

Shrnutí řešení projektu „Možnosti využití vedlejších energetických produktů v cirkulární ekonomice“

Summary of the Project "Opportunities for the Use of Energy By-Products in the Circular Economy" / Zusammenfassung des Projekts „Möglichkeiten für die Nutzung von energetischen Nebenprodukten in der Kreislaufwirtschaft“

ING. PAVEL SCHMIDT¹, RNDR. MICHAL ŘEHOŘ, PH.D.¹, ING. LUKÁŠ ANDĚL¹
PROF. ING. ŠTEFAN MICHNA, PH.D.², DOC. PHDR. JAN NOVOTNÝ, PH.D.²,
ING. BC. ANNA KNAISLOVÁ²

¹VUHU a.s., Most

²Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí nad Labem

Přijato: 23. 7. 2024, recenzováno: 22. a 29. 8. 2024

ABSTRAKT

Řešením projektu z Operačního programu Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost poskytovatele dotace Ministerstva průmyslu a obchodu s názvem „Možnosti využití vedlejších energetických produktů v cirkulární ekonomice“, registrační číslo CZ.01.1.02/0.0/0.0/21_374/0027250, který byl ukončen v polovině roku 2023, byl výzkum možností alternativního využití vedlejších energetických produktů (VEP) jako recyklované suroviny pro výrobu udržitelných produktů uplatnitelných ve stavebnictví. Inovačním prvkem projektu je návrh a testování nových produktů na bázi VEP za využití technologie tlakového lití a technologie 3D tisku.

The solution of the project from the Operational Programme Enterprise and Innovation for Competitiveness of the Ministry of Industry and Trade, entitled „Opportunities for the Use of Energy By-Products in the Circular Economy“, registration number CZ.01.1.02/0.0/0.0/21_374/0027250, which was completed in mid-2023, was the research of the possibilities of alternative use of energy by-products (EBP) as recycled raw materials for the production of sustainable products applicable in the construction industry. The innovative element of the project is the design and testing of new EBP-based products using die-casting and 3D printing technology.

Die Lösung des Projekts aus dem Operationellen Programm Unternehmen und Innovation für Wettbewerbsfähigkeit des Ministeriums für Industrie und Handel mit dem Titel „Möglichkeiten für die Nutzung von energetischen Nebenprodukten in der Kreislaufwirtschaft“, Registriernummer CZ.01.1.02/0.0/0.0/21_374/0027250, das Mitte 2023 abgeschlossen wurde, war die Erforschung der Möglichkeiten der alternativen Nutzung von energetischen Nebenprodukten (ENP) als wiederverwertete Rohstoffe für die Herstellung von nachhaltigen Produkten, die in der Bauindustrie anwendbar sind. Das innovative Element des Projekts ist der Entwurf und die Erprobung neuer Produkte auf ENP-Basis unter Verwendung von Druckguss- und 3D-Drucktechnologie.

Klíčová slova: vedlejší energetické produkty - stavebnictví - extruze - 3D tisk
Keywords: energy by-products - construction - extrusion - 3D printing

1 | ÚVOD

VUHU a.s. se jako hlavní koordinátor podílel na řešení projektu z Operačního programu Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost poskytovatele dotace Ministerstva průmyslu a obchodu s názvem „Možnosti využití vedlejších energetických produktů v cirkulární ekonomice“, registrační číslo CZ.01.1.02/0.0/0.0/21_374/0027250 (dále jen „Projekt“). Na základě zpracované náplně celého projektu, která spočívala v účinné spolupráci s energetickou skupinou Sev.en Energy (zastoupenou partnerem Sev.en Inntech a.s., dále jen Seven), která provozuje dva povrchové lomy na hnědé uhlí a současně také dvě hnědouhelné elektrárny v ČR – Počerady a Chvaletice, a s Univerzitou Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem (UJEP), bylo podrobně prozkoumat vlastnosti a složení jak produkovaných, tak i uložených VEPů s ohledem na jejich potenciál uplatnění v oběhovém hospodářství a navrhnout využití

telné a tržně uplatnitelné produkty ve stavebnictví v souladu s principy cirkulární ekonomiky. V rámci projektu byly naplánovány tři výzkumné úkoly (VU):

- VU1 – Detailní průzkum složišť popílků elektřáren Počerady a Chvaletice a analýza složení VEP (zejména strusek a popílků)
- VU2 – Výzkum možného využití VEP ve stavebnictví jako suroviny ve stavebnictví pro extruzi/tlakové lití
- VU3 – Výzkum možného využití VEP ve stavebnictví jako suroviny pro 3D tisk

Jako hlavní výstup projektu bylo stanoveno získání 2 užitečných vzorů s následující definicí:

- Prototypový výrobek tvarovky po extruzi/tlakovém lití (technologie, složení, vlastnosti)/technologická příprava geopolymerní směsi pro extruzi/tlakové lití,

- Prototypový výrobek tvarovky po 3D tisku (technologie, složení, vlastnosti) / technologická příprava geopolymerní směsi pro 3D tisk.

2 | HLAVNÍ NÁPLŇ PROJEKTU

V rámci řešení okruhů jednotlivých výzkumných úkolů byly podrobněji definovány následující programy činností, přičemž výzkumné úkoly VU2 a VU3 měly prakticky paralelní strukturu náplně obou výzkumných úkolů:

Výzkumný úkol VU1

a) Systematický průzkum složiště v Počeradech a Chvaleticích

- Provedení systematického průzkumu obou složišť včetně aktuálně produkovaných VEPů v daných lokalitách s popisem relevantních vlastností úložišť.

b) Úprava vzorků a provedení rozborů

- Úprava vzorků pro účely posouzení možnosti využití popílků jako suroviny pro stavební materiály.

c) Analýza stopových prvků

- Provedení analýz stopových prvků se zaměřením na obsahy prvků vzácných zemin, které jsou hodnoceny jako kritická surovina jak v plat-

né Surovinové politice ČR, tak i v surovinové politice EU.

Výzkumný úkol VU2 a VU3

a) Návrh směsí VEP pro přípravu geopolymérů

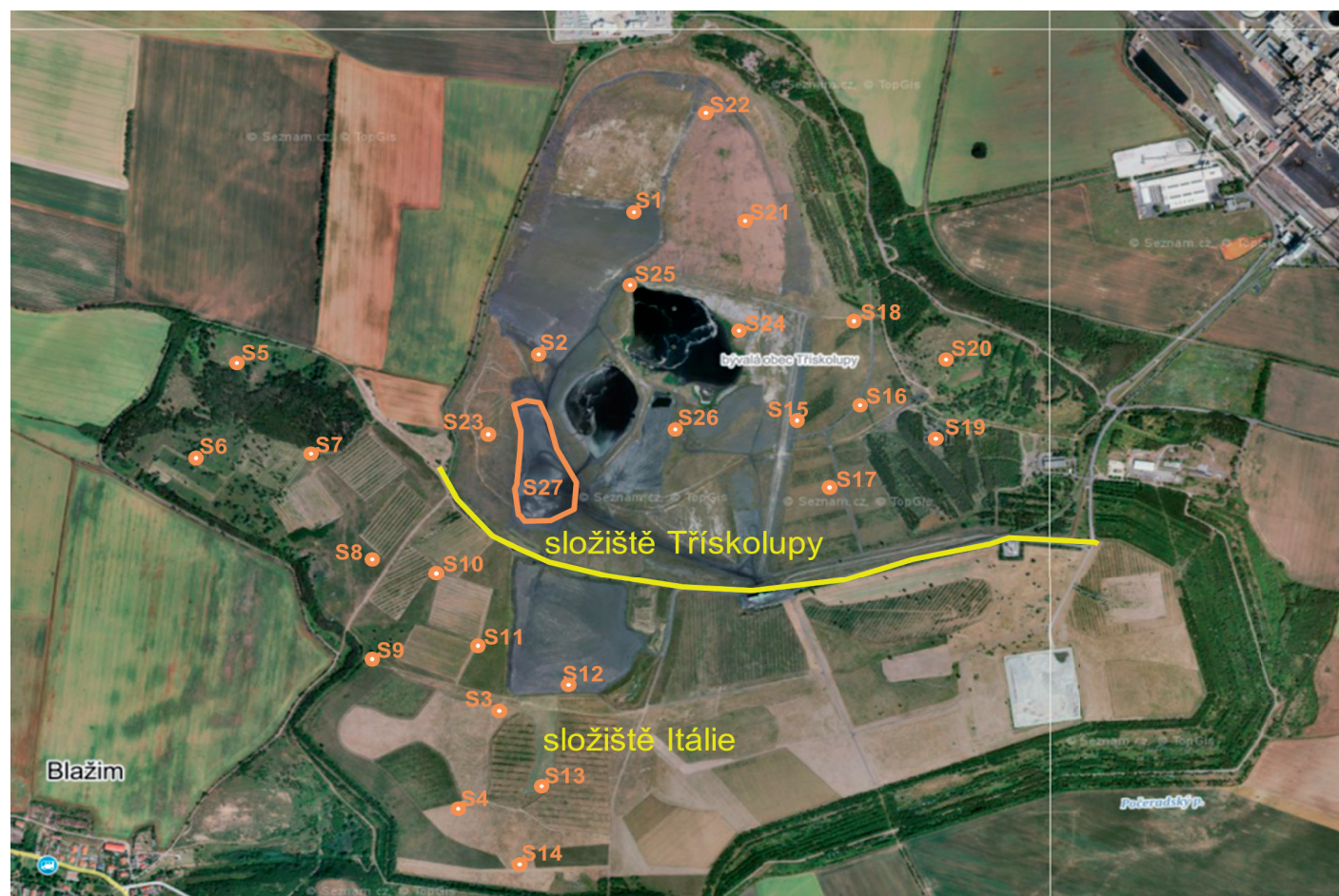
- V návaznosti na současný stav poznání v dané problematice a průběžné výsledky rozborů vzorků vypracování návrhů možného složení směsí VEP vhodných pro přípravu geopolymérů pro extruzi/tlakové lití a rovněž 3D tisk.

b) Příprava geopolymérů z charakterizovaných vzorků

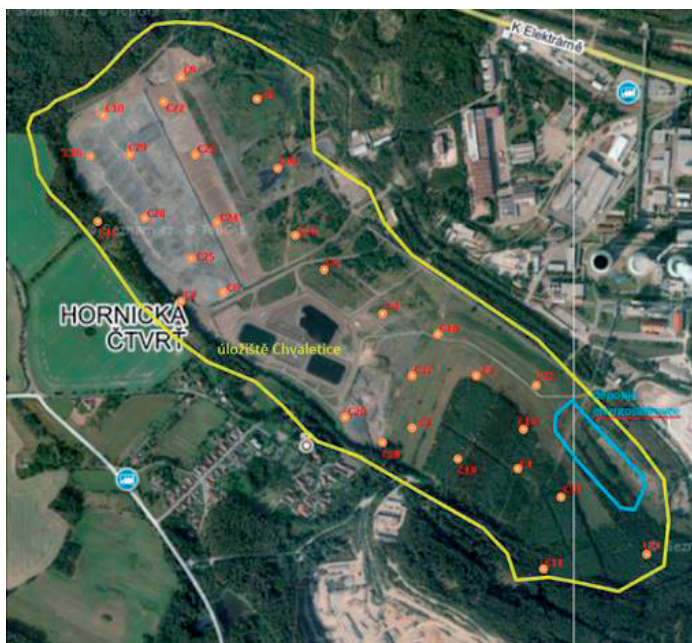
- Příprava směsí z vedlejších energetických produktů (popílků, strusky či kombinace popílku a strusky) a jejich alkalické aktivování pomocí zásaditě reagujících látek, jako jsou alkalické hydroxidy nebo některé soli alkalických kovů (alkalické uhličitany nebo křemičitany, vodní sklo).

c) Analýzy/testování v návaznosti na požadavky vyplývající z výzkumných úkolů VU2 a VU3

- Charakterizace připravených směsí z hlediska vlivu alkalického aktivátoru, vody či teploty, zkoumání mikrostruktury a dalších vybraných vlastností dle potřeb výzkumu pro jednotlivé aplikace.



Obr. 1: Identifikace jednotlivých sond na mapovém podkladu v úložišti EPC (mapový podklad www.mapy.cz).



Obr. 2: Identifikace jednotlivých sond na mapovém podkladu v úložišti ECHV (mapový podklad www.mapy.cz).

d) Extrudování/tlakové lití výsledných produktů a 3D tisk se suspenzí

- Provedení testů extruze/tlakové lití výsledných produktů, aplikace technologie založená na plastickém tváření pomocí šnekového lisu do konečného tvaru, variantní využití technologického postupu tlakového lití do formy za působení tlaku. Testování možností 3D tisku ve formě tvarovek či různých forem s možností konečné úpravy žárově odolnými geopolymerními nátěry.

e) Testování vlastností výsledných produktů (struktura, mechanické a tepelné vlastnosti, chemické složení, izolační vlastnosti, zkoušky v klimatické komoře)

- Testování výsledných produktů (tvarovek) v rozsahu sledování mikrostruktury, fázového složení a vybraných mechanických, tepelných, chemických či izolačních vlastností.

f) Příprava a podání užitého vzoru

- Příprava a podání přihlášky užitečných vzorů Úřadu průmyslového vlastnictví.

3 | ŘEŠENÍ VÝZKUMNÉHO ÚKOLU VUI

Prvotní součástí řešení výzkumného úkolu bylo provedení systematického průzkumu složišť popelů u elektráren Počerady a Chvaletice. Pro návrh sítě sondážních prací bylo na jednotlivých specifikovaných úložištích provedeno šetření historických souvislostí jejich budování s návazností na provoz samotných energetických zdrojů s produkcí popelovin a systémem jejich ukládání na úložištích. Bylo zjištěno, že některé údaje o provozování samotných elektráren již nebyly dostupné s ohledem na řízení

a archivaci provozních údajů předešlých vlastníků energetických zdrojů. Vlastní geologické práce pak byly navázány rovněž na podrobné terénní rekonoskace a zjišťování provozních situací na základě zkušeností s dlouholetými pracovníky jednotlivých elektráren.

Specifikovaná úložiště jsou definována jako vymezené prostory pro řízené ukládání VEP z Elektrárny Počerady (EPC) a Elektrárny Chvaletice (ECHV). Historicky jsou to prostory, kde probíhalo nejdříve ukládání popelovin hydraulickou cestou (plavením) jako odkaliště a od 90. let pak spolu s technologickými změnami ekologizace elektráren a novým systémem popelového hospodářství byly v daných prostorech projektovány revitalizační projekty s modelováním krajiny formou stavebně technických postupů ukládání stavebních výrobků na bázi VEP.

3.1 | SONDÁŽNÍ A VZORKOVACÍ PRÁCE

Vlastní sondážní práce byly prováděny pomocí speciální ruční odběrové techniky, která umožňuje realizovat průzkumné práce do hloubkového horizontu až cca 5 m podle skutečného stavu zemního horizontu [4]. V polohách s výskytem nadměrných valounů nebo kompaktního vytvrdělého stabilizátu touto technikou nelze realizovat průzkumné práce, ty by musely být nahrazeny těžší strojní vrtací soupravou. Základní informace o rozsahu a umístění



Obr. 3: Sondování v terénu – lokalita úložiště ECHV. (Foto: M. Řehoř).



Obr. 4: Ukázka vrtného jádra s patrným profilováním.
(Foto: P. Schmidt).

průzkumných sond u jednotlivých úložišť Počerady a Chvaletice jsou zaneseny do leteckých snímků zájmových lokalit na obrázcích č. 1 a 2. Terénní práce byly rovněž doplněny podrobnou fotodokumentací jak charakteru vlastního sondovacího místa, tak geologického profilu jednotlivých sond.

Příkladové fotografie jsou uvedeny na obrázcích č. 3 a 4.

Z uvedených obrázků rozmístění průzkumných sond v jednotlivých úložištích vyplývá, že na každém úložišti bylo provedeno cca 30 průzkumných sond. Uvedení podrobného profilování všech sond by přesáhlo rámec tohoto příspěvku.

Ze všech sond bylo provedeno vzorkování vytypovaných horizontů tak, aby byla zajištěna dostatečná vypovídací schopnost přítomných typových materiálů jak v úložištích Počerady (Itálie a Třískolupy) u EPC, tak v úložišti Chvaletice u ECHV z hlediska časového i materiálového. Jednalo se tak zejména o hlavní typy přítomných materiálů: struska, stabilizát, struskopopílková směs a jemnozrnný popílek. Kromě toho byly u obou lokalit odebrány vzorky současné produkce VEP ve formě výrobních komodit - neaditivovaného granulátu z EPC a stabilizátu z ECHV.

Identifikace všech odebraných vzorků pro následné analytické práce je provedena v tabulkách 1 a 2.

Tab. 1: Přehled a popis odebraných vzorků - úložiště Počerady.

Ozn. vzorku	Popis vzorku
S1	směs strusky a popílku (horizont 0-60 cm)
S2	struska s příměsí popílku (horizont 0-200 cm)
S3	směs strusky a popílku s převahou popílku (horizont 20-320 cm)
S4	směs strusky a popílku s převahou popílku (horizont 20-210 cm)
S5	struskopopílková směs (horizont 25-300 cm)
S6	struskopopílková směs (horizont 30-260 cm)
S7	struskopopílková směs (horizont 25-340 cm)
S8	struskopopílková směs (horizont 25-260 cm)
S10/1	popílek s příměsí jemné strusky (horizont 25-400 cm)
S10/2	struska (horizonty 50-60 cm a 230-250 cm)
S12	struska z deponie
S13	popílek s nepatrnou příměsí strusky (horizont 20-400 cm)
S14	popílek s nepatrnou příměsí strusky (horizont 15-400 cm)
S15	úlomky velmi kompaktního stabilizátu (horizont 20-40 cm)
S16	rozvolněný stabilizát (horizont 110 - 360 cm)
S17	struska (horizont 30-200 cm)
S18	rozvolněný stabilizát (horizont 80-240 cm)
S19	struska (horizont 0-120 cm)
S21	úlomky velmi kompaktního stabilizátu (horizont 35-60 cm)
S22	rozvolněný stabilizát (horizont 35-220 cm)
S23/1	struska (horizont 30-200 cm)
S23/2	rozvolněný stabilizát s úlomky kompaktního stabilizátu (horizont 205-220 cm)
S24	struska (horizont 5-160 cm)
S25	popílek (horizont 120-300 cm)
S26	struska (horizont 30-360 cm)
S27	struska (deponie)
S28	popílkový granulát neaditivovaný (současná produkce pro rekultivaci lomu Vršany)

Tab. 2: Přehled a popis odebraných vzorků - úložiště Chvaletice.

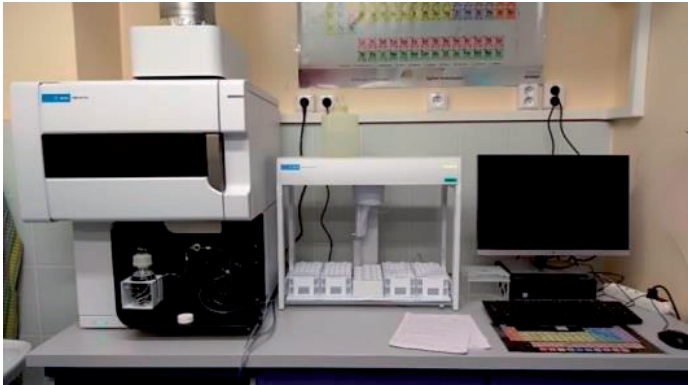
Ozn. vzorku	Popis vzorku
C1	popílek s příměsí jemné strusky (horizont 7-260 cm)
C2	popílek s příměsí strusky (horizont 45-260 cm)
C3	popílek s nepatrnou příměsí strusky (horizont 35-225 cm)
C4	struskopopílková směs (horizont 20-70 cm)
C5	struskopopílková směs (horizont 20-280 cm)
C6	popílek s příměsí strusky (horizont 15-100 cm)
C7	popílek jemnozrnný (směsný vzorek z deponie)
C8	struska (horizont 40-265 cm)
C9	struska s příměsí popílku (horizont 40-300 cm)
C10	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 40-100 cm)
C11	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 45-60 cm)
C13	popílek (horizont 35-70 cm)
C15	úlomky zpevněného popílku (horizont 35-75 cm)
C16	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 40-110 cm)
C17	popílek s příměsí strusky (horizont 40-200 cm)
C18	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 35-55 cm)
C19a	popílek (horizont 20-100 cm)
C19b	popílek s příměsí strusky (horizont 100-280 cm)
C20a	struska (zásekový vzorek)
C20b	struska (zásekový vzorek)
C20c	struska (zásekový vzorek)
C21	struskopopílková směs (horizont 30-100 cm)
C22	struskopopílková směs s úlomky zpevněného popílku (horizont 20-140 cm)
C23	popílek s příměsí strusky (horizont 20-50 cm)
C24	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 20-65 cm)
C25	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 15-90 cm)
C26	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 20-100 cm)
C27	popílek (zásekový vzorek)
C28	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 15-110 cm)
C29	popílek s úlomky zpevněného popílku (horizont 15-55 cm)
C30	popílkový stabilizát (současná produkce ECHM)

3.2 | LABORATORNÍ ANALÝZY

V následujícím textu je uveden popis proponovaných laboratorních činností, způsoby úpravy a přípravy jednotlivých zkušebních vzorků k laboratornímu testování a způsoby vyhodnocení výsledků laboratorních analýz.

Pro provedení analýz stopových prvků se zaměřením na obsahy prvků vzácných zemin, které jsou hodnoceny jako kritická surovina v ČR i EU, bylo potřeba provést řadu přípravných prací, a to vzhledem ke skutečnosti, že sledované zájmové prvky (Se, Y, Ti, La, Pr, Nb, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, As, Li) nebyly v laboratoři běžně stanovovány za předpokladu využití kvantitativní analýzy metodou emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Po úvodních standardních krocích úpravy odebraných vzorků metodami homogenizace, kvartace a předsušení bylo třeba určit, který typ rozkladu je pro daný parametr vhodnější. Proto byly využity dva postupy rozkladu vzorků. Prvním postupem rozkladu bylo použití roztoku lučavky královské (směs koncentrované kyseliny dusičné a chlorovodíkové) [5], druhý postup byl založen na využití mikrovlnné technologie za vysokého tlaku v uzavřených nádobkách [6].

Původním záměrem pro řešení projektu bylo pouze využití funkce IntelliQuant přístroje ICP OES, která provádí semikvantitativní analýzu vzorků na obsah prvků v téměř celé periodické tabulce bez využití standardních roztoků, pouze za využití tabulovaných hodnot intenzit záření na daných vlnových délkách. Dává tak orientační výsledky, které zahrnují vysoce koncentrované prvky a software tak ne vždy všechny sledované prvky vyhodnotí. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto, že v rámci řešení projektu nebude využita funkce IntelliQuant jako primární analýza, ale pro sledované prvky vzácných zemin místo toho bude využit standardní postup, tj. kalibrace prvků pomocí standardních roztoků. Nicméně výsledky ze semikvantitativní analýzy byly rovněž využity a mohou sloužit jako vodítko pro posouzení přítomnosti dalších prvků ve sledovaných maticích (Rb, Al, V, Cr, Sn, Na, K apod.). Vlastní



Obr. 5: Přístroj ICP- OES - Agilent 5800, automatický podavač SPS 4 a PC jednotka. (Foto: L. Anděl).

chemické analýzy pak probíhaly v přístroji Agilent 5800 VDV (obrázek č. 5) [7].

3.3 | VÝSLEDKY LABORATORNÍCH ANALÝZ

V následujícím textu jsou komplexně zpracovány výsledky laboratorních analýz odebraných vzorků z obou zájmových úložišť Počerady a Chvaletice. Kvantitativní analýza stopových prvků byla provedena měřením všech výše uvedených vzorků získaných rozkladem lučavkou královskou a u vytipovaných vzorků rovněž mikrovlnným rozkladem. Ze souboru všech výsledků jednotlivých vzorků byly vypočteny průměrné hodnoty u jednotlivých prvků, směrodatná odchylka, minimum a maximum. Výsledky stanovení u vzorků z úložiště Počerady jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4.

Výsledky stanovení u vzorků z úložiště Chvaletice jsou uvedeny v tabulce 5 pro vzorky rozložené pomocí lučavky královské a v tabulce 6 pro vzorky s mikrovlnným rozkladem.

Sledovatelné rozdíly stanovených koncentrací testovaných kovů mezi mikrovlnným rozkladem a extrakcí lučavkou královskou jsou způsobeny jiným principem převodu kovů do roztoku, kdy při mikrovlnném rozkladu dochází k celkové mineralizaci materiálu vlivem směsi kyselin a peroxidu vodíku beze zbytku, zatímco při extrakci lučavkou královskou může zbývat ve vzorku pevná frakce. Vhodnost těchto rozkladů pro analýzy směsi VEP by bylo vhodné posoudit v průběhu řešení dalších navazujících projektů.

Výsledky semikvantitativní analýzy vzorků za využití funkce IntelliQuant na obsah prvků jsou zobrazovány skutečně jako výsek téměř celé periodické

tabulky prvků s vyznačením prvků, které byly zaznamenány v měřeném spektru podle jejich koncentrační úrovně. Jako příklad takového výsledkového výstupu je na obrázku č. 6 uveden grafický záznam měření vzorku ze sondy S2 z úložiště Počerady jako struska s příměsí popílku (hloubkový horizont 0-200 cm).

Dle screeningové analýzy je možno dominantní stopové prvky obsažené ve vzorcích VEPů odebraných na úložištích rozdělit do dvou skupin [1].

a. Obecné kovy - tyto kovy jsou v průmyslu velmi běžně používány a jsou proto obchodovány na komoditních burzách jako futures.

Jedná se o tyto prvky: hliník (Al), olovo (Pb), železo (Fe), zinek (Zn) a cín (Sn).

b. Strategické kovy - jedná se o kovy, které se často kombinují se vzácnými zeminami ve skupinách, jako jsou high-tech kovy nebo technologické kovy. Jako „strategické“ jsou označovány proto, že tyto prvky jsou obvykle pro vyvážející země zásadně důležitými zdroji příjmů. Pro dovážející země, které se většinou zabývají zpracováním těchto kovů, mají také strategický význam. Využívají se pro špičkové zbraňové systémy, automobily, elektronické zboží, farmaceutickou a lékařskou technologii atd.

V případě vzorků odebraných VEPů se jedná o tyto strategické prvky (kovy): kadmium (Cd), chrom (Cr), lithium (Li), hořčík (Mg), mangan (Mn), titan (Ti), vanad (V) a zirkonium (Zr).

Přehled všech získaných výsledků ze všech měření je dostupný v dílčí technické zprávě z řešení projektu [2] a samostatně může sloužit jako datová základna pro další využití.

Tab. 3: Výsledky kvantitativního stanovení rozklad (rozklad lučavka královská) - úložiště Počerady.

Označení vzorku	As	Dy	Er	Eu	Gd	La	Li
	[mg/kg]						
Průměr	17,7838	6,6650	1,9288	0,8738	5,2763	15,5604	29,9011
Směrodatná odchylka	14,4319	1,2689	0,3037	0,1760	0,8883	3,5711	6,9780
Minimum	3,3476	4,4823	1,4245	0,5887	3,8016	9,1302	16,4594
Maximum	59,7961	9,7331	2,6602	1,3413	7,5152	21,6689	39,3123

Tab. 3 - pokračování: Výsledky kvantitativního stanovení rozklad (rozklad lučavka královská) - úložiště Počerady.

Označení vzorku	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Ti	Y
	[mg/kg]						
Průměr	15,4386	10,2092	8,1624	3,7946	17,6348	1437,2705	9,1098
Směrodatná odchylka	3,4350	3,9146	1,2468	0,9154	11,6459	241,4964	1,6433
Minimum	9,5152	6,7438	6,2435	2,3534	10,0338	953,7934	6,6272
Maximum	21,7852	26,2744	11,1479	6,4968	66,0958	1877,4088	13,0349

Tab. 4: Výsledky kvantitativního stanovení rozklad (mikrovlnný rozklad) - úložiště Počerady (tabulka je rozdělena na dvě části).

Označení vzorku	As	Dy	Er	Eu	Gd	La	Li
	[mg/kg]						
Průměr	14,1738	4,7565	6,5854	0,7249	24,7887	1,5099	137,6868
Směrodatná odchylka	13,4170	1,5595	0,7142	0,0998	2,1826	1,0105	22,4371
Minimum	4,3296	3,5241	5,9481	0,6175	23,2145	0,1129	113,0824
Maximum	33,313	6,8344	7,5514	0,8447	27,9173	2,3756	164,7557

Označení vzorku	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Ti	Y
	[mg/kg]						
Průměr	3,2656	9,7813	8,7557	1,3395	27,5867	8301,0096	1,3034
Směrodatná odchylka	1,1575	3,6331	2,2482	0,4650	11,9408	688,9468	0,8115
Minimum	2,2906	7,1697	6,6421	0,9274	19,0188	7772,4201	0,7009
Maximum	4,5862	15,0785	11,8174	1,89	45,2311	9308,2255	2,4376

Tab. 5: Výsledky kvantitativního stanovení rozklad (rozklad lučavka královská) - úložiště Chvaletice (tabulka je rozdělena na dvě části).

Označení vzorku	As	Dy	Er	Eu	Gd	La	Li
	[mg/kg]						
Průměr	99,1573	1,9055	1,7141	0,7764	6,9401	12,4166	29,0666
Směrodatná odchylka	80,1663	0,6140	0,3544	0,1569	2,0703	3,3864	10,0613
Minimum	249,879	3,553	2,768	1,19	12,213	19,661	46,29
Maximum	25,047	1,072	1,039	0,461	4,083	6,849	12,817

Označení vzorku	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Ti	Y
	[mg/kg]						
Průměr	19,4646	10,4018	6,7594	3,3223	0,5324	1180,3957	9,1312
Směrodatná odchylka	4,5277	2,5872	1,1045	0,9430	0,2282	251,6641	2,6506
Minimum	29,744	17,801	9,256	5,471	1,12	1793,756	17,079
Maximum	10,928	6,779	4,378	1,788	0,295	723,97	5,751

Tab. 6: Výsledky kvantitativního stanovení rozklad (mikrovlnný rozklad) - úložiště Chvaletice (tabulka je rozdělena na dvě části).

Označení vzorku	As	Dy	Er	Eu	Gd	La	Li
	[mg/kg]						
Průměr	123,7336	1,3718	8,3306	1,1270	8,5804	12,9016	170,4520
Směrodatná odchylka	69,7857	0,8613	0,7987	0,2762	1,5797	9,1267	15,0687
Minimum	241,134	2,525	9,704	1,57	11,274	26,574	199,558
Maximum	33,319	0,459	7,578	0,847	6,257	3,256	158,041

Označení vzorku	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Ti	Y
	[mg/kg]						
Průměr	69,5928	11,4443	10,3336	2,9926	-0,4440	10997,5123	6,6445
Směrodatná odchylka	8,4166	2,3619	3,3133	1,4763	0,1334	1070,4766	4,5081
Minimum	85,22	15,23	14,716	5,153	-0,174	12559,009	12,847
Maximum	57,967	8,178	5,258	1,478	-0,577	9329,905	1,998

Obr. 6: Screening IntelliQuant - vzorek S2 - uložště Počerady (rozklad lučavka královská).

H uncal																	He
Li (633.5)	Be											B (607.8)	C uncal	N	O uncal	F	Ne
Na (209.6)	Mg (573.9)											Al (>1000)	Si	P	S (128.4)	Cl (0.8)	Ar uncal
K (914.4)	Ca	Sc	Ti	V (28.3)	Cr (7.0)	Mn (201.2)	Fe	Co	Ni (1.5)	Cu	Zn (2.2)	Ga	Ge	As	Se (55.8)	Br	Kr
Rb (>1000)	Sr (12.3)	Y	Zr (6.1)	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd (6.5)	Ag (>1000)	Cd (8.4)	In	Sn (>1000)	Sb	Te	I uncal	Xe
Cs	Ba (33.2)	La (232.4)	Hf	Ta	W	Re	Os (215.9)	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb (285.1)	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd (167.2)	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

4 | DOPLŇUJÍCÍ LABORATORNÍ ANALÝZY A HODNOCENÍ VEP Z HLEDISKA BUDOUCÍCH APLIKACÍ

Pro účely posouzení vhodnosti a charakterizaci dalších vlastností VEP k proponovaným činnostem výzkumných úkolů VU2 a VU3 bylo provedeno další doplňující laboratorní testování odebraných vzorků VEP jak z již uložených materiálů na uložštích, tak i vzorků okamžité produkce v jednotlivých energetických zdrojích. Dále je provedeno rovněž shrnutí základních podmínek pro využívání VEP při jejich budoucím zakomponování do předpokládaných výrobků nahrazujících současnou produkci z původních přírodních surovin (keramika, tvarovky, dlažby apod.).

4.1 | VZORKY K ANALÝZÁM

Analýzám byly podrobeny tři různé typy vzorků VEP (popílek čistý, struska a popílek s karbidem vápenatým, resp. granulát). Pro srovnání některých vlastností byl testování podroben rovněž vzorek drcené běžné obkladové keramiky (RAKO). Bližší specifikace odebraných vzorků:

- 1) vzorky strusky z deponie - směsný vzorek,
- 2) vzorky granulátu (popílek s karbidem vápenatým) z deponie - směsný vzorek,
- 3) vzorky čerstvého popílků - směsný vzorek,
- 4) vzorky obkladové keramiky - směsný vzorek.

Z prováděných doplňkových analýz, které měly význam pro další speciální práce v projektu, lze vyjmenovat testování rentgenovou difrakční analýzou, rentgenovou fluorescencí, zjišťování obsahu radio-

aktivních látek, stanovení obsahu dioxinů a furanů, těkavých aromatických látek (uhlovodíků), těžkých kovů a dalších vybraných prvků a stanovení vyluhovatelnosti.

4.2 | VÝSLEDKY DOPLŇKOVÝCH ANALÝZ

Z komplexních provedených analýz je určitě nejzajímavější uvést výsledky rentgenové fluorescence [8] a dalších stopových prvků. Výsledky ostatních analýz nevykazovaly žádná nepředpokladatelná zjištění, která by omezovala následné aplikační využití, a proto nejsou uváděny v dalším textu. Fázové složení vzorků VEP zjišťované rentgenovou fluorescencí v porovnání s běžně používanou obkladovou keramikou je uvedeno v tabulce 7. Prvky zvýrazněné v tabulce jsou prvky, které se v materiálu nacházejí v obsahu vyšším než 1 %. Ostatní nalezené prvky, které jsou obsaženy pod 1 %, nejsou z hlediska následujícího výzkumu zajímavé, neovlivňují vlastnosti materiálu a může se navíc jednat i o nečistoty.

Komplex těžkých kovů a dalších vybraných prvků byl stanovován podle standardních laboratorních postupů, kdy bylo použito rozkladu pomocí roztoku lučavky královské s analytickou koncovkou metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) a stanovení obsahu rtuti v jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrofotometru AMA 254. Obsahy kadmia Cd a olova Pb byly provedeny metodou atomové absorpční spektrofotometrie AAS – plamenová metoda. Výsledky shrnuje tabulka 8.

Na základě provedených analýz byly pro další proponovaný výzkum formulovány následující závěry:

Tab. 7: Fázové složení zjištěné rentgenovou fluorescencí.

Fázové složení [hm. %]	Popílek čistý	Struska	Popílek s karbidem vápenatým	Obkladová keramika
SiO ₂	52,780	50,760	52,990	66,453
Al ₂ O ₃	34,090	33,480	34,120	23,342
Fe ₂ O ₃	4,460	5,960	4,320	4,555
K ₂ O	1,750	1,670	1,640	1,852
TiO ₂	1,920	2,170	1,970	1,120
CaO	2,240	2,970	2,200	0,419
MgO	1,060	1,120	1,010	0,859
Na ₂ O	0,343	0,399	0,387	0,640
P ₂ O ₅	0,203	0,320	0,196	0,119
SO ₃	0,703	-	0,712	0,046
S	-	0,543	-	-
Cl	0,052	0,133	0,066	0,048
V ₂ O ₅	0,063	0,073	0,061	0,036
Cr ₂ O ₃	0,026	0,033	0,027	-
MnO	0,032	0,061	0,032	0,033
NiO	0,010	0,023	0,011	0,035
CuO	0,009	0,010	0,009	0,019
ZnO	0,016	0,008	0,016	0,013
Ga ₂ O ₃	0,008	0,006	0,007	-
Rb ₂ O	0,021	0,021	0,019	0,013
SrO	0,056	0,057	0,052	0,008
Y ₂ O ₃	-	0,006	-	0,004
ZrO ₂	0,048	0,054	0,050	0,043
Nb ₂ O ₅	0,013	0,015	0,013	-
I	-	0,022	-	-
BaO	0,068	0,059	0,056	0,258
La ₂ O ₃	0,005	-	-	-
CeO ₂	0,011	0,013	0,013	0,073
Nd ₂ O ₃	-	0,006	-	-
PbO	-	-	-	0,009

- Obkladová keramika obsahuje vyšší obsah křemíku a naopak nižší obsah hliníku než VEP. Pro budoucí vývoj to může předpokládat úpravu chemického složení VEP např. přimícháním určitého množství oxidu křemičitého.
- S největší pravděpodobností bude nutné eliminovat vyšší obsah uhlíku u strusky (10-12 %), který na základě dlouhodobých poznatků z oblasti využívání VEP zejména do betonu má celou řadu negativních dopadů na výsledné produkty.

Tab. 8: Stanovení obsahu těžkých kovů a dalších vybraných prvků.

Prvek	Popílek čistý	Struska	Popílek s karb. váp.
	[mg/kg suš]		
Al	8 800	21 800	7 940
Ba	119	155	103
Be	1,32	1,32	0,936
Bi	<0,50	<0,50	<0,50
Cd	<0,40	<0,40	<0,40
Co	7,34	7,03	6,91
Cr	17,7	23,6	17,1
Cu	17,0	23,7	15,0
Mg	1100	2730	1240
Mn	148	834	186
Mo	2,34	0,74	2,01
Ni	22,6	29,1	22,3
Pb	6,5	5,1	5,3
Sn	1,97	1,39	1,63
Sr	79,9	94,3	62,4
Te	<0,50	<0,50	<0,50
Ti	1260	1130	1160
Tl	<0,10	<0,10	<0,10
V	109	54,4	94,0
Zn	34,6	39,6	36,5

- Bude potřeba provést veškerá měření a testování (mechanických vlastností, tepelné vodivosti, smáčitelnosti atd.) vyrobených variant tvarovek a porovnat výsledky se stávajícím materiálem.
- Vzhledem k podlimitním hodnotám indexu hmotnostní aktivity radionuklidů VEP není jejich využití z tohoto hlediska limitujícím faktorem ani pro vnitřní prostory staveb, proto je prozatím možno uvažovat využití testovaných VEP pro obkladové materiály budov, dlažby, stavební tvarovky apod. bez omezujících opatření.

5 | VÝZKUM MOŽNÉHO VYUŽITÍ VEP VE STAVEBNICTVÍ JAKO SUROVINY PRO EXTRUZI/TLAKOVÉ LITÍ

Ve spolupráci se zástupci Ústavu anorganické chemie Akademie věd (ÚACH), jako externího spolupracovníka projektu, probíhalo postupně upřesňování možností využití VEP jako plniva do geopolymerních suspenzí. Z této spolupráce vyplynuly hlavní směry možného využití VEP. První zaměření se týkalo možnosti výroby tvarovek pro venkovní použití ve

formě dlažeb, druhou cestou bylo vyrábět tvarovky a keramické obklady, třetí cestou bylo se zaměřit na výrobu předmětů venkovní potřeby (květináče, sochy) a čtvrtým směrem byly možnosti výroby protihlukových stěn.

Bylo definováno, že pro výrobu tvarovek, obkladové keramiky či dlažby lze použít několik výrobních postupů, a to zejména odlévání, tlakové lití, extruzi nebo 3D tisk. Řešení samotného projektu pak předpokládalo zejména použití technologie tlakového lití či extruze a možnosti 3D tisku. Pro tyto účely bylo potřeba najít optimální složení geopolymerní suspenze pro jednotlivé technologie. Byl zvláště testován přírůstek popílků a zvláště přírůstek strusky do geopolymerní suspenze. Zároveň byla definována možná rizika spojená s praktickým využitím u popílkové a struskové suspenze, a to zejména:

- Finální produkty nemusí plně nahradit stávající technologie a nabízený sortiment výrobků.
- Možnost navýšení výrobních nákladů – prodražení logistiky, nutnost pořízení speciálních sil.
- Směs geopolymerních polotovarů na vzduchu degraduje.

- U strusky může docházet k vyplavování zbytkového uhlíku obsaženého ve strusce na povrch suspenzí s negativním dopadem na další zpracování.
- Obsažený uhlík může negativně ovlivňovat mechanické vlastnosti tvarovek.
- Obecně známá vysoká abrazivita strusky pravděpodobně vyvolá nutnost pořízení speciální technologie výroby (dopravníky, formy...) z vyhovujících materiálů, např. PA.

5.1 | PŘÍPRAVA GEOPOLYMERŮ Z CHARAKTERIZOVANÝCH VZORKŮ A NÁVRHY SUSPENZÍ

Cílem této etapy řešení bylo stanovit receptury jednotlivých suspenzí. Došlo ke stanovení dvou hlavních typů suspenzí, které by měly mít co největší potenciál pro další využití v praxi. Jako první se jedná o geopolymerní suspenzi s přidáním popílkové báze VEP. Tato suspenze by měla nalézt uplatnění při vytváření různých objektů za pomoci 3D tisku, tlakového lisování nebo vibrolisování a extruzi, například ve stavebnictví při tvorbě tvarovek či obkladů. Druhou směsí je suspenze s přídavkem báze strusky VEP pro tlakové lisování či vibrolisování s větším potenciálem možnosti výroby stavebních materiálů pro komerční účely.

Samotná tvorba suspenzí byla založena na poměrně rozsáhlé vývojové činnosti, kdy byly testovány různé postupy mísení a poměry jednotlivých komponent do podoby technologicky optimální směsi.

Samotné suspenze se skládají ze 3 základních složek - geopolymerního pojiva, VEP a vody. Geopolymerní pojiva se skládají z metalurgických odpadů, vodního skla a skelných odpadů. Pro lepší přehlednost v následujících tabulkách se složením jednotlivých receptur bylo původní označení jednotlivých složek pojmenováno takto:

- složka A (metalurgické odpady),
- složka B (vodní sklo + skelné odpady),
- složka C (popílek),
- složka G (geopolymerní pojivo, 2 suché geopolymerní složky v poměru 1,4:1).

Dalšími surovinami do vyráběných směsí pak byly různá plniva podle následujícího přehledu:

a) Plniva pro zlepšení vlastností materiálu

- čedičový granulát (0,5-1 mm),
- skelná vlákna (délka 12 mm),
- armatura (ocel),
- plastifikátor Den Braven.

Čedičový granulát a skelná vlákna měla pomoci ke zlepšení mechanických vlastností výsledného materiálu. Čedičové plnivo mělo zajistit zvýšení žáruvzdornosti a také pevnosti. U skelných vláken by mělo dojít k výraznému zlepšení pevnosti v ohybu. Plastifikátor by měl způsobit lepší zpracovatelnost

Tab. 9: Prvotní suspenze pro popílkové směsi.

Složka	Hmotnost [g]	Postup míchání	Složení (%)
A	75	1	22-28
B	55	1	18-20
H ₂ O	80	2	25-28
C	90	3	27-33
Celkem	300	-	100

suspenze a dopomoci ke zvýšení pevnosti geopolymery.

b) Plniva na bázi kameniva

- kamenivo 0/4 – písek,
- kamenivo 4/8 – jemný štěr.

5.1.1 | SUSPENZE S POPÍLKEM

Celkově bylo v počátcích evaluace možností tvorby vytipováno 13 základních receptur suspenzí s popílkou pro další experimentální činnost. Jednotlivé typy suspenzí a jejich pojmenování:

- suspenze popílek + komerčně dostupný plastifikátor (dále jen P) – 1A,
- suspenze popílek + P + čedičový granulát – 2A,
- suspenze popílek + P + skelná vlákna – 3A,
- suspenze popílek + P + armatura – 4A,
- suspenze popílek + P + armatura + čedičový granulát – 1B,
- suspenze popílek + P + skelná vlákna + čedičová granulát – 2B,
- suspenze popílek + P + kamenivo 0/4 – 1C,
- suspenze popílek + P + kamenivo 4/8 – 2C,
- suspenze popílek + P + kamenivo 4/8 + 0/4 (2:1) – 3C,
- suspenze popílek s pojivem (složka G) + P + kamenivo 0/4 – 1D,
- suspenze popílek s pojivem (složka G) + P + kamenivo 4/8 – 2D,
- suspenze popílek s pojivem (složka G) + P + kamenivo 0/4 + 4/8 (2:1) – 3D.

Složení prvotní navržené suspenze je patrné z tabulky 9. Postup míchání je reprezentován jako přidávání jednotlivých složek směsi v určeném pořadí. Toto pořadí bylo úspěšně odzkoušeno v prvotní suspenzi v laboratořích.

Pro zlepšení výsledných mechanických vlastností materiálu bylo použito vícero druhů plniv podle výše uvedeného složení výrobních receptur směsí. Jednotlivá složení a postupy míchání byly optimalizovány vždy do podoby technologicky optimální směsi.

Tab.10: Složení betonů.

Vzorek betonu	Kamenivo 0/4 [g]	Kamenivo 4/8 [g]	Cement [g]	H ₂ O [g]	Celkem [g]	Poměr kamenivo: cement
Beton1	300	-	100	100	500	3:1
Beton2	150	150	100	100	500	3:1
Beton3	200	100	100	100	500	3:1

5.1.2 | SUSPENZE SE STRUSKOU

Podobně jako u popílku byly vytvářeny suspenze na bázi strusky. Jednotlivé složky v recepturách byly označeny následovně:

- složka D (vodní sklo + skelné odpady + metalurgické odpady),
- složka E (směs popílek + struska (50/50)),
- složka F (struska),
- složka G (geopolymerní pojivo (2 suché geopolymerní složky v poměru 1,4:1)).

Vzhledem k neúspěšným prvotním zkouškám vytvoření suspenze na bázi složek D, E/F a vody bylo původní geopolymerní pojivo nahrazeno pojivem G, které se skládá ze dvou složek v pevném stavu A a B a tyto složky jsou v poměru 1,4:1. Neúspěch byl zapříčiněn ztrátou aktivity směsi, tedy vodního skla, metalurgických odpadů a skelných odpadů. Pro vyřešení této situace došlo k dodání nového pojiva, které bylo skladováno jako dvousložkové, a tedy reakce mezi nimi neprobíhaly. K reakci došlo až teprve při samotném míchání směsi.

Celkově bylo vytvořeno 9 receptur suspenzí se struskou, které byly evaluovány k dalšímu využití. Jednotlivé typy suspenzí a jejich pojmenování byly:

- suspenze struska + plastifikátor (P) – 1E,
- suspenze struska + P + granulátový čedič – 2E,
- suspenze struska + P + skelná vlákna – 3E,
- suspenze struska + P + armatura – 4E,
- suspenze struska + P + kamenivo 0/4 – 1F,
- suspenze struska + P + kamenivo 4/8 – 2F,
- suspenze struska + P + kamenivo 0/4+4/8 (2:1) – 3F.

Poslední dvě suspenze jsou 1G a 2G, měly stejné složení jako suspenze 1F a 2F. Rozdíl mezi nimi byl v postupu míchání směsi z důvodů odzkoušení konečných vlastností při změně postupu míchání.

5.1.3 | SROVNÁVACÍ SMĚSI BETONU

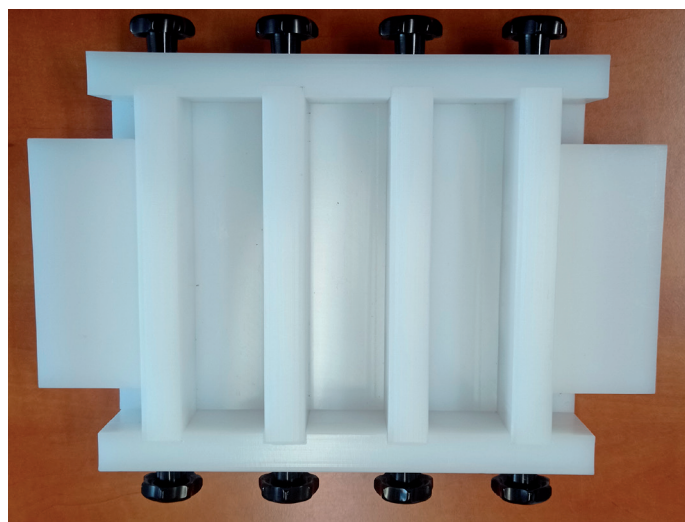
Pro možnost porovnání vlastností suspenzí s VEP se známým stavebním materiálem byly navrženy receptury pro výrobu betonů, které vycházely ze známého poměru betonových směsí. Označení těchto receptur a následně i vzorků bylo Beton1, Beton2, Beton3. U každého betonu bylo použito různé množství použitých surovin, viz tabulka 10.

5.2 | EXTRUDOVÁNÍ/TLAKOVÉ LITÍ VÝSLEDNÝCH PRODUKTŮ

V další etapě práce se řešila samotná výroba vzorků pro další zkoušky. Vzorky se vyráběly inovativním způsobem lití, který měl simulovat vibrolisování pomocí inovativní vibrační desky. Důvodem pro vytvoření této desky bylo potlačení tixotropního jevu při odlévání suspenze do forem, jelikož pokud na suspenzi nebylo vyvíjeno napětí, měla tendenci ihned tuhnout. To je zapříčiněno změnou viskozity suspenze, jelikož při působení napětí na tixotropní látku se její viskozita snižuje, a naopak při nepůsobení napětí zvyšuje. Poté došlo k samotnému vylití směsi do forem a následné tvrdnutí směsi po dobu minimálně 24 hodin. Na základě zkušeností získaných při experimentech je 24 hodin nejkratší možný čas, při kterém dojde ke ztuhnutí geopolymerního materiálu. Silikonová forma pro odlévání vzorků je uvedena na obrázku č. 7.

Samotné vzorky geopolymerních směsí byly vytvořeny z předem připravených a evaluovaných směsí odlitím do forem. Byly zvoleny dvě směsi nazvané Geopolymerní systém, ve značení vzorků použito G, a Nový systém, ve značení vzorků použito N.

Geopolymerní systém využívá jako hlavní plnivo elektrárenskou strusku. Nový systém využívá jako plnivo popílek vzniklý jako přímý produkt spalování hnědého uhlí.



Obr. 7: Forma použitá k odlévání zkušebních trámčů. (Foto: J. Novotný).



Obr. 8: Příklady vytvořených geopolymerních vzorků. (Foto: J. Novotný).

Tab. 11: Výsledky statických zkoušek geopolymérů s VEP a betonů.

Označení vzorku	Typ zkoušky	$F_{\max}$ [N]	Typ zkoušky	$F_{\max}$ [N]
1A	Ohybová	12	Tlaková	5 982
2A	Ohybová	405	Tlaková	4 043
3A	Ohybová	572	Tlaková	4 898
4A	Ohybová	323	Tlaková	7 422
1B	Ohybová	220	Tlaková	4 021
2B	Ohybová	771	Tlaková	6 204
1C	Ohybová	128	Tlaková	1421
2C	Ohybová	113	Tlaková	3 675
3C	Ohybová	140	Tlaková	3 728
1D	Ohybová	288	Tlaková	2 102
2D	Ohybová	179	Tlaková	1 395
3D	Ohybová	262	Tlaková	2 211
1E	Ohybová	14	Tlaková	1 999
2E	Ohybová	62	Tlaková	659
3E	Ohybová	102	Tlaková	1 672
4E	Ohybová	46	Tlaková	613
1F	Ohybová	88	Tlaková	2 663
2F	Ohybová	60	Tlaková	2 725
3F	Ohybová	64	Tlaková	720
1G	Ohybová	62	Tlaková	1 653
2G	Ohybová	82	Tlaková	1 753
Beton 1	Ohybová	743	Tlaková	10 582
Beton 2	Ohybová	370	Tlaková	5 144
Beton 3	Ohybová	343	Tlaková	4515

Odléváním vzorků podle navržených receptur směsí byly připraveny testovací sady zkušebních trámečků. Ukázka vyrobených trámčů je uvedena na obrázku č. 8. Ani jeden ze vzorků nevykazoval známky samovolného praskání. Na vzorcích se ovšem občasné objevovaly bílé „výkvěty“ neznámého původu, které byly pravděpodobně způsobeny nedůkladným promícháním celé směsi před odlitím. Vzorky nesly barvu podle typu plniva. Popílkové vzorky byly zbarveny šedou barvou, kdežto vzorky struskové dosahovaly tmavě šedé až černé barvy.

5.3 | TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ VÝSLEDNÝCH PRODUKTŮ

Nejprve byly na všech vzorcích prováděny tlakové a ohybové zkoušky [10]. Zkoušení probíhalo na statickém zkušebním stroji podle standardizovaných zkušebních postupů pro stanovení pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu. Testu byly podrobeny jak vzorky produktů z geopolymerních směsí na bázi VEP, tak vzorky betonových směsí.

Zkoušení probíhalo ve dvou cyklech. V prvním cyklu došlo ke zkouškám celých trámčů vytvořeným pomocí inovativního odlévání. Ve druhém cyklu došlo k rozřezání vzorků na menší objekty vhodné pro tlakovou zkoušku a jejich následné odzkoušení.

Pro možnost porovnání výsledků pevnostních zkoušek mezi jednotlivými typy zkoušených materiálů byla zvolena limitní síla při porušení jak při pevnosti v tlaku, tak pevnosti v tahu za ohybu. Přehled výsledků statických zkoušek pevností je uveden v tabulce 11.

Ze všech výsledků statických zkoušek byly vytvářeny tři vzorky geopolymerních směsí VEP s nejlepšími hodnotami pevností a porovnány se třemi vytvořenými vzorky z betonu. Výsledky tlakových zkoušek jsou uvedeny na obrázku č. 9, výsledky ohybových zkoušek viz obrázek č. 10.

Z grafů je patrné, že při srovnání dvou nejlépe vyhodnocených vzorků vykazuje betonový vzorek Beton1 vyšší pevnost. U zbylých dvou porovnávaných vzorků geopolymerní materiál dokonce svojí pevností převyšuje ty betonové.

U ohybových zkoušek lze vidět, že popílkové geopolymery převyšují z hlediska ohybových pevností ty betonové. Je to způsobeno přítomností plniv, která mají tyto vlastnosti zlepšovat. U betonů žádná doplňující plniva použita nebyla.

Při porovnání geopolymerních směsí na bázi VEP je patrné, že vyšší pevnostní charakteristiky vykazovaly vzorky popílkových geopolymerních suspenzí oproti suspenzím se struskou.

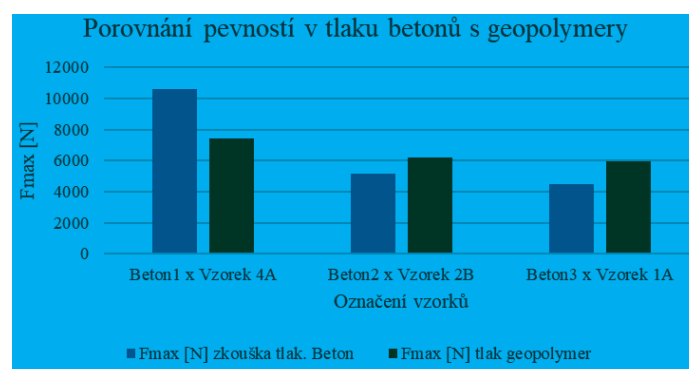
Vytipované optimální geopolymerní směsi z hlediska pevnostních charakteristik pak byly dále testovány celou řadou dalších laboratorních zkoušek pro zjištění jejich typických vlastností, kvalitativní stá-

losti a odolnosti proti základním fyzikálním jevům. Z těchto lze postupně vyjmenovat následující rozsah zkoušení:

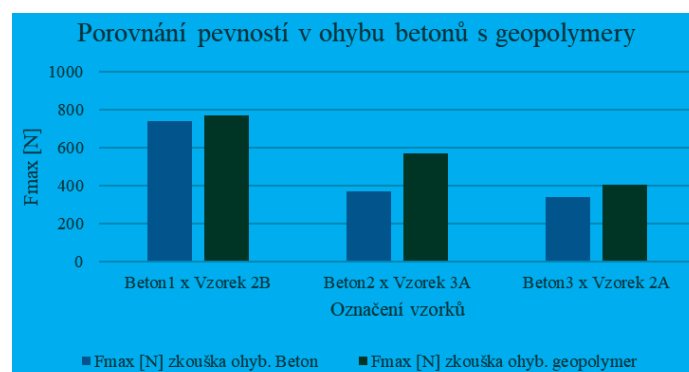
- objemová hmotnost (hustota),
- rozměrová stálost,
- objemové smršťování,
- vztlínatost pro vodu,
- nasákavost,
- pórovitost,
- mrazuvzdornost,
- teplotní roztažnost,
- tepelná vodivost,
- žárupevnost,
- odolnost proti vlivům prostředí v klimatické komoře.

Zjišťované výsledky u zkušebních těles obou geopolymerních systémů potvrdily kvalitativně pozitivní vlastnosti srovnatelné s obdobnými stavebními materiály typu keramiky nebo jiných stavebních materiálů. Zjištěna byla odolnost proti základním fyzikálním jevům. Podrobná specifikace všech výsledků by překročila rozsah tohoto příspěvku a je dostupná v dílčí technické zprávě z řešení projektu [3].

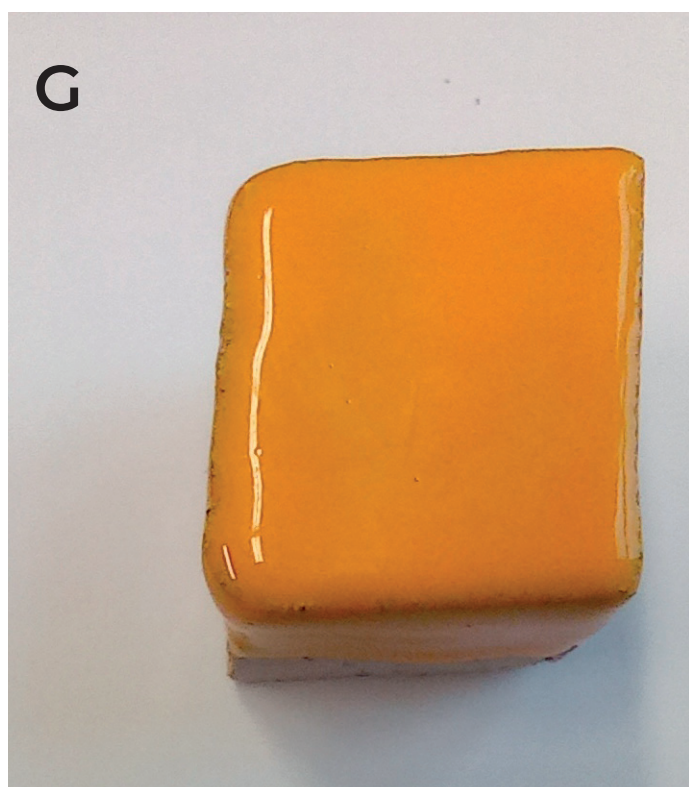
Z dalšího objemu provedených výzkumných prací je potřeba zmínit testování možnosti povrchových úprav hotových výrobků z geopolymerních směsí na bázi VEP. Ověřovány byly zejména možnosti barvení a glazování. Během testování bylo prokázáno,



Obr. 9: Porovnání výsledků hodnot tlakových zkoušek mezi betonem a geopolymery.



Obr. 10: Porovnání pevností v ohybu vzorků betonů a geopolymerních.



Obr. 11: Zkušební tělíska G (vlevo) a N (vpravo) s kvalitní vrstvou glazury nanesené na již vypálené vzorky. (Foto: J. Novotný).

že povrchové úpravy jsou možné a experimentálně byla ověřena hned celá řada možností. Je třeba rozlišovat, zda se jedná pouze o vytvrzené nebo vysušené směsi, či slinované v peci. Slinováním se nejen výrazně mění mechanické vlastnosti produktů, ale změní se i barva.

Možnosti povrchové úpravy:

- Vysušené směsi lze s úspěchem natírat krycími barvami.
- Významné zesvětlení barvy směsi lze využít k moření, lze zachovat strukturu a světlejší vzhled a domořit dle požadavků.

- Nejlepší úprava, co se týče mechanických vlastností, ale především odolnosti produktů, je glazování.

Řadou experimentálních působení bylo prokázáno, že glazování, má-li být efektivní, se musí provádět s tzv. přezehem, tedy slinováním směsí. Dosáhne se tak velmi dobrých mechanických a fyzikálních vlastností, ale i kvalitní glazurové vrstvy požadované barvy a tloušťky vrstvy. Při nedokonalém zbavení vody ve směsích se pak při glazování tvořily ve vrstvě glazury bublinky. Na obrázku č. 11 jsou ukázány vzorky s rovnoměrně nanesenou glazurou bez viditelných defektů.



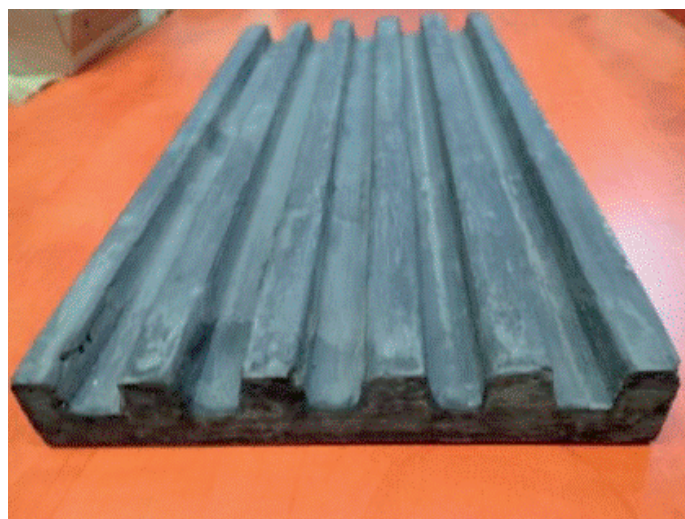
Obr. 12: Tvarový výrobek ve třech fázích produkce (setovaný, slinovaný a glazovaný). (Foto: J. Novotný).

Na obrázku č. 12 je ukázán variantní způsob úpravy konečných výrobků: setování s barvou, slinování a glazování.

Na obrázku č. 13 je patrná vibrolisovaná tvarovka náročného tvaru, ze které vyplývá několik technologických pozitiv:

- a) možnost odlítí vibrolisem,
- b) zachování tvaru při vyjmutí z formy i při následných tepelných procesech,
- c) možnost povrchové úpravy glazováním i při profilovaném tvaru součásti.

Pro případný další výzkum je možno navrhnout zejména hledání energetických úspor, tj. hledání nejnižších možných teplot potřebných k přezehu a ke glazování za podmínek stálých kvalitativních parametrů konečného výrobku.



Obr. 14: Vnější keramická obkladová tvarovka. (Foto: Š. Michna).

5.4 | PŘÍPRAVA A PODÁNÍ UŽITNÉHO VZORU

Pro naplnění hlavních indikátorů projektu za dílčí výzkumný úkol VU2 bylo na základě řešení rozhodnuto, že bude podán užitný vzor „Protihluková tvarovka v podobě segmentu protihlukové stěny“ jako Prototypový výrobek tvarovky po extruzi/tlakovém lití (technologie, složení, vlastnosti).

Užitný vzor se týká vnější keramické obkladové tvarovky s obvyklými rozměry 400 x 200 x 30 mm



Obr. 13: Zkouška vibrolisovaného vzorku náročného tvaru. (Foto: J. Novotný).

v definovaném tvaru. Tvarovka je vyrobena z geopolymerních směsí, odpadního energetického popílku, metalurgických odpadů, cementu a vody. Jedná se tedy o nové revoluční složení materiálu a výrobu nového keramického materiálu, přičemž se také jedná o náhradu přírodních materiálových zdrojů za využití odpadů. U tohoto nového materiálu je možné bez problémů provádět povrchovou úpravu glazováním. Jeho podstatou je to, že tvarovka je tvořena odlitkem ze směsi obsahující 12 až 15 hm. % geopolymerní suspenze, 43 až 45 hm. % popílku, 20 až 22 hm. % směsi metalurgických odpadů, 5 až 7 hm. % sklářského odpadu, 3 až 5 hm. % skleněných vláken a zbytek voda.

Vzorová vnější keramická obkladová tvarovka podle tohoto technického řešení byla popsána na konkrétním příkladu provedení s pomocí příložených výkresů, kde na obrázku č. 14 je vzorová tvarovka v axonometrickém pohledu.

Vyústěním procesu přihlášení užitného vzoru k Úřadu průmyslového vlastnictví bylo schválení a vydání užitného vzoru pod číslem UV 37074 - Vnější keramická obkladová tvarovka - Prototypový výrobek tvarovky po extruzi/tlakové lití (technologie, složení, vlastnosti).

6 | VÝZKUM MOŽNÉHO VYUŽITÍ VEP VE STAVEBNICTVÍ JAKO SUROVINY PRO 3D TISK GEOPOLYMERNÍCH SMĚSÍ

Na základě prvotních poznatků s návrhy a přípravou geopolymerních směsí, které se vzájemně prolínaly u obou řešených dílčích výzkumných úkolů VU2 a VU 3, bylo pro technologii 3D tisku zvoleno následující složení vstupních komponent pro výrobu směsí:

- 1) Vedlejší energetické odpady
 - elektrárenský popílek,
 - elektrárenská struska.

2) Geopolymerní pojivo

- geopolymerní pojivo - pojivo se skládá z vodního skla, metalurgických a skelných odpadů.

3) Voda

Přídavek geopolymerních pojiv se následně lišil pouze v procentuálním zastoupení v celkové receptuře. Počáteční odzkoušení možnosti 3D tisku probíhalo i s dalšími plniv, pozdější experimenty však byly prováděny již bez přídavku dalších plniv a plastifikátorů.

6.1 | PŘÍPRAVA GEOPOLYMERŮ Z CHARAKTERIZOVANÝCH VZORKŮ A NÁVRHY SUSPENZÍ

Cílem etapy řešení bylo stanovit receptury jednotlivých suspenzí. Došlo ke stanovení dvou hlavních typů suspenzí, které by měly mít co největší potenciál pro další využití v praxi. Jako první se jedná o geopolymerní suspenzi s přidáním popílkové báze VEP, druhá pak obsahovala hlavním podílem VEP ve formě strusky. Tyto suspenze byly připravovány s potenciálem uplatnění při vytváření různých objektů za pomoci 3D tisku. Například ve stavebnictví při tvorbě tvarovek či složitějších dílců nebo jiných komerčních předmětů.

Probíhala dlouhá optimalizace složení geopolymerních směsí pro úspěšné vytlačení modelovou tryškou, ze kterých vyplynulo konečné složení směsí, jak je uvedeno v tabulce 12.

Během testování byly zkoušeny anorganické vodné suspenze, s obsahem sušiny typicky 40-80 hm. %. Suspenze byly připravovány na bázi geopolymerních matric s obsahy VEP v koncentracích 30-80 hm. %, vztaženo na sušinu geopolymerní matrice. Směsi byly modifikovány přídavky dalších metalurgických odpadů v koncentracích 5-30 hm. %, opět vztaženo na celkovou hmotnost sušiny.

Testování suspenzí probíhalo v laboratorních podmínkách, kdy se pomocí upravených injekčních stříkaček nanášely jednotlivé vrstvy suspenze do jednoduchých geometrických těles jako jsou sloupce, válce, hranoly.

Pro vývoj byly jednotlivé tisky (green body) vyhodnocovány podle:

1. stability suspenze,
2. homogenity suspenze,

Tab. 12: Složení geopolymerní směsí na bázi VEP pro 3D tisk.

Složka	Množství [hm. %]
geopolymerní matrice	19-22
VEP (struska, popílek, kombinace)	38-41
voda	38-44

3. viskozity suspenze (snadnost vytlačování suspenze za definovaných podmínek).

Stabilita výtisku, tzv. green body, byla vyjádřena jeho výškou, resp. počtem položených vrstev v jednom technologickém tiskovém cyklu. Překročením meze stability u green body dochází k jeho zborcení.

Vhodnost směsí pro technologii 3D tisku je deklarována schopností směsi tvořit rychle setující linie tisku. Tyto linie lze nanášet na sebe do výšky 100 až 150 mm v jednom technologickém cyklu. Jako další důležitý parametr, který ovlivňoval průběhy vlastních zkoušek, byla dostatečně trvalá adheze mezi položenými vrstvami. Při nedostatečné adhezi docházelo rovněž k borcení green body. Příklady nevhodně připravených směsí, které byly náchylné k výkvětu, deformaci nebo nevykazovaly potřebnou minimální stabilitu a vhodnou viskozitu, jsou zobrazeny na obrázku č. 15.

Ladění technologicky vhodných suspenzí pro 3D tisk bylo následně hodnoceno tiskem ve formě sloupců a jejich výškou, jak dokladuje obrázek č. 16.

6.2 | VLASTNÍ 3D TISK SUSPENZÍ

Pro testování laboratorní technologie 3D suspenzního tisku bylo v ÚACH vyvinuto experimentální poloautomatické zařízení za účelem rovnoměrného dávkování suspenzí s řídicí jednotkou na platformě miniPC (Arduino, UNO) – viz obrázek č. 17. Zařízení pro 3D suspenzní tisk je tvořeno čtyřmi základními komponentami:



Obr. 15: Zborcené green body nebo technologicky nevhodné suspenze. (Foto: Z. Černý, AV ČR).



Obr. 16: Vrstvení suspenzí do sloupců v jednom cyklu tisku pro další vývoj systému. (Foto: Z. Černý, AV ČR).



Obr. 17: Poloautomatické zařízení pro 3D suspenzní tisk. (Foto: Z. Černý, AV ČR).

- a) vytlačovací mechanismus,
- b) ztekucovač,
- c) řídicí elektronika,
- d) napájecí zdroj.

Po určitých úpravách vlastního 3D tiskového zařízení probíhaly testy reprodukovatelnosti technologie 3D tisku, tzn. opakování tvorby daného tvaru a sledování zachování rozměrových parametrů konečného výtisku při jednom tiskovém cyklu.

6.3 | TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ VÝSLEDNÝCH PRODUKTŮ

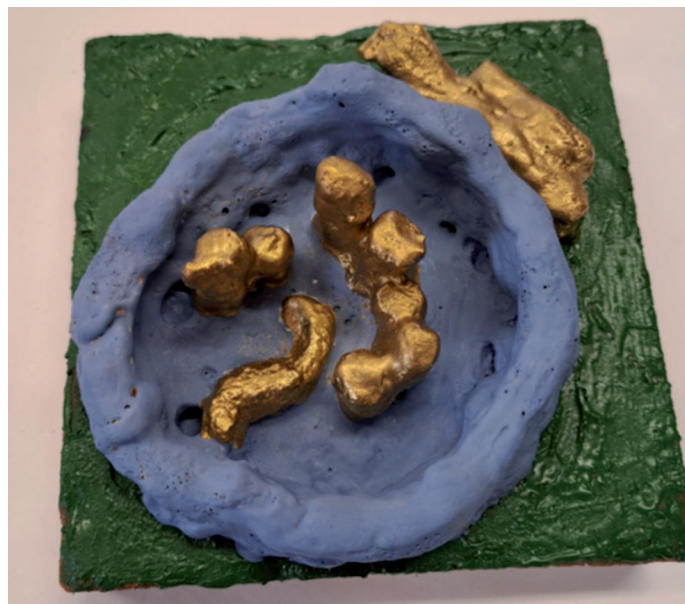
Při průběhu řešení výzkumného úkolu VU3 se ukázalo, že primárním cílem k dosažení požadovaného výsledku řešení nebude žádný konečný výrobek ve formě tvarovky, ale vlastní anorganická směs pro technologii 3D tisku, přičemž vlastnosti této směsi jsou dány zejména její výrobní recepturou. Následné testování vlastností výsledných produktů 3D tisku tedy bylo zaměřeno zejména na ověření trvanlivosti při sušení a tepelném namáhání, na schopnosti povrchových úprav. Jako základní vlastnost je posuzována schopnost směsi tvořit rychle setující linie a nanášení na sebe do výšky 100 až 150 mm v jednom technologickém cyklu bez jakékoliv tvarové deformace 3D výtisku.

Samotné 3D výtisky byly finalizovány základním volným sušením, sušením při zvýšených teplotách 90-300 °C a rovněž výpalem při 600-850 °C.

Možnosti povrchových úprav byly testovány ve formě smaltování, nástřikem engobou nebo volným nátěrem.

Následným testováním konečných produktů bylo ověřeno, že výtisky jsou po vyschnutí pevné, nerozpustné ve vodě a žáropevné. Výtisky lze podrobit po vysušení i tepelnému zpracování v peci až do 1 000 °C. Vyhovují tak vlastnostem, které jsou požadovány s ohledem na způsob konečného užití předmětných materiálů.

Příklady finalizace 3D výtisků jsou uvedeny na obrázcích č. 18 a 19.



Obr. 18: Kombinovaná technika suspenzního lití s následným 3D tiskem suspenze, výpalem a finálním glazurováním výtisku. (Foto: Z. Černý, AV ČR).



Obr. 19: Povrchová úprava 3D výtisků smaltem při výpalu. (Foto: Z. Černý, AV ČR).

6.4 | PŘÍPRAVA A PODÁNÍ UŽITNÉHO VZORU

Pro naplnění hlavních indikátorů projektu za dílčí výzkumný úkol VU3 bylo na základě řešení rozhodnuto, že bude podán užitný vzor „Anorganická směs na bázi geopolymerní matrice, zejména pro technologii 3D tisku“ jako Technologická příprava geopolymerní směsi pro 3D tisk.

Technické řešení se týká anorganické směsi na bázi geopolymerní matrice, zejména pro technologii 3D tisku. Jedná se o složení a přípravu geopolymerních směsí na bázi vedlejších energetických produktů (VEP) určených pro jejich zpracování technologií 3D tisku. Do předložené vodné geopolymerní matrice je alkalicky aktivovatelné aditivum na bázi VEP přidáváno za intenzivního míchání. Podstatou směsi je, že je tvořena suspenzí 30 až 38 hm. % geopolymerní matrice ve vodě, do které

je postupně přidáván homogenizovaný aktivovatelný VEP tak, že ve výsledné směsi tvoří VEP 38 až 41 hm. %. Alkalicky aktivovatelná aditiva na bázi VEP jsou vybrané elektrárenské popílků a strusky nebo jejich kombinace. Pro užitečný vzor byly navrženy celkem 4 výrobní receptury, které splňovaly požadavky na případnou využitelnost pro přípravu stavebních a obkladových tvarovek, venkovních tvarovek, forem ve sklářském a hutním průmyslu při zpracování do 1 000 °C. Lze je využít i jako žáruvzdorné skořepiny pro další plnění a širší technologické využití.

Vyústěním procesu přihlášení užitečného vzoru k Úřadu průmyslového vlastnictví bylo schválení a vydání užitečného vzoru pod číslem UV 36934 - Anorganická směs na bázi geopolymerní matrice, zejména pro technologii 3D tisku - Technologická příprava geopolymerní směsi pro 3D tisk.

7 | ZÁVĚR

Tento rozsáhlý příspěvek předkládá základní souhrn realizovaných činností v rámci řešení projektu „Možnosti využití vedlejších energetických produktů v cirkulární ekonomice“, registrační číslo CZ.01.1.02/0.0/0.0/21_374/002/7250 v rozsahu náplně dílčích úkolů VU1 až VU3. V příspěvku nemohly být prezentovány veškeré dosažené výsledky pro jejich značnou obsáhlou, prezentován byl alespoň základní logický rámec řešení projektu. Během řešení nebyly zaznamenány žádné rozhodující omezující skutečnosti, které by bránily v úspěšném dokončení projektu a naplnění jeho hlavních cílů. Řešením projektu byly splněny definované hlavní indikátory k naplnění, kterými byl počet nových přihlášených výsledků aplikovaného výzkumu v počtu dvou užitečných vzorů.

K datu ukončení projektu byly obdrženy z Úřadu průmyslového vlastnictví dva užitečné vzory k předpokládaným výstupům řešení projektu, a to:

- UV 37074 - Vnější keramická obkladová tvarovka - Prototypový výrobek tvarovky po extruzi/tlakové lití (technologie, složení, vlastnosti),
- UV 36934 - Anorganická směs na bázi geopolymerní matrice, zejména pro technologii 3D tisku - Technologická příprava geopolymerní směsi pro 3D tisk.

Závěrem lze podotknout, že i v rámci sledované udržitelnosti projektu v následujícím časovém období byl připraven další užitečný vzor, který vyplynul z poznatků a výsledků výzkumných prací. Užitečný vzor byl registrován pod názvem:

- UV 37074 - Protihluková tvarovka v podobě segmentu protihlukové stěny.

LITERATURA

- [1] Institut für seltene Erden und strategische Metalle (Institut pro vzácné zeminy a kovy AG) [česká verze [www stránky](https://cs.institut-seltene-erden.de/vz%C3%A1cn%C3%A9-zeminy-a-kovy/), Online] Dostupné: <https://cs.institut-seltene-erden.de/vz%C3%A1cn%C3%A9-zeminy-a-kovy/>
- [2] SCHMIDT, P. a kol.: Detailní průzkum složení popílků elektráren Počeradý a Chvaletice a analýza složení VEP, dílčí technická zpráva, arch. č. 028/22, Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most, 10/2022.
- [3] SCHMIDT, P. a kol.: Výzkum možného využití VEP ve stavebnictví jako suroviny ve stavebnictví pro extruzi/tlakové lití a 3D tisk, dílčí technická zpráva, arch. č. AZL029/23, Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most, 07/2022.
- [4] Interní metodický předpis IMP 106.3/ZAL - Vzorkování pevných materiálů, zemin a odpadů, Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most, 10/2022.
- [5] ČSN EN 13657 - Charakterizace odpadů – Rozklad k následnému stanovení prvků rozpustných v lučavce královské
- [6] ČSN EN 13656 - Charakterizace odpadů – Mikrovlivný rozklad směsí kyselin fluorovodíkové, dusičné a chlorovodíkové k následnému stanovení prvků.
- [7] ČSN EN ISO 22036 – Environmentální pevné matrice – Stanovení prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem.
- [8] ČSN ISO 13605 – Tuhá paliva - Majoritní a minoritní prvky v popelu z černého uhlí a koksu - Vlnově disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie.
- [9] ČSN ISO 13605 – Tuhá paliva - Majoritní a minoritní prvky v popelu z černého uhlí a koksu - Vlnově disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie.
- [10] ČSN EN 1015-11 – Zkušební metody malt pro zdivo - Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdlých malt v tahu za ohybu a v tlaku.
- [11] NOVOTNÝ, J., NAPRSTKOVÁ, N., SVIANTEK, J., KRUZEL, R., DEMBICZAK, T.: Design of a mixture for construction purposes using secondary energy products, publikováno ve Sciendo, DOI: <https://doi.org/10.17512/bozpe.2024.13.1>, 07/2024.