

Mineraloški i mikrostrukturni sastav sinterovanog letećeg pepela

Dr Marina Ilić, dipl. inž.¹⁾
Dr Christopher Cheeseman, dipl. inž.²⁾
Dr Christopher Sollars, dipl. inž.²⁾
Dr Jonathan Knight, dipl. inž.²⁾

Ogromne količine letećeg pepela nastaju svake godine kao nužan otpad prilikom sagorevanja uglja u termoelektranama. Ispitivani su uzorci letećeg pepela termoelektrane *Nikola Tesla* u Jugoslaviji. Leteći pepeo je sinterovan na temperaturama od 1130-1190°C. Izvršena je karakterizacija sirovog pepela. Ispitane su fizičko-hemijske osobine dobijenih sinterovanih uzoraka. Posebna pažnja posvećena je određivanju mineraloškog sastava sinterovanih uzoraka i ispitivanju mikrostrukture. Analiza rezultata izdvaja uzorak letećeg pepela mlevenog 8 sati i sinterovanog na 1170°C. U poređenju sa materijalima sličnih osobina, dobijeni uzorci su pokazali osobine koje mogu da se primene u inženjerskoj keramici.

Ključne reči: Leteći pepeo, sinterovanje, mineraloški sastav.

Uvod

INTENZIVNA urbanizacija, a posebno razvoj industrije, doveli su do toga da se industrijskom otpadu mora posvetiti značajna pažnja, zbog sve većih problema koje prouzrokuje. Jedan od problema je leteći pepeo iz termoelektrana. U Jugoslaviji se godišnje proizvede blizu pet miliona tona ovog otpadnog materijala. Termoelektrane, koje koriste uglj kao gorivo, uglavnom imaju instaliranu efikasnu opremu za prevenciju emisije čvrstih čestica (letećeg pepela) u atmosferu.

Leteći pepeo predstavlja ostatke sagorevanja samlevenog uglja u kotlovima termoelektrana. Temperatura nastajanja zavisi od temperature sagorevanja, vrste uglja, građe ležišta, a kreće se od 100°C do 1200°C, a ređe dostiže vrednost do 1650°C. Čestice letećeg pepela su fina staklasta zrna veličine 90-200 μm. Po definiciji, leteći pepeo je fini prah uglavnom sferičnih, staklastih (amorfnih) čestica koje imaju pucolanske osobine i koje se sastoje uglavnom od SiO₂ i Al₂O₃. Leteći pepeo se dobija elektrostatičkim taloženjem praškastih čestica koje nastaju sagorevanjem mlevenog uglja [1-4]. Odlagališta su uglavnom dobro projektovana i zaštićena od uticaja na životnu sredinu, ali još uvek postoje odlagališta koja nisu odgovarajuća za tu namenu. Hemijski i mineraloški sastav letećeg pepela zavise od vrste uglja, njegove geneze, režima sagorevanja i vrste jalovine.

Leteći pepeo se javlja u velikim količinama, a građevinarstvo je jedina privredna grana koja može da upotrebi tako velike količine pepela. U građevinarstvu se leteći pepeo koristi za betone, veziva, maltere, materijale za stabilizaciju kolovoza, za izgradnju nasipa, ali i za

dobijanje građevinskih elemenata [5-8]. Takođe se može koristiti za proizvodnju lakih agregata pri čemu se priprema izvodi postupcima kompaktiranja, najčešće briketiranjem ili peletizacijom. Dobijene granule u cilju očvršćavanja podvrgavaju se jednom od sledećih procesa: sinterovanju, hidrotehničkom procesu ili hladnom postupku vezivanja. Međutim, sinterovanjem se mogu dobiti i interesantni novi materijali [9-11].

Cilj rada je ispitivanje mineraloškog sastava i osobina sinterovanih uzoraka letećeg pepela, kako bi se pronašla efikasna primena u dobijanju kvalitetnih produkata od ovog otpadnog materijala. Na taj način bi se smanjile količine letećeg pepela na deponijama, što bi doprinelo rešavanju velikog ekološkog problema.

Eksperimentalni deo

U nastavku rada biće prikazani rezultati ispitivanja letećeg pepela termoelektrane *Nikola Tesla* u Obrenovcu. Za pripremu uzoraka korišćen je sirovi leteći pepeo prosejan na situ od 375 μm i leteći pepeo mleven u mlinu sa kuglama, u vremenu od 4 časa i 8 časova. Uzorci su pripremani u cilindričnom kalupu pod pritiskom od 32 MPa. Tako pripremljeni uzorci su sinterovani u peći Lenton Thermal Designs na temperaturama od 1130°C do 1190°C. Brzina dostizanja zadate temperature je bila 6°C/min, a vreme zadržavanja na zadatoj temperaturi - 1 sat. Uzorci su ostali u peći do sobne temperature. Brzina hlađenja uzoraka je iznosila 55°C/min.

Hemijska analiza sirovog letećeg pepela urađena je metodom klasične silikatne analize. Analiza raspodele veličine čestica urađena je posle mlevenja pomoću Coulter

¹⁾ Tehničko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnegijeva 4

²⁾ Center for Environmental Control and Waste Management, Department of Civil and Environmental Engineering, Imperial College of Science, Technology and Medicine, SW7 2BU, London, UK

laser diffraction particle size analyser. Gustina sinterovanih uzoraka je merena Archimedesovim metodom. Kapacitet apsorpcije vode je određen kao razlika u masi uzoraka posle odležavanja u vodi u vremenu od 24 časa. Skupljanje je određeno kao razlika prečnika uzoraka pre i posle sinterovanja. Pritisna čvrstoća uzoraka ispitana je na presi tipa AMSLER.

Rendgenostrukturalna ispitivanja uzoraka urađena su na difraktometru za prah PHILIPS PW 1710. Radni napon na cevi bio je 40 kV, jačina struje 50 mA. Upotrebjeno je zračenje sa antikatode bakra talasne dužine $CuK\alpha_1=1.54056\cdot 10^{-10}m$ i $CuK\alpha_2=1.54439\cdot 10^{-10}m$ i grafitni monohromator. Na osnovu položaja difrakcionih maksimuma i odgovarajućih intenziteta identifikovane su prisutne faze.

Mikrostrukturalna ispitivanja izvršena su na skenirajućem elektronskom mikroskopu tipa JEOL JSM-35CF Scanning Microscope, gde je snimljena i ispitana površina pripremljenih uzoraka.

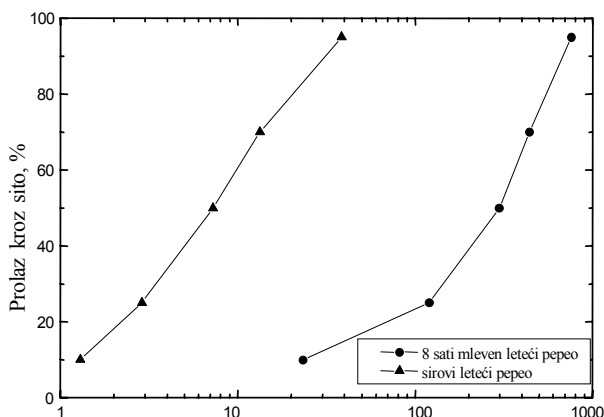
Rezultati i diskusija

U tabeli 1 prikazan je hemijski sastav letećeg pepela. Leteći pepeo se odlikuje visokom baznošću ($pH \approx 12,5$). Rezultati pokazuju da uzorak letećeg pepela sadrži dovoljnu količinu (85.7%) oksida $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$, niži sadržaj CaO (5.96%) i nizak sadržaj SO_3 (1.02%) i MgO (2.21%) koji može da bude nepoželjan u letećem pepelu. Sadržaj alkalija je takođe umeren. Uzorak zadovoljava zahteve Jugoslovenskog standarda za pucolane JUS B.C1.018 i Američki standard ASTM C618. Prema klasifikaciji RILEM Committee TC 67-FAB, ovaj uzorak letećeg pepela pripada tipu I. Kontaminanti nisu zapaženi.

Tabela 1. Hemijski sastav letećeg pepela

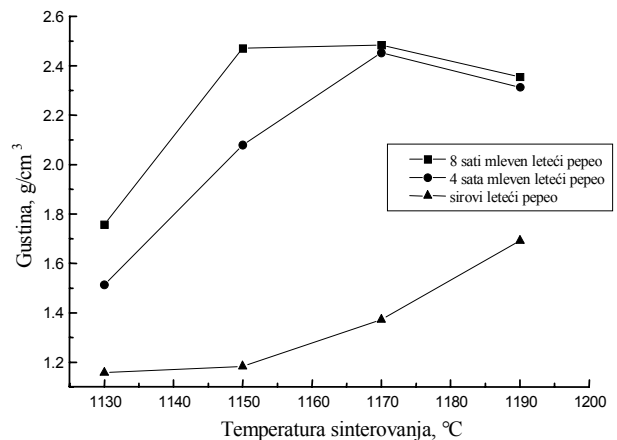
Hemijski sastav	%
SiO_2	52.56
Al_2O_3	26.33
Fe_2O_3	6.81
CaO	5.96
MgO	2.21
Na_2O	0.24
K_2O	1.14
MnO	0.08
SO_4	1.02
Gubitak žarenjem	3.46

Na sl.1 prikazana je raspodela veličine čestica sirovog i mlevenog letećeg pepela. Može da se vidi da se mlevenjem dobijaju veoma fine čestice veličine 1-10 μm .



Slika 1. Raspodela veličine čestica

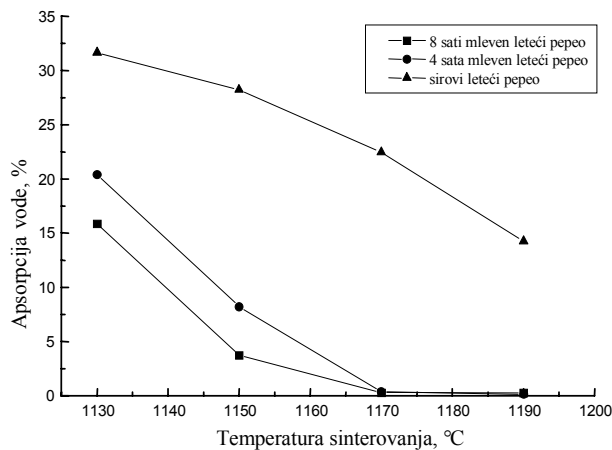
Na sl.2 je pokazana promena gustine zavisno od promene temperature sinterovanja za nemleveni i mleveni leteći pepeo. Uzorci pripremljeni sa pepelom koji je mleven 8 sati dostižu maksimalnu gustinu $2.48 g/cm^3$ za temperaturu sinterovanja od $1170^\circ C$ i vreme sinterovanja od jednog časa, pri čemu se dobija tamnobraon-crni uzorak tvrdog keramičkog materijala. Sinterovanje na $1190^\circ C$ rezultuje u smanjenju gustine na $2.35 g/cm^3$. Podatak za gustinu uzorka sa pepelom koji je mleven 4 sata demonstrira efekat smanjene ukupne površine čestica. Iako se maksimalna gustina od $2.45 g/cm^3$ dostiže sinterovanjem na $1170^\circ C$, uzorci sinterovani na nižim temperaturama imaju znatno nižu gustinu u odnosu na uzorke letećeg pepela koji je mleven 8 časova. Gustina sinterovanih uzoraka sirovog letećeg pepela pokazuje drugačije ponašanje, i u stalnom je porastu pri ispitivanim temperaturama sinterovanja, ali pokazuje mnogo niže vrednosti gustine u odnosu na uzorke pripremljene od mlevenog pepela.



Slika 2. Gustina sinterovanih uzoraka letećeg pepela

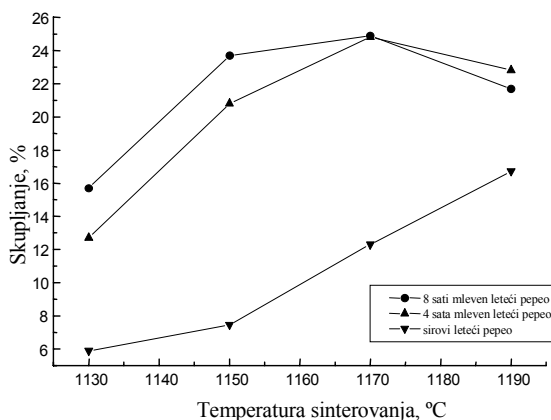
Gustine dobijene za sinterovane uzorke mlevenog letećeg pepela upoređene su sa komercijalnim produktima inženjerske keramike uključujući sinterovane materijale na bazi gline kao silikati, kristobalit i aluminatni porcelani, steatit, kordierit, staklo i staklo-keramika [12]. Sinterovani leteći pepeo sa maksimalnom gustinom može da se polira do visoko reflektivne površine slične ogledalu.

Kapacitet apsorpcije vode, takođe je sličan kod mlevenih uzoraka, dok pokazuje drugačije ponašanje i mnogo veći kapacitet kada je u pitanju sirovi leteći pepeo. Uzorci pripremljeni od mlevenog pepela sinterovani na $1170^\circ C$ i $1190^\circ C$ su praktično nepropusni sa apsorpcijom vode manjom od 0.1%. Apсорpcija vode kod uzoraka sinterovanih na $1130^\circ C$ i $1150^\circ C$ mogla bi da se uporedi sa apсорpcijom vode opekarskih proizvoda. Bubrenje na $1190^\circ C$ daje neznačajni broj otvorenih povezanih pora novoformiranog keramičkog materijala (sl.3) [13].



Slika 3. Apsorpcija vode sinterovanih uzoraka letećeg pepela

Skupljanje ispitivanih uzoraka je prikazano na sl.4 i generalno se slaže sa trendom koji ima grafik gustine. Uzorci mlevenih pepela pokazuju porast skupljanja do temperature sinterovanja od 1170°C, a zatim počinje opadanje. Skupljanje na temperaturi sinterovanja od 1170°C je čak 25%. Skupljanje je manje kod uzoraka sinterovanih na 1190°C, što pokazuje da uzorci počinju da se šire i bubre u poređenju sa uzorcima maksimalne gustine.



Slika 4. Skupljanje ispitivanih sinterovanih uzoraka letećeg pepela

Pritisna čvrstoća je prikazana u tabeli 2. Može da se vidi da su vrednosti pritisne čvrstoće uzorka letećeg pepela, mlevenog 8 sati, sinterovanog na 1170°C, izuzetno visoke, što ovaj materijal potpuno izdvaja od ostalih.

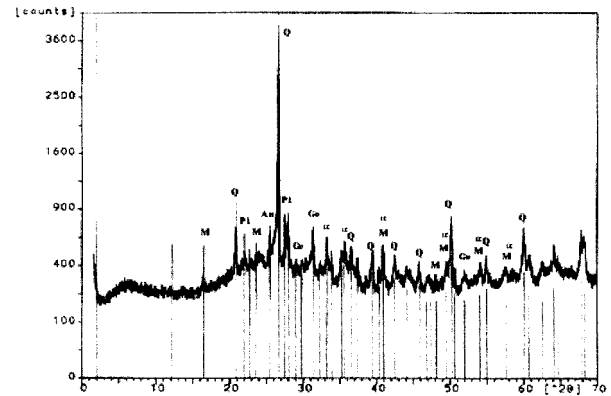
Tabela 2. Pritisna čvrstoća uzoraka

Uzorak	Pritisna čvrstoća, (MPa)
Sirovi leteći pepeo, sinterovan na 1170°C	15.37
Leteći pepeo, mleven 8 sati, sinterovan na 1130°C	30.99
Leteći pepeo, mleven 8 sati, sinterovan na 1150°C	29.39
Leteći pepeo, mleven 8 sati, sinterovan na 1170°C	121.40
Leteći pepeo, mleven 8 sati, sinterovan na 1190°C	39.50

Rendgenostrukturalna ispitivanja bila su presudna u određivanju mineraloškog sastava polaznih i sinterovanih uzoraka letećeg pepela.

Kao što je prikazano na sl.5, u polaznom uzorku letećeg pepela pored više kristalnih faza prisutna je i određena količina amorfne materije. Kristalna faza koja dominira je kvarc (SiO_2). Prate ga manje količine minerala iz grupe plagioklasa tipa anortit (CaAl_2Si_8), gelenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), hematit (Fe_2O_3) i mulit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Moguće je prisustvo

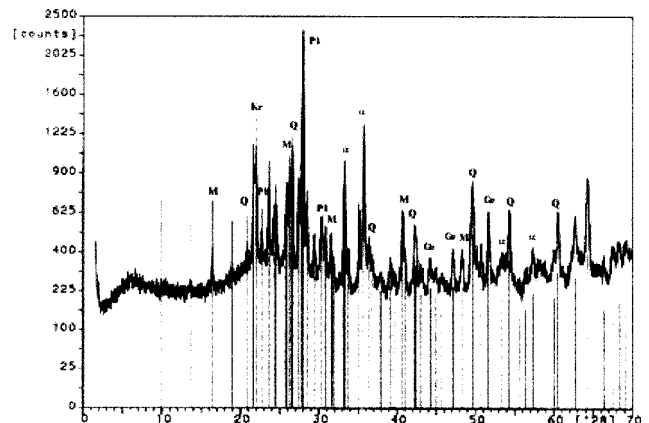
male količine anhidrida (CaSO_4).



Slika 5. Difraktogram uzorka sirovog letećeg pepela

Pl- Plagioklas, Q- Kvarc, M- Mulit, α- Hematit, Kr- Kristobalit, Ge- Gelenit, An- Anhidrid CaSO_4

Na sl.6 prikazan je uzorak sinterovan na 1170°C.

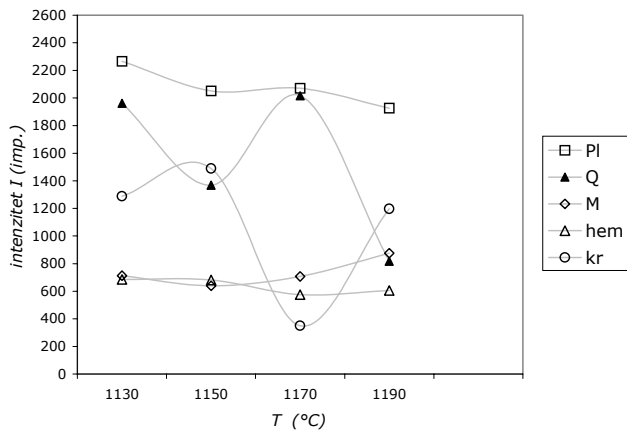


Slika 6. Difraktogram uzorka letećeg pepela sinterovanog na 1170°C

Pl- Plagioklas, Q- Kvarc, M- Mulit, α- Hematit, Kr- Kristobalit, Ge- Gelenit, An- Anhidrid CaSO_4

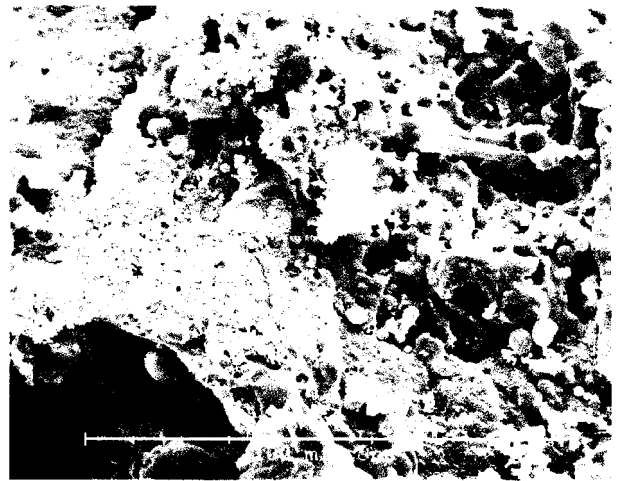
Glavne kristalne faze identifikovane u sinterovanim uzorcima letećeg pepela su anortit, kvarc, mulit, hematit i kristobalit (SiO_2). Gelenit i anhidrid koji su detektovani u sirovom letećem pepelu nisu detektovani u sinterovanim uzorcima. Kristobalit je formiran za vreme sinterovanja. To je visokotemperaturna forma kvarca koja nastaje u letećim pepelima lignita na temperaturama od 1000 do 1200°C [14]. Količina kvarca se smanjuje sinterovanjem. Intenzitet glavnog pika se dalje smanjuje sa povišenjem temperature sinterovanja. U poređenju, intenziteti pikova mulita i anortita se značajno povećavaju kao rezultat sinterovanja. Sinterovani uzorci letećeg pepela imaju smanjen halo na rendgenogramu u odnosu na uzorke sirovog letećeg pepela, ukazujući na niži sadržaj amorfnog silikatnog stakla.

Semikvantitativne promene prisutnih kristalnih faza u zavisnosti od uslova sinterovanja prikazane su grafički (sl.7) na osnovu intenziteta najjačeg difrakcionog maksimuma za svaku fazu.

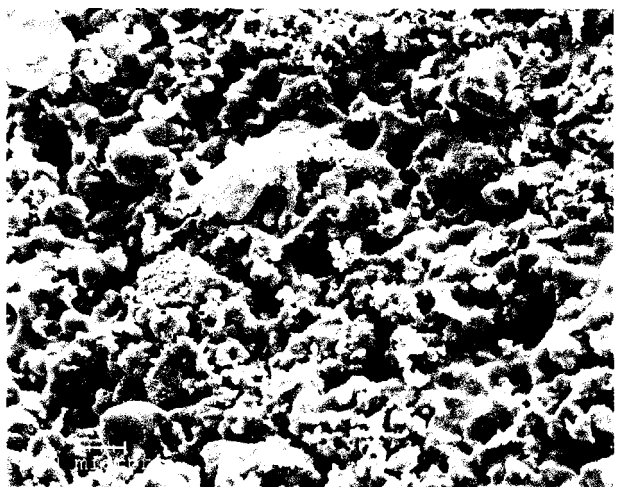


Slika 7. Trend prisutnih kristalnih faza u uzorcima letećeg pepela
Pl- Plagioklas, Q – Kvarc, M- Mulit, Hem- Hematit, Kr- Kristobalbit

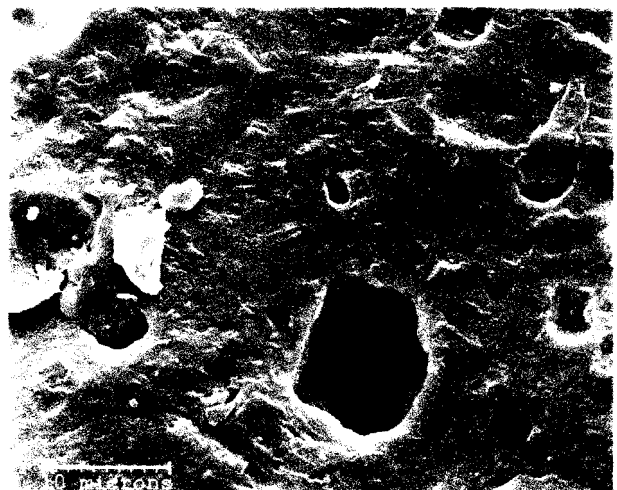
SEM mikrofotografije površine preloma polaznog i uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama prikazane su na sl.8a-d. Polazni uzorak (sl.8a) pokazuje karakterističnu sliku mikrostrukture letećeg pepela. Kao što može da se vidi, površina uzorka sinterovanog na 1130°C (sl.8b) bitno se razlikuje od uzoraka sinterovanih na 1170°C i 1190°C. Površina preloma uzorka sinterovanog na 1130°C je gruba i zrnasta, ukazujući na relativno slabo sinterovan materijal. Prvi uzorak ima poroznu strukturu s otvorenim porama. Na površini se mogu videti određeni kristali. Druga dva uzorka imaju veoma glatku i sjajnu površinu, vrlo malu poroznost sa porama koje su zatvorene. Sl.8c prikazuje uzorak letećeg pepela mlevenog 8 časova i sinterovanog na 1170°C. Povećanjem temperature sinterovanja na 1170°C, dobijaju se uzorci s većom gustinom i glatkom površinom preloma. Svi sinterovani uzorci su sličnog faznog sastava. Prisutan je u znatnoj količini mineral iz grupe plagioklasa tipa anortit (CaAl_2Si_8), kvarc (SiO_2), mulit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), hematit (Fe_2O_3) i kristobalbit (SiO_2). Učešće ovih faza se delom razlikuje u sinterovanim uzorcima, što se manifestuje različitim intenzitetima odgovarajućih difrakcionih maksimuma. Poroznost je nešto veća kod uzorka letećeg pepela sinterovanog na 1190°C, u odnosu na uzorak letećeg pepela sinterovanog na 1170°C, što je u skladu sa laganim padom gustine kod uzorka letećeg pepela sinterovanog na 1190°C, što se može videti na sl.8d. Smanjenje gustine i ekspanzija uzorka zapaženi su na temperaturi sinterovanja od 1190°C i jasno su povezani sa formiranjem značajne zapremine približno sferičnih pora prikazanih na sl.8d. Veruje se da je to rezultat omekšavanja staklaste faze prisutne u pepelu, zajedno sa simultanim izdvajanjem gasa na toj temperaturi. Slični piroplastični efekti zapaženi su i u drugim materijalima, gde je izdvajanje gasa u vezi s dekompozicijom soli alkalnih metala [15].



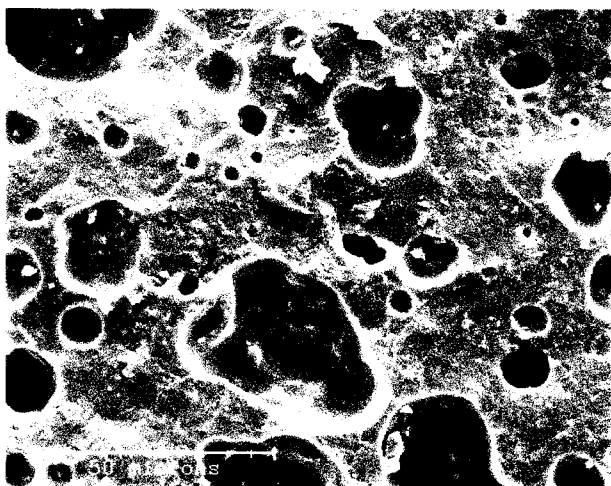
a)



b)



c)



d)

Slika 8a-d. Mikrofotografije uzoraka sirovog letećeg pepela i uzoraka sinterovanih na 1130°C, 1170°C i 1190°C

Zaključak

Konvencionalno procesiranje praha koji nastaje od letećeg pepela lignita uključuje mlevenje, presovanje i sinterovanje i omogućava formiranje keramike relativno visoke gustine i niske poroznosti. Optimalni materijal u smislu gustine se dobija sinterovanjem presovanog mlevenog pepela u temperaturnom opsegu od 1150°C do 1170°C i vremenu od jednog časa.

Sirovi leteći pepeo sadrži značajne količine amorfne silicijuma, praćenog kristalnim fazama kvarca, anortita, gelenita, hematita i mulita. Sinterovanjem se smanjuje količina amorfne faze kvarca, gelenita i anhidrida, a podstiče stvaranje anortita, mulita, hematita i kristobalita.

SEM mikrofotografije potvrđuju stvaranje keramike visoke gustine na 1170°C. Piroplastični efekti uzrokuju stvaranje pora i bubrenje uzoraka na višim temperaturama sinterovanja.

Zahvalnost

Ovaj projekat je urađen zahvaljujući finansijskoj pomoći *Royal Society* jednom od autora (Marini Ilić). Autori se zahvaljuju Martinu Gillu sa *T.H.Huxley School* na *Imperial College-u* u Londonu i mr Aleksandri Rosić sa *Rudarsko-geološkog fakulteta* u Beogradu na pomoći u

analiziranju XRD podataka, kao i *UK Engineering and Physical Sciences Research Council-u (EPSRC)* na podršci.

Literatura

- [1] BAYAT,O. Characterization of Turkish fly ash. *Fuel*, 1998, vol.77, no.9/10, p.1059-1066.
- [2] BARBIERI,L., LANCELLOTTI,I., MANFREDINI,T., et all. Design obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash. *Fuel*, 1999, vol.78, p.271-276.
- [3] TADASHI,I. Vitrification of fly ash by swirling from furnace. *Waste Management*, 1996, vol.16, no.5/6, p.453-460.
- [4] NATHAN,Y., DVORACHEK,M., PELLY,I., MIMRAN,U. Characterisation of coal fly ash from Israel. *Fuel*, 1999, vol.78, p.205-213.
- [5] ILIĆ,M., MILETIĆ,S., ĐURIČIĆ,R. *Fly Ash as the Basic Material for Inorganic Binders Production*. Waste materials in construction- Putting Theory into Practice, Edited by Goumans, Senden, van der Sloot, Studies in Environmental Science 71, Elsevier Science, 1997, p.365-373.
- [6] MILETIĆ,S., ILIĆ,M., RANOGAJEC,J., MARINKOVIĆ-NEDUČIN,R., ĐURIĆ,M. Portland Ash Cement Degradation in Ammonium-Sulphate Solution. *Cement and Concrete Research*, 1998, vol.28, no.5, p.713-725.
- [7] CABRERA J.G., WOOLLEY G.R. *Fly ash utilisation in Civil Engineering*. in Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, eds. Goumans J.J.J.M., van der Sloot H.A., and Aalbers Th.G., Elsevier Science, 1994, p.345-355.
- [8] NHAN,C.T., GRAYDON,J.W., KIRK,D.W. Utilising coal fly ash as a landfill barrier material. *Waste Management*, 1996, vol.16, p.587-595.
- [9] CARTY,W.M., SENAPATI,U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol.81, p.3-20.
- [10] PALMONARI,C., NASSETTI,G. Evolution and future trends of traditional ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*, 1994, vol.73, p.42-46.
- [11] QUERALT,I., QUEROL,X., LOPEZ-SOLERA,A., PLANA,F. Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station. *Fuel*, 1997, vol.76, pp.787-791.
- [12] MORRELL,R. *Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics - Part 1, An Introduction for the Engineer and Designer*. HMSO, London, 1989.
- [13] VASSILEV,S.V., VASSILEVA,C.G. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology*, 1996, vol.47, p.261-280.
- [14] MOLLAH,M.Y.A., PROMREUK,S., SCHENNACH,R., COCKE,D. L., GULER,R. Cristobalite formation from thermal treatment of Texas lignite fly ash. *Fuel*, 1999, vol.78, p.1277-1282.
- [15] SGLAVO,V.M., CAMPOSTRINI,R., MAURINA,S., et all. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, vol.20, p.235-244.

Rad primljen: 16.2.2001.god.

