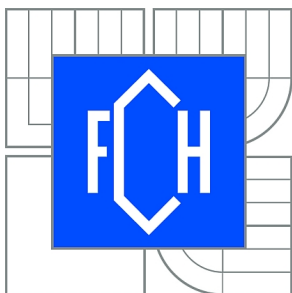




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PRŮMYSLOVÉ KALY JAKO ALTERNATIVNÍ PALIVA V CEMENTÁRNÁCH

INDUSTRIAL SLUDGES AS ALTERNATIVE FUEL IN CEMENT PLANT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MIROSLAV RAŠKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0616/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Miroslav Raška	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Průmyslové kaly jako alternativní paliva v cementárnách

Zadání bakalářské práce:

Bakalářská práce se bude zabývat studiem využití kalů zachycených kalolisy v provozu lakovny. Po počáteční analýze vzorků, bude testována jejich výhřevnost a následně zhodnoceny možnosti použití těchto odpadních látek jako příměsí do TAP (tuhých alternativních paliv) pro cementárny.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Miroslav Raška
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá využitím průmyslových kalů jako příměsi do alternativních paliv v cementářském průmyslu. První část je zaměřená na tuhá alternativní paliva, především čistírenské kaly, jejich zpracování a využití při procesu výpalu portlandského slínku a výhřevnému potenciálu dané druhotné suroviny, paliva. Druhá část pojednává o historii, výrobě cementu a jeho surovinové základně. Poslední část obsahuje poznatky z praktického měření a vyvození závěrů o vhodnosti použití daného druhu průmyslového kalu v cementárnách jako tuhého alternativního paliva.

ABSTRACT

This thesis deals with the use of industrial sludge as an additive to alternative fuels in the cement industry. The first part is focused on solid alternative fuels, especially sewage sludge, processed and used in the firing process of Portland clinker and heating potential of the secondary raw materials, fuels. The second part deals with the history, production of cement and its raw material base. The last part contains information of practical measurements and draw conclusions about the appropriateness of using that type of industrial sludge in cement as a solid alternative fuel.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tuhá alternativní paliva, druhotné suroviny, průmyslové kaly, čistírenské kaly, výpal slínku, cementářská pec, spalování odpadů.

KEYWORDS

Solid alternative fuels, secondary raw materials, industrial sludge, sewage sludge, burning clinker, cement kiln, waste incineration.

RAŠKA, M. *Průmyslové kaly jako alternativní paliva v cementárnách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

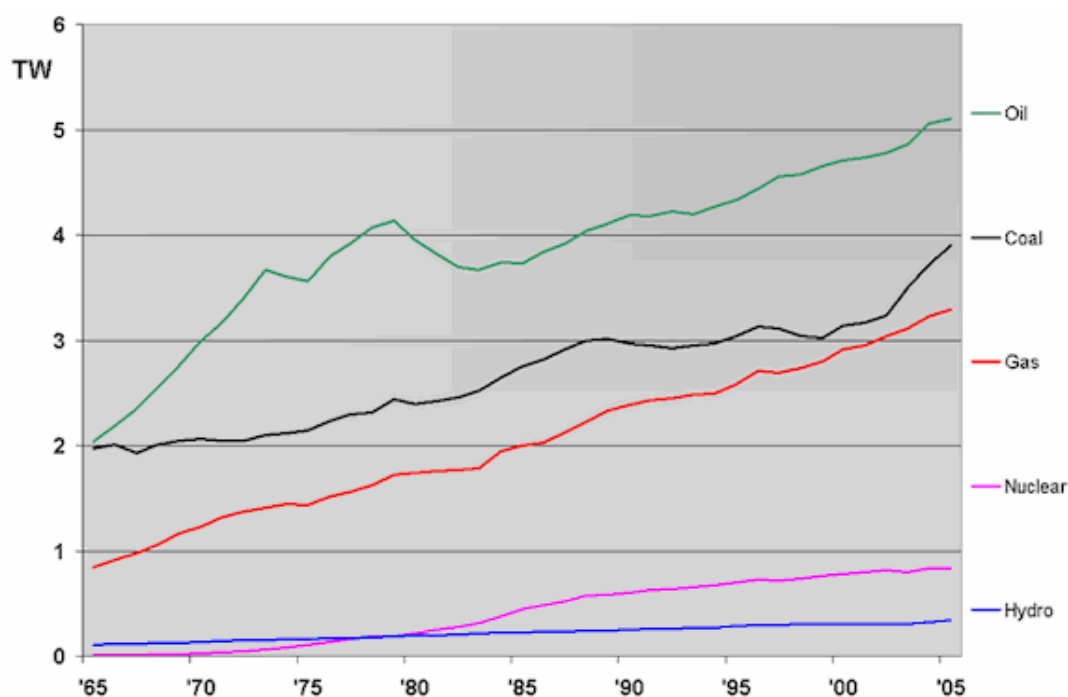
Tímto bych velice rád poděkoval všem, kteří se podíleli na vzniku této bakalářské práce. Především bych chtěl poděkovat Ing. Tomášovi Opravilovi, Ph.D., vedoucímu mé bakalářské práce za ochotu, trpělivost a množství užitečných poznatků a praktických rad. Dále bych rád poděkoval Ing. Radkovi Strakovi za pomoc při měření praktické části práce. Zvláštní poděkování patří Agronomické fakultě Mendlovy univerzity za pomoc a poskytnutí měřících zařízení pro výzkum.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. KAL	8
2.1. Charakteristika kalů obecně	8
2.2. Energetické využití kalů	10
2.3. Zpracování a způsoby použití kalů.....	12
2.4. Pochody ovlivňující kvantitu vznikajících kalů.....	14
2.5. Možnosti jak s kaly nakládat.....	15
2.6. Prvotní metody zpracování kalů.....	16
2.7. Závěrečné metody zpracování kalů	16
2.8. Spalování kalů	17
3. CEMENT.....	18
3.1. Historie spojená s výrobou cementu	18
3.2. Historie Česko-Moravské výroby cementu.....	18
3.3. Definice cementu z pohledu složení	20
3.4. Portlandský cement.....	21
3.5. Výroba slínku	22
3.5.1. Mokrý způsob výroby cementu	23
3.5.2. Suchý způsob výroby cementu	23
3.5.3. Cementářská pec	24
3.6. Termické zpracování kalů v cementářské rotační peci.....	25
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1. Použité suroviny	27
4.2. Rozpustnost.....	27
4.3. Popis vzorků	27
4.4. Stanovení chloridů	29
4.4.1. Srážecí argentometrická titrace	29
4.4.2. Výsledky stanovení	31
4.5. Stanovení obsahu vlhkosti v kalech	33
4.6. Spalný kalorimetr.....	34
4.7. Stanovení spalného tepla a výhřevnosti.....	35
5. ZÁVĚR	36
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	37

1. ÚVOD

V posledních letech je vyvíjeno stále větší úsilí při hledání nových vhodných alternativních zdrojů energie. Celosvětová poptávka po energii bude neustále vzrůstat ve všech státech nehledě na jejich pozici. Předpoklad je takový, že do roku 2030 vzroste spotřeba energie v Evropě až o 15 %. Ropa by ovšem stále měla zůstat hlavním zdrojem paliva. U zemního plynu se rovněž očekává rapidní nárůst spotřeby a podstatně se má zvýšit i využívání obnovitelných zdrojů energie. Závislost na fosilních zdrojích energie je vysoká a v době, kdy díky enormní poptávce roste masivně jejich cena, nutí odborníky a badatele k hledání stále nových alternativních zdrojů energie. V současnosti se bohužel podíl energie získané z obnovitelných zdrojů pohybuje pouze okolo cca 3 %. V České republice je vlivem místních podmínek poměrně nízký využitelný potenciál energie větrné a energie vodních elektráren. Slibné může být využívání energie sluneční, pokud ji dokážeme využívat s vyšší účinností. Kromě vysoce využitelného energetického potenciálu biomasy, se hledají i alternativní možné cesty k získávání energie. Vhodnou variantou je využití vytríděného komunálního odpadu jakožto alternativního paliva ve spalovacích zařízeních. Tuhé alternativní palivo je definováno jako tuhé palivo vyrobené z jiného než nebezpečného odpadu, určené k energetickému využití a zužitkování ve spalovacích zařízeních nebo zařízeních pro spoluspalování.



Obr. 1: Celosvětový nárůst spotřeby energie za období od roku 1965 do roku 2005 [22].

Výroba alternativního paliva je opravdu v mnoha ohledech výhodná oproti spalování samotného směsného komunálního odpadu. Takovouto výhodou tuhého alternativního paliva je možnost jeho opravdu dlouhodobého skladování. Při úpravě, například lisováním, se s odpadem i snadno manipuluje a dobře se přepravuje. Příznivé jsou především stále fyzikální vlastnosti, jako je například výhřevnost a měrná hmotnost.

Tuhé alternativní palivo lze samozřejmě využít v předem stanovených systémech spalování jako je například spalování na roštu, spalování ve fluidním loži popřípadě zplyňování. Kromě

předešlých variant je možné toto palivo spalovat v kotlích na uhlí, v cementářských rotačních pecích anebo spoluzplyňovat například při zplyňování biomasy a uhlí. Důvodem spalování například v cementářských pecích jsou vysoké teploty s dlouhou prodlevou, které způsobí účinnou destrukci především nebezpečných organických složek. Zásadité prostředí pomáhá ke snížení kyselých exhalací, snížení produkce popílku a těžké kovy jsou vázány do samotné struktury konečného výrobku, v našem případě slínku [1].

2. KAL

2.1. Charakteristika kalů obecně

Kal sám o sobě je nevyhnutelně odpadem a je jedním z konečných produktů při procesu čištění odpadních vod jak v městských, tak v průmyslových čistírnách odpadních vod. V procesu klasického čistírenského postupu se drtivá většina z přivedeného znečištění v odpadních vodách převádí různými cestami právě do podoby kalu. Zpracování těchto vod je navrženo tak, aby odstraňovalo nežádoucí složky z vody a koncentrovalo je do objemově nevýznamného vedlejšího produktu, který představuje přibližně 2 % objemu čištěných vod, v něm je však zkoncentrováno až 50 – 80 % původního znečištění a náklady na provoz kalového hospodářství představují až 50 % z celkových nákladů čistírny odpadních vod, a proto se zpracování a likvidace těchto kalů stává jedním z nejvýznamnějších problémů při čištění odpadních vod [2, 16, 17].

Podle koncentrace pevných látek v kalech rozeznáváme kaly zahuštěné (např. z usazovacích nádrží a dna čířičů – sušina 1 až 3 %, z dekarbonizace 6 až 10 %) a kaly zředěné (především prací vody rychlofiltrů – sušina 0,02 až 0,05 %) [13, 25].



Obr. 2: Zkoumané vzorky průmyslových a čistírenských kalů.

Množství kalů závisí především na množství a kvalitě čištěných odpadních vod a také na použité technologii jejich čištění. Koncentrace prospěšných i znečišťujících složek v kalu (a zdravotní rizika s nimi spojená) závisí rovněž na počáteční kvalitě odpadní vody a na úrovni požadované technologie, která zaručí dosažení kvalitativních požadavků na vyčištěnou odpadní vodu. Neexistuje žádná univerzální metoda pro zpracování, využití, eventuálně likvidaci čistírenských kalů a tak rozdílnost přístupů k nakládání s čistírenskými kaly je velká. Hromadící se nevyužitelné nebo nesprávně zužitkované odpady právě na bázi kalu představují velkou hrozbu pro životní prostředí a také lidské zdraví, proto je potřeba neustále hledat cesty jejich efektivního zneškodňování [2, 10, 11].



Obr. 3: Čistička odpadních vod v Přelouči

Kaly představují suspenzi velkého množství pevných látek a agregovaných koloidních látek jak organického, tak i anorganického původu původně přítomných v odpadních vodách a vzniklých při různých způsobech jejich čištění. Jsou zdrojem jak základních živin a stopových prvků, tak i mnohdy rizikových prvků, nebezpečných organických sloučenin a v nemalé míře i mikroorganismů. Kal může také obsahovat přebytečnou biomasu z biologického čištění. Koncentrace kalů se nejčastěji vyjadřuje jako obsah sušiny kalu vyjádřený buďto v g/dm^{-3} nebo v %. Složení a obsah sušiny kalu závisí v největší míře na charakteru znečištění odpadních vod a na čistírenských procesech, kterým byla daná odpadní voda podrobena. Základními procesy jsou například:

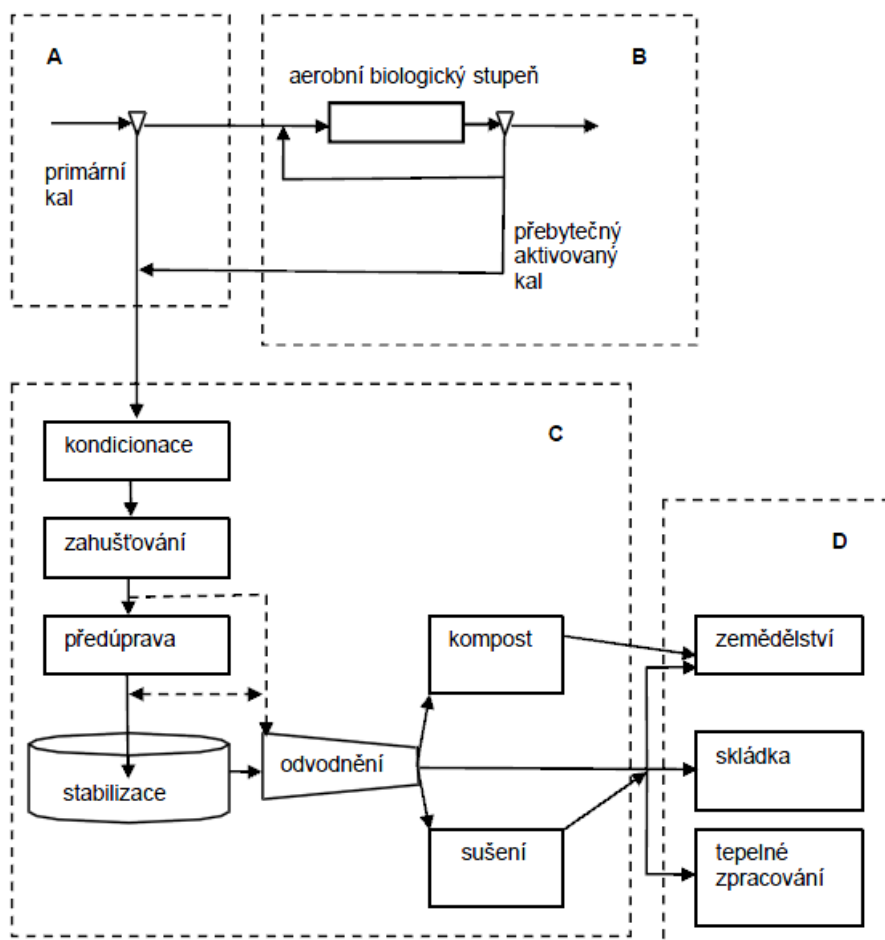
- Mechanické čištění
- Biologické čištění
- Mechanicko-biologické čištění
- Fyzikálně-chemické čištění
- Dočištění

Celkové množství produkovaných kalů závisí na množství zpracovávaného znečištění a na způsobu čištění odpadních vod a v nemalé míře na typu kanalizace, kterou je odpadní voda vedena. Například zařazení fyzikálně chemického odstraňování fosforu zvyšuje markantně celkové množství kalu produkovaného aktivační čistírnou odpadních vod přibližně o 30 %. Množství produkovaného kalu také závisí na technologickém postupu zpracování kalu:

- Zahušťování
- Desintegrace
- Stabilizace
- Odvodňování

- Desinfekce
- Sušení

Větší pozornost musí být věnována také různým činidlům (soli železa a hliníku, vápno, polymery) přidávaných do procesu čištění vod nebo zpracování kalů. Základní schéma ČOV s vyobrazením procesů, které ovlivňují kalové hospodářství je uvedeno na Obr. 1 [2, 8, 10, 11].



Obr. 4: Schéma tvorby a zpracování čistírenského kalu [9]; A – primární (mechanické) čištění odpadních vod, separace suspendovaných látek; B – biologické aerobní čištění s recyklem aktivovaného kalu a odvodem přebytečného aktivovaného kalu; C – operace úpravy a stabilizace kalu; D – způsoby využití a likvidace kalu.

2.2. Energetické využití kalů

Látkou z níž lze vyrábět energii a tedy ji určitým způsobem energeticky využívat, nazýváme obecně palivem. Aby se ze spalované látky mohlo nějaké teplo vůbec získat, musí mít taková látka schopnost hořet, tedy musí mít určitou výhřevnost, přesněji spalné teplo. Výhřevnost (spalné teplo) čistírenského kalu, opouštějící čistírnu běžně o sušinu 20 % nebo výjimečně o sušinu 35 %, je žádná, ba dokonce záporná. Z takového nehořlavého "paliva" spalováním, tedy oxidací paliva vzduchem (kyslíkem) za vysokých teplot s intenzívním uvolňováním tepla žádnou energii získat nelze.

Čistírenské kaly jsou druhem odpadu a energetickým využitím odpadu je použití odpadu hlavně způsobem obdobným jako paliva za účelem získání jejich energetického obsahu nebo jiným způsobem k výrobě energie. Logicky z toho vyplývá, že pokud odpad nemá žádný energetický obsah, který lze spalováním (oxidací) uvolnit, nelze jej energeticky využívat.

Čistírenské kaly sice nelze doslova energeticky využívat, ale to neznamená, že je nelze spalovat. Pokud dodáme dodatečným palivem do spalovacího zařízení dostatečné množství tepla, můžeme bez velkých technických problémů spálit kaly o sušině třeba jen 1 %. I když v tomto případě je pojem spálit zavádějící, protože většinu těchto kalů ve skutečnosti nespálíme (tj. nezoxidujeme), ale jen přeměníme z původně kapalného skupenství na skupenství plynné, které ve formě páry vypustíme.

Výše zmíněné dodatečné palivo lze dodat různými formami. Nejjednodušeji a asi i nejlevněji hořákem přímo do topeniště. Nebo opět externě dodanou energií lze kaly vysušit mimo topeniště s vědomím, že následným spálením už bez podpůrného hořáku nevyužíváme ve skutečnosti energii kalů, ale hlavně získáváme část již dříve na sušení spotřebované externí energie. Jinou možností je další často používaná metoda, a to je smíchání nehořlavých mokrých kalů se suchým palivem, jako jsou piliny, sláma, uhelný prach a podobně. Ani v těchto případech se však nejedná o skutečné energetické využití kalu, ale ve skutečnosti pouze snižují původně vyšší výhřevnost přidávaného paliva.

Faktem je, že spálit jde v podstatě téměř vše, kupříkladu železo. Tato skutečnost se koneckonců prakticky využívá při spalování pneumatik v cementářských pecích, kde ocelový kord po spálení na oxid železa se stává součástí cementu.

Zásadní rozdíl mezi energetickým využíváním a spalováním je z ekonomického hlediska samozřejmě v penězích. Energetické využívání je vždy spojeno se ziskem z prodeje vyprodukované energie, naopak spalování znamená vždy finanční ztrátu z důvodu nutnosti úhrady nákladů za dodanou energii, a to v jakékoliv formě [12].

U kalů se jedná tedy spíše o ekologickou likvidaci a nelze říct, že by byl kal vhodným topným materiálem [7].

2.3. Zpracování a způsoby použití kalů

Způsob použití	Podíl celkové produkce (%)
Využití v zemědělství	27-34
Rekultivace	17
Kompostování	18-24
Skládkování	21
Spalování	1
Ostatní	3

Tab. 1: Způsoby nakládání s kaly, které jsou produkovány čistírnami odpadních vod dle výzkumu VÚV T.G.M.[23].

Způsoby zpracování, především spalování, kalů závisí na místních podmínkách dané lokality, na fyzikálních, chemických a biologických vlastnostech kalu, dále také na ekonomické situaci a možnosti konečného řešení co s nimi. Nejčastějšími způsoby v ČR jsou:

- Využití v zemědělství a na rekultivace
- Termické zpracování
- Uložení na skládku

Vhodným způsobem je termické zpracování kalu. Termické zpracování patří v současné době k velice diskutovanému způsobu likvidace kalů. Patří zde sušení, různé způsoby spalování, pyrolýza aj. Spalovat lze kaly surové, kaly po anaerobní stabilizaci a to samostatně nebo spoluspalováním s energeticky bohatší surovinou (dřevo, slámy, uhlí) jak již bylo zmíněno dříve. Velmi rozšířenou bezodpadovou technologií je spalování kalů v cementářské peci jako přídavek k palivu. Zvláštní technologie je tzv. mokré spalování, zaváděné v současnosti do praxe.

Technologická linka na zpracování kalu by měla být uspořádaná s ohledem na metodu konečného řešení. Způsoby zpracování kalů musí splňovat následující podmínky:

- Vzhledem k ochraně životního prostředí vyhovovat domácí i zahraniční legislativě
- Být akceptovány širokou veřejností
- Maximálně využívat potenciál kalů za současné minimalizace nákladů
- Musí být po technické stránce spolehlivé a dostupné
- Být ohleduplné k životnímu prostředí (emise, využití energie, potenciální riziko kalových reziduí pro lidské zdraví apod.)
- Musí být vhodná infrastruktura a logistické aspekty jakožto i způsob zavedení dané technologie

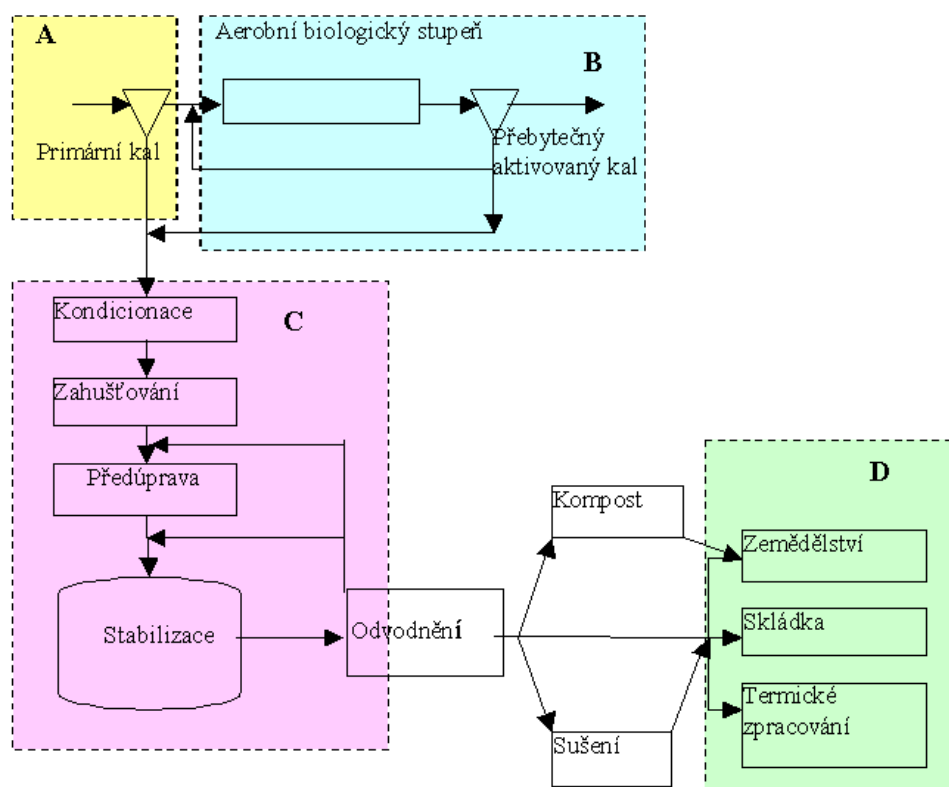
Při výběru technologie zpracování kalů je potřeba mít na zřeteli, že minimalizace bezpečnostního rizika a akceptovatelnost veřejností jsou důležitější než cena navrhované technologie.



Obr. 5: Ostravské kalové laguny - jedna z největších ekologických zátěží v České republice.

Intenzifikační postupy kalového hospodářství jsou zaměřeny obzvláště na minimalizaci konečného množství produkovaných kalů, na získání stabilizovaného a především hygienicky zabezpečeného materiálu, který již nezpůsobuje problémy při jeho následném využití. Všechno tohle při co možná největším využití energetického potenciálu organických látek zachycených v kalech za současné minimalizace ovlivňování biologického stupně produkty kalového hospodářství a možného využití i anorganické složky kalu. Tohle vše se týká především popisu termického zpracování, pomocí kterého se získá maximální množství využitelné energie [3,11, 15].

2.4. Pochody ovlivňující kvantitu vznikajících kalů



Obr. 6: Základní schéma zpracování kalů [2].

- A) **Mechanické čištění** - Největší množství znečišťujících látek je ve formě suspendovaných částic. Objem primárního kalu je tedy výhradně dán množstvím suspendovaných částic v odpadní vodě a v rozhodující míře závisí na kvalitě separačního procesu. Výsledkem účinnějšího mechanického čištění je navýšení množství prvotního kalu a následné snížení zatížení aktivačního cyklu.
- B) **Potlačení produkce v biologické fázi** – Změnou technologických parametrů jako je limitace substrátem, změna typu kultivace, využití predace, stárí kalu nebo jiný způsob dezintegrace aktivovaného kalu lze z velké části potlačit produkci biomasy v biologické fázi.
- C) **Technologická linka pro předúpravu** – Pro zvýšení biologické rozložitelnosti organické části kalu slouží intenzifikační, přípravové a stabilizační procesy. Předúpravové procesy jsou v zásadě nejdůležitější metody desintegrace, které lze použít i v oblasti „B“ v aerobní biologické fázi čištění. Metody stabilizace stojící za zmínku jsou anaerobní mezofilní popřípadě termofilní stabilizace a aerobní varianta termofilní stabilizace.
- D) **Likvidace a využití** – Cílem je maximální možné využití cenných látek obsažených v kalech. Pokud nejsou přítomny patogeny, prvky těžkých kovů, nebo jedovaté látky, pak je vhodné využitím kalů v zemědělství. Metody využívající energii z kalů přicházejí na řadu, když není možná rekultivace nebo aplikace kalů na zemědělské půdy z výše zmíněných důvodů. Tehdy jako vhodné vystávají metody spalování, spalování, spalování v cementářské peci, pyrolýza, popřípadě zplyňování nebo mokrá oxidace.

Kal je obvykle suspenzí s vysokým podílem vody. Jednou ze zásadních technologických operací je právě snižování přítomné vody zahušťováním a odvodňováním kalu pro všechny způsoby finálního výstupu. Bereme-li na vědomí tři základní způsoby nakládání s kaly, pak priority jsou:

- Hygienická nezávadnost a stabilizace kalu pro využití na zemědělské půdě nebo pro rekultivaci.
- Zisk významný látek z kalu a maximální využití energie pro termické procesy.
- Snížení obsahu organických látek obsažených v sušině kalu pro skládkování [2, 3].

2.5. Možnosti jak s kaly nakládat

Úprava kvality kalu – Zamezením vypouštění některých znečišťujících látek do kanalizačního systému a důmyslnějším oddělením kanalizace průmyslových podniků od kanalizací městských by vznikalo menší množství kalu.

Využití energeticky cenných látek obsažených v kalu – Využití bioplynu a organických látek obsažených v kalu, nebo jako přímý zdroj paliva v podobě sušeného kalu např. spalování v cementářské peci.

Znovuzískávání fosforu - Termickým, chemickým nebo mikrobiologickým způsobem, popř. jejich kombinací, nebo z popela po spálení kalu.

Pozměnění strategie čištění odpadních vod – Nové alternativní metody centralizovaného čištění odpadních vod, spojením anaerobního a aerobního čištění, kombinací fyzikálních a biotechnologických metod [24].

2.6. Prvotní metody zpracování kalů

Třídění - Separace podle kvalitativních vlastností materiálu, například oddělení organických frakcí, oddělení kovů, skla, plastů a podobných recyklovatelných materiálů.

Aerobní biostabilizace - Mezofilní stabilizace probíhá v otevřených systémech, autotermní zpravidla v uzavřených reaktorech a bývá předstupněm anaerobní stabilizaci.

Anaerobní biostabilizace - Je metoda založená na přeměně organické části odpadu na bioplyn, za současné minimalizace množství zpracovávaného materiálu a přípravě k hygienizaci.

Zahušťování a odvodňování - metody pomocí kterých se z řídkých suspenzí odejímá voda za účelem zvýšení koncentrace sušiny kalu na před dalším zpracováním.

Kondicionace - fyzikálně-chemická předúprava, při které se například přidavek flokulantů usnadňuje odvodnitelnost kalů, nebo termicky upravují vlastnosti aktivovaného kalu.

Desintegrace - metody mechanické (mlýny, homogenizátory, zahušťovací centrifugy), fyzikální (ultrazvuk) a fyzikálně-chemické úpravy (termická hydrolýza, alkalická hydrolýza, kyselá hydrolýza).

Hygienizace - metoda deaktivace patogenních látek. Hygienizace bývá řazena před nebo po stupni stabilizace kalu anebo může hygienizačně působit již zvolená technologie zpracování kalu (všechny termické metody).

Sušení - zvýšení podílu sušiny v kalu na 60-95 % [2].

2.7. Závěrečné metody zpracování kalů

Kompostování - hlavně aerobní biologická stabilizace za současného využití hnojivých vlastností.

Použití v zemědělství - využití především jako hnojiva v zemědělské výrobě.

Stabilizace vápnem - vhodná pro stabilizaci a hygienizaci surových i stabilizovaných kalů před aplikací na půdu.

Mokrý spalování - metoda výhodná z ekologického hlediska pro likvidaci kalů obsahujících organické látky.

Spalování v cementářské peci - ekologická a bezodpadová metoda likvidace odpadu za současného obohacení složení směsi cementu.

Spoluspalování - spalování společně s energeticky bohatším palivem.

Termické zpracování - existuje více způsobů pyrolýzy a zplyňování. Jedná se zpravidla o kombinaci termické a chemické hydrolýzy.

Spalování - nejúčinnější metoda hygienizace materiálu, používá se především pro biologicky nerozložitelné organické materiály, materiály kontaminované nebo toxické.

Skládkování - uložení materiálu na zabezpečenou skládku v případě, že se nenalezne jiná metoda využití nebo likvidace. Skládkování je vhodné pro inertní materiály. Jedná se o nejméně ekologicky vhodné řešení. Neřeší problematiku likvidace [2].

2.8. Spalování kalů



Obr. 7: Moderní spalovna pro termické zpracování směsi kalů, vznikajících při čištění odpadních vod a olejové břečky, v jedné z největších středoevropských rafinérií ve Slovnaftu Bratislava komplexně zrekonstruovaná a vybavená účinnými systémy využití energie a čištění spalin společností EVECO Brno [26].

Jestliže spalovaný kal byl předem odvodněn a obsahuje dostatek organických látek, je takovýto materiál energeticky soběstačný při spalování a sám o sobě hoří. V drtivé většině případů se spaluje směs primárního a aktivovaného kalu po procesech odstraňujících vodu. Někdy bývá spalován také kal po anaerobní stabilizaci, kde se jako podpurné palivo využívá právě přítomný bioplyn.

Jedním z největších problémů spalování je případná toxicita vypouštěných emisí a musí být kladen důraz na jejich efektivní vyčištění. Toxické látky jako jsou chlorované bifenylly, dioxiny, pesticidy aj., mohou být zneškodněny spalováním při teplotách mnohdy převyšujících 1200 °C. I zde je teplo ze spalin využíváno k předehřívání vstupujícího kalu a vzduchu pro spalování.

Obrovskou výhodou spalování kalů je minimalizace objemu produktů spalování. Při spalování se sníží objem kalu mnohdy o více než 90 %, přitom zbývající materiál je netečný a lze jej bez problému uložit na skládku, případně využít jiným způsobem.

V posledních letech se poměrně rozvinul proces tavení popela. Tím se dosahuje další kontrakce vzniklého popela. Škvára si zachovává některé vlastnosti výchozího kalu. Podstatný je především poměr oxidu vápenatého a oxidu křemičitého, který se případně uměle upravuje. Kovy původně obsažené v kalu se pevně vážou do struktury škváry a je možno ji využívat jako stavební materiál například při výrobě tvárnice, stavbě silnic atd. [2].

3. CEMENT

3.1. Historie spojená s výrobou cementu

Používání cementu se hojně rozšířilo především v posledních dvou stoletích. Proces hydraulického tuhnutí a tvrdnutí byl ovšem známý již od starověku. První záznamy pocházejí z období okolo poloviny prvního tisíciletí před naším letopočtem ze starého Řecka a Říma.

Název cement má původ v latinském slově „caedere“, také jinak tlouci. Především staří Římané používali onen výraz také pro označení kamene pocházejícího z lomu. Zdivo vystavěné z tohoto materiálu bylo pak označováno jako „caementa“, respektive „structurae caementicae“. Novodobý pojem „cement“ vznikl náhodně, když roku 1774 překladatel Francouz Lorient překládal dílo Naturalis historia od Gaia Plinia Secunda a pro slovo „caementa“ použil výrazu „ciment“. A odtud přešel tento výraz do odborné literatury jako označení pro maltovinu tvrdnoucí pod vodou v pevnou nerozpustnou hmotu.

Ve starém Římě se k přípravě voděodolných maltovin používalo hašeného vápna a sopečného popela, které v jižní Itálii byly označovány jako puzzolano, respektive pozzuoli, nebo pemzy. Římané stavěli za použití hydraulických maltovin velkolepá vodní díla, městské vodovody, mosty s akvadukty, přístavní mola a mnoho jiných. Rovněž znali technologie ukládání směsi do dřevěných forem tzv. bednění, kde drobné kusy kameniva zalévali pojivou směsí vápna a sopečného popelu.

Ve středověku bylo v některých oblastech udržováno toto dědictví antiky, například v Nizozemsku se mlel tufový kámen na prášek, nazývaný tras, který se následně přidával k vápnu a vzniklá malta tvrdla i pod vodou a měla výborné vlastnosti.

V 18. Století se v souvislosti s rozvojem výzkumů v chemii a stavebnictví postupně dospělo k názoru, že hydraulické vlastnosti nemá vápno vyrobené z čistých vápenců, ale naopak z vápenců znečištěných různými jíly. V roce 1796 byl v Anglii přiznán Jamesovi Parkerovi první patent na výrobu cementu, vyrobeného z vápence, který vykazoval vhodný obsah jílovitých surovin. Parker tuto surovinu homogenizoval a pálil v peci až téměř do slinutí. Svůj výrobek nazval románským cementem, protože se svojí barvou podobal pojivu starých Římanů.

Na počátku 19. století byla L. J. Vicatem vytvořena a v praxi použita maltovina, připravená ze směsi jílu a vápence, čímž bylo stvrzeno, že jílovitou složku je možné do vápence přidat uměle, pokud v něm není obsažena. Patent na výrobu portlandského slínku byl v roce 1824 přiznán Johnu Aspdinovi, zedníkovi z Leedsu. Tento název dostal proto, že beton z něj vyrobený se opticky podobal šedobílému vápenci z ostrova Portland. K dokonalosti dotáhl vynález portlandského cementu I. Ch. Johnson, který roku 1844 upozornil na důležitost přesného dodržení a stálého sledování správného mísícího poměru surovin. Hlavní důraz byl kladen na ostré pálení, aby nastalo tzv. slinutí [4].

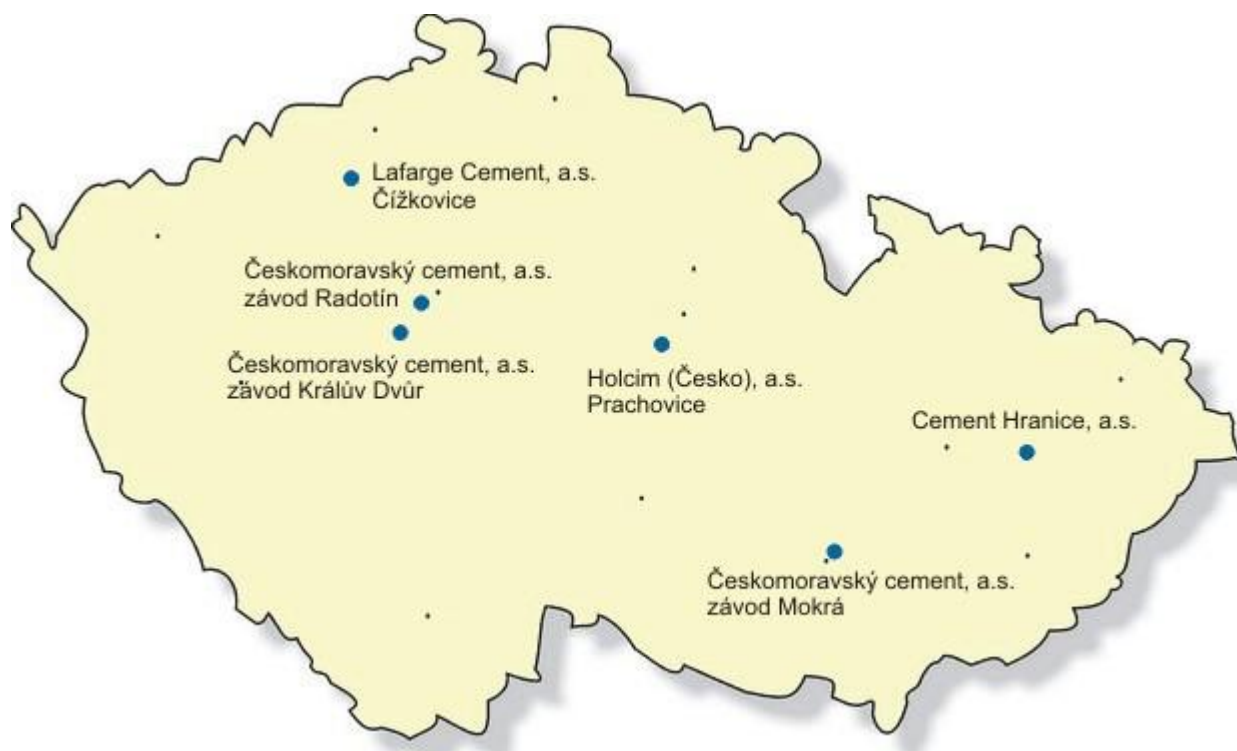
3.2. Historie Česko-Moravské výroby cementu

Záznamy o využívání hydraulických maltovin jsou známy především ze středověké Prahy, z období stavebního ruchu za dob Karla IV. a Vladislava II. Jagelonského, a to především v období baroka.

Během 19. století, po vynalezení principu výroby portlandského cementu, se zpočátku portlandský cement do českých zemí dovážel ze západu. První pokus o výrobu portlandského

cementu v Čechách podnikl v r. 1860 Ferdinand Bárta v Hlubočepích a již v roce 1865 byla založena první cementárna v Čechách v Bohosudově, další cementárny vznikly v průběhu 70. let 19. století v okolí Prahy - v roce 1870 byla založena cementárna v Podolí, v roce 1872 v Radotíně a v roce 1900 v Berouně. Z dalších velice známých cementáren v Čechách a na Moravě byla v roce 1898 založena cementárna v Čížkovicích, 1912 v Brně – Maloměřicích a v roce 1913 ve Štamberku.

V současné době je v České republice v provozu celkem pět cementáren z toho dvě na Moravě a tři v Čechách – viz obr. s celkovou produkcí zhruba 3850 kt cementu [4].



Obr. 8: Producenti cementu v České republice [4].

3.3. Definice cementu z pohledu složení

Druh cem.	Název cementu	Označení cem.	Slínek (K)	Vysokopecní struska (S)	Křemičitý úlet (D) ³⁾	Pucolán přírodní (P)	Pucolán průmyslový (Q) ⁴⁾	Popílek křemičitý (V)	Popílek vápenatý (W)	Kalcinovaná břídlíce (T)	Vápenec (L)	Doplňující složky ²⁾
I	Portlandský cement	I	95 – 100	~	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
II	Portlandský struskový cement	II/A-S	80 – 94	6 – 20	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
		II/B-S	65 – 79	21 – 35	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	II/A-D	90 – 94	~	6 – 10	~	~	~	~	~	~	0 – 5
	Portlandský pucolánový cement	II/A-P	80 – 94	~	~	6 – 20	~	~	~	~	~	0 – 5
		II/B-P	65 – 79	~	~	21 – 35	~	~	~	~	~	0 – 5
		II/A-Q	80 – 94	~	~	~	6 – 20	~	~	~	~	0 – 5
		II/B-Q	65 – 79	~	~	~	21 – 35	~	~	~	~	0 – 5
	Portlandský popílkový cement	II/A-V	80 – 94	~	~	~	~	6 – 20	~	~	~	0 – 5
		II/B-V	65 – 79	~	~	~	~	21 – 35	~	~	~	0 – 5
		II/A-W	80 – 94	~	~	~	~	~	6 – 20	~	~	0 – 5
		II/B-W	65 – 79	~	~	~	~	~	21 – 35	~	~	0 – 5
	Portlandský cement s kalcinovanou břídlicí	II/A-T	80 – 94	~	~	~	~	~	~	6 – 20	~	0 – 5
		II/B-T	65 – 79	~	~	~	~	~	~	21 – 35	~	0 – 5
	Portlandský cement s vápencem	II/A-L	80 – 94	~	~	~	~	~	~	~	6 – 20	0 – 5
		II/B-L	65 – 79	~	~	~	~	~	~	~	21 – 35	0 – 5
	Portlandský směsný cement	II/A-M	80 – 94	6 – 20 ⁵⁾								
		II/B-M	65 – 79	21 – 35 ⁵⁾								
		III/A	35 – 64	36 – 65	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
III	Vysokopecní cement	III/B	20 – 34	66 – 80	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
		III/C	5 – 19	81 – 95	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
IV	Pucolánový cement	IV/A	65 – 89	~	11 – 35				~	~	~	0 – 5
		IV/B	45 – 64	~	36 – 55				~	~	~	0 – 5
V	Směsný cement	V/A	40 – 64	18 – 30	~	18 – 30			~	~	~	0 – 5
		V/B	20 – 39	30 – 50	~	30 – 50			~	~	~	0 – 5

¹⁾ Hodnoty v tabulkách se vztahují na hlavní a doplňující složky cementu bez síranu vápenatého a přísad

²⁾ Jako doplňující složky mohou být použita plniva nebo jedna či více látek, používaných jako hlavní složky, pokud v cementu nejsou jako hlavní složky použity

³⁾ Obsah křemičitého úletu je limitován do 10 %

⁴⁾ Obsah jiných strusek než vysokopecní strusky je limitován do 15 %

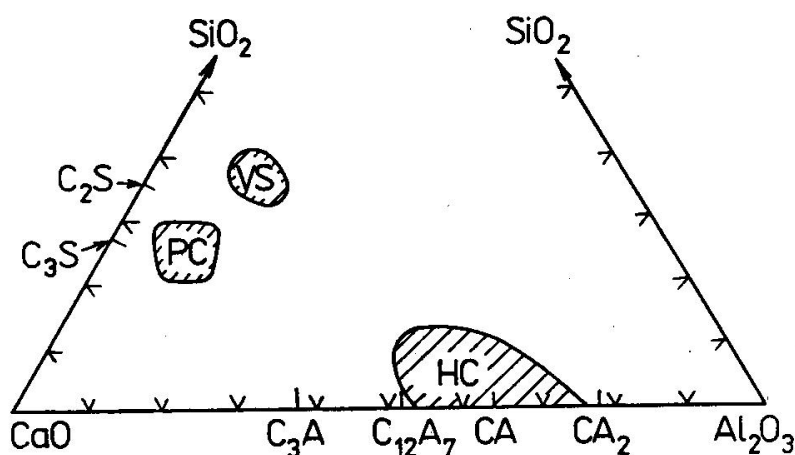
⁵⁾ Obsah plniva je limitován do 5 %

Obr. 9: Základní druhy cementů pro obecné užití a jejich složení [4].

Je hydraulické práškové pojivo tzv. maltovina. Je produktem výpalu surovinové moučky, obsahují vhodný poměr čtyř hlavních oxidů – CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Druhá složka je síran vápenatý ve formě sádrovce (CaSO₄ · 2H₂O), hemihydrátu (CaSO₄ · 1/2H₂O), anhydridu (CaSO₄) nebo jejich směsi. Podle chemického složení můžeme rozdělit cementy do tří hlavních skupin:

- Křemičitanové cementy, jejichž hlavním zástupcem je portlandský cement.
- Hlinitanové cementy, s převahou hlinitanů vápenatých.
- Jiné cementy, např. chromitanový, železitanový a další.

Cementy prvních dvou skupin patří do soustavy CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – Fe₂O₃ s menším množstvím dalších složek. Jelikož obsah oxidu železa nízký, je možno oblasti složení cementů znázornit přibližně v třínožkovém systému CaO – SiO₂ – Al₂O₃, který je zobrazen na Obr. Složení, která spadají mimo ohraničenou oblast, mají prakticky nevyužitelné pojivové vlastnosti.



Obr. 10: Oblasti složení portlandského cementu (PC), vysokopecní strusky (VS) a hlinitanového cementu (HC) [19].

3.4. Portlandský cement

Pojem portlandský cement zahrnuje řadu modifikací. Společným rysem však zůstává:

- Výrobní postup, záležející na výpalu směsi surovin do slinutí, jejichž následným jemným mletím je získáván portlandský cement.
- Mineralogické složení, které vzniklo reakcemi v surovinové směsi při vysokoteplotních reakcích. Produktem je heterogenní hmota, která obsahuje hlavně křemičitany, hlinitany, železitany vápníku a skelnou fázi.

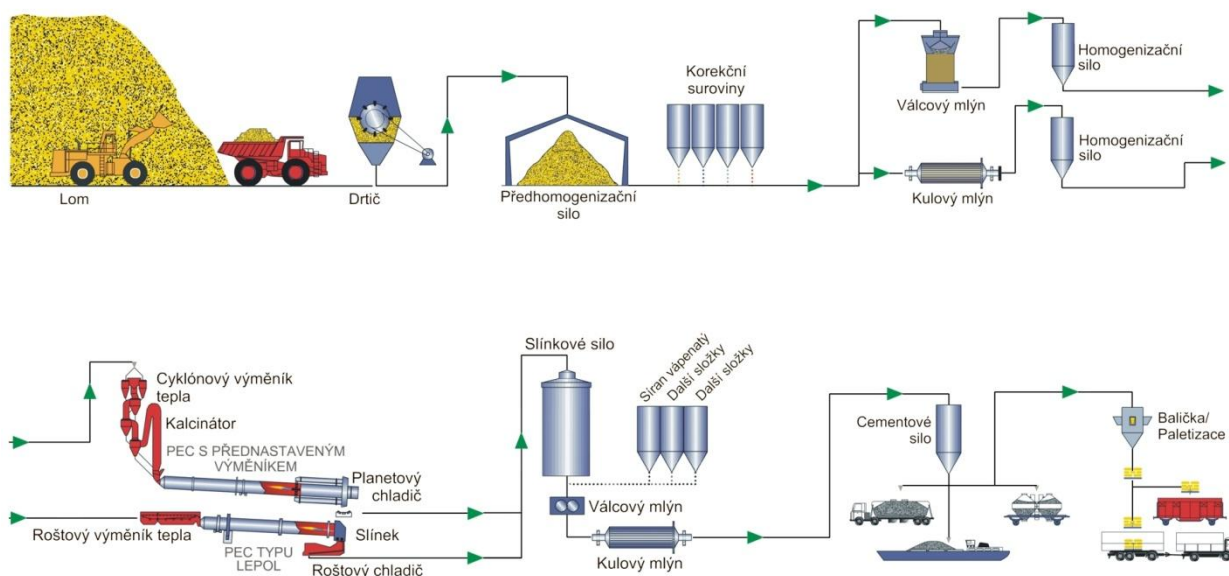


Obr. 11: Struktura portlandského slínku (schéma podle Taylora, 1964) [19].

Surovinová moučka se může skládat z vápence, který do směsi vnáší CaO , z jílu nebo lupku, který vnáší SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 a případných korekčních přísad pro dosažení správných poměrů oxidů. Některé přírodní křemičité vápence obsahují již ve svém surovém stavu SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 v takovém poměru, že je možné z nich portlandský slínek pálit pouze po drobných korekcích. Nejsou-li však složky zastoupeny v ideálním poměru, lze jako korekční přísady použít písek (SiO_2), bauxit (zdroj Al_2O_3) a oxid železitý (Fe_2O_3). Po optimalizaci poměru čtyř hlavních oxidů se ještě výrobci portlandského cementu musí vyrovnat s příměsemi a nečistotami v surovinách, vedoucích v průběhu vypalování k tvorbě více či méně žádaných fází, které mohou v některých případech ovlivnit hydratační vlastnosti vyráběného portlandského slínku. Základní suroviny by měly splňovat především předpoklad dobrého mletí, protože surovinová směs musí být poměrně jemná (částice velikosti pod 0,1 mm) a spotřeba energie na mletí má také významnou roli [18, 19].

3.5. Výroba slínku

Technologie výroby cementu vychází z požadavku vytvořit slínek, jehož mikrostruktura je tvořena novými sloučeninami požadovaného složení. Jde hlavně o přípravu surovinové směsi vhodného složení s vhodnými moduly a stupněm sycení vápnem. Surovinová směs musí být bezpodmínečně jemně mletá s velkým povrchem, aby průběh reakcí za vysokých teplot dovolil vznik taveniny podmiňující vytvoření slínku. Teplota, doba a prostředí výpalu jsou pro průběh reakcí klíčové.



Obr. 12: Zjednodušené schéma celého procesu výroby portlandského cementu [4].

Hlavní operace při výrobě portlandského slínku jsou:

- **Příprava surovinové směsi** – Těžba, drcení, mletí a homogenizace surovin.
- **Tepelné přepracování upravených surovin na slínek** - Výpal surovinové směsi, probíhající obvykle v rotační cementářské peci a následné chlazení a odležení vypáleného slínku.
- **Příprava cementu** - Mletí slínku s příměsmi upravujícími vlastnosti výsledného produktu nebo přísadami a následné skladování cementu v zásobnících a balení a expedice cementu.

Podle způsobu míšení, mletí a homogenizace surovinové směsi a její podoby při výpalu na slínek se rozlišuje mokrý a suchý způsob výroby.

3.5.1. Mokrý způsob výroby cementu

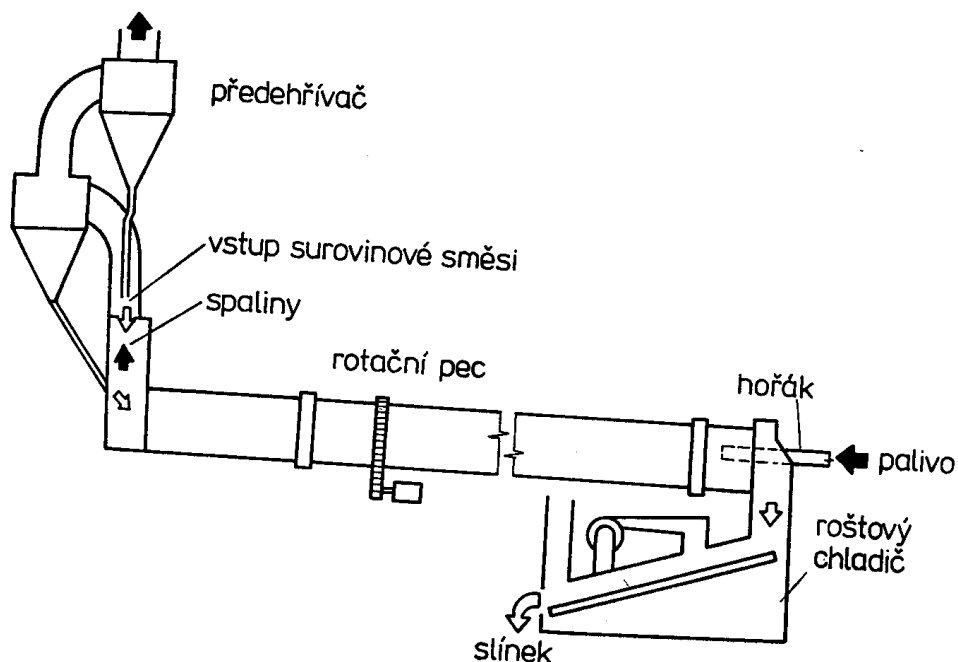
Při mokrému způsobu se suroviny mísí ve vodní suspenzi. Vápenec se drtí za sucha a následně mele za mokra, zpravidla v bubnových mlýnech. K vytřídění kalu se používají především vibrační třídiče. Množství vody v surovinovém kalu bývá mezi 30 až 40 %. Kal se ukládá zpravidla v kalových nádržích, kde se permanentně míchá mechanickými a pneumatickými míchači a tím se homogenizuje. Poté kal putuje do zásobníků, odkud jde do pece, kde se nejprve vysušuje a následně vypaluje do slinutí. Výhodou mokrého způsobu je, že vstupní suroviny mohou být vlhké a není třeba je sušit. Surovina se snáze mele, což minimalizuje spotřebu elektrické energie navíc je tím usnadněna příprava a zlepšena homogenizace surovin. Za pomoci použití vody je velkou měrou snížena prašnost pracovního prostředí. Obrovskou nevýhodou je velká spotřeba vody a následného tepla na vypaření vody z kalu před výpalem. Mokrý způsob se hodí pro měkké, pórovité suroviny s vyšší vstupní vlhkostí a pro suroviny nestabilním chemickým složením.

3.5.2. Suchý způsob výroby cementu

Při suchém způsobu se vyžaduje, aby vstupní suroviny byly před výpalem vysušeny. Sušení se provádí před mletím nebo současně s mletím v sušících mlýnech, které pracují v otevřeném nebo uzavřeném okruhu spolu s třídiči. Poté je surovina dopravována do sila k homogenizaci a je upravována její chemické složení. Práškovitá směs se po předehřátí spaliny přepravuje do pece pomocí talířových nebo pásových dávkovačů a zde probíhá samotný výpal. Jednoznačnou výhodou suchého způsobu je vysoký výkon výroby a vysoká tepelná účinnost procesu výpalu díky předehřívání směsi pomocí spalin. Dále je podstatně nižší spotřeba tepelné energie při sušení a pálení surovinové směsi: 3100 – 3700 kJ oproti 5500 – 6300 kJ na 1kg slínku při mokrému způsobu výroby. Suchý způsob se používá především pro tvrdé suroviny s nízkou vstupní vlhkostí a více stabilním chemickým složením.

V současné době se v České republice vyrábí cement pouze suchým způsobem. Ještě v roce 1990 však byly u nás v provozu tři cementárny, které pracovaly mokrým způsobem výroby a které produkovaly 14 % z celkového množství vyrobeného slínku. Poslední mokrá rotační pec byla v České republice zastavena k 1.1.1998 [4].

3.5.3. Cementářská pec



Obr. 13: Cementářská rotační pec [19].

K tepelnému zpracování surovinové směsi na slínek slouží z velké části pece rotační, které jsou vhodné jak pro suchý, tak i pro mokré způsob, na rozdíl od pecí šachtových, které navíc vyžadují surovinu ve formě granulí. Rotační pec (Obr. 19) tvoří válcový ocelový plášť, který je vystlaný žáruvzdornou vyzdívkou. Rotační pece mají obvykle délku přes 100 m při mokrému způsobu a 40 až 80 m při suchém způsobu za použití výměníků tepla. Průměr pece bývá od 3 do 6 m se sklonem 3 až 7° a otáčí se rychlostí 1 až 2 otáčky kolem své osy za minutu. Otáčení je poháněno elektromotorem za pomoci pastorku a ozubeného věnce kolem pece. V ústí spodního čela je umístěn hořák spalující uhlí, zemní olej, popřípadě zemní plyn. Surovinová směs je dávkována vrchní částí a postupuje proti proudu spalín. Rychlost posuvu bývá 30 až 45 cm/min [19].

3.6. Termické zpracování kalů v cementářské rotační peci



Obr. 20: Rotační pec pro suchý způsob výroby cementu. Českomoravský cement, a.s., závod Mokrá [4].

V cementářských provozech se TAP používají jako součást topné směsi pro cementářské rotační pece. Důvodem využití je především obsah škodlivých složek, a to hlavně těžkých kovů, které brání aplikaci v zemědělství. Energetický potenciál vyhnílených sušených kalů se pohybuje okolo 10 MJ/kg suchého kalu a umožňuje jejich využití jako příměsi uhelného paliva. Tato metoda vznikla v Japonsku a má následující výhody:

- Úplné odstranění všech toxických organických látek důsledkem vysoké teploty výpalu, kolem 1450 °C.
- Těžké kovy jsou pevně zabudovány do struktury cementářského slínku.
- Úspora surovin a paliva.
- Značné snížení emisí oxidu uhličitého.
- Bezodpadová likvidace kalu.
- Možnost zpracovávat vysušený i odvodněný kal.

Pro zachování dobrých vlastností cementu je možné vysušeným kalem nahradit pouze 5 % použitého uhlí při vysokém obsah sušiny kalu cca 95 % [2, 7, 14].

Technologie využití čistírenských kalů v cementárně ve své vysušené formě je poměrně jednoduchá. Není potřeba dalších úprav kalů a v podstatě je několik variant, jak je možné kaly v rotační cementářské peci využít. Toxické látky se dlouhodobým pobytem v pásnu

nejvyšších teplotou rozpadají. Mísením se anorganické látky obsažené v kalu, nevyjímaje těžkých kovů, zapracují dobře do struktury slínku. Výluhy z tohoto cementu budou zcela vyhovovat platným normám jakosti pitné vody, protože jedovaté kovy jsou v betonu pevně fixovány.

Spalováním vysušených kalů cementárna uspoří na palivu až 11 %, k tomu se anorganické složky stávají součástí cementářské suroviny. Technologie je absolutně bezodpadová a nezatěžuje nijak životní prostředí [11].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část práce popisuje použité analytické postupy, jak teoretickou tak praktickou cestou, při zjišťování potřebných charakteristik zamýšlených a testovaných vzorků průmyslových kalů. K analýzám a posouzení vhodnosti pro použití v cementářské peci byly vybrány vzorky tří průmyslových kalů.

4.1. Použité suroviny

- Kal z čistírny odpadních vod (ČOV)
- Kal z neutralizační stanice (NS)
- Kal z provozu lakovny (PL)

4.2. Rozpustnost

Rozpouštědlo	NS	PL	ČOV
H ₂ SO ₄ (49%)	+	-	++
H ₂ SO ₄ (98%)	++	-	++
H ₃ PO ₄ (konc.)	+	-	+
H ₂ O	+	-	+
H ₂ O ₂	+	-	++

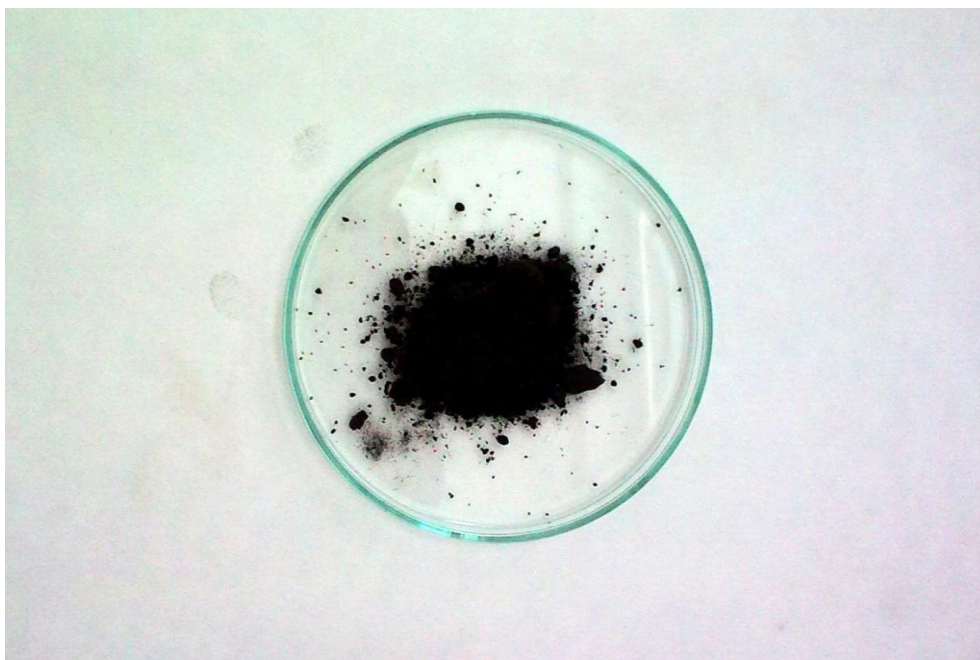
Tab. 2: Rozpustnost jednotlivých kalů v různých rozpouštědlech; (++) – dobrá rozpustnost, (+) rozpouští se, (-) nerozpouští se

4.3. Popis vzorků



Obr. 21: Kal z čistírny odpadních vod (ČOV).

Kal z ČOV je mazlavý, bez zápachu a s vysokým obsahem vody. Je zabarvený do žlutohnědé barvy a byl poměrně snadno rozpustný ve vodě, takže stanovení chloridů ve vyluzích proběhlo bez obtíží.



Obr. 22: Kal z neutralizační stanice.

Kal pochází ze společnosti ABB, ta je přední světová firma poskytující technologie pro energetiku a automatizaci, které umožňují energetickým a průmyslovým podnikům zvyšovat výkonnost při současném snížení dopadu jejich činnosti na životní prostředí.

Kal vzniká z roztoku, který se používá na čištění hliníkových trubek. Roztok je směsí chemikálií v poměru 15 % (Gardobond-Additive H 7143) kyseliny orthofosforečné + 15 % (Gardoclean A 9505) směs kyseliny citronové, mravenčí, ethylovaného alkoholu, ethylpyrolidinu a dodecil pyrolidinu + 70 % demineralizované vody. Po použití (čištění) se roztok zpracovává procesem čištění v neutralizační stanici. Na čištění odpadní vody je použit odstavný způsob. Odpadní vody jsou čištěny pomocí neutralizačně-srážecího postupu. Princip neutralizačně-srážecího procesu spočívá v úpravě pH v průběhu neutralizace vápenným mlékem (hydrátem) na takovou hodnotu, při které se dosáhne minimální zbytkové koncentrace kovů ve vyčištěné vodě. Dávkovaný roztok pomocného anorganického koagulantu (Prefloc), což je síran železitý, zvyšuje účinnost čištění. Na zlepšení sedimentačních a filtračních vlastností je přidáván roztok polymerního flokulantu.

Kal má tmavě hnědou barvu, silně zapáchá a obsahuje drobné částice (5 mm), které nebylo možné rozpustit ani v koncentrované kyselině sírové za horka. Kal obsahoval minimální množství vody a kromě nerozpustných částic se ochotně rozpouštěl ve vodě, takže stanovení chloridů ve vyluzích proběhlo bez obtíží.



Obr. 23: Kal z průmyslové čistírny odpadních vod z provozu lakovny.

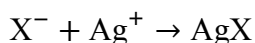
Kal z provozu lakovny měl téměř černou barvu a zapáchal po organických rozpouštědlech. Má gumovou konzistenci a nebylo možné jej beze zbytku rozpustit ani za horka v koncentrované kyselině sírové. Stanovení ve vyluzích díky obtížné filtraci bylo poměrně problematické, protože drobné částice zahlcovaly filtr.

4.4. Stanovení chloridů

Chloridy obsažené v topné směsi při výpalu Portlandského slínku mají negativní vliv (korozivní vlastnosti chloridů) jak na samotnou rotační cementářskou pec, tak i na hotové betonové konstrukce, které zpravidla obsahují ve větší či menší míře betonářskou ocel v podobě prutů a složitějších útvarů z nich sestavených běžně nazývaných betonářská armatura. Obsah chloridů je tedy pochopitelně nežádoucí a bylo proto provedeno stanovení jejich množství ve všech třech analyzovaných vzorcích průmyslových kalů [18, 19].

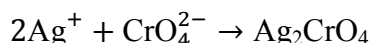
4.4.1. Srážecí argentometrická titrace

Při argentometrických srážecích titracích dochází k reakci halogenidu X^- a kationtu Ag^+ za vzniku málo rozpustného halogenidu stříbrného:



V bodě ekvivalence je koncentrace obou iontů dána součinem rozpustnosti $K_s(AgX)$ vzniklé soli.

Při vizuální indikaci dle Mohra se používá jako indikátor roztok K_2CrO_4 . Koncentrace indikátoru musí být taková, aby se Ag_2CrO_4 začal srážet až v okamžiku, kdy koncentrace iontů Ag^+ dosáhla hodnoty odpovídající bodu ekvivalence. Konec titrace je indikován vznikem červenohnědé sraženiny chromanu stříbrného:



Metoda je vhodná pro stanovení chloridů, méně vhodná pro stanovení bromidů a nevhodná pro jodidy.

Standardizace odměrného roztoku AgNO_3 se provádí na standardní roztok NaCl .

Argentometrické titrace lze indikovat také potenciometricky se stříbrnou indikační elektrodou, jejíž potenciál E závisí na koncentraci stříbrných a halogenidových iontů podle Nernstovy rovnice (pro 25°C):

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059\log[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059\log K_s(\text{AgX}) - 0,059\log[\text{X}^-]$$

Jako referentní se používá merkurosulfátová elektroda. Při potenciometrické titraci směsi halogenidů se na titrační křivce objeví odpovídající počet inflexních bodů vzhledem k rozdílným hodnotám součinů rozpustnosti:

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s(\text{AgI}) = 8,32 \cdot 10^{-17} [6].$$

4.4.2. Výsledky stanovení

Výpočet dílčí koncentrace pro první navážku chloridu sodného:

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{AgNO}_3}} = \frac{0,0995 \text{ g}}{58,443 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 17,12 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,09945 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$$

Navážka NaCl [g]	Spotřeba odměrného roztoku [cm ³]	Dílčí koncentrace odměrného roztoku [mol/dm ³]	Koncentrace odměrného roztoku [mol/dm ³]
0,0995	17,12	0,09945	0,09945
0,0952	16,40	0,09933	
0,0945	16,23	0,09963	
0,0948	16,32	0,09940	

Tab. 3: Standardizace odměrného roztoku AgNO₃.

Výpočet hmotnosti obsaženého chloridu stříbrného ve vzorku z čistírny odpadních vod:

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n_{\text{AgCl}} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot f_{\text{ZŘ}} = 0,09945 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,016 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 25 = 3,9780 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m_{\text{AgCl}} = n_{\text{AgCl}} \cdot M_{\text{AgCl}} = 3,9780 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 143,321 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,7013 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Výpočet procentuelního zastoupení chloridů ve vzorku:

$$m_{\text{ČOV}} = 0,9981 \text{ g} \dots\dots\dots 100 \%$$

$$m_{\text{AgCl}} = 5,7013 \cdot 10^{-3} \text{ g} \dots\dots\dots x \%$$

$$x = 0,5712 \text{ \% hm (AgCl)}$$

$$x = 0,1413 \text{ \% hm (Cl}^{-}\text{)}$$

Dílčí spotřeby odměrného roztoku [cm ³]	Průměrná spotřeba odměrného roztoku [cm ³]	Obsah chloridů [% hm]
0,016	0,016	0,14
0,016		0,14
0,016		0,14
0,016		0,14

Tab. 4: Stanovení obsahu chloridů v kalu z ČOV – Čistírny odpadních vod.

Výpočet hmotnosti obsaženého chloridu stříbrného ve vzorku z neutralizační stanice:

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n_{\text{AgCl}} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot f_{\text{ZŘ}} = 0,099\,45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,014 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 25$$

$$= 3,480\,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m_{\text{AgCl}} = n_{\text{AgCl}} \cdot M_{\text{AgCl}} = 3,480\,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 143,321 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 4,988\,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Výpočet procentuelního zastoupení chloridů ve vzorku:

$$m_{\text{NS}} = 1,0054 \text{ g} \dots\dots\dots 100 \%$$

$$m_{\text{AgCl}} = 4,988\,6 \cdot 10^{-3} \text{ g} \dots\dots\dots x \%$$

$$x = 0,496\,2 \% \text{ hm (AgCl)}$$

$$x = 0,112\,7 \% \text{ hm (Cl}^{-}\text{)}$$

Dílčí spotřeby odměrného roztoku [cm ³]	Průměrná spotřeba odměrného roztoku [cm ³]	Obsah chloridů [% hm]
0,014	0,014	0,11
0,014		0,11
0,014		0,11
0,014		0,11

Tab. 5: Stanovení obsahu chloridů v kalu z NS – Neutralizační stanice.

Výpočet hmotnosti obsaženého chloridu stříbrného ve vzorku provozu lakovny:

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n_{\text{AgCl}} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot f_{\text{ZŘ}} = 0,099\,45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 25$$

$$= 4,972\,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m_{\text{AgCl}} = n_{\text{AgCl}} \cdot M_{\text{AgCl}} = 4,972\,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 143,321 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 7,126\,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Výpočet procentuelního zastoupení chloridů ve vzorku:

$$m_{\text{PL}} = 1,1018 \text{ g} \dots\dots\dots 100 \%$$

$$m_{\text{AgCl}} = 7,126\,6 \cdot 10^{-3} \text{ g} \dots\dots\dots x \%$$

$$x = 0,646\,8 \% \text{ hm (AgCl)}$$

$$x = 0,160\,0 \% \text{ hm (Cl}^{-}\text{)}$$

Dílčí spotřeby odměrného roztoku [cm ³]	Průměrná spotřeba odměrného roztoku [cm ³]	Obsah chloridů [% hm]
0,020	0,020	0,16
0,020g		0,16
0,020		0,16
0,020		0,16

Tab. 6: Stanovení obsahu chloridů v kalu z PL – Provozu lakovny.

4.5. Stanovení obsahu vlhkosti v kalech

Vlhkost byla stanovena tak, že bylo naváženo na hodinové sklíčko určité množství (uvedené v tabulce) surového nevysušeného kalu, které bylo v sušárně po dobu 24 hodin sušeno při teplotě 105 °C a poté opět zváženo.

Výpočet objemu odpařené vody:

$$V \cong m_1 - m_2 = 106,920\,5\text{ g} - 35,220\,3\text{ g} = 71,700\,2\text{ g} \cong 71,700\,2\text{ cm}^3$$

m_1 ...hmotnost surového kalu; m_2 ...hmotnost vysušeného kalu

Výpočet procentuelního zastoupení sušiny v kalu:

$$x = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% = \frac{35,220\,3\text{ g}}{106,920\,5\text{ g}} \cdot 100\% = 32,940\,6\%$$

x ...procentuelní zastoupení sušiny v kalu

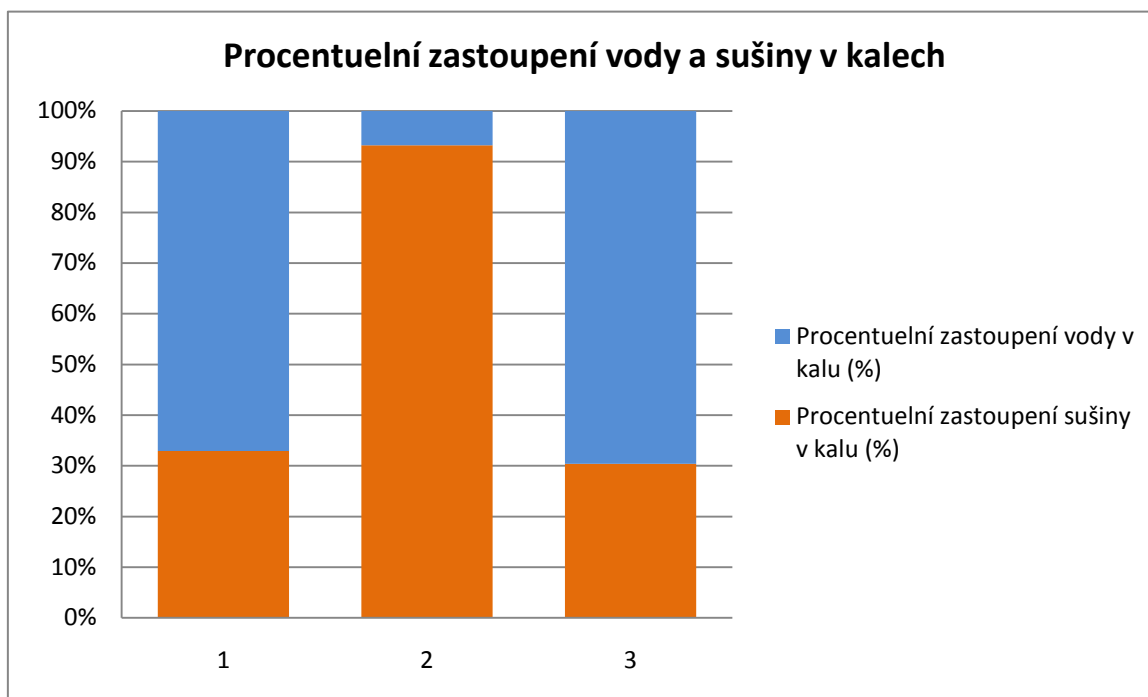
Výpočet procentuelního zastoupení vody v kalu:

$$y = \frac{m_3}{m_1} \cdot 100\% = \frac{71,700\,2\text{ g}}{106,920\,5\text{ g}} \cdot 100\% = 67,059\,4\%$$

y ...procentuelní zastoupení vody v kalu; m_3 ...hmotnost obsažené vody v kalu

	Hmotnost Surového kalu (g)	Hmotnost Vysušeného kalu (g)	Objem Odpařené vody (cm ³)	Procentuelní Zastoupení sušiny v kalu (%)	Procentuelní Zastoupení vody v kalu (%)
Kal z ČOV	106,9205	35,2203	71,7002	32,9406	67,0594
Kal z NS	100,0065	93,2188	6,7877	93,2127	6,7873
Kal z PL	100,6018	30,5755	70,0263	30,3926	69,6074

Tab. 7: Jednotlivé hmotnosti nevysušených surových kalů, vysušených kalů, procentuelní zastoupení sušiny a vody v kalech ; ČOV – Čistírna odpadních vod, NS – Neutralizační stanice, PL – Provoz lakovny.



Graf 1: Souhrnné zobrazení procentuelního zastoupení sušiny a vody v surových kalech

4.6. Spalný kalorimetr

Spalný poloautomatický kalorimetr LECO pracuje na izoperibolickém principu. Je řízený pomocí externího PC. Používá se k analýze materiálů, jako je uhlí, koks, topné oleje, biomasa, odpadní materiály atd.



Obr. 24: Kalorimetr LECO řízený externím PC.

Vzorek, který je umístěn ve spalovacím kelímku, se vkládá do kalorimetrické bomby, která je následně naplněna kyslíkem v poloautomatické plnicí stanici. Operátor následně umístí kalorimetrickou bombu do držáku a systém se poté automaticky uzavře a spustí analýzu. Obsah bomby je po vložení do kalorimetru odporově zapálen. Uvolněné teplo následně ohřívá uzavřený vodní okruh, jehož teplota je průběžně každou 1 sekundu měřena elektronickým teploměrem s přesností 0,0001 °C. Výsledek měření je vyhodnocovací jednotkou přepočítán na kalorimetrické hodnoty.

4.7. Stanovení spalného tepla a výhřevnosti

Spalné teplo je takové kvantum tepla, které se uvolní spálením jednotkového množství topidla. Za předpokladu, že voda uvolněná při spalování zkondenzuje, není třeba energii chemické reakce korelovat o její skupenské teplo. Tímto se spalné teplo odlišuje od výhřevnosti, u které je kladen předpoklad, že je na konci reakce voda v plynném stavu. Proto je zpravidla hodnota spalného tepla větší než hodnota výhřevnosti [20].

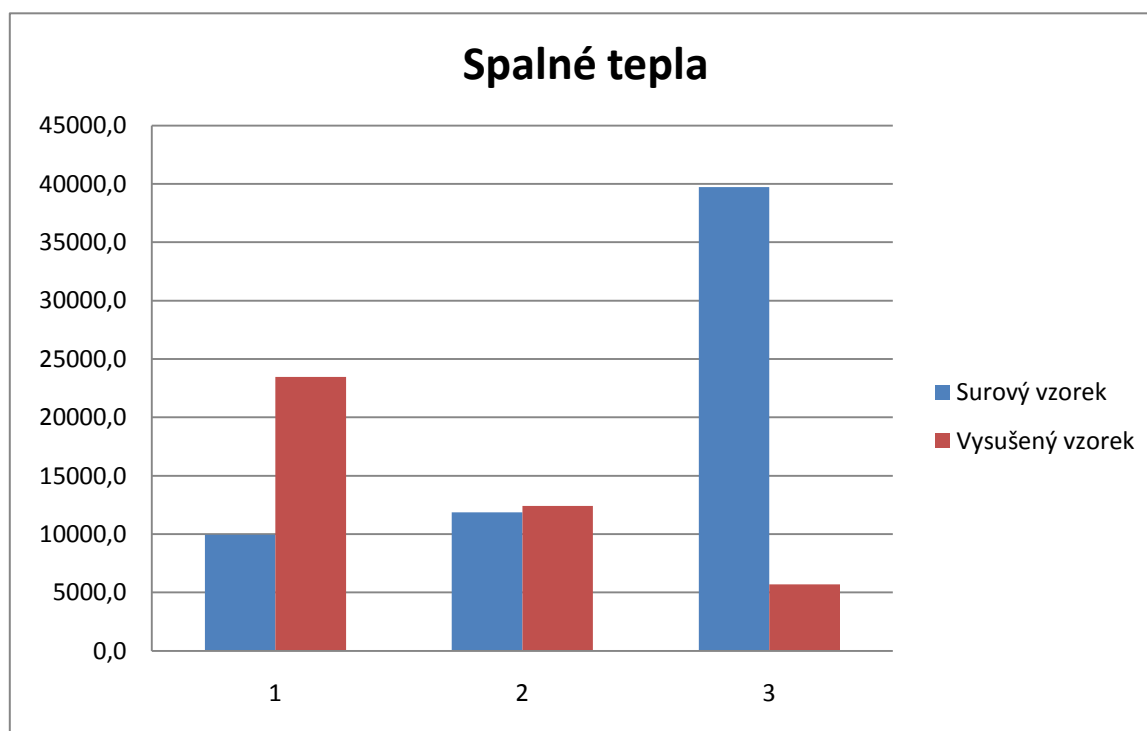
	Spalné teplo – Q_s [kJ/kg]	Výhřevnost - Q_v [kJ/kg]	Vysušený vzorek	Spalné teplo - Q_s [kJ/kg]
K1 surový	9956,9	8339,4	K1 vysušený	23459,4
K2 surový	11878,0	11714,3	K2 vysušený	12404,4
K3 surový	39728,7	38049,8	K3 vysušený	5699,4

Tab. 8: Jednotlivé spalná tepla a výhřevnosti nevysušených surových kalů a vysušených kalů; K1 (ČOV) – Čistírna odpadních vod, K2 (NS) – Neutralizační stanice, K3 (PL) – Provoz lakovny.

Výhřevnost Q_v [kJ/kg] se vypočítá podle vzorce:

$$Q_v = Q_s - 22,42 \cdot W$$

Kde 24,42 je koeficient odpovídající 1 % vody ve vzorku při teplotě 25 °C [kJ/kg] a W obsah vody v analytickém vzorku [21].



Graf 2: Porovnání spalných tepel u surových a vysušených vzorků

5. ZÁVĚR

Vzniku kalů pocházejících z čistíren odpadních vod, případně vznikajících v mnoha jiných průmyslových odvětvích, se nedá s dnešními technologiemi zabránit a musíme tedy počítat s jejich dalším zpracováním a pokud možno, co nejefektivnějším využitím s ohledem na dostupné technologie, legislativu, ochranu životního prostředí a ekonomické prostředky, které máme k dispozici. Vzhledem k výše zmiňovaným kalům a jejich chemickému složení, byla řešena především otázka spalování kalů při vysokých teplotách v cementářské rotační peci. Cílem bylo teoreticky a prakticky ověřit, zda zkoumané kaly mají takové chemické složení, které je vhodné ba dokonce přínosné pro výpal portlandského slínku a takový energetický potenciál, aby bylo vůbec možné jejich využití v podobě přídavné složky tuhého paliva při výpalu slínku v cementářské peci. Byl analyticky zkoumán obsah chloridů, který je při výpalu slínku vzhledem ke svým korozivním vlastnostem nevhodný, a dále byla zkoumána spalná tepla a výhřevnosti jednotlivých kalů. Jako poslední bylo laboratorně stanoveno množství přítomné vody v kalech, jako nežádoucí složky snižující energetický potenciál kalu až na kal z provozu lakovny, ve kterém byla obsažena vlhkost způsobená přítomností organických rozpouštědel, které naopak energetický potenciál výrazně zvyšují.

Z naměřených výsledků analytického stanovení chloridů vyplynulo, že vzhledem k jejich zanedbatelné koncentraci se dají v cementářské peci bez problémů použít všechny testované kaly. Z naměřených spalných tepel a výhřevností se jako nejvhodnější kal pro využití jako příměsi v tuhém alternativním palivu jeví kal z provozu lakovny, protože v surovém stavu dosahuje vysokých hodnot spalných tepel a výhřevnosti při zanedbatelném obsahu korozivních chloridů. Vysoké spalné tepla dosahuje především díky vysokému obsahu organických rozpouštědel. Ostatní kaly už nejsou tolik vhodné právě pro svou nižší výhřevnost jak v surovém, tak ve vysušeném stavu.

Díky získaným poznatkům je zřejmé, že kaly nevyřeší problém s nedostatkem paliva, protože jako soběstačné topidlo příliš nevyhovují vzhledem k jejich nízkým hodnotám spalných tepel. Jejich spalování v cementářské rotační peci je, vzhledem k produktům, nejvhodnější variantou ekologické likvidace nebezpečných odpadů, který je v současnosti běžně ve světě i u nás využíván, a protože kalů bude nejpravděpodobněji v budoucnosti přibývat, tak je to bezpochyby druhotná surovina, která si zaslouží pozornost.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. KOLÁŘOVÁ, Marcela: Tuhé alternativní palivo s biomasou. *Biom.cz* [online]. 2009-08-03 [cit. 2011-04-05]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/tuhe-alternativni-palivo-s-biomasou>>. ISSN: 1801-2655.
2. DOHÁNYOS, Michal: Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. *Biom.cz* [online]. 2006-05-09 [cit. 2011-04-05]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu>>. ISSN: 1801-2655.
3. KIZLINK, Juraj. *Nakládání s odpady*. první. Brno : Fakulta chemická VUT, 2007. 284 s. ISBN 978-80-214-3348-9.
4. Jirásek, J., Vavro, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3.
5. SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie I*. první. Brno : VUTIUM, 1998. 199 s.
6. Materiály k výuce [online]. 2008 [cit. 2011-03-28]. Katedra analytické chemie - Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci. Dostupné z WWW: <<http://ach.upol.cz/user-files/files/08-srazeci-apch.pdf>>.
7. *Odpadové fórum* [online]. 2/2009 [cit. 2011-04-04]. Současná paliva v cementářském průmyslu. Dostupné z WWW: <<http://www.odpadoveforum.cz/>>.
8. Sponar J., Havlica J.: Možnost úpravy čistírenských kalů před jejich zpracováním vysokoteplotními procesy, *Chemické listy* 95 (7)424-427 (2001).
9. Dohányos M.: *Odpadové fórum* 5, 8 (2004).
10. KUBÍK, Ladislav: Rizikové prvky v kalech z čistíren odpadních vod (ČOV). *Biom.cz* [online]. 2009-02-09 [cit. 2011-04-06]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/rizikove-prvky-v-kalech-z-cistiren-odpadnich-vod-cov>>. ISSN: 1801-2655.
11. KUTIL, Josef, DOHÁNYOS, Michal: Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. *Biom.cz* [online]. 2005-01-05 [cit. 2011-04-12]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu-2>>. ISSN: 1801-2655.
12. VALEČKO, Zdeněk: Čistírenské kaly lze spalovat, ale ne energeticky využívat. *Biom.cz* [online]. 2003-01-06 [cit. 2011-04-12]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/cistirenske-kaly-lze-spalovat-ale-ne-energeticky-vyuzivat>>. ISSN: 1801-2655.
13. ŽÁČEK, Ladislav. *Technologie úpravy vody*. první. Brno, Kounicova 67a : VUTIUM, 1998. 65 s. ISBN 80-214-1257-7.
14. DITTRICH, Martin: Zkušenosti se zplynováním tříděného komunálního odpadu. *Biom.cz* [online]. 2002-05-15 [cit. 2011-04-12]. Dostupné z WWW: <http://biom.cz/cz-pestovani-biomas/odborne-clanky/zkusenosti-se-zplynovanim-trideného-komunalního-odpadu?apc=/cz-pestovani-biomas/odborne-clanky/zkusenosti-se-zplynovanim-trideného-komunalního-odpadu&nocache=invalidate&sh_itm=d94de097dff038d932416a6957209298&all_ids=1>. ISSN: 1801-2655.
15. ALTMAN, Vlastimil. *Odpadové hospodářství*. Ostrava : PHARE, 1996. 89 s. ISBN 80-7078-372-9.
16. Zuzánková M.: *Odpadové fórum* 5, 12 (2004).
17. Zábranská J.: *Odpadové fórum* 5, 14 (2004).
18. AITCIN, Pierre-Calude. *Vysokohodnotný beton : High-Performance concrete*. Vlastimil Bílek, Josef Krátký, Ivan Smolík, Michal Špatz. 1. české vydání. Brno : EXPODATA-DIDOT, 2005. 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-86769-39-9.
19. HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Jaroslava Klimešová. druhé. Praha : Nakladatelství technické literatury, 1988. 520 s. L23-c3-III-31/88531.
20. KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie*. druhé. Ostrava : Pavel Klouda, 2002. 140 s. ISBN 80-86369-06-4.
21. *Prometheus* [online]. 2009 [cit. 2011-04-21]. Stanovení spalného tepla a výpočet výhřevnosti materiálu. Dostupné z WWW: <http://prometheus.vsb.cz/materialy/NM/pdf/spalene_teplo.pdf>.
22. *Ekologické bydlení* [online]. 21.1.2011 [cit. 2011-04-26]. Čisté zdroje energie by mohly do roku 2030 zásobovat celou planetu. Dostupné z WWW: <<http://www.ekobydleni.eu/energie/ciste-zdroje-energie-by-mohly-do-roku-2030-zasobovat-energii-celou-planetu>>. ISSN 1803-0211.
23. *Registr povinnosti* [online]. 2000 [cit. 2011-04-26]. Aplikace kalů. Dostupné z WWW: <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/odpady/registrlegislativy/Aplikace_kalu.pdf>.

24. RACHŮNKOVÁ, H. *Stanovení anorganických látek přítomných v kalech z čistíren odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 76 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.
25. *Využití různě zpracovaných kalů z ČOV v zemědělství* [online]. 2010 [cit. 2011-04-26]. BIOM. Dostupné z WWW: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb97PrVana/sb97PrVana_ruzek.html>.
26. *All for power* [online]. 6.7.2010 [cit. 2011-04-29]. Skládkování je až poslední možný způsob efektivního zpracování odpadů. Dostupné z WWW: <<http://www.allforpower.cz/clanek/skladkovani-je-az-posledni-mozny-zpusob-efektivniho-zpracovani-odpadu/>>.