

SPREMINJANJE MINERALNE SESTAVE ZASIPNE MEŠANICE IZ ELEKTROFILTRSKEGA PEPELA IN INDUSTRIJSKIH ODPADKOV PRI HIDRATACIJI IN STRJEVANJU

THE CHANGE OF MINERAL COMPOSITION IN MIXTURE OF FLY ASH AND INDUSTRIAL WASTE IN THE PROCESS OF HYDRATION AND CONSOLIDATION

Meta Bole¹, Renato Maretič², Andrej Štimulak², Uroš Bajželj²

¹Univerza v Ljubljani, NTF, Oddelek za geologijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

²Univerza v Ljubljani, NTF, Oddelek za geotehnologijo in rudarstvo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-03-23

Za potrebe raziskav uporabnosti elektrofiltrskega pepela in odpadnih produktov za zasipavanje jamskih objektov je bila pripravljena zasipna mešanica elektrofiltrskega pepela TE Šoštanj, produkta odžvepljevanja TE Šoštanj - sadre ter odpadnega emajla TGO Gorenje Velenje. Dodana sta bila hidratizirano apno Zagorje in bentonit IBECO S - 80. Z rentgensko difrakcijo smo spremljali mineralno sestavo zasipne mešanice po reakciji z vodo v časovnih intervalih od nekaj ur do 225 dni. Ugotovili smo, da v zasipni mešanici po enem dnevu začne nastajati mineral ettringit, katerega vsebnost narašča in se ustali po šestdesetih dneh. Sočasno se v zasipni mešanici znižuje vsebnost sadre, portlandita in glinenih mineralov.

Ključne besede: zasipna mešanica, elektrofiltrski pepel, industrijski odpadki, ettringit

Research has been made of use of fly ash and industrial waste, such as desulphurisation products from the Šoštanj thermal power plant as well as waste enamel from the Gorenje plant from Velenje for filling up the mines. The mixture was prepared with addition of hydrated lime and bentonite. The mineral composition of the mixture after hydration was controlled by the method of x-ray powder diffraction. After one day mineral ettringite begins to form. Its content increases up to sixty days, when the mineral composition of the mixture becomes stable. During formation of ettringite, the content of gypsum, portlandite and clay minerals decreases.

Key words: fly ash, industrial waste, ettringite

1 UVOD

Pri izgorevanju premoga in pretvarjanju toplotne energije v električno, nastajata kot odpadna produkta: elektrofiltrski pepel in pri odžvepljevanju sadra. Oba lahko okolju neškodljivo odlagamo znotraj tehnološkega procesa zapolnjevanja odkopanih prostorov v premogovnikih. Proizvodnjo premoga, toplote in električne energije ob istočasnem okolju neškodljivem odlaganju imenujemo zaprt ekološko-tehnološki krog obratovanja v sklopu premogovnik-termoelektrarna.

Zasipna mešanica, katere mineralno sestavo smo spremljali v času hidratacije in strjevanja, je primerna za hidravlični transport in je gosta suspenzija za črpani zasip. Z ustreznim hidravličnim sistemom jo lahko transportiramo na razdaljo do nekaj km, po odložitvi in strditvi pa dobimo utrjen kompozit¹. Takšna zasipna mešanica se je izkazala kot učinkovit in gospodaren način uporabe elektrofiltrskega pepela.

2 PRIPRAVA ZASIPNE MEŠANICE

Sestava suhe zasipne mešanice je podana v **tabeli 1**. Kompozitu je bila dodana voda do 30% masnega deleža vseh trdnih sestavin. Zmes je bila homogenizirana z

mešalom RGE 160, in po izvedenih preskusih mehanskih lastnosti starana v zaprtih posodah.

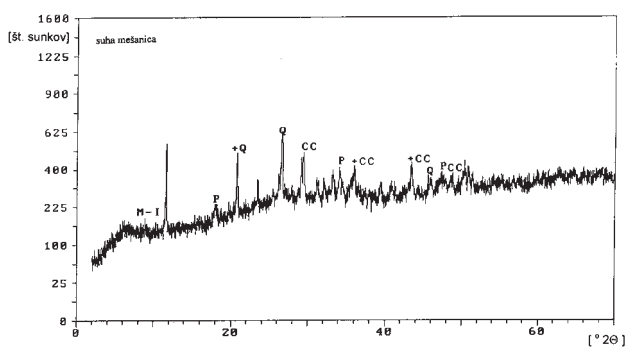
Tabela 1: Sestava suhe snovi zasipne mešanice

Odpadni materiali	mas. %
EFP TE Šoštanj	72%
Produkt odžvepljevanja-sadra	10%
Emajl Gorenje	5%
Dodatki	
Hidratizirano apno Zagorje	10%
Bentonit IBECO S - 80	3%

3 MINERALNA SESTAVA SUHE MEŠANICE IN PRODUKTOV HIDRATIZACIJE

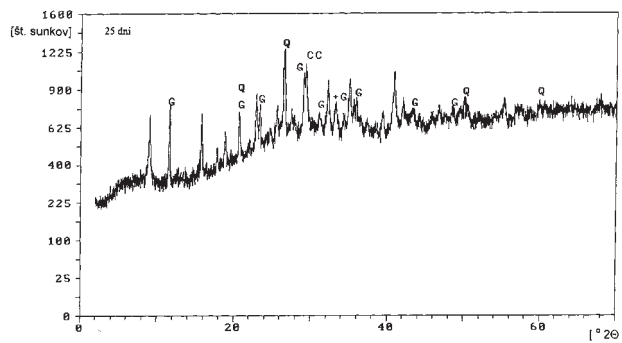
S praškovno rentgensko difrakcijo smo na rentgenskem difraktometru PHILIPS Oddelka za geologijo v Ljubljani določili mineralno sestavo suhe zmesi in spremljali spreminjanje mineralne sestave suspenzije pri hidrataciji in strjevanju. Vzorci so bili vzeti po 10, 13 in 24 urah, ter čez 2, 5, 10, 25, 60, 80, 100, 125, 175 in 225 dni.

Difraktogrami suhe zmesi ter vzorcev po 10 urah, 2, 25 in 175 dneh so prikazani na **slikah 1-5**, spreminjanje mineralne sestave s časom pa na **sliki 6**.



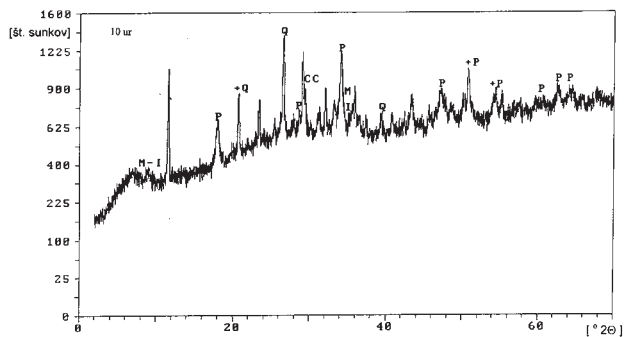
Slika 1: Difraktogram vzorca suhe zasipne mešanice. Neoznačeni odboji pripadajo sadri. P-portlandit, Q-kremen, CC-kalcit, M-I-muskovit-illit

Figure 1: X-ray powder diffraction picture of unhydrated mixture. Unmarked reflections belong to gypsum. P-portlandite, Q-quartz, CC-calcite, M-I-muscovite-illite



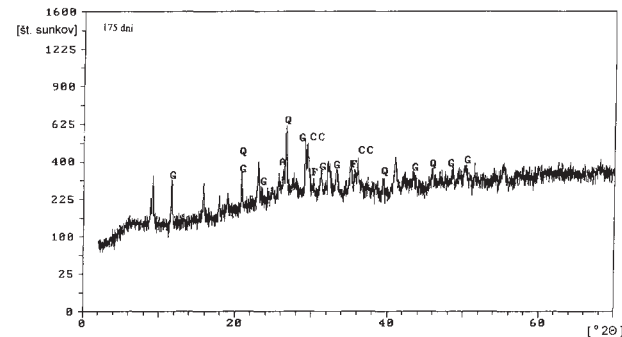
Slika 4: Difraktogram vzorca hidratizirane zasipne mešanice po 25 dneh. Neoznačeni odboji pripadajo ettringitu. G-sadra, Q-kremen, CC-kalcit

Figure 4: X-ray powder diffraction picture of hydrated mixture after 25 days. Unmarked reflections belong to ettringite. G-gypsum, Q-quartz, CC-calcite



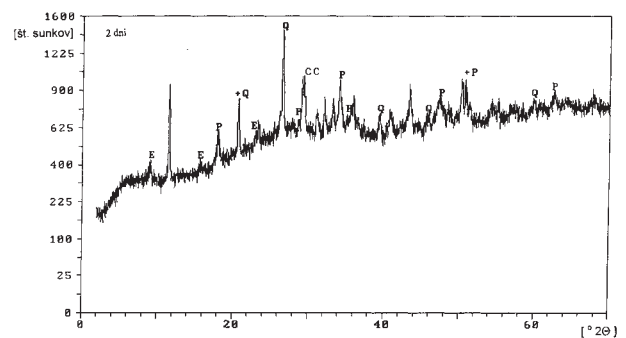
Slika 2: Difraktogram vzorca hidratizirane zasipne mešanice po 10 urah. Neoznačeni odboji pripadajo sadri. P-portlandit, Q-kremen, CC-kalcit, M-I-muskovit-illit

Figure 2: X-ray powder diffraction picture of hydrated mixture after 10 hours. Unmarked reflections belong to gypsum. P-portlandite, Q-quartz, CC-calcite, M-I-muscovite-illite



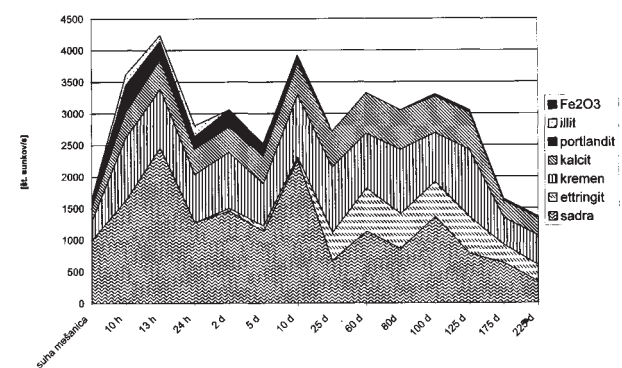
Slika 5: Difraktogram vzorca hidratizirane zasipne mešanice po 175 dneh. Neoznačeni odboji pripadajo ettringitu. G-sadra, Q-kremen, CC-kalcit, F-Fe₂O₃

Figure 5: X-ray powder diffraction picture of hydrated mixture after 175 days. Unmarked reflections belong to ettringite. G-gypsum, Q-quartz, CC-calcite, F-Fe₂O₃



Slika 3: Difraktogram vzorca hidratizirane zasipne mešanice po 2 dneh. Neoznačeni odboji pripadajo sadri. P-portlandit, Q-kremen, CC-kalcit, E-ettringit

Figure 3: X-ray powder diffraction picture of hydrated mixture after 2 days. Unmarked reflections belong to gypsum. P-portlandite, Q-quartz, CC-calcite, E-ettringite



Slika 6: Spreminjanje mineralne sestave zasipne mešanice pri hidrataciji

Figure 6: Changes in mineral composition of the mixture during hydration

S **slike 1** je razvidno, da sestavljajo suho zmes minerali sadra ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kremen (SiO_2), kalcit (CaCO_3) in muskovit-illit ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), navzoča pa je tudi amorfná snov.

Pri hidrataciji in strjevanju začne nastajati v vzorcih mineral ettringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), ki ga z rentgensko difrakcijo lahko zaznamo že po 24 urah, njegova vsebnost pa narašča do 60 dni, ko se mineralna sestava hidratizirane zmesi ustali (**slika 6**). Z naraščanjem vsebnosti ettringita, se v vzorcih zmanjšuje vsebnost sadre ter portlandita, ki ga ni v vzorcih starejših od 10 dni, in muskovit-illita, ki ga ne zaznamo v vzorcih starejših od 24 ur.

4 SKLEP

S spremljanjem mineralne sestave zasipne mešanice elektrofiltrskega pepela, sadre (produkta odžvepljevanja) in emajla ter dodatkov (apno, bentonit) smo ugotovili, da pri hidrataciji in strjevanju nastaja mineral ettringit. Ettringit lahko nastaja v suspenzijah, bogatih s kalcijevimi in sulfatnimi ioni, pri vrednosti pH med 11.5 in 12, kadar je v suspenziji tudi aluminij². Formacija

ettringita je v takih razmerah cementacijski proces, ki izboljša trdnost vzorca^{2,3,4,5}.

Ettringit nastaja pri hidrataciji zasipne mešanice iz portlandita in sadre, ki sta nosilca kalcijevih in sulfatnih ionov, aluminij pa je v muskovit-illitu, ki je topen pri visokem pH in pa v amorfnem delu emajla in elektrofiltrskega pepela.

5 LITERATURA

- ¹ Maretić R., Zasipne mešanice iz elektrofiltrskega pepela in industrijskih odpadkov. *Diplomsko delo*. UL, NTF-Oddelek za geotehnologijo in rudarstvo, **1998**
- ² Solem J. K., McCarthy G. J., Hydration reactions and ettringite formation in selected cementitious coal conversion by-products. *Mat. res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society*, Pittsburgh, 245 (**1992**) 71-79
- ³ McCarthy G. J., Hassett D. J., Bender J. A., Synthesis, crystal chemistry and stability of ettringite, a material with potential applications in hazardous waste immobilization. *Mat. res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society*, Pittsburgh, 245 (**1992**) 129-140
- ⁴ Anthony E. J., Iribarne A. P., Iribarne J. V., Jia L., Reuse of landfilled FBC residues. *Fuel*, 76 (**1997**) 7, 603-606
- ⁵ Solem-Tishmack J. K., McCarthy G. J., Docktor B., Eylands E. K., Thompson J. S., Hassett D. J., High-calcium coal combustion by-products: engineering properties, ettringite formation, and potential application in solidification and stabilization of selenium and boron. *Cement and Concrete Research*, 25 (**1995**) 3, 658-670