

# IMOBILIZACIJA LETEČEGA PEPELA Z ZASTEKLITVIJO

## FLY ASH IMMOBILIZATION WITH VITRIFICATION

Natalija Orešek<sup>1</sup>, Franc Berk<sup>2</sup>, Niko Samec<sup>1</sup>, Franc Zupanič<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

<sup>2</sup>Javno podjetje za komunalne storitve Rogaška Slatina, d. o. o., Celjska cesta 12, 3250 Rogaška Slatina, Slovenija  
natalija.oresek@uni-mb.si

*Prejem rokopisa – received: 2010-05-17; sprejem za objavo – accepted for publication: 2010-09-03*

Raziskali smo možnost imobilizacije letečega pepela iz sežiga komunalnih odpadkov. Leteči pepel smo skupaj s slovenskim odpadnim steklom stalili in ulili v kovinske kokile, da je nastal pretežno amorfen produkt, tj. steklo, ki smo ga toplotno obdelali, da se je tvorila steklokeramika.

Leteči pepel je bil sestavljen iz delcev velikosti <1 µm, ki se povezujejo v aglomerate velikosti okrog 180 µm. Tali se pri temperaturi okoli 1300 °C in se v tekočem stanju dobro meša z odpadnim steklom. Steklo, nastalo pri litju, se pretvori v steklokeramiko pri žarjenju v temperaturnem območju med 700 °C in 950 °C, pri čemer se tlačna trdnost poveča za dvakrat. Vrednosti izluževanja težkih kovin iz vzorčnega letečega pepela prekoračujejo predpisane mejne vrednosti za odlaganje na odlagališčih za nevarne odpadke, medtem ko so vrednosti za nastalo steklo in steklokeramiko pod predpisanimi vrednostmi. Zasteklen leteči pepel lahko odložimo kot stabiliziran in nereaktiven odpadek za odlagališčih nenevarnih odpadkov, mogoče pa bi ga bilo tudi predelati in uporabiti v koristne namene.

Ključne besede: leteči pepel, zasteklitev, devitrifikacija, mehanske lastnosti, izluževanje

The possibility of fly ash immobilization was investigated. Municipal solid waste fly ash mixed with waste glass cullet was melted and poured into metal moulds. Mainly amorphous glass product was formed, which was then heat treated to obtain glass-ceramics.

Fly ash consisted of particles with size <1 µm, normally joined to larger agglomerates (→180 µm). Its melting temperature was around 1300 °C and it mixed well with the glass cullet in the liquid state. Glass formed during solidification was transformed into the glass-ceramics after heat treatment in the temperature range between 700 °C in 950 °C, that doubled the compressive strength. Leaching of heavy metals from fly ash exceeded the allowed values for dumping dangerous waste in landfill, whereas the values for the produced glass and glass-ceramics were under the allowed values. The produced glass and glass-ceramics can be landfilled as a stabilised and unreactive waste in landfills for nonhazardous wastes. Their properties also offer the possibility for manufacturing useful products.

Key words: fly ash, vitrification, devitrification, mechanical properties, leaching

## 1 UVOD

Dejstvo je, da vsaka dejavnost povzroča odpadke, prav tako pa imajo tudi sodobne tehnologije predelave in recikliranja odpadkov svoje stranske produkte v obliki odpadkov<sup>1</sup>. Čeprav si moramo prizadevati za nenehno zmanjševanje odpadkov na izviru njihovega nastanka ter za povečevanje stopnje reciklaže in snovne izrabe posameznih frakcij, je del ostanka odpadkov smiselno (in po direktivi EU tudi nujno) termično obdelati in izkoristiti njihovo energijsko vrednost. Neizogibni produkt termične obdelave odpadkov (sežiga komunalnih odpadkov) je trdni preostanek po sežigu. Odvisno od tehnike sežiga od 10 % do 25 %<sup>2</sup> mase vhodnega materiala iz sežiga izide kot trdni preostanek (pepel z rešetke, pepel iz kotla in iz odpraševalnih naprav (elektrofiltrski leteči pepel) in filtrna pogača). Njihova sestava je zelo različna in odvisna predvsem od sestave odpadkov, ki jih sežigamo, in tehnike zgorevanja. Vnaprej je ne moremo napovedati, saj je odvisna od več dejavnikov, kot so letni čas, spremembe območja pobiranja odpadkov ... Zaradi vedno večjih potreb po sežiganju, bodo vedno večje tudi potrebe po večjih (varnih) odlagališčih, zato je potrebno razviti postopke, ki bodo tudi nevarne trdne preostanke

po sežigu imobilizirali, da bodo čim manj nevarni ljudem in okolju.

Leteči pepel je generični izraz za vse tipe drobnoprašnatega pepela, ki se zbira v sistemu čiščenja dimnih plinov in se iz toka dimnih plinov odstrani, še preden se dimnim plinom dodajo sorbenti. Med potovanjem dimnih plinov do čistilne naprave se na drobne delce ogljika v letečem pepelu adsorbirajo nevarne kovine (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, ...), kot tudi dioksini ter furani in drugi kondenzibilni ogljikovodiki, zato ima leteči pepel zaradi preseženih mejnih vrednosti izlužkov posameznih toksičnih komponent značilnosti *nevarnega odpadka*. V skladu z zakonodajo<sup>3</sup> moramo odlagati leteči pepel na odlagališča za nevarne odpadke. Teh v Sloveniji ni, zato je mogoč samo izvoz teh odpadkov v tujino, kjer jih deponirajo v zaprtih podzemnih prostorih iztrošenih rudnikov premoga in rudnin (npr. KCl)<sup>4</sup>.

Sestava letečega pepela je večinoma podobna tisti, ki se uporablja v steklarski industriji pri proizvodnji stekla, saj vsebuje<sup>5</sup>: 11–35 % SiO<sub>2</sub>, 5–19 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19–29 % CaO (to so masni deleži) in različne količine MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O in žvepla. Tako lahko glede na primerno količino steklotvorcev v letečem pepelu dobimo po taljenju in ohlajanju praktično inerten stekleni produkt, v

katerega so vgrajene težke kovine in druge nevarne snovi.

Taljenje letečega pepela po navadi poteka pri temperaturah višjih od 1300 °C<sup>(5,6,7,8)</sup>. Med taljenjem se sestava pepela spremeni v odvisnosti od vsebnosti anorganskih komponent, kajti komponente z nižjim vreliščem delno izparijo (Cd, Pb, NaCl, KCl ...) <sup>9</sup>, zato se posledično zmanjša tudi masa preostanka. Pri tem nastane iz prašnatega letečega pepela z majhno nasipno gostoto kompaktno steklo, ki ima mnogo večjo gostoto in s tem manjšo prostornino. Dosedanje raziskave <sup>4-18</sup> so pokazale, da je treba za doseganje ustreznih mehanskih in kemijskih lastnosti vzpostaviti pravo razmerje med Si/Al/Ca v proizvodu. Zato je v nekaterih primerih treba letečemu pepelu dodati steklotvorne komponente, kot so SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> in MgO, da dobimo proizvod, ki ustreza razredu diopsidov<sup>10</sup>, ali pa steklene črepinje <sup>6,11</sup>, ki vsebujejo veliko SiO<sub>2</sub> in CaO, ki sta steklotvorna in pospešita rast kristalov v končnem produktu. Ker je v Sloveniji veliko odpadnega stekla (komunalni odpadki iz gospodinjstev vsebujejo okrog 7 % stekla, komunalni odpadki iz industrije 9 %, na razpolago pa je še veliko odpadnega embalažnega stekla, kar je skupaj okoli 50 000–60 000 ton odpadnega stekla), je zelo smotno, da se letečemu pepelu doda odpadno steklo, saj potem tudi to pridobi dodano vrednost.

S kasnejšo naknadno toplotno obdelavo v vzorcu zasteklenega produkta sprožimo usmerjeno kristalizacijo, razsteklitev oz. devitrifikacijo in s tem nastanek steklokeramike, ki ima boljše mehanske lastnosti.

Glavni cilj raziskave je bil ugotoviti, ali lahko z dodatkom slovenskega odpadnega stekla k letečemu pepelu pridobimo trden in kemijsko obstojen produkt, ki bi ga bilo mogoče uporabiti za koristne izdelke (nasipni material, polnilo za asfalt, tlakovci, bloki za gradnjo, zvočne in zadrževalne pregrade na cestah, steklena vlakna – izolacije, strešniki ...) ali vsaj za stabilno, okolju čim manj škodljivo in dolgoročno nadzorovano odlaganje, skladno s slovensko zakonodajo <sup>3</sup>.

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Leteči pepel po sežigu komunalnih odpadkov, skupaj s kotlovskim prahom, ki se nabira v kotlovskih ceveh, smo pridobili iz objekta za termično obdelavo komunalnih odpadkov AVA Abfallverwertung Augsburg GmbH, Nemčija. Odpadno komunalno steklo smo dobili od podjetja DINOS (masni deleži sestavin v odstotkih: 71 % SiO<sub>2</sub>, 2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 % CaO, 3 % MgO, 13 % Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), industrijsko steklo pa iz podjetja Steklarna Rogaska, d. d. (masni deleži sestavin: 72,8 % SiO<sub>2</sub>, 4,41 % CaO, 8,02 % N<sub>2</sub>O, 10,8 % K<sub>2</sub>O, 0,28 % Pb, 2,36 % BaO, 0,52 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,51 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...).

Granulometrijsko sestavo letečega pepela in s tem povprečno velikost delcev smo izmerili z aparaturo za lasersko difrakcijo velikosti delcev Fritsch Analysette 22, njegovo nasipno gostoto pa v skladu s standardom

ISO 903. Mikrostrukturo vzorcev smo raziskali v svetlobnem mikroskopu Nikon Epiphot 300 in v vrstičnem elektronskem mikroskopu Sirion 400 NC, FEI Company, opremljenim z EDS-analizatorjem INCA 350, Oxford Instruments. Rentgenska fazna analiza je bila izvedena z dvodimenzionalno 2D XRD-analizo (sinhrotronski rentgenski žarki valovne dolžine 0,1 nm; Elettra, Sincrotrone Trst, Italija).

Pri preiskavi smo uporabili dva vzorca:

- 25 % letečega pepela in 75 % odpadnega stekla (od tega je bilo 2/3 komunalnega embalažnega stekla in 1/3 industrijskega navadnega stekla). Oznaka vzorca P25.
- 50 % letečega pepela in 50 % odpadnega stekla (enako razmerje kot pri P25). Oznaka vzorca P50.

Diferenčno vrstično analizo DSC <sup>19</sup> in termogravimetrično analizo (TG) letečega pepela smo izvedli v napravi STA 449 Jupiter podjetja Netzsch s hitrostjo segrevanja in ohlajanja 20 °C/min. Z njo smo ugotovili temperaturo taljenja in gravimetrične spremembe v masi letečega pepela.

Leteči pepel (približno 25 g) smo talili pri temperaturah 1290 °C in 1390 °C v korundnem lončku. Po 20 min zadrževanja smo talino ulili v segret steklarski model, po strditvi smo vzorce popuščali dobro uro pri 450 °C, da smo preprečili nastanek notranjih napetosti in s tem razpad vzorcev. Tvorila se je steklu podobna snov temno zelene, skoraj črne barve.

Vzorce smo nato preiskali z DSC-analizo, da bi ugotovili optimalne razmere za pretvorbo stekla v steklokeramiko.

Zasteklene vzorce smo nato toplotno obdelali (devitrificirali) v dveh stopnjah z žarjenjem v cevni peči: najprej 1 h pri temperaturi 700 °C in nato 2 h pri 950 °C.

Za merjenje trdote vzorcev po Vickersu smo izbrali območje majhnih obremenitev med 200 g (oznaka HV 0,2) in 400 g (oznaka HV 0,4). Tlačno trdnost smo izmerili na napravi Instron 1255.

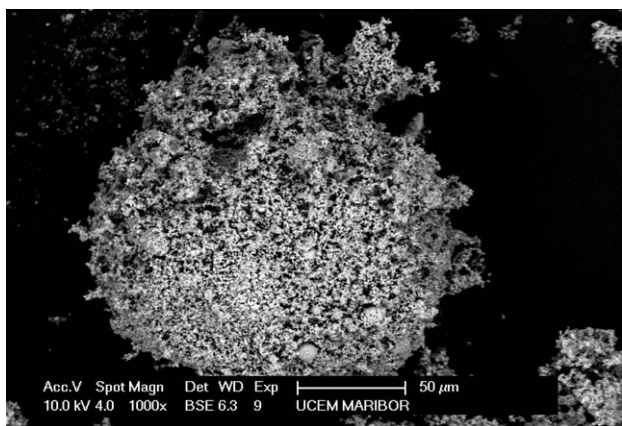
Izluževanje je potekalo v skladu s standardom SIST EN 12457-4 (24-urno izluževanje z vodo; razmerje voda/trdna snov = 10 : 1), merjenje lužilnih parametrov pa z metodo ICP-MS in ionsko kromatografijo.

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 3.1 Analiza letečega pepela

Z lasersko difrakcijo smo ugotovili, da so delci letečega pepela veliki od 1 μm do več kot 200 μm, vendar je bilo največ delcev v velikostnem razredu 100–200 μm. Iz tega sklepamo, da se delci povezujejo v aglomerate, kar potrjuje tudi elektronski mikrosopnetek (slika 1).

Kvalitativna EDS-analiza vzorca letečega pepela je pokazala, da je sestavljen pretežno iz O, Ca, Cl, Na, Si in Fe. Difraktogram letečega pepela (slika 2, spodnja krivulja) je imel 40–60 vrhov. Med njimi prevladujejo vrhovi, ki pripadajo mineralom halita (NaCl), silvita



**Slika 1:** Delec letečega pepela z velikostjo okoli 180  $\mu\text{m}$  je aglomerat, sestavljen iz manjših delcev (SEM, sekundarni elektroni)

**Figure 1:** The particle of fly-ash, with the size of approximately 180  $\mu\text{m}$  is an agglomerate consisting of several micron-sized particles (SEM, secondary electron image)

(KCl),  $\alpha$ -kremena ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), kalcijevega sulfata ( $\text{CaSO}_4$ ), kalcijevega oksida (CaO) in hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Simultana termična analiza je pokazala, da se je taljenje letečega pepela pri segrevanju s hitrostjo 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  začelo pri temperaturi 1197  $^\circ\text{C}$ , povsem pa se je stalilo pri temperaturi 1230  $^\circ\text{C}$ . Pri segrevanju in

ohlajanju je bila izguba mase 35,6 %. Na osnovi teh rezultatov sta bili izbrani temperaturi taljenja 1290  $^\circ\text{C}$  in 1390  $^\circ\text{C}$ . Ustrezni rezultati so bili doseženi že pri nižji temperaturi 1290  $^\circ\text{C}$ , kar pomeni, da lahko prihranimo pri energiji, pa tudi masa vzorca se je zaradi krajšega zadrževanja pri visokih temperaturah zmanjšala le za 14,9 %, kar je bistveno manj kot pri simultani termični analizi.

### 3.2 Analiza stekel po taljenju

Že brez dodatka odpadnega stekla kot steklotvornega faktorja, pridobimo z visokotemperaturnim taljenjem iz prašnatega letečega pepela kompaktno steklo (**slika 3a**)<sup>20</sup>, v naši raziskavi pa smo želeli pokazati, da se z dodatkom stekla pomembno spremenijo fizikalne lastnosti (trdota in tlačna trdnost) nastalega produkta. Pregled s svetlobnim mikroskopom je pokazal, da po taljenju in strjevanju nastanejo pore, vendar je produkt v splošnem kompakten in nekrušljiv. Preiskava z vrstičnim elektronskim mikroskopom (**sliki 3b in 3c**) je pokazala, da je mikrostruktura enakomerna, v stekleni osnovi so svetlejši delci, katerih delež se z večanjem dodatka odpadnega stekla zmanjšuje. Z EDS-analizo smo ugotovili, da je v vzorcu s 25 % letečega pepela (P25) s sestavo

**Tabela 1:** Srednje vrednosti trdote in tlačne trdnosti vzorcev nastalega stekla in steklokeramike

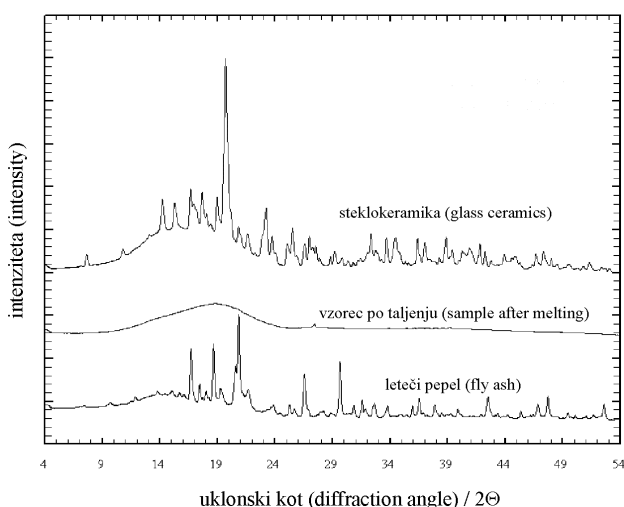
**Table 1:** Average Vickers hardnesses and compressive strengths of investigated samples

vzorec sample	trdota po Vickersu HV Vickers hardness	tlačna trdnost /MPa compressive strength /MPa
steklo P25 (25 % letečega pepela) glass (25 % fly ash)	665 HV 0,4	55
steklo P50 (50 % letečega pepela) glass (50 % fly ash)	718 HV 0,4	42
steklokeramika (25 % letečega pepela) glass-ceramics (25 % fly ash)	715 HV 0,4	105
steklokeramika (50 % letečega pepela) glass-ceramics (50 % fly ash)	608 HV 0,4	148

**Tabela 2:** Rezultati izluževanja za izbrane elemente; vsi rezultati so v mg/kg s.s.

**Table 2:** The results of leaching for selected elements; all results are in mg/kg s.s.

element	leteči pepel	nastalo steklo	nastalo steklo	Steklo keramika iz P25	Steklo keramika iz P50	Zakonodaja <sup>3</sup> : Mejne vrednosti parametrov izlužka stabiliziranih in nereaktivnih nenevarnih odpadkov	Zakonodaja <sup>3</sup> : Mejne vrednosti parametrov izlužka nevarnih odpadkov
	fly ash	formed glass P25	formed glass P50	Glass- ceramics P25	Glass- ceramics P50	(Slovenian legislation <sup>3</sup> : Leaching parameters for stabilized and unreactive non hazardous waste)	(Slovenian legislation <sup>3</sup> : Leaching parameters for hazardous waste)
Pb	22,40	0,01	0,03	<0,01	<0,01	10	50
Ba	4,76	0,1	2	1,1	0,5	100	300
Cd	0,007	0,018	0,02	<0,001	0,001	1	5
Cu	4,27	0,05	0,07	0,04	0,03	50	100
Se	1,140	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,5	7
Sb	1	0,04	0,1	0,04	0,1	0,7	5
Cr	26,7	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	10	70
As	0,292	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2	25
Kloridi chlorides (Cl <sup>-</sup> )	<b>128100</b>	10	10	10	10	15000	25000



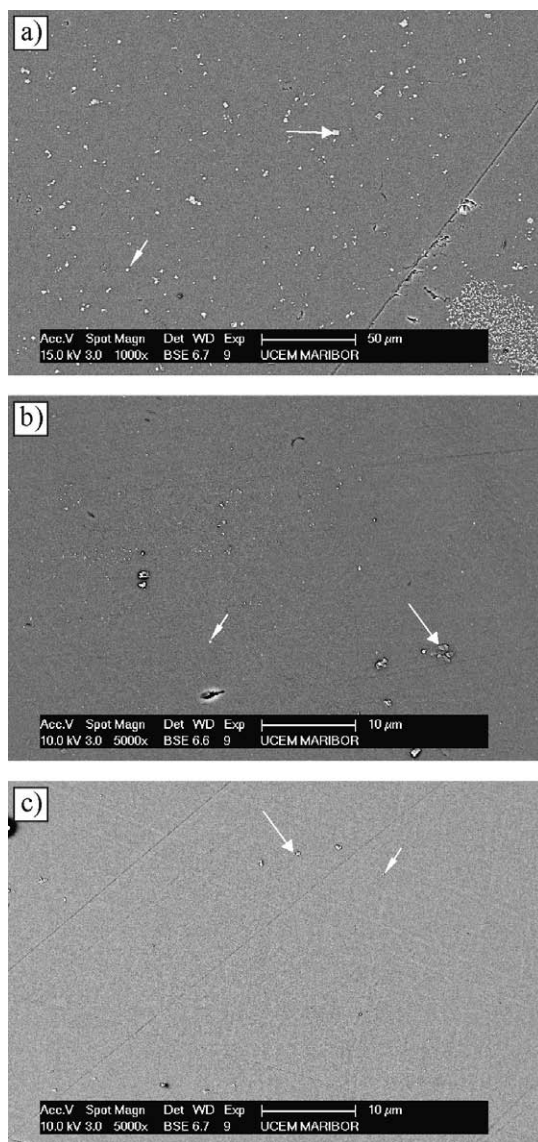
**Slika 2:** Difraktogrami za leteči pepel (spodnja krivulja, NaCl, KCl,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaO, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...) za vzorec P50 s 50 % letečega pepela po zasteklitvi (srednja krivulja, amorfna zgradba) in za vzorec P50 s 50 % letečega pepela po devitrifikaciji (zgornja krivulja, prevladuje volastonit CaSiO<sub>3</sub>)

**Figure 2:** XRD traces for fly ash (bottom curve, NaCl, KCl,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...); for a vitrified sample P50 with 50 % fly ash (middle curve, amorphous structure) and for a devitrified sample P50 with 50 % fly ash (upper curve, mainly wollastonite CaSiO<sub>3</sub>).

osnove približno Al<sub>0,01</sub>Ca<sub>0,04</sub>Cr<sub>0,04</sub>K<sub>0,02</sub>Mg<sub>0,02</sub>Na<sub>0,06</sub>Si<sub>0,25</sub>O<sub>0,52</sub> ter še nekaj desetink Cl, Ti, Fe, Co, Ni, Zn in Sb, medtem ko je v vzorcu s 50 % letečega pepela (P50) sestava osnove: Al<sub>0,02</sub>Ca<sub>0,06</sub>Cr<sub>0,04</sub>K<sub>0,014</sub>Mg<sub>0,01</sub>Na<sub>0,04</sub>Si<sub>0,20</sub>O<sub>0,55</sub> in podobne količine drugih elementov kot pri prejšnjem vzorcu. V vzorcu z manj pepela je več K in Na, kar kaže, da so v tem primeru manjše izgube letečega pepela. V mikrostrukturi so tudi ostrorobi svetlejši delci, v vzorcu čistega letečega pepela je to predvsem spinel (Mg,Zn,Fe)O × (Al,Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V najsvetlejših delcih, ki so bolj ali manj okrogle oblike, so težki elementi, kot sta npr. Sb in Pb. Delež kristalnih faz v steklu je zelo majhen, saj je na difraktogramu (srednja krivulja na **sliki 2**) opazen zelo širok vrh, ki je značilen za amorfno stanje, medtem ko ni opaziti uklonskih vrhov kristalnih faz.

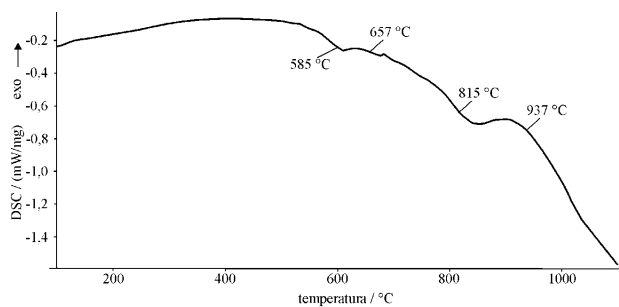
Izmerjena trdota nastalih stekel je med 650 HV 0,4 in 720 HV 0,4 (**tabela 1**), kar je precej več od trdote Na-Ca stekel (550 HV). Trdoti obeh stekel se med seboj razlikujeta za približno 50 enot, višja trdota je bila izmerjena pri vzorcu z večjim deležem odpadnega stekla. Pri preizkusih je bilo opaziti večji raztros rezultatov, kar je pričakovano za tako krhek material. Podobno je bilo tudi pri tlačnih preizkusih, pri čemer sta bili trdnosti obeh vrst stekel primerljivi (**tabela 1**).

Rezultati izluževanja (**tabela 2**) pokažejo, da smo z zasteklitvijo letečega pepela z odpadnim embalažnim Na-Ca steklom pridobili steklene produkte, katerih izluževanje kemikalij z vodo je daleč pod nivojem vrednosti predpisanih parametrov, ki dovoljujejo odlaganje na odlagališčih za stabilizirane in nereaktivne nenevarne odpadke <sup>3</sup>.



**Slika 3:** Elektronski mikrosnetki vzorcev stekla po zasteklitvi: a) leteči pepel brez dodatka odpadnega stekla, b) vzorec P50 s 50 % letečega pepela c) vzorec P25 s 25 % letečega pepela (SEM, odbiti elektroni). Tanki puščica: delec, bogat s Pb in Sb, debela puščica: spinel

**Figure 3:** Backscattered electron micrographs of glass samples after vitrification: a) fly ash without addition of waste glass, b) sample P50 with 50 the mass fraction of % of fly ash and c) sample P25 with 25 % fly ash. Thin arrow: particle rich in Pb and Sb, wide arrow: spinel



**Slika 4:** DSC-krivulja segrevanja nastalega stekla za vzorec s 50 % letečega pepela (P50) (hitrost segrevanja je bila 20 °C/min)

**Figure 4:** DSC-trace of a produced glass, a sample with 50 % fly ash (P50) (the heating rate was 20 °C/min)

V vzorcu, ki je bil zasteklen brez dodatka stekla <sup>20</sup>, sta bila prekoračena samo parametra vrednosti izlužka za elementa antimon (Sb) in selen (Se), ki verjetno izvirata iz uporabe narezanih avtomobilskih gum kot alternativnega goriva v sežigalnici.

### 3.3 Analiza steklokeramike

Na segrevalni krivulji DSC-termograma stekla P50 se pojavita dva večja eksotermna vrhova (**slika 4**): prvi med 585 °C in 657 °C ter drugi med 815 °C in 937 °C. To kaže, da se devitrifikacija začne pri temperaturah okoli 600 °C in da poteče v veliki meri do temperature 950 °C. Na osnovi rezultatov smo tako določili temperaturi prve in druge stopnje devitrifikacije: za prvo stopnjo 700 °C, pri kateri naj bi nastalo večje število kristalnih jeder, ter za drugo stopnjo 950 °C, pri kateri dosežemo pospešeno rast kristalov, da devitrifikacija poteče v primerno kratkem času.

Mikrostruktura vzorca s 25 % letečega pepela ne kaže bistvenih sprememb glede na začetno steklasto stanje (**slika 5a**), vendar pa se lastnosti že bistveno spremenijo, saj se nekoliko poveča trdota, tlačna trdnost pa

se poveča kar za dvakrat (**tabela 2**). To lahko pripišemo tvorbi drobnih kristalov v amorfni osnovi, kakor tudi zmanjšanju notranjih napetosti. Slednje je verjetno pripomoglo k zmanjšanju raztrosa rezultatov. Po drugi strani so mikrostrukturne spremembe v vzorcih s 50 % letečega pepela (P50) dobro vidne že pri manjših povečavah (**slika 5b**). Velika grbina (XRD-analiza, zgornja krivulja (**slika 2**)), ki se skoraj v celoti sklada s širokim vrhom stekla, kaže, da vzorec še ni v celoti kristaliziran. Uklonski vrhovi se dajo v celoti pojasniti z navzočnostjo volastonita  $\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ , čeprav so v mikrostrukturi še drobni delci drugih faz, pa tudi EDS-analiza pokaže navzočnost drugih elementov v tej kristalni fazi  $\text{Al}_{0,00}\text{Ca}_{0,14}\text{Cr}_{0,04}\text{K}_{0,00}\text{Mg}_{0,02}\text{Na}_{0,005}\text{Si}_{0,20}\text{O}_{0,58}$ , tako da sestava bolj ustreza formuli  $(\text{Ca,Cr,Mg})\text{O} \times \text{SiO}_2$ , amorfni del pa se predvsem obogati z elementi, ki se ne izločajo v kristalni fazi (Na, K, Al).

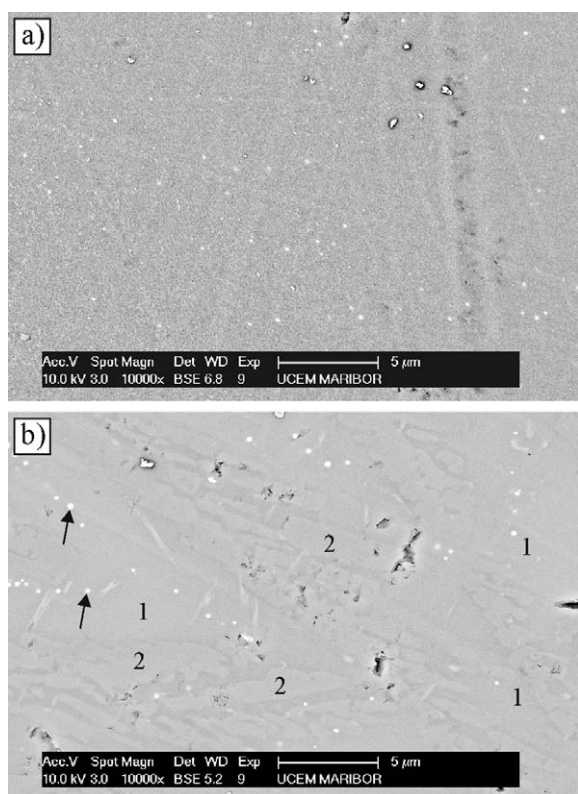
Rezultati izluževanja vzorčne steklokeramike so bistveno pod predpisanimi mejnimi vrednostmi za odlaganje na odlagališčih za stabilizirane in nereaktivne nevarne odpadke (**tabela 2**). Takšne lastnosti steklokeramike omogočajo tudi predelavo tega odpadka v koristne proizvode.

Izmerjena gostote stekla in steklokeramike so bile okrog 3 000 kg/m<sup>3</sup>. To je kar 3,6-krat več v primerjavi z nasipno gostoto letečega pepela ((825 ± 7) g/dm<sup>3</sup>), kar je zelo pomemben podatek pri odlaganju materialov. Če upoštevamo, da bi v 1 m<sup>3</sup> lahko odložili le 825 kg letečega pepela, bi lahko v isti odlagalni prostor (1 m<sup>3</sup>) odložili 3 000 kg taljenega vzorca. Vendar je treba upoštevati, da končni produkt steklo verjetno ne bi bil v enem kosu, temveč bi bil mešanica manjših koščkov velikosti oreha in bi bila zato njegova nasipna gostota manjša. S postopkom taljenja lahko torej izredno zmanjšamo prostornino odpadkov, kar omogoča dolgotrajnejšo uporabo razpoložljivega odlagalnega prostora. Pomembno je tudi dejstvo, da je tlačna trdnost predvsem steklokeramike dovolj velika, da se zmanjša možnost drobljenja, s tem pa se zaradi manjše aktivne površine zmanjša tudi stopnja izluževanja.

## 4 SKLEPI

Na osnovi rezultatov raziskav smo prišli do naslednjih sklepov:

- Leteči pepel in odpadno steklo se v tekočem stanju dobro mešata med seboj, zato nastane po litju v kovinsko kokilo produkt, ki je pretežno amorfen. Del letečega pepela pri taljenju sicer izpari, zato zahteva njegovo taljenje ustrezne ukrepe (delo v digestoriju), vendar se kljub temu v zasteklenem produktu zadrži večji delež letečega pepela. Pri tem se je izkazalo bolj ugodno taljenje pri nižji temperaturi (1290 °C). Poleg tega je ugotovljeno, da se več izparljivih elementov zadrži v produktu, če je delež letečega pepela manjši. Delež kristalne snovi v zasteklenem produktu se zmanjšuje z večanjem deleža odpadnega



**Slika 5:** Elektronski mikrosposnetki steklokeramike a) devitrificiran vzorec letečega pepela z dodatkom 25 % odpadnega stekla (P25), b) devitrificiran vzorec letečega pepela z dodatkom 50 % odpadnega stekla (P50) (1 – amorfna osnova, 2 – kristalna faza, puščice: delci bogati s Pb in Sb).

**Figure 5:** Backscattered electron micrographs of glass-ceramics: a) devitrified sample with 25 wt.% fly ash (P25), b) devitrified sample with 50 % fly ash (P50) (1 – amorphous matrix, 2 – crystalline phase, arrows – Sb- and Pb-rich particles)

stekla. Težki elementi niso enakomerno porazdeljeni v trdni osnovi, temveč se pretežno nahajajo v obliki dispergiranih delcev mikrometrski velikosti.

- Devitrifikacija vzorca s 25 % letečega pepela je potekala bistveno počasneje kot vzorca s 50 % letečega pepela. Pri devitrifikaciji se je iz amorfnе osnove izločal pretežno volastonit s približno formulo  $(Ca, Cr, Mg)O \times SiO_2$ . Pri devitrifikaciji se trdota ni bistveno spremenila, medtem ko se je tlačna trdnost povečala vsaj za dvakrat, kar lahko delno pripišemo tudi relaksaciji notranjih napetosti.
- Z zasteklitvijo letečega pepela smo dobili iz nevarnega odpadka produkt, ki ga lahko nenevarno odlagamo na odlagališča. Ne samo to, njegove lastnosti bi lahko omogočile predelavo v uporabne izdelke, predvsem kot nasipni material. Predelava letečega pepela v Sloveniji za zdaj še ni ekonomsko upravičena, vendar se je zaradi pričakovane podražitve odlaganja v prihodnosti in povečanja količin letečega pepela smiselno še naprej ukvarjati tako z optimizacijo postopka zasteklitve, kot tudi z razvijanjem novih inovativnih procesov imobilizacije letečega pepela.

## ZAHVALA

Zahvaljujemo se Inštitutu za tehnologijo materialov na Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru (predvsem mag. Tonicu Bončina), Katedri za livarstvo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani (dr. Jožetu Medvedu in dr. Primožu Mrvarju), Laboratoriju za strojne elemente in konstrukcije (dr. Nenadu Gubeljaku in dr. Jožetu Predanu) ter vsem, ki so nam pomagali pri izluževanju (Laboratorij za barvanje, barvno metriko in ekologijo plemenitenja Fakultete za strojništvo UM Univerze v Mariboru, ERICO Velenje in Zavod za zdravstveno varstvo Celje (ZZV Celje)).

## 5 LITERATURA

<sup>1</sup> Resolucija o nacionalnem programu varstva okolja 2005–2012 (ReNPVO). Uradni list RS, 2006, 2, 17. (Slovenian legislation; Text in Slovene)

<sup>2</sup> European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration (BREF) [online]. August 2006 [cited 2010-05-01]. Available from World Wide Web: <http://eippcb.jrc.es/pub/english.cgi/d1254337/28%20Reference%20Document%20on%20Best%20Available%20Techniques%20for%20Waste%20Incineration%2028a%20dopted%20August%202006%29%20-%2010.2%20Mb>

<sup>3</sup> Uredba o odlaganju odpadkov na odlagališčih. Uradni list RS, 2006, 32, 3351. (Slovenian legislation; Text in Slovene)

<sup>4</sup> J. A. Roether, D. J. Daniel, D. Amutha Rani, D. E. Deegan, C. R. Cheeseman, A.R. Boccacini, *Journal of Hazardous Materials*, 173 (2010) 1/3, 563–569

<sup>5</sup> R. D. Rawlings, J. P. Wu, A. R. Boccacini, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 3, 733–761

<sup>6</sup> F. Andreola, L. Barbieri, S. Hreglich, I. Lancellotti, L. Morsellim, F. Passarini, I. Vassura, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 3, 1270–1274

<sup>7</sup> C. Ferreira, A. Ribeiro, L. Ottosen, *Journal of Hazardous Materials*, B96 (2003) 2/3, 201–216

<sup>8</sup> R. Li, L. Wang, T. Yang, B. Raninger, *Waste management*, 27 (2007) 10, 1383–1392.

<sup>9</sup> L. Le Forestier, G. Libourel, *Environmental science & Technology*, 32 (1998) 15, 2250–2256

<sup>10</sup> P. Young Jun, J. Heo, *Journal of Hazardous Materials*, 91 (2002) 1/3, 83–93.

<sup>11</sup> A. Karamberi, K. Orkopoulos, A. Moutsatsou, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 2–3, 629–636

<sup>12</sup> R. C. C. Monteiro, S. J. G. Alendouro, F. M. L. Figueiredo, M. C. Ferro, M. H. V. Fernandes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 2, 130–135

<sup>13</sup> T. W. Cheng, Y.S. Chen, *Chemosphere*, 51 (2003) 9, 817–824

<sup>14</sup> P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci, *Current opinion in solid state & materials science*, 7 (2003) 3, 225–239

<sup>15</sup> T. W. Cheng, T. H. Ueng, Y. S. Chen, J. P. Chiu, *Ceramics International*, 28 (2002) 7, 779–783

<sup>16</sup> E. Gomez, D. Amutha Rani, C. R. Cheeseman, D. Deegan, M. Wise, A. R. Boccacini, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 2/3, 614–626

<sup>17</sup> J. A. Chandler [ed.] – The International Ash Working Group (IAWG): Municipal solid waste incinerator residues. Elsevier, Amsterdam 1997 (Studies in environmental science; 67)

<sup>18</sup> M. Erol, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu, M. L. Öveçoglu, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 16, 2835–2841

<sup>19</sup> J. Medved, P. Mrvar, *Materials science forum*, 508 (2006), 603–608

<sup>20</sup> Orešek N. *Termična predelava letečega pepela iz sežiga komunalnih odpadkov = Thermal treatment of municipal solid waste fly ash*, master thesis, Faculty of Mechanical Engineering, Maribor, 2009 (Text only in Slovene)