

**ISPITIVANJE KVALITETA ELEKTROFILTERSKOG PEPELA
TE KAKANJ U FUNKCIJI NJEGOVE UPOTREBE U INDUSTRIJI
CEMENTA**

**TESTING QUALITY OF FLY ASH FROM PS KAKANJ IN FUNCTION
OF ITS USE IN CEMENT INDUSTRY**

Doc.dr.sc. Ilhan Bušatlić
Fakultet za metalurgiju i materijale
Zenica

REZIME

U radu su ispitivane osobine elektrofilterskog pepela iz Termoelektrane Kakanj, da bi se utvrdila mogućnost njegove upotrebe u industriji cementa. U eksperimentalnom dijelu rada su detaljno ispitane fizikalno-hemijske osobine elektrofilterskog pepela Termoelektrane Kakanj, kao što su: hemijski sastav elektrofilterskog pepela (XRF metodom), mineraloški sastav elektrofilterskog pepela (XRD metodom), specifična površina pepela (Blen metodom), specifična gustina, granulometrijski sastav pepela i raspodjela veličine čestica (laserski microsizer), sadržaj neizgorjelog ugljika (termičkom TG/DTG-DTA metodom).

Ključne riječi: elektrofilterski pepeo, cement, fizikalno-kemijske osobine

SUMMARY

This research study investigates characteristics of fly ash from the Kakanj Thermo-Electric Plant, and possibility of its use in the cement industry. The practical section of this research examines the physical and chemical characteristics of fly ash from the Kakanj Thermo-Electric Plant, namely: chemical composition (XRF method), mineral composition (XRD method), specific surface (Blen method), specific density, distribution of particle dimensions (laser micro-sizer), non-combusted carbon content (thermal TG/DTG-DTA method).

Key words: fly ash, cement, physical and chemical characteristics

1. UVOD

U cijelom svijetu postoji problem sa čvrstim otpadnim materijalom, kao i sa deponijama čvrstog otpada, usljed čega se javlja potreba za njegovim iskorišćenjem. Jedan od takvih problema je i elektrofilterski pepeo iz termoelektrana. Tokom sagorijevanja samljevenog uglja u kotlovima termoelektrana, čestice pepela, koje izlaze zajedno sa dimnim gasovima, sakupljaju se na elektrofilterima. Ovaj pepeo se zove elektrofilterski i predstavlja oko 85 % od ukupne količine pepela u termoelektranama [1].

Svjetska proizvodnja elektrofilterskog pepela je oko 700 miliona tona godišnje dok se samo 6% ovog otpadnog materijala iskorištava u proizvodnji cementa. [2,3]

Čestice elektrofilterskih pepela najčešće su staklasti sferični oblici, čija veličina varira od 1 μm do oko 150 μm , a za tipičnu veličinu mogu se uzeti čestice ispod 20 μm .

Elektrofilterski pepeli imaju specifične karakteristike po kojima se bitno razlikuju od ostalih industrijskih nusprodukata koji se koriste kao dodaci u industriji cementa. Osim toga varijacije tih karakteristika mnogo su veće nego, npr. kod troski visokih peći ili filterske SiO_2 prašine, jer zavise od vrste i kvaliteta upotrebljenog uglja i tehnoloških uvjeta spaljivanja (temperature) i režima hlađenja čestica elektrofilterskog pepela.

Činjenica da materijal koji po načinu svoga postanka pripada grupi elektrofilterskih pepela ne znači da se taj pepeo automatski može koristiti u industriji cementa. Ovo se objašnjava hemijskim, odnosno mineralnim sastavom elektrofilterskih pepela. Ovaj sastav je definisan sadržajem nečistoća prisutnih u upotrebljenom čvrstom gorivu odnosno režimom njegovog sagorjevanja na ložištu termoelektrana.

U odnosu na sadržaj CaO pepeli se dijele na:

- elektrofilterske pepele sa niskim sadržajem CaO i
- elektrofilterske pepele sa visokim sadržajem CaO.

Američki standard ASTM C 618 elektrofilterske pepele sa niskim sadržajem CaO označava kao klasu «F», a one sa visokim sadržajem CaO kao klasu «C» elektrofilterskih pepela. U prvu skupinu ubrajaju se elektrofilterski pepeli sa sadržajem CaO manjim od 5 mas. %, a to su ponajprije pepeli od antracitnog uglja. Elektrofilterski pepeli iz druge skupine obično sadrže između 5 i 40 mas. % CaO i potječu od ugljeva slabijeg kvaliteta [4].

Prema bosanskohercegovačkom standardu BAS EN 197-1 jedan od dodataka koji se koristi pri proizvodnji cementa je elektrofilterski pepeo koji po prirodi može biti silikatno-aluminatni ili silikatno-kalcijski. Prvi ima pucolanske osobine, dok drugi mora imati i hidraulične osobine. Obe vrste pepela ne smiju imati gubitak žarenjem veći od 5 %. Prema istom standardu elektrofilterski pepeo je definisan kao materijal dobiven elektrostatičkim ili mehaničkim taloženjem praškastih čestica iz dimnih gasova peći loženih sprasnim ugljem. Pepeo dobijen drugim metodama ne smije biti upotrebljen za proizvodnju cementa koji odgovara ovom evropskom standardu [5].

2. REZULTATI ISPITIVANJA

U radu je izvršena je detaljna analiza elektrofilterskog pepela Termoelektrane Kakanj, kako u fizikalnom, tako i u hemijskom pogledu. Urađena je hemijska analiza pepela koja je prikazana u tabeli 1. U istoj tabeli su prikazane vrijednosti specifične površine i specifične gustine korištenog pepela.

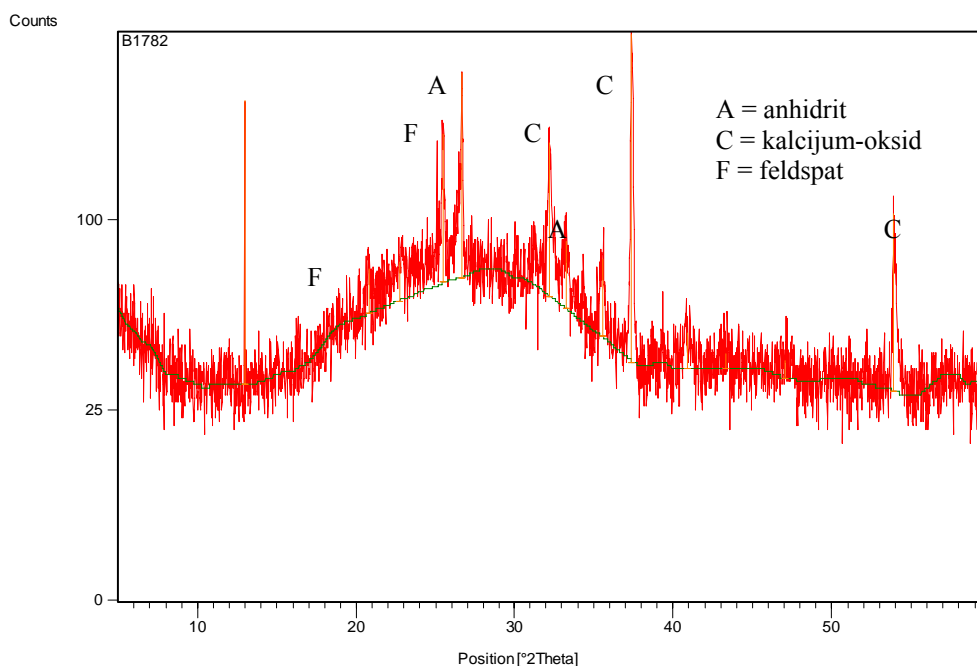
Za hemijsku analizu elektrofilterskog pepela korišten je CubiX XRF spektrometar, koji je opremljen programskim paketom SuperQ Version 3.0. SuperQ je program koji omogućava izvođenje kvantitativne, kvalitativne i semi-kvantitativne analize, te obradu dobivenih rezultata mjerenja, tako da se rezultati analize dobiju na monitoru za par minuta. Za mjerenje specifične površine uzoraka korišten je digitalni Blenov uređaj marke Toni Technik model 3301/091-02. Prije određivanja specifične površine potrebno je odrediti specifičnu masu uzorka, što predstavlja ulazni podatak za pomenuti uređaj. Uređaj je digitalni tako da se na displeju direktno očitava specifična površina bez ikakvog daljeg preračunavanja.

Mineraloška analiza pepela je urađena metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Difraktogram pepela je prikazan na slici 1. Za ovo ispitivanje korišten je rendgenski difraktometar PHILIPS, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog

zračenja mjereni su na temperaturi od 25 °C u intervalima 0,02° 2θ i vremenu od 1 s, a u opsegu od 5° do 60° 2θ. Rendgenska cjev je bila opterećena naponom od 40 kV i strujom od 50 mA, dok su prorezi za usmjeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,2 mm.

Tabela 1. Fizikalno-hemijske osobine elektrofilterskog pepela i zahtjevi koje propisuje ASTM C618 za pepele klase C

| Komponenta | Mas. % | ASTM C618 |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| G.Ž. | 0,95 | max. 6,0 % |
| SiO ₂ | 39,8 | S + F + A = min 50 % |
| Fe ₂ O ₃ | 7,15 | |
| Al ₂ O ₃ | 20,48 | |
| TiO ₂ | 0,66 | |
| CaO | 25,6 | |
| CaO(slobodni) | 0,96 | |
| MgO | 1,64 | |
| MnO | 0,01 | |
| BaO | 0,11 | |
| K ₂ O | 1,69 | |
| Na ₂ O | 0,32 | |
| Cl ⁻ | 0,04 | |
| SO ₃ | 1,57 | max. 5,0 % |
| Specifična površina | 2490 cm ² /g | |
| Specifična gustina | 2,70 g/cm ³ | |



Slika 1. Difraktogram uzorka elektrofilterskog pepela

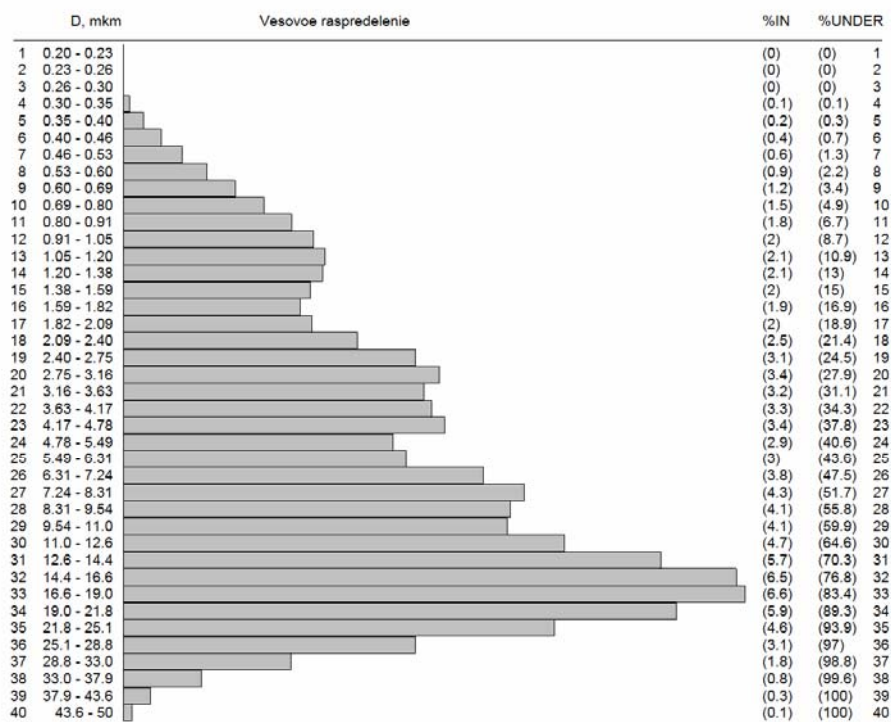
Na slici 2. i u tabeli 2. su prikazani rezultati granulometrijske analize pepela, kao i raspodjela veličine čestica pepela. Za mjerenje raspodjele veličine čestica elektrofilterskog pepela korišten je analizator čestica MICROSIZER model 201C. Analizator je namenjen za brzo mjerenje raspodjele težinskih udjela čestica po veličini u suspenzijama.

Tabela 2. Granulometrijski sastav elektrofilterskog pepela

| dS ¹ 50% | < 1μ (%) | < 3μ (%) | < 4μ (%) | < 5μ (%) | >10μ (%) | >15μ (%) | >20μ (%) | >30μ (%) |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 7,86 μ | 8,0 | 26,6 | 33,3 | 38,7 | 42,8 | 27,9 | 15,3 | 2,4 |

elektrofilterski pepeo

Data:08.11.2007 Velicine difracije cestica = (1.800, 0.100) Velicine difracije rastvora = (1.330, 0.000)
 Polozaj kivete: 22.40 Ultrazvuc = 50 W Vrijeme dispergovanja = 30 s Koef. propustcuja = 83



Tablice odnosa velicine (D, mkm) cestica u odnosu leznisrog udjela

| | 1.14 | 2.23 | 3.47 | 5.32 | 7.86 | 11.0 | 14.3 | 17.7 | 22.3 | 50 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| P, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |

Tablica vesovoy doli chastic (P,%)? sootvetstvuusih zadannim znacheniam razmerov chastic

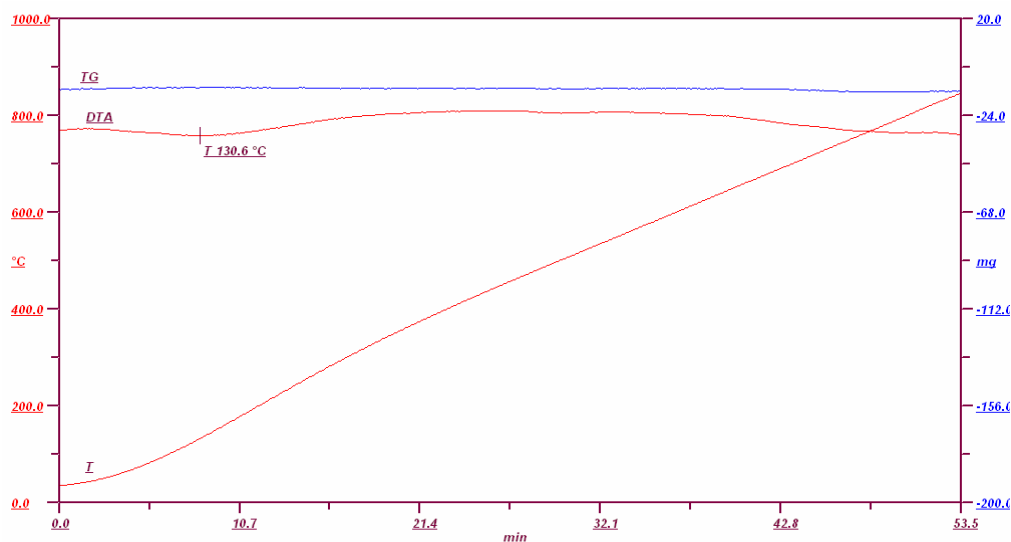
| | 8 | 26.6 | 33.3 | 38.7 | 57.2 | 72.1 | 85.7 | 97.6 | 100 | 100 |
|--------|---|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| D, mkm | 1 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 45 | 50 |

U tablicama se dajc vrijednost sadizaja u interval velicina urazanog dijametra

Slika 2. Raspodjela veličine čestica elektrofilterskog pepela

Također je urađena i termička analiza (TG/DTG-DTA) pepela, koja, u ovom slučaju, služi za utvrđivanje eventualnog prisustva nesagorjelog ugljika u pepelu. Rezultati ove analize su prikazani na slikama 3. Za termičku analizu korišten je instrument DERIVATOGRAF (MOM BUDAPEST) Q1500D, a za prikupljanje i obradu podataka korišten je softverski paket Winder 6.0. Uslovi snimanja: Ime fajla: B12-2.der ;Uzorak elektrofilterski pepeo ;Ref material: Al₂O₃ ; Atmosfera: zrak ; Lončić: keramički; Peć: 1000; Max. vrijeme: 70 min ; Max. temp.: 1000.0 °C ; DTA e.m.d.: 15.0 °C ; S. masa: 610.0 mg ; TG e.m.d.: 200.0 mg; brzina zagrijavanja 20 °C/min

¹ dS = srednja veličina čestica



Slika 3. TG-DTA dijagram elektrofilterskog pepela

3. ZAKLJUČCI

Iz hemijske analize elektrofilterskog pepela, tabela 1., vidi se da, prema BAS EN 197-1, elektrofilterski pepeo termoelektrane Kakanj spada u kalcijске pepele, jer mu je sadržaj CaO veći od 5 %. Iz iste tabele se vidi da je $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 67,43$, a da je sadržaj CaO 25,6 % te da prema američkom standardu ASTM C 618 pripada u pepele klase C, tj. pepele sa visokim sadržajem CaO koji nastaju izgaranjem ugljeva slabijeg kvaliteta (mrkog uglja i lignita). Specifična površina pepela iznosi $2490 \text{ cm}^2/\text{g}$, a specifična gustina $2,70 \text{ g/cm}^3$ što je u granicama vrijednosti pepela klase C, koja se kreće od 2,6 do $2,7 \text{ g/cm}^3$ [6,7]. Gubitak žarenja pepela iznosi 0,95 što je u granicama koje propisuju standardi BAS EN 197-1 (max. 5%) i ASTM C618 (max. 6,0 %). Sadržaj SO_3 u pepelu iznosi 1,57 % i on je u dozvoljenim granicama ispod 5,0 % (ASTM C618). Povoljna je što pepeo ima nizak sadržaj slobodnog CaO (0,96 %) koji je štetan za cement, jer izaziva naknadno širenje i pucanje cementnih kompozita.

Granulometrijska analiza (slika 2.) pokazuje da se elektrofilterski pepeo sastoji od čestica veoma malih dimenzija. Najveći procenat je čestica promjera 16,6 do $19 \mu\text{m}$ i to 6,6 %. Također iz tabele 2. vidi se da 50 % čestica ima promjer manji od $7,86 \mu\text{m}$, a da 90 % čestica ima promjer manji od $22,3 \mu\text{m}$.

Iz rendgensko difrakcijske analize pepela (slika 1.) vidljivo je da pepeo pored kristalnih faza sadrži veoma veliki udio amorfne faze. Na osnovu veoma visokog i širokog difuznog maksimuma može se zaključiti da elektrofilterski pepeo sadrži preko 50 % amorfne faze. Difuzni maksimum leži u uglovnom području između 20° i 38° što se poklapa sa literaturnim podacima da elektrofilterski pepeli sa visokim sadržajem CaO imaju difuzni maksimum u području ugla 2θ od 30° do 34° [6]. Kristalne faze koje su uočene u elektrofilterskom pepelu su kalcijum-oksidi, anhidrit i feldspat.

Visok sadržaj amorfne faze u pepelu je poželjan, jer amorfna faza sadrži reaktivne aluminosilikate, što pepeo čini vrlo vrijednim pucolanskim materijalom, dok su kristalne faze slabo reaktivne pri normalnim temperaturama [8].

Poznato je da na reaktivnost elektrofilterskog pepela negativno utiče prisustvo nesagorjelog ugljika čiji sadržaj može iznositi i do 10 %. Nesagorjeli ugljik se može ugraditi u amorfnu fazu i time smanjiti njenu reaktivnost [7,9]. Rezultati termičke analize elektrofilterskog pepela (TG/DTG-DTA) slike 3. upućuju na zaključak da nema gubitka mase koji bi ukazivao na reakciju gorenja zaostalog ugljika. Jedina promjena koja se ovdje zapaža je endotermni pik na DTA krivoj na temperaturi 130,6 °C. Sve to nam govori da u elektrofilterskom pepelu nema zaostalog (nesagorjelog) ugljika, a što je posljedica optimalnog režima sagorjevanja u Termoelektrani Kakanj.

Na osnovu iznesenog može se zaključiti da je elektrofilterski pepeo Termoelektrane Kakanj, kako sa hemijskog, tako i sa fizikalnog aspekta pogodan za primjenu u proizvodnji cementa i to kao dodatak klinkeru u fazi mljevenja cementa.

4. LITERATURA

- [1] Z. Baščarević, M. Komljenović, Lj. Petrašinović-Stojkanović, N. Jovanović, A. Rosić, M. Ršumović, Ispitivanje svojstava elektrofilterskog pepela termoelektrana u cilju njegove upotrebe kao sekundarne sirovine za proizvodnju portland cementnog klinkera, Hemijska industrija, No 9-10/2006, Beograd, 245-252.
- [2] D. Jozić, Studija utjecaja letećeg pepela iz termoelektrane na fizikalno-kemijska svojstva i ponašanje cementnog kompozita, Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, Srpanj 2007.
- [3] A. Wong, C. Zhang, W. Sun, Fly ash effects II. The active effect of fly ash, Cement and Concrete Research, 34 (2004) 2057-2060.
- [4] ASTM C 618 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- [5] BAS EN 197-1, Cement – sastav, specifikacije i kriteriji usklađenosti- Dio 1: Obični cement.
- [6] A. Đureković, Cement, cementni kompozit i dodaci za beton, Institut građevinarstva Hrvatske i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
- [7] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London, New York, 1990.
- [8] S.K. DasYudhbir, A simplified model for prediction of pozzolanic characteristics of fly ash, based on chemical composition, Cement and Concrete Research, 36 (2006), 1827-1832.
- [9] C.S. Poon, X.C. Qiao, Z.S. Lin, Pozzolanic properties of reject fly ash in blended cement pastes, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 1857-1865.
- [10] I. Bušatlić, Doktorska disertacija, Prilog proučavanju promjena reaktivnosti i osobina cementa sa dodatkom elektrofilterskog pepela Termoelektrane Kakanj, Fakultet za metalurgiju i materijale Zenica, 2008. godina