Plazmatická úprava (poloprovozní výroba)

Za účelem odstranění možných organických kontaminantů a zvýšení smáčivostí, mikromleté odpadní sklo bylo zpracováno na komerční poptávku pomocí atmosférického plazmového výbojového systému s vysokonapěťovým transformátorem (DH1010, Kamea Electronics s.r.o., Slovensko). Zpracování skelného prášku oxidačním plazmovým výbojem probíhalo v komoře s odsáváním ozonu (a jiných plyných zplodin) a volným přístupem okolního vzduchu. Pro zpracování skelný prášek byl rozdělen do jednotlivých šarží (65 g) a rovnoměrně rozprostřen ve spodní části komory. Výboj byl zapálen za použití elektrody $25 \times 20 \text{ cm}^2$ s pracovní plochou $17,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ umístěné několik cm nad povrchem vrstvy mikromletého odpadního skla, viz Obrázek 2. Pro zpracování jedné šarže skelného prášku, netermální (nizkoteplotní) atmosférický plazmový výboj byl zapálen po dobu 2 minut při napětí přes 30 kV a frekvenci 1,2 kHz. Popsaným způsobem bylo zpracováno 7,5 kg recyklovaného skla.



Obrázek 2: Atmosférický plazmový systém (vlevo) a zpracování prášku plazmovým výbojem (vpravo).

Složení testovaných vzorků je uvedeno v tabulce 1, kde:
 REF- referenční materiál, standardní betonová směs s přírodním kamenivem.
 R (betonový recyklát) - frakce 4/16 mm (100 % náhrada).
 S_XX (mikromleté sklo a množství náhrady v hm. %).
 SP_YY - mikromleté sklo plazmaticky upravené a množství náhrady v hm. %.

Pro výrobu zkušebních těles bylo využito složení směsí z Tabulky 1. Při výrobě směsí bylo nejprve nutné odvážit jednotlivé složky, které byly uloženy do samostatných plastových věder. Před prvním mícháním se strojní míchačka částečně navlhčila pomocí mokré houby. Poté se do míchačky nasypaly všechny sypké složky jednotlivých směsí a míchaly se po dobu 60 sekund. Následně se postupně přidávala voda a míchání pokračovalo další 2 minuty. Po této fázi se míchačka vypnula a z lopatek i stěn se zednickou lžící odstranil cement s kamenivem, který se přilepil. Poté proběhlo poslední míchání trvající rovněž 2 minuty, po němž byla lopatka opět očištěna od přilnutého betonu. Všechny směsi vycházeli z hlediska konzistence jako třída S.

Tabulka 1: Složení testovaných směsí s obsahem recyklátu

	CEM 1 42,5 [kg/m ³]	VODA [kg/m ³]	W/C	0/4 FRAKCE PŘÍRODNÍ [kg/m ³]	4/8 FRAKCE PŘÍRODNÍ [kg/m ³]	8/16 FRAKCE PŘÍRODNÍ [kg/m ³]	SKLO MIKROMLETÉ [kg/m ³]	SKLO MIKROMLETÉ PLAZMATICKY OŠETŘENNÉ [kg/m ³]	4/8 FRAKCE BET. REC. [kg/m ³]	8/16 FRAKCE BET. REC. [kg/m ³]
REF	300	147	0,49	600	500	630	0	0	0	0
R/REF	300	147	0,49	600	0	0	0	0	500	630
RS_20	240	147	0,49	600	0	0	60	0	500	630
RSP_20	240	147	0,49	600	0	0	0	60	500	630

Hotová směs byla poté uložena do forem, které byly předem ošetřeny odformovacím nátěrem. Nejprve se do formy vložila polovina objemu betonu, která byla zhutněna na vibračním stole. Následně se forma doplnila až po okraj a opět zhutnila. Přebytkový beton se odstranil a povrch se zednickou lžící srovnal s horní hranou formy. Formy se nakonec přesunuly na stůl a zakryly nepropustnou fólií, aby se zabránilo nadměrnému vysychání betonových zkušebních těles. Zkušební vzorky byly připraveny ve tvaru krychle o hraně 150 mm, v souladu s požadavky normy ČSN EN 12390-1. Po 24 hodinách od vyjmutí z forem byly vzorky opatrně přemístěny do nádob s vodou o teplotě přibližně 20 °C a udržovány ve vodním prostředí až do okamžiku provedení zkoušek. Tento postup zajišťoval optimální hydrataci cementu a jednotné podmínky zrání, což je klíčové pro dosažení spolehlivých a reprodukovatelných výsledků pevnosti betonu. Délka vodního zrání odpovídala zkušebním intervalům a to 14, 28 a 90 dní v závislosti na druhu testu.

Experimentální metody

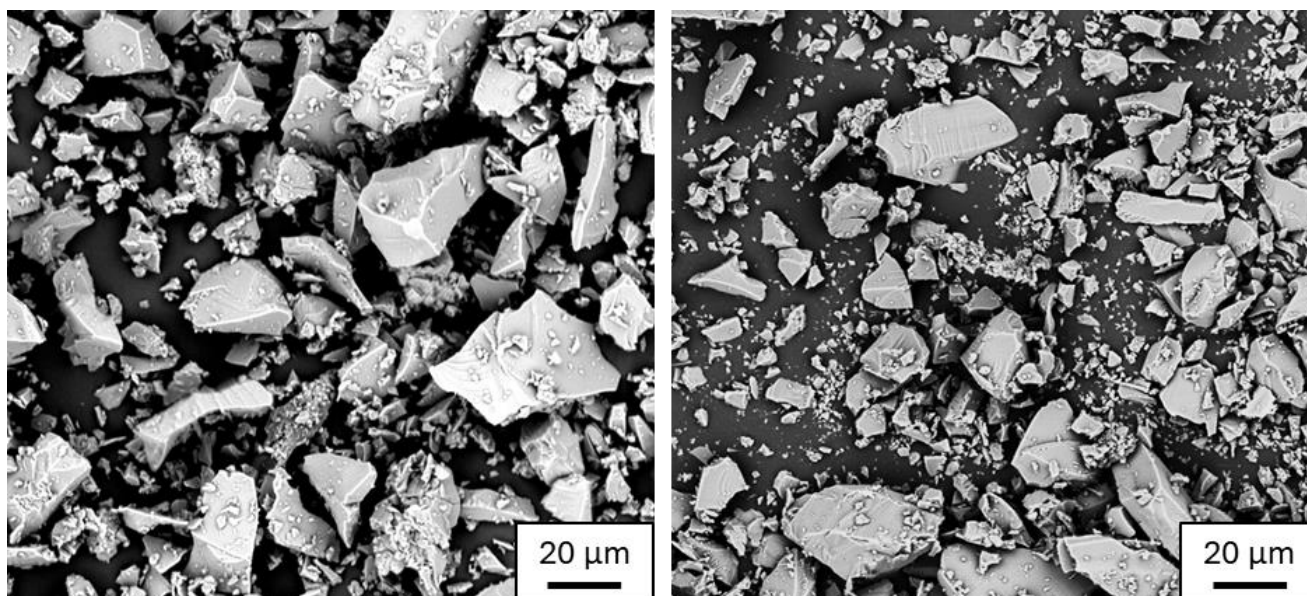
Mechanické vlastnosti byly testovány na vzorcích ve tvaru krychle o hraně 150 mm dle normy ČSN EN 12390-1. Pro zjištění pevností v tlaku bylo využito lisu s postupným zatěžováním o rychlosti 3 kN za vteřinu a odtížením po poklesu napětí o 10%. Pevnosti v tlaku byly měřeny na vzorcích o stáří 28 a 90 dní. Před testováním vzorků na pevnosti v tlaku bylo provedeno měření nedestruktivní metodou pomocí ultrazvuku. Pomocí této metody bylo provedeno navíc měření na vzorcích o stáří 14 dní. Povrch kostek byl před tímto měřením osušen a poté bylo pomocí diod, které byly opatřeny sonogelem, změřen čas prostupu impulzu vzorkem. Z naměřeného času byl poté vypočítán dynamický modul pružnosti a z něj se následně vypočítala pevnost testovaného vzorku.

Mikrostrukturní analýzy byly provedeny pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS Merlin vybaveného Schottkyho katodou. Pro charakterizaci povrchu byly využity dva typy detektorů, a to detektor sekundárních elektronů (SE) pro hodnocení morfologie a tvaru vstupních částic a detektor zpětně odražených elektronů (BSE), který byl použit pro sledování fázového složení na nábrusech připravených kompozitů. Zkoumány byly kompozity s obsahem 20 hm. % skla, a to jak v podobě plazmaticky ošetřené, tak i neošetřené, přičemž jako referenční materiál byl použit kompozit bez obsahu skla. Částice vstupních materiálů byly nanášeny na uhlíkovou pásku, nábrusy byly připraveny postupným broušením a leštěním na přístroji Struers Tegramin, a to za použití brusných papírů SiC o zrnitosti 500, 1200, 2000 a 4000. Finální povrchová úprava byla provedena diamantovou suspenzí s velikostí částic 1 μm , čímž byl dosažen dostatečně jemný povrch umožňující pozorování pomocí detektoru zpětně odražených elektronů a provedení prvkové analýzy metodou EDS. Aby byla zajištěna elektrická vodivost povrchu a eliminováno nabíjení vzorků, byla na všechny analyzované vzorky pomocí naprašovací jednotky nanášena tenká vodivá vrstva platiny o tloušťce přibližně 3 nm. Pro měření se sekundárními elektrony byla zvolena pracovní vzdálenost 6,5 mm, urychlovací napětí 5 kV a proud svazku 500 pA. V případě měření se zpětně odraženými elektrony a EDS byla použita pracovní vzdálenost 6,5 mm, urychlovací napětí 15 kV a proud svazku 2 nA. Prvková analýza byla provedena pomocí EDS systému od firmy Oxford Instruments za standardních podmínek (měřicí čas 60 s, vysoké vakuum), přičemž měření byla provedena na několika reprezentativních místech každého vzorku.

Výsledky a diskuse

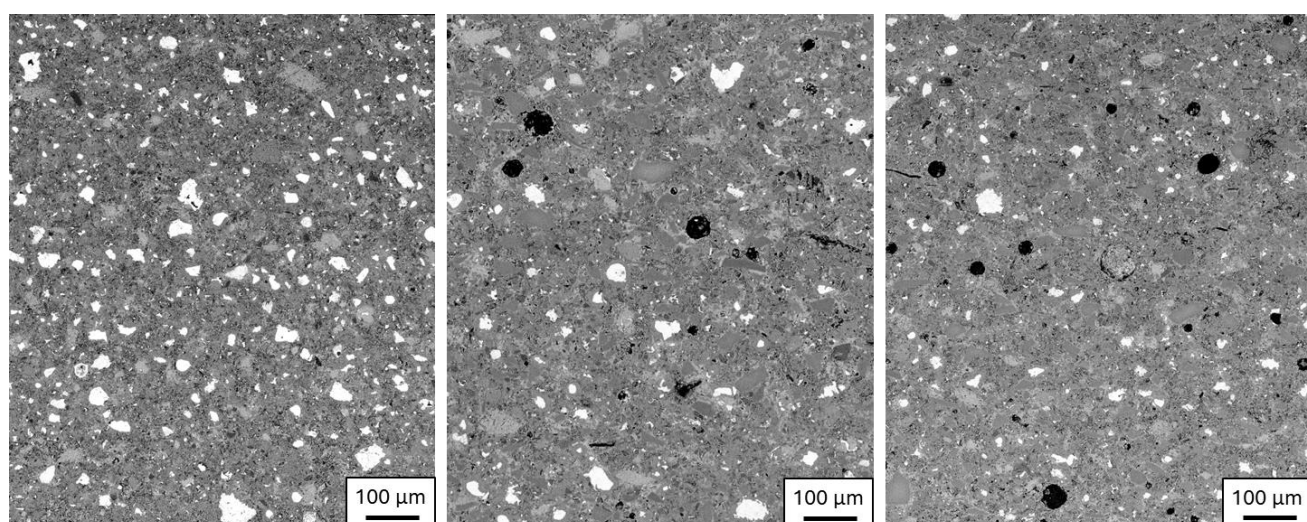
Mikroskopická analýza

Na snímcích z elektronové mikroskopie (Obrázek 3) je zobrazena morfologie částic vzniklých drcením a mletím odpadního skla z obalového průmyslu. Částice mají nepravidelný, hranatý tvar s četnými lomovými plochami a ostrými hranami, což odpovídá křehkému lomu sklovitého materiálu. Velikostní distribuce zahrnuje jak hrubší úlomky o rozměrech desítek mikrometrů, tak i jemnější fragmenty vzniklé při mechanickém zpracování. Po plazmatické úpravě (pravý snímek) nedochází k významné změně celkové morfologie – tvarové charakteristiky i velikostní distribuce částic zůstávají obdobné jako u referenčního materiálu. Účinky úpravy se projevují především v chemickém složení povrchu (tj. plazmový výboj interaguje pouze s povrchem skleněných částic), jak dokládají výsledky energiově disperzní analýzy. U referenčního skla byly naměřeny hodnoty: kyslík 60,8 hm. %, křemík 26,1 hm. %, sodík 10,2 hm. % a uhlík 2,8 hm. %. Po plazmatické úpravě činil podíl kyslíku 66,64 hm. %, křemíku 23,2 hm. % a sodíku 8,2 hm. %, zatímco uhlík již nebyl detekován. Změny v obsahu jednotlivých prvků a zejména úplné odstranění uhlíku naznačují očištění povrchové vrstvy částic a nárůst podílu kyslíku na povrchu vlivem plazmatického ošetření. Uvedené odpovídá závěrům publikovaným v literatuře, kde bylo rovněž uvedeno, že při běžném SEM zvětšení nejsou morfologické rozdíly mezi neošetřeným a plazmaticky ošetřeným sklem výrazně patrné a změny se projevují především na úrovni povrchové chemie a energie.^{25,33,37,38}



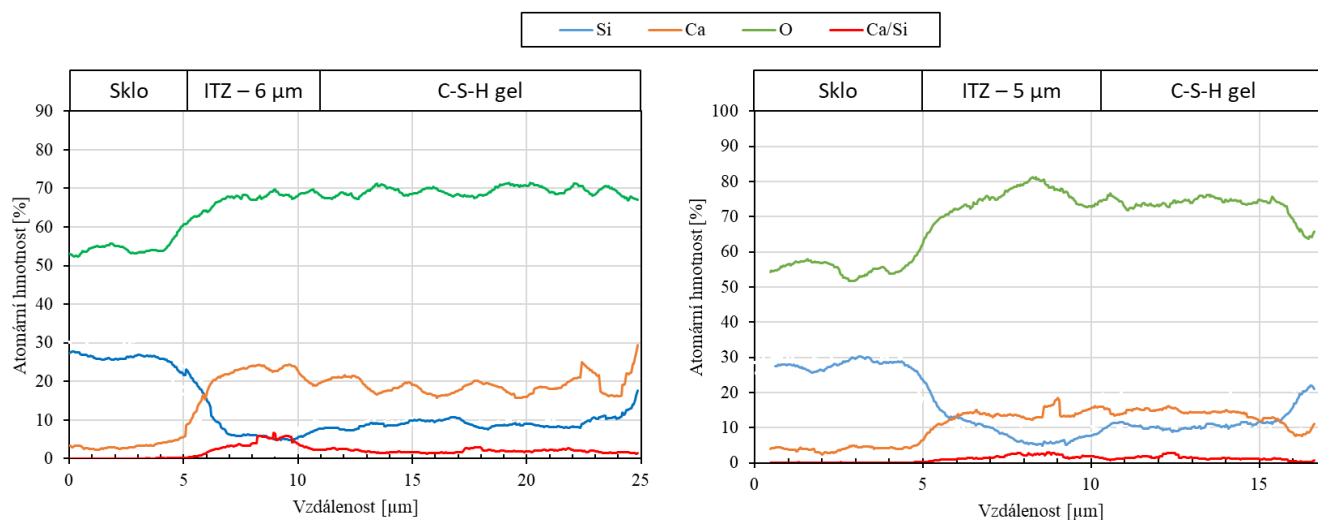
Obrázek 3: Morfologie skleněných částic před a po plazmatickém ošetření. Vlevo: referenční sklo bez úpravy; vpravo: sklo po plazmatické úpravě. Detektor SE, zvětšení 1k×.

Na BSE snímcích (obrázek 4) nábrusů cementových kompozitů byly ve všech variantách pozorovány základní fáze cementové matrice (nezhydratovaný slínek, portlandit, C-S-H gel a pórová struktura). Při porovnání referenčního vzorku s kompozity obsahujícími sklo je patrný nižší podíl nezhydratovaných částic slínku, a to jak u neošetřeného, tak zejména u plazmaticky ošetřeného skla. Odhadovaný plošný podíl nezhydratovaných zrn slínku činil u referenčního vzorku přibližně $19,5 \pm 3,0 \%$, u kompozitu se 20% náhradou cementu mikromletým sklem bez plazmatické úpravy cca $16,0 \pm 2,5 \%$ a u vzorku s plazmaticky ošetřeným sklem pouze $10,0 \pm 2,4 \%$. Je zároveň nutné zdůraznit, že u kompozitů se sklem je výchozí množství slínku o 20 % nižší než u referenční směsi; při stejném stupni hydratace by tedy bylo možné očekávat i nižší absolutní podíl nezhydratovaných zrn. V případě kompozitu s plazmaticky ošetřeným sklem je navíc patrné lepší propojení částic s okolní cementovou maticí a kompaktnější přechodová zóna.



Obrázek 4: Mikrostruktura nábrusů cementových kompozitů pozorovaná pomocí detektoru BSE při zvětšení 500×. Zleva: referenční vzorek bez příměsi skla, kompozit s 20 hm. % neošetřeného skla a kompozit s 20 hm. % plazmaticky ošetřeného skla. Bíle se zobrazují částice nezhydratovaného slínku, černě póry a trhliny, světle šedě krystaly portlanditu, šedě C-S-H gel a tmavě šedě částice skla.

Kompaktnost této přechodové zóny byla potvrzena také pomocí EDS analýzy (obrázek 5), kdy v okolí zrna plazmaticky ošetřeného skla byl naměřen nižší poměr vápníku a křemíku (Ca/Si) než u zrna neošetřeného skla. Popsaný výsledek poukazuje na tvorbu hustší a pevnější struktury C-S-H gelu v bezprostředním okolí částic. Uvedený efekt je v souladu se závěry, kde bylo prokázáno, že kyslíková plazma zvyšuje reaktivitu povrchu skleněných částic a zlepšuje kvalitu přechodové zóny.



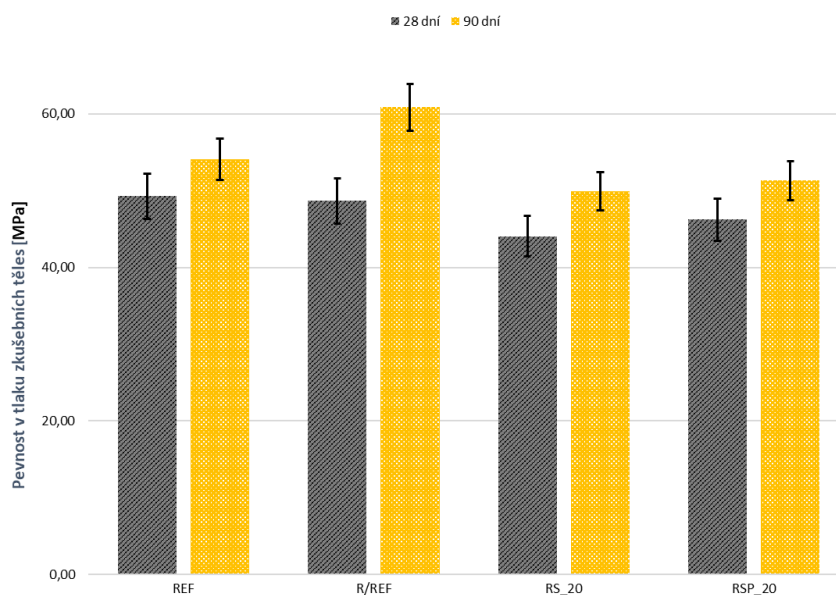
Obrázek 5: Průběh atomových koncentrací Si, Ca, O a poměru Ca/Si podél EDS line-scanu vedeného od částice skla přes přechodovou zónu ITZ do okolního C-S-H gelu. Vlevo vzorek RS 20, vpravo vzorek RSP 20.

Mechanické vlastnosti

Na základě výsledků tlakových zkoušek z Obrázku 5, lze pozorovat rozdíly v mechanických vlastnostech jednotlivých směsí betonu po 28 a 90 dnech zrání. Referenční směs (REF) vykázala po 28 dnech pevnost přibližně 50 MPa, přičemž po 90 dnech došlo k mírnému nárůstu na zhruba 54 MPa. Vývoj odpovídá běžnému průběhu hydratace cementu u standardního betonu bez příměsí. Směs s kamenivem z betonového recyklátu (R/REF) dosáhla po 28 dnech podobné pevnosti jako referenční směs, avšak po 90 dnech zaznamenala výrazný nárůst, a to až na hodnotu kolem 60 MPa. Výsledek naznačuje, že recyklované kamenivo při vhodném návrhu směsi neoslabuje mechanické vlastnosti betonu, ale může přispět k vytvoření hustší mikrostruktury a efektivnějšímu využití hydratačních produktů. Směs označená jako RS_20, tedy směs s betonovým recyklátem a přídavkem mikromletého skla, vykazovala po 28 dnech pevnost přibližně 45 MPa, zatímco po 90 dnech dosáhl hodnoty okolo 50 MPa. Nárůst svědčí o pozitivním vlivu mikromletého skla, které díky svým pucolánovým vlastnostem reaguje s hydroxidem vápenatým a přispívá ke vzniku dodatečných hydratačních produktů, čímž zvyšuje hustotu a soudržnost matrice betonu.

Směs RSP_20, obsahující betonový recyklát a mikromleté sklo s plazmatickou úpravou, vykazovala nejnižší počáteční pevnost, přibližně 46 MPa po 28 dnech, avšak po 90 dnech se její pevnost zvýšila na přibližně 52 MPa. Nižší počáteční pevnost může být důsledkem pomalejší aktivace skla, nicméně pozdější nárůst ukazuje, že plazmatická úprava napomáhá lepší reaktivitě a podporuje dlouhodobé zlepšení mechanických vlastností. Všechny směsi vykazovaly nárůst pevnosti mezi 28. a 90. dnem, což potvrzuje pokračující hydrataci a probíhající pucolánové reakce sekundárních příměsí. Nejvyšší nárůst pevnosti byl zaznamenán u směsi R/REF, následované směsí RS_20, zatímco směs RSP_20 dosáhla mírnějšího, ale stabilního růstu.

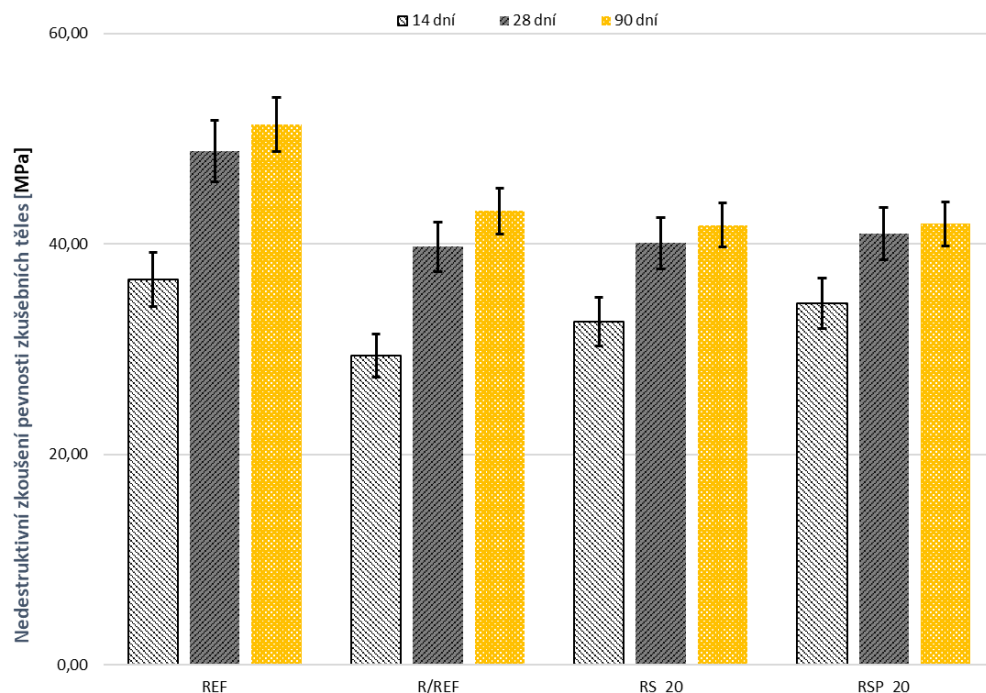
Z provedených měření vyplývá, že využití recyklovaného kameniva ve spojení s mikromletým sklem – včetně jeho plazmaticky upravené varianty – může v delším časovém horizontu vést k mírnému zlepšení některých mechanických vlastností. Pozorované rozdíly mezi jednotlivými směsmi jsou však převážně v rámci směrodatné odchylky, a proto je nelze považovat za statisticky jednoznačné. Tyto výsledky tak spíše naznačují potenciální směr, který si vyžaduje další experimentální ověření.



Obrázek 5: Pevnost v tlaku v závislosti na složení směsí a stáří vzorků, s uvedenými směrodatnými odchylkami.

Pro hodnocení vnitřní soudržnosti a kvality struktury směsí byl proveden nedestruktivní test pomocí ultrazvukového měření, ze kterého byl stanoven dynamický modul pružnosti jednotlivých směsí v různých stupních stáří (14, 28 a 90 dní). Výsledky z Obrázku 6. ukazují, že všechny zkoumané směsi vykazují postupný nárůst hodnot dynamického modulu s rostoucím stářím, což potvrzuje pokračující proces hydratace a zpevňování betonové matrice. Referenční směs (REF) dosáhla po 14 dnech přibližně 37 MPa, po 28 dnech kolem 48 MPa a po 90 dnech přibližně 50 MPa. Tento vývoj je v souladu s očekáváním a potvrzuje stabilní růst modulu pružnosti v čase. Směs s recyklovaným kamenivem (R/REF) měla nižší počáteční hodnotu, přibližně 30 MPa, ale po 90 dnech vzrostla až na zhruba 40 MPa. Nárůst ukazuje, že navzdory použití recyklovaného kameniva dochází k postupné stabilizaci a zhutnění mikrostruktury. Směs RS_20 vykazovala po 14 dnech hodnotu dynamického modulu kolem 33 MPa, po 28 dnech přibližně 41 MPa a po 90 dnech okolo 42 MPa. Výsledky naznačují, že mikromleté sklo přispívá k tvorbě hustší struktury betonu, čímž zlepšuje přenos napětí a akustických vln v materiálu. U směsi RSP_20 byly naměřeny hodnoty okolo 35 MPa po 14 dnech, 40 MPa po 28 dnech a 42 MPa po 90 dnech. Přestože jsou výsledné hodnoty mírně nižší než u směsi RS_20, lze pozorovat stabilní růst v čase a dobrou soudržnost struktury, která naznačuje příznivý vliv plazmatické aktivace povrchu skla na dlouhodobou homogenitu betonu. Celkově lze konstatovat, že všechny směsi vykazují zřetelný nárůst dynamického modulu pružnosti s věkem betonu. Nejvyšší hodnoty byly dosaženy u referenční směsi (REF), zatímco směsi s recyklovaným kamenivem vykazují mírně nižší, avšak stabilní hodnoty.

Ačkoli rozdíly mezi jednotlivými směsmi spadají převážně do oblasti směrodatné odchylky, data naznačují, že mikromleté sklo (RS_20) i jeho plazmaticky upravená varianta (RSP_20) se chovají minimálně stejně dobře jako referenční směs, a v některých případech vykazují mírně příznivý trend. To ukazuje, že tyto příměsi představují perspektivní možnost, zejména s ohledem na jejich materiálové a environmentální výhody.



Obrázek 6: Dynamický modul pružnosti testovaných vzorků v závislosti na jejich složení a stáří (14 dní, 28 dní a 90 dní), s uvedenými směrodatnými odchylkami.

Závěry

Cílem experimentu bylo posoudit vliv mikromletého odpadního skla, včetně jeho plazmatické úpravy, na mechanické a mikrostrukturní vlastnosti cementových kompozitů s betonovým recyklátem. Výsledky pevnosti v tlaku ukázaly, že náhrada 20 hm. % cementu mikromletým sklem nevede ke zhoršení mechanických parametrů v porovnání s referenčním cementovým kompozitem. Pozorovaný vývoj pevností naznačuje i možnost dlouhodobého zpevňování a zhutňování cementové matrice. Směs s recyklátem a mikromletým sklem (RS_20) dosáhla po 90 dnech tlakové pevnosti srovnatelné s referenčním betonem, což je v souladu s očekávaným pucolánovým chováním skla. U směsi s plazmaticky upraveným sklem (RSP_20) byl pozorován stabilní nárůst pevnosti v tlaku i modulu pružnosti. Mikroskopická analýza ukázala formování kompaktnější přechodové zóny a lepší vazbu mezi recyklovaným kamenivem a cementovou pastou. Nedestruktivní ultrazvuková měření potvrdila kontinuální růst dynamického modulu pružnosti všech směsí a naznačila dobrou vnitřní soudržnost kompozitů se skleněnými příměsemi. V případě plazmaticky upraveného skla lze na základě mikroskopických pozorování usuzovat na úpravu povrchu a odstranění zbytkových kontaminantů, což mohlo přispět k pozorované hustší mikrostruktuře. Tato interpretace je však třeba ověřit na širším souboru dat.

Získané poznatky potvrzují, že kombinace recyklovaného kameniva a odpadního skla představuje vhodnou a environmentálně přínosnou alternativu pro výrobu udržitelných cementových kompozitů. Plazmatická úprava se jeví jako perspektivní technologie, která může v budoucnu umožnit efektivnější zapojení skla do cementové matrice. Pozorované trendy jsou příslibem pro další výzkum a dlouhodobé sledování vývoje mechanických vlastností.

Poděkování

Článek vznikl za podpory projektu GA ČR č. GA23-05500S s názvem "Vliv povrchových úprav druhotných surovin na bázi křemíku na jejich působení v cementových kompozitech" a projektu SGS Českého vysokého učení technického v Praze č. SGS25/035/OHK1/1T/11.

Literatura

1. P. Mehta Kumar: Advancements in concrete technology. *Concrete International*, 1999, 21.6: 69 – 76.
2. P. Mehta Kumar: Reducing the environmental impact of concrete. *Concrete international*, 2001, 23.10: 61 – 66.
3. P. Mehta Kumar, W.R. Burrows: Building durable structures in the 21st century. *Concrete international*, 2001, 23.3: 57 – 63.
4. J. Ahmad et al.: A step towards sustainable self-compacting concrete by using partial substitution of wheat straw ash and bentonite clay instead of cement. *Sustainability*, 2021, 13.2: 824.
5. R. Ar Alvee, et al.: Experimental study of the mechanical properties and microstructure of geopolymer paste containing nano-silica from agricultural waste and crystalline admixtures. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 16: e00792.
6. C. Rahmawati, S. Aprilia, T. Saidi, T. B. Aulia, A. E. Hadi: The Effects of Nanosilica on Mechanical Properties and Fracture Toughness of Geopolymer Cement. *Polymers*, 13(13), (2021) 2178. <https://doi.org/10.3390/polym13132178>
7. C. Rahmawati et al.: Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from typha sp. as a reinforcing agent. *Journal of natural fibers*, 2022, 19.13: 6182 – 6195.
8. P. J. Wainwright et al. 29 MODIFYING THE PERFORMANCE OF CONCRETE MADE WITH COARSE AND FINE RECYCLED CONCRETE AGGREGATES. In: *Demolition and Reuse of Concrete and Masonry: Proceedings of the Third International RILEM Symposium*. CRC Press, 1993. p. 319.
9. CEMBUREAU Activity report 2024.
10. A. Barca, I. D'Adamo, M. Gastaldi, Managing waste packaging for a sustainable future: a strategic and efficiency analysis in the European context, *Environ. Dev. Sustain.* (2024) 1 – 23. <http://dx.doi.org/10.1007/s10668-024-05493-6>.
11. K. Máčalová, V. Václavík, T. Dvorský, R. Figmig, J. Charvát, The use of glass from photovoltaic panels at the end of their life cycle in cement composites, *Materials* 14 (21) (2021) 6655., <http://dx.doi.org/10.3390/ma14216655>.
12. A. Mohajerani, J. Vajna, T.H.H. Cheung, H. Kurmus, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review, *Constr. Build. Mater.* 156 (2017) 443 – 467. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.005>.
13. A.M. Rashad, Recycled waste glass as FA replacement in cementitious materials based on Portland cement, *Constr. Build. Mater.* 72 (2014) 340 – 357. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.092>.
14. H. Du, K.H. Tan, Properties of high volume glass powder concrete, *Cem. Concr. Compos.* 75 (2017) 22 – 29, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.10.003>.
15. M. Karalar, B. Başaran, C. Aksoylu, Ö. Zeybek, E. Althaqafi, A.N. Beskopylny, S.A. Stel'makh, E.M. Shcherban', O.A. Umiye, Y.O. Özkılıç, Utilizing recycled glass powder in reinforced concrete beams: comparison of shear performance, *Sci. Rep.* 15 (1) (2025) 6919.
16. Z.Z. Ismail, E.A. Al-Hashmi, Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete, *Waste Manage.* 29 (2) (2009) 655 – 659, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.012>.
17. L.M. Federico, S.E. Chidiac, Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete - Critical review of treatment methods, *Cem. Concr. Compos.* 31 (8) (2009) 606 – 610, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.02.001>.

18. B. Qin, Z. Yao, K. Deng, J. Ruan, Z. Xu, Analysis of contaminants and their formation mechanism in the desiccation-dissociation process of organic impurity of waste glass, *J. of Hazardous Materials* 416 (2021) 125881, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125881>.
19. Q. Zhang, R. Wang, Y. Shen, L. Zhan, Z. Xu, An ignored potential microplastic contamination of a typical waste glass recycling base, *J. of Hazardous Materials* 422 (2022) 126854, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126854>.
20. Y. Wu, K. Lin, J. Ruan, Control the Mechanochemical Energy of Ball Milling To Remove Surface Organic Contamination without Damaging the Integrity of the Glass, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 11 (2023) 15083–15090, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c04286>.
21. A.C. Sparavigna, R. Wolf, Atmospheric plasma treatments in converting and textile industries, Zenodo (2008), <https://doi.org/10.5281/ZENODO.3596680>. ISBN 978-1-4092-1107-5.
22. V. Scholtz, J. Pazlarova, H. Souskova, J. Khun, J. Julak, Nonthermal plasma — A tool for decontamination and disinfection, *Biotechnology Advances* 33 (2015) 1108 – 1119, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.01.002>.
23. J. Liu, Y. Li, Y. Chen, Y. Zhou, S. Wang, Z. Yuan, Z. Jin, X. Liu, A review of low-temperature plasma-assisted machining: from mechanism to application, *Front. Mech. Eng.* 18 (2023) 18, <https://doi.org/10.1007/s11465-022-0734-y>.
24. X. Zhou, R.A. Condrate, P.F. Johnson, Plasma Enhanced Glass Surface Modification: Structure and Properties, *MRS Proc.* 190 (1990) 119, <https://doi.org/10.1557/PROC-190-119>.
25. T. Homola, J. Matoušek, M. Kormunda, L.Y.L. Wu, M. Černák, Plasma Treatment of Glass Surfaces Using Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge in Ambient Air, *Plasma Chem Plasma Process* 33 (2013) 881 – 894, <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9467-3>.
26. D. Li, M. Xiong, S. Wang, X. Chen, S. Wang, Q. Zeng, Effects of low-temperature plasma treatment on wettability of glass surface: Molecular dynamic simulation and experimental study, *Applied Surface Science* 503 (2020) 144257, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144257>.
27. Q. Yu, Y.J. Kim, H. Ma, Plasma treatment of diamond nanoparticles for dispersion improvement in water, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 231503, <https://doi.org/10.1063/1.2208279>.
28. A. Sonnenfeld, A. Spillmann, C. Arpagaus, P. Rudolf Von Rohr, Application of Plasma Surface Treatment to Solid-State Microscopic Particulates, *Plasma Processes & Polymers* 6 (2009) 170–179, <https://doi.org/10.1002/ppap.200800115>.
29. Uchiyama Hiroshi, Akazome Giichi, Plasma treatment of powder (2002-02-25), JP16307192A, <https://patents.google.com/patent/JP3259186B2/en>.
30. M.I. Boulos, U. Kogelschatz, C. Nessim, Plasma surface treatment using dielectric barrier discharges, US2008014553A1 (2008-06-19), <https://patents.google.com/patent/US2008014553>.
31. Seok Dong Chan, Jung Yong Ho, Jeong Hyun Young, Powder plasma treatment apparatus (2014-06-19), WO2014092394A1, <https://patents.google.com/patent/WO2014092394A1/en>.
32. K. Shimizu, J. Kristof, M. Gabriel Blajan, Applications of Dielectric Barrier Discharge Microplasma, in: A. Nikiforov, Z. Chen (Eds.), *Atmospheric Pressure Plasma - from Diagnostics to Applications*, IntechOpen (2019), <https://doi.org/10.5772/intechopen.81425>. ISBN 978-1-83880-249-3.
33. Z. Kelar Tucekova, J. Kelar, D. Brodřanský, M. Fleischer, M. Černák, Y. Boutar, M. Zikmundová, Z. Sokol, M. Eliášová, Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Glass Surface and Its Influence on the Reliability of Adhesive Bonding, *Meet. Abstr. MA2024-01* (2024) 1412 – 1412, <https://doi.org/10.1149/MA2024-01241412mtgabs>.
34. V. Nežerka, V.; Z. Prošek; J. Trejbal; J. Pešta; J.A. Ferriz-Papi; P. Tesárek: Recycling of fines from waste concrete: development of lightweight masonry blocks and assessment of their environmental benefits, *Journal of Cleaner Production.* 2023, 385 ISSN 1879-1786.
35. R. Hlůžek; J. Trejbal; V. Nežerka; V. Demo; Z. Prošek; P. Tesárek: Improvement of bonding between synthetic fibers and a cementitious matrix using recycled concrete powder and plasma treatment: from a single fiber to FRC. *European Journal of Environmental and Civil Engineering.* 2022, 26(9), 3880-3897. ISSN 1964-8189.

36. M. Lidmila; P. Tesárek; T. Plachý; Z. Rácová; P. Padevět; V. Nežerka; O. Zobal: Utilization of Recycled Fine-ground Concrete from Railway Sleepers for Production of Cement-based Binder. In: Applied Mechanics and Materials. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications, 2014. p. 323 – 326. ISSN 1660-9336. ISBN 978-3-03785-977-3.
37. Z. Prošek, J. Němeček, M. Záleská, O. Babčenko, K. Beranová, P. Machek, A. Kromka, P. Tesárek: Surface modification of waste glass powder by plasma treatment: Impact on cement paste microstructure and strength development. Constr. Build. Mater. 485, 141693 (2025).
38. Z. Remeš, O. Babčenko, V. Jarý, K. Beranová, Enhanced Photoluminescence of Plasma-Treated Recycled Glass Particles, Nanomaterials 14 (2024) 1091, <https://doi.org/10.3390/nano14131091>.

Incorporation of Waste Glass into Cement-Based Composites

Matěj NOVOTNÝ^a, Zdeněk PROŠEK^a, Oleg BABČENKO^b, Pavel TESÁREK^a

^a Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, Czech Republic

^b Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences v. v. i., Cukrovarnická 10/112, 162 00 Prague 6, Czech Republic

Summary

This article investigates the potential for the effective utilization of recycled concrete aggregate (RCA) in cement-based composites in combination with finely ground waste glass as a partial replacement for cement. According to current standards, the use of recycled aggregate with a particle size greater than 4 mm in concrete is limited to a maximum of 50 wt.%. In this study, this threshold was extended, and the coarse aggregate in the investigated concrete mixture was fully replaced (100%) with recycled concrete aggregate. Finely ground glass was employed as a partial replacement for cement in the binder at a dosage of 20 wt.%. In combination with plasma surface treatment of glass particles, the aim was to achieve improved bonding between the recycled aggregate and the composite microstructure, thereby positively influencing the resulting mechanical properties. The development of mechanical parameters was monitored over a period of 90 days using both non-destructive ultrasonic testing and destructive mechanical tests. The influence of finely ground glass on the behavior of the cement composite was further examined by means of electron microscopy, which provided insight into the observed changes in mechanical properties.

Keywords: Cement, Waste materials, Glass, Plasma treatment, Recycling, Mechanical properties.

Food Waste Across Accommodation and Gastronomy in Czechia: Monitoring Practices in Accommodation Facilities and Waste-Related Customer Preferences in Restaurants

Kateřina PROVAZNÍK RYGLOVÁ^a, Andrea KRÁLIKOVÁ^{b*},
Veronika BARTLOVÁ^b, Nikola MÁJKOVÁ^b, Marie VEČEŘOVÁ^b

^aMendel University in Brno, AMBIS University

^bMendel University in Brno, Faculty of Business and Economics, Department of Marketing and Trade, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Czechia

*Corresponding author: e-mail: andrea.kralikova@mendelu.cz

Abstract

This study examines food waste in Czech hospitality from two complementary angles: how accommodation facilities monitor and reduce it, and how restaurant customers value waste-related practices. Evidence comes from two questionnaire surveys. In accommodation, monitoring remains weak; only 3.15% report precise weighing, 53.15% rely on approximate tracking, and 43.70% do not monitor at all. Buffet service emerges as the most waste-intensive context. On the customer side, an Importance–Performance Analysis focused on waste-related measures shows that guests attach high importance, but lower satisfaction, to smaller-portion options, collaboration with anti-waste apps, and reduced packaging. Together, these results point to a practical agenda adopting systematic weighing and digital monitoring, prioritising interventions in buffet operations, and communicating progress transparently. In restaurants, we recommend foregrounding portion-size strategies, anti-waste partnerships and packaging reduction to close importance–performance gaps. Although the consumer sample is modest, the integrated operator and customer-side view highlights clear, actionable levers for cutting avoidable food waste in Czechia.

Keywords: food waste, monitoring, Importance-Performance Analysis (IPA), accommodation and gastronomy, customer preferences, sustainability

Introduction

Food waste is one of the most pressing global challenges, with significant environmental, economic, and social consequences. Nearly one-third of all food produced for human consumption is lost or wasted worldwide¹², contributing to about 20% of global greenhouse gas emissions³ and placing immense pressure on natural resources, with agriculture accounting for up to 92% of the global water footprint⁴. The global financial losses from food waste reach USD 900 billion annually, while in the European Union alone they are estimated at EUR 143 billion⁵. Each year, 88 million tonnes of food are discarded in the EU, even as 112 million people remain at risk of poverty or social exclusion⁶.

Within this context, the tourism and hospitality industry is a disproportionately large contributor, as almost half of its total waste consists of food waste. In 2022, hospitality establishments across the European Union produced more than 59 million tonnes of discarded food⁷. The situation is similarly acute in Czechia and other Central European countries, where dining out has become increasingly common⁸. Despite growing awareness of sustainability, environmental measures in Czech accommodation facilities remain limited, contrasting sharply with the United Nations Sustainable Development Goal 12, which aims to halve global food waste by 2030⁹. Understanding the drivers of food waste and identifying effective reduction strategies in this sector is therefore essential.

Most food waste generated in hospitality is avoidable: edible components make up between 73% and 79% of total waste¹⁰. In contrast to households, where waste is driven by poor storage or expiry misinterpretation¹¹, hospitality waste arises across the supply chain 45% during preparation, 34% at consumption, and 21% due to spoilage¹⁰. However, systematic research integrating the perspectives of restaurant customers and accommodation providers in Czechia remains limited. This study addresses this gap by analysing factors affecting food waste generation and exploring feasible reduction strategies, thus contributing to a more holistic understanding of sustainability in the hospitality sector.

Food waste in hotels and restaurants is a complex issue influenced by various factors on both the guest and operational sides. From the guest perspective, psychological and behavioural tendencies play a particularly important role. Motivations such as fear of missing out or reluctance to revisit the buffet often led to excessive food being taken¹⁰. Research shows that targeted interventions can effectively counter these behaviours. For example, simple nudges such as reducing plate size have been shown to decrease waste by about 20% without reducing guest satisfaction, while social prompts in the form of signs encouraging guests to return to the buffet have achieved similar reductions⁴. Demographic and cultural characteristics also influence guest behaviour: families and tourists from certain regions (e.g. Russia) generate higher levels of food waste, whereas guests from other countries (e.g. Austria) tend to waste less¹⁰. Education is also a significant factor, with individuals holding secondary or tertiary qualifications showing greater awareness and producing less waste. Similarly, women, older individuals, and those with higher incomes and urban residency have been observed to discard less food³. Beyond these socio-demographic influences, perceived behavioural control and attitudes towards waste prevention are critical, as guests who feel more capable of managing waste show stronger intentions to reduce it⁵. Financial awareness and anticipated emotions such as pride and guilt also shape pro-environmental behaviour, highlighting the importance of psychological and affective factors in addressing food waste³.

Alongside guest-related drivers, operational factors within hotels and restaurants exert an equally significant influence on food waste generation. Inefficient forecasting, spoilage during transportation and storage, and the “bullwhip effect,” which leads to excessive inventory accumulation, are among the most prominent causes¹⁰. The prevalence of all-inclusive dining concepts with unlimited buffets further exacerbates these inefficiencies, creating structural incentives for both overproduction and overconsumption¹². Nevertheless, a range of managerial and technological solutions have proven effective in addressing these challenges. For example, the use of small, transparent, calibrated kitchen bins has been shown to increase chefs’ awareness of waste volumes and reduce kitchen waste by as much as 70 – 73%¹³. Equally critical are staff competencies and managerial commitment, as insufficient training in environmental management or resistance at the leadership level can undermine even well-designed waste-reduction measures⁶. Complementary strategies such as redistributing unsold food to charitable organisations or valorising waste by converting it into valuable secondary products offer further potential. Yet, many businesses lack adequate knowledge of valorisation pathways or partnership opportunities, which limits the broader adoption of such practices¹⁰.

The body of scholarly evidence indicates that food waste in the hospitality sector is a complex phenomenon, shaped by the interaction of guest behaviours and operational practices. Although many interventions have been shown to significantly reduce waste, their practical implementation remains limited. Major barriers persist, including insufficient managerial commitment, limited awareness of valorisation opportunities, and a lack of systemic support⁶. However, there is considerable potential for improvement, particularly through a deeper understanding of how hotels and restaurants address the challenge of food waste and how customers perceive and respond to sustainability initiatives.

Building on these identified gaps, the primary objective of this study is to develop a comprehensive understanding of food waste within two core segments of the hospitality industry: restaurants and accommodation facilities. The analysis considers both customer attitudes towards sustainability and the practices employed by accommodation providers to monitor and reduce food waste. By integrating these perspectives, the study addresses a critical shortcoming in existing knowledge and formulates practical recommendations to promote more effective and sustainable approaches to food management.

By integrating insights from both accommodation providers and gastronomic enterprises, this study moves beyond fragmented perspectives and captures the complexity of food waste generation in the hospitality sector. This approach enables the identification of sector-specific drivers and challenges, while also highlighting cross-cutting patterns that can inform coordinated strategies. Thus, the research aims to provide evidence that is both theoretically relevant and practically applicable to advancing sustainability in tourism and gastronomy.

The first line of inquiry focuses on accommodation facilities (operators) and addresses the following research questions:

- What is the scope and accuracy of food-waste monitoring?
- In which service contexts does food waste arise most?
- Which measures are used and what barriers hinder their adoption?

The second line of inquiry concerns restaurants (customers) and aims to answer the following research questions:

- How do customers evaluate the importance and satisfaction with food waste-reduction practices?
- What barriers prevent customers from choosing sustainable restaurants that actively reduce food waste?
- Which motivators would increase customers' visits to such restaurants?

Data and Methods

This study employed a quantitative cross-sectional survey design across two research lines: accommodation facilities (operators) and restaurants (customers). The survey instruments were developed based on an extensive review of academic literature and previous studies on food waste and sustainability. To enhance content validity, the questionnaires were evaluated by academic experts and practitioners from the hospitality sector. A pilot test was conducted before the main data collection phase to ensure clarity, comprehensibility, and overall reliability of the research questions.

A quota-based sampling method was used to capture the diversity of the research population. For accommodation facilities (Table 1), quotas were determined by the type and size of the establishment, while for restaurant customers, quotas were based on gender. Participation in the study was voluntary and fully anonymous, with all respondents informed in advance about the research objectives and providing explicit consent for the use of their data for scientific purposes. The research design strictly followed recognised ethical standards in social science, and no sensitive or invasive procedures were involved.

The online questionnaire was administered to representatives or authorised staff members of accommodation facilities, with data collection conducted between January and March 2025.

Table 1: Accommodation Sample Structure

Type of Facility	Sample (N = 254)	Sample %	Czechia Structure %
Guesthouse	113	44.49	42.11
Hotel, motel, hotel ***	83	32.68	14.87
Hotel, motel, hotel ****	50	19.69	8.41
Hotel *****	6	2.36	0.76
Garni hotel	2	0.79	1.53
Number of rooms			
10 or fewer	63	24.80	
11 to 50	151	59.45	

51 to 100	25	9.84	
101 or more	15	5.91	

Source: Czech Statistical Office, 2024¹⁴

The subsequent stage of the research examined consumer attitudes towards sustainability in gastronomy, with particular emphasis on restaurant choice. Data was collected through an online questionnaire distributed via social media platforms (Facebook, Instagram) between 27 March and 4 April 2025, yielding 138 valid responses. The questionnaire was developed with reference to academic literature and recent empirical studies on sustainability in gastronomy and consumer behaviour¹⁵⁻²⁰. Responses were measured on a five-point scale, with higher scores indicating stronger agreement or greater perceived importance. The demographic composition of the sample reflected diversity in age and gender (Table 2).

Table 2: Respondent Characteristics

Category	Sample (N = 138)	Sample %
Male	62	44.93
Female	75	54.35
Other	1	0.72
18 – 24 years old	39	28.26
25 – 30 years old	23	16.67
31 – 40 years old	24	17.39
41 – 50 years old	28	20.29
51 – 60 years old	18	13.04
61 years old and older	6	4.34

This study employed the Importance–Performance Analysis (IPA) method, which compares the perceived importance of selected factors with respondents' satisfaction to identify key strengths and weaknesses influencing service quality. The IPA matrix places importance on the vertical axis and performance (satisfaction) on the horizontal axis, providing a clear visual tool for strategic prioritisation¹⁹. The median method was used to determine axis placement, based on median values derived from factor means. The analysis focused on sustainable gastronomy and alternative diets, assessing how respondents evaluate the relevance and performance of sustainability-related factors in gastronomic establishments.

Results

Accommodation Facilities

Food services are a core component of accommodation services, enhancing both the market appeal of a facility and the overall quality of the guest experience. However, meal provision is also a major source of food waste within the hospitality sector⁷. From a sustainable management perspective, accommodation providers face the challenge of balancing two competing objectives: offering a sufficiently diverse range of meals to meet expected service standards and guest satisfaction, while also implementing efficient management practices that minimise waste generation and promote responsible resource use.

Monitoring of Food Waste

Regarding the first research question, which concerns the necessity and extent of in-depth examination of food waste, it was essential to determine whether accommodation facilities systematically monitor food waste and to what extent such practices are implemented. Robust monitoring is a fundamental prerequisite for accurately identifying the underlying drivers of waste generation and provides the basis for developing targeted and effective interventions.

In total, 143 respondents indicated that food waste was monitored in some form within their facilities. However, precise recording was reported by only 8 respondents, representing just 3.15% of the sample. Most facilities relied on approximate monitoring, as stated by 135 respondents (53.15%). In contrast, 111 respondents (43.70%) reported that no monitoring of food waste was undertaken.

The findings indicate that the current state of food waste monitoring in accommodation facilities remains inadequate. As more than half of the facilities rely solely on approximate monitoring, the resulting data have limited analytical value. Without precise measurement, it is not feasible to design effective interventions to reduce food waste or to evaluate the efficiency of operational adjustments. The generation of accurate and reliable data is therefore a fundamental prerequisite for formulating and achieving the environmental objectives of sustainable management.

In addition to identifying whether food waste was monitored, attention was given to the specific methods used. Respondents could indicate multiple approaches. The most frequently reported practice was visual estimation, chosen by 114 respondents. Other methods included counting waste containers (44 responses), monitoring the financial costs of food losses (13 responses), documenting waste in internal reports without precise weighing (6 responses), and directly weighing discarded food (5 responses). The use of specialised technologies and dedicated monitoring equipment was reported by only two facilities, indicating that advanced monitoring systems remain rare within the sector.

Sources and Patterns of Food Waste

The second research question examined the contexts in which food waste most frequently occurs. Three situations were analysed: banquets and events, buffet meals, and plated meals, each assessed by respondents on a seven-point scale. The findings indicated that buffet meals were the most significant source of food waste, with a mean score of 3.7. Plated meals (mean 2.8) and banquets (mean 2.7) were considered comparatively less problematic; nonetheless, the results suggest that these service formats also require systematic attention within food waste reduction strategies.

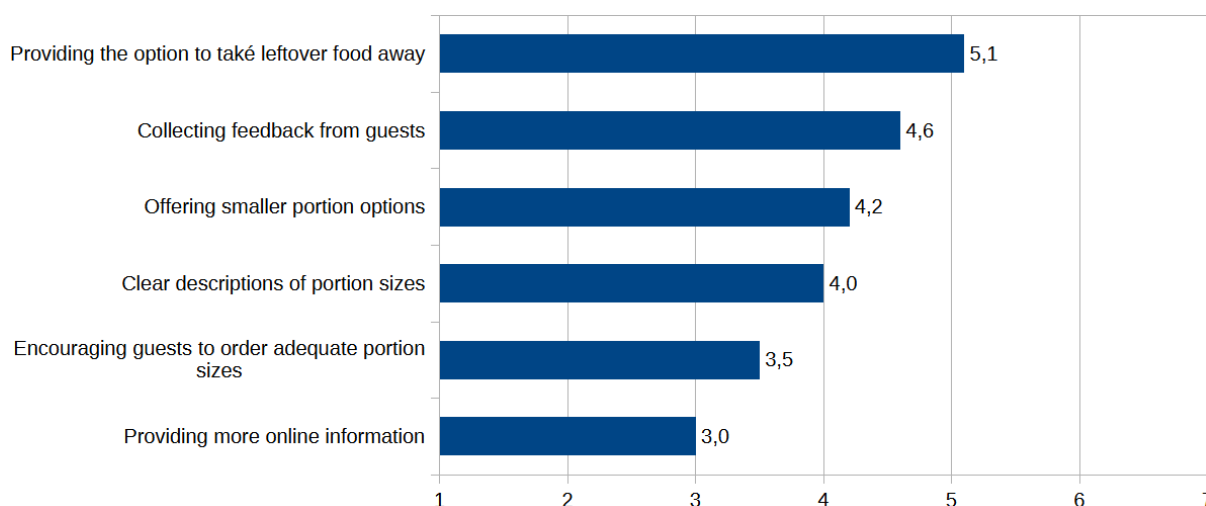


Figure 1: Measures for Reducing Food Waste

Finally, the study analysed the measures implemented by accommodation facilities to mitigate food waste. The results are presented in Figure 1, where lower scores indicate a weaker perceived importance of a given measure for waste reduction.

Restaurants - Customers

While the previous section analysed food waste management in accommodation facilities (operators), the following part shifts attention to the restaurants (customers), where sustainability is shaped by different dynamics. Sustainability has become an increasingly prominent issue in gastronomy, with consumers paying closer attention to the origin of ingredients, their environmental impact, and alternative dietary options. At the same time, the rising popularity of gastronomic tourism places additional pressure on destinations to adopt sustainable practices in food services. The objective of this part of the research was to examine how customers perceive sustainability with focus on food waste and the extent to which this influences their choice of restaurants. Whereas sustainability in the hotel sector is frequently addressed through operational efficiency and certification schemes, in gastronomy it is the guest experience, expectations, and perceived value that play a decisive role. For this reason, it is essential to focus directly on consumer attitudes and preferences.

Table 3: Importance and Satisfaction with Sustainability Aspects for Respondents

	Factor	Importance Mean	Importance Median	Satisfaction Mean	Satisfaction Median
F1	Fair treatment and remuneration of staff	4.21	5.00	3.01	3.00
F2	Use of ecological packaging and reduction of plastic waste	3.85	4.00	2.97	3.00
F3	Reduction of food waste (e.g. option to purchase smaller portions)	3.71	4.00	2.95	3.00
F4	Cooperation with anti-waste organisations (e.g. Nesnězeno)	3.53	4.00	2.94	3.00
F5	Informing customers about the origin of ingredients	3.43	4.00	2.99	3.00
F6	Use of local ingredients	3.18	3.00	3.25	3.00
F7	Informing customers about restaurant sustainability	3.06	3.00	3.00	3.00
F8	Offering vegetarian meals	2.97	3.00	3.11	3.00
F9	Offering lactose-free meals	2.91	3.00	2.97	3.00
F10	Offering gluten-free meals	2.79	3.00	2.98	3.00
F11	Offering vegan meals	2.51	3.00	2.98	3.00

The results presented in Table 3 summarise how respondents evaluated both the importance and satisfaction with selected sustainability aspects on a five-point scale. The highest mean importance was attributed to the ethical and ecological dimensions of sustainability, particularly fair treatment and

remuneration of staff (importance mean = 4.21; satisfaction mean = 3.01), the use of ecological packaging and reduction of plastic waste (3.85; 2.97), and the reduction of food waste (3.71; 2.95). Cooperation with anti-waste organisations was also considered relevant (3.53; 2.94). In contrast, aspects related to communication, such as informing customers about the origin of ingredients or overall restaurant sustainability, received more neutral evaluations for both importance and satisfaction. The lowest mean values were recorded for alternative dietary options, including vegetarian, lactose-free, gluten-free, and vegan meals, which were rated below 3.00 for both indicators. Overall, the findings suggest that respondents place the greatest importance on ethical and ecological practices, though satisfaction levels indicate that there is still room for improvement in their implementation. Communication and alternative dietary options, while less prioritised, can still contribute to a restaurant's sustainable image and customer appeal.

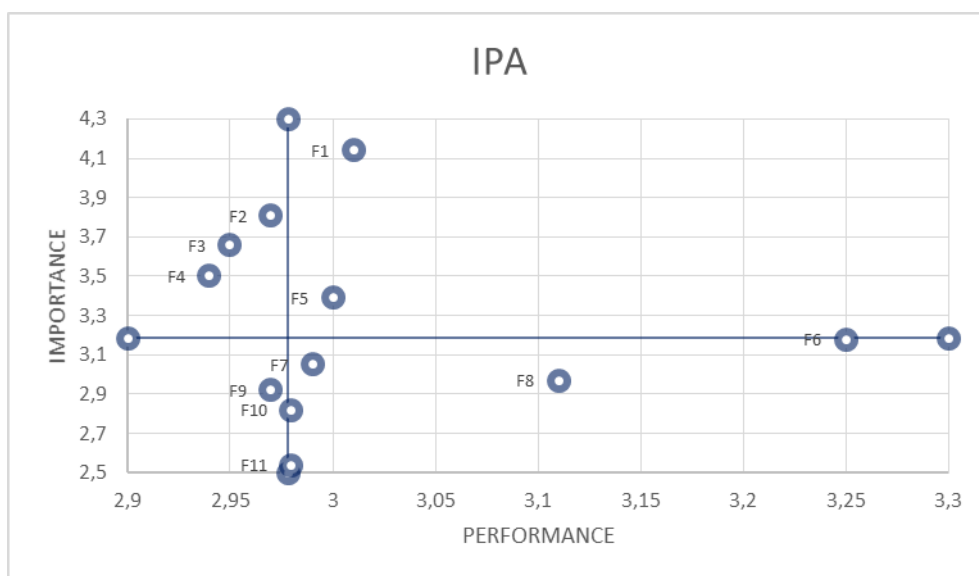


Figure 2: IPA Framework

Furthermore, in Figure 2, it is possible to observe how respondents perceive the importance and satisfaction of selected sustainability aspects within gastronomy. Factors with both high importance and high satisfaction represent areas where businesses perform well and meet customer expectations. These include Fair treatment and remuneration of staff, Informing customers about the origin of ingredients, and, to some extent, the Use of local ingredients. Such aspects can be considered strengths of sustainable gastronomy and should be maintained and further developed to preserve competitive advantage.

Certain factors, such as Informing customers about restaurant sustainability and Offering vegetarian meals, show relatively high satisfaction despite being rated as less important, which may suggest that resources are being directed towards areas that are not crucial for respondents. Factors with both low importance and low satisfaction, such as Offering vegan meals and Offering gluten-free meals, currently represent lower priorities but may become opportunities for future development in response to evolving customer preferences.

The greatest potential for improvement lies in factors with high importance but relatively low satisfaction, namely Reduction of food waste (e.g. option to purchase smaller portions), Cooperation with anti-waste organisations (e.g. Nesněženo), and Use of ecological packaging and reduction of plastic waste. These areas are perceived as essential elements of sustainable restaurant practices, and increasing their quality and visibility could significantly enhance customer satisfaction and the overall perception of a restaurant's sustainability performance.

Perception of Sustainable Restaurants

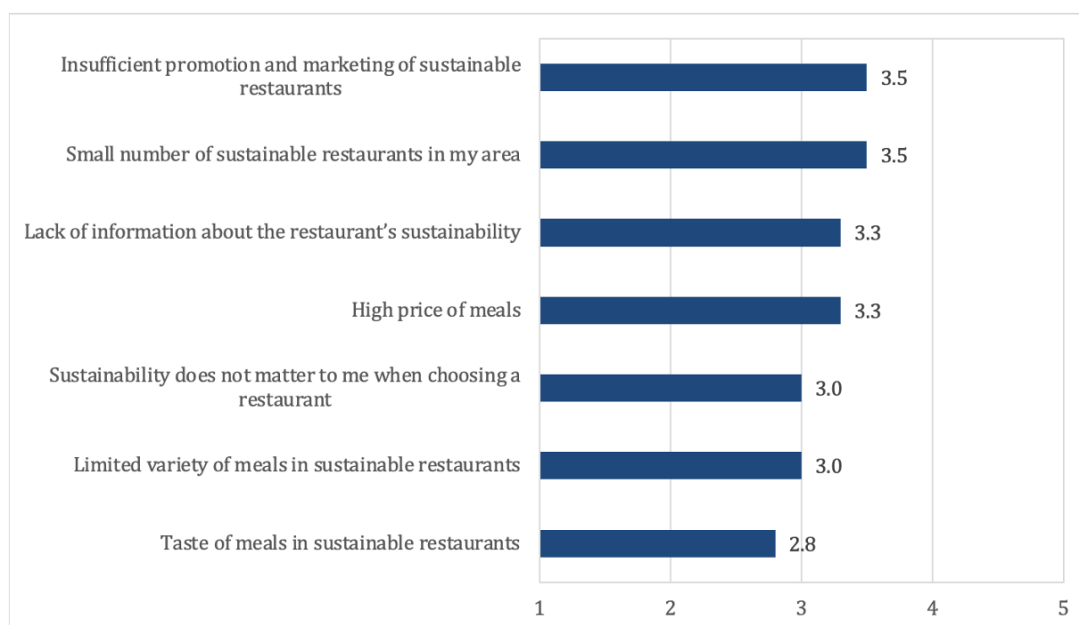


Figure 3: Barriers to Visiting Sustainable Restaurants

Respondents identified the limited availability of sustainable restaurants in their locality as the most significant barrier. This perception may, at least in part, reflect insufficient promotion and marketing of such establishments. Other barriers with relatively high mean scores included the higher price of meals and the lack of reliable information about whether a restaurant can be considered genuinely sustainable. These findings (see Figure 2) indicate areas where sustainable businesses could strengthen their communication and market positioning. By contrast, the taste of food was rated as the least problematic factor, suggesting that concerns about reduced flavour quality do not constitute a major deterrent to visiting sustainable restaurants.

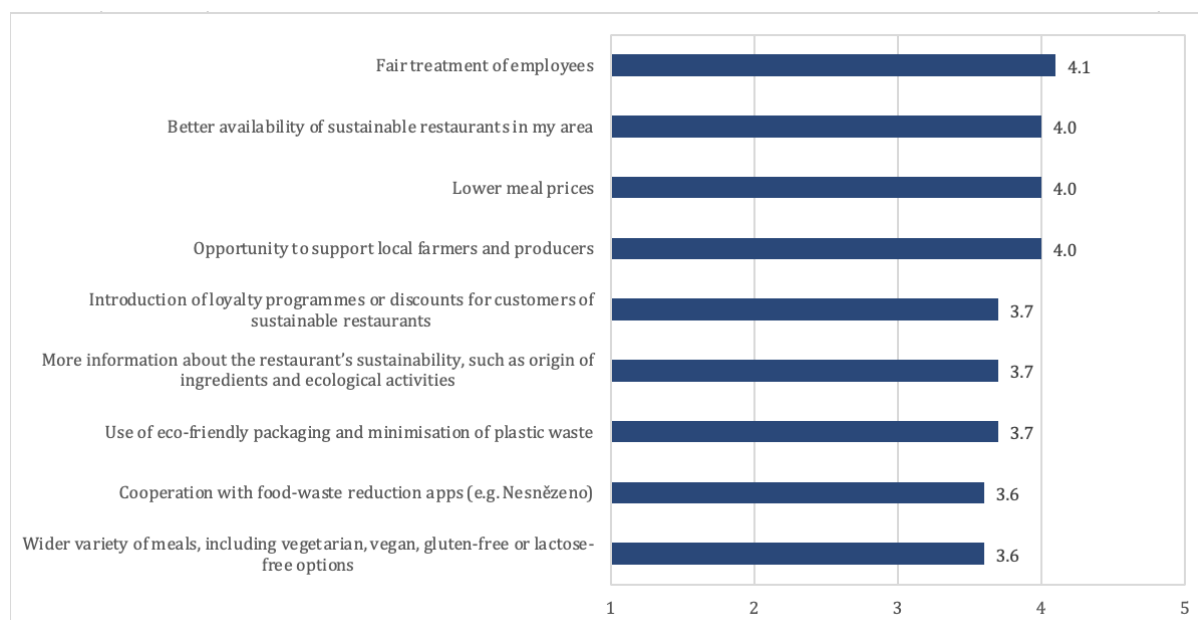


Figure 4: Motivations for Visiting Sustainable Restaurants

As shown in Figure 4, the factor most strongly motivating customers to visit sustainable restaurants more often was the fair treatment of employees, confirming the importance of social responsibility as

a core dimension of sustainability from the customer perspective. Other highly rated motivators included lower meal prices, opportunities to support local farmers and producers, and improved availability of sustainable restaurants in the local area. Additional incentives included loyalty programmes and customer discounts, the use of ecological packaging, and more effective communication about a restaurant's sustainability profile. Cooperation with food-saving applications and a wider range of alternative dietary options were also rated relatively positively, suggesting that ecological and dietary measures can be important drivers for specific customer segments.

Discussion and Conclusion

The findings of this study indicate a generally low level of systematic monitoring and management of food waste in accommodation facilities, consistent with the observations of Dolnicar et al.¹⁰ and Reynolds et al.⁶. Only 3.15% of facilities reported maintaining accurate records of food waste, while more than half relied on approximate monitoring. These practices significantly limit opportunities for process optimisation and hinder the implementation of targeted waste-reduction measures, while also restricting the capacity for long-term evaluation of the effectiveness of operational changes. Compared with evidence from international research, where modern monitoring technologies and digital recording systems are increasingly used¹³, Czech facilities appear to lag, particularly in terms of technological infrastructure and staff capacity for environmental management.

In relation to the deficiencies identified in operational monitoring within accommodation facilities, the findings on consumer perceptions in the gastronomic sector highlight a complementary and equally important dimension of sustainability. Respondents assigned the greatest importance to social aspects, particularly fair remuneration and equitable treatment of employees (mean 4.21), while environmental and dietary factors, such as the availability of vegetarian and vegan meals, received significantly lower mean values (2.51 – 2.97). These results differ in part from the findings of Alsuwaidi et al.³, who observed increasing interest in plant-based diets in Western Europe, but are consistent with the conclusions of Coşkun and Özbük⁵, who argue that sustainability in gastronomy is often conceptualised as an overarching ethical approach rather than being limited to environmental considerations.

Building on the identified emphasis that consumers place on the social dimensions of sustainability, the analysis further revealed several barriers limiting the adoption of sustainable gastronomy. The most prominent obstacles were the limited availability of businesses actively pursuing sustainability and insufficient customer awareness of the measures being implemented (mean 3.32 – 3.49). These results are consistent with the findings of Okumus et al.¹², who highlight that enhanced marketing communication and transparent labelling can strengthen customer confidence in sustainability claims. Price was also perceived as a relevant barrier (mean 3.33), while the taste of meals was evaluated as largely unproblematic (mean 2.78), indicating that concerns about flavour quality are not a decisive factor discouraging consumers from visiting sustainable restaurants.

The integration of findings from both research lines highlights the link between insufficient monitoring of food waste in accommodation facilities and the relatively low prioritisation of environmental aspects in customer perceptions of sustainability. Without accurate data, businesses cannot communicate their environmental performance effectively to guests, which reduces the visibility and perceived importance of environmental measures. This lack of transparency contributes to the secondary role assigned to environmental aspects by consumers. Enhancing systematic monitoring and improving the communication of results would therefore not only support more effective waste-reduction strategies but could also strengthen customer perceptions of sustainability within hospitality businesses.

This study advances understanding of how operational practices in hospitality interact with consumer perceptions of sustainability. By integrating the perspectives of accommodation providers and restaurant customers, the analysis shows that insufficient internal monitoring of food waste leads to weaker external recognition of environmental measures. These findings underscore the importance of adopting a more integrated approach that connects managerial practices within hospitality operations with customer expectations and evaluations of sustainability.

Although the study uses data from Czechia, the findings are broadly relevant to other Central and Eastern European countries with similar hospitality structures and consumer behaviour patterns. In much of the region, the hospitality sector is characterised by dynamic expansion, while systematic waste monitoring and transparent communication of sustainability practices remain underdeveloped. The results therefore provide a basis for international comparison and suggest that improvements in monitoring, communication, and socially responsible practices may have wide applicability.

Practical implications

The study results highlight several areas where practical measures could enhance sustainability in hospitality. In accommodation facilities (operators), the lack of precise monitoring was identified as a key limitation, with over half of providers relying solely on approximate estimates. Therefore, systematic weighing of food waste or the adoption of digital monitoring tools is recommended, as accurate data are essential for optimising processes, especially in purchasing, meal preparation, and buffet service management, which were identified as the main sources of waste. From an economic perspective, systematic monitoring of food waste can generate measurable cost savings through more accurate forecasting, reduced procurement, and optimised portion sizes. Previous research suggests that efficient waste management can lower food purchasing costs by 3 – 6% annually and improve kitchen productivity by up to 10%, particularly when digital tracking tools are implemented. In small and medium-sized facilities, these savings may offset the costs of staff training or technology adoption within one to two years, creating both environmental and financial returns. Furthermore, partnerships with food-sharing or redistribution platforms can reduce disposal fees and enhance corporate reputation, adding indirect economic value through improved customer loyalty and positive brand perception. The findings also suggest that transparent communication of implemented measures remains limited; increased openness in reporting food waste reduction initiatives could boost guest trust and strengthen perceptions of environmental responsibility.

For restaurants (customers), surveys revealed that social aspects of sustainability, such as fair treatment and remuneration of employees, are considered most important, while environmental aspects receive less emphasis. Restaurants should therefore prioritise visibly reinforcing these social practices, for example, through collaboration with local suppliers, which respondents also valued. At the same time, barriers identified by customers, particularly the limited availability of sustainable restaurants, insufficient information, and higher prices, highlight the need for clearer communication strategies. Informing customers through menus, marketing materials, and cooperation with surplus food redistribution initiatives (e.g. Too Good To Go, Nesnězeno) could reduce informational barriers and enhance credibility. Finally, while alternative dietary options such as vegetarian or vegan meals were not highly prioritised, their targeted inclusion, together with measures such as offering smaller portion sizes with refill options or loyalty schemes, may attract specific customer segments and encourage more frequent patronage of sustainable restaurants.

Limitations

The study's relatively small sample size, along with the fact that some data were available only in approximate form, limits the generalisability of the findings. Consequently, the recommendations in this study are particularly relevant to small and medium-sized facilities, while larger enterprises may operate under different conditions.

Directions for future research

Future studies should complement quantitative surveys with qualitative interviews to capture managerial reasoning behind waste-management decisions. Detailed cost–benefit analyses of waste reduction technologies could clarify their long-term financial viability. Comparative cross-country research would reveal structural and cultural differences in hospitality sustainability practices. Longitudinal designs could also explore how communication strategies and shifting customer values influence sustainable dining behaviour over time.

Acknowledgements

This paper was supported by the Internal Grant Agency of Mendel University under Grant IGA25-PEF-TP-004.

References

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. The State of Food and Agriculture 2019: Moving forward on food loss and waste reduction. FAO. [online]. 2019 [cit. 2025-08-13]. Available at: <https://www.fao.org/interactive/state-of-food-agriculture/2019/en/>
2. United Nations Environment Programme. Food Waste Index Report 2024. UNEP. [online]. 2024 [cit. 2025-02-26]. Available at <https://www.unep.org/resources/publication/food-waste-index-report-2024>
3. Alsuwaidi, M., Eid, R., & Agag, G.: Tackling the complexity of guests' food waste reduction behaviour in the hospitality industry. *Tourism Management Perspectives*, 42, 100963 (2022).
4. Kallbekken, S., & Sælen, H.: 'Nudging' hotel guests to reduce food waste as a win-win environmental measure. *Economics letters*, 119(3), 325 – 327 (2013).
5. Coşkun, A., & Özbük, R. M. Y.: What influences consumer food waste behavior in restaurants? An application of the extended theory of planned behavior. *Waste Management*, 117, 170 – 178 (2020).
6. Reynolds, C., Boulding, A., Pollock, H., Sweet, N., Ruiz, J. & Draeger de Teran, T.: Halving Food Loss and Waste in the EU by 2030: the major steps needed to accelerate progress. Berlin: WWF-WRAP (2020).
7. Eurostat. *Food waste and food waste prevention – estimates*. [online]. 2022 [cit. 2025-08-13]. Available at: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Food_waste_and_food_waste_prevention_-_estimates
8. Scholz, P., Linderová, I., & Vrabcová, P.: Application of Environmental Management Measures in Accommodation Facilities: Evidence From Czechia. In *Waste Forum* (No. 3) (2024).
9. United Nations. Sustainable Development Goal 12: Ensure sustainable consumption and production patterns. [online]. 2015 [cit. 2025-09-08]. Available at: <https://sdgs.un.org/goals>
10. Dolnicar, S., Juvan, E., & Grün, B.: Reducing the plate waste of families at hotel buffets—A quasi-experimental field study. *Tourism Management*, 80, 104103 (2020).
11. Veselá, L., Králiková, A., & Kubíčková, L.: From the shopping basket to the landfill: Drivers of consumer food waste behaviour. *Waste Management*, 169, 157 – 166 (2023).
12. Okumus, B., Taheri, B., Giritlioglu, I., & Gannon, M. J.: Tackling food waste in all-inclusive resort hotels. *International Journal of Hospitality Management*, 88, 102543 (2020).
13. Chawla, G., Lugosi, P., & Hawkins, R.: Evaluating materiality in food waste reduction interventions. *Annals of Tourism Research Empirical Insights*, 1(1), 100002 (2020).
14. Czech Statistical Office. *Kapacity hromadných ubytovacích zařízení [Capacity of collective accommodation establishments]* [online]. 2024 [cit. 2025-09-12]. Available at: https://csu.gov.cz/kapacity-hromadnych-ubytovacich-zarizeni?pocet=10&start=0&podskupiny=021&razeni=-datumVydani#data-a-casove-rady___pocet-pokoju-v-hromadnych-ubytovacich-zarizenich
15. FAO. Sustainable gastronomy – Chapter 4.3. [online]. 2025 [cit. 2025-02-04]. Available at: <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/0aa558d4-57c7-498d-87f7-b9e37577882f/content/src/html/chapter-4.3.html>
16. Ipsos. Potenciál rostlinné stravy v Česku. [The potential of plant-based diets in Czechia.] [online]. 2023a [cit. 2025-02-26]. Available at: <https://www.ipsos.com/cs-cz/potencial-rostlinne-stravy-v-cesku>
17. Ipsos. Udržitelnost nebo cena. [Sustainability or price.] [online]. 2023b [cit. 2025-04-24]. Available at: <https://www.ipsos.com/cs-cz/udrzitelnost-nebo-cena>

18. Czechindustry. Češi mají o udržitelné potraviny zájem, ale málo o nich ví. [Czechs are interested in sustainable food but know little about it.] [online]. 2021 [cit. 2025-04-24]. Available at: <https://www.casopisczechindustry.cz/products/cesi-maji-o-udrzitelne-potraviny-zajem-ale-malo-o-nich-vi/>
19. Kokoza. Cesta gastroprovozu k udržitelnosti. [The path of food service to sustainability.] [online]. 2021 [cit. 2025-02-03]. Available at: <https://kokoza.cz/projekty/cesta-gastroprovozu-k-udrzitelnosti/>
20. Medina, F. X., Conde, D., & Mariano, L.: Food, Gastronomy, Sustainability, and Social and Cultural Development: Cross-Disciplinary Perspectives. London: Elsevier. ISBN 978-0-323-95993-3 (2023).
21. Ahmed, H. O. K.: How to use importance-performance analysis (IPA)-based SWOT analysis as a new quantitative methodology for developing actual strategic plans in universities. *SN Social Sciences*, 1(1), 32 (2021).

Plýtvání potravinami v ubytovacích a gastronomických zařízeních v Česku: postupy monitorování v ubytovacích zařízeních a preference zákazníků restaurací ve vztahu k plýtvání potravinami

Kateřina PROVAZNÍK RYGLOVÁ^a, Andrea KRÁLIKOVÁ^{b*}, Veronika BARTLOVÁ^b, Nikola MÁJKOVÁ^b, Marie VEČEŘOVÁ^b

^aMendelova univerzita v Brně, AMBIS vysoká škola, Ústav marketingu a obchodu,

^bMendelova univerzita v Brně, Provozně ekonomická fakulta, Ústav marketingu a obchodu, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česko

*Korespondenční autor: e-mail: andrea.kralikova@mendelu.cz

Abstrakt

Tato studie zkoumá problematiku plýtvání potravinami v českém pohostinství ze dvou komplementárních perspektiv: jak ubytovací zařízení tento problém sledují a omezují a jak zákazníci restaurací hodnotí opatření související s prevencí plýtvání. Výzkum vychází ze dvou dotazníkových šetření. V ubytovacích zařízeních zůstává úroveň monitorování nízká – pouze 3,15 % respondentů uvedlo přesné vážení potravinového odpadu, 53,15 % se spoléhá na přibližné odhady a 43,70 % jej nesleduje vůbec. Nejvíce odpadu vzniká při bufetovém stravování. Na straně zákazníků analýza Importance–Performance (IPA) zaměřená na opatření související s potravinovým odpadem ukazuje, že hosté přikládají vysokou důležitost, avšak nižší míru spokojenosti možnostem menších porcí, spolupráci s aplikacemi proti plýtvání a omezování obalů. Výsledky tak naznačují praktický rámec opatření, který zahrnuje systematické vážení a digitální monitoring, upřednostnění zásahů v bufetových provozech a transparentní komunikaci dosaženého pokroku. V restauracích doporučujeme zdůraznit strategie velikosti porcí, partnerství s iniciativami proti plýtvání a omezení obalů, aby se odstranily rozdíly mezi důležitostmi a výkonem. Přestože je vzorek spotřebitelů poměrně malý, integrovaný pohled z perspektivy provozovatelů a zákazníků ukazuje jasné a prakticky využitelné nástroje pro snižování zbytečného plýtvání potravinami v Česku.

Klíčová slova: plýtvání potravinami, monitoring, Importance–Performance Analysis (IPA), ubytovací a gastronomická zařízení, preference zákazníků, udržitelnost

Racionální přístupy k nakládání s digestátem

Pavel MÍCHAL, Pavel ŠVEHLA, Barbora KOUBKOVÁ, Jakub TEGEL, Pavel TLUSTOŠ

Česká zemědělská univerzita v Praze, Katedra agroenvironmentální chemie
a výživy rostlin, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6 – Suchbátka
e-mail: michalp@af.czu.cz

Souhrn

Příspěvek je zaměřen na shrnutí dosavadních poznatků v oblasti aplikace inovativních postupů zpracování digestátu produkovaného v rámci provozu zemědělských bioplynových stanic. Pozornost je věnována zejména racionalizaci využití živin obsažených v digestátu, možnosti eliminovat ztráty dusíku při manipulaci s digestátem a snížení jeho objemu za účelem minimalizace problémů při skladování a transportu. Hlavním cílem prezentovaného výzkumu je přitom identifikovat cesty, jak digestát co nejlépe využít ve výživě rostlin. Jsou shrnuty dosud získané výsledky laboratorních testů zaměřených na stripování amoniaku za účelem získání dusíkatého hnojiva a na nitrifikaci digestátu aplikovanou za účelem zamezení těkání amoniaku při skladování digestátu i při jeho aplikaci na zemědělskou půdu. Výsledky naznačují poměrně vysoký potenciál těchto postupů pro jejich budoucí aplikaci v provozním měřítku. Je také nastíněn plán navazujících aktivit, které by měly podpořit postupný transfer vyvíjených postupů do praxe. Ty budou zaměřeny na postupnou integraci obou zmíněných procesů a jejich vhodnou kombinaci s tepelným zahušťováním digestátu.

Klíčová slova: bioplynové stanice; digestát; emise amoniaku; stripování; nitrifikace; tepelné zahušťování

Úvod

Bioplynové stanice (BPS) jsou primárně provozovány s cílem transformovat odpadní organickou hmotu vznikající v zemědělství i v jiných odvětvích na energeticky využitelný bioplyn^{1,2,3}. Vedle tohoto hlavního produktu vzniká velké množství digestátu označovaného často jako fermentační zbytek. Ten je v zásadě odpadním produktem. Jedná se o materiál, který vzhledem ke své omezené biologické rozložitelnosti nepodlehne anaerobnímu rozkladu v biologickém reaktoru BPS - v tzv. fermentoru. Jde o heterogenní suspenzi o celkové sušině pohybující se obvykle v rozmezí 5 – 12 %³. Digestát obsahuje relativně velké množství živin. Z tohoto důvodu je zpravidla využíván ve výživě rostlin, aplikací na zemědělskou půdu. To platí zejména v případě zemědělských BPS, které jsou zpravidla provozovány přímo zemědělskými podniky. Tento přístup je v souladu s preferovanými myšlenkami cirkulární ekonomiky, kdy vedlejší produkty rostlinné i živočišné výroby jsou zpracovávány v BPS a zbytkový materiál (tedy právě digestát) je navrácen do cyklu hmoty v zemědělských systémech. Na druhou stranu je však tento zavedený přístup k nakládání s digestátem spojen s řadou problémů.

V podstatě nejbojovnější živinou obsaženou v digestátu je dusík. Ten se v něm vyskytuje dominantně ve formě amoniakálního dusíku (N-amon). N-amon přitom zahrnuje dvě disociační formy, kterými jsou amonný kationt (NH_4^+) a nedisociovaný amoniak (NH_3). Distribuce těchto dvou forem je dána podmínkami prostředí, zejména hodnotou pH a teplotou. Jelikož je digestát charakteristický mírně zásaditou hodnotou pH pohybující se obvykle v rozmezí mezi 7,5 a 8,5, je již za těchto podmínek zastoupení nedisociovaného NH_3 poměrně vysoké. Protože amoniak je těkavý, uniká z digestátu do ovzduší⁴, což je nežádoucí jak z environmentálního, tak z ekonomického hlediska, neboť dochází ke ztrátě živiny. K emisím amoniaku dochází při skladování digestátu i přímo při jeho aplikaci na půdu, resp. po jeho povrchové aplikaci^{5, 6, 7, 8}. Podíl ztrát N-amon je velice variabilní, obvykle představuje desítky procent z jeho množství obsaženého v surovém digestátu, dle některých zdrojů může celkově činit i 70 %^{9, 10, 11}. Z důvodu legislativních omezení možnosti aplikace digestátu na zemědělskou půdu

v zimním období a v souvislosti s ochranou vod před znečištěním způsobeným dusičnany ze zemědělských zdrojů^{12, 13}, je potřeba tento materiál před aplikací na zemědělskou půdu skladovat poměrně dlouhodobě. Vzhledem k tomu, že digestát je tvořen z cca 88 – 95 % vodou a s ohledem na zmíněné skutečnosti, jsou nároky na objem skladovacích prostor pro digestát velmi vysoké. Kromě výše zmíněných významných úniků amoniaku je tedy dlouhodobé skladování digestátu spojeno s vysokými náklady na výstavbu a provoz uskladňovacích nádrží. Převážná většina digestátu před jeho aplikací na zemědělskou půdu je nákladná, častý pohyb techniky při aplikaci na půdu vede k jejímu utužování a degradaci.

Digestát je v objektech některých BPS dále separován na kapalnou (fugát) a pevnou frakci (separát)³. Nakládání s fugátem je pak v podstatě identické jako v případě tekutého neseparovaného digestátu, je poměrně dlouhodobě uchovávan v uskladňovacích nádržích a následně aplikován na zemědělskou půdu. Dochází tedy v zásadě k identickým problémům zmíněným výše v souvislosti s nakládáním s neseparovaným digestátem. Separát nachází nejčastěji uplatnění jako stelivo v živočišné výrobě, může být využit také jako hnojivo, pěstební substrát, resp. jako jedna z jeho složek či může být kompostován. Také při manipulaci s ním dochází ke značným únikům amoniaku. V případě aplikace jako steliva je pak v důsledku emisí amoniaku ohroženo i zdraví hospodářských zvířat, popřípadě také personálu pohybujícího se v objektech, ve kterých jsou hospodářská zvířata ustájena. Ani v tomto případě pochopitelně nelze opominout environmentální aspekt emisí amoniaku do ovzduší.

Problémy spojené s nakládáním s neseparovaným digestátem i s jeho separovanými složkami je možno řešit vhodným způsobem úpravy digestátu. Přístupů k takové úpravě existuje celá řada, obvykle jsou ale po technické i ekonomické stránce velmi náročné^{3, 14}. Jako vcelku perspektivní se v tomto směru jeví metody založené na stripování amoniaku, biologické nitrifikaci a tepelném zahuštění, popřípadě jejich vhodná kombinace. Při stripování amoniaku, který se v závislosti na podmínkách ve zpracovávaném digestátu vyskytuje v rovnováze s amonným kationtem (rovnice 1), je možno z digestátu řízeným odvětráváním amoniaku a jeho následným zachycením v kyselém roztoku získat dusík v čisté podobě a zabránit tak jeho neřízenému úniku do ovzduší^{15, 16, 17, 18}. Dle použité kyseliny je možno získat roztok síranu či dusičnanu amonného, tedy látek, které jsou svojí podstatou minerálními dusíkatými hnojivy¹⁹ (rovnice 2a a 2b).



V případě, že po stripování v prostředí digestátu dojde k jeho separaci na fugát a separát, pak může dojít k eliminaci úniků amoniaku z těchto separovaných složek. Při nitrifikaci dochází k převedení N-amon na N-NO₃⁻, který není těkavý. Zároveň v digestátu při nitrifikaci dochází k poklesu pH. Díky tomu mohou být ztráty dusíku minimalizovány i v případě, že část N-amon nepodlehne nitrifikaci. I v tomto případě platí, že v případě separace digestátu až po proběhnutí nitrifikace budou fugát a separát z hlediska úniku amoniaku podstatně bezpečnější než v případě, že úprava není aplikována. Přitom v obou frakcích zůstane prakticky beze zbytku zachováno veškeré množství dusíku přítomného původně v digestátu a to ve formě přístupné rostlinám. Tepelné zahuštění může být využito k významné redukci objemu digestátu, resp. fugátu, a k řešení extrémních nároků na skladovací prostory pro tento materiál i na jeho transport. Omezeno může být utužování půdy způsobené pohybem techniky při aplikaci menšího objemu digestátu či jeho separovaných složek^{20, 21, 22}.

Možnostem zpracování digestátu za účelem racionalizace jeho využití dosud není věnována dostatečná pozornost. K úspěšné realizaci zmíněných postupů jako metod pro zpracování neseparovaného digestátu však mohou přispět dosavadní zkušenosti v oblasti zpracování fugátu postupem založeným na nitrifikaci fugátu a jeho následným tepelným zahuštěním. Již dříve bylo prokázáno, že nitrifikace představuje perspektivní možnost vedoucí k minimalizaci ztrát dusíku při manipulaci s fugátem¹⁴. Následný výzkum potvrdil, že ztráty dusíku při skladování nitrifikovaného fugátu jsou násobně nižší ve srovnání se skladováním surového (ne-nitrifikovaného) fugátu²³. Simulace dvoustupňové úpravy fugátu nitrifikací a následným tepelným zahuštěním nitrifikovaného fugátu v laboratorních podmínkách vedla ke zjištění, že prakticky veškeré živiny byly zakoncentrovány do

proudu tepelně zahuštěného nitrifikovaného fugátu, přičemž v zásadě nedochází k jejich úniku do destilátu, který se jeví jako velice dobře využitelný jako procesní voda, například pro ředění substrátu vstupujícího do anaerobního reaktoru BPS^{14, 24}.

Cílem tohoto příspěvku je prezentovat prvotní výsledky výzkumu v oblasti zpracování neseparovaného digestátu, které navazují na aktivity spojené se zpracováním fugátu, tedy kapalné frakce fermentačního zbytku. Důraz tohoto výzkumu realizovaného v rámci projektu SQ01020303 je kladen právě na využití stripování amoniaku, nitrifikaci a tepelné zahuštění.

Experimentální část

Použitý digestát

K experimentům byl využit digestát z bioplynové stanice, která jako hlavní složky substrátu pro výrobu bioplynu využívá kukuřičnou siláž a hovězí kejdu, jako doplněk pak odpadní obilní šrot a v malém množství sezónně také zbytky brambor a zeleniny. Celková denní dávka výše uváděných surovin je obvykle 28 t, přičemž 17 t připadá zpravidla na kukuřičnou siláž, 10 t na hovězí kejdu a 1 t na obilní šrot. Technologie provozu dané BPS je založena na systému dvou biologických reaktorů – fermentoru, kde probíhá vlastní proces anaerobní fermentace, a „dofermentoru“, kde dochází k dokončování rozkladných procesů.

Základní vlastnosti použitého fermentačního zbytku jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1: Charakteristiky použitého digestátu

N-amon (mg/l)	5 230
sušina (%)	7,37
org. sušina (% ze sušiny)	73,1
CHSK* (g/l)	33,3

* chemická spotřeba kyslíku

Laboratorní simulace stripování amoniaku

Za účelem simulace procesu stripování digestátu byla zprovozněna stripovací kolona (obrázek 1 vlevo). Stripování bylo realizováno v různých podmínkách, přičemž pozornost byla věnována mimo jiné studiu vlivu intenzity proudění vzduchu stripovací kolonou na rychlost procesu a jeho efektivitu. První experiment byl proveden s využitím motorku HAILEA ACO-388D (příkon 70 W, průtok vzduchu 80 l/min) zajišťujícího provzdušňování zpracovávaného digestátu. Následný test byl pak uskutečněn pomocí výkonnějšího přístroje HAILEA ACO-500D (příkon 175 W, průtok vzduchu 275 l/min).

Průběh stripování byl hodnocen s využitím odběru vzorků zpracovávaného digestátu ve vhodných časových intervalech. Ve vzorcích byla následně stanovena koncentrace N-amon. Ve stripovací koloně byla v době odběru vzorku vždy měřena hodnota pH.

Laboratorní simulace nitrifikace

V laboratoři byl zároveň provozován nitrifikační reaktor zpracovávající digestát (obrázek 1, vpravo). Pracovní objem reaktoru činil 5 l. Průtok digestátu reaktorem byl kontinuální, přičemž systém pracoval na principu tzv. směšovací aktivace, resp. CSTR (Completely Stirred Tank Reactor)^{25, 26}. Digestát byl do reaktoru dávkován pomocí peristaltického čerpadla. Vstupující surový digestát byl ředěn pitnou vodou v poměru 1 : 4 (1 objemový díl fermentačního zbytku na 4 objemové díly vody). Ředění bylo realizováno za účelem prevence ucpávání hadiček transportujících digestát částicemi nerozpuštěných látek v něm obsažených. Další dvě peristaltická čerpadla do reaktoru přiváděla roztok NaOH (100 g/l) a odpěňovač BASF Burst EP 8100. Hodnota pH byla s využitím řídicího systému Magic XBC (GRYF HB) udržována v oblasti $6,0 \pm 0,1$, přičemž za tímto účelem byl do reaktoru na základě signálu řídicího systému

dávkován zmíněný roztok NaOH. Reaktor byl provzdušňován s využitím vzduchovacího motorku HAILEA ACO-328 (příkon 50 W, průtok vzduchu 70 l/min; koncentrace rozpuštěného kyslíku byla udržována na hodnotách přesahujících 4 mg/l). Při založení pokusu byl do celého objemu reaktoru přidán aktivovaný kal z proudu vratného kalu z městské čistírny odpadních vod vykazující požadovanou nitrifikační aktivitu, který sloužil jako inokulum, tedy zdroj nitrifikačních mikroorganismů pro zapracování reaktoru. Aktivovaný kal je pestrá směsná kultura zahrnující nejrozličnější skupiny mikroorganismů. Zastoupení nitrifikačních bakterií mezi nimi je přitom obvykle jen velmi omezené. Na druhou stranu je v aktivovaném kalu odebraném z ČOV, která prokazatelně dosahuje vysokou nitrifikační aktivitu, zastoupení nitrifikantů dostatečné pro inokulaci diskutovaného reaktoru. To bylo v rámci výzkumných aktivit autorského kolektivu opakovaně prokázáno při zapracování nitrifikačních reaktorů zpracovávajících nejrozličnějších kapalných materiálů s extrémně vysokým obsahem N-amon¹⁴. Koncentrace nerozpuštěných látek v tomto kalu činila 10 g/l. Za popsanych podmínek bylo zahájeno dávkování digestátu do reaktoru, přičemž postup zahájení provozu reaktoru vycházel z přístupu popsaného v práci Míchal et al.¹⁴.



Obrázek 1: Laboratorní stripovací kolona (vlevo); laboratorní nitrifikační reaktor (vpravo)

Analytické postupy

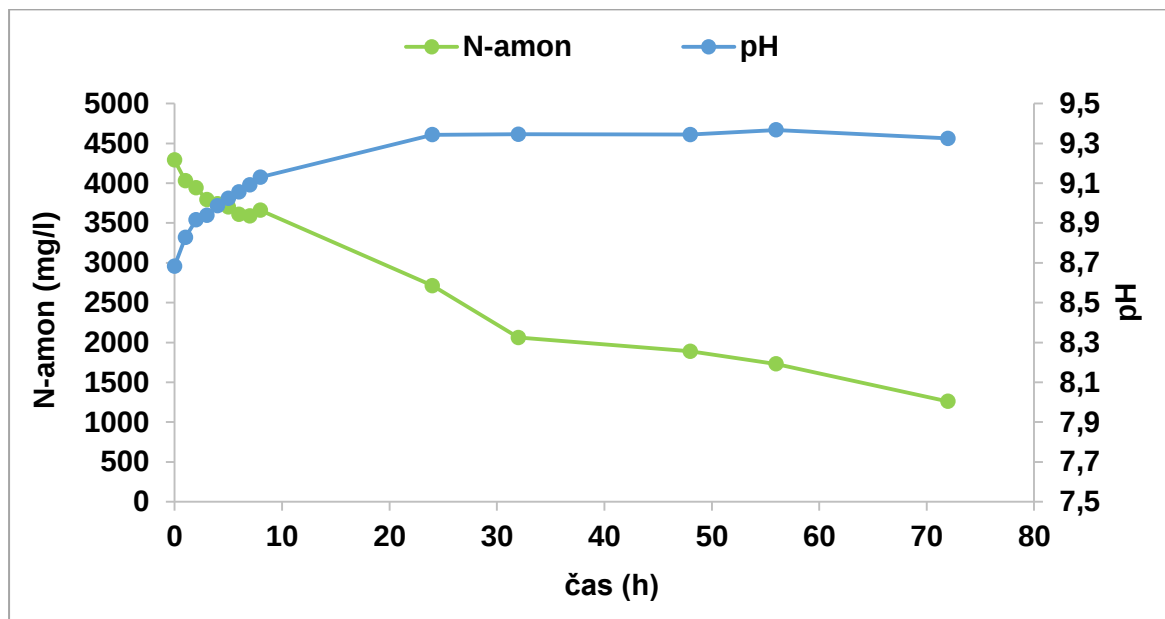
Veškeré rozborů vzorků surového digestátu i digestátu zpracovaného ve stripovací koloně, resp. v nitrifikačním reaktoru, (stanovení koncentrace jednotlivých forem dusíku, hodnota CHSK, obsah sušiny, resp. organické sušiny, atd.) byly podobně jako určování podmínek panujících v systémech zpracování digestátu (stanovení hodnoty pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku atd.) realizovány v souladu s postupy uvedenými v publikaci Horáková et al.²⁷.

Výsledky a diskuse

Stripování amoniaku

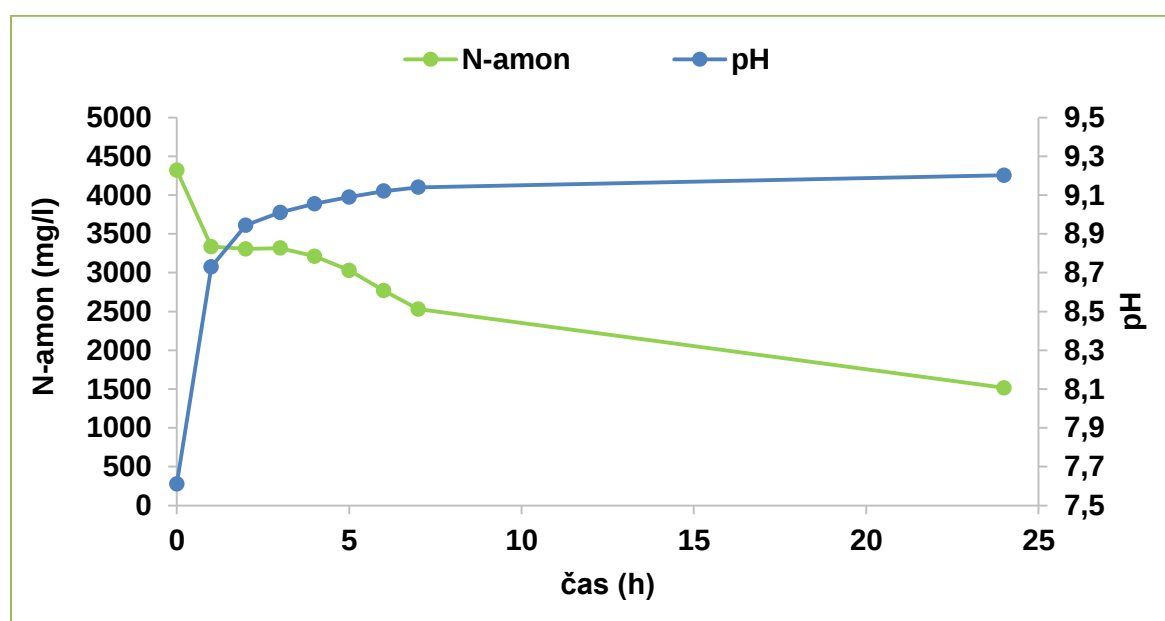
Na obrázku 2 je zaznamenán průběh prvního experimentu zaměřeného na simulaci stripování amoniaku z digestátu, který trval 72 hod. V původním digestátu činil obsah N-amon 4290 mg/l, přičemž na konci testu dosahovala jeho koncentrace 1260 mg/l. Na počátku testu byla naměřena hodnota pH

cca 8,7. V prvních hodinách stripování pH poměrně rychle narůstalo, přičemž od měření po 24 hodinách již vykazovalo v zásadě stabilní hodnotu pohybující se okolo 9,3. Zaznamenaný nárůst hodnoty pH patrně souvisel s odvětráním CO_2 v prvních fázích stripování ²⁸.



Obrázek 2: Průběh stripování v rámci prvního experimentu

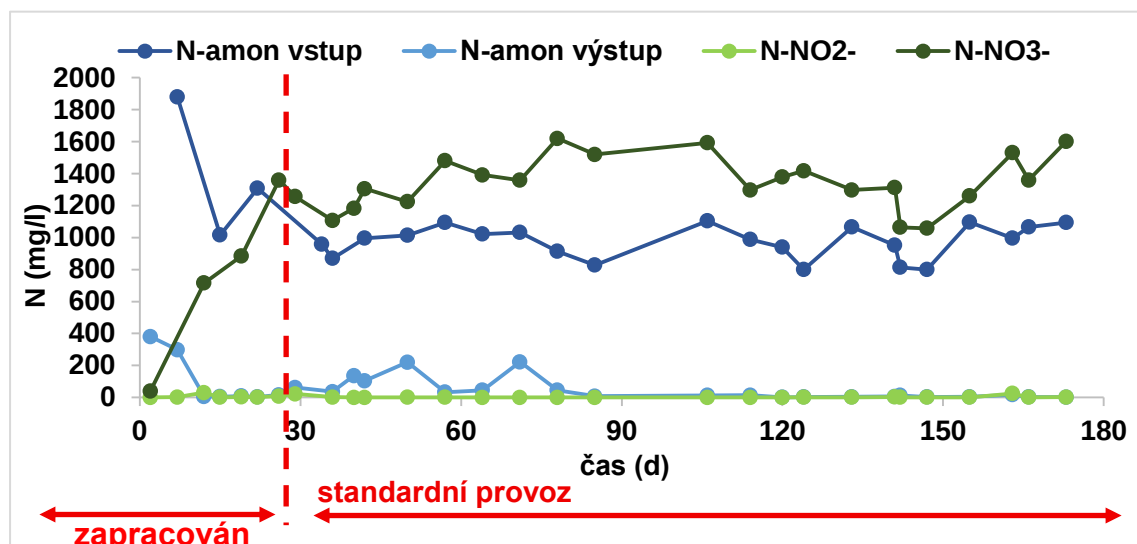
Výsledky druhého experimentu zaměřeného na stripování (obrázek 3) potvrzují, že zvýšení intenzity dávkování vzduchu do stripovací kolony urychluje proces ¹⁶. Již po sedmi hodinách byla koncentrace N-amon v digestátu snížena ze 4320 mg/l na 2530 mg/l, čímž bylo dosaženo 41 % účinnosti separace N-amon. Přitom při prvním experimentu taková účinnost nebyla zaznamenána ani po 24 hodinách. Také změny v hodnotě pH po zahájení procesu stripování byly podstatně rychlejší než v případě prvního experimentu. Již v průběhu první hodiny byl zaznamenán nárůst hodnoty pH z 7,6 na 8,7. Tato skutečnost může průběh procesu ještě sekundárně vylepšit díky rychlému zvýšení zastoupení těkavého NH_3 v rámci N-amon ^{18, 29}. Rozdíl mezi prvním a druhým experimentem v počáteční hodnotě pH je patrně dán tím, že byly zpracovávány dva samostatně odebrané vzorky digestátu.



Obrázek 3: Průběh stripování v rámci druhého experimentu

Nitrifikace

Obrázek 4 shrnuje vývoj koncentrace základních forem dusíku v nitrifikačním reaktoru v řešeném období jeho provozu. Obsah N-amon v digestátu ředěném vodou (viz metodika experimentů) vstupujícím do reaktoru činil průměrně 1030 mg/l. Hlavním produktem nitrifikace byl od počátku provozu reaktoru N-NO_3^- . Jeho koncentrace v odtoku z reaktoru se v první fázi zapracování reaktoru trvajícím v daných podmínkách 26 dnů postupně zvyšovala až na 1360 mg/l. Následně se ve fázi standardního provozu reaktoru pohybovala mezi 1060 a 1620 s průměrnou hodnotou 1350 mg/l.



Obrázek 4: Koncentrace jednotlivých forem dusíku na vstupu a výstupu nitrifikačního reaktoru

Postupný nárůst odtokové koncentrace N-NO_3^- ve fázi zapracování byl způsoben zahájením dávkování ředěného digestátu bohatého na N-amon a jeho transformací na N-NO_3^- , který se v prostředí reaktoru hromadil až do ustálení stavu typického pro fázi standardního provozu reaktoru. Je možno konstatovat, že zapracování reaktoru proběhlo úspěšně, přičemž bylo potvrzeno, že podobně jako v případě zpracování fugátu je možno regulací podmínek v reaktoru docílit rychlý start procesu i přes extrémní podmínky panující v reaktoru¹⁴. Skutečnost, že odtoková koncentrace N-NO_3^- převyšuje ve fázi standardního provozu významným způsobem přítokovou koncentraci N-amon, je způsobena zejména odparem vody v intenzívně provzdušňovaném nitrifikačním reaktoru a s ním spojeným zahušťováním digestátu. Méně významným důvodem byla v daných podmínkách patrně mineralizace organického dusíku obsaženého v surovém fermentačním zbytku. Tyto předpoklady byly i experimentálně ověřeny, intenzita přítoku byla vždy o cca 20 – 25 % vyšší než intenzita odtoku. Organický dusík představoval v použitém vzorku digestátu méně než 5 % z celkového dusíku.

Po celou dobu provozu reaktoru nedocházelo k významnějšímu hromadění N-NO_2^- , jehož koncentrace v odtoku po celou dobu provozu systému nepřevyšovala 30 mg/l s tím, že v rámci většiny měření byly zaznamenány dokonce hodnoty pohybující se pod 2 mg/l. Zastoupení N-NO_2^- mezi konečnými produkty nitrifikace ve fázi standardního provozu nikdy nepřekročilo 2 %, přičemž průměrně činilo 0,24 %. To svědčí o vysoké aktivitě obou základních skupin nitrifikačních organismů, tedy nitritačních (AOB – ammonia oxidising bacteria) i nitratačních (NOB – nitrite oxidising bacteria) bakterií^{25, 26, 29}. Zároveň je toto zjištění velice pozitivní z hlediska potenciální toxicity N-NO_2^- vůči rostlinám, k jejichž výživě by byl zpracovaný digestát využit³⁰.

Odtoková koncentrace N-amon se po většinu sledovaného období pohybovala hluboko pod 100 mg/l. Výjimkou byla fáze zapracování reaktoru, ve které zpočátku dosahovala až 360 mg/l a období mezi cca 40. a 80. dnem provozu reaktoru. Za těchto podmínek dosahovala ve fázi standardního provozu reaktoru účinnost převedení N-amon na oxidované formy průměrně 95,8 %.

V každém případě je na základě výše shrnutých výsledků možno konstatovat, že nitrifikace probíhala úspěšně a jeví se jako reálné rozšířit aplikovatelnost tohoto postupu z fugátu¹⁴ na neseparovaný fermentační zbytek.

Výzvy pro navazující výzkum

Výše presentované výsledky se v mnoha ohledech jeví jako velice nadějně. Na druhou stranu, výzkum realizovaný v rámci projektu SQ01020303 je teprve ve fázi prvního roku jeho řešení, přičemž jeho dokončení se předpokládá v roce 2028. Je zřejmé, že je mimo jiné zapotřebí dále optimalizovat dílčí procesy zpracování digestátu.

K činění serióznějších závěrů v oblasti stripování amoniaku jakožto postupu zpracování digestátu bude potřeba za účelem identifikace optimálního přístupu testy simulující tento proces opakovat v mnoha variantách probíhajících za různých podmínek. Počítá se s konstrukcí nové stripovací kolony umožňující plynulou regulaci množství dodávaného vzduchu a kontinuální měření průtoku tohoto vzduchu. Kolona umožní zároveň variabilní možnosti dávkování fermentačního zbytku, které bude kontinuální, resp. diskontinuální. Průtok zpracovávaného digestátu bude možno realizovat ve směru zdola nahoru i shora dolů. Předpokládá se možnost sledování koncentrace NH_3 v plynu odcházejícím z kolony. I v rámci navazujících experimentů bude jednou z hlavních priorit minimalizovat spotřebu chemikálií a celkově vylepšovat ekonomiku procesu stripování.

Zajímavé výzvy je možno nalézt také v oblasti pokračování výzkumu zaměřeného na nitrifikaci digestátu. Dosud provedené experimenty proběhly s jeho ředěním, přičemž pro optimální řešení problému bude zapotřebí nalézt cesty k aplikaci procesu na digestát, který ředěn nebude. Za tímto účelem se mimo jiné předpokládá využití peristaltických čerpadel využívajících pro transport digestátu hadičky s podstatně větším vnitřním průměrem než aktuálně využívaná čerpadla. Touto cestou by měly být minimalizovány problémy s ucpáváním hadiček. Předpokládají se také aktivity spojené se snahou o minimalizaci nákladů na proces nitrifikace fermentačního zbytku mimo jiné v souvislosti se snahami o snížení nároků na dodávku vzduchu do nitrifikačního reaktoru za účelem snížení energetické náročnosti procesu.

V dalších fázích výzkumu se počítá s postupnou integrací stripování amoniaku a nitrifikace do dvoustupňového postupu zpracování digestátu a s ověřováním možnosti tento přístup aplikovat za účelem snížení nákladů na zpracování digestátu a celkové racionalizace procesu. Následně budou identifikovány možnosti rozšíření sledu zpracovatelských postupů o tepelné zahuštění s cílem určit optimální podmínky pro aplikaci soustavy stripování-nitrifikace-tepelné zahuštění. Účelem těchto aktivit přitom bude využít všech benefitů dílčích procesů, které byly zmíněny v úvodu tohoto příspěvku. Počítá se také s poloprovozním ověřením výsledků laboratorní fáze výzkumu.

Závěr

Digestát představuje materiál dobře využitelný ve výživě rostlin. Na druhou stranu je nakládání s ním spojeno s řadou problémů a aktuálně používaný přístup k jeho využití není ani zdaleka optimální. Výzkum v oblasti stripování amoniaku z digestátu a nitrifikace provozované v tomto materiálu naznačuje potenciál obou postupů ve smyslu jejich využití jako metod vedoucích k racionalizaci nakládání s digestátem. Zároveň je zřejmé, že oba tyto dílčí procesy je potřeba dále optimalizovat, přičemž jako zajímavá se jeví myšlenka jejich integrace do sekvence víceustupňového zpracování diskutovaného materiálu. Další benefity může přinést například jejich kombinace s tepelným zahuštěním digestátu předupraveného stripováním amoniaku a/nebo nitrifikací.

Poděkování

Výsledky tohoto příspěvku byly získány v rámci aktivit spojených s řešením projektu TAČR č. SQ01020303. Autoři tímto děkují poskytovateli dotace za finanční podporu.

Literatura

1. Straka F., Dohányos M., Zábranská J., Dědek J., Malihevský A., Novák J., Oldřich J.: *Bioplyn: Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů*. GAS s.r.o., Říčany 2003.
2. Dohányos M., Zábranská J., Jeníček P., Fialka P., Kajan M.: *Anaerobní čistírenské technologie*. NOEL 2000, Brno 1998.
3. Al Seadi T., Drosch B., Fuchs W., Rutz D., Janssen R.: *The Biogas Handbook - Science, Production and Applications*. Chapter 12 – Biogas digestate quality and utilization. Woodhead Publishing Limited 2013.
4. Whelan M.J., Everitt T., Villa R.: A mass transfer model of ammonia volatilisation from anaerobic digestate. *Waste Manage* 30, 1808 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.08.012>.
5. Finzi A., Riva E., Bicoku A., Guido V., Shallari S., Provolo G.: Comparison of techniques for ammonia emission mitigation during storage of livestock manure and assessment of their effect in the management chain. *J. Agric. Eng.* 50. 12 (2019). <https://doi.org/10.4081/jae.2019.881>.
6. Pedersen J., Hafner S.D.: Ammonia emissions after field application of anaerobically digested animal slurry: Literature review and perspectives.. *Agric. Ecosyst. Environ.* 357, 108697 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.agee.2023.108697>.
7. Sarec P., Novák V., Látal O., Dedina M., Korba J.: Digestate Application on Grassland: Effects of Application Method and Rate on GHG Emissions and Forage Performance. *Agronomy (Basel)*. 15 (5), 1243 (2025). <https://doi.org/10.3390/agronomy15051243>.
8. Efosa N., Häni C., Kupper T., Krause H.M., Six J., Bünemann E.K.: Ammonia emissions after trailing hose application of digestates and cattle slurry. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 130, (3) 419 (2025). <https://doi.org/10.1007/s10705-025-10407-7>.
9. Perazzolo F., Mattachini G., Riva E., Provolo G.: Nutrient losses during winter and summer storage of separated and unseparated digested. cattle slurry. *J. Environ. Qual.* 46 (4), 879 (2017). <https://doi.org/10.2134/jeq2016.07.0274>.
10. Li Y., Liu H., Li G., Luo W., Sun Y.: Manure digestate storage under different conditions: Chemical characteristics and contaminant residuals. *Sci. Total Environ.* 639, 19 (2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.128>.
11. Nicholson F., Bhogal A., Cardenas L., Chadwick D., Misselbrook T., Rollett A., Taylor M., Thorman R., Williams J.: Nitrogen losses to the environment following food-based digestate and compost applications to agricultural land. *Environ. Pollut.* 228, 504 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.023>.
12. Nařízení vlády č. 262/2012 Sb. O stanovení zranitelných oblastí a akčním programu. In: *Sbírka zákonů*. 27. 7. 2012.
13. Směrnice Rady 91/676/EHS o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů.
14. Míchal P., Švehla P., Tlustoš P.: Zpracování kapalně frakce fermentačního zbytku biologickou nitrifikací a tepelným zahuštěním. *Waste Forum*. 10, 299 (2017).
15. Palakodeti A., Azman S., Rossi B., Dewil R., Appels L.: A critical review of ammonia recovery from anaerobic digestate of organic wastes via stripping. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 143, 110903 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110903>.
16. Abba A., Domini M., Baldi M., Collivignarelli M.C., Bertanza G.: Investigation of the Main Parameters Influencing the Kinetics of an Ammonia Stripping Plant Treating Swine Digestate. *Sustainability*. 15 (13), 10494 (2023). <https://doi.org/10.3390/su151310494>.
17. Sengur O., Akgul D., Alper Bayrakdar A., Calli B.: Enhancing biogas production from chicken manure through vacuum stripping of digestate. *Biomass Convers. Biorefin.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04975-3>.
18. Chen Q.H., Yang D.H., Chen X., Wang X. K., Dong B., Dai X.H.: Vacuum ammonia stripping from liquid digestate: Effects of pH, alkalinity, temperature, negative pressure and process optimization. *J. Environ. Sci.* 149, 638 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2024.03.010>.
19. Vaněk, V. a kol.: *Výživa a hnojení polních plodin*. Profi Press s. r. o., Praha 2016.

20. Chiumenti A., da Borso F., Chiumenti R., Teri F., Segantin P.: Treatment of digestate from a co-digestion biogas plant by means of vacuum evaporation: Tests for process optimization and environmental sustainability. *Waste Manage.* 33, 1339 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.02.023>.
21. Vondra M., Masa, V., Bobak, P.: The potential for digestate thickening in biogas plants and evaluation of possible evaporation methods. *Chem. Eng. Trans.* 52, 787 (2016).
<https://doi.org/10.3303/CET1652132>.
22. Khan O., Mufazzal S., Khan Z.A., Sherwani A.F., Yahya Z., Alhodaib A.: Optimizing the performance parameters of vacuum evaporation technology for management of anaerobic digestate in a waste water treatment plant using fuzzy MCDM method. *Desalin. Water. Treat.* 320, 100864 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100864>.
23. Svehla P., Vargas C. M. L., Michal P., Tlustos P.: Thermal thickening of nitrified liquid phase of digestate for production of concentrated complex fertiliser and high-quality technological water. *J. Environ. Manage.* 276, 111250 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111250>.
24. Svehla P., Vargas C.M.L., Michal P., Tlustos, P.: Nitrification of the liquid phase of digestate can help with the reduction of nitrogen losses. *Environ. Technol. Inno.* 17, 100514 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100514>.
25. Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.: *Biologické čištění odpadních vod*. SNTL, Praha 1991.
26. Svehla P., Bartacek J., Pacek L., Hrnčířová H., Radechovský J., Hanc A., Jeníček P.: Inhibition effect of free ammonia and free nitrous acid on nitrite-oxidising bacteria during sludge liquor treatment: Influence of feeding strategy. *Chem. Pap.* 68, 871 (2014). <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0538-6>.
27. Horáková M., Janda V., Koller J.: *Analytika vody*. VŠCHT, Praha 2003.
28. Provolò G, Perazzolo F, Mattachini, G, Finzi A, Naldi E., Riva, E.: *Waste Manage.* 69, 154 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.047>.
29. Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G.: Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Poll. Contr. Fed* 48, 835 (1976).
30. Court M.N., Stephens R.C., Wais J.S.: Toxic effect of urea on plants: Nitrite toxicity arising from the use of urea as a fertiliser. *Nature* 194, 1263 (1962).

Reasonable Approaches to Digestate Handling

Pavel MÍČHAL, Pavel ŠVEHLA, Barbora KOUBKOVÁ, Jakub TEGEL, Pavel TLUSTOŠ

Česká zemědělská univerzita v Praze, Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6 - Suchbát

Summary

This paper is focused on the summarization of the knowledge in the field of innovative method of the treatment of digestate produced within the operation of agricultural biogas plants. The rationalization of the utilization of nutrients contained in the digestate is emphasised, especially the prevention of nitrogen losses during the handling with the digestate. Also the possibility of the digestate volume restriction is discussed with the aim to minimize the problems related to digestate storage and transport. The main aim of presented research is to identify the ways enabling optimal utilization of digestate in plant nutrition. Up to now gained results of laboratory research in the field of ammonia stripping providing valuable nitrogen fertilizer are summarised. Similarly, also the results of laboratory simulation of the nitrification process of digestate with the aim to prevent ammonia emission are presented. The results indicate relatively high potential for the application of tested methods in full scale conditions. The plans for subsequent research are also presented where the possibility of gradual transfer of developed technologies into practise is emphasised. These activities will include e.g. the integration of the stripping with the nitrification into more-stages treatment process. Also the possibility of the combining them with the thermal thickening of digestate will be evaluated.

Keywords: *biogas plants, digestate, ammonia emission, stripping, nitrification, thermal thickening*

TVIP 2026 21. – 23. 4. 2026 HUSTOPEČE – 1. CÍRKULÁŘ

VÁŽENÍ PŘÍZNIVCI APLIKOVANÉHO VÝZKUMU A RIZIKOVÉHO MANAGEMENTU, dovolujeme si vás pozvat na 20. ročník Týdne výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí (TVIP), který proběhne v termínu 21. – 23. dubna 2026 v Hustopečích u Brna. Tento ročník opět zastřešuje dvě tradiční specializovaná odborná setkání: konferenci APROCHEM a symposium ODPADOVÉ FÓRUM. Symposium se mimo aktuální projekty z oblasti odpadů, ochrany vod a ovzduší, blíže zaměří na odpady z recyklace a výroby automobilů, vedlejší produkty z potravinářství a na radioaktivní a další problémové odpady.

APROCHEM: Konference tematicky pokrývá oblast řízení rizik a bezpečnosti. Zaměřuje se zejména na řízení průmyslových rizik a rovněž na rizika při správě regionů, měst a obcí. Konference odráží význam výzev vyplývajících ze změn ovlivňujících naši společnost v oblasti širokého spektra rizikového managementu (mezinárodní bezpečnostní situace, bezpečnost kritické infrastruktury v souvislosti s uplatňováním nových technologií, rozšiřováním energetického mixu o alternativní zdroje energie, změnami klimatu atd.).

RIZIKOVÝ MANAGEMENT A PREVENCE A ODSTRAŇOVÁNÍ HAVÁRIÍ

❑ Posuzování a řízení rizik ❑ Prevence závažných průmyslových havárií ❑ Zkušenosti z odstraňování následků havárií ❑ Rizika při nakládání s chemickými látkami a přípravky ❑ Bezpečnost a hygiena práce	❑ Rizika související s nanomateriály (např. ve vztahu k potravinám) ❑ Rizika vyplývající z nových výzev (změna klimatu, nástup chytrých technologií, využití alternativních zdrojů energie a dopady geopolitických změn)
---	---

ODPADOVÉ FÓRUM: 20. ročník symposia pokračuje v prezentaci výsledků výzkumných projektů z celé oblasti průmyslové a komunální ekologie, tedy z oblasti odpadů, ochrany vod a ovzduší. Navíc budeme věnovat zvýšenou pozornost výzkumu cílicímu na aplikaci principů cirkulární ekonomiky a udržitelnosti v potravinářství, automobilním a dřevozpracujícím průmyslu a v nakládání s radioaktivními a dalšími problémovými odpady.

VEDLEJŠÍ PRODUKTY Z POTRAVINÁŘSTVÍ	ODPADY Z RECYKLACE I VÝROBY AUTOMOBILŮ
❑ Využití vedlejších produktů z výroby potravin ❑ Možnosti zhodnocení nevyužitých nebo znehodnocených potravin ❑ Membránové procesy k získávání cenných látek z vedlejších produktů a odpadních vod ❑ Recyklace a čištění odpadních vod ❑ Gastroodpady a anaerobní digesce ❑ Snižování uhlíkové a vodní stopy	❑ Postupy zpracování autovraků ❑ Odpadní provozní kapaliny ❑ Textil a plasty ze zpracování autovraků ❑ Pneumatiky ❑ Inovativní využití vedlejších produktů a odpadů z výroby automobilů a jejich dílů ❑ Ekologické aspekty výroby a provozu automobilů ❑ Environmentální aspekty výroby elektromobilů

DRUHÝ ŽIVOT DŘEVA	RADIOAKTIVNÍ A DALŠÍ PROBLÉMOVÉ ODPADY (RaO)
❑ Materiálové využití odpadů z těžby a zpracování ❑ Možnosti využití dřeva z demolic ❑ Požární vlastnosti produktů ❑ Dřevotřískové desky ❑ Chemické využití dřeva ❑ Recyklace nábytku ❑ Co s kontaminovaným dřevem?	❑ Postupy minimalizace a zneškodňování RaO ❑ Technické aspekty ukládání institucionálních radioaktivních odpadů ❑ Ochrana při nakládání s RaO ❑ Získávání a recyklace kritických surovin ❑ Kapalné a velkoobjemové odpady ❑ Výzkum kolem příprav hlubinného úložiště RaO

KLÍČOVÉ TERMÍNY

CENY VLOŽNÉHO

Přihlášky příspěvků	28. 2. 2026	Vložené	6 500 Kč
Zaslání plných textů do sborníku	31. 3. 2026		
Přihlášky účasti	31. 3. 2026		
Termín konání	21. – 23. 4. 2026		

PŘIHLÁŠKY PŘÍSPĚVKŮ A PREZENTACE PŘEDNÁŠEK

Příspěvky na TVIP mohou mít povahu přednášky v odborné sekci (15 min. přednáška a 5 min. diskuse) nebo vývěsky. Vývěsky mohou být až do formátu A0 na výšku, větší rozměry je třeba konzultovat s pořadatelem.

Termín přihlášek příspěvků je 28. 2. 2026. Přihlášky je možné zasílat výhradně prostřednictvím elektronického [formuláře](#) na www.tvip.cz. Pořadatel potvrzuje přijetí přihlášky a vyhrazuje si právo konečného rozhodnutí o přijetí příspěvku, formě jeho prezentace a zařazení do konkrétní sekce a programu.

Po uvedeném datu je možno přihlásit příspěvek buď po výzvě přípravného výboru, nebo do naplnění kapacity (sestavení konečného programu). Jednací jazyk je čeština a slovenština. Zahraniční přednášející (i posluchači) jsou vítáni, ale tlumočení nezajišťujeme. Komerční prezentace na konferenci je možná, více na www.tvip.cz.

DRUHÝ CÍRKULÁŘ A DALŠÍ INFORMACE

Druhý cirkulář s předběžným programem bude rozeslán v polovině března. Veškeré, průběžně aktualizované informace k TVIP naleznete na internetových stránkách www.tvip.cz. Konkrétní dotazy a připomínky adresujte buď na níže uvedené garanty, nebo na společnou adresu tvip@cemc.cz.

PŘIHLÁŠKY ÚČASTI

K účasti na TVIP se přihlašuje prostřednictvím [formuláře](#) na www.tvip.cz. Jeho součástí je i specifikace objednávaného ubytování a rozsahu stravování. Bližší informace na uvedených internetových stránkách.

Termín pro přihlášení je 31. 3. 2026. K účasti se přihlašují (a platí vložné) i autoři příspěvků, přednášky nejsou honorované. Za neodpřednášenou přednášku či za nevystavený poster fakturujeme poplatek 1000 Kč za zařazení příspěvku do programu a uveřejnění textu ve sborníku.

PLNÉ TEXTY PŘEDNÁŠEK

Autory všech příspěvků, přednášek i vývěsek žádáme o včasné předání konečného, graficky upraveného plného textu příspěvku v elektronické podobě v MS Word nejpozději do **31. 3. 2026**. Požadavky na grafickou úpravu textů do sborníku jsou uvedeny na internetových stránkách TVIP, kde je rovněž ke stažení vzorová šablona pro psaní textů. Sborník TVIP je vydáván v elektronické formě s označením ISBN.

PUBLIKACE VE WASTE FORUM

Časopis WASTE FORUM je dlouholetým mediálním i odborným garantem TVIP, od roku 2017 je indexován v databázi SCOPUS. V případě zájmu o publikaci příspěvku ze symposia v časopisu je toto možné. Jen text ve sborníku nesmí být shodný s verzí do časopisu v zájmu zachování publikační etiky.

Publikační jazyk je angličtina, čeština a slovenština. Redakční uzávěrky jsou pravidelně 8. 1., 8. 4., 8. 7. a 8. 10. Text je třeba upravit podle redakčních zvyklostí (více na www.wasteforum.cz/ v sekci [Pro autory](#)). Příspěvky jsou posuzovány minimálně dvěma nezávislými recenzenty. Hotové číslo bývá vystaveno na internetu zhruba 10 – 11 týdnů po redakční uzávěrce. Všechna čísla časopisu (aktuální i archivní) jsou volně ke stažení na stránkách www.wasteforum.cz.

POŘADATEL

České ekologické manažerské centrum, z.s.
28. pluku 524/25, Praha 10, PSČ 101 00
www.tvip.cz, tvip@cemc.cz
Tel.: (+420) 274 784 417
IČO: 45249741, DIČ: CZ45249741
Číslo účtu: 27534061/0100

KONTAKTY

- ▣ **Ing. Ondřej Procházka, CSc.**, programový garant symposia OF, šéfredaktor WASTE FORUM – prochazka@cemc.cz
- ▣ **Ing. Jiří Študent**, programový garant APROCHEM – student@cemc.cz
- ▣ **Ing. Vladimír Študent**, hlavní garant – studentv@cemc.cz