

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**KVALITETA ODPADNE SADRE V TERMoeLEKTRARNI
ŠOŠTANJ IN MOŽNOST NADALJNJE UPORABE**

TJAŠA SATLER

VELENJE 2017

VISOKA ŠOLA ZA VARSTVO OKOLJA

DIPLOMSKO DELO

**KVALITETA ODPADNE SADRE V TERMoeLEKTRARNI
ŠOŠTANJ IN MOŽNOST NADALJNJE UPORABE**

TJAŠA SATLER

MENTOR: izr. prof. dr. Viktor Grilc

SOMENTORICA: Vesna Rebić, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

VELENJE 2017

Številka: 726-36/2014-2

Datum in kraj: 30. 9. 2014, Velenje

Na podlagi Diplomskega reda

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Študent-ka VŠVO

Tjaša Satler

lahko izdela diplomsko delo:

Naslov diplomskega dela v slovenskem jeziku: Kvaliteta odpadne sadre v Termoelektrarni Šoštanj in možnosti nadaljne uporabe.

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku: The quality of waste gypsum in Thermal Power Plant Šoštanj and possibility of further use.

Mentor-ica: izr. prof. dr. Viktor Grilc

Somentor-ica: Vesna Rebič

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z Navodili za izdelavo diplomskega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat v roku 3 delovnih dni.



Dekan
doc. dr. Boštjan Pokorny





IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani/a Tjaša Satler z vpisno številko 34110042, študentka visokošolskega strokovnega študijskega programa Varstvo okolja in ekotehnologije, sem avtorica diplomskega dela z naslovom

Kvaliteta odpadne sadre v Termoelektrarni Šoštanj in možnost nadaljnje uporabe, ki sem ga izdelala pod mentorstvom izr. prof. dr. Viktorja Grilca in somentorstvom Vesne Rebič, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je predloženo delo moje avtorsko delo, torej rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela;
- oddano delo ni bilo predloženo za pridobitev drugih strokovnih nazivov v Sloveniji ali tujini;
- so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem delu, navedena oz. citirana v skladu z navodili VŠVO;
- so vsa dela in mnenja drugih avtorjev navedena v seznamu virov, ki je sestavni element predloženega dela in je zapisan v skladu z navodili VŠVO;
- se zavedam, da je plagiatstvo kaznivo dejanje;
- se zavedam posledic, ki jih dokazano plagiatstvo lahko predstavlja za predloženo delo in moj status na VŠVO;
- je diplomsko delo jezikovno korektno in da je delo lektoriral/a Amadeja Koren;
- dovoljujem objavo diplomskega dela v elektronski obliki na spletni strani VŠVO;
- sta tiskana in elektronska verzija oddanega dela identični.

Datum: _____

Podpis avtorice: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Viktorju Grilcu za nasvete in usmerjanje pri nastajanju diplomskega dela.

Za vso strokovno pomoč in vodenje skozi nastajanje diplomskega dela se zahvaljujem somentorici, tehnični vodji Laboratorija za premog in razžvepljevanje, Vesni Rebić, univ. dipl. inž. kem. tehnol. ter ostalim sodelavcem. Zahvala gre tudi Termoelektrami Šoštanj d.o.o, ki mi je omogočila opravljanje praktičnega usposabljanja in kasnejših analiz, potrebnih za nastanek diplomskega dela.

IZVLEČEK IN KLJUČNE BESEDE

Namen diplomskega dela je ugotoviti kakovost odpadne sadre v Termoelektrarni Šoštanj in možnosti nadaljnje uporabe s pomočjo raziskovalnega dela v Laboratoriju za premog in razžvepljevanje Termoelektrarne Šoštanj. V prvem delu diplomskega dela smo predstavili podjetje in laboratorij, opisali postopek razžvepljevanja, predstavili smo sadro kot odpadek in pregledali zakonodajo na tem področju. Preverili smo, kakšno je stanje z odpadno energetske sadro v Sloveniji, tudi v podjetju TET in TE-TOL. Podatke smo pridobili s spletne strani Agencije Republike Slovenije za okolje in interne dokumentacije Termoelektrarne Šoštanj. Predstavili smo trende ravnanja z odpadno energetske sadro in ostalimi produkti oz. odpadki od zgorevanja premoga v TEŠ. Sadro smo označili kot odpadek in predstavili njene možnosti za uporabo v kmetijstvu in cementni industriji.

V empiričnem delu smo se ukvarjali z določanjem vsebnosti proste vlage iz razlik mas pred in po sušenju, z gravimetrično določitvijo vezane vode, termogravimetričnim določanjem vezane vode ter stopnjo čistosti in vsebnosti kalcijevega karbonata. Vse postopke smo izvajali po navodilih smernice VGB-M 701 Analysis of FGD Gypsum, Second Edition 2008 (v nadaljevanju VGB-M 701).

KLJUČNE BESEDE

Opadna energetska sadra, stabilizat, Termoelektrarna Šoštanj, razžvepljevanje dimnih plinov, cement, zapolnjevanje ugreznin.

ABSTRACT

The purpose of the study is to determine the quality of waste gypsum in Thermal Power Plant and the possibility of further use, through research in the Laboratory for Coal and Thermal Power Plant desulphurisation. In the first part of the thesis we presented the company, described the desulfurization process, gypsum is present as waste and review the legislation in this area. We checked what the situation is with gypsum waste energy in Slovenia, in the company of TET and TE-TOL. Data were obtained from the website of the Agency of the Republic of Slovenia for the environment and internal documentation Thermal Power Plant. We presented the trends in waste management and energy gypsum or other products from the combustion of coal in TEŠ. Gypsum was labeled as waste and presents its possibilities for use in agriculture and the cement industry. In the empirical part we dealt with the determination of free moisture content of the weight difference before and after drying, the gravimetric determination of bound water and thermogravimetric determination of bound water, the degree of purity and content of calcium carbonate. All procedures were carried out according to the instructions guidelines VGB-M 701 Analysis of FGD Gypsum, Second Edition, 2008 (hereinafter referred to VGB-M 701).

KEY WORDS

Energy waste gypsum, stabilisate, Thermal Power Plant, flue gas desulphurisation, cement, filling subsidence.

KAZALO VSEBINE

1. UVOD	1
1.1 Namen in cilji	1
1.2 Hipoteze	1
1.3 Metode dela	1
2. PREDSTAVITEV TERMoeLEKTRARNE ŠOŠTANJ	2
2.1 Zgodovinski mejniki v razvoju TEŠ	3
3. OPIS LABORATORIJA	4
3.1 Odgovornosti v laboratoriju	4
3.2 Organiziranost laboratorija	4
3.3 Vsebina dela laboratorija in postopki	4
4. RAZŽVEPLJEVANJE DIMNIH PLINOV	6
4.1 Glavni fizikalno-kemijski postopki mokrega kalcitnega postopka	6
4.1.1 Absorpcija	6
4.1.2 Oksidacija sulfita v absorberju	7
4.1.3 Raztapljanje apnenčeve moke in nevtralizacija	8
4.1.4 Kristalizacija in oksidacija v reakcijski posodi	9
4.1.5 Maska bilanca	9
5. NAPRAVA ZA RAZŽVEPLJEVANJE NA BLOKU 6	10
6. ODPADNA SADRA V TERMoeLEKTRARNI ŠOŠTANJ	12
6.1 Najpomembnejši obratovalni parametri	12
6.1.1 Gostota suspenzije v pralniku	12
6.1.2 Kakovost separacijske sadre za vakuum filtrom	13
7. SADRA KOT ODPADEK	15
7.1 Stabilizat TEŠ	15
8. UPORABA ODPADNE ENERGETSKE SADRE	20
8.1 Uporaba v cementni industriji	20
8.1.1 Proizvodnja cementa	22
8.2 Ugotovitve pri dosedanjih raziskavah	22
8.3 Cinkarna Celje	23
8.3.1 CEGIPS (bela titanova sadra Cinkarne Celje)	23
8.3.2 RCEGIPS	23
8.4 Sadra v kmetijstvu	24
8.4.1 Pašništvo	24
8.4.2 Koristi gnojenja s sadro	24

II. EMPIRIČNI DEL	25
1. Delež vlage v vzorcu.....	25
2. Gravimetrična določitev vezane vode	26
3. Termogravimetrično določanje vezane vode, stopnje čistosti in vsebnosti kalcijevega karbonata (metoda TGA).....	29
4. Rezultati in razprava s sklepi	32
4.1 Rezultati	32
9. ZAKLJUČEK	35
10. VIRI IN LITERATURA	36

KAZALO TABEL

Tabela 1: Kakovost sadre za vakuum filtrom.....	13
Tabela 2: Kemična sestava vzorcev energetske sadre iz TEŠ-a in pogače bele titanove sadre iz Cinkarne Celje v mas. %	21
Tabela 3: Temperaturni program.....	30
Tabela 4: Vsebnost proste vlage.....	32
Tabela 5: Vezana voda (KW), stopnja čistosti in vsebnost kalcijevega karbonata v sadri.....	33
Tabela 6: Čistota sadre z gravimetrično metodo	34

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Odpadki od zgorevanja premoga v proizvodnji energije po vrsti odpadka v TEŠ, TET in TE-TOL	16
Graf 2: Odpadki od zgorevanja premoga v proizvodnji energije po viru odpadka v obdobju 2002–2008.....	17
Graf 3: Količina pepela iz premoga in sadre, 2002–2015	18
Graf 4: Ravnanje z odpadki od zgorevanja premoga v TEŠ, TET IN TE-TOL	18
Graf 5: Ravnanje z odpadki od zgorevanja premoga v TEŠ-u.....	19

KAZALO SLIK

Slika 1: Termoelektrarna Šoštanj	2
Slika 2: Procesi, ki potekajo pri absorpciji	6
Slika 3: Oksidacija v absorberju	7
Slika 4: Raztapljanje apnenčeve moke in nevtralizacija	8
Slika 5: Razžvepljevanje dimnih plinov.....	11
Slika 6: Vakuum filter RDP 6.....	13
Slika 7: Gumijasti cevni transportni trak RDP 6	14
Slika 8: Odvzeti vzorci sadre.....	25
Slika 9: Sušilnik Binder Fed 53	25
Slika 10: Hlajenje vzorcev v eksikatorju	26
Slika 11: Drobljenje posušenega vzorca v terilnici.....	27
Slika 12: Zatehtani vzorci, pripravljene na sušenje	27
Slika 13: Hlajenje posušenih vzorcev sadre	28
Slika 14: Peč Controller P 330 Nabertherm.....	28
Slika 15: Termogravimetrični analizator	30

Pomen uporabljenih okrajšav

TEŠ – Termoelektrarna Šoštanj

RDP – Razžvepljevanje dimnih plinov

EES – Elektroenergetski sistem

BAT – Best available technology

EF – Elektrofilter

TET – Termoelektrarna Trbovlje

TE-TOL – Termoelektrarna Toplarna Ljubljana

TGA – Termogravimetrična analiza

VGB-M 701 – VGB-M 701 Second Edition 2008 "Analysis of FGD gypsum"

VGB – VGB PowerTech e.V. is the European technical association for power and heat generation

1. UVOD

1.1 Namen in cilji

Namen diplomske naloge je ugotoviti in predstaviti stanje kakovosti sadre iz razžvepljevanja dimnih plinov s stališča možnosti za nadaljnjo uporabo. Opisali bomo postopek nastajanja sadre in preučili najpomembnejše obratovalne parametre, kot so: zadrževalni čas sadre v suspenziji, temperatura v pralniku, sestava suspenzije, spreminjanje gostote suspenzije, pH vrednost suspenzije. Delo bo potekalo v laboratoriju, kjer bomo obravnavali vezano vlago v vzorcu sadre, določanje čistosti sadre, vsebnost kalcijevega karbonata. Na podlagi izgube mase pri temperaturah 40 °C in 360 °C smo izračunali vsebnost vezane vode (w_{kw}), iz česar smo izračunali čistost sadre (R°) ob upoštevanju, da čisti kalcijev sulfat dihidrat vsebuje 20,92 % vezane vode. Razlika v masi pri temperaturah 620 °C in 910 °C predstavlja vsebnost ogljikovega dioksida (w_{CO_2}) v sadri, preračunano na maso suhega vzorca pri 40 °C. Iz vsebnosti CO_2 , množene s faktorjem 2,274, smo izračunali vsebnost kalcijevega karbonata.

Pregledali bomo tudi stanje pri ostalih podjetjih, v katerih nastaja odpadna sadra.

1.2 Hipoteze

S pomočjo raziskovalnih vprašanj smo si zastavili naslednje delovne hipoteze.

- *H1*: Kakovost odpadne sadre v Termoelektrarni Šoštanj je primerna za nadaljnjo uporabo in je v skladu z zakonskimi določbami.
- *H2*: Odpadna energetska sadra lahko enakovredno nadomesti naravno sadro pri proizvodnji določenih izdelkov za kmetijstvo, gradbeništvo itd.

1.3 Metode dela

Prvi del diplomske naloge bo vključeval raziskovalno delo na podlagi obstoječih virov in literature. Osnovne informacije bomo našli v poročilih in v strokovnih knjižnicah. Proučili bomo obstoječe raziskave in študije na področju primernosti odpadne energetske sadre kot nadomestilo naravne.

Drugi del bo sestavljen iz dela v laboratoriju in na njem temelji večji del naše diplomske naloge. Najpomembnejša metoda dela pri diplomskem delu je temeljila na podatkih, pridobljenih na praktičnem usposabljanju, in podatkih iz internih dokumentov ter kasnejših analiz sadre novega bloka 6 TEŠ.

2. PREDSTAVITEV TERMoeLEKTRARNE ŠOŠTANJ

Termoelektrarna Šoštanj je družba z omejeno odgovornostjo, ki jo vodi direktor. Edini družbenik je Holding Slovenske elektrarne.

TE Šoštanj predstavlja največjo elektrarno tako v sistemu Holdinga Slovenske elektrarne, kot tudi v slovenskem elektroenergetskem sistemu (EES), in sicer glede na proizvedeno količino električne energije in tudi po inštalirani moči.

Pretežna dejavnost je proizvodnja elektrike in toplote za daljinsko ogrevanje.

Povprečna letna proizvodnja električne energije se giblje med 3.500 in 3.800 GWh, povprečna letna proizvodnja toplotne energije za daljinsko ogrevanje Šaleške doline pa znaša 300–350 GWh. Za omenjeno letno proizvodnjo električne in toplotne energije se porabi med 3,5 in 3,8 milijonov ton premoga in okoli 60 milijonov Sm³ zemeljskega plina.

Rezultati obratovne pripravljenosti blokov šoštanjske termoelektrarne se lahko primerjajo z boljšimi evropskimi termoelektrarnami. Z izgradnjo šestega bloka, ki se je konec septembra 2014 po izvedenih hladnih zagonskih poskusih vključil v slovensko omrežje, se bo zmanjšala stopnja onesnaženosti okolja ter izboljšala kakovost in energetska učinkovitost (Medmrežje 1).

V primerjavi z obstoječimi enotami namreč nadomestni blok 6 za enako količino proizvedene električne energije porabi približno 30 % manj premoga in v okolje oddaja 30 % manj CO₂ na enoto proizvedene energije (MWh). Nižje bodo tudi skupne emisije žvepovega dioksida, dušikovih oksidov, ogljikovega monoksida, prahu in hrupa v okolje (Medmrežje 2).



Slika 1: Termoelektrarna Šoštanj

Vir: Medmrežje 1

2.1 Zgodovinski mejniki v razvoju TEŠ

Odločitev o gradnji Termoelektrarne Šoštanj je bila sprejeta leta 1946. Pogojevale so jo velike potrebe po električni energiji ter velika ležišča premoga v Šaleški dolini. Z gradnjo so pričeli leta 1947 in jo zaradi določenih zapletov nadaljevali pet let kasneje. Leta 1956 so končali gradnjo dveh blokov, vsakega z močjo 30 MW_{el}. Leta 1960 je bil zgrajen blok 3 z močjo 75 MW, leta 1973 pa je pričel proizvajati električno energijo blok 4 z močjo 275 MW. Ker se je energetska položaja Slovenije hitro slabšal in je premog postajal vse pomembnejši energetski vir, je bil leta 1973 izveden razpis za gradnjo naslednjega bloka z močjo 335 MW_{el}. Temeljni kamen je bil položen 1. februarja 1975, takoj zatem pa so se začela gradbena dela. Montaža opreme je bila na vrhuncu leta 1976, končana pa naslednje leto. Blok je pričel redno obratovati 27. januarja 1978. Skupna inštalirana moč TEŠ je tako narasla na 755 MW in predstavlja največji elektroenergetski objekt v Sloveniji. V letu 2008 sta z obratovanjem pričeli dve plinski enoti, vsaka z nazivno močjo generatorja 42 MW, istega leta pa je bil trajno zaustavljen blok 2, leta 2010 pa tudi blok 1 (Medmrežje 3).

3. OPIS LABORATORIJA

Laboratorij v Termoelektrarni Šoštanj se v splošnem deli na dve večji področji – vode in premog. Prakso sem opravljala v Laboratoriju za premog in razžvepljevanje dimnih plinov. Gre za oddelek v sektorju obratovanje, ki že od samega začetka izvaja analize premoga in izolacijskih olj. Z izgradnjo naprav za razžvepljevanje dimnih plinov je svoje delo razširil še na analize apnenčeve moke kot vhodne surovine in nastalih produktov. V vseh teh letih so v laboratoriju svoje delo nenehno izpopolnjevali in pridobivali znanje, ki je potrebno za kakovostno delo. Danes je laboratorij usposobljen za preizkušanje premoga, lesne biomase, apnenčeve moke, sadre, pepela, žindre, absorpcijske suspenzije in izolacijskih olj, ki nastopajo v procesih proizvodnje električne in toplotne energije.

Laboratorij ima status neodvisnega laboratorija, dostopnega javnosti in naročnikom. Od 16. maja 2008 je Laboratorij za premog in razžvepljevanje akreditiran pri Slovenski akreditaciji SIST EN ISO/IEC 17025 pod zaporedno številko akreditacijske listine LP-087 za preizkuševalno področje goriva in maziva (premog).

3.1 Odgovornosti v laboratoriju

Vodstvo laboratorija in vsi zaposleni so zavezani k stalnemu izboljševanju sistema kakovosti z upoštevanjem politike kakovosti, ciljev kakovosti, rezultatov presoj, korektivnih in preventivnih ukrepov ter vodstvenih pogledov. Osebe laboratorija pri izvajanju storitev upoštevata zahteve in pričakovanja odjemalcev.

3.2 Organiziranost laboratorija

Laboratorij za premog in razžvepljevanje je oddelek v sektorju obratovanje, ki je neposredno podrejen vodstvu družbe. Glede na to se pooblastila in odgovornosti strokovnega vodstva laboratorija in osebja za izvajanje storitev na področju dejavnosti delijo na naslednje vloge:

- vodja laboratorija,
- tehnični vodja akreditiranega področja,
- vodja kakovosti laboratorija,
- samostojni analitik,
- tehnik laborant.

3.3. Vsebina dela laboratorija in postopki

- Preskušanje vhodnih surovin ob prevzemu v proces in nastalih produktov pri proizvodnji električne in toplotne energije, vključno s količinsko kontrolo, ter preskušanje in ocenjevanje kakovosti v primeru reklamacij.
- Vzorčenje ter preskušanje energentov med procesom zgorevanja in absorpcijskega sredstva med procesom razžvepljevanja.
- Nadzor nad delovanjem merilnih, registriranih in čistilnih obratnih naprav na področju zgorevanja, separacije olj, čiščenja dimnih plinov in proizvodnjo produktov.

- Izvajanje monitoringa toplogrednih plinov v skladu z Odločbo Evropske Komisije 2007/589/ES.
- Preskušanje po akreditiranih metodah, potrjenih z validacijo in ovrednotenjem merilne negotovosti.
- Preskušanje po standardnih in hišnih metodah v skladu z dobro laboratorijsko prakso pod nadzorom kontrolnih organov.
- Pravilnost rezultatov na podlagi sledljivosti meritev z uporabo kakovostne preskusne opreme in izvajanjem programa kalibracij, sodelovanjem v medlaboratorijskih primerjalnih preskušanjih, notranjo kontrolo pravilnosti preskusov in periodično uporabo kontrolnih vzorcev.
- Vzdrževanje in nadzor preskusne opreme.
- Permanentno usposabljanje in vzdrževanje usposobljenosti osebja.
- Uvajanje novih preskusnih metod in tehnoloških postopkov.
- Izdajanje poročil o preskusih in potrdil o kakovosti.
- Prilagajanje potrebam odjemalcev.

Med spremljajočimi nalogami, ki so potrebne za zagotavljanje kakovosti storitev, za razvoj in napredek dejavnosti ter izboljševanje usposobljenosti za učinkovito podporo sektorjem in organizacijskim enotam TEŠ, so najpomembnejše naslednje:

- vzdrževanje in stalno izboljševanje sistema kakovosti in tehničnega sistema za opravljanje dela v laboratoriju, skladno z referenčnim standardom, vodili SA in zahtevami odjemalcev,
- permanentno usposabljanje in preverjanje usposobljenosti osebja,
- sodelovanje v programih testnega primerjalnega preizkušanja,
- uvajanje novih preskusnih metod,
- sodelovanje z drugimi laboratoriji ter strokovnimi institucijami,
- spremljanje strokovne literature, domačih in tujih standardov ter tehnične zakonodaje,
- sodelovanje pri pripravi internih predpisov.

4. RAZŽVEPLJEVANJE DIMNIH PLINOV

Za razžveplanje dimnih plinov (RDP) s tehnologijo mokrega kalcitnega postopka uporabljamo v RDP napravah kot absorpcijsko sredstvo suspenzijo apnenčeve moke. Velika prednost tega postopka je visoka učinkovitost (do 95 %) in cenovna ugodnost absorpcijskega sredstva.

Apnenčeva moka se dozira iz dnevnega silosa s pomočjo dveh celičnih dozatorjev in dveh polžnih transporterjev v mešalno posodo za pripravo sveže suspenzije apnenčeve moke.

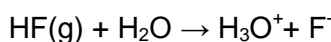
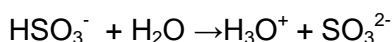
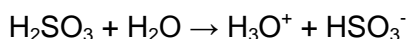
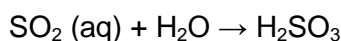
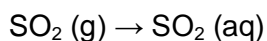
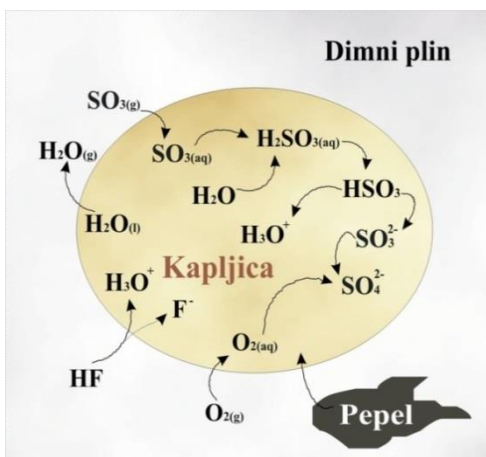
V mešalni posodi se apnenčeva moka meša z redkejšim delom suspenzije sadre iz ločilnika s hidrocikloni, z vodo iz rezervoarja za filtrat od tračnega filtra in s procesno vodo ter izteka po ustrezno izvedeni cevi v pralnik (Medmrežje 4).

4.1 Glavni fizikalno-kemijski postopki mokrega kalcitnega postopka

4.1.1 Absorpcija

Proces temelji na absorpciji žveplovega dioksida iz dimnih plinov v vodno suspenzijo, kjer tvori s kalcitom stabilen produkt (sadro). V absorpcijski koloni prihaja v protitoku do kontakta med dimnim plinom in suspenzijo.

Neutralizacijsko sredstvo je kalcit. Razlike parcialnih tlakov SO_2 v dimnem plinu in tekočini povzročajo prehod SO_2 v razpršeno suspenzijo, kjer se hidratizira, pri čemer nastane žveplova (IV) kislina, ki zelo hitro disociira.

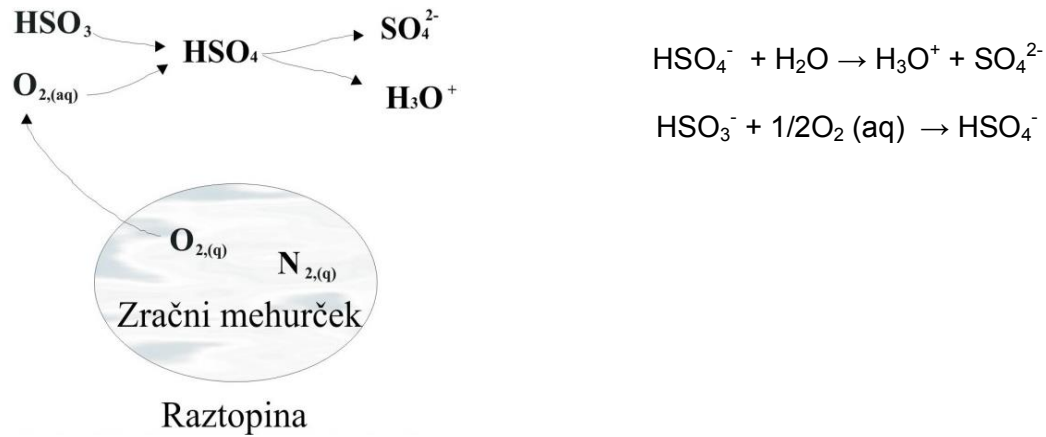


Slika 2: Procesi, ki potekajo pri absorpciji

(Vir: Čujež, 2009)

4.1.2 Oksidacija sulfita v absorberju

Nastali sulfitni ioni se oksidirajo v sulfatne ione, deloma že v absorberju s prisotnim prebitnim kisikom v dimnih plinih, deloma v reakcijski posodi ob intenzivnem dovajanju zraka in mešanjem suspenzije.

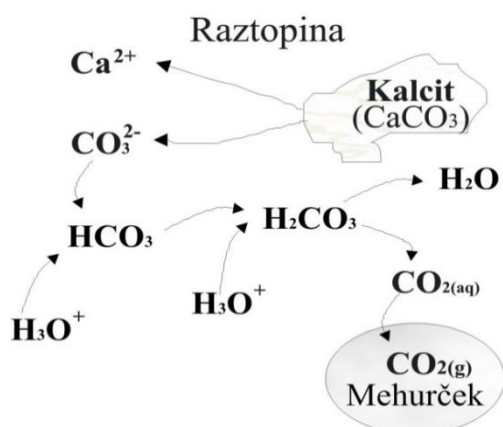
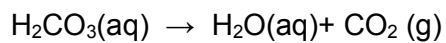
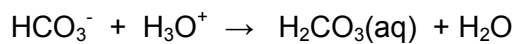
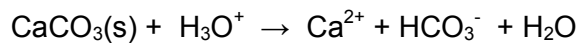


Slika 3: Oksidacija v absorberju

(Vir: Čujež, 2009)

4.1.3 Raztapljanje apnenčeve moke in nevtralizacija

Pri raztapljanju CaCO_3 se nevtralizirajo vodikovi ioni in nastane ogljikova kislina, ki disociira v H_2O in CO_2 , ta pa zapušča tekočo fazo in se odvaja skupaj z dimnimi plini.

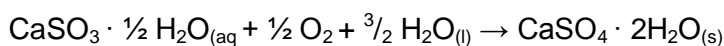
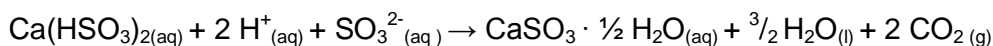
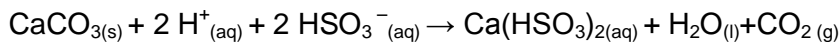


Slika 4: Raztapljanje apnenčeve moke in nevtralizacija

(Vir: Čujež, 2009)

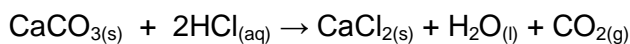
4.1.4 Kristalizacija in oksidacija v reakcijski posodi

Presežek kalcijevih ionov v suspenziji reagira s hidrogensulfitnimi in sulfitnimi ioni. V reakcijski posodi se nastali sulfitni ioni ob intenzivnem dovajanju zraka preko cevovodov in mešanju suspenzije oksidirajo v sulfatne ione.



(Vir: Majda Čujež, 2009)

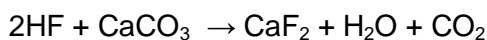
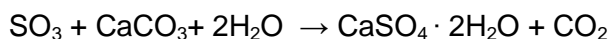
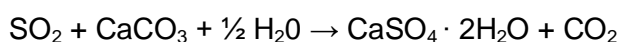
Vzporedno z oksidacijo sulfita v sulfat poteka tudi kristalizacija sadre. Pomembno je odstranjevanje že formiranih grobih kristalov (to se zgodi v vencu hidrociklonov) in vračanje drobnih osnovnih jeder v pralnik. V dimnih plinih so poleg SO_x še kisle spojine (HCl, HF). Klor in fluor se vežeta na kalcij, CO_2 pa se odvaja v dimnik.



(Vir: Majda Čujež, 2009)

4.1.5 Masna bilanca

Kot izhodišče za izračun masne bilance odstranjevanja kislih komponent iz dimnih plinov se uporabi skupna kemijska enačba, ki ponazarja celoten proces mokrega kalcitnega postopka.



Na osnovi vstopnih količin kislih komponent v RDP6 se izračuna potrebna količina apnenca in oksidacijskega zraka. Upoštevati moramo nečistoče, stopnjo čiščenja in vse ostale dejavnike, ki vplivajo na proces (Medmrežje 5).

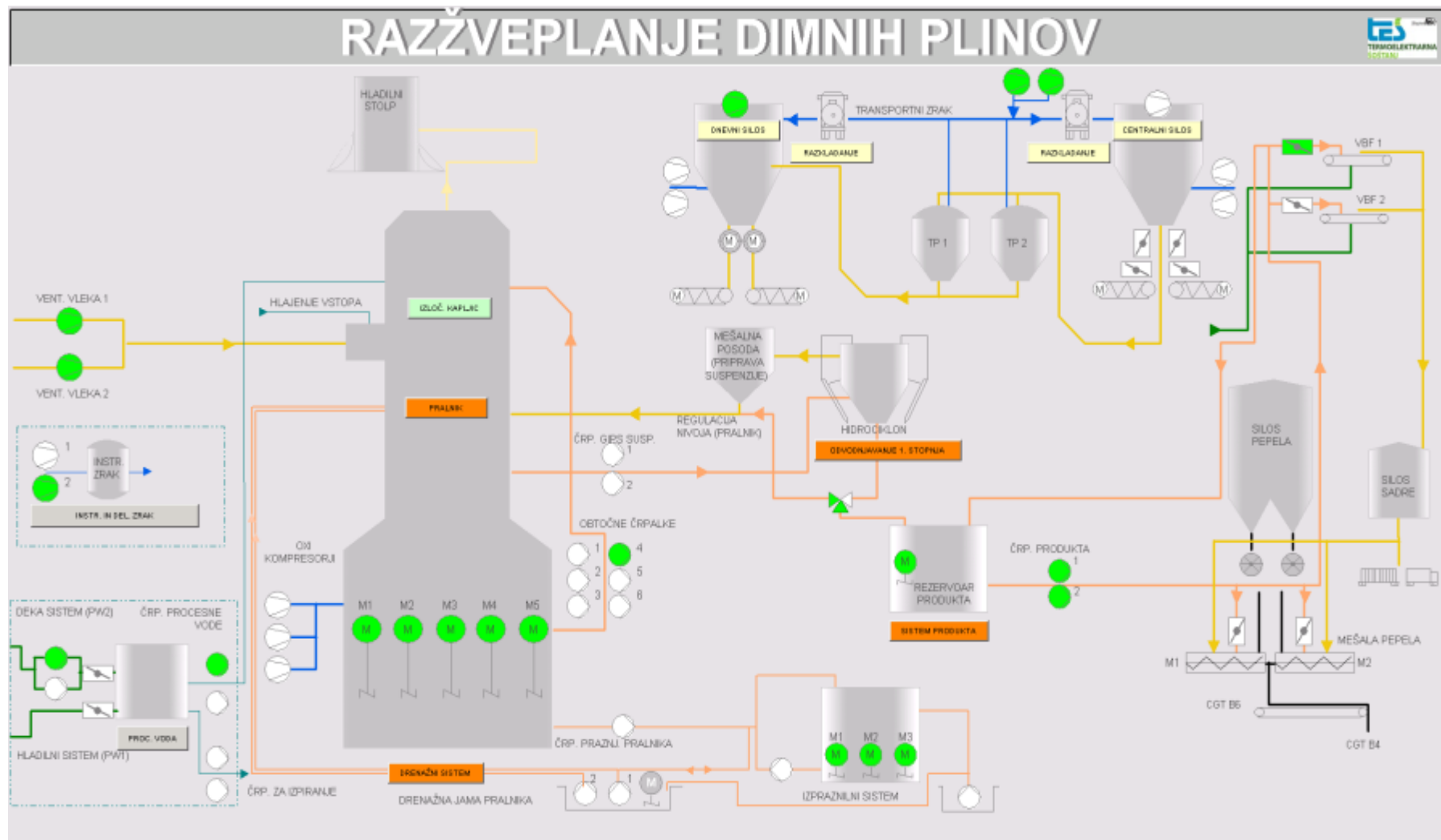
5. NAPRAVA ZA RAZŽVEPLJEVANJE NA BLOKU 6

Naprava za razžvepljevanje dimnih plinov bloka 6 (RDP6 naprava) je projektirana za pretok dimnih plinov 2.100.000 Nm³/h z vsebnostjo SO₂ 8.200 mg/Nm³ (suho, 6 % O₂). RDP6 naprava bloka 6 je priključena za kotlom bloka 6, ki za kurjavo uporablja lignit. Dimni plini, ki prihajajo iz kotla, gredo preko elektrofiltra, kjer se izločijo trdni delci. Za elektrofiltrom sta vgrajena ventilatorja vleka, ki zagotavljata ustrezen podtlak in pretok dimnih plinov skozi kotel, elektrofilter in RDP 6. Vstopni kanal dimnih plinov v RDP 6 je, vključno s kompenzatorjem, priključen na dimovodni kanal za ventilatorjem vleka. V pralniku poteka razžveplanje dimnih plinov po mokrem kalcitnem postopku, pri katerem se kot aditiv uporablja ustrezno pripravljen zmleti apnenec. Za učinkovito izločanje žveplovih oksidov iz dimnih plinov je zelo pomembno vzdrževanje ustrezne vrednosti pH (pH = 5,4–5,6), ustrezne gostote (1.080–1.150 g/l) in temperature (60–63 °C) v pralniku. Po razžveplanju nasičeni očiščeni dimni plini zapustijo pralnik in gredo po dimovodnem kanalu v hladilni stolp bloka 6 ter skupaj z vodno paro hladilnega stolpa v ozračje.

Naprava za razžveplanje dimnih plinov RDP6 obsega:

- pralnik dimnih plinov,
- obtočne in ostale črpalke,
- sistem oksidacijskega zraka,
- sistem komprimiranega zraka,
- transport in pripravo apnenčeve moke,
- odvodnjavanje suspenzije prve stopnje,
- sistem odvoda zgoščene sadre,
- izpraznilni in drenažni sistem,
- sistem procesne vode,
- jeklene konstrukcije, etaže in fasade.

(Medmrežje 4)



Slika 5: Razžvepljevanje dimnih plinov

(Vir: Medmrežje 4)

6. ODPADNA SADRA V TERMOELEKTRARNI ŠOŠTANJ

Sadra, pridobljena iz naprav za razžveplanje dimnih plinov, se med seboj razlikuje po morfologiji in velikosti kristalov. Od tega so odvisne številne lastnosti in tudi nadaljnja uporabnost RDP sadre. Kristalna zgradba sadre je zelo različna, od igličastih in paličastih kristalov z gladko ali luskasto površino, do gomoljastih kristalov, združenih v agregate. Za idealno strukturo sadre velja monoklinska kristalna struktura.

6.1 Najpomembnejši obratovalni parametri

Omogočajo učinkovito izločanje žveplovih oksidov iz dimnih plinov in kristalno strukturo nastale sadre. Ti parametri so:

- zadrževalni čas sadre v suspenziji,
- pH vrednost suspenzije (pH = 5,4–5,6),
- temperatura v pralniku (60–63 °C),
- sestava suspenzije,
- spreminjanje gostote suspenzije (1.080–1.150 g/l).

6.1.1 Gostota suspenzije v pralniku

Gostota suspenzije v pralniku narašča s časom in je določena z deležem kristalizirane sadre v suspenziji. Ustrezna gostota suspenzije sadre v pralniku se regulira z vrtljaji na črpalki za izpust sadre iz pralnika in številom delujočih hidrociklonov.

Hkrati z velikostjo se spremeni tudi morfologija kristalov. Iz lepo oblikovanih kristalov z gladkimi površinami in ostrimi robovi nastanejo kroglasti ali podolgovati kristali z zaobljenimi ali poškodovanimi robovi in ploskvami.

Posledica zgoščevanja med procesom razžvepljevanja dimnih plinov je sprememba v kristalni strukturi in velikosti.

Z naraščanjem gostote suspenzije se poveča število kristalov, poškodbe pa so posledica medsebojnih trkov in trenj. Velikost in struktura kristalov vplivata tudi na vlago, ki ostane v sadri po odvodnjanju. Pri kristalih z velikostjo 50 µm znaša približno 7 %, pri manjših kristalih z velikostjo 20 µm se poviša na 20 %. Kristali s pravilno in gladko površino vsebujejo manj vlage kot tisti s hrapavimi in poškodovanimi ploskvami. Z naraščanjem gostote suspenzije se dviga koncentracija Cl ionov, kar vpliva na morfologijo in velikost kristalov sadre.

Velikost kristalov, ki se izločijo v začetni fazi obratovanja, se z nadaljnjim zadrževanjem suspenzije zmanjša. Premer kristalov se zmanjša z začetnih 60–80 µm (po 100 urah obratovanja) na 20–30 µm (300 h), po daljšem času (800–1800 h) pa ponovno dosežejo do 40 µm (Čujež, 2006).

6.1.2 Kakovost separacijske sadre za vakuum filtrom

Tabela 1: Kakovost sadre za vakuum filtrom

$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	nad 90 %
$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,02–0,15 %
preostali CaCO_3	0,8–3,5 %
balast	3–7 %
vlaga	7–11 %



Slika 6: Vakuum filter RDP 6

Vir: Satler, 2015



Slika 7: Gumijasti cevni transportni trak RDP 6

Vir: Satler, 2015

7. SADRA KOT ODPADEK

Odlaganje in ravnanje z odpadki od zgorevanja premoga je urejeno z zakonodajo, ki pokriva področje odpadkov. Najpomembnejša dokumenta sta Uredba o ravnanju z odpadki (Ur. l. RS, št. 37/2015), ki določa klasifikacijski seznam odpadkov in nevarnih odpadkov, obvezna ravnanja z njimi ter druge pogoje za zbiranje, prevažanje, predelavo in odstranjevanje odpadkov in Uredba o odlaganju odpadkov na odlagališčih (Ur. l. RS, št. 61/2011). Na količine odpadkov in posredno na zmanjšanje porabe premoga vplivajo okoljska zakonodaja in inštrumenti za zmanjšanje emisij snovi v zrak, npr. Kjotski protokol, Uredba o nacionalnih zgornjih mejah emisij onesnaževal zunanjega zraka (Ur. l. RS, št. 10/14) in vzpostavitev sistema trgovanja s pravicami do emisij CO₂ (Medmrežje 6).

Po predelavi odpadki niso več odpadki, saj se jih predela v gradbeni proizvod, za katerega ima TEŠ pridobljeno slovensko tehnično soglasje STS-07/031, ki je ekvivalentno tehničnemu standardu za gradbene materiale.

Sadra sodi med odpadke termičnega procesa in ima v skladu z obstoječo zakonodajo (Uredba o ravnanju z odpadki, Ur. l. RS, št. 37/2015) naslednji naziv in klasifikacijsko številko: klas. št. 100105; trdni odpadki iz razžveplanja dimnih plinov na osnovi kalcijevih spojin (Kovačič in sod., 2009).

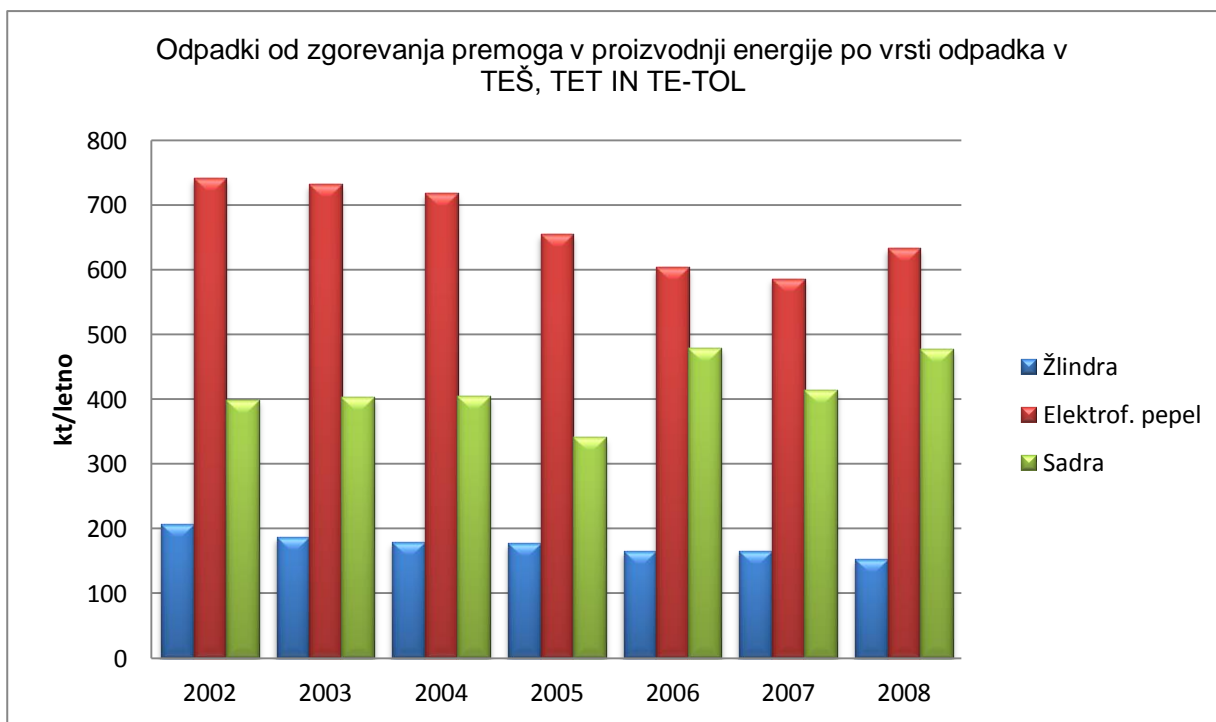
Odpadki proizvodnega procesa se predelajo po postopku R5 - recikliranje/pridobivanje drugih anorganskih materialov. Postopek je opredeljen v Prilogi 2 Uredbe o ravnanju z odpadki (Ur. l. RS, št. 37/2015). Omenjeni postopek predelave je v skladu s 5. členom omenjene uredbe, v katerem je navedeno, da ima predelava odpadkov prednost pred njihovim odstranjevanjem. V skladu z določili 3. točke 6. člena omenjene uredbe so odpadki, ki so namenjeni za predelavo, odpadki, vse dokler niso predelani v uporabne materiale in energijo ali po pripravi za ponovno uporabo dani v ponovno uporabo (Kovačič in sod., 2009).

7.1 Stabilizat TEŠ

Večino pepela, žlindre in ostalih stranskih produktov v TEŠ-u se predela v produkt RDP, imenovan tudi stabilizat, ki se uporablja pri sanaciji ugreznin Premogovnika Velenje, predvsem na območju med Velenjskim in Družmirskim jezerom, kjer se izvajajo različni monitoringi in gradbeni nadzor. Področje, kjer se stabilizat odlaga, je enakomerno ugreznjeno in je brez večjih vidnih odlomnih robov, kar kaže na zadovoljivo kakovost materiala. Na območju brežin ob ugreznanju ni opaznih premikov (plaz, usad). Na področju sanacije ugreznin potekajo postopki in prilagajanje brežin na tako, da se količina vode zmanjšuje, kar dolgoročno pomeni zmanjševanje sulfatov v Velenjskem jezeru. Dele območja, na katerih se stabilizat trenutno ne odlaga, sproti ozelenjujejo. Prašenje na aktivnem delu področja sanacije ugreznin preprečujejo s sprotim rosenjem oziroma namakalnimi sistemi.

Ob zgorevanju premogovega prahu v kotlih nastajajo pepel in žindra ter vroči dimni plini, ki vsebujejo tudi SO₂. Zaradi svojih majhnih dimenzij potuje pepel skozi kotel skupaj z dimnimi plini in se izloči na elektrofiltrih (EF). Žindra se useda na potujočo rešetko na dnu kotla, kjer po dogorevanju dokončno ugasne v vodi. Dimni plini iz kotlov v okolico potujejo še preko tako imenovanega mokrega pralnika za popolno razžveplanje dimnih plinov (RDP), kjer se iz njih izloči SO₂ v obliki okrog 55 % suspenzije sadre. Del te sadre se neposredno uporabi v nadaljnjih postopkih predelave odpadkov, del pa se je na vakuum filtrih predhodno osuši na okrog 90 % (Kovačič in sod., 2009).

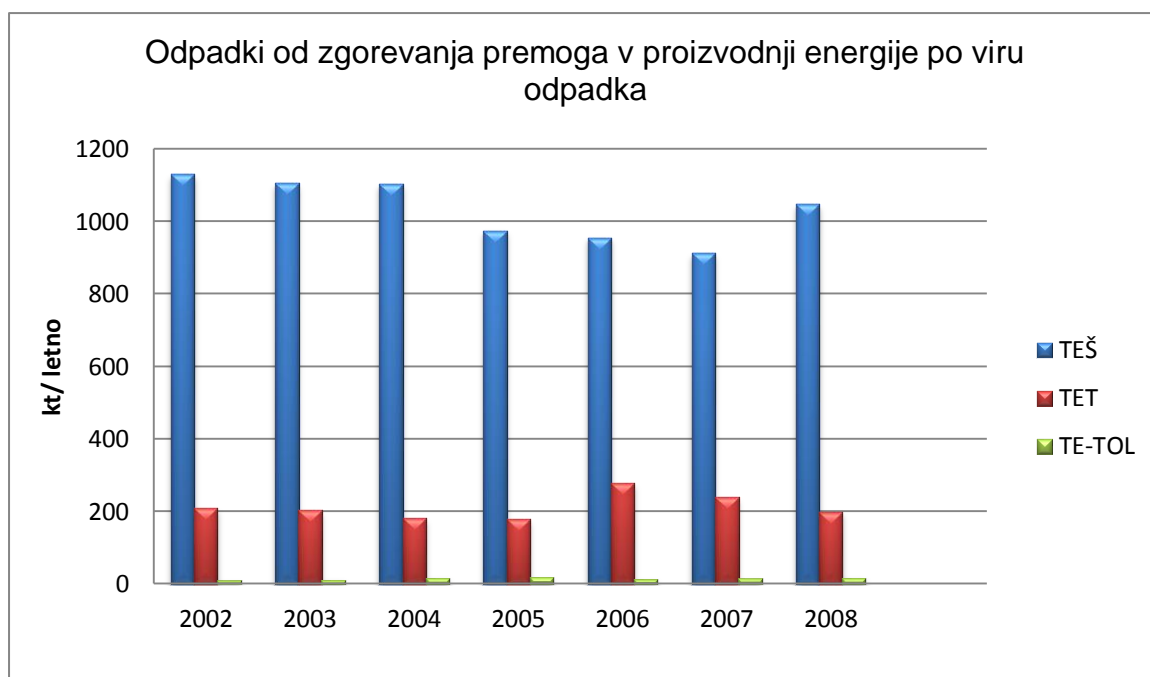
Graf 1: Odpadki od zgorevanja premoga v proizvodnji energije po vrsti odpadka v TEŠ, TET in TE-TOL



Vir: Medmrežje 7, Agencija RS za okolje, 2009

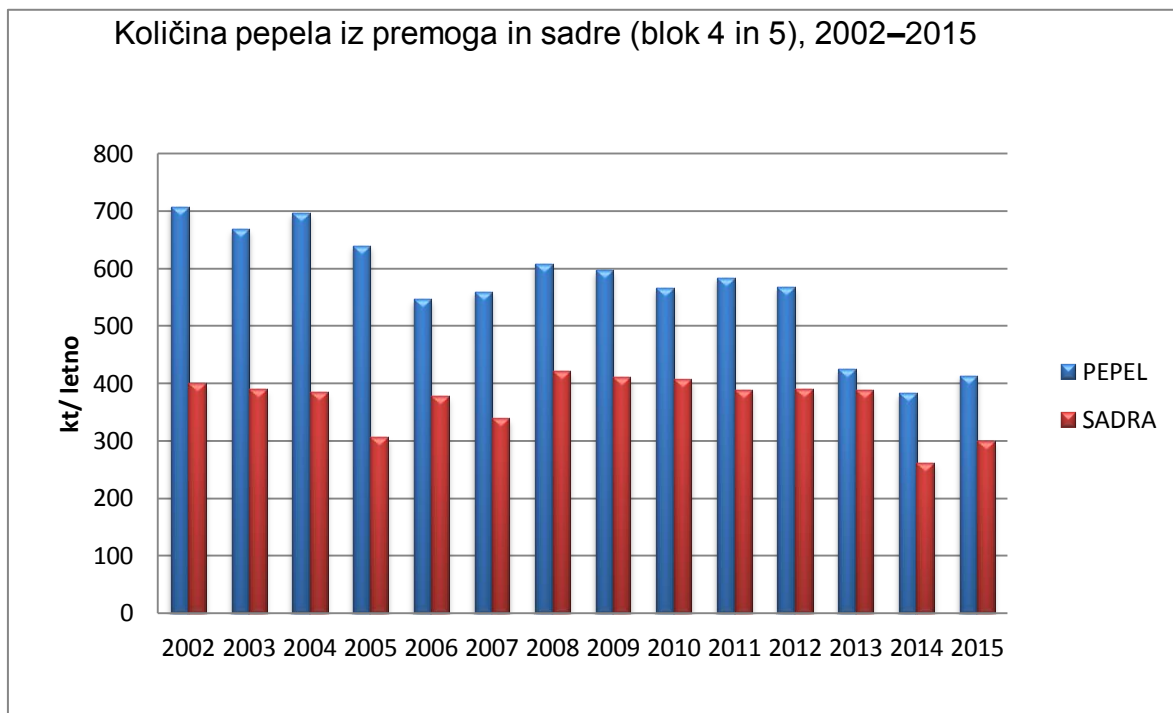
Komentar: Med vrstami odpadkov prevladuje elektrofiltrski pepel, ki je leta 2007 predstavljal 50 % vseh odpadkov, sledi sadra s 36 % in žlindra s 14 %. V obdobju 2002–2007 se je skupna količina odpadkov zmanjšala za 13,5 %. Največje zmanjšanje količine je opazno v letu 2005, ko se je količina odpadkov iz TEŠ-a glede na leto 2004 zmanjšala za 12 %. V letu 2006 se je skupna količina odpadkov rahlo povečala, v letu 2007 pa zopet znižala. Količina odpadkov iz termoelektrarne Šoštanj se je v obdobju 2005–2007 znižala za 6,4 %, kar je posledica boljše kakovosti goriva.

Graf 2: Odpadki od zgorevanja premoga v proizvodnji energije po viru odpadka v obdobju 2002–2008



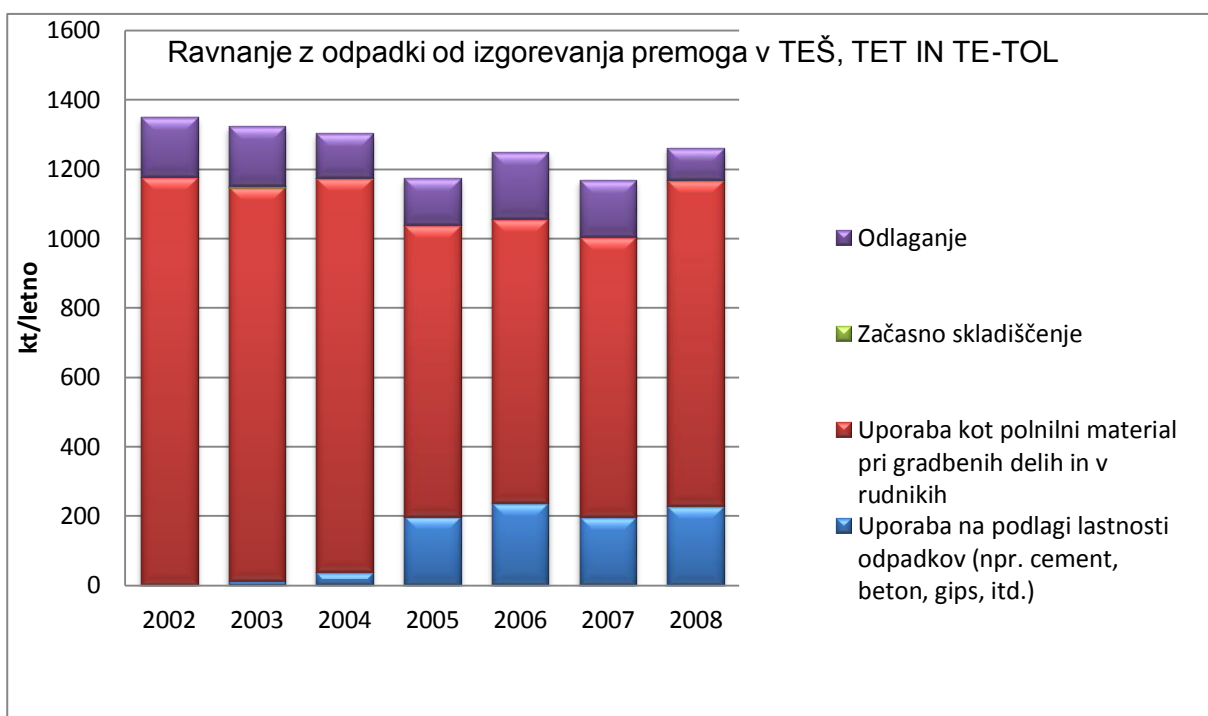
Vir: Medmrežje 7, Agencija RS za okolje, 2009

Graf 3: Količina pepela iz premoga in sadre, 2002–2015



Vir: Interna dokumentacija TEŠ in BILTEŠ, 2011

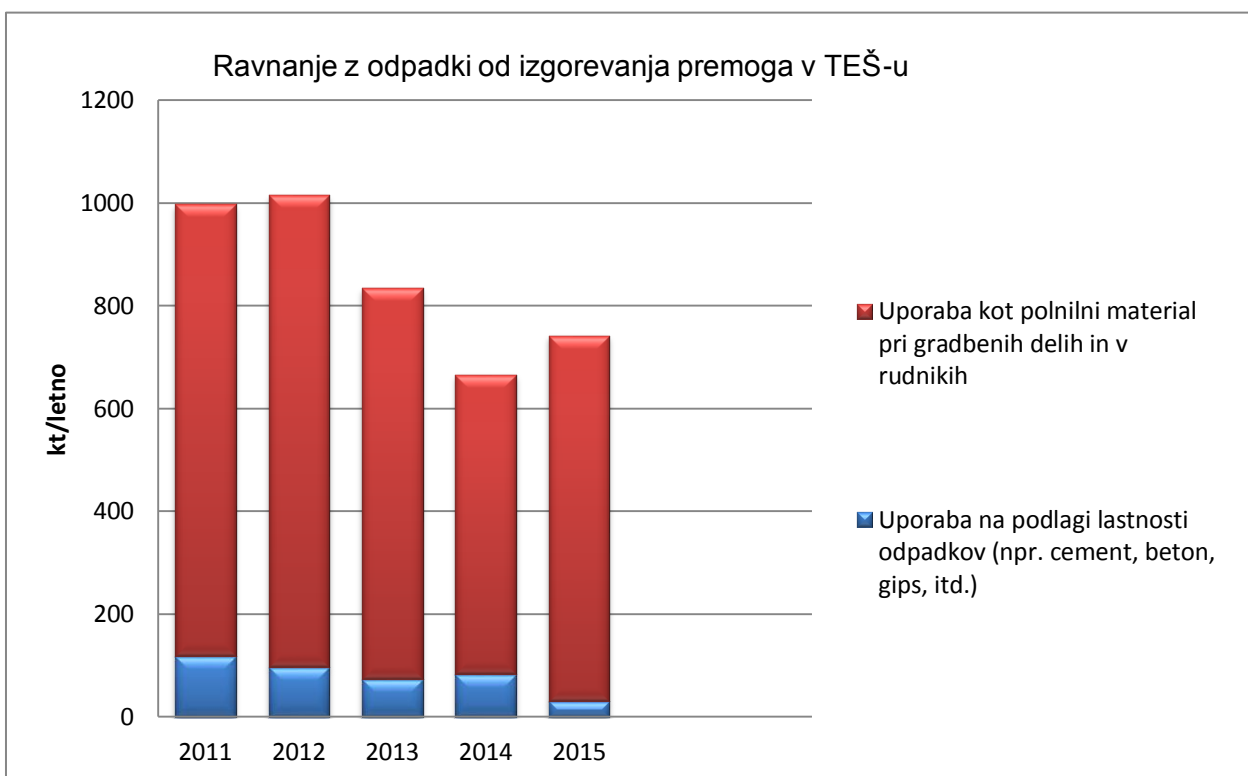
Graf 4: Ravnanje z odpadki od zgorevanja premoga v TEŠ, TET IN TE-TOL



Vir: Medmrežje 7, Agencija RS za okolje, 2009; Institut Jožef Stefan, 2009

Komentar: Pri ravnanju z odpadki močno prevladuje raba odpadkov za polnilni material v rudnikih. To je posledica tega, da se večji del odpadkov iz TEŠ-a (leta 2007 88 %) uporabi za pripravo stabilizata, ki se uporablja za utrjevanje ugreznin rudnika Velenje. Preostanek odpadkov (del pepela in sadre) v TEŠ-u prodajo za nadaljnjo uporabo v proizvodnji cementa.

Graf 5: Ravnanje z odpadki od zgorevanja premoga v TEŠ-u



Vir: Interna dokumentacija TEŠ in BILTEŠ, 2011

8. UPORABA ODPADNE ENERGETSKE SADRE

Sadra, pridobljena iz razžveplanja dimnih plinov, se lahko uporablja v cementni industriji z dodajanjem posebnih dodatkov za različne gradbene izdelke, za polnjenje rudniških rovov, v kmetijstvu itd.:

- polnila v rudniških rovih (dodatek polhidrata $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$),
- stanovanjske in industrijske gradnje,
- estrihi,
- gradbenokemijski produkti,
- mavčne plošče,
- tehnični mavec v keramični industriji zobne protetike (Čujež, 2006).

8.1 Uporaba v cementni industriji

Cementna industrija je pomemben predelovalec sekundarnih materialov, ki nastanejo kot stranski produkt v termoenergetskih blokih, železarski industriji in drugje. Sekundarni materiali se lahko uporabljajo kot dodatek surovini v stopnji priprave surovine ali kot dodatek h klinkerju v stopnji mletja cementa. Sekundarni materiali, ki se dodajajo pri mletju cementa, morajo ustrezati zahtevam standarda SIST EN 197-1. Omenjeni standard med drugim obravnava tudi naslednje sekundarne materiale, ki se lahko uporabljajo kot cementni dodatek: granulirana plavžna žindra, elektrofiltrski cement in mikrosilika. Za regulacijo vezanja cementa se dodaja sadra, ki nastaja pri razžveplanju dimnih plinov in se lahko prav tako uporablja v cementni industriji. Delež dodanega materiala je odvisen od vrste cementa in predvsem od razvitosti tržišča. Sekundarni materiali se uporabljajo za nadomeščanje naravnih materialov, ki so potrebni za proizvodnjo klinkerja. V tem primeru standardnih zahtev ni, sta pa vrsta in količina dodanega materiala odvisni od kemijske sestave. Klinker je namreč proizveden s sintranjem natančno predpisane mešanice surovin, pri čemer nastanejo kalcijevi silikati, ki so ključni za hidravlične lastnosti klinkerja (oz. cementa). Najpogosteje se kot dodatek k surovini uporabljajo kotlovska žindra, elektrofiltrski pepel, sadra, škaja, odpadna opeka in drugi. Po podatkih naj bi v EU okrog 6,5 % naravnih surovin nadomestili z alternativnimi (Kajič in sod., 2009).

Med mletjem cementa je potrebno obvezno dodati okoli 5 % naravne ali druge sadre, ki služi kot regulator vezanja (Medmrežje 8).

Če cementu dodamo premalo sadre, lahko pride do trenutnega vezanja, pri čemer se sprošča veliko toplote, cement izgubi plastičnost tudi ob nadaljnjem mešanju in povzroča manjši razvoj trdnosti. Naslednji neželen pojav je lažno vezanje, ki, nasprotno od trenutnega, vezanja ne povzroča večjega razvoja toplote, material ob mešanju ponovno pridobi plastičnost in tudi vpliv na trdnost ni znaten.

Splošne ugotovitve so:

- odpadne (t. i. kemične) sadre v primerjavi z naravnimi podaljšujejo začetne in končne čase vezanja,
- kemične sadre v primerjavi z naravnimi povečujejo porabo vode za standardno konsistenco betona,
- trdnosti betonov so primerljive in zadovoljive tako za dodatke kemične kot tudi naravne k cementu.

Raziskave so izvedli na mešanica laboratorijsko pripravljenega cementa z obema kemičnima sadrama (energetsko in titanovo) in z naravno sadro, ki se v cementarni uporablja v redni proizvodnji.

Tabela 2: Kemična sestava vzorcev energetske sadre iz TEŠ-a in pogače bele titanove sadre iz Cinkarne Celje v mas. %

Sestavina	Energetska sadra (mas. %)	Titanova sadra (mas. %)
Vešana voda	19,4	19,7
CaSO ₄ · 2H ₂ O	92,5	94,0
SO ₃	45,1	44,9
SiO ₂	0,3	0,3
Al ₂ O ₃	0,4	0,5
Fe ₂ O ₃	0,2	0,8
CaO	33,6	32,5
MgO	0,2	0,4

Vir: Mlakar Ljubič in sod., 2015

Pri raziskavah je v primeru energetske sadre glede na sestavo z naravno sadro prišlo do manjšega padca končnih trdnosti, ki pa so še vedno zadovoljive. Prišlo je tudi do manjšega padca začetne tlačne trdnosti v primeru uporabe 3 % energetske sadre. Padec začetne tlačne trdnosti je lahko posledica manjše količine sulfata, padec končnih trdnosti pa je lahko posledica tudi drugih vplivov, npr. različne pomletosti vzorcev itd.

Z raziskavami so potrdili, da sta energetska sadra iz Termoelektrarne Šoštanj in bela titanova sadra iz Cinkarne Celje po kemični sestavi bolj čisti od uporabljenih naravnih, kar pomeni, da bi njihova uvedba v proizvodnjo cementa pomenila manjšo porabo te surovine in s tem nižje stroške. Preskusi laboratorijsko pripravljenih cementov so pokazali, da se ob uporabi obeh virov kemične sadre končne lastnosti cementov ne poslabšajo (Mlakar Ljubič in sod., 2015).

Vpliv sadre na vezanje cementa ni vedno proporcionalen količini sadre, temveč je odvisen od številnih faktorjev, kot so sestava klinkerja, aktivnost, oblika in velikost klinkerjevih mineralov, hitrost topnosti sadre v vodi, finost mletja in drugih. Za vsak klinker je posebej definirana optimalna količina sadre, kajti čezmerne količine lahko v cementu povzročajo negativne posledice, ki se po daljšem času pokažejo kot neobstojnost betonov.

Večina rezultatov pri analizah vpliva sadre z različnimi portlandskocementnimi klinkerji na lastnosti portlandskega cementa in na procese hidratacije nam dokazuje, da ni pomembnih razlik v lastnostih cementov, pripravljenih z odpadno ali naravno sadro. Z optimiranjem količine SO₃ za konkretni portlandskocementni klinker in vrsto sadre je mogoče pripraviti cemente izrednih kakovosti z optimalnimi lastnostmi glede na marko in vrsto (Dimic in sod., 1989, str. 290).

8.1.1 Proizvodnja cementa

Cement je osnovno gradivo pri visokih in nizkih gradnjah. Obseg proizvodnje v industriji cementa je neposredno povezan s splošnimi razmerami v gradbeništvu in torej tesno sledi splošnim ekonomskim trendom.

Glavni procesi v proizvodnji cementa so drobljenje, mletje in pečenje klinkerja pri visokih temperaturah. Začne se v kamnolomih, kjer se pridobiva osnovna surovina, mešanica laporja z manjšimi deleži gline in apnenca, običajno z miniranjem in odvozi. Naslednja faza v procesu je drobljenje surovine. Zdrobljeno in homogenizirano surovino se nato zmelje v laporno moko. Med mletjem je potrebno s primernimi dodatki doseči ustrezno sestavo surovinske moke za žganje pri temperaturi ~ 1500 °C, t. j. proizvodnjo klinkerja.

Ohlajeni klinker se z dodatki, kot so plavžna žindra, apnenec, naravni ali umetni pucolani, silicijski in kalcijski elektrofiltrski pepeli, amorfna kremenica in alternativne surovine, zmelje v fin homogen prah – cement.

8.2 Ugotovitve pri dosedanjih raziskavah

Petkovšek in sod., (2012) ugotavljajo, da je v Sloveniji proizvodnja sintetične sadre veliko večja od povpraševanja, zato se velike količine sadre odlagajo na odlagališčih kot nenevaren odpad. Čedalje pogosteje se postavlja vprašanje, ali bi kemične sadre lahko uporabljali namesto zemljin pri gradnji zemeljskih objektov. Z okoljskega vidika je neugodna okoliščina predvsem relativno velika topnost sadre, okoli 2 g/l, z geotehničnega vidika pa je neznank precej več. Med najpomembnejše sodijo: tiksotropija, spreminjanje strukture zaradi raztapljanja, prekrystalizacije in lezenja. Geotehnične izkušnje kažejo, da konvencionalni postopki, s katerimi opisujemo lastnosti zemljin, ne zadoščajo za razumevanje obnašanja sadre.

Dimic in sod., (1989) so se s problematiko predelave odpadne sadre v sekundarne surovine ukvarjali že na začetku sedemdesetih let in izdelali prvo študijo. Za kasnejše raziskave o možnostih predelave so uporabili titanovo sadro Cinkarne Celje iz prve stopnje nevtralizacije. Ta sadra je razmeroma čista ter svetlo krem barve.

Njihovi rezultati so pokazali, da ni pomembnih razlik v lastnostih cementov, pripravljenih z naravno in odpadno sadro. Odpadna titanova sadra je stalnejše kakovosti od naravne sadre in jo lahko enakovredno nadomesti pri regulaciji vezanja portlandskega cementa.

8.3 Cinkarna Celje

8.3.1 CEGIPS (bela titanova sadra Cinkarne Celje)

Je bel do rahlo rjavkast prah z vlažnostjo med 6 in 12 %, ki ga z ustrezno tehniko separacije očistijo nad 95 % vsebnosti kalcijevega sulfata dihidrata, imenovanega titanova sadra.

Uporablja se:

- neposredno v cementni industriji kot alternativa naravni sadri oz. sadri, nastali pri razžvepljevanju dimnih plinov iz termoelektrarn,
- posredno z nadaljnjo kalcinacijo v proizvodnji gradbenih izdelkov iz mavca.

V cementarnah se uporablja kot dodatek cementu za preprečevanje prehitrega oz. lažnega vezanja betona v količini od 3–5 %.

V primerjavi z naravnim mavcem ima naslednje prednosti:

- večja čistoča – nad 95 %,
- večja vsebnost sulfata – nad 55 %,
- oblika sipkega kolača,
- možnost zagotavljanja vsebnosti vlage pod 6 %.

CEGIPS je blagovna znamka za kalcijev sulfat dihidrat, ki nastaja pri proizvodnji TiO_2 , in je vse večja alternativa naravni sadri (Medmrežje 9).

8.3.2 RCEGIPS

Je nevtralni proizvod nevtralizacije preostale žveplove kisline iz proizvodnje TiO_2 z apnenčevo moko in apnenim mlekom. Stranski produkt je rdečerjave barve, debelo zrnatega, delno vezljivega in vlažnega značaja. Poleg sadre ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) vsebuje še železove okside, titanov dioksid ter sledove kremenca in magnezijevih hidroksidov.

Z RCGIPSOM je možno rokovati in ravnati podobno kot z naravnimi zemljinami izkopne kategorije 2 do 3. Ta produkt ima boljše trdnostne lastnosti, brežine nasipov se lahko oblikujejo v stabilnih naklonih 1:2 do 1:1,5. Po njenih površinah je možen promet s kamioni ali drugimi vozili. Plasti iz zgoščene nabite titanove sadre so malo ali zelo malo prepustne za vodo. Ožeta titanova sadra je odlična alternativa naravnim zemljinam. Uporabljamo jo za zapolnjevanje v nizkih gradnjah, zlasti za kontrolirano zapolnjevanje starih mokrih odlagališč (akumulacije Za Travnikom), za protipoplavne in protihrupne nasipe. Primerna je za pokrovne plasti na odlagališčih ter za konstrukcijske nasipe višine do 5 m, ki niso podvrženi dinamičnim (prometnim) obremenitvam.

Material je ustrezen, če njegova vlažnost ne presega 35 % (geotehnična vlaga) (Medmrežje 10).

8.4 Sadra v kmetijstvu

Sadranje tal je način meliorativnega gnojenja alkalnih tal, ki so bogata z lahko topnimi solmi v škodljivih koncentracijah. Sadranje tal je najbolje opraviti poleti ali zgodaj jeseni, tako da zaorjemo večjo količino hlevskega gnoja v globino 20 cm, nato pa razporedimo sadro (10–30 t/ha). Tla čez zimo prepustimo delovanju atmosferilij, nato pa jih ponovno obdelamo in posejemo. Vpliv sadre v tleh postopoma izginja, zato moramo postopek v roku 10–15 let ponoviti oz. z analizo ugotoviti, ali je to spet potrebno (Pajestika in Pavlin, 1992).

8.4.1 Pašništvo

Pri gnojenju s sadro sta kalcij in žveplo rastlinam hitro dostopna in nimata vpliva na spremembo reakcije zemlje. Zmanjšanje kislosti zemlje (manj H^+) lahko dosežemo le s karbonatom, oksidom, hidroksidom ali silikatom kalcija oziroma magnezija. Sadra torej ni snov, s katero bi zemljo apnili, da bi znižali njeno kislost. S sadro gnojimo takrat, kadar želimo izboljšati delovanje drobnoživk v zemlji in oskrbo rastlin z žveplom.

8.4.2 Koristi gnojenja s sadro

Poleg boljše oskrbe rastlin z žveplom in povečanja zasičenosti talnega kompleksa s kalcijem je uporaba sadre pomembna za rahljanje in povečanje zračnosti zemlje, kadar je v zemlji veliko magnezija. Kot vir žvepla uporabljamo predvsem odpadno sadro iz Cinkarne Celje. Dovoljena je za uporabo na kmetijskih zemljiščih, saj koncentracije različnih škodljivih primesi (krom, baker, nikelj, svinec, mangan) ne presegajo dovoljenih vrednosti.

Sadro uporabljamo za gnojenje na podoben način kot dušična gnojila, to je večkrat v rastni dobi in v času, ko po njeni uporabi na pašniku pade vsaj 50 mm dežja. S tem se sadra odplakne z listov rastlin in prehaja skozi zemljo. S prevelikim odmerkom sadre lahko v zemlji v kratkem času povzročimo višek sulfatnega iona (SO_4^{2-}), ki se nato skupaj z deževnico odcedi. Ta pa vzame s seboj na pot v podtalje ali po bregu navzdol tudi katione natrija, kalija in magnezija in s tem siromaši zemljo (Vidrih, 2008).

II. EMPIRIČNI DEL

1. Delež vlage v vzorcu

Aparature in pribor:

- sušilnik BINDER FED 53 (DO A49-438),
- petrijevka, velika; premer cca. 19 cm,
- tehtnica Mettler Toledo PB 3002-L (DO-149-445),
- eksikator.

Pri izvajanju metode smo upoštevali navodila VGB-M 701.

Postopek:

Za celoten postopek analize smo potrebovali večjo količino surove sadre, odvzete iz vakuumfiltra RDP 6, ki smo jo zatehtali na podvzorce po 180 g. Odvzeti vzorec smo predhodno homogenizirali in ga nato uporabili za določanje vlage.



Slika 8: Odvzeti vzorci sadre

Vir: Satler, 2015

Sledili smo navodilom VGB-M 701 in petrijevke z odvzetimi vzorci 3 ure sušili v sušilniku na 45 °C. Vzorec smo vzeli iz sušilnika, ohladili v eksikatorju in ga stehali. Razlika v masi vzorca pred in po sušenju predstavlja delež vlage v vzorcu.



Slika 9: Sušilnik Binder Fed 53

Vir: Satler, 2015



Slika 10: Hlajenje vzorcev v eksikatorju

Vir: Satler, 2015

Izračun in podajanje rezultatov:

$$W_{vlage} = \frac{A - B}{C} \cdot 100$$

W_{vlage} = masni delež proste vlage v vzorcu sadre [%]

A = masa petrijevke in vzorca pred sušenjem [g]

B = masa petrijevke in vzorca po sušenju [g]

C = masa vzorca [g]

2. Gravimetrična določitev vezane vode

Aparature in pribor:

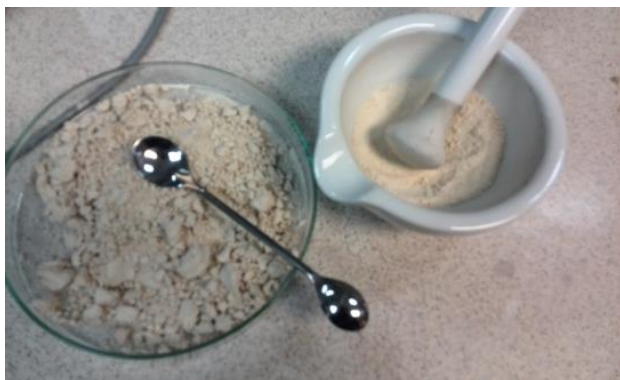
- tehtnica Mettler Toledo PB 3002-L (DO-149-445),
- eksikator,
- žarilni (keramični) lonček,
- laboratorijska žlica.

Pri izvajanju metode smo upoštevali navodila VGB-M 701.

Postopek:

Na 45 °C posušen vzorec sadre smo previdno drobili v terilnici, pri čemer smo pazili, da temperatura ni presegla 52 °C. Pridobljen vzorec smo prenesli v čisto in suho posodo s tesnilnim pokrovom ter dobro pretresli, da se je temeljito premešal.

Vse operacije smo napravili kolikor hitro je bilo mogoče, da je bil vzorec izpostavljen okolju najkrajši možni čas. Tako pripravljen vzorec je služil kot analitski vzorec za nadaljnjo analizo.



Slika 11: Drobljenje posušenega vzorca v terilnici

Vir: Satler, 2015

V keramičen lonček smo zatehtali 3 g homogenizirane suhe sadre in sušili 3 ure pri temperaturi 360 °C. Vzorec smo ohladili v eksikatorju, takoj stehali in iz razlike mas izračunali vsebnost kemijsko vezane (kristalizirane) vode in čistost sadre (R°).



Slika 12: Zatehtani vzorci, pripravljeni na sušenje

Vir: Satler, 2015



Slika 13: Hlajenje posušenih vzorcev sadre

Vir: Satler, 2015



Slika 14: Peč Controller P 330 Nabertherm

Vir: Satler, 2015

Izračun in podajanje rezultatov

Delež vezane vode

$$w_{KW} = \frac{m_A - m_B}{m_C} \cdot 100$$

w_{KW} = masni delež vezane vode v vzorcu sadre [%]

m_A = masa vzorca pri 360 °C [g]

m_B = masa vzorca pri 40 °C [g]

m_C = masa analitskega vzorca pri 40 °C [g]

Stopnja čistosti sadre

Stopnjo čistosti pridobimo glede na dobljeno vsebnost vezane (kristalizirane) vode (KW). Čisti kalcijev sulfat dihidrat vsebuje 20,927175 % kristalizirane vode.

$$R \text{ }^\circ \text{ } (\%) = \frac{w_{KW} \cdot 100}{20,927175}$$

KW_{vode} = vsebnost vezane vode v vzorcu sadre [%]

3. Termogravimetrično določanje vezane vode, stopnje čistosti in vsebnosti kalcijevega karbonata (metoda TGA)

Aparature in pribor:

- Termogravimeter Leco TGA 701 (DO A49-434),
- žarilni lonček,
- laboratorijska žlica.
-

Pri izvajanju metode smo upoštevali navodila VGB-M 701.

S termogravimetrično analizo določamo čistost sadre (vsebnost kalcijevega sulfata dihidrata) in vsebnost kalcijevega karbonata (CaCO_3). Izmerjena izguba mase pri temperaturi 40 °C in 360 °C predstavlja delež vsebnosti vezane vode v vzorcu. Celotna analiza poteka približno 3,5 h.

Postopek

V žarilni lonček smo zatehtali približno 1 g (900–1200 mg) homogenega vzorca. Analiza je potekala v dušikovi atmosferi pri 40 °C, 360 °C, 620 °C in 910 °C, kjer je vsak posamezni korak potekal do konstantne mase.

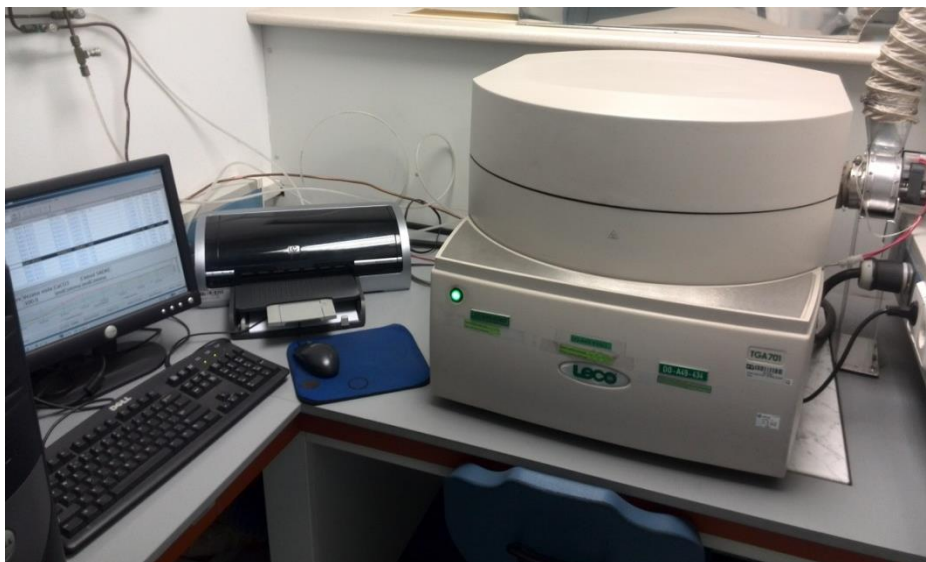
Potrebno je upoštevati, da lahko pride pri rednih vzorcih do odstopanj pri teži zaradi organskih nečistoč ali sulfitov, ki lahko nastanejo v območju od 400–500 °C.

Satler, T.: Kvaliteta odpadne sadre v Termoelektrarni Šoštanj in možnost nadaljnje uporabe, VŠVO, Velenje 2017

V območju nad 950 °C lahko pride do razžvepljevanja sadre in presežkov zaradi karbonata. Priporočljivo je, da se analizira več začetnih mas vsakega vzorca.

Vzorci s količino 1–3 g so nas vodili do zadovoljivih rezultatov. Lončka nismo napolnili do vrha (samo 40 %) in tako smo skrajšali merilni čas. Med ocenjevanjem razlike v masah posameznih temperaturnih razredov je potrebno upoštevati referenčno osnovo.

Vzorec smo segrevali postopoma s hitrostjo pribl. 20 K/min ali več, odvisno od modela peči.



Slika 15: Termogravimetrični analizator

Vir: Satler, 2015

Tabela 3: Temperaturni program

Postopek	Pokrito/ nepokrito	Stopnja segrevanja (K/min)	Končna temp. (°C)	Atmosfera	Končni modus
1	Brez	12	40	N ₂	Konstantna teža
2	Brez	12	360	N ₂	Konstantna teža
3	Brez	12	620	N ₂	Konstantna teža
4	Brez	12	910	N ₂	Konstantna teža

Navedene temperature so si sledile ena za drugo, dokler vzorci niso imeli konstantne mase. V prvem koraku se je odstranila prosta vlaga in pri drugem delež kristalizirane vode. Med tretjim in četrtem korakom se je razgradil karbonat.

Prosta vlaga in vezana (kristalna) voda

Podana izguba mase pri 40 °C je enakovredna prosti vlagi (H₂O), izraženi v %.

Delež kristalne vode izračunamo tako, da odštejemo razliko v masi med 40°C in 360 °C. Delež CO₂ pa od razlike v teži med 620 °C in 910 °C.

$$KW (\%) = \frac{(E-A) \cdot 100}{E} \left(\frac{g}{g}\right)$$

KW (%) = vezana voda

E = masa začetnega vzorca (posušen vzorec sadre brez vlage)

A = masa vzorca po sušenju

Stopnja čistosti:

Stopnja čistosti se izračuna iz vsebnosti kristalizacije vode (KW). Čisti kalcijev sulfat dihidrat vsebuje 20,927175 % vezane (kristalizirane) vode.

$$R^{\circ} (\%) = \frac{KW \cdot 100}{20,927175} \left(\frac{\%}{1}\right)$$

Vsebnost kalcijevega karbonata:

Po določanju vsebnosti vezane vode je aparat samodejno nadaljeval z analizo. Temperatura v peči se je konstantno dvigovala do temperature 620 °C. Vgrajena tehnična v instrumentalni napravi je vsake 3 minute stehala keramični lonček z vzorcem.

Postopek je naprava samodejno nadaljevala do temperature 910 °C. Razlika v masi pri temperaturi 620 °C in 910 °C je predstavljala delež CaCO₃ v vzorcu sadre.

Vsebnost kalcijevega karbonata (CaCO₃) smo izračunali iz vsebnosti ogljikovega dioksida (CO₂), pomnoženega s faktorjem 2,27421125.

$$2,27421125 = M \text{ CaCO}_3 / M \text{ CO}_2$$

$$\text{CaCO}_3 (\%) = \text{CO}_2 \cdot 2,27421125 (\%)$$

4. Rezultati in razprava s sklepi

4.1 Rezultati

Tabela 4: Vsebnost proste vlage

Datum in oznaka vzorca	SUŠENJE 45 °C	Št. vzorca	m petrijevke (g)	m vzorca (g)	m vzorca + petrijevke pred sušenjem (g)	m vzorca + petrijevke po sušenju (g)	m suhega vzorca (g)	W pr. vlage (%)
16. 9. 2015 EN 85/15	2-urno sušenje ¹	1	430,57	189,23	619,80	603,42	172,85	8,66
	2-urno sušenje	2	420,10	183,59	603,59	587,88	167,78	8,61
	2-urno sušenje	3	229,32	182,20	411,52	398,45	169,13	7,17
	2-urno sušenje	4	234,19	182,25	416,44	403,37	169,18	7,17
	3-urno sušenje	1	235,99	182,56	418,55	404,03	168,04	7,95
	3-urno sušenje	3	237,16	182,96	420,12	404,92	167,76	8,31
	4-urno sušenje	3	249,36	182,78	432,14	416,26	166,90	8,69
	4-urno sušenje	6	227,53	182,14	409,67	393,95	166,42	8,63
	3-urno sušenje	1	430,57	189,23	619,80	603,31	172,74	8,71
	3-urno sušenje	2	420,10	183,59	603,59	587,77	167,67	8,67
24. 9. 2015 EN 86/15	3-urno sušenje	1	420,05	180,00	600,05	583,57	163,52	9,16
	3-urno sušenje	2	441,00	184,09	625,09	608,25	167,25	9,15
	4-urno sušenje	3	220,80	188,93	409,73	392,62	171,82	9,06
	4-urno sušenje	4	210,34	183,54	393,88	377,16	166,82	9,11
11. 2. 2016 EN 12/16	3-urno sušenje	1	414,47	180,42	594,89	575,29	160,82	10,86
	3-urno sušenje	2	413,53	181,08	594,61	574,90	161,37	10,88

¹ Uporabili smo začetne posušene vzorce

V tabelo smo zapisali dobljene meritve pri določanju vsebnosti vlage v vzorcu sadre, ter izračunan delež vlage (W_{vlage}). Testirali smo tudi čas sušenja. Sušenje vzorca sadre v mali petrijevki ni bilo optimalno, prav tako ne 2-urno sušenje v veliki petrijevki. Ugotovili smo, da so potrebne vsaj 3 ure sušenja v veliki petrijevki. V fazi določanja potrebnega časa sušenja do konstantne mase smo vzorec tehtali v enakih časovnih presledkih. Ugotovili smo, da je po treh urah dosežena konstantna masa.

Tabela 5: Vezana voda (KW), stopnja čistosti in vsebnost kalcijevega karbonata v sadri

Datum analize	Termogravimeter	Masa vzorca (g)	CaCO ₃	vezana voda KW (%)	čistost R (%)
7. 10. 2015	EN086/15	1,9966	0,9500	20,63	98,58
	EN086/15	2,0326	0,9300	20,63	98,58
	EN086/15	2,0030	0,9300	20,68	98,81
	EN086/15	2,0203	0,4100	20,66	98,72
11. 2. 2016 EN 12/16 ²			vezana voda masa		
	EN 12/16	1,0335	0,8213	20,53	98,11
	EN 12/16	1,0049	0,7983	20,56	98,24
	EN 12/16	1,0187	0,8090	20,59	98,37

V tabeli je prikazan del rezultatov termogravimetrične analize. Instrumentalna naprava po pripravi in namestitvi vzorca avtomatsko prične proces analize sadre.

² Uporabili smo začetne posušene vzorce.

Tabela 6: Določanje čistosti sadre z gravimetrično metodo

Datum analize	Sušenje pri 360 °C	m žarilnega lončka (g)	m vzorca (g)	m vzorca + žarilnega lončka pred sušenjem (g)	m vzorca + žarilnega lončka po sušenju (g)	m suhega vzorca (g)	vezana voda KW (%)	čistost R (%)
22. 9. 2015	M	15,3018	3,5271	18,8289	18,1107	2,8089	20,36	97,30
EN 85/15	P	16,3582	3,8299	20,1881	19,4069	3,0487	20,40	97,47
	R	17,3772	3,7944	21,1716	20,3966	3,0194	20,42	97,60
	Č	16,0270	3,7872	19,8142	19,0435	3,0165	20,35	97,24
	D	18,1357	4,0747	22,2104	21,3791	3,2434	20,40	97,48

V keramičen lonček smo zatehtali 3 g homogenizirane suhe sadre in sušili 3 ure pri temperaturi 360 °C. Vzorec smo ohladili v eksikatorju, takoj stehali in iz razlike mas izračunali vsebnost kemijsko vezane (kristalizirane) vode in čistost sadre (R°).

9. ZAKLJUČEK

Vzporedno z izvajanjem termogravimetrične metode smo čistočo sadre določali še z gravimetrično oz. ročno metodo. Tako smo lahko medsebojno primerjali rezultate meritev, ki so se izkazali kot primerljivi z minimalnim odstopanjem. Meritve imajo velik pomen za nadaljnjo izvajanje storitev laboratorija TEŠ in kreiranje nove metode po smernici VGB-M 701 Analysis of FGD Gypsum, Second Edition 2008 termogravimetrične analize sadre.

Z izvajanjem meritev, analiz in pregledom že izvedenih raziskav na temo odpadne energetske sadre, lahko potrdim prvo hipotezo in oblikujem sklep, da je kvaliteta odpadne sadre v Termoelektrarni Šoštanj primerna za nadaljnjo uporabo in je v skladu z zakonskimi določbami. Raziskovanje na področju uporabe odpadne energetske sadre v primerjavi z naravno, nam je potrdilo drugo hipotezo, da lahko enakovredno nadomesti naravno sadro pri proizvodnji določenih izdelkov za kmetijstvo, gradbeništvo.

V prihodnje bi bilo potrebno razširiti raziskovanje na področju odpadne energetske sadre, ki lahko glede na ugotovitve nadomesti naravno sadro. Potrebno bi bilo podkrepiti in poiskati nova podjetja, ki v proizvodnji uporabljajo sadro. Izognili bi se problemu odlaganja, prostorski stiski in degradaciji naravnega okolja. Pocenila bi se proizvodnja v cementarnah, saj odpadek sedaj predstavlja okoljsko in finančno obremenitev.

10. VIRI IN LITERATURA

Bundesverbandes der Gipsindustrie e. V. in VGB Powertech e.V., VGB 701 Analysis of FGD Gypsum, Instruction Sheet. Essen, 2008.

Čujež, M. (2006). Uporaba aditiva za čiščenje SO₂ iz dimnih plinov pri zgorevanju premoga in separacija sadre. Šoštanj, Termoelektrarna Šoštanj.

Dimic, D., Šaput, J., Pelan, M. (1989). Titanova sadra iz Cinkarne Celje v proizvodnji cementa. V: Gradbeni vestnik, Glasilo zveze društev gradbenih inženirjev in tehnikov Slovenije št. 11-12, letnik 38, Ljubljana, str.287-293.

Kajič, P., Lampl, C., Bernard, D. (2009). Uporaba alternativnih goriv in surovin v Lafarge cement d.d. Trbovlje. Conference with International participation "Waste Management – GzO'09", Alternative fuels in cement industry- possibilities and limitations.

Kovačič, D. in sod. (2009). Poročilo o vplivih na okolje izgradnje bloka 6 v TE Šoštanj. Referat št.:1973. Ljubljana.
Medmrežje: <http://www.tesostanj.si/blok6/files/default/blok6/pvo1.pdf> (9. 11. 2015).

Mlakar Ljubič, T., Reščič, L., Pešič, T., Lazar, S., Podpečan, D., Stergaršek, A. (2000). Uporaba kemičnih sader v proizvodnji cementa. V: Materiali in tehnologije 34 (3-4), str. 187-192. Medmrežje: <http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit0023/ljubic.pdf> (11. 11. 2015).

Medmrežje 1: Letno poročilo TEŠ 2014. http://www.te-sostanj.si/si/files/default/letna-porocila/slo/letno_porocilo_2014_slo.pdf (5. 11. 2015).

Medmrežje 2: Letno poročilo TEŠ 2013. http://www.te-sostanj.si/si/files/default/letna-porocila/slo/letno_porocilo_2013_slo.pdf (5. 11. 2015).

Medmrežje 3: Zgodovina TEŠ, <http://www.te-sostanj.si/si/predstavitev/tes-danes> (5.11. 2015).

Medmrežje 4: RDP 6, <http://www.te-sostanj.si/si/proizvodnja/razzvepljanje-dimnih-plinov/naprava-za-razzveplanje-na-bloku-6> (7. 11. 2015).

Medmrežje 5: Mokri kalcitni postopek. <http://www.te-sostanj.si/si/proizvodnja/razzvepljanje-dimnih-plinov/mokri-kalcitni-postopek> (12. 11. 2015).

Medmrežje 6: ARSO, KOS, http://kazalci.arslo.gov.si/print?ind_id=108 (9. 2. 2016).

Medmrežje 7: ARSO, KOS, http://kazalci.arslo.gov.si/?data=indicator&ind_id=260 (9. 2. 2016).

Medmrežje 8: SLOCEM, Združenje slovenske cementne industrije. Proizvodnja cementa. http://slocem.si/proizvodnja_cementa/ (30. 11. 2015).

Medmrežje 9: <http://www.cinkarna.si/si/izdelki/stranski-proizvodi-tio2/cegips-za-cementno-industrijo> (18. 10. 2016).

Satler, T.: Kvaliteta odpadne sadre v Termoelektrarni Šoštanj in možnost nadaljnje uporabe, VŠVO, Velenje 2017

Medmrežje 10: <http://www.cinkarna.si/si/izdelki/stranski-proizvodi-tio2/rcgips> (18.10 2016)

Pajestika, A., Pavlin, D. (1992). Kmetijstvo v praksi. Kranj, Založniško podjetje Lexis, str. 24.

Petkovšek, A., Mladenovič, A., Majes, B. (2012). Sintetične sadre v Sloveniji – kako in kam z njimi. Medmrežje:

<http://www.sloged.si/wpcontent/uploads/Razprave%206.%20posvetovanja/4.3.pdf> (17. 11. 2015).

Vidrih, T. (2008). Uporaba sadre na pašniku. Medmrežje: <http://web.bf.uni-lj.si/katedre/clanki/clanek80.htm> (12. 11. 2015).