

Mogućnost korišćenja pepela i šljake sa deponije termoelektrane „Nikola Tesla“ kao otpada sa upotrebom vrednošću

Miodrag M. Životić¹, Dragoslava D. Stojilković², Aleksandar M. Jovović², Vladica V. Čudić³

¹Energoprojekt – ENTEL, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, Beograd, Srbija

³Gradski zavod za javno zdravlje, Beograd, Srbija

Izvod

U Srbiji je pepeo dugo bio označen kao opasan otpad. Usvajanjem odgovarajućih zakona, pepeo je postao otpad sa upotrebom vrednošću, što je omogućilo razmatranje mogućnosti njegovog korišćenja. U ovom radu je izvršena analiza sastava pepela i šljake koji su odloženi na deponiju termoelektrane „Nikola Tesla A“. Trideset uzoraka, podeljenih u tri seta, analizirani su na mikroelemente As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V i Zn. Procenjene su varijacije u kvalitetu, i na osnovu dobijenih rezultata procenjena je mogućnost daljeg korišćenja u proizvodnji cementa i betona.

Ključne reči: mikroelementi, arsen, uglj, pepeo, šljaka, cement, beton.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Električna energija se najčešće dobija sagorevanjem uglja u ložištima termoelektrana, što za posledicu ima emisiju štetnih materija iz procesa (SO_x, NO_x, CO₂, fine čestice, itd.), kao i nastanak otpadnih voda i otpada u obliku letećeg pepela i šljake. Porastom potrošnje uglja u elektranama dolazi do povećanja količine svih ovih materija, pa se sve veća pažnja posvećuje njihovom smanjenju i odlaganju, kao i mogućnostima korišćenja nastalog otpada.

Potrošnja uglja u svetu stalno raste i predviđa se da će, u slučaju da ne dođe do bitnijih promena u regulativama i strategijama, od 2007. do 2035. godine porasti za 56%. U periodu od 2007. do 2020. godine predviđa se rast od 1,1%, a zatim do 2035. godine povišen rast od 2,0%.

Za razliku od nafte, rezerve uglja su ne samo veće, već i ravnomernije raspoređene širom sveta, što omogućava veće oslanjanje na uglj u dugoročnim planiranjima. Takođe, iako se na godišnjem nivou, usled potrošnje, ove rezerve smanjuju, moguće je otkrivanje novih polja ili rebalans postojećih rezervi kao posledica razvoja novih tehnologija ili geoloških ispitivanja.

U slučaju dostizanja post-Kjotovskog sporazuma, kao i novih državnih strategija na polju razvoja energije i na polju zaštite životne sredine, pogotovu Sjedinjenih Američkih Država i Kine, može se očekivati smanjen rast potrošnje uglja od predviđenog, mada će se rast i dalje nastaviti [1–4].

Letećim pepelom se nazivaju fine čestice koje ostaju u suspenziji sa dimnim gasom. Ove čestice se sastoje

NAUČNI RAD

UDK 628.4.032:621.31:691

Hem. Ind. 66 (3) 403–412 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND110905095Z

najvećim delom od neorganske, nesagorive materije prisutne u uglju, od kojih se deo tokom sagorevanja transformiše u staklastu, amorfnu strukturu. Leteći pepeo se uklanja iz dimnog gasa putem sistema za prečišćavanje dimnog gasa, najčešće elektrofiltera u velikim termoenergetskim objektima.

Krupnije čestice koje sadrže najviše peska i šljunka ne bivaju povučene strujom dimnog gasa, već padaju na dno ložišta i sakupljaju se kao šljaka [5,6].

Leteći pepeo i šljaka bivaju uklonjeni i transportovani na deponiju gde se, zajedno ili odvojeno, skladište. Količina i karakteristike letećeg pepela i šljake (fizičke i hemijske) najpre zavise od sastava uglja, a zatim i od tipa ložišta i tehnologije sagorevanja kao i sistema za odvođenje pepela i šljake na deponiju. Način odlaganja i veličina deponije zavise od količine i karakteristika letećeg pepela i šljake [7].

Deponovanje bilo kog materijala, pa i pepela i šljake, vrši se kada je dalja upotreba tog materijala nemoguća ili kada nije dovoljno detaljno sagledana mogućnost njegove dalje primene, kao i kada se želi smanjenje uticaja tog otpada na životnu sredinu i zdravlje ljudi.

U Srbiji se većina električne energije (~65%) proizvodi u termoelektranama ukupne snage 3936 MW neto, koje sagorevaju lignit [8,9]. U toku 2010. godine je iskopano i dopremljeno do termoelektrana oko 35 miliona tona uglja. Najveći ideo u eksploataciji ima površinski kop Kolubara (oko 28 miliona tona uglja) [9]. Planirano je da se ovaj lignit koristi za proizvodnju električne energije do 2050. godine [10], što za posledicu ima stvaranje velike količine pepela i šljake kao otpada. Proizvodnja pepela i šljake u Srbiji iznosi oko 5,5 miliona tona godišnje, od čega se najviše proizvede u termoelektrani „Nikola Tesla A“ u kojoj se koristi kolubarški lignit [11].

Prepiska: M.M. Životić, Energoprojekt – ENTEL, Bulevar Mihaila Pupina 12, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: mzivotic@ep-entel.com

Rad primljen: 5. septembar, 2011

Rad prihvaćen: 10. novembar, 2011

U Srbiji je pepeo dugo bio označen kao opasan otpad, što je otežavalo njegovu upotrebu. Usvajanjem odgovarajućih zakona [12] pepeo je postao otpad sa upotrebom vrednošću, što je omogućilo dobijanje upotrebni dozvola i razmatranje mogućnosti njegovog korišćenja. Trenutna upotreba pepela i šljake je u Srbiji sporadična i neplanska, najviše u oblasti proizvodnje cementa.

Sa namerom da se klasifikuje ovaj otpad, kao i da se proceni mogućnost njegovog korišćenja, neophodno je izvršiti istraživanja sastava i osobina pepela, kao i ukazivanje na moguće pravce primene [13]. Cilj ovog rada je da se na osnovu analiza sastava pepela i šljake koji su odloženi na deponiju, procene varijacije u kvalitetu i na osnovu dobijenih rezultata proceni mogućnost daljeg korišćenja.

MATERIJAL I METODOLOGIJA ISPITIVANJA

Ispitivanja u ovom radu su vršena na uzorcima pepela i šljake sa deponije termoelektrane „Nikola Tesla A“.

Termoelektrana „Nikola Tesla A“ se sastoji iz šest blokova ukupne snage 1650,5 MW (2×210, 1×305 i 3×308,5 MW) koji su pušteni u pogon između 1970. i 1979. godine. Kao gorivo koristi se lignit iz ugljenog basena Kolubara, a sagorevanje se vrši u letu.

Osnovne karakteristike uglja basena Kolubara (projektni ugalj, ugalj srednjeg i lošijeg kvaliteta) date su u tabeli 1 [14]. S obzirom na dugi vremenski period eksploatacije uglja za potrebe blokova ove termoelektrane, došlo je do značajnog pogoršanja u kvalitetu u odnosu na projektni ugalj.

Tabela 1. Karakteristike uglja Kolubara (dato u odnosu na radnu masu goriva) [14]

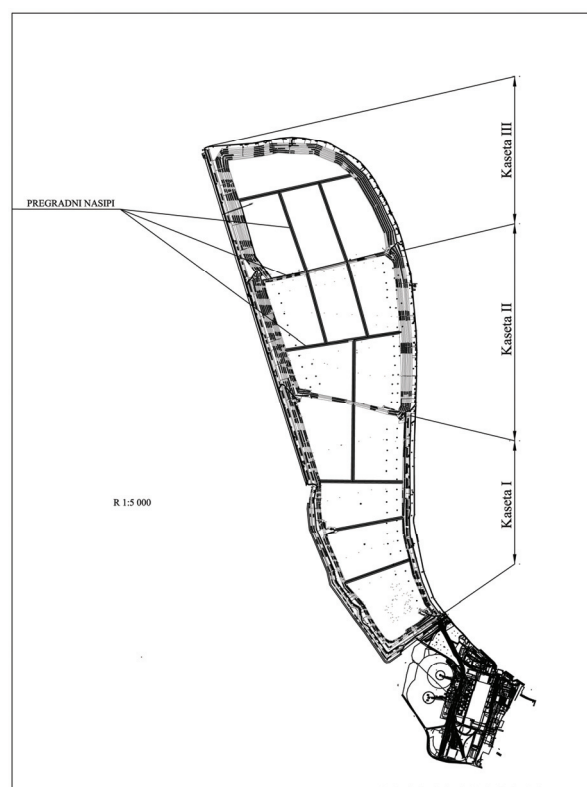
Table 1. Characteristics of Kolubara coal (as received) [14]

Karakteristika uglja	Jedinica	Ugalj		
		Projektni	Srednji	Lošiji
Vlaga	%	47,80	49,20	44,50
Pepeo	%	19,00	18,50	26,90
Ugljenik	%	20,90	19,80	18,20
Vodonik	%	2,05	2,10	2,00
Ukupni sumpor	%	0,50	0,42	0,47
Azot + kiseonik	%	10,10	10,20	8,10
Donja toplotna moć	kJ/kg	6699	6608	6018

Sistemom otpepeljivanja vrši se hidraulički transport hidromešavine pepela i šljake do deponije, koja je udaljena 750 m od termoelektrane. Punjenje deponije se vrši pomoću slobodnog istakanja sa obodnih i pregradnih nasipa. Deponija je ukupne površine 382 hektara i podeljena je pregradnim nasipima na tri kasete – radnu, rezervnu i pasivnu. Deponija je projektovana za smeštaj 112 miliona m³ pepela i šljake [15].

Radi što boljeg sagledavanja svih mogućnosti upotrebe, izvršeno je ispitivanje pepela na mikroelemente: As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V i Zn. Uzorci za ispitivanje su uzimani sa pasivne kasete deponije. U trenutku uzorkovanja, pasivna kasete je bila krajnja, III kasete (slika 1).

Standardi koji su primenjeni na izradu programa uzorkovanja i samo uzorkovnje su: SRPS CEN/TR 15310: 2009 (delovi 1-5), EN 14889 i CEN/TS 15442.



Slika 1. Situacija TENT A: Termoelektrana i deponija.
Figure 1. Layout of TPP Nikola Tesla: power plant and ash disposal area.

Radi sagledavanja osobina pepela i dobijanja što reprezentativnijih rezultata izvršena su tri seta uzorkovanja. Uzorci su uzeti na sledeći način:

– Prvi set uzorkovanja – osam pojedinačnih uzoraka sa različitih mesta uliva pepela na deponiju, izvršeno je na dubini od 0,0–0,6 m (slika 2). Pod ulivom pepela se smatraju mesta istakanja hidrosmeše iz cevovoda na deponiju. Ova mesta se nalaze uz nasipe.

– Drugi set uzorkovanja – deset pojedinačnih uzoraka sa različitih mesta centralnog dela kasete, izvršeno je na dubini od 0,0÷0,6m (slika 3).

– Treći set od dva uzorkovanja – na istom mestu na kaseti, na šest različitih dubina – 0,0–1,0, 1,0–2,0, 2,0–3,0, 3,0–4,0, 4,0–5,0 i 5,0–6,0 m.

Prvi i drugi set ispitivanja se odnosio na utvrđivanje promene kvaliteta na različitim mestima na deponiji, a treći set ispitivanja se odnosio na utvrđivanje ponov-

ljivosti (ponovljivost je radjena za svaku dubinu uzorkovanja posebno).



Slika 2. Mesta uzorkovanja seta I.
Figure 2. Sample points for set I.



Slika 3. Mesta uzorkovanja seta II.
Figure 3. Sample point for set II.

Uzorci su ispitivani prema metodi US EPA 3050b za određivanje ukupne koncentracije mikroelemenata. Radna masa otpada od 1g je tretirana sa 10 cm³ 1:1 HNO₃. Uzorak je zagrevan i mešan 10–15 min, bez ključanja. Posle hlađenja, dodato je 5 cm³ koncentrisane HNO₃ i mešano 30 min.

U slučaju pojave isparenja braon boje, što ukazuje na oksidaciju uzoraka prema HNO₃, dodato je dodatnih

5 cm³ koncentrisane HNO₃, Postupak je ponavljan do nestanka isparenja braon boje, što ukazuje na kompletnu reakciju sa HNO₃. Rastvoru se dozvoljava isparavanje do 5cm³. Uzorak je potom hlađen, i dodaje je 2 cm³ vode i 3 cm³ 30% koncentrovane H₂O₂. Posuda je prekrivena staklom (za posmatranje) i ponovo zagrevana, radi početka peroksidne reakcije. Vodio se računa da ne dođe do gubitaka usled mehurastog ključanja. Uzorak je zagrevan do trenutka prestanka ključanja. Posle hlađenja, dodat je 30% H₂O₂ u 1cm³, sa zagrevanjem, uz minimalno ključanje. Uzorak je zatim zagrevan na 50±5 °C tokom perioda od 2 h. Posle hlađenja uzorku je dodata 10 cm³ koncentrisana HCl i posuda se prekriva staklom. Ova mešavina je mešana na temperaturi 95±5 °C tokom perioda od 15 min ili dok zapremina ne dosegne 5 cm³. Ovo jako kiselinsko razlaganje rastvara sve elemente koji mogu biti rastvoreni u prirodi. Elementi vezani u silikatne strukture se ne razlažu ovim postupkom, iz razloga njihove inertnosti u prirodnom okruženju.

Koncentracije mikroelemenata i arsena su određene plamenom atomskom apsorpcionom spektrometrijom (FLAA) pomoću instrumenta Varian spectra AA-200 i induktivno kuplovanom plazma-optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES) uz pomoć instrumenta Vista-pro, Varian. Za analizu arsena je korišćena hidridna tehnika – instrumenti VGA-77 i Spectra AA20+, Varian.

U fazi razlaganja na svakih 12 uzoraka je ispitivano i 3 uzorka radi kontrole kvaliteta. U fazi određivanja koncentracije na svakih 10 uzoraka su uzeti kontrolni uzorci.

REZULTATI I DISKUSIJA ISPITIVANJA

Svi uzorci su analizirani na mikroelemente, i dobijeni rezultati su prikazani u tabelama 2–4.

Analiza pepela i šljake

U svim setovima, odnosno uzorcima utvrđene su najveće koncentracije barijuma (Ba), mangana (Mn) i titana (Ti) – preko 125 mg/kg. Najmanje koncentracije u uzorcima (ispod 5 mg/kg) utvrđene su za berilijum (Be), kadmijum (Cd) i molibden (Mo).

Tabela 2. Izmerene vrednosti uzoraka seta I (dubina: 0,0–0,6 m)
Table 2. Measured values of samples from set I (depth: 0.0–0.6 m)

Uzorak	Sadržaj elementa, mg/kg suve mase													
	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
I	18,4	172,2	2,1	0,2	8,1	46,2	27,2	888,5	0,8	66,7	10,7	403,6	42,9	28,9
II	29,5	274,2	3,2	0,3	10,3	79,2	46,4	343,3	0,9	70,1	15,9	443,7	66,7	41,6
III	55,9	342,3	3,8	0,6	13,7	90,4	58,0	379,8	1,7	84,2	23,4	759,4	85,3	40,0
IV	25,6	237,6	3,0	0,3	10,5	86,7	47,9	322,6	0,9	79,9	16,1	515,7	69,2	33,5
V	47,8	309,3	3,4	0,5	11,7	82,7	50,4	362,9	1,1	80,0	18,0	541,2	69,0	38,6
VI	30,0	281,0	3,1	0,3	11,7	65,2	41,1	389,7	1,5	71,2	11,4	649,0	64,0	25,0
VII	7,3	126,0	1,2	0,2	6,2	29,4	19,8	975,5	0,3	94,5	8,9	188,0	24,9	17,3
VIII	43,6	235,3	2,7	0,4	9,2	67,9	38,6	258,8	1,3	61,2	12,5	503,2	64,6	25,2

Tabela 3. Izmerene vrednosti uzoraka seta II (dubina: 0,0–0,6 m)
Table 3. Measured values of samples from set II (depth: 0.0–0.6 m)

Uzorak	Sadržaj elementa, mg/kg suve mase													
	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
I	64,5	365,9	4,1	0,7	14,3	93,3	59,9	461,5	1,7	84,2	21,6	786,0	91,8	43,1
II	72,6	409,5	5,1	0,7	18,5	107,1	69,0	637,6	2,7	103,7	26,3	981,2	102,9	51,4
III	58,8	352,0	3,8	0,7	13,6	80,6	55,2	465,4	1,6	75,8	19,2	841,1	78,9	38,0
IV	46,4	336,7	3,6	0,4	12,7	73,2	48,8	361,4	1,6	89,0	19,8	754,0	73,3	33,1
V	62,0	315,0	3,7	0,5	13,6	94,2	58,7	378,1	1,6	93,2	20,7	583,4	80,4	57,5
VI	14,9	161,6	2,0	0,2	11,5	45,4	32,3	1140,0	0,8	157,0	11,7	291,8	40,7	80,6
VII	20,6	166,4	2,0	0,1	7,6	44,6	27,7	451,4	1,1	59,4	8,5	360,2	42,2	31,5
VIII	74,8	367,2	4,0	0,7	14,4	89,6	59,7	484,7	1,8	85,0	21,7	865,4	84,2	43,6
IX	83,2	378,4	4,1	0,9	14,9	91,8	83,9	501,9	1,6	87,9	24,3	752,2	86,9	50,9
X	78,9	368,9	4,2	0,9	15,5	101,3	59,2	419,2	1,6	94,2	26,1	834,4	88,8	52,9

Tabela 4. Izmerene vrednosti uzoraka seta III
Table 4. Measured values of samples from set III

Dubina, m	Uzorak	Sadržaj elementa, mg/kg suve mase													
		As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
0,0–1,0	I	37,5	255,0	2,7	0,3	11,8	77,5	44,8	351,8	2,0	79,4	13,8	570,4	67,4	32,2
	II	41,2	260,6	3,2	0,4	10,9	66,0	40,2	359,4	2,0	64,2	12,5	670,4	64,6	28,5
1,0–2,0	I	32,3	251,5	2,8	0,4	9,2	66,6	38,1	322,4	0,9	65,4	11,4	481,5	61,1	23,4
	II	26,9	247,5	3,0	0,3	10,0	72,3	41,1	341,8	1,1	64,6	13,0	572,0	59,8	27,3
2,0–3,0	I	24,7	249,3	2,7	0,3	10,8	60,0	37,8	438,1	1,3	73,1	11,4	497,9	55,5	22,9
	II	27,7	259,1	2,8	0,3	9,3	69,4	46,3	293,3	1,5	62,0	11,4	595,0	57,5	24,4
3,0–4,0	I	24,6	234,5	3,1	0,3	9,7	63,4	43,3	390,0	1,3	64,0	13,8	534,3	57,5	33,3
	II	29,0	240,0	3,0	0,2	9,5	66,8	40,4	295,4	1,4	64,5	13,4	499,2	59,7	28,2
4,0–5,0	I	52,3	246,6	3,2	0,3	10,9	55,5	53,9	442,0	1,7	70,1	9,3	640,8	58,2	29,3
	II	31,3	204,1	2,4	0,3	9,3	65,1	34,3	249,2	1,3	58,3	11,0	461,0	67,4	23,4
5,0–6,0	I	42,9	337,4	3,7	0,6	13,0	76,3	61,0	500,3	1,9	79,1	17,7	711,2	70,5	32,7
	II	37,3	281,1	3,5	0,3	12,2	73,0	45,8	449,7	1,7	77,4	12,4	722,4	71,4	24,1

Po koncentraciji u uzorcima, elementi se mogu podeliti u tri grupe:

- Grupa A – elementi čija je koncentracija manja od 5 mg/kg suve mase (Be, Cd i Mo).
- Grupa B – elementi čija je koncentracija između 5 i 125 mg/kg suve mase (As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V i Zn).
- Grupa C – elementi čija je koncentracija veća od 125 mg/kg suve mase (Ba, Mn i Ti).

Rezultati statističke obrade I i II seta su grupisani shodno podeli i prikazani su na slikama 4–6.

Rezultati ispitivanja pokazuju veliku standardnu devijaciju gledano u okviru pojedinačnih elemenata. Varijacija sadržaja ispitivanih elemenata može se objasniti deponovanjem pepela iz šest blokova termoelektre istovremeno. Blokovi koriste ugalj sa istog kopa, ali različiti nivoa ugljenog sloja. S obzirom na veličinu i karakter kopa, poreklo i osobine uglja i pratećih sedimenata, kako lateralno tako i vetrikalno, mora postojati razlika u sadržaju mikroelemenata u pepelu [16]. Takođe parametri rada za sve blokove termoelektre nisu isti,

ni je oprema za prečišćavanje dimnog gasa i sistema otpeljivanja istog proizvođača, iste starosti i kvaliteta, što dodatno utiče na rezultate.

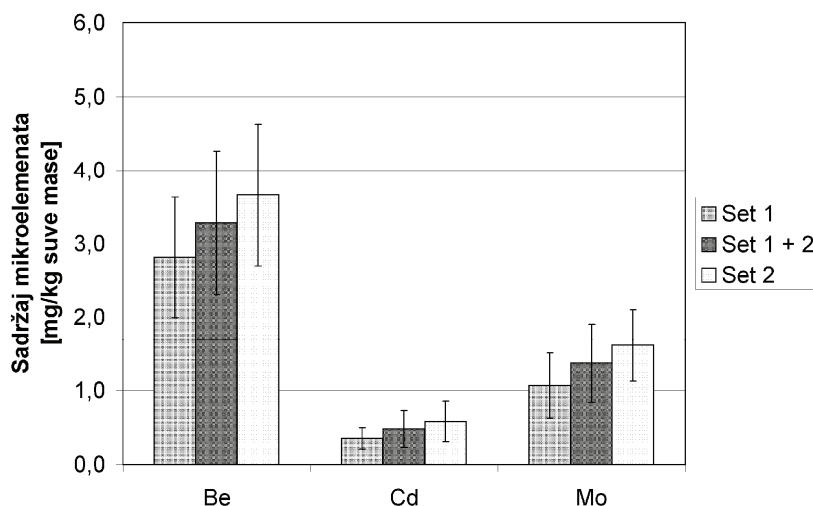
Koeficijent varijacije uzoraka je u prvom setu najveći kod mangana (~56%) i arsena (~50%). Kod ostalih elemenata je veći od 20%, osim kod nikla (~14%).

U okviru drugog seta, najveći koeficijent varijacije imaju kadmijum (~47%) i mangan (~43%). Svi ostali elementi imaju koeficijent varijacije iznad 25%.

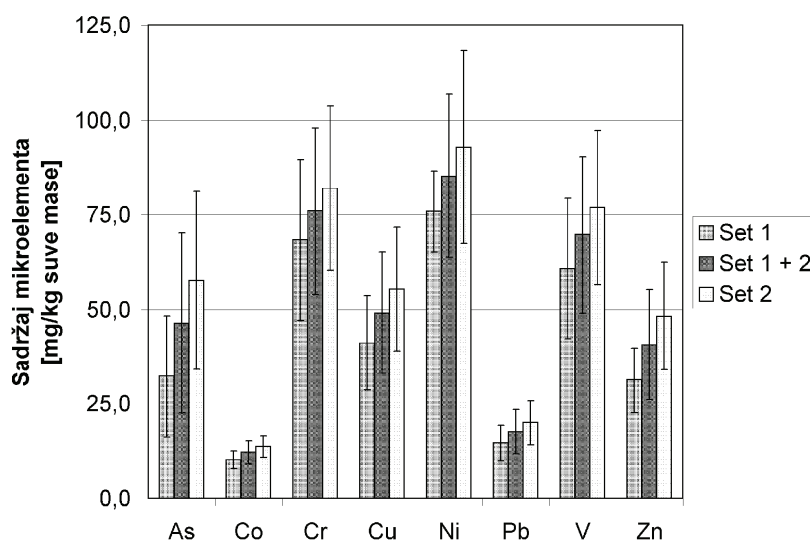
Maksimalne vrednosti mikroelemenata su izmerene u setu II, i predstavljene u tabeli 5.

Upoređujući izmerene maksimalne vrednosti pepela sa maksimalnim dozvoljenim vrednostima, dolazi se do zaključka da je sadržaj arsena i berilijuma, veći od dozvoljenog po odgovarajućem standardu [17].

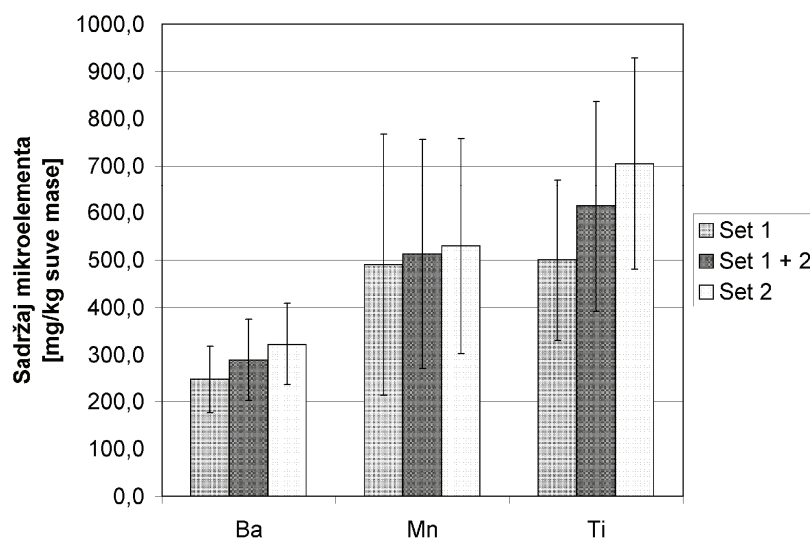
Srednje vrednosti uzoraka mikroelemenata su veće kod drugog seta u odnosu na prvi. Ovaj odnos prati i standardna devijacija. Ukupna količina mikroelemenata uzoraka seta II, na nivou srednjih vrednosti, jeste 2010 mg/kg suve mase, što je više za trećinu u odnosu na set I



Slika 4. Rezultati statističke obrade setova I i II: srednja vrednost sadržaja mikroelemenata Grupe A, sa standardnom devijacijom uzorka.
Figure 4. Result of statistical analysis for sets I and II: concentrations of trace elements for Group A, with standard deviation of the samples.



Slika 5. Rezultati statističke obrade setova I i II: srednja vrednost sadržaja mikroelemenata Grupe B, sa standardnom devijacijom uzorka.
Figure 5. Result of statistical analysis for sets I and II: concentrations of trace elements for Group B, with standard deviation of the samples.



Slika 6. Rezultati statističke obrade setova I i II: srednja vrednost sadržaja mikroelemenata Grupe C, sa standardnom devijacijom uzorka.
Figure 6. Result of statistical analysis for sets I and II: concentrations of trace elements for Group C, with standard deviation of the samples.

(1577 mg/kg suve mase). Na osnovu ovih podataka zaključuje se da postoji transport mikroelemenata unutar deponije. Smer transporta je od mesta uliva pepela u kasetu ka centru kasete. Transport je posledica postojanja jezera na vrhu kasete, dok je kasete bila aktivna. Teži komadi su se gomilali na ulivu, dok su lakši komadi u obliku letećeg pepela sitne granulacije stizali do centra kasete (u sitnijim česticama pepela se nalazi veća koncentracija volatilnijih mikroelemenata nego u krupnijim česticama pepela i šljake [6,18]).

Tabela 5. Maksimalne izmerene vrednosti mikroelemenata u svim uzorcima

Table 5. Maximal measured values of trace elements in all samples

Element	Maksimalna izmerena vrednost, mg/kg	Maksimalna dozvoljena vrednost, mg/kg
As	83,2	50
Ba	409,5	500
Be	5,1	5
Cd	0,9	5
Co	18,5	100
Cr	107,1	300
Cu	83,9	100
Mn	1140,0	-
Mo	2,7	-
Ni	157,0	500
Pb	26,3	100
Ti	981,2	-
V	102,9	200
Zn	80,6	1000

Najmanja razlika između koncentracija mikroelemenata uzoraka prvog i drugog seta je kod mangana, što se poklapa sa malom isparljivošću ovog mikroelementa (ravnomerna raspodela elementa u pepelu i šljaci). Najveća razlika je prisutna kod arsena, kadmijuma, molibdena i cinka – mikroelemenata sa velikom volatilnošću i velikom koncentracijom u letećem pepelu [19,20].

Redosled koncentracija mikroelemenata za setove I i II je približno isti: $Cd < Mo < Be < Co < Pb < Zn < (*) < V < Cr < Ni < Ba < Mn < Ti$, $(*) = As < Cu$ (set I), $Cu < As$ (set II).

Upoređujući koncentraciju mikroelemenata u pepelu sa prosečnom koncentracijom u zemljištu [21], zaključuje se da postoji obogaćenje većinom mikroelemenata (tabela 6). Obogaćenje veće od dva puta je prisutno kod arsena, berilijuma, bakra i nikla.

Treći set rezultata je obrađen po Nordtest standardu [22] i dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 7.

Najbolju ponovljivost rezultata po dubini uzorkovanja i konzistentnost imaju barijum, kobalt, nikl i vanadijum – relativna devijacija merenja ispod 9%. Najveća

odstupanja pri ponovljenom merenju imaju kadmijum i mangan – $RSD > 20\%$.

Tabela 6. Faktor obogaćenja pepela mikroelementima
Table 6. Ash enrichment factor with trace elements

Element	TENT A	Zemljište [21]	Faktor obogaćenja
As	46,38	7,0	6,63
Ba	288,86	400,0	0,72
Be	3,28	0,9	3,65
Cd	0,48	0,6	0,80
Co	12,11	9,0	1,35
Cr	76,04	55,0	1,38
Cu	49,10	17,3	2,84
Mn	512,35	550,0	0,93
Mo	1,37	0,9	1,45
Ni	85,40	20,0	4,27
Pb	17,60	19,0	0,93
Ti	614,08	3000,0	0,20
V	69,82	68,1	1,03
Zn	40,71	70,0	0,58

Tabela 7. Statistički podaci III seta
Table 7. Statistical data for set III

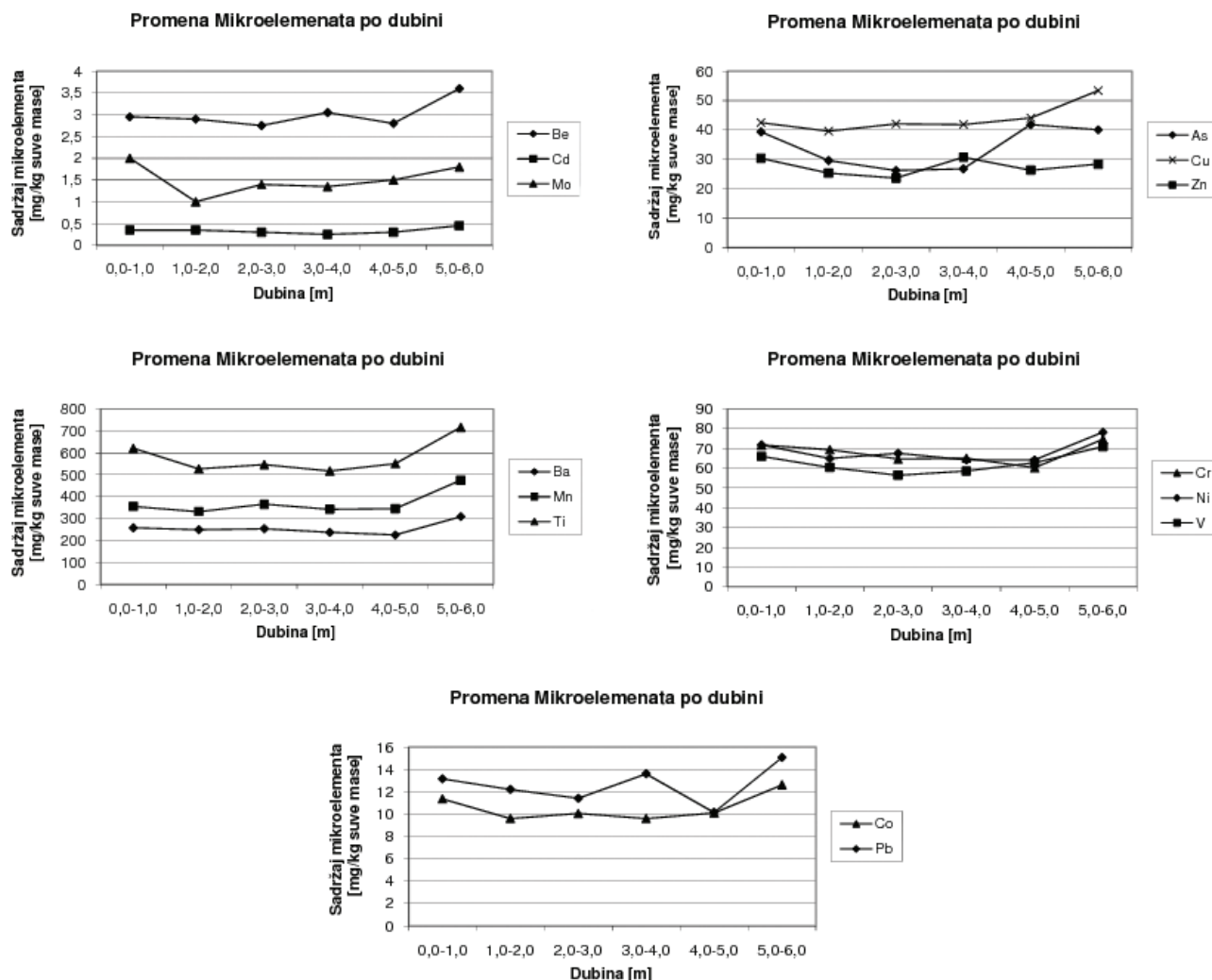
Element	Srednji relativni opseg	Relativna standardna devijacija merenja, $RSD / \%$
As	0,199	17,688
Ba	0,078	6,946
Be	0,108	9,587
Cd	0,273	24,203
Co	0,092	8,195
Cr	0,107	9,504
Cu	0,197	17,502
Mn	0,236	20,925
Mo	0,132	11,742
Ni	0,100	8,889
Pb	0,130	11,511
Ti	0,153	13,602
V	0,049	4,374
Zn	0,172	15,245

U trećem setu uzoraka, minimalnu vrednost koeficijenta varijacije ima vanadijum, ~8,8%. Vrednosti koeficijenta varijacije iznad 20% imaju arsen (~25%), kadmijum (~29%), mangan (~20,5%) i molibden (~23,6%).

Dobijene koncentracije seta III su manje od koncentracija unutar setova I i II.

Podaci dobijeni u okviru seta III su obrađeni i statistički po dubinama. Rezultati su prikazani na Slici 7.

Srednje vrednosti mikroelemenata po dubini (srednje od dva merenja po dubini) pokazuju parabolni raspored kod svih elemenata, osim kod Ba, Cd i Zn. Kon-



Slika 7. Promena sadržaja mikroelemenata po dubini.
Figure 7. Change of trace elements concentration with depth.

centracije ova tri elementa pokazuju linearnu zavisnost, bez rasta ili opadanja.

Po dubini, svi elementi osim Mo, Zn i As imaju maksimalne srednje vrednosti na 5,0–6,0 m. Molibden ima najveću srednju vrednost na dubini od 0,0–1,0 m, Zn na dubini od 3,0–4,0 m, a As na dubini od 4,0–5,0 m.

Minimalne srednje vrednosti po dubini, svi elementi osim Cr i Pb imaju između 1,0–4,0 m. Ova dva elementa imaju minimum na 4,0–5,0 m.

Ako se rezultati po dubinama gledaju isključivo granulometrijski, krive promene mikroelemenata po dubini bi trebalo da budu krive konstantnog rasta (osim za Zn) [23]. Mehanizam odgovoran za takvu raspodelu je taloženje.

Parabolična promena je posledica sposobnosti pepela da zadrži vodu. Promena vode po dubini zemlje na kojoj se nalazi pepeo je parabolična [24], te se primenom istog principa na deponiju može zaključiti da je promena mikroelemenata na deponiji, dok je bila ispunjena vodom dovela do ovakve raspodele.

Sagledavanje moguće upotrebe pepela u proizvodnji cementa i betona

Označavanje pepela kao sekundarne sirovine ističe njegove pozitivne karakteristike:

- pepeo je besplatan materijal (nastao je kao nusprodukt sagorevanja),
- pepeo može poslužiti kao zamena drugih materijala, čime se čuva okolina i smanjuje eksploatacija tih materijala,
- uklanjanjem pepela sa deponija utiče se na očuvanje životne sredine i
- postoji i finansijski dobitak – termoelektrane ne moraju plaćati takse na ime deponovanja otpada.

Radi upotrebe pepela, a zbog svojih faktora obogaćenja, kao i zbog koncentracija arsena i berilijuma koje su veće od dozvoljenih, moguće je upotrebiti tehnologiju hemijskog tretmana uglja. Hemijskim tretmanom uglja moguće je otkloniti 50–70% arsena i ne više od 25% berilijuma [25]. Bez obzira na temperature procesa sagorevanja, arsen ima mobilnost od 30–70%, dok beri-

lijum, u zavisnosti od temperature može imati mobilnost između 30–70% (kod viših temperatura) ili ispod 30% [26]. U slučaju oba elementa se hemijskom prerađom uglja mogu dobiti koncentracije koje su, ako se uzme ista vrednost mobilnosti, u granicama standarda. Time bi bila omogućena upotreba budućeg pepela i šljake, ali ne i trenutnih količina na deponiji.

S obzirom na životni vek kopa Kolubara i termoelektre Nikola Tesla A, tehnologija hemijskog tretmana uglja je neisplativa, te je potrebno sagledati mogućnosti upotrebe, uvek uzimajući u obzir i uticaj pomenutih mikroelemenata.

Pepeo se u svetu najčešće koristi u proizvodnji cementa i betona. U svetu je tokom 2006. godine proizvedeno 2,54 Gt cementa [27], dok je u Srbiji proizvodnja 2,5 miliona tona u 2004. godini i beleži se stalni rast u proizvodnji cementa u Srbiji [28].

U procesu stvaranja cementa koriste se skupi materijali, za koje postoji zamena – različite vrste otpada. Takođe, sve više se koristi otpad umesto aditiva i agregata. U slučaju upotrebe pepela u cementnoj industriji, neophodno je proceniti koncentracije mikroelemenata u cementu, i uticaj na proces vezivanja i zadržavanje mikroelemenata u proizvodu.

Kao ugledna mešavina pogodna za razmatranje, usvojena je mešavina za cement sačinjena od 79,4% krečnjaka, 17% gline, 0,5% peska, 0,55% rude gvožđa, 0,55% otpada iz železara i 2% pepela sa termoelektre „Nikola Tesla A“ [29]. Dobijene vrednosti su date u Tabeli 8.

Ako bi se za celu godišnju proizvodnju cementa u Srbiji upotrebio pepeo iz termoelektre „Nikola Tesla

A“, to bi značilo da se godišnje upotrebi oko 50000 t, što čini oko 0,91% godišnje proizvodnje ovog otpada.

Kako je cement međuproizvod u spravljanju betona, potrebno je uvesti i ostale elemente potrebne za spravljanje betona: pesak, vodu i aditive. Za aditiv će biti iskorišćen pepeo iz termoelektre „Nikola Tesla A“.

Rezultati pokazuju da, u okviru vrednosti mikroelemenata koje se mogu porediti, beton u odnosu na zemljište ima veću koncentraciju arsena i kobalta.

Arsen je veoma isparljiv element, i moguća je njegova kondenzacija na prašini iz procesa pravljenja cementa. Ispitivanjima se došlo do zaključka da arsen ipak ostaje većim delom zarobljen u klinkeru, kao posledica parametara oksidacije, visokih temperatura i prisustva veće količine CaO [30].

Većina kobalta je koncentrisana u feritnoj fazi formirajući C_4ACo . Kobalt je zarobljen u klinkeru, čime povećava njegovu tvrdoću [30]. S obzirom da se veći deo lučenja mikroelemenata vrši sa površine materijala difuzijom i da je transport iz unutrašnjosti materijala ka spoljašnjosti spor [31], pretpostavlja se da će ovi elementi ostati zarobljeni u samom materijalu.

Potrebno je izvršiti dodatno eksperimentalno istraživanje radi utvrđivanja tačnih uticaja i vezivanja mikroelemenata na cement i beton koji se proizvodi u našoj zemlji.

ZAKLJUČAK

U ispitivanju pepela i šljake sa kasete III deponije termoelektre „Nikola Tesla A“ došlo se do sledećih zaključaka:

Tabela 8. Maseni udeli i sadržaj mikroelemenata (mg/kg) gradivnih sastojaka cementa
Table 8. Mass fractions and trace elements of cement ingredients

Materijal	Udeo, mas.%	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
Krečnjak ^a	79,4	3	–	–	0,2	3	14	11	–	–	18	18	–	26	30
Glina ^a	17	14	–	–	0,2	20	85	43	–	–	63	25	–	130	78
Pesak ^a	0,5	11	–	–	0,2	11	19	10	–	–	13	10	–	50	25
Ruda gvožđa ^a	0,55	37	–	–	6	144	495	1520	–	–	331	350	–	256	3288
Otpad iz železara ^a	0,55	74	–	–	29	149	600	1076	–	–	254	481	–	229	2262
Pepeo TENT A	2	46,38	288,86	3,28	0,48	12,11	76,04	49,10	512,35	1,37	85,40	17,60	614,08	69,82	40,71
Cement	100	6,36	–	–	0,39	7,69	33,2	31,35	–	–	30	24	–	47,06	68,5

^aPreuzeto iz literature [29]

Tabela 9. Maseni udeli i sadržaj mikroelemenata (mg/kg) gradivnih sastojaka betona
Table 9. Mass fractions and trace elements of concrete ingredients

Materijal	Udeo, mas.%	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
Pesak ^a	76,7	11	–	–	0,2	11	19	10	–	–	13	10	–	50	25
Cement	14,4	6,36	–	–	0,39	7,69	33,2	31,35	–	–	30	24	–	47,06	68,5
Voda ^a	6,9	0	–	–	0	0	0	0	–	–	0	0	–	0	0
Aditiv	2,1	46,38	288,86	3,28	0,48	12,11	76,04	49,10	512,35	1,37	85,40	17,60	614,08	69,82	40,71
Beton	100	10,33	–	–	0,22	9,8	20,95	13,22	–	–	16,08	11	–	46,6	29,9

^aPreuzeto iz literature [29]

– Kao posledica rada šest blokova različitih karakteristika i opreme, kao i zbog osobina kopa, postoji velika standardna devijacija kod većine izmerenih koncentracija mikroelemenata.

– Maksimalne koncentracije arsena i berilijuma veće su od maksimalno dozvoljenih koncentracija, po odgovarajućem standardu, što određuje mogućnost i granice primene pepela i šljake kao otpada sa upotrebom vrednošću.

– Količina mikroelemenata je u uzorcima na ulivu pepela u deponiju manja nego u središtu kasete. Ova razlika je nastala kao posledica transporta sitnijih frakcija pepela za vreme dok je kasete bila aktivna, tj pod vodom.

– Faktor obogaćenja pepela i šljake sa kasete III, deponije termoelektrane „Nikola Tesla A“ mikroelementima, u odnosu na prosečne svetske vrednosti mikroelemenata u zemljištu, najveće su kod arsena (6,63), nikla (4,27), berilijuma (3,65) i bakra (2,84).

– Uzorci uzimani po dubini pokazuju parabolni raspored vrednosti koncentracija mikroelemenata, kao posledica taloženja i sposobnosti pepela da zadrži vodu. Izuzetak su Ba, Cd i Zn.

U dodiru sa podzemnim vodama i okolinom, mikroelementi dospevaju u prirodni vodeni sistem. Ulasakom u ciklus kretanja vode, utiču na biljni i životinjski svet i čoveka. U konkretnom slučaju, opasno je što se deponija nalazi nedaleko od reke Save, te je mogućnost dospevanja mikroelemenata u reku povećana.

Loš uticaj arsena na živi svet je dobro poznat i dokumentovan [32], te je to još jedan razlog za pronalazanje načina da se pepeo i šljaka sa deponije upotrebe.

Upotreba ovog pepela bi dovela do smanjenja zagađenja i bolje zaštite životne sredine.

Ukratko je razmatrana upotreba pepela u proizvodnji cementa i betona. Zaključeno je da:

Za teorijsku mešavinu materijala za spravljanje cementa, gde je udeo pepela iz termoelektrane „Nikola Tesla A“ 2%, izračunato je da samo arsen i kobalt imaju faktor obogaćenja veći od jedan u odnosu na zemljište. Ako bi se taj cement dodao u beton, gde se kao aditiv koristi isti pepeo (maseni udeo od 2,1%), dobija se, ponovo, da arsen i kobalt imaju veće obogaćenje od jedan. Pretpostavlja se, međutim, da ovo obogaćenje ne bi uticalo na povećano luženje sa betona u okolinu, zbog svojstva prenosa mikroelemenata kroz cement.

LITERATURA

- [1] BP Statistical Review of World Energy 2010.
- [2] EIA International Energy Outlook 2010.
- [3] An Interdisciplinary MIT Study, The Future of Coal, 2007.
- [4] World Energy Council, Deciding the Future: Energy Policy Scenarios to 2050, 2007.
- [5] EPA Sector Notebook – Profile of the Fossil Fuel Electric Power Generation Industry – Part 2, Displayed 9, 2006.
- [6] A.S. Meawad, D.Y. Bojinova, YG. Pelovski, An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes, *Waste Manage.* **30** (2010) 2548–2559.
- [7] J.K. Tishmack, Bulk chemical and mineral characteristics of coal combustion by-products (CBB), *Proceedings of Coal Combustion By-Products Associated with Coal Mining – Interactive Forum*, 1996, str. 13–20.
- [8] Statistički zavod R. Srbije, Energetski bilans Republike Srbije za 2008 godinu.
- [9] Electric Power Industry of Serbia (EPS), Technical Report 2010 (http://www.eps.rs/Eng/Tehnicki%20Izvestaji/TEH_Godisnjak2010_en_web.pdf).
- [10] Studija modeliranja mineralnih transformacija i raspodele mikroelemenata u lignitskim basenima EPS-a, Institut za opštu i fizičku hemiju Beograd, 2010.
- [11] Electric Power of Serbia (EPS): Environment protection (<http://www.eps.rs/Eng/Documents/EPS%20Environment%20protection.pdf>).
- [12] Zakon o upravljanju otpadom (Sl.glasnik RS br. 36/2009 i 88/2010), Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl.glasnik RS br. 56/10), Pravilnik o uslovima i načinu sakupljanja, transporta, skladištenja i tretmana otpada koji se koristi kao sekundarna sirovina ili za dobijanje energije (Sl.glasnik RS br. 98/2010).
- [13] A. Gonzales, R. Navia, N. Moreno, Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications, *Waste Manage. Res.* **27** (2009) 976–987.
- [14] Pravci optimalnog smanjenja emisija sumpornih oksida iz termoelektrana EPS-a, Energoprojekt – ENTEL, 2006.
- [15] Studija opravdanosti sa idejnim projektom i studijom o proceni uticaja na životnu sredinu rekonstrukcije sistema za transport i deponovanje pepela i šljake TE Nikola Tesla A (blokovi A1-A6), Energoprojekt – ENTEL, 2010.
- [16] H. C. James, A.S. Trimble, C.F. Eble, Temporal and spatial variations in fly ash quality, *Fuel Process. Technol.* **73** (2001) 37–58.
- [17] United Nations Environmental Programme (UNEP) Interim guidelines on hazard characteristic H13 of Annex III to the Basel Convention. Geneva: UNEP 2004. UNEP/CHW.7/11/Add.
- [18] P. Asokan, M. Saxena, A. Aparna, S.R. Asoletar, Characteristics Variation of Coal Combustion Residues in an Indian Ash Pond, *Waste Manage. Res.* **22** (2004) 265–275.
- [19] L. B. Clarke, The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview, *Fuel* **72** (1993) 731–736.
- [20] J. J. Helble, A model of air emissions of trace metallic elements from coal combustors equipped with electrostatic precipitators, *Fuel Process. Technol.* **63** (2000) 125–147.
- [21] I. Demir, R.E. Hughes, P.J. DeMaris, Formation and use of coal combustion residues from three types of power plants burning Illinois coals, *Fuel* **80** (2001) 1659–1673.
- [22] Uncertainty from sampling – A Nordtest Handbook for Sampling Planners on Sampling Quality assurance and

- Uncertainty Estimation, TR 604, 2007. (<http://www.nor-dicinnovation.net/nordtestfiler/tr604.pdf>).
- [23] F. Goodarzi, Morphology and chemistry of fine particles emitted from a Canadian coal-fired power plant, *Fuel* **85** (2006) 273–280.
- [24] S.M. Pathan, L.A.G. Aylmore, T. D. Colmer, Soil properties and turf growth on a sandy soil amended with fly ash, *Plant Soil* **256** (2003) 103–114.
- [25] R.B. Finkelman, Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidences, *Fuel Process. Technol.* **39** (1994) 21–34.
- [26] X. Querol, R. Juan, A. Lopez-Soler, J.L. Fernandez-Turiel, C.R. Ruiz, Mobility of trace elements from coal and combustion wastes, *Fuel* **75** (1996) 821–838.
- [27] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Sustainable cement production – present and future, *Cement Concrete Res.* **41** (2011) 642–650.
- [28] The Global Cement Report, 6th ed., International Cement Review. http://books.google.com/books?id=Tsv9PkeV9iYC&pg=PA265&lpg=PA265&dq=cement+production+serbia+report&source=bl&ots=PhRjBGIANu&sig=bysAFQ94WV1XVNFkgZUIwjCoc1c&hl=en&ei=gTQ9Ts3xDsif-wbTuZ2-Ag&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CB4Q6AEwAA#v=onepage&q&f=false
- [29] M. Achternbosch, K.R. Brautigam, N. Hartlieb, C. Kupsch, U. Richers, P. Stemmermann, Impact of use of waste on trace element concentrations in cement and concrete, *Waste Manage. Res.* **23** (2005) 328–337.
- [30] J.I. Bhatti, Role of elements in cement manufacture and use, Portland Cement Association (PCA), 1995.
- [31] Q. Yu, S. Nagataki, J. Lin, T. Saeki, M. Hisada, The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash, *Cement Concrete Res.* **35** (2005) 1056–1063.
- [32] V.C. Pandey, J.S. Singh, R.P. Singh, N. Singh, M. Yunus, Arsenic hazards in coal fly ash and its fate in Indian scenario, *Resour. Conserv. Recy.* **55** (2011) 819–835.

SUMMARY

POTENTIAL USAGE OF FLY ASH AND BOTTOM ASH FROM THERMAL POWER PLANT "NIKOLA TESLA" LANDFILL, SERBIA

Miodrag M. Životić¹, Dragoslava D. Stojiljković², Aleksandar M. Jovović², Vladica V. Čudić³

¹*Energoprojekt – ENTEL, Belgrade, Serbia*

²*University of Belgrade, Faculty of Mechanical Engineering, Belgrade, Serbia*

³*Institute of Public Health, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

In Serbia, the ash from power plants has long been labelled as hazardous waste. With the adoption of the appropriate legislation this ash became waste with the potential usage. In this paper an analysis of the fly ash and bottom ash composition, which are disposed of in the power plant "Nikola Tesla A" landfill, is presented. Thirty samples, divided into three sets, were analyzed for trace elements As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V and Zn. The first and second set of samples were taken at the depth of 0.0–0.6 m, from cassette III, at the place of waste discharge (set I) and in the centre of the cassette (set II). The third set of samples was taken from the same cassette spot but at the different depth. The estimated variations in quality within individual sets, as well as the comparison between sets I and II, were performed. The repeatability of results by the depth of cassette (set III) was also analyzed. The mixture consisting of 79.4% limestone, 17% clay, 0.5% sand, 0.55% iron ore, 0.55% of steel mill waste and 2% ash from the thermal power plant "Nikola Tesla A" was adopted as the reputable mixture for cement making. For concrete making, the same cement mixture was used but with 2.1% of the same ash material added. The results showed possibility of further fly and bottom ash use as the cement and concrete material.

Keywords: Trace elements • Microelements • Arsenic • Coal • Fly ash • Bottom ash • Cement • Concrete