CriticEl

Erőműi pernye komplex hasznosítása

Tartalom

Előszó	7
Bevezetés	9
Szenek földtani és ásványtani tulajdonságai, különös tekintettel a kritikus elemekre, elemcsoportokra	13
Széntüzelésű erőműi pernye keletkezése	44
Pernye-zagyok hidraulikus szállítása, paszta technológia	53
Erőműi pernyék fizikai és kémiai tulajdonságai	67
Pernye és pernyehasznosítás környezeti hatásai	81
Hasznosítási lehetőségek	89
Kritikus elemek kinyerése erőműi pernyéből	89
Cement- és betonipar	105
Pórusbeton falazóelem	119
Pernye az útépítésben	126
Szenoszferek	140
Geopolimer	152
Hulladékok beágyazása	167
Tömedékelés	196
Összegzés	217
Köszönetnyilvánítás	218

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszechenyiterv.gov.hu
06 40 638 638

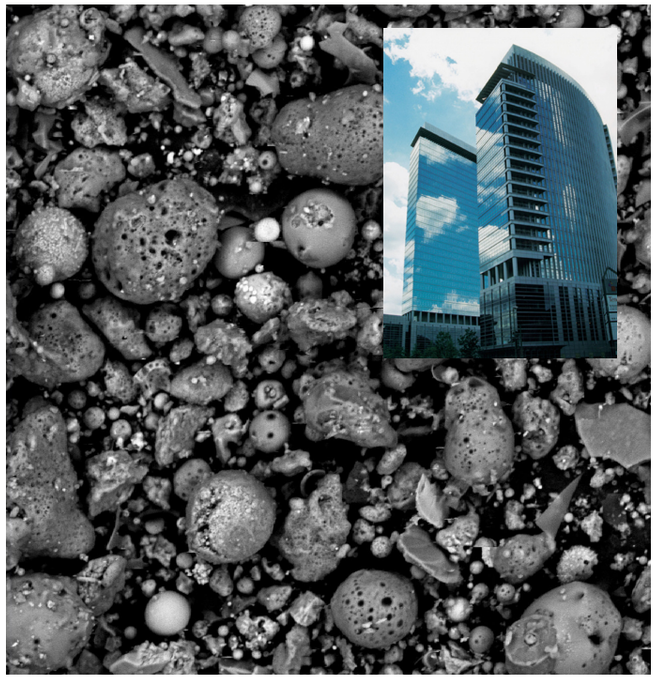
MAGYARORSZÁG MEGÚJUL

A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

CriticEl Erőműi pernye komplex hasznosítása

CriticEl

MONOGRÁFIA SOROZAT 6.



Erőműi pernye komplex hasznosítása

ÚJ SZÉCHENYI TERV

Miskolci Egyetem

CriticEl
Monográfia sorozat 6.

Erőműi pernye komplex hasznosítása

Szerkesztette: Mucsi Gábor

Miskolc, 2014

CriticEl
Monográfia sorozat 6.

Sorozat szerkesztő: Földessy János

Erőműi pernye komplex hasznosítása

Szerkesztette: Mucsi Gábor

A monográfia szerzői (betűrendben): Bokányi Ljudmilla, Csőke Barnabás, Debreczeni Ákos, Gáspár László, Gombkötő Imre, Horváth Réka, Less György, Mucsi Gábor, Molnár Zoltán, Rácz Ádám
A monográfia lektorai: Kovács Ferenc, Gável Viktória
A címlapon: Pernye SEM felvétele, készítette Zajzon Norbert (Miskolci Egyetem). Castor és Pollux toronyházak (Frankfurt), forrás: http://www.flyash.gr/EN/CaseStudies.htm.

A monográfia a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005 jelű projekt részeként, a Miskolci Egyetem stratégiai kutatási területén működő Fenntartható Természeti Erőforrás Gazdálkodás Kiválósági Központ tevékenységének részeként az Új Széchenyi Terv keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

This work was carried out as part of the TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005 project in the framework of the New Széchenyi Plan. The realization of this project is supported by the European Union, cofinanced by the European Social Fund.

Kiadó: Milagrossa Kft. – Miskolc, 2014
E-mail: info@milagrossa.hu
A kiadásért felelős: Körtvélyesi Erzsébet
Készült: 2014-ben
© Minden jog fenntartva!
A kiadó írásbeli engedélye nélkül tilos e kiadványt részben, vagy egészben sokszorosítani, vagy más módon rögzíteni és hasznosítani.
ISSN: 2064-3195 ISBN: 978-615-80073-1-3

Tartalom

Előszó....7

1. Bevezetés....9

2. Szenek földtani és ásványtani tulajdonságai, különös tekintettel a kritikus elemekre, elemcsoportokra....13

2.1. A magyarországi kőszén- és lignit-előfordulások rövid áttekintése....13

2.1.1. Felső-karbon (C2) antracit-előfordulás Téseny–Bogádmindszent térségében....13

2.1.2. A mecseki alsó-liász (J1) feketekőszén....17

2.1.3. A DNy-bakonyi felső-kréta (K2) barnakőszén....18

2.1.4. Középső–felső-eocén (E2 és E3) barnakőszén-előfordulások....18

2.1.5.Felső-oligocén (Ol2) barnakőszén-előfordulások....20

2.1.6. Alsó-miocén (M1) barnakőszén-előfordulások....21

2.1.7. Középső-miocén (M2) barnakőszén-előfordulások: Hidasi Barnakőszén....23

2.1.8. Pannon (késő-miocén – M3) lignit-előfordulások....23

2.2. A magyarországi szenek és széntüzelésű erőműi pernyék nyomelem-tartalma....27

2.2.1. Szenekhez kötődő nyomelem dúsulások kutatástörténete....28

2.2.2. Mintavétel és elemzési módszerek....31

2.2.3. Geokémiai eredmények....32

2.2.4. Összefoglalás....43

3. Széntüzelésű erőműi pernye keletkezése....44

3.1. Széntüzelésű erőművek....45

3.2. Pernye keletkezése....47

4. Pernye-zagyok hidraulikus szállítása, paszta technológia 53
4.1. A hidraulikus szállításról általában 53
4.2. Hidraulikus szállítási rendszerek.....54
4.3. A hidraulikus szállítás folyamata 55
4.4. A Paszta technológia 57
4.5 A hidraulikus szállítóvezetékek kopása.....62
4.6. Gazdaságosság 63
5. Erőműi pernyék fizikai és kémiai tulajdonságai 67
5.1. Pernye típusai 67
5.2. Fizikai tulajdonságok.....69
5.3. Kémiai és ásványi összetétel 72
5.4. Puccolános aktivitás 74
6. Pernye és pernyehasznosítás környezeti hatásai 81
6.1. Kioldódás.....82
6.2. Radioaktivitás 84
6.3. Dioxinok, PAH 86
6.4. Pozitív hatások.....86
7. Hasznosítási lehetőségek 89
7.1. Kritikus elemek kinyerése erőműi pernyéből.....89
7.1.1. Germánium 89
7.1.2. Gallium 93
7.1.3. Ritkaföldfémek 96
7.2. Cement- és betonipar 105
7.2.1. Pernyehasznosítás előírásai 105
7.2.2. Esettanulmány 111

7.3. Pórusbeton falazóelem 119
7.4. Pernye az útépítésben 126
7.4.1. Nemzetközi példák 126
7.4.2. Hazai helyzet 128
7.4.3. Félüzemi kísérlet 131
7.4.4. A magas- és a mélyépítőiparban történő alkalmazás lehetőségei 136
7.5. Szenoszferek 140
7.5.1. Szenoszferek keletkezése és jellemzői 140
7.5.2. Szenoszferek kinyerése pernyéből 144
7.5.3. Szenoszferek felhasználása 147
7.6. Geopolimer 152
7.6.1. Bevezetés 152
7.6.2. Laboratóriumi kísérletek 155
7.6.3. Eredmények értékelése 157
7.7. Hulladékok beágyazása 167
7.7.1. Beágyazásról általában 167
7.7.2. Pernyealapú beágyazások 169
7.7.3. Geopolimer, mint befoglaló anyag 172
7.8. Tömedékelés 196
7.8.1. Bevezetés 196
7.8.2. Tömedékeléses bányászati technológiák 197
7.8.3. Felszín alatti tömedékelési módok. 199
7.8.4. Gyöngyösoroszi esettanulmány 201
7.8.5. Wyodak esettanulmány 205
7.8.6. Frazee esettanulmány 210

8. Összegzés 217
Köszönetnyilvánítás 218

Előszó

A széntüzelésen alapuló villamosenergia-termelés során folyamatosan keletkező, ill. a múltban felgyülemlett nagy mennyiségű pernye és salak hasznosítási lehetőségeinek feltárása komoly kihívás elé állítja az iparágat. Ezen iparági szereplők a folyamatosan keletkező pernye hasznosítás fokozása mellett határozott erőfeszítést tesznek a korábbi időből származó pernyelerakók, pernyehányók felszámolása érdekében is. Mindamellett a pernye másodnyersanyagként való felhasználásának bővítéséhez a gazdaságosság, műszaki szempontok és környezeti hatásvizsgálat együttes mérlegelése szükséges.

A pernye egyik legértékesebb sajátossága a hidraulikus tulajdonsága (kötőképesség), ezért a pernye legjelentősebb hasznosítói piaca a cementipar (nyersanyag és kiegészítő anyag), betonipar, útépítő ipar valamint a tégla- és falazóelem gyártás. Ezen iparágon belül a kötési tulajdonságokkal kapcsolatban az évek során összegyűlt tapasztalatok alapján továbbra is fennáll a lehetőség a pernyefelhasználás fokozására. Tapasztalat szerint a pernye használható a mezőgazdaságban savas talajok javítására, ill. a meliorációs tereprendezéshez, de alkalmazása a bányákban tömedékelésre, üregek kitöltésére, cementtel keverve, olajkutak fúrólyukainak eltömítésére és tűzoltásra is felmerülhet. A hasznosítási lehetőségek között még a fémtartalmú szennyvizek kezelése is szerepel. Jóllehet a keletkezett pernye legnagyobb mennyiségben nedvesített formában, ellenőrzött körülmények között továbbra is zagytározóra kerül.

Jelen tanulmánykötet célja, hogy összefoglalja és feltárja a pernye hasznosítási lehetőségeit. A bevezetőben az erőműi pernyék keletkezéséről, típusairól, fizikai és kémiai tulajdonságairól kapunk részletes bemutatót, majd a tanulmánykötet az ismert hasznosítási lehetőségeket tárgyalja részletesen. Kiemelt cél továbbá a pernyében lévő kritikus elemek (pl. ritkaföldfémek) kinyerésének tanulmányozása.

A termelő ipar nyersanyagigényének biztosítása érdekében a hulladékok és ipari melléktermékek hasznosítása világszerte felgyorsult. A korábban lerakókon elhelyezett melléktermékek értékes anyagait egyre nagyobb arányban hasznosítják másodnyersanyagként, mára felértékelődtek a bennük rejlő hasznos anyagok és az ezekből előállított termékek. A Magyarországon eddig keletkezett pernye mennyisége, becslések szerint, kb. 200 millió m^3, amely a jövőben jól felhasználható másodnyersanyag forrást jelenthet. Ehhez adódik a folyamatosan keletkező pernye mennyiség (kb. 2 millió t/év), amely önmagában is a Magyarországon keletkezett szilárdhulladék tömeg jelentős részét adja, és jelenleg csak kb. 20%-ban hasznosul. Az európai viszonylatban alacsonynak számító hasznosítási arányt elsősorban előkészítéstechnikai hiányosságokkal magyarázhatjuk. Ezen belül is a garantált és egyenletes minőség biztosítása kritikus a potenciális feldolgozó ipar számára (finomság, izzítási veszteség, aktivitás index, stb.).

A szén eltüzelésekor keletkező pernye minősége döntően a kőszén fajtájától függ. Fő komponense az amorf alumínium-szilikát (üveg), ezen kívül különböző ásványok, mint pl. mullit, kvarc, hematit, magnetit, mész, anhidrit és földpát is előfordulnak, amelyekben, kisebb mennyiségben más elemek, pl. Fe, Na, K, Ca, P, Ti és S is kimutathatók. A benne lévő nehézfém későbbi kioldódása a kémiai összetétel mellett a pernye felületi viszonyaitól (fajlagos felület) is függ, ami egyúttal a pernye lehetséges hasznosítási vagy ártalmatlanítási módját is meghatározza. A hasznosítás lehetőségét tovább bonyolítja, hogy az erőművek egyre nagyobb érdeklődést mutatnak az alternatív tüzelőanyagok, pl. a biomassza, mint megújuló erőforrás iránt, mivel ezek a CO_2-kibocsátás szempontjából kedvező elbírálás alá esnek. Alkalmazásuk gazdasági szempontból előnyös, mert a kőszénnel azonos fűtőérték olcsóbban beszerezhető. Azonban, míg a szénhamu kb. 80%(m/m)-át alumínium-szilikát teszi ki, addig a biomassza hamujában szilícium, kalcium és kálium szervetlen sói, foszfátjai, karbonátjai és szulfátjai, valamint oxidjai nagyobb mennyiségben fordulnak elő, befolyásolva a felhasználhatóságot. A pernyeminőség változatossága miatt egyre inkább előtérbe kerülnek a pernye előkészítési eljárások és azok alkalmazhatósága. A pernye előkezelése lehetővé teszi a felhasználó igényeinek megfelelőbb termék előállítását. Például beton-előállításhoz csak a <5%(m/m) izzítási veszteséggel rendelkező pernye alkalmas, ugyanakkor útépítésnél a bitumenes hordozóréteghez kifejezetten előnyös a nagy, max. 15%(m/m) széntartalmú pernye.

A tanulmánykötetben leírtak a legteljesebb képet nyújtják a pernyehasznosítás jelenleg ismert lehetőségeiről és egyértelművé teszik, hogy az erőműi pernye széleskörűen hasznosítható mind az alacsony előkészítettségű anyagokat (pl. utak töltésépítése), mind pedig a nagy hozzáadott értékű termékeket (pl. geopolimereket, szenoszfereket, speciális kompozitokat, a környezetvédelmi ipar számára mesterséges zeolitokat vagy a pernyéből kinyerhető ritkaföldfémeket, kritikus elemeket) előállító és felhasználó iparágak alapanyagaként.

A tanulmánykötet összeállításánál a szerzők gondossága és alapossága hozzájárult egy olyan tudásbázis létrehozásához, mely bizonyára sok segítséget nyújt a pernyehasznosításban jártas és az abból kifejlődő magyar iparnak és az abban tevékenykedő szakembernek. Köszönet illeti a szerkesztő Dr. Mucsi Gábor és a lektorok Dr. Kovács Ferenc és Dr. Gável Viktória segítő, koordináló munkáját, mely a kutatói tevékenység keretein belül szem előtt tartotta a CriticEl projekt céljainak megvalósítását is.

Budapest, 2014. június

Dr. Szabó László
Senior Training Manager
Duna-Dráva Cement Kft.

1. Bevezetés

Az erőműi pernye a széntüzelésű hőerőművek szilárd maradványanyagának finom frakciója. A maradékanyag durva méretű szemcséit kazánsalaknak nevezik. A pernye és a salak is a szén kísérőásványaiból keletkezik, amelyek a kazánban történő égetés következtében oxidált állapotba kerülnek. Az erőműi pernye többnyire gömbölyű, üveges szemcséjű, puccolános tulajdonságokkal, ill. puccolános aktivitással rendelkező porszerű maradékanyag, amely vízzel keverve önmagában rendszerint nem, de finomra őrölve, szokásos környezeti hőmérsékleten, víz és mész jelenlétében megköt, megszilárdul (Opoczky, 2001).

A pernye egy régóta használt „alapanyag", amelyet elsősorban igen széles körben az építőiparban alkalmaznak. A Nápolyi-öbölben Puzzouli településen használták először kötőanyagként a vörös vulkáni hamuból (tufa) – amely összetételét illetően nagyon közel áll az erőműi pernyékhez (Wesche, 2005) – és mészből álló ún. római cementet Kre. 75-ben, amely egyfajta beton alapanyaga volt (Stanley, 1979). Ezzel körülbelül egyidőben Totonacas ókori kultúrájában a mai mexikói város, Veracruzhoz közel könnyűbeton szerkezetet építettek (Rivero-Villareal & Cabrera, 1999) vulkáni pernyéből.

Ezeken túlmenően az első pernyealapú építkezések egyike hozzávetőlegesen Kre. 55-re tehető, Pompei városában. Több neves építmény mellett a római Kolosszeum vagy a Pantheon építéséhez is vulkáni hamut használtak fel (Sear, 2001). A több mint 50 m átmérővel rendelkező Pantheon dómjához mai szóhasználattal ún. könnyűbetont használtak, amelyet úgy állítottak elő, hogy könnyű aggregátumot (pumicitet) és légképző adalékot (állati vért) kevertek össze puccolános anyaggal, azaz vulkáni hamuval.

Napjainkban a pernyehasznosítás az egyszerű töltőanyagtól (pl. utak töltése) kezdve, a beton kötőanyagán át egészen a nagy hozzáadott értékű termékekig (szenoszferek, mesterséges zeolitok) egy igen széles skálán mozog. Az elmúlt években jelentősen megnőtt az ezirányú kutatások száma, amelyet a területen megjelent publikációk mennyisége is jelez. Az Elsevier folyóiratai által publikált pernye témájú cikkek száma a 2008-2013 közötti időszakban közel kétszeresére emelkedett. A téma fontosságát és aktualitását az adja, hogy évről évre világszerte egyre nagyobb mennyiségű erőműi pernye keletkezik az energiaigény folyamatos növekedésének következtében, amely egyrészt környezeti kockázatot jelent, másfelől pedig pl. a cement helyettesítése révén gazdasági előnyökkel járhat.

Földünk lakossága jelentős mértékben növekszik, amely gyarapodás a következő években, évtizedekben a fejlődő országoknak köszönhetően várhatóan jellemző lesz. Ez a vál-

zás mind a nyersanyagigény, mind pedig az energiaigény folyamatos, drasztikus növekedését jelenti a jövőre nézve. Az energia vonatkozásában a BP felmérése (BP Statistical Review of World Energy, 2013) szerint a szén alapú energiatermelés az egyik legelőkelőbb helyen áll a világ energiatermelése tekintetében, gazdaságos kitermelésének és kedvező árának köszönhetően. A 2012-es évben részesedése az összes energiaforráshoz viszonyítva kb. 28% volt.

A World Energy Outlook (2013) szerint a Kína által felhasznált szén mennyisége nagyjából megegyezik a világ összes többi országának szénigényével. A kutatók azt várják, hogy a világ szénigénye 2035-re 17%-os emelkedést fog mutatni. Ezen emelkedés 2/3-a 2020-ig következik be, amely döntő hányada Indiában, Kínában és Délkelet-Ázsiában fog realizálódni.

A bányászat és az előkészítés során a szén kísérőásványainak mennyiségét csökkentjük ugyan, de teljes mértékben eltávolítani nem tudjuk. Ezen előkészítő műveletek (pl. mosás) ellenére is a szén legtöbbször kb. 15%-os hamutartalommal érkezik az erőművekbe. Ezért a szén elégetésével, az emisszió mellett, szilárd maradványanyagokhoz, melléktermékekhez jutunk, amely anyagok mennyisége a fenti trendeket követve az eltüzelt energiahordozó mennyiségének növekedésével várhatóan emelkedni fog. A szén alapú energiatermelés szilárd halmazállapotú melléktermékeit gyűjtő néven angolul CCP-nek (Coal Combution Products = szén tüzeléséből származó termékek) vagy CUB-nek (Coal Utilization By-products = szén felhasználásából keletkező melléktermékek) nevezzük. Egy 2010-es felmérés szerint ezek évente több mint 780 millió tonna melléktermeket jelentenek világszerte (Heidrich et al. 2013), amelynek jelenleg kb. 53%-át hasznosítják valamilyen célra.

Az erőművek statisztikai adatait Európában az esseni (Németország) székhelyű European Association for Use of the By-Products of Coal-fired Power Stations (ECOBA), az Egyesült Államokban pedig az American Coal Ash Association (ACAA) gyűjti és dolgozza fel.

Hazánkban évente kb. kétmillió tonna pernye keletkezik (Mucsi, 2012), amelynek legnagyobb részét jelenleg pernyehányókon deponálják, ami komoly feladatokat jelent az erőművek üzemeltetőinek. A pernye lerakása azonban több szempontból is hátrányos. Először is a pernyetározók csökkentik az értékes mezőgazdasági és ipari területeket, és nem megfelelő deponálás esetében környezeti kockázatot jelentenek (víz- és levegőszennyezés). Továbbá a szóban forgó melléktermék nyersanyagként történő hasznosítása az általa kiváltott elsődleges ásványkincseinkkel, nyersanyagainkkal történő racionális és fenntartható gazdálkodást jelentené.

Az elsődleges nyersanyagok mennyiségének folyamatos csökkenése, és azok árának emelkedése világszerte arra ösztönzi a szakembereket, hogy a nagy tömegben rendelkezésre

álló másodlagos nyersanyagforrásokat kutassák. Ilyenek például az ipari melléktermékek, mint pl. a széntüzelésű erőművekben keletkező szállópernye és salak. Ezen anyagok jó fizikai és kémiai tulajdonságaiknak köszönhetően kiválóan alkalmasak többek között építőipari vagy építőanyagipari hasznosításra.

Az erőműi pernyét és salakot nem veszélyes anyagként tartja nyilván az Európai Hulladék Katalógus (European Waste Catalogue and Hazardous Waste List), a kazánsalak kódja EWC 10 01 01, a pernyéé pedig EWC 10 01 02. Mindezek ellenére az Európai Unión belüli országonként különböző szabályozások, törvények megnehezítik a pernyehasznosítás kérdésének egységes kezelését. Bizonyos országokban szinte ellenőrzés nélkül hasznosíthatóak a pernyék, máshol pedig vannak olyan területek, ahol a legnagyobb szigorral szabályozzák a fenti kérdéskört, meggátolva a hasznosítást, annak ellenére, hogy az környezetvédelmi és gazdasági előnyökkel járna.

Magyarországon jelentős változás állt be a szabályozásban a 2012-ben megjelent új Hulladéktörvénynek (2012. évi CLXXXV. törvény) köszönhetően. E szerint „valamely anyagot vagy tárgyat, amely olyan előállítási folyamat során képződik, amelynek elsődleges célja nem az ilyen anyag vagy tárgy előállítása, a következő feltételek együttes teljesülése esetén nem hulladéknak, hanem melléktermeknek lehet tekinteni: *a)* további felhasználása biztosított, *b)* előállítását követően – a szokásos ipari gyakorlattól eltérő feldolgozás nélkül – közvetlenül felhasználható…”. Ennek értelmében, ha fizikai és kémiai tulajdonságai alapján hasznosítható a pernye, akkor az melléktermékként kezelendő, megkönnyítve annak hasznosítását.

A kritikus elemek mind az elsődleges, mind pedig a másodlagos nyersanyagokban igen csekély mennyiségben (Sear, 2001) fordulnak elő (pl. Ge pernyében 20-100 ppm), ezért várhatóan az előkészítésük során jelentős mennyiségű hulladék (melléktermék) fog keletkezni. Ezzel összefüggésben a CriticEl projekten belüli (K modul) kutatómunkánk célja a kritikus elemeket tartalmazó nyersanyagok feldolgozásából (mechanikai, fizikai-kémiai és kémiai dúsításából) származó melléktermékek, hulladékok hasznosítása oly módon, hogy azok veszélyességét csökkentsük, toxikus komponenseit immobilizáljuk piacképes építőanyag ipari terméket eredményezve.

Az Európai Unió szabályozása szerint nagyon fontos feladatunk az olyan új technológiák és anyagok fejlesztése, amelyek lehetővé teszik az erőműi pernye nagy hozzáadott értékű termékként történő hasznosítását.

Fentiekkel összefüggésben jelen tanulmány célja, hogy áttekintést adjon az erőműi pernyék keletkezéséről, típusairól, fizikai és kémiai tulajdonságairól, valamint bemutassa a

tudomány és technika mai állása szerint jelentősebb hasznosítási lehetőségeket, eljárásokat, technológiákat. Továbbá kiemelt cél mind a szén, mind pedig a belőle keletkező pernye értékes összetevőinek, különös tekintettel a kritikus elemek, elemcsoportok kinyerésének tanulmányozása.

Irodalom

2012. évi CLXXXV. törvény a hulladékról

BP Statistical Review of World Energy, June 2013. *Data compilation: Energy Academy and Centre for Economic Reform and Transformation, Heriot-Watt University, www.energy.hw.ac.uk, London Printing Pureprint Group Limited, UK ISO 14001, FSC® certified and CarbonNeutral®*

Craig Heidrich, Jans Joachim Feuerborn, Anne Weir (2013): Coal Combustion Products: A Global Perspective. *World of Coal Ash Conference. April 22-25. in Lexington KY*

European Waste Catalogue and Hazardous Waste List. *Consolidated Text produced by the CONSLEG system of the Office for Official Publications of the European Communities, CONSLEG: 2000D0532 — 01/01/2002*

Kovács Ferenc (1999): A barnaszénerőművekben keletkező maradékanyagok jellemzői és hasznosításuk. *In: Bányászati és Kohászati Lapok. Bányászat. (132. évf.) 3. sz. p. 190-198.*

Mucsi Gábor (2012): Geopolimer Ipari Hulladékokból. *ISD DUNAFERR MŰSZAKI GAZDASÁGI KÖZLEMÉNYEK L:(4) Pp. 223-226.*

Opoczky, L.: A pernyék szilikátkémiai tulajdonságai (2001) Környezetvédelem eljárástechnikia, A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat, 55. Kötet

Sear, Lindon K. (2001): The Properties and Use of Coal Fly Ash. *Thomas Telford, London, UK*

Stanley, C.(1979): Highlights in the history of concrete. *British Cement Association, Crowthorne, 1979. ISBN 0-7210-1156X*

Rivero-Villareal R., Cabrera JG. (1999): The microstructure of two-thousand year old lightweight concrete. *International Conference, Gramado, Brazil*

K. Wesche (2005): Fly Ash in Concrete: Properties and Performance. *Report of Technical Committee 67-FAB Use of Fly Ash in Building. RILEM (The International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures) E & FN SPON An Imprint of Chapman & Hall ISBN 0 419 15790 5*

World Energy Outlook 2013: IEA PUBLICATIONS, 9 rue de la Fédération, 75739 Paris Cedex 15, Layout in France by Easy Catalogue - Printed in France by Corlet, October 2013

2. Szenek földtani és ásványtani tulajdonságai, különös tekintettel a kritikus elemekre, elemcsoportokra

2.1. A magyarországi kőszén- és lignit-előfordulások rövid áttekintése

Less György
Miskolci Egyetem, Ásványtani – Földtani Intézet
E-mail: foldlgy@uni-miskolc.hu

Magyarország jelentős kőszén- és lignitvagyonnal rendelkezik, melynek minősége a felső-karbon antracitoktól az alsó-jura (liász) feketekőszeneken és a felső-kréta, eocén, oligocén, alsó- és középső-miocén barnakőszeneken keresztül a felső-miocén (pannon) lignitekig változik. Ezen belül komoly gazdasági jelentőséggel a mecseki liász feketekőszén, az ÉK-dunántúli eocén és a borsodi–nógrádi alsó-miocén barnakőszén, valamint a mátra-bükkaljai és Ny-dunántúli (toronyi) pannon lignit bír.

Az alábbi összeállításban, mely döntően Némedi Varga (2010) és Kercsmár et al. (2012) adataira támaszkodik, ezen előfordulások mellett a teljesség kedvéért áttekintjük a kisebb jelentőségű lelőhelyeket is. A fenti két forrást, valamint az általuk idézett tanulmányokat (melyek a fenti két mű hivatkozásjegyzékében megtalálhatók), a továbbiakban terjedelmi okok miatt nem idézzük. A tárgyalt területek földrajzi elhelyezkedését az 2.1.1. ábra, az előfordulások numerikus jellemzőit az 1. táblázat mutatja be, melyhez a fenti két irodalom mellett Ettre et al., (1952) és Bartkó et al. (1966) adatait is felhasználtuk.

2.1.1. Felső-karbon (C_2) antracit-előfordulás Téseny–Bogádmindszent térségében

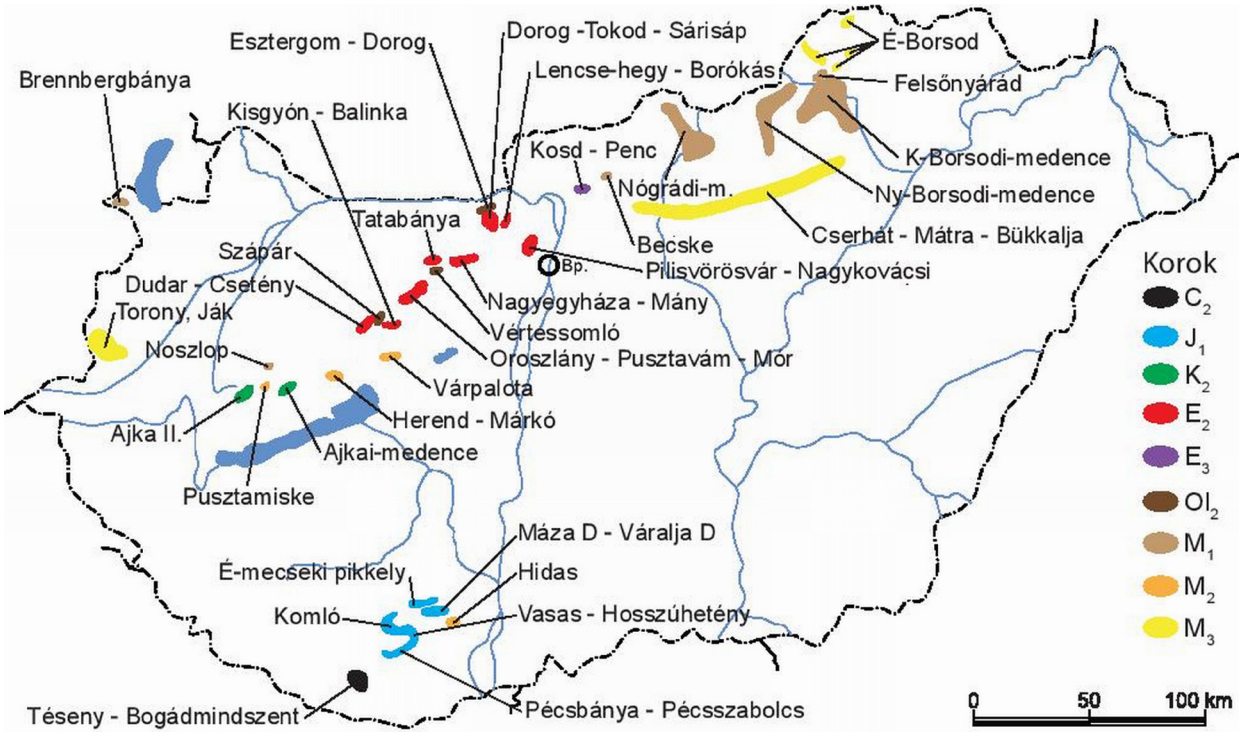
Az előfordulás a Ny-Mecsek miocén konglomerátumában talált növénymaradványos felső-karbon kavicsok révén került a kőszénkutatások látókörébe. A szálban álló összletet legteljesebben a Bogádmindszent Bm-1-es sz. fúrás harántolta, amely több mint 1000 m-t haladt benne. A felső-karbon képződmények feküjét egyetlen fúrás sem érte el, de az a Mecsek és a Villányi-hegység ismeretében, a Görcsönyi-hátság kristályospala sorozata (Baksai Komplexum) lehet. A képződményt néhol az alsó-perm Korpádi Homokkő törmelékes üledékei, többnyire viszont nem túl vastag (30–300 m) felső-pannon és pleisztocén képződmények fedik.

Kor	Formáció	Terület	Kiterjedés (km²)	Telepszám	Telepvastagságok (m)	Összes telep-vastagság (m)	Fűtőérték (MJ/kg)	Hamutartalom (%)	Illótartalom (%)	Nedvesség (%)	Kéntartalom (%)
C_2	Tésenyi Homokkő	Téseny–Bogádmindszent (Dél-Baranya)	<90	~20	0,2–0,4	3,5	29–34	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
J_1	Mecseki Kőszén	Pécsbánya–Pécsszabolcs	~10	39	0,2–7	35–45	19–23	30–40	15–23	1,2–2,2	2,4–4,8
		Vasas–Hosszúhetény	7–8	22	0,4–3,6	25–35	19–24	~40	23–28	1,4–3,4	2,2–3,3
		Komló	~13	21	0,8–11	30–35	19–24	35–43	30–35	1,9–4,0	2,0–4,1
		Máza D – Váralja D	~25	15	0,5–5,0	25–30	17–20	~40	30–35	2,0–4,0	1,8–3,0
		É-mecseki pikkely (Szászvár–Nagymányok)	~5	7	0,5–8,0	25–35	21–25	20–27	16–32	1,5–3,5	1,3–2,0
K_2	Ajkai Kőszén	Ajkai-medence	~25	5	0,2–5,5	4–13	11–20	~30	n.a.	20–25	1,1–4,4
		Gyepükaján–Devecser (Ajka II)	~20	3–5	0,2–10	10–12	9–10	35–40	n.a.	n.a.	n.a.
E_2	Dorogi Formáció	Dudar–Csetény	~30	3	0,8–2,5	3–4	12–17	11–16	25–35	24–29	2,1–3,7
		Kisgyón–Balinka	~25	3	0,8–4,5	5–8	11–16	22–26	25–40	14–30	1,5–4,5
		Oroszlány–Pusztavám–Mór	~50	2–3	0,4–2,5	2–5	12–23	8–32	23–44	13–21	2,0–6,0
		Tatabánya	~23	1–2	0,3–30	2–30	12–25	20–50	15–50	7–18	1,2–7,0
		Nagyegyháza–Mány	~20	2–3	0,3–15	3–30	16–21	15–40	36–42	15–25	n.a.
		Dorog–Tokod–Sárisáp	~130	2–8	0,3–10	5–17	14–23	10–30	21–42	8–16	2,4–7,0
		Pilisvörösvár–Nagykovácsi	~25	5–7	0,8–8	4–22	14,5–20	9–21	n.a.	15–20	2,9–5,2
	Tokodi Formáció	Lencse-hegy (Dorog), Borókás	<10	2–5	0,8–4,5	3–12	14–23	14–35	30–40	13–16	3,5–6,3
E_3	Kosdi Formáció	Kosd–Penc	6–10	2	0,2–2,5	0,5–2,5	18–20	25–30	n.a.	3,6–4,2	1,1–6,5

Ol_2	Csatkai Formáció	Szápár	~5	5	0,2–2	3,5–4	18–20	5–10	n.a.	14–17	n.a.
	Mányi Formáció	Vértessomló	~10	1–3	0,5–2,5	0,5–3,5	16–18	15–25	n.a.	13–16	0,7
		Esztergom–Dorog	~10	1–3	0,2–1,5	0,8–2,4	14–23,5	18–38	27–35	10–13	3,1–6,0
M_1	Somlóvásárhelyi F.	Noszlop	~1	4	n.a.	2,2–4,1	5–16	11–53	n.a.	n.a.	n.a.
	Brennbergi Barnakőszén	Brennbergbánya	~10	1	4–16	4–16	19–20	3–6	20–22	18–20	0,7
	Becskei Formáció	Becske	<5	2	0,2–1,4	0,5–1,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Felsőnyárádi F.	Felsőnyárád	<10	2	0,3–4,5	2–6	14–15,5	20–25	n.a.	n.a.	n.a.
	Salgótarjáni Barnakőszén	K-Borsodi-medence	~300	5	0,6–9	5–13	11–15	12–20	22–30	24–33	2–4
		Ny-Borsodi-medence	~200	3	0,8–5	5–10	10–19	11–37	24–28	14–32	1,5–5,5
		Nógrádi-medence	~150	3	0,4–5	3–7	9–20	12–45	13–25	5–19	0,3–2,8
M_2	Hidasi Barnakőszén	Herend–Márkó	5–7	3	3–10	15–17	6,3–11	13–22	16–28	43–48	0,3–3,0
		Hidas	~5	7	0,2–8	5–15	6–10	12–20	n.a.	40–50	1–3
		Várpalota	~60	1	5(–9)	5(–9)	8,5–11,5	8–15	20–30	36–53	1–3,5
		Pusztamiske	~2	2	0,5–3	0,7–3,7	7,5–8	18–23	n.a.	n.a.	n.a.
M_3	Edelényi Formáció	É-Borsod (Komjáti, Szendrő, Rudabánya, Aggtelek D)	~40	2–25	0,2–5	1–10	9–15	8–12	12–16	22–40	1–2,5
	Bükkaljai Lignit	Cserhát–Mátra–Bükkalja	~1000	2–15	1–7	5–25	5–11	15–30	18–20	40–50	2,0–3,0
	Toronyi Lignit	Torony, Ják	~120	7	1–5	10–18	6,3–10,5	20–23	n.a.	41–44	0,8–1

2.1.1. táblázat: A magyarországi kőszén- és lignit-előfordulások főbb numerikus jellemzői

C_2: felső-karbon, J_1: alsó-jura (liász), K_2: felső-kréta, E_2: középső-eocén, E_3: felső-eocén, Ol_2: felső-oligocén, M_1: alsó-miocén, M_2: középső-miocén (badeni), M_3: felső-miocén (pannon). F.: Formáció, n.a.: nincs adat



2.1.1. ábra: A magyarországi kőszén- és lignit-előfordulások földrajzi elhelyezkedése.
C_2: felső-karbon, J_1: alsó-jura (liász), K_2: felső-kréta, E_2: középső-eocén,
E_3: felső-eocén, Ol_2: felső-oligocén, M_1: alsó-miocén, M_2: középső-miocén (badeni),
M_3: felső-miocén (pannon)

A Tésenyi Homokkőbe sorolt rétegsor ciklikus felépítésű, uralkodóan homokkő, alárendelten aleurolit és aleuritos agyagpala képződményekből áll, amelyben apró kavicsos homokkő és konglomerátum betelepülések, valamint az összlet alsó 600 m-es szakaszán antracittelepek jelennek meg. A fúrások a legproduktívabb szakaszt 1052–1157 m között harántolták. A telepeket vékony kőszénzsinórok és csíkok kísérik. A Tésenyi Homokkő a litológiai és üledékföldtani jellegek alapján folyóvízi, tavi, mocsári, delta fáciesekkel jellemezhető, molassz kifejlődésűnek (hegységképződést követő lepusztulási terméknek) tekinthető üledék.

A Téseny–Bogádmindszenttől D-re eső Sellye és Cún közötti területen a szeizmikus és magnetotellurikus mérések alapján 1000–1800 m alatt feltételezhető az antracittelepes összlet jelenléte. Fúrások és geofizikai adatok alapján felső-karbon kőszén összlet jelenléte feltételezhető a D-Dunántúl egyéb területein (Szulok, Kálmáncsa, Dobsza, Darány és Homokszentgyörgy térsége), valamint a Duna–Tisza-köze D-i részén (Tázlár, Kiskunhalas, Szank-Nyugat, Bócsa és Nagykőrös térsége) is, de többnyire legalább 2000 m-es mélységben.

2.1.2. A mecseki alsó-liász (J_1) feketekőszén

A mecseki kőszénösszlet a Mecseki Kőszén Formációban foglal helyet, mely a hegység K- és ÉK-i részén Pécstől Hosszúhetényen és Komlón át Mága és Váralja D-i szomszédságáig nyomozható, valamint a hegység É-i pikkelyében (Szászvár–Nagymányok) is megtalálható. A hegység Ny-i részéről lepusztult.

A kőszénösszlet feküje a felső-triász Karolinavölgyi Homokkő folyóvízi törmelékes összlete, fedője az egyre mélyülő tengeri kifejlődésű középső-liász Vasasi Márga („foltos-márga"). Az átmenet mind a fekü, mind a fedő felé folyamatos. A kőszénösszletet számos helyen alsó-kréta alkáli bazalt töri át, a termális kontaktusokon természetes koksz alakult ki. A kőszénképződés limnikus (tavi) környezetben indult meg, majd a liász idején folyamatosan egyre inkább paralikus (tengeri közbetelepülésekkel tagolt) kifejlődésűvé vált a transzgresszió előrehaladtával.

A kőszénmedence több, egykor összefüggő részterületből tevődik össze, Ezek DNy-ról ÉK felé haladva: Pécsbánya–Pécsszabolcs, Vasas–Hosszúhetény, Komló, Mága-D–Váralja-D és Nagymányok–Szászvár térségében az É-mecseki pikkely. A Mecseki Kőszén Formáció vastagsága É-ról D felé növekszik: Nagymányokon 120 m, Szászváron 180–200 m, Komlón 350–450 m, Vasas és Hosszúhetényen 600–00 m, míg Pécsbányán és Pécsszabolcson 1000–1200 m. A műrevaló kőszéntelepek vastagsága ezzel ellentétes irányú változást mutat, azaz D-ről É felé nő. A formáción belül a kőszén aránya 3,8–12,2% között változik, D-ről É felé növekszik, ezzel párhuzamosan a kőszén illótartalma viszont csökken.

2.1.3. A DNy-bakonyi felső-kréta (K_2) barnakőszén

A bakonyi felső-kréta kőszéntelepes összlet, az Ajkai Kőszén Formáció az idősebb mezozoos (triász–jura, alsó- és középső-kréta) képződményekre üledékhézaggal települő felső-kréta üledékciklus része, melynek kezdetén a DNy felől érkező tengerelöntés következtében csökkentsósvízi lápok alakultak ki. A kőszéntelepes összlet rétegtani feküje a folyóvízi törmelékes összlet (Csehbányai Formáció), amellyel ÉK felé össze is fogazódik.

A kőszénösszlet típusterülete az Ajkai-medence, ahol a 40–100 m vastag összleten belül az alsó telepek limnikusak, a felsők paralikusak. Magyarpolánynál és Devecser környékén három telepcsoport fejlődött ki, Gyepükaján térségében (Ajka–II. kőszénterület) csak az alsó telep műrevaló. Innen DNy felé a redukált vastagságú formáció tengeri kifejlődésekkel fogazódik össze. A kőszénösszlet rétegtani fedőjét a felső-kréta márgasorozat alkotja (Jákói és Polányi Márga), amely a központi hátság felé a sekélytengeri, zátonyfáciesű Ugodi Mészkővel fogazódik össze. A felső-kréta üledékciklus kőzeteit szögdiszkordanciával paleogén (eocén és oligocén) képződmények fedik.

2.1.4. Középső–felső-eocén (E_2 és E_3) barnakőszén-előfordulások

A Magyar Paleogén Medence fejlődésének korai szakaszához köthető eocén kőszénképződés feltételeit a fokozatos, kezdetben lassú süllyedés és a meleg, csapadékos trópusi éghajlat dús növényzete biztosította. Az eocén kőszéntelepek ma egy minden oldalról, a késő-eocén–oligocén–középső-miocén során kialakult szerkezeti elemekkel határolt, eredeti helyéről és környezetéből kiszakított (allochton) egységes medencerész kisebb részmedencéiben (ld. 2.1.1. táblázat) találhatók.

A középső-eocén (E_2) Dorogi Formáció: az ÉK-Dunántúl legfontosabb barnakőszén-összlete
A kőszéntelepes Dorogi Formáció képződése a Magyar Paleogén Medence eocén üledékciklusának transzgresszív (tengerelöntéses) szakaszához kötődik. Az üledékciklus képződményei mindenütt szögeltéréssel települnek a mezozoos képződményekre. Az elöntés során a területet DNy (a Zalai-medence, majd a DNy-i Bakony) felől érte el a tenger, fokozatosan haladva ÉK-i irányban. A szárazföldön folyóvízi, tavi üledékképződés, a kiemeltebb részeken lepusztulás, karsztosodás, helyenként a bauxitos képződmények áthalmozódása (Gánti Bauxit) zajlott. Általában ez a változatos, változó vastagságú, törmelékes üledékes, helyenként édesvízi karbonátos összlet adja az eocén kőszéntelepek fekvőképződményeit.

A középső-eocén vége felé a tengerparti mocsarakban és a mezozoos hátak mögötti elzárt háttér lagúnákban nagy mennyiségű szervesanyag felhalmozódása indult meg elsőként a

Bakony ÉNy-i (Dudar–Csetény), majd ÉK-i (Kisgyón–Balinka) előterében. A tengerelöntés előrehaladtával a kőszénképződés áttevődött a Vértes ÉNy-i (Oroszlány–Pusztavám–Mór), É-i (Tatabánya) és ÉK-i (Nagyegyháza–Csordakút–Mány) előtereibe, valamint a Gerecse É-i részére (Dorogi-medence). A Dorogi Formációhoz sorolható legfiatalabb kőszénképződési terület Pilisvörösvár–Nagykovácsi térségére esik, míg a kosdi kőszénelőfordulás kora már késő-eocén (Kosdi Formáció, ld. később).

A bonyolult aljzatmorfológia és a tenger oszcillációja miatt az egyes részmedencék kőszén-összleteinek rétegsorai és jellemzői között jelentős különbségek figyelhetők meg (2.1.1. táblázat). Ezt jelzik a kőszéntelepes összletbe települő hol tavi, hol sekélytengeri márga, homokos márga, meddő rétegek, majd feljebb az egymással összefogazódó, már tisztán tengeri, hol törmelékes, hol karbonátos fedőképződmények (Csernyei Formáció, Csolnoki Agyagmárga, Kincsesi Formáció, Szőci Mészkő).

Lencse-hegy, Tokodi Formáció: a Dorogi-medence kísérő középső-eocén (E_2) barnakőszén-összlete

A Magyar Paleogén Medence fokozatos mélyülését a középső-eocén végén a medencétől É-ÉK-re elterülő, és ekkor kiemelkedni kezdő Kárpátok felől, ellenkező irányból beáramló törmelékanyag által kiépített deltarendszer megállította. Ennek változatos morfológiája és áramlásviszonyai rendkívül változatos üledékképződési körülményeket teremtettek, ami a mind vertikálisan, mind laterálisan nagyon változékony Tokodi Formáció (homokkő, agyag, márga, édesvízi mészkő) felhalmozódásához vezetett. Ezen belül az egyes deltahátakon kialakult ártéri, mocsári–lápi környezetekben a szervesanyag-felhalmozódás feltételei is megvalósultak, amiből később a lencse-hegyi kőszénösszlet (Tokodi Formáció Lencsehegyi Tagozat) képződött. Ez a kifejlődés a Dorogi-medence ÉK-i részének szerkezetileg elválasztott részmedencéjében található, és a Dorogi Formáció kőszéntelepei fölött 120–140 m-rel jelenik meg. A meddő édesvízi mészkő, homokkő és márga. A kőszéntelepeket késő középső-eocén karbonátos rétegsor (Szőci Mészkő Formáció) fedi 50–100 m vastagságban.

A kosdi felső-eocén (E_3) barnakőszén-előfordulás

A Naszály DK-i oldalán, Kosd–Penc térségében lévő, kis gazdasági jelentőségű felső-eocén kőszénkibúvás a medencefejlődés szempontjából pontosan ugyanolyan helyet foglal el a Magyar Paleogén Medence eocén üledékciklusában, mint a középső-eocén felső részének Dorogi Formációja, de a terület K-ebbi elhelyezkedése miatt a tengerelöntés ide már csak a késő-eocén elején ért el.

A fekü felső-triász karbonátos kőzeteire a Kosdi Formációba sorolt breccsa és konglomerátum, valamint szárazföldi tarkaagyag és aleuritos agyag települ. E terresztrikus (szárazföldön képződött) fekvő összlet fölött limnikus (tavi) fáciesű, 5–10 m vastag, több kőszéntelepet tartalmazó kőszéntelepes összlet települ. A képződmény fölött elegyesvízi, molluszkás (kagylókat és csigákat tartalmazó), aleuritos mészmárga következik. A Kosdi Formáció teljes vastagsága helyenként elérheti a 30–32 m-t. E fölött a szintén felső-eocén Szépvölgyi Mészkő Formációba sorolt tengeri mészmárga és mészkő helyezkedik el.

2.1.5.Felső-oligocén (Ol_2) barnakőszén-előfordulások

A Dunántúli-középhegység területén kimutatható felső-oligocén kőszéntelepes összletek és szenes indikációk fő elterjedési területe az É-Bakony–Vértes–Gerecsétől ÉK-re lévő térség, ahol az oligocén elején kialakult Paratethys nevű beltenger partvidékének mentén kialakult kisebb mocsarak, lefűződött öblök lehetőséget teremtettek a kőszénképződésre. Közös jellemzőjük a kis gazdasági jelentőség, valamint, hogy bányászatukkal már legalább 50 éve felhagytak.

Szápár, Csatkai Formáció

A Bakony hegység É-i előterében, Mórtól kissé NyDNy-ra található a szápári barnakőszén előfordulás. A fekü eocén képződményekre, a Padragi Márga különböző szintjeire (mely alatt a dudar–cseténi terület kőszéntelepes képződményei találhatók) eróziós diszkordanciával települ a molassz fáciesű, folyóvízi felső-oligocén Csatkai Formáció, melynek alsó részében található a max. 120 m vastag tavi–mocsári fáciesű agyagos, karbonátos, kőszenes összlet (Csatkai Formáció Szápári Tagozat). A kőszén bitumentartalma igen nagy, sárga színű fosszilis gyantája még nem borostyán, hanem annak egy változata, a „jásdit" (Jásd községről). A kőszenes összlet fedőjét a Csatkai Formáció édesvízi, folyóvízi képződményei (tarkaagyag, agyag, agyagmárga, homok, homokkő, kavics és konglomerátum) alkotják, melyek Zirctől Móron át a Vértes előteréig követhetők, ahol a Mányi Formáció tengerparti fácieseivel fogazódnak össze.

Mányi Formáció

A formáció fő elterjedési területe a Vértes–Gerecsétől K-re lévő térség, ahol a partvidék mentén kialakult kisebb mocsarakban, lefűződött öblökben történt a kőszénképződés.

A Mányi Formáció rétegsora alapvetően finomszemű törmelékes üledékek (homok, aleurit, agyag és ezek kötöttebb változatai, alárendelten kavics, konglomerátum, tarkaagyag) váltakozásából épül fel. Szögdiszkordanciával települ ritkán idősebb oligocén, gyakrabban eo-

cén, vagy mezozoos képződményekre. A formáció rétegsorának alsó harmadában, esetenként a bázisán fejlődött ki a limnikus–paralikus kőszéntelepes összlet, amelyet Mogyorósi Tagozat néven különítünk el. Kőzettani összetétele barnakőszén, szenes agyag, molluszkás márga. Vastagsága legfeljebb 10 m. A Mányi Formációt negyedidőszaki képződmények fedik.

A Mányi Formáció Mogyorósi Tagozatába tartozik a vértessomlói valamint a Dorog–Esztergom–Mány környékén több helyen kimutatott kőszénelőfordulás.

2.1.6. Alsó-miocén (M_1) barnakőszén-előfordulások

Alsó-miocén (felső-egri–eggenburgi–ottnangi–kárpáti) kőszéntelepeket a Dunántúlon és az Északi-középhegységben találunk. A kőszénképződés színtere továbbra is a Központi Paratethys peremvidéke volt. Komoly gazdasági jelentőséggel csak a Salgótarjáni Barnakőszén (Nógrádi- és Borsodi-medence) bír.

Somlóvásárhelyi Formáció

Az előfordulás Noszlop területén, a község É-i része alatt található, kiterjedése nagyon kicsi. Az oligocén Csatkai Formációra települő tavi–mocsári fáciesű, agyagos–fás barnakőszén-összlet a felszín alatt jellemzően 10–70 m mélységben található, legnagyobb mélysége 120 m. Fedőjét negyedidőszaki képződmények alkotják, vagy ritkábban fiatalabb miocén képződmények fejlődnek ki folyamatosan belőle.

Brennbergi Barnakőszén

A brennbergbányai barnakőszén-előfordulás a Soproni-hegység Ny-i részén, lapos medencében található. A NyÉNy–KDK irányú, kb. 8 km hosszú és 2 km széles terület D-i szegélye és NyÉNy-i vége átnyúlik Ausztria területére.

Az aljzatot az Alsó-Ausztroalpi takarórendszerhez tartozó Soproni Kristályospala Formációcsoport alkotja, melynek metamorf kőzeteire a kora-miocén közepétől a vízfolyások finomszemű törmeléket szállítottak. A területen időszakosan édesvízi láp is létrejött. A Brennbergi Barnakőszén Formációba tartozó, kb. 50 m vastag limnikus barnakőszén-összlet a finom törmelék és a lápi eredetű szervesanyag-felhalmozódás váltakozásából áll, amelyben egy vastagabb autochton (helyben képződött) barnakőszén-telep foglal helyet, mely É felé elvékonyodik, majd kimarad. A kőszéntelepre éles határral, vékony rétegben barna, bitumenes agyagpala, majd kőszénzsinórokkal tagolt finom homokkő következik. Rétegtani fedője a Ligeterdői Kavics Formáció osztályozatlan, durvatörmelékes, homokos–kavicsos üledékösszlete.

Becskei Formáció

A cserháti (Becske, Szandaváralja, Herencsény környéki) barnakőszén-előfordulás a Magyar Paleogén Medence felső-oligocén–alsó-miocén üledékciklusának cikluszáró üledéke. Az oligocén képződményekből folyamatosan kifejlődő Becskei Formáció közepe táján található kb. 10 m vastag csökkentsósvízi, mocsári–folyóvízi kőszéntelepes összlet magasabb fedőjében üledékhézaggal fiatalabb alsó-miocén üledékek települnek.

Felsőnyárádi Formáció

Lokálisan, Felsőnyárád–Jákfalva térségében, a Darnó-zónában, a Borsodi-medence közepén, az annak fő barnakőszén-összletét adó Salgótarjáni Barnakőszén, és annak feküje, a Gyulakeszi Riolittufa („alsó riolittufa") alatt egy mélyebb alsó-miocén barnakőszén-összlet található a Felsőnyárádi Formációban. A formációt a Pétervásárai és Szécsényi Formációkkal egyidejű peremi, Felsőnyárád környékén transzgresszív, édesvízi, majd fokozatosan tengeri rétegekből felépített rétegsor építi fel, benne 2 limnikus (tavi) kőszénteleppel.

Salgótarjáni Barnakőszén

A Salgótarjáni Barnakőszén Formáció műrevaló kőszéntelepeket tartalmazó összlet, mely a csereháti Alsóvadásztól a Bükk-hegységet É-ról és Ny-ról övező Borsodi-medencében követhető, majd kisebb megszakítás után a Mátra É-i lábánál, ill. a Nógrádi-medence D-i részén É felé folytatódik. Salgótarjánnál ÉNy felé fordul, és Nógrádszakál környékén áthúzódik a szlovákiai Modry Kameň (Kékkő)-i medencerészbe.

A kőszéntelepes Salgótarjáni Formáció lényegében folyamatosan fejlődik ki a Gyulakeszi Riolittufából („alsó riolittufa"), és fedője, az Egyházasgergei Homok is folyamatosan települ rá. Az előfordulás magyarországi része három nagy egységre tagolódik, Ny-ról K felé a Nógrádi-, a Ny-Borsodi- és a K-Borsodi medencére, melyek rétegsora egymástól kissé eltér. A Borsodi-medence két felét a Darnó-zóna választja el. A kőszén-összlet vastagsága a Nógrádi- és Ny-Borsodi-medencében 50–180 m, a K-Borsodi-medencében 300 m. A kőszéntelepek számozása felülről lefelé történt. Nógrádban és Ny-Borsodban három (I–III), K-Borsodban, pedig öt (I–V) főtelep és 7–8 vékony kísérőtelep ismeretes. Ny-ról K felé haladva fokozatosan növekszik mind a telepes összlet teljes vastagsága, mind a kőszéntelepek száma és vastagsága. A Nógrádi-medencében az alsó két telep limnikus, a felső paralikus. A Borsodi-medencében a telepek nagyobbrészt paralikusak.

2.1.7. Középső-miocén (M_2) barnakőszén-előfordulások: Hidasi Barnakőszén

Bányászati célokra számításba vehető középső-miocén (badeni) barnakőszén-előfordulások a Dunántúlon, szigethegységeink peremi részén kialakult, és a Paratethys nyíltvízi medencéitől többé-kevésbé elzárt részmedencékben, ill. öbölnyúlványokban létrejött mocsarakban képződtek. A kőszénképződés feltételei a badeni során különböző időben és különböző helyszíneken álltak rendelkezésre. Így a Dunántúl több, egymástól független üledékgyűjtőjében fejlődtek ki kőszéntelepek, amelyek kora is kissé eltérő. Valamennyi badeni kőszéntelepes összlet a Hidasi Formációba tartozik, de az egyes területeken annak különböző tagozataiba lettek besorolva.

A badeni kőszéntelepes összletek kisebb üledékhézaggal mindenütt idősebb miocén képződményekre transzgredálnak. A kőszéntelepek között mind paralikus (Várpalota, Pusztamiske), mind limnikus kifejlődésűek (Herend) előfordulnak. Hidason a paralikus és limnikus viszonyok többszöri váltakozása jellemző.

A kora-badeniben végbement tenger-előrenyomuláshoz köthető a herend–márkói kőszénképződés: a feküt képező kontinentális mészkonkréciós agyag magasabb részén fokozatosan jelennek meg a kőszenes agyagcsíkok, barnakőszén rétegecskék.

A Mecsek ÉK-i részén, Hidas környékén a Mecsek szárazulatának öblében az alsó-badeni összletre kisebb üledékhézaggal települ a kőszéntelepes, fiatalabb badeni üledék, melyet középső-badeni tengeri üledékek fednek.

A várpalotai és pusztamiskei kőszéntelepes összlet képződése a késő-badeni tenger-előrenyomulással kapcsolatos. Várpalotán az alsó-badeni üledékek lerakódása után kiemelkedés történt, és az ezt követő lepusztulás során szárazföldi üledék halmozódott fel. A kiemelkedést süllyedés követte, és a késő-badeni tenger benyomult a területre. Kezdetben mocsári üledékképződés és kőszénképződés történt. A bányaműveléssel feltárt kőszéntelep felépítése egyre mélyülő fáciesekre utal. Pusztamiskén a késő-badeni folyamán beszakadt árokba nyomult be a tenger, lokális kőszénláp kialakulását eredményezve.

2.1.8. Pannon (késő-miocén – M_3) lignit-előfordulások

A késő-miocén (pannon) lignitképződés globális éghajlati viszonyokhoz és hegységképző lemeztektonikai eseményekhez közvetlenül nem köthetően, speciálisan a Kárpát-medence belső részén, a Központi-Paratethys utódjaként kialakult Pannon-tó feltöltődéséhez kapcsolódik. A Pannon-tó a késő-miocénben kialakult termális süllyedés következtében jelentős mélységű, nagy szintkülönbségekkel jellemezhető, egyenetlen aljzatmélységgel rendelkező, elzárt, sós vizű, lefolyástalan medence volt. A tóba ÉNy és ÉK felől érkező vízfolyások del-

tarendszerének törmelékanyaga folyamatosan töltötte fel a medencét, időben fiatalodva és térben DK felé szorítva a nyílt és sós vizű medencét, miközben a beömlő folyók környezete fokozatosan kiédesedett.

Legkorábban a medence ÉK-i részén jelentek meg a lignittelepek, ahol 10–11 millió évvel ezelőtt, a kora-pannonban folyóvízi környezetben és ártéri mocsarakban halmozódott fel a szervesanyag (É-Borsod). Ezután, a késő-pannon időszak (7–8 millió éve) szubtrópusiba hajló éghajlatán, az addigra feltöltődött, az ÉNy-i és ÉK-i durvatörmelékes üledékbehordás fő zónáján kívül eső, nyugodtabb medenceperemek (Cserhát–Mátra–Bükkalja; Ny-Vas: Torony, Ják) *Taxodium* (mocsárciprus) erdőkkel borított mocsaras környezeteiben halmozódott fel a szervesanyag.

Edelényi Formáció (É-borsodi lignit-előfordulások)

É-Borsodban négy kisebb, vélhetően egymással valaha átjárók révén összefüggött lignit-előfordulás található az Edelényi Formáció Debrétei Tagozatában.

1. A Komjáti-medence alsó-pannóniai lignittelepes összletének vastagsága 180–200 m. A telepek lencsések, kifejlődésük a DNy-i és ÉK-i medencerészben különböző. A telepképződés súlypontja az idő előrehaladtával az ÉK-i részre tevődött át. A medence közepén nagyszámú, de gyenge minőségű lignittelepet harántoltak a kutatófúrások.

2. A Szendrői-medencében az Edelényi Formáció rétegsorát három egységre lehet bontani. Az alul lévő agyagos, kavicsos összletre települ a mocsári–lápi környezetben felhalmozódott lignittelepes sorozat, amit egy tarkaagyagos összlet fed.

3. A rudabányai üledékgyűjtő völgyrendszerében kis kiterjedésű, mocsaras medencék alakultak ki, melyek üledékcsapdaként működtek. A lignittelepes összlet felhalmozódása három szakaszban történt: az első szakasz mélylápi képződményeket tartalmaz (3 lignitteleppel), a második nyíltvízi képződményeket, a harmadik erősebb vízáramlás mellett főként uszadékfából, ill. ezek már részben elbomlott maradványaiból keletkezett lignittelepekből áll.

4. Az Aggteleki Karszt D-i pereme alsó-pannóniai összletének alsó részében a triász mészkőre 10–60 m vastagságú konglomerátum települt. Ebből rétegváltakozással fejlődik ki az uralkodóan szürke színű, helyenként lilás árnyalatú, lignittelepes, agyagos–homokos összlet. A szénkőzettani vizsgálatok szerint a lignitrétegek beszállított fű-, sás- és levélmaradványokból képződtek.

Bükkaljai Lignit (Cserhát–Mátra–Bükkalja)

A nagyalföldi üledékgyűjtő É-i peremvidékén, a cserhát–mátra–bükkaljai területen, mintegy 120 km hosszban Egyházasdengeleg térségétől Emődig alakultak ki jelentős kőszénlápok

5–15 km szélességben. A lignittelepes összlet feküképződménye nagy vastagságú, üledékes, részben vulkáni üledékösszlet. A lignittelepes sorozat, a Bükkaljai Lignit Formáció szürke, kékesszürke tarkaagyag, homok és lignit közbetelepülésekkel. Az egyes, deltasíksági fácies víz fölött és alatt keletkezett rétegeinek váltakozásából álló telepek vastagsága elérheti a 10–15 m-t is. A kőszéntelepes rétegsor vastagsága, ezzel együtt a padok száma is a mélység felé növekszik. A lignittelepek gyakran szétseprűződnek, kiékelődnek. ÉNy-i irányban, csapás mentén a teljes összlet kiékelődik. A lignittelepek a középhegységek pannon kor utáni erőteljes kiemelkedésének következtében kerültek a felszín közelébe, míg a fiatalabb telepek a medence irányában vastag pliocén és negyedidőszaki rétegsorral fedettek.

Toronyi Lignit (Torony, Ják)

Szombathelytől nyugatra, Torony és Nárai térségében a megkutatott terület É–D-i irányban 17 km hosszú, K–Ny-i irányban 6–11 km széles. A Pannon-tó feltöltődéses szakaszában, a felső-pannóniai emelet felső részén megközelítőleg 80 m vastag kőszénösszlet alakult ki. A telepes összlet csapása ÉK–DNy-i és DNy-irányban Ausztria területén (Ilz, Deutschutzen, Henndorf) folytatódik, ahol korábban bányák is működtek. A feltöltődéshez kapcsolódó, a deltasíkság víz fölötti és alatti részén keletkezett agyagos–kőzetlisztes–homokos rétegekből álló kőszénösszletben köztestelep jellegű, limnikus fáciesű telepek sekély- és átmeneti-, illetve mélylápi környezetben képződtek. A területen 4 jelentősebb kőszéntelep és több vékony kőszénlencse fejlődött ki. A telepek vastagsága eléri a 6 m-t is, az összvastagság 10–18 m. A fedőben kb. 100 m vastag, uralkodóan folyami eredetű, keresztrétegzett homokból és alárendelten homokos agyagból álló rétegsor következik. DK (Ják, Balogunyom) felé erre a fedőösszletre egy magasabb szintű, 10–15 m vastag kőszénösszlet települ, amelyen belül a három, 1–2 m vastag telepet 4–6 m vastag meddőrétegek választják el egymástól.

Irodalom

Bartkó L., Hegedűs Gy. & Kókai J. (1966): A kőszén. *In*: Jantsky B. (szerk.): *Ásványtelepeink földtana. Nyersanyaglelőhelyeink*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 49–87.

Ettre L., Romwalter A., Szádeczky-Kardoss E. & Takács P. (1952): *A kőszén képződése, kémiája és bányászata*. Nehézipari Könyvkiadó, Budapest, 211 p.

Kercsmár Zs. (szerk.), Budai T., Füri J., Gulácsi Z., Püspöki Z., Selmeczi I. & Szentpétery I. (2012): *A magyarországi kőszénterületek földtani jellemzése*. Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, 114 p.

Némedi Varga Z. (2010): *Kőszénföldtan. A magyarországi kőszénelőfordulások áttekintésével és bibliográfiájával*. Bíbor Kiadó, Miskolc, 245 p.

2.2. A magyarországi szenek és széntüzelésű erőműi pernyék nyomelem-tartalma

Horváth Réka
Miskolci Egyetem, Ásványtani – Földtani Intézet
E-mail: horvathreka88@gmail.com

A kőszén a Földön a legelterjedtebb fosszilis energiahordozó. Vejahati et al., (2010) tanulmánya szerint a világ energiatermelésének közel 1/3-a a mai napig kőszén-féleségek égetéséből származik. A kőszén gyakori, általában kiterjedt telepeket alkotó energiahordozó, mely becslések szerint még hosszú időn át rendelkezésünkre áll. A szén-tüzelésű erőművek működésük során az égetéskor keletkező melléktermékekkel akár több tonna nyomelemet is a környezetbe bocsáthatnak, ezért gazdasági és környezeti vonatkozásban is nagy jelentősége van a szénhez (akár néhány g/t vagy mg/t mennyiségben is előforduló), valamint melléktermékeihez (hamu, pernye és salak) kötődő nyomelemek vizsgálatának (Vejahati et al., 2010).

A magasabb szénültségi fokú kőszénben általában többféle nyomelem koncentrálódik, illetve ezek gyakran nagyobb mennyiségben fordulnak elő az alacsonyabb szénültségi fokú kőszénhez képest. Kisházi (1968) szerint a sekélylápi eredetű, fás szerkezetű barnakőszén többnyire nyomelemben szegényebb, mint a mélylápi, földes és agyagos barnakőszén (itt az agyagtartalom is hozzájárul a nyomelemek mennyiségének gyarapításához).

A kőszénben a szervetlen anyag, így a nyomelemek is inhomogén eloszlásúak (2.2.1. táblázat). A hamuban elsősorban azon nyomelemek dúsulnak, melyek az inertinithez (magas széntartalmú, nagy vitrinit-reflexiójú macerál, mely biokémiai gélesedés, oxidáció, gombásodás során képződik) kötődnek (Vejahati et al., 2010). A szén pernye dúsítja a szénben megjelenő nyomelemeket, így az égéstermék akár a nyomelemek másodlagos nyersanyag forrása is lehet. Ezért a magyarországi kőszenek nyomelem tartalmának áttekintése után (melyet gyakran kőszénhamun vizsgáltak) az általunk vizsgált erőműi pernyék nyomelem tartalmának vizsgálati eredményeit mutatom be.

Nyomelem eloszlás szenekben			
Affinitás	**Ásvány csoport**	**Ásvány típus**	**Elemek**
Szervetlen	agyagásványok és földpát	kaolinit	Al, Ba, Bi, Cr, Cs, Cu, Ga, K, Li, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Y és RFF
		montmorillonit	
	vas-szulfidok	pirit	As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Ti, W, Zn
		szfalerit	
	karbonátok	kalcit, dolomit, ankerit	Ca, Co, Mn
	szulfátok	-	Ba, Ca, Fe és S
	nehéz ásványok	turmalin	B
Szerves	-	-	N, S, Be, B, Ge, V, Zr

2.2.1. táblázat: Nyomelem eloszlás szenekben
(forrás: Vejahati et al., 2010)

A kőszén alkotó elemeit gyakoriságuk alapján 3 fő csoportba sorolhatjuk (Vejahati et al., 2010): 1. Nagy mennyiségben előforduló főelemek: C, H, O, N, S (koncentrációjuk 1000 ppm fölött) 2. Kis mennyiségben előforduló főelemek: Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti és a halogének: F, Cl, Br, I (koncentrációjuk 1000–100 ppm között) 3. Nyomelemek: 100 ppm alatt megjelenő egyéb elemek, pl. V, Ge, Nb, Ta, B.

2.2.1. Szenekhez kötődő nyomelem dúsulások kutatástörténete

A szenekhez és azok hamujához kötődő értékes fémeket, fémes jellegű elemeket sokáig ritkafémeknek nevezték, utalva a nyomelem jellegükre, a mai szemléletben azonban már nem használjuk ezt a megnevezést. A szenekhez és azok hamujához kötődő nyomelem dúsulások vizsgálata és kutatása Magyarországon az 1950–60-as években vette kezdetét színképelemzési eljárással, ám ekkor még a ritkaföldfémeket nem kutatták.

A mecseki alsó-liász (J_1) feketekőszénhez kötődő nyomelem dúsulások

Csalagovits & Víghné Fejes (1969) megállapították, hogy a B, Sn, Pb, Ga és a Mo haladják meg a Vinogradov-féle üledékes átlagot (Vinogardov 1956) (a dúsulási tényező növekvő sorrendjében), míg a Co, Cr, V, Ni és Li az átlag alatt maradnak (a dúsulási tényező csökkenő sorrendjében). Az elemdúsulásokat ősföldrajzi okokra vezették vissza: a szénben elsősorban a savanyú vulkanizmushoz kötődő nyomelemek megjelenését a jura időszakban felszínen

lévő karbon korú gránitos összletből származtatták. A nyomelemeknek a szénben való megkötődését a kőszénlápokra jellemző Eh és pH viszonyok elősegítették. Agyagkőben és aleurolitban B, Co, Cr, Ga, Ni, Sn, V és Zn, homokkőben Pb, míg kőszenekben As, Be, Ge, Mo, Nb, Tl, Zr és ritkaföldfémek dúsulását mutatták ki.

Kádas (1983) a pegmatofil eredetű Nb, Ta, Hf, Zr, Mo, Re és ritkaföldfémek dúsulását tapasztalta, melyet Csalagovits & Víghné Fejes (1969) munkájával összhangban a gránitos lepusztulási területről származtat. Megállapította, hogy a szénhamuban a vizsgált nyomelemek koncentrációja egyes esetekben eléri a gazdaságos kitermelhetőség határát.

A DNy-bakonyi felső-kréta (K_2) barnakőszénhez kötődő nyomelem dúsulások

Közismert az ajkai barnakőszenek magas nyomelem tartalma, különösen jelentős a radioaktív sugárzóanyag mennyisége (U, Th). Emellett egyéb elemek, például vanádium (179–894 ppm a szén- és mellékkőzetekben, míg 1000°C-on égetett hamuban a 322–6847 ppm koncentrációt is elérheti), illetve molibdén (kőszénhamuban 120–2800 ppm), titán (akár 9000–26000 ppm) és gallium (50–260 ppm) is dúsulhatnak a kőszénben (Tomschey 1988).

Pantó & Tomschey (1988) megállapították, hogy a Gyepükaján-devecseri (továbbiakban Ajka-II.) területen az U, Mo, V, Cr és Ni jelentősen, a Co kisebb mértékben meghaladja mind a szénkőzetekre, mind az átlagos agyagos és karbonátos kőzetekre jellemző átlagértékeket, de a különböző kőzettípusok közti elemkoncentráció-eltérés viszonylag nagy. A telepben az egyes nyomelemek koncentrációja szabálytalan horizontális eloszlást mutat, viszont a telep ÉNy-i részén a telepre jellemző értékeknél nagyobb dúsulásuk mutatható ki. A vertikális eloszlást tekintve elmondható, hogy az esetek többségében a telep felső részében a nyomelemként megjelenő fémek nagyobb koncentráció értékeket mutatnak. Az erőműi pernye valamint az Ajkai-medence és az Ajka-II. területről származó kőszén minták átlagértékei között alig van különbség, az Ajka-II. területről származó átlagminták koncentrációja kissé magasabb, mint az átlagos szénkőzetek vagy az átlagos agyagos és/vagy márgás üledékes kőzetek ritkafém koncentrációja.

Pantó & Tomschey (1989) további vizsgálataik során megállapították, hogy a V inkább a telep középső részén kötődik a szerves anyaghoz. A szerves fázishoz kötődő U mennyisége kevés, illetve nem állapítható meg egyértelmű összefüggés a hamutartalom és az U koncentráció között. A szénkőzetben ÉNy felé nő az U koncentrációja. Feltételezéseik szerint a Mo a szerves anyagokkal kerül az üledékbe. A Mo a szénülési folyamat kezdetén, a szerves anyagon adszorbeálódik és a szénülés folyamán, elsősorban reduktív közeg hatására a szulfidokon koncentrálódik. A Mo vertikális eloszlása a széntelepen belül egyértelmű szabályszerűséget

nem mutat, horizontális eloszlása az U-éhoz hasonló. Az Ajka-II. terület alsó telepe kissé magasabb U koncentrációt mutat, mint az Ajkai-medence ugyanazon telepe és ugyancsak magasabb az értéke, mint az Ajkai Hőerőmű pernyéjének átlagértéke.

Az Ajka-II. kőszénterületen mélyült Gyepükaján, Zalagyömrő, illetve Csabrendek jelű fúrásokban anomálisan magas Mo, Cr, V, Zn, illetve kisebb mértékben B, Ba, Be dúsul (Pártényi et al 1982). Csalagovits (1985) az Ajka-II. területen Mo és alárendelten B és Sr pozitív anomáliáját tapasztalta.

Pantó & Tomschey (1989) megállapították, hogy a kapott nyomelem koncentrációk (U, Mo, V, Cr, Co és Ni) a telep értékét növelhetik, amennyiben a szénhamut, a nyomelemek másodlagos nyersanyagaként vesszük figyelembe. Feltételezik azonban, hogy a sziderofil elemek nagy része a salakban és nem a pernyében halmozódik fel.

Középső-felső-eocén (E_2 és E_3) barnakőszénhez kötődő nyomelem dúsulások

A tatabányai kőszén magas B, Ba, Ti és Mn tartalommal jellemezhető. A bór (160–2500 ppm) esetében a hamutartalommal korreláció is tapasztalható, növekvő tendenciával 7%-os hamutartalom mellett éri el a maximum koncentráció értéket (2500 ppm). A bárium a bórhoz hasonló koncentráció értékekkel jelentkezik, viszont itt a hamutartalommal korreláció nem mutatható ki. A titán esetében 2500–6000 ppm közti jellemző koncentráció értékek tapasztalhatóak, míg mangán esetében 400–4000 ppm közöttiek (Ritkafémszerződés 1969).

Fügedi (1978) a majki barnakőszén-telepes összlet ritkafém tartalmát vizsgálta. Az eocén-oligocén mellékkőzetek esetében az As, Be, Bi, Sb, Co, Mo, Pb, W, Zr, Ga és V a klark értékhez képest kiugró koncentrációját tapasztalta. Megállapította továbbá, hogy a klark értékkel közel azonos koncentrációban jelentkeztek a B, Mn, Sn és Zn, valamint, hogy a klark érték alatt marad a Ba, Cr, Ti, Cu és Sr. Továbbá vizsgálta az elemkoncentráció változások fűtőértékkel való összefüggését. Eszerint 4200–17600 kJ/kg értékek közt a B és Sr koncentráció lineárisan nő a fűtőértékkel, viszont csökken az As, Ga, W, Zn és Zr mennyisége, míg a fűtőértéktől független a Ba-, Be Bi-, Co-, Cr-, Cu-, Mn-, Mo-, Ni-, Ti- és V-tartalom.

Alsó- és középső miocén (M_1-M_2) barnakőszénhez kötődő nyomelem dúsulások

Pantó & Tomschey (1990) a várpalotai miocén kőszén 1000°C-on égetett hamuján végzett nyomelem vizsgálatot. A nyomelem eloszlások az Ajkai-medence és az Ajka-II. kőszénterület nyomelem eloszlásához hasonlónak mutatkoztak vertikális eloszlásuk szempontjából, tehát elsősorban a telep alsó részében dúsulnak. A dúsuló nyomelemek a V, U, Cr, esetenként

Mo és Ni. A kőszén huminsav tartalma jelentős, mely az összes mintát tekintve negatív korrelációt mutat a hamutartalommal, valamint nem szoros pozitív korrelációt a részben organofil uránnal és vanádiummal.

Bella (1968) kutatásai során megállapította, hogy a Ge, B, Be, As, Cu és Co dúsulnak a kőszénhamuban. Minél kevesebb szervetlen anyagot tartalmaz a barnakőszén, a fenti elemek koncentrációja annál magasabb. A borsodi területen a fent említett elemek mellett a Zr is megjelenik. A szervetlen anyagot legnagyobb mennyiségben tartalmazó „égőpala" (olajpala) és kőszenes agyag tartalmazza a legnagyobb mennyiségű Ga, Pb, Zn, Cr és V-ot. A nógrádi területen ezek mellett nagy mennyiségben megjelenik a Zr is a kőszénhamuban. A Borsodi-medence területén a kőszénhamut vizsgálva dúsulást mutatnak a Ga, Pb, Zn, Mo, As, Be és B. Csak a kőszenes agyag hamujában mutat dúsulást a V-tartalom és a borsodi barnakőszén hamujában a Zr. Az egész kőszénmedencén belül a szűkebb borsodi terület felé (Ny-ról K felé haladva) mutat dúsulást a Ni, Mo, Ge, Be, Co és As. Az ózdi területen a Zn és Cr mutat dúsulási maximumot.

Száváné Benőcs (1965) az észak-magyarországi szénmedencékben 10–30 ppm, míg a bódva-völgyi lignitekben 30–100 ppm berilliumot tapasztalt. Emellett a borsodi, ózdi és nógrádi medencék nagy hamutartalmú mintáiban 1–10 ppm indium és rénium együttes megjelenését mutatta ki.

Pannon (felső-miocén – M_3) lignit-előforduláshoz kötődő nyomelem dúsulások

Kisebb dúsulás a Toronyi Lignitben Li, Rb, Cs, Be, Sr, Sc, Ba, La és Y esetében tapasztalható, elsősorban az agyagos-földes kőszénféleségekhez kötődően. Ezzel ellentétben a fás szerkezetet őrző lignit esetében ezen elemkoncentráció értékek lényegesen alacsonyabbak. A szakirodalom a szenes anyaghoz kötődő kismértékű germánium dúsulást is említ (Kisházi 1968).

2.2.2. Mintavétel és elemzési módszerek

A mintázás során különböző erőműi pernyék kerültek begyűjtésre: a Tiszaújvárosi Erőmű barnakőszén, a Mátrai Erőmű (friss pernye) lignit típusú és a Vértesi Erőmű barnakőszén pernyehányójáról származó minták, míg a pécsi pernyekazettákból (0, I, II, IV/A, VIII, IX, X, XII/A, XII/B, XII/C salakhányó, különböző mélységközei) 13 minta. A Tiszaújvárosi Erőmű elsősorban alsó-miocén borsodi és nógrádi, de alárendelten az ország bármely tájáról érkező szeneket égetett. A Vértesi Erőmű az oroszlányi bányaüzemből származó közép-ső-eocén barnakőszenet, míg a Mátrai Erőmű (Visonta) a pannon visontai és bükkábrányi

lignitet égette, melyhez mintegy 10%-ban kevernek egyéb biomasszát és másodlagos tüzelőanyagot (hulladékot).

A begyűjtött minták szemcseméret szerinti szeparálása (osztályozás) történt az alábbi szemcseméret frakciókra: x < 63 µm; 63 µm < x < 106 µm; 106 µm < x < 250 µm; x > 250 µm; nem szitált minta. A szitálás után vizsgáltuk, van-e olyan szemcseméret-tartomány, ahol a nyomelemek nagyobb koncentrációban jelennek meg.

A mintákat főelemekre és nyomelemekre ICP-OES és ICP-MS (Li-metaborátos feltárás, az elemzést az MFGI végezte) módszerrel elemeztük.

2.2.3. Geokémiai eredmények

A tiszaújvárosi mintákból 3 db, a visontaiból 2 db, a vértesiből 1 db, a pécsi kazettákból származó mintákból pedig 13 minta (Török Kálmán – MFGI – személyes közlése) elemzése állt rendelkezésünkre a kiértékeléshez.

Az azonos területről származó minták elemtartalmában jelentős eltérések nem tapasztalhatóak, viszont a különböző erőművekből származó pernyék jelentős koncentráció különbségekkel jellemezhetőek.

Főelemek

A minták főelem koncentrációjának szórása SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO és CaO tekintetében is jelentősnek mondható. A visontai pernyék 62%-át, a vértesi pernyék 68%-át, a pécsi minták 78%-át, míg a tiszaújvárosi pernyék közel 87%-át a SiO_2 és Al_2O_3 adja, ám eltérő arányban (2.2.2. táblázat). A SiO_2/Al_2O_3 arányából az elégetett szén agyagásvány tartalmára következtethetünk. Az alacsony SiO_2/Al_2O_3 arány a magas agyagásvány tartalom indikátora, ez minden vizsgált minta esetében érvényesül. Az agyagásványokon belül az alkáli- és alkáliföldfém tartalom segít további tartományokat kijelölni. Így pl. az Al_2O_3/K_2O arány alacsony értéke főleg illites, magas értéke főleg kaolinit-csoportba tartozó agyagásvány tartalmat jelez. Elsősorban a pécsi pernyék alacsony Al_2O_3/K_2O aránya az illit jelenlétét valószínűsíti (2.2.3. táblázat). A meszes anyagot (kalcit, dolomit) nagy mennyiségben tartalmazó pernyékhez képest (Koukouzas et al., 2006) az általunk vizsgált mintákban az agyagásvány tartalom feltehetően relatíve magas, míg a CaO (1,4-13,4 wt%) és MgO (0,9-3,1 wt%) koncentráció alacsony. A legmagasabb CaO tartalommal a visontai pernyeminták rendelkeznek, amit a SO_3 tartalommal összevetve, részben szulfát fázishoz (feltehetően anhidrit) köthetünk.

A főelem összetétel mellett a pernye ásványfázisainak meghatározásához röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálatok szükségesek.

Minta	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	BaO	SrO	H_2O	izzv	SO_3
Vértes	42,80	0,83	23,10	7,57	0,03	1,30	6,37	0,57	1,05	<0,15	0,03	0,10	0,96	8,43	2,92
Pécs	53,60	0,98	20,30	8,67	0,18	1,35	2,17	<0,03	3,09	<0,15	0,09	0,05	0,05	3,91	<0,15
Visonta-1	43,10	0,50	15,20	12,70	0,17	3,02	13,40	0,45	1,21	<0,15	0,06	0,05	0,15	2,26	4,39
Visonta-2	44,40	0,52	15,20	12,20	0,18	3,13	12,80	0,54	1,31	<0,15	0,06	0,05	0,02	2,17	3,50
Tiszaújvárosi pernye-1	57,00	0,47	23,90	4,26	0,02	0,85	1,40	1,05	1,22	<0,15	0,05	0,01	0,16	1,84	<0,15
Tiszaújvárosi pernye-2	62,70	0,54	25,20	4,94	0,02	0,96	1,68	1,06	1,54	<0,15	0,05	0,01	0,13	0,96	<0,15
Tiszaújvárosi pernye-3	61,90	0,48	26,30	4,26	0,02	0,90	1,53	0,99	1,42	<0,15	0,04	0,01	0,14	1,80	<0,15

2.2.2. táblázat: A vizsgált erőműi pernyék főelem összetétele.

Jelmagyarázat: *„Izzv.”*: izzítási veszteség. *Vértes:* nem szitált minta; *Pécs*: nem szitált minta;
Visonta-1: *Visonta-1*: nem deponált lignit típusú pernye; *Visonta-2*: nem deponált lignit típusú pernye;
Tiszaújváros-1: x <63 μm szemcseméretű pernyeminta; *Tiszaújváros-2*: 63 μ < x < 106 μm szemcseméretű pernyeminta;
Tiszaújváros-3: nem szitált barnakőszén típusú pernye.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Izzv.	P_2O_5	SO_3	BaO	SrO
Pécs-1	56,3	1,01	22,01	7,28	0,13	1,75	1,38	0,33	3,87	0,39	5,16	0,17	<0,15	0,09	0,04
Pécs-3	57,7	0,91	19,19	9,12	0,19	2,03	1,43	0,29	3,24	0,53	4,73	0,17	0,24	0,09	0,04
Pécs-6	57,79	0,98	20,8	8,79	0,16	1,81	1,34	0,24	3,84	0,41	3,55	<0,15	<0,15	0,09	0,04
Pécs-11	54,9	1,04	23,5	8,7	0,15	1,72	1,29	0,33	3,21	0,32	4,23	0,16	0,17	0,08	0,05

2.2.3. táblázat: A pécsi pernyeminták főelem összetétele
(forrás: Török Kálmán – MFGI – személyes közlése)
Jelmagyarázat: *„Izzv.”*: izzítási veszteség

Minta	As	Be	Co	Ga	Ge	Nb	Sc	Ta	Th	U	V	Zr
Vértes	28,00	5,53	34,00	22,30	1,00	14,10	29,40	1,22	19,90	17,90	242,0	137,0
Pécs	40,40	12,90	195,00	30,40	1,74	146,00	9,17	9,58	41,50	16,80	124,0	743,0
Visonta-1	123,00	4,16	21,00	18,10	0,68	10,80	9,50	0,95	14,40	7,46	118,0	102,0
Visonta-2	159,00	3,80	8,67	17,10	0,66	11,00	16,60	1,00	13,30	6,77	123,0	105,0
Tiszaújvárosi pernye-1	27,00	4,40	79,20	16,30	0,79	21,80	12,90	2,01	28,40	7,74	66,70	150,0
Tiszaújvárosi pernye-2	26,40	0,42	27,50	1,85	<0,25	2,41	11,60	<0,25	2,95	0,83	79,00	17,60
Tiszaújvárosi pernye-3	11,10	0,43	20,20	1,23	<0,25	1,87	11,60	<0,25	2,93	0,76	58,50	13,80

2.2.4. táblázat: A vizsgált erőműi pernyék nyomelem összetétele.

Jelmagyarázat: *Vértes:* nem szitált minta; *Pécs*: nem szitált minta; Visonta-1: *Visonta-1*: nem deponált lignit típusú pernye; *Visonta-2*: nem deponált lignit típusú pernye; *Tiszaújváros-1*: x <63 µm szemcseméretű pernyeminta; *Tiszaújváros-2*: 63 µ < x < 106 µm szemcseméretű pernyeminta; *Tiszaújváros-3*: nem szitált barnakőszén típusú pernye

	As	Rb	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
Pécs-1	23,65	194,83	760,50	154,15	6,07	0,21	0,20	11,48	1,09	21,77	17,44	8,93	5,72	2,79	58,91	0,72	45,81	19,20
Pécs-2	21,90	189,88	665,81	143,31	6,57	0,21	<0,2	10,74	0,95	20,89	15,67	8,75	6,08	2,48	56,25	0,74	43,69	18,64
Pécs-3	20,38	178,19	731,27	142,66	7,57	<0,2	<0,2	9,88	0,94	19,13	16,70	8,80	6,70	1,80	51,75	<0,5	42,36	17,09
Pécs-4	21,12	186,80	751,51	144,81	8,16	0,26	0,24	9,78	0,92	20,09	16,74	9,11	6,71	1,74	64,81	0,54	42,88	17,58
Pécs-5	19,42	184,90	654,03	136,09	5,85	<0,2	<0,2	10,12	0,92	20,46	14,80	8,27	6,26	2,01	54,08	0,61	44,42	18,20
Pécs-6	20,03	187,51	688,91	135,28	14,14	<0,2	<0,2	9,82	0,92	20,06	15,95	8,29	6,59	2,11	46,16	0,54	41,59	16,45
Pécs-7	30,34	216,27	738,61	154,21	6,91	<0,2	<0,2	11,36	1,00	23,61	15,63	8,58	7,74	2,34	62,64	0,67	43,76	17,21
Pécs-8	31,66	186,64	758,79	156,17	6,66	0,21	<0,2	10,78	0,98	19,58	17,15	8,80	5,74	1,84	52,03	0,63	41,22	16,03
Pécs-9	13,81	176,64	626,59	128,86	16,98	0,16	<0,1	5,07	0,52	21,01	14,44	8,59	6,92	1,51	23,38	<0,25	45,28	19,43
Pécs-10	19,97	161,39	650,49	129,02	10,19	0,16	0,11	6,38	0,56	19,22	14,81	8,32	6,00	1,65	29,98	0,32	42,07	18,71
Pécs-11	12,91	198,10	802,50	164,27	7,37	0,18	0,15	5,15	0,39	22,06	17,81	10,03	5,66	1,70	37,54	0,30	47,96	19,70
Pécs-12	13,97	165,48	617,29	122,85	11,08	0,22	<0,1	5,13	0,51	18,88	14,47	8,28	5,95	1,29	24,63	<0,25	43,53	18,15

2.2.5. táblázat: A pécsi pernyeminták nyomelem összetétele
(forrás: Török Kálmán – MFGI – személyes közlése)

Nyomelemek

A főelem és nyomelem összetétel összehasonlításának segítségével következtethetünk arra, hogy az adott nyomelem mely ásványfázishoz köthető. Ennek eldöntéséhez a geokémiai adatok tükrében korreláció-analízis elvégzése, majd az elsődleges feltevések igazolásához további anyagvizsgálat szükséges (pl. XRD, SEM-EDX).

A főelem-nyomelem korreláció-számítás szerint a TiO_2 és a K_2O szoros korrelációban (0,77-0,94) áll a következő elemekkel: Be, Ga, Ge, Nb, Ta, U, Zr, RFF (az összes mintát tekintve). A pécsi minták esetében az Al_2O_3, a SrO, illetve egyes esetekben a Na_2O szoros kapcsolatban áll a Nb, Ta és Zr-mal (korrelációs koefficiensük 0,6–0,97 közt változik). A BaO és a SiO_2 viszont szoros negatív korrelációt (-0,8–(-0,9)) mutat a fenti elemekkel.

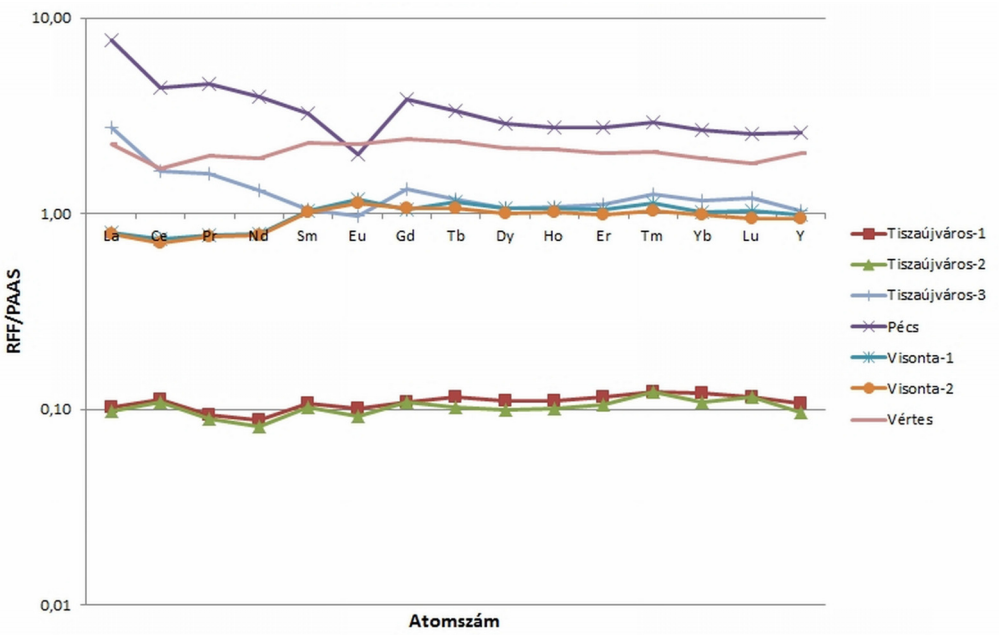
A legmagasabb As-koncentrációt a visontai pernyéből mutattuk ki. A Mátrai Erőműből származó pernye tartalmazza a legmagasabb vanádium és szkandium koncentráció értékeket (V 242 ppm és Sc 29,4 ppm) (2.2.4. táblázat). A többi nyomelemből a pécsi pernyék adják a legmagasabb koncentráció értékeket (2.2.5. táblázat).

A pécsi pernyehányóról származó minták nyomelem koncentrációja kis szórást mutat, és mennyiségük közelítőleg megegyezik a teljes szénkőzetből származó értékekkel (2.2.5. táblázat). Maximum koncentráció értékeket mutatnak a Co, Be, Ga, Ge, Nb, Ta, Th, és Zr tekintetében a többi erőművi pernyéhez képest. A pécsi mintákban a Zr-Hf-Nb-Ta, és a Cd-Pb-Bi-Sn-Sb egymással szoros korrelációban állnak, a korrelációs együttható értéke: 0,78–0,93. Emellett a Th-LRFF (0,88) és Ta-RFF is szoros korrelációt mutatnak, valamint a Nb a ritkaföldfémek közül csupán az Er-mal (0,79) mutat szoros kapcsolatot.

A további minták korreláció analízisét elvégezve láthatjuk, hogy a Nb-Ta-Zr korrelációs együtthatója 1, míg az As a többi elemtől függetlenül jelenik meg a mintákban. Ritkaföldfémekkel csak a Sc és V nem mutat korrelációt, viszont egymáshoz 0,8 korrelációs együtthatóval viszonyulnak. A többi elem (Be, Co, Ga, Ge, Nb, Ta, Th, Zr (kisebb mértékben az U) egymással igen szoros (≥0,83) korrelációban áll.

Ritkaföldfémek

Ritkaföldfémek (a továbbiakban RFF) tekintetében a tiszaújvárosi minták adták a legalacsonyabb, míg a pécsi minták a legmagasabb koncentráció értékeket (2.2.6. és 2.2.7. táblázat). A tiszaújvárosi szitált (1. és 2. legkisebb szemcseméret tartomány) minták tehát RFF koncentráció szempontjából jóval az üledékes (NASC – North American shale composite) és a felső kontinentális kéreg átlag (PAAS – Post Archaean average



2.2.1. ábra: A különböző erőműi pernyék PAAS-ra (felső kontinentális kéreg átlag) normált RFF diagramja (PAAS = Post-Archaean average Australian sedimentary rock) McLennan (1989) alapján.

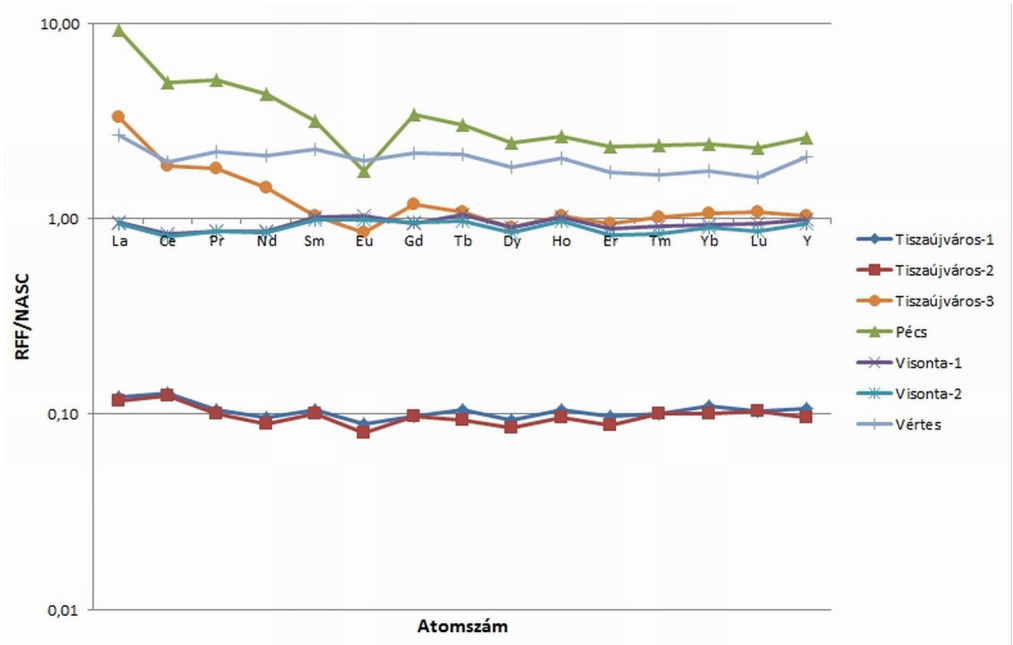
Jelmagyarázat: *Tiszaújváros-1*: x <63 µm szemcseméretű pernyeminta; *Tiszaújváros-2*: 63 µ < x < 106 µm szemcseméretű pernyeminta; *Tiszaújváros-3*: nem szitált barnakőszén típusú pernye; *Pécs*: nem szitált pernye; *Visonta-1*: nem deponált lignit típusú pernye; *Visonta-2*: nem deponált lignit típusú pernye; *Vértes*: nem szitált pernye.

Australian sedimentary rock) alatt maradnak. A nem szitált Tiszaújvárosi minta könnyű ritkaföldfémekben (a továbbiakban LRFF – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) enyhe relatív dúsulást mutat, ellenben a nehéz RFF-ek (HRFF – Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) szempontjából összetétele átlagos. A visontai minták RFF-tartalma a fenti átlagokkal megegyező (2.2.1. és 2.2.2. ábra), míg a vértesi pernyék enyhén átlagon felüli koncentráció értékekkel rendelkeznek, a LRFF és HRFF-ek szinte azonos mennyiségben található. A pécsi minták ∑RFF-tartalma 600–700 ppm között változik, míg a többi területről származó minták ∑RFF-tartalma jóval a pécsi értékek alatt marad. A visontai

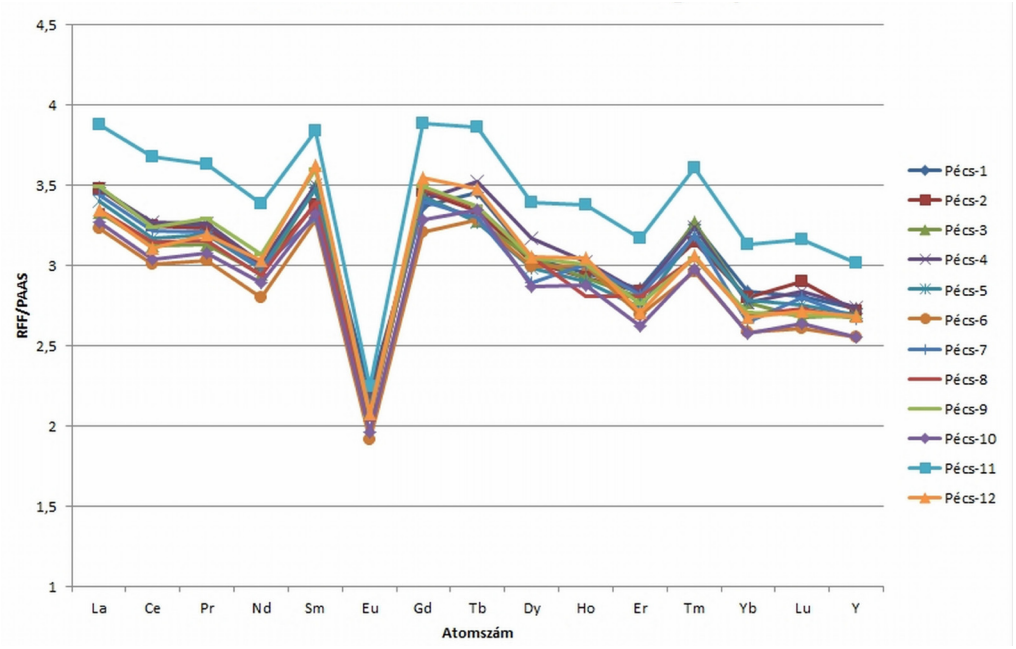
erőműből származó pernyék ∑RFF-tartalma 170–175 ppm, a tiszaújvárosié 351 ppm, a vértesié pedig 413 ppm.

A pécsi pernyék markáns negatív európium anomáliát mutatnak, ellenben a többi pernyemintában ez nem jelenik meg. A görbék lefutása (2.2.3. és 2.2.4. ábra) jó egyezést mutat a teljes szénkőzet RFF rajzolatával (ld. Horváth 2014). A pernye minták pozitív Tm anomáliája viszont jobban kirajzolódik, mint a teljes kőzet elemzéskor kapott diagramokon (ld. Horváth 2014). A LRFF/HRFF aránya a teljes kőszénben tapasztalt arányokkal megegyező (4,2).

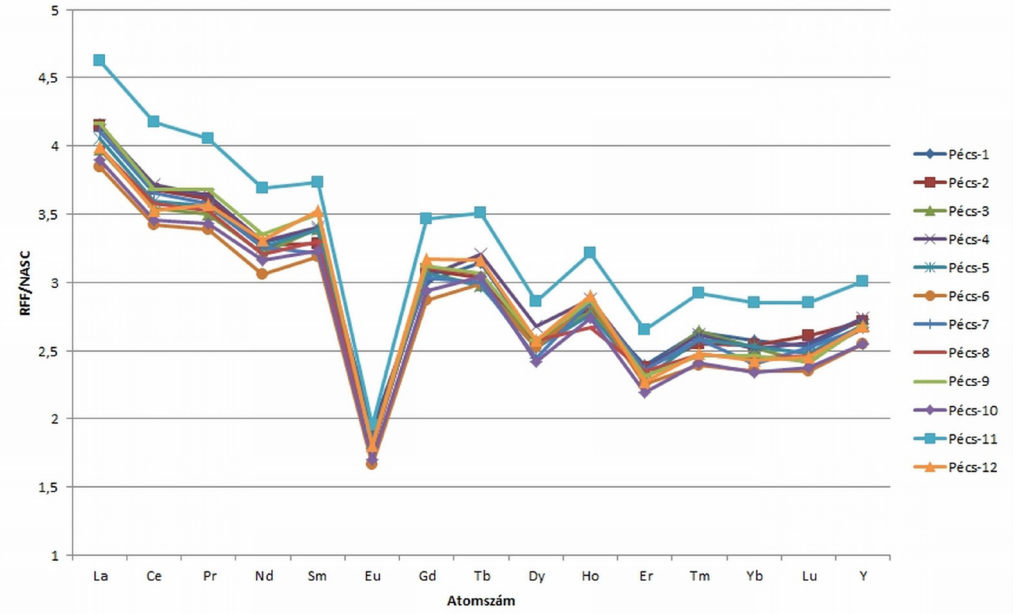
A ritkaföldfémek és a főelemek korrelációját vizsgálva azt találtuk, hogy az összes mintát tekintve a TiO_2-dal és K_2O-dal szoros korrelációt mutatnak (0,75-0,99), míg ugyanezt a számítást a pécsi kazettákból származó pernyékre elvégezve az Al_2O_3, a SrO-al minden esetben szoros (0,76–0,9), a Na_2O-dal ritkábban, korreláció áll fenn. Ellenben a BaO és a SiO_2 szoros negatív korrelációt (-0,84–(-0,99)) mutat a RFF-ekkel.



2.2.2. ábra: A különböző erőműi pernyék NASC-ra (üledékes kőzet átlag) normált RFF diagramja (NASC = North American shale composite) Haskin & Haskin (1966) és Gromet *et al.* (1984) alapján.



2.2.3. ábra: A mecseki minták PAAS-ra normált RFF diagramja



2.2.4. ábra: A mecseki minták NASC-ra normált RFF diagramja

Minta	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣRFF	LRFF	HRFF	LRFF/HRFF
Vértes	86	136	17,4	64,9	12,8	2,45	11,2	1,82	10,2	2,12	5,85	0,84	5,4	0,78	55,4	413,16	319,55	93,61	3,41
Pécs	294	348	40,5	134	18,1	2,16	17,8	2,58	13,5	2,72	7,89	1,19	7,49	1,11	69,6	960,64	836,76	123,88	6,75
Visonta-1	30,6	58,7	6,81	26,8	5,75	1,28	4,92	0,89	4,98	1,06	3,01	0,46	2,88	0,45	26,8	175,39	129,94	45,45	2,86
Visonta-2	30,3	56,7	6,79	26,2	5,62	1,23	4,99	0,82	4,72	1,01	2,81	0,42	2,79	0,41	25,5	170,31	126,84	43,47	2,92
Tiszaújvárosi pernye-1	106	131	14,2	44,5	5,84	1,05	6,2	0,92	5,01	1,08	3,18	0,51	3,3	0,52	27,9	351,21	302,59	48,62	6,22
Tiszaújvárosi pernye-2	3,92	8,92	0,83	2,98	0,6	0,11	0,51	0,09	0,52	0,11	0,33	0,05	0,34	0,05	2,91	22,27	17,36	4,91	3,54
Tiszaújvárosi pernye-3	3,76	8,7	0,79	2,77	0,57	0,1	0,51	0,08	0,47	0,1	0,3	0,05	0,31	0,05	2,61	21,17	16,69	4,48	3,73

2.2.6. táblázat: A vizsgált erőműi pernyék ritkaföldfém összetétele.

Jelmagyarázat: *Vértes:* nem szitált minta; *Pécs*: nem szitált minta; Visonta-1: *Visonta-1*: nem deponált lignit típusú pernye; *Visonta-2*: nem deponált lignit típusú pernye; *Tiszaújváros-1*: x <63 µm szemcseméretű pernyeminta; *Tiszaújváros-2*: 63 µ < x < 106 µm szemcseméretű pernyeminta; *Tiszaújváros-3*: nem szitált barnakőszén típusú pernye.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	∑RFF	LRFF	HRFF	LRFF/HRFF
Pécs-1	133,07	258,51	28,61	102,2	19,3	2,4	15,67	2,67	14,23	2,93	8,12	1,32	7,99	1,21	73,73	671,97	544,09	127,88	4,25
Pécs-2	132,82	258,03	28,53	101,61	18,73	2,31	16,12	2,58	14,12	2,9	8,07	1,27	7,88	1,25	73,28	669,5	542,02	127,48	4,25
Pécs-3	127,24	248,16	27,63	99,76	19,36	2,23	15,98	2,54	14,25	2,9	7,98	1,32	7,81	1,16	72,54	650,86	524,38	126,48	4,15
Pécs-4	132,72	260,17	28,77	102,24	19,4	2,26	15,86	2,73	14,82	2,99	8,05	1,31	7,8	1,23	73,86	674,21	545,55	128,66	4,24
Pécs-5	129,81	251,94	28,15	100,93	19,3	2,28	15,98	2,53	13,96	2,87	7,8	1,29	7,84	1,19	72,61	658,49	532,41	126,08	4,22
Pécs-6	123,18	239,36	26,73	94,77	18,2	2,07	14,94	2,54	13,99	2,97	7,66	1,2	7,28	1,13	68,84	624,86	504,31	120,55	4,18
Pécs-7	131,34	255,9	28,29	101,05	18,3	2,28	15,82	2,55	13,53	2,98	8,02	1,29	7,44	1,21	71,98	661,99	537,17	124,82	4,3
Pécs-8	127,59	250,18	27,85	99,5	18,8	2,2	16,2	2,6	14,26	2,78	7,99	1,23	7,58	1,18	71,95	651,9	526,11	125,78	4,18
Pécs-9	133,33	257,72	29,06	104,03	19,96	2,23	16,26	2,61	14,25	2,98	7,87	1,23	7,62	1,16	72,25	672,54	546,32	126,23	4,33
Pécs-10	124,72	241,79	27,11	98,05	18,42	2,11	15,29	2,59	13,4	2,85	7,47	1,21	7,27	1,14	68,93	632,34	512,2	120,14	4,26
Pécs-11	147,89	292,23	32	114,53	21,29	2,42	18,08	2,98	15,87	3,34	9,01	1,46	8,83	1,37	81,25	752,57	610,37	142,19	4,29
Pécs-12	127,81	246,89	28,17	102,56	20,11	2,24	16,52	2,69	14,29	3,02	7,71	1,24	7,54	1,18	72,37	654,33	527,78	126,55	4,17

2.2.7. táblázat: A pécsi pernyeminták ritkaföldfém összetétele
(forrás: Török Kálmán – MFGI – személyes közlése)

2.2.4. Összefoglalás

A szenekhez, a szénhamuhoz és pernyéhez kötődő nyomelemeknek gazdasági és környezetvédelmi szempontból is igen nagy jelentőségük van, mivel a kőszénhez képest nagyobb koncentrációban jelenhetnek meg bizonyos elemek a kőszénhamuban, illetve pernyében.

Magyarországon az 1950-es évektől kezdve szinte minden kőszén-előfordulás nyomelem vizsgálata megtörtént, ám az akkori elemzési módszerek megbízhatósága és reprodukálhatósága csekély, illetve ritkaföldfémek kimutatására elemzések ritkán történtek. Ez a tény modern, megbízható és jól reprodukálható módszerekkel történő új vizsgálatok elvégzését kívánja. Ezen folyamat elkezdődött, a pécsi pernyekazetták megmintázásával és elemzésével. Továbbá a visontai, vértesi és tiszaújvárosi erőműi pernyék vizsgálata is folyamatban van. A jelen eredményekből kitűnik a pécsi pernyéhez kötődő ritkaföldfém, illetve Nb-, Ta- és Zr-dúsulás, mely koncentrációja alapján további vizsgálatra érdemes, illetve akár elérheti a gazdaságossági határt is. Továbbá érdemesnek tartom a többi nyomelemre és kőszénterülete nézve is folytatni, illetve kiterjeszteni a vizsgálatokat a szakirodalmi ismeretek tükrében.

Irodalom

Bella L. 1968: *Kutatási részjelentés. Észak-magyarországi miocén kőszénmedencéink ritkafémtartalmának összehasonlító elemzése.* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Csalagovits I. 1985: *Az Ajka-II. kőszénkutatási területen végzett ritkafém vizsgálatok eredményeinek előzetes összefoglalása* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Csalagovits I. & Víghné Fejes M. 1969: Geokémia. A meddőkőzetek és a kőszén nyomelemei. – *A Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve* **51/2**, 517–591.

Fügedi P. 1978: *Jelentés a majki eocén és oligocén barnakőszéntelepes összletek ritkafém-geokémiai vizsgálatáról*. – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Gromet L. P., Dymek R.F., Haskin L.A. & Korotev R.T.1984: The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2469–2482.

Haskin M.A. & Haskin L.A. 1966: Rare earths in European shales: a redetermination. – *Science*, **154**, 507–509.

Horváth R. 2014: Mecseki széntelepekhez kötődő ritkaföldfém anomáliák. In: Szakáll S. (szerk.) Ritkaföldfémek Magyarországon. CriticEl Monográfia Sorozat V., Miskolc (*In press)*

Kádas M. 1983: A mecseki feketekőszén nyomelemvizsgálatának újabb eredményei – *Földtani Kutatás* **26/2–3**, 81–82.

Kisházi P. 1968: *A nyugat-magyarországi (Torony környéki) lignitkutatás mintáinak ritkafém vizsgálata és geokémiai kiértékelése* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat, 24 p.

Koukouzas N. K., Zeng R., Perdikatsis V., Xu W. & Kakaras E. K. 2006: Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash – *Fuel* **85**, 2301-2309.

McLennan S. M. 1989: Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin B. R. & McKay G. A. (eds*.), Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in Mineralogy,* **21**, 169–200.

Némedi Varga Z. 2010: Kőszénföldtan – Bíbor Kiadó, Miskolc

Pantó Gy., Tomschey O. 1988: *Jelentés „Az Ajka-II. terület szénkőzeteiből várható pernye ritkafém és sugárzóanyag tartalmának vizsgálata és összehasonlítása az Ajka-I. terület adottságaival" témakörben a Kmb. 154/1988. GKL számú kutatási szerződés keretében* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Pantó Gy., Tomschey O. 1989: *Jelentés az „Összefoglaló értékelés az Ajka-II. terület szénkőzetein a belőlük várható pernye ritkafém és sugárzóanyag tartalma meghatározására végzett nyomelem geokémiai vizsgálatokról" témakörben a Kmb. 181/G/1989 számú kutatási szerződés keretében*. – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Pantó Gy., Tomschey O. 1990: *Jelentés „Az Észak-Bakony előtere kutatási terület szénkőzetei ritkafém és huminsav tartalmának vizsgálata" témakörben a Kmb. 205/G/1990 számú kutatási szerződés keretében* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet, Kézirat.

Partényi Z., Csalagovits I., Elek I. 1982: *A Gyepükaján Gy-9, a Zalagyömrői Zgy-1 és Csabrendek Cr-2 sz. fúrások színképelemzési adatai* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Ritkafémszerződés 1969: *Magyarországi triász képződmények, Dunántúli eocén kőszénhamuk és az Északmagyarországi felső-pannóniai lignithamuk ritkafémvizsgálata.* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Száváné Benőcs K. 1965: *Kutatási részjelentés. Északmagyarországi széntelepek ritkafém katasztere.* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Tomschey O. 1988: *Előzetes jelentés az Ajka-I. terület alsótelep szénmintáin végzett nyomelem vizsgálatokról* – Országos Földtani és Geofizikai Intézet Adattára, Kézirat.

Vejahati F., Xu Z., Gupta R. 2010: Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review – *Fuel*, **89**, 904–911.

Vinogradov, A.P. 1956: The regularity of distribution of chemical elements in the earth's crust: Akad. Nauk. SSSR Geokim., V.1. pp. 1-52 (Translated by Botcharsky, S. 1957, Atomic Energy Research Establishment AERE-lib/Trans-795, Harwell, England)

3. Széntüzelésű erőműi pernye keletkezése

Mucsi Gábor
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: ejtmucsi@uni-miskolc.hu

3.1. Széntüzelésű erőművek

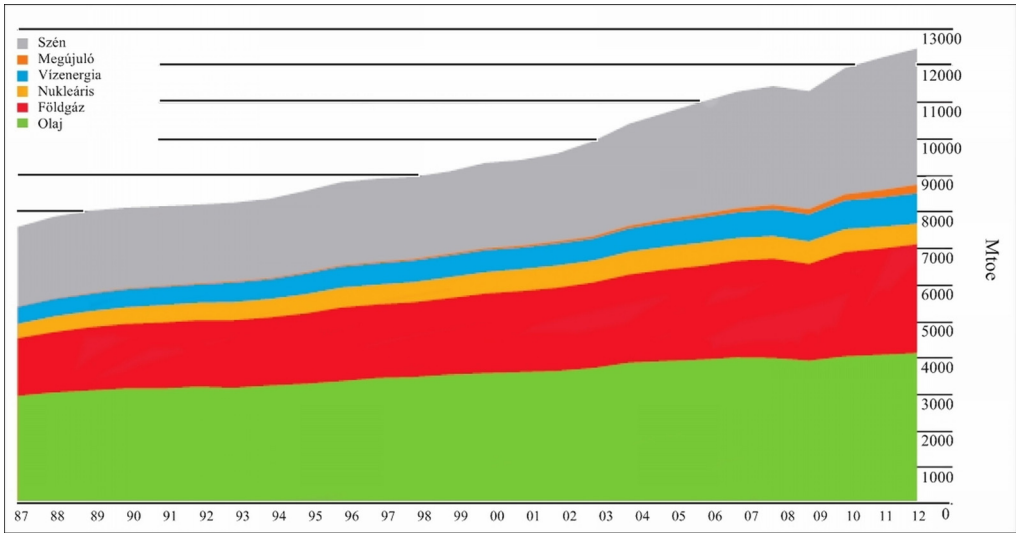
Az erőműveket a villamosenergia termeléséhez felhasznált primer energiahordozók fajtájától függően alapvetően három nagy csoportba sorolhatjuk: hőerőművek, vízerőművek és atomerőművek. Ezen túlmenően az egyes energiafajták anyagi megtestesítői az energiahordozók. A természetben megtalálható energiahordozók az ún. primer energiahordozók: szén, olaj, földgáz, víz, hasadó anyagok, stb… Ezen belül a hőerőművek tüzelőanyaga lehet:

- szén: energetikai lignit, barnaszén vagy feketekőszén; fűtőértéke 6000 ...20000 kJ/kg.
- olaj: (vagy olajszármazék, pl. pakura), amely fűtőértéke 40000 ...41000 kJ/kg
- földgáz: hőerőműi földgáz; fűtőértéke kb. 35000 kJ/kg.

A hőerőművekben különböző szénültségi fokú és korú széntípusok kerülnek égetésre, elsősorban feketekőszén (86%), de barnaszén- és lignittüzelésű erőművek (14%) is üzemelnek világszerte (Barnes 2010). A szénben raktározott energia kinyerése a szén elégetésével kezdődik, amely során a víz felmelegítésével gőzt állítunk elő, ami egy turbinát hajt meg. A turbina pedig egy generátorral van összekapcsolva, amely előállítja az elektromos áramot. A hőerőművekben az energia átalakításának alapvető munkafolyamatai a következők: a tüzelőanyag kémiai energiájának átalakítása hőenergiává (a tüzelőanyag elégetése); a hőenergia átadása a közvetítő közegnek; a közvetítő közeg hőenergiájának átalakítása mechanikai energiává; a mechanikai energia átalakítása villamosenergiává.

A villamosenergia termelésében a széntüzelésű erőművek világszerte jelentős szerepet töltenek be. A kőolaj és földgáz után a harmadik helyen áll az energiaforrások sorában. De Ázsiában vannak olyan országok, ahol a szénalapú energiatermelés meghaladja az 50%-ot, ugyanez az érték Európában és Észak- Amerikában kb. 18%, Afrikában pedig23 % körüli (BP, 2013). A világ energiafelhasználását mutatja a 3.1.1. ábra. Ez alapján megállapítható, hogy 2012-ben az előző évhez képest 1,8%-os növekedés volt tapasztalható.

A világ szénvagyona a WCA (2012) jelentése szerint kb. 850 Gt-ra tehető, amely kb. 80%-ával rendelkezik Észak-Amerika, Oroszország, Európa, Kína, Ausztrália együttesen. Ez a mennyiség a jelenlegi termelés mellett kb. 130 évre elegendő.



3.1.1. ábra: A világ energiafelhasználása (Mtoe),
forrás: BP Statistical Review of World Energy June 2013

Az erőművekben három széntüzelési eljárást különböztetünk meg (Wesche, 2005):

– nagyhőmérsékletű tüzelés, amikor a kazántűztér maximális hőmérséklete 1500–1700°C közötti. A keletkező salak (angolul ash) a folyamat végén megolvad és vízbe kerül, ahol megszilárdul főként üveges szemcsék formájában. Mindössze egy csekély mennyiség jut el az elektrofilterekig pernyeként (angolul fly ash).

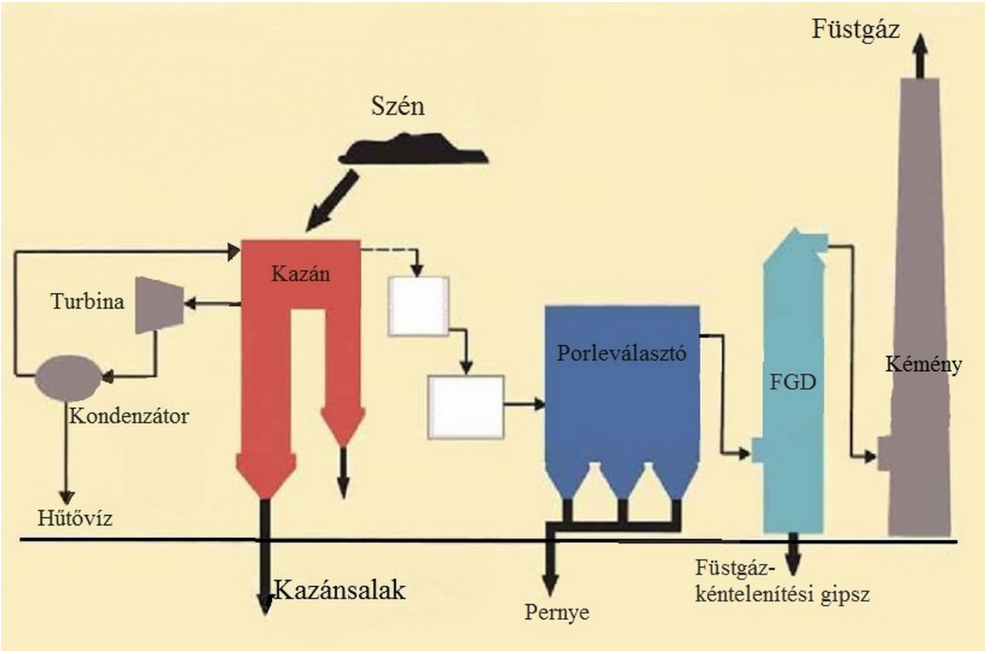
– száraz tüzelés: ebben az esetben a kazán hőmérséklete 1100–1400°C között van. A keletkező hamunak nagyságrendileg 90%-a ultrafinom szemcseként, pernye formájában kerül összegyűjtésre az elektrofilterekben.

– a fluidágyas tüzelés során az ágy hőmérséklete nem éri el a 900°C-ot, itt olvadás nélkül zajlik le a folyamat. A keletkezett szemcsék szabálytalan alakúak, rendszerint jelentős mennyiségű kristályos fázissal, ezek többnyire másodlagos pernyék, amelyek építőipari alkalmazása kevesebb lehetőséget rejt, mint a fentebb említett típusok.

3.2. Pernye keletkezése

Egy tipikus széntüzelésű erőműi folyamatábrát mutat be a 3.2.1. ábra. A kibányászott szenet az erőműbe szállítják és tárolják, megfelelő mennyiségű (általában több hétre, hónapra elegendő) készletet felhalmozva. A szenet az égetés előtt különböző típusú malmokban őrlik, ilyen például a ventilációs malom vagy a gyűrűs malom. Az őrlés során a feladás 30-50 mm-es maximális szemcseméretű darabjaiból x_{80}~75 µm-es méretű őrleményt állítunk elő (maximális szemcseméret 150-200 µm), amely a fluidágyas kazánra feladható. Ezt a finom őrleményt forró légáram (primer levegő) segítségével szállítják a kazánba, amelyet legtöbbször a ventilátor malom hoz létre.

A szilárd égési maradványanyag durva része a kazánsalak, amely a kazán alsó részén kerül kihordásra. A finom frakció pedig a füstgázzal együtt távozik a kazánból, amely egy mechanikai és/vagy elektrosztatikus porleválasztást követően kerül összegyűjtésre. A mechanikai porleválasztás eszköze lehet pl. az ülepítőkamra, a porciklon, az örvénycsöves vagy a kerámiagyertyás pernyeleválasztó, ezek legtöbbször előleválasztó szerepet töltenek be, amik



3.2.1. ábra: Széntüzelésű erőmű egyszerűsített folyamatábrája,
forrás: Coal Utilization By-Products, 2006

a pernye durvább és nehezebb szemcséit gyűjtik össze. Az elektrosztatikus porleválasztás eszközei a különböző kialakítású elektrofilterek, amelyekben a finomabb és könnyebb pernye-szemcsék leválasztása történik. A nagy kéntartalmú szenek esetében a füstgázt ezt követően egy abszorberre vezetik, ahol legtöbbször mészkő zaggyal (vagy mésztejjel) kéntelenítik. Ennek a folyamatnak a melléktermékе az ún. füstgáz kéntelenítési gipsz.

Az égetés melléktermékének minőségét és mennyiségét egyértelműen befojásolja a széntüzeléses erőművekben elégetett tüzelőanyag összetétele, valamint a szénelőkészítés és a tüzelőberendezések technikai paraméterei (Kovács, 2001).

A szén elégetése során történik a karbon, a kén és a nitrogén oxidációja, amely eredményeként szén-dioxid, nitrogén-oxidok, kén-oxidok és vízgőz keletkezik. Emellett a karbonát ásványok bomlása CO_2 felszabadulását eredményezi. A tüzelés során a szén kísérőásványai az alábbi változásokon mennek át:

Agyag → mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$)

Pirit → vas (Fe^{3+}) oxidok +SO_x

Kalcit → kalcium-oxid (CaO) + CO_2

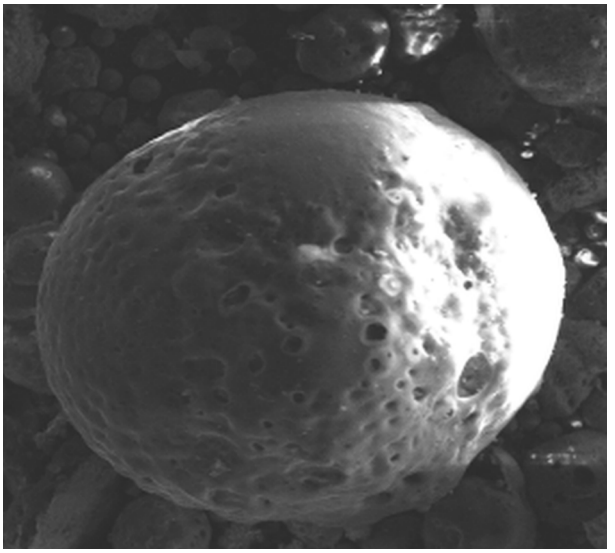
Sziderit → vas (Fe^{2+}) oxid + CO_2

Kvarc → lágyulás, amorfizáció.

A keletkező vas-oxid és kalcium-oxid relatíve instabil, ezért ezek valószínűleg reakcióba lépnek egyéb ásványokkal és üveges aluminoszilikátokat hoznak létre (Swaine, 1995).

A szemcséket szállító levegő melegítése hőcserélőn keresztül történik, amelyhez szükséges hőt a kazánból kiáramló gázok adják. A szén égetése során a kazánhőmérséklettől függően (900-1400°C) a kísérőásványok számos kémiai és fizikai változáson esnek át. Egyik jellemző folyamat, hogy az agyagásványok üveges szerkezetű szferikus szilikátokat tartalmazó szemcséket formálnak. A pirit kén-oxiddá (SOx) és vas-oxiddá alakul, szferikus jellegű magnetiteket magába foglalva. Továbbá az alumínium összetevők is oxidálódnak.

Az olvadékásványos összetevők általában gömbszerű szemcséket formálnak, amelyek a gyors hűlés következtében amorf üveges fázisúak lesznek. Hozzávetőlegesen a pernye 1-2%-a szilikátüveget tartalmazó szenoszfer szemcse lesz. Ezek SiO_2 tartalma nagyobb, CaO-tartalma viszont lényegesen kevesebb, mint a pernyeszemcsék zömének. A szénszemcsék kazánban tartózkodási ideje csupán néhány másodperc. Sok nagyobb méretű pernye szenoszfer szemcse tartalmazhat finom méretű, legtöbbször szubmikronos tartományú ún. mikroszfereket. Ezen túlmenően megfigyelhető a sok finom szemcse összetapadása, aggregálódása, ill. nagyobb méretű szemcsékhez történő adhéziója.



3.2.2. ábra: Szferikus pernyeszemcse SEM felvétele

A kazánsalak a szén elégetésekor visszamaradó (olvadás és az azt követő megszilárdulás folytán összetapadó) rögök halmaza, amelyek a szén kísérőásványaiból állnak. A hamu pedig a szerves anyagok teljes elégetése után visszamaradó (többnyire por alakú, esetleg nagyobb darabokká összeolvadt) anyag, amely az oxidáció nem illékony termékeiből, szervetlen sókból, oxidokból áll. A salak és hamu együttesen az égetési maradvány kb. 15-20%-át teszi ki. A legnagyobb mennyiségben (80-85%) keletkező pernye a szén hamutartalmának az a finomszemcséjű része, amely a füstjáratokon, a füstgázokkal együtt távozik a kazánból (Heidrich et al., 2013).

A szenek kéntartalma azon szerves anyagok kéntartalmától függ, amelyekből keletkeztek, ezért a lelőhelyük szerint jelentős eltérés tapasztalható. A legtöbb szén kéntartalma 0,5-3% közé esik (Gács & Katona, 1998). A szén elégetése során a tüzelőanyag kéntartalmának egy része kén-dioxiddá és kén-trioxiddá alakul, és a füstgázzal a környezetbe jutva hozzájárul a savas esők kialakulásához, talaj és felszíni vizek elsavasodásához, mesterséges tárgyak amortizációjához, valamint az emberi egészségre (légzőszervekre) is káros hatással van.

A szén kéntartalmának csökkentése történhet a tüzelés előtt mosással, illetve az égetés folyamata közben mészkő ($CaCO_3$) vagy dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) fluidágyba történő adagolásával, illetve azt követően is füstgázmosással. Ez utóbbi eljárás során CaO

vagy $CaCO_3$ őrleményt alkalmaznak, amelyből szuszpenziót képezve permeteznek be a kéntelenítő abszorberbe, ahol is a füstgázzal érintkeztetik (Kovács & Molnár 2001). A mészkő zaggyal működő füstgáz tisztítási eljárás az alábbi reakciókkal köti meg a kén-dioxidot:

$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$	abszorpció
$CaCO_3 + H_2SO_3 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 + H_2O$	semlegesítés
$CaSO_3 + ½\ O_2 \rightarrow CaSO_4$	oxidáció
$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$	kristályosodás

A folyamat során törekedni kell arra, hogy a $CaSO_3$-tartalom minél nagyobb arányban oxidáljon $CaSO_4$-tá, így a kristályvíz felvételével egy relatíve stabil, építőiparban hasznosítható (gipszkarton lapok gyártására) melléktermeket, gipszet nyerünk.

Egy 2010-es felmérés (Heidrich et al. 2013) kimutatta, hogy Kína a világ első számú CCB (Coal Combustion By-product) termelője 395 millió tonna melléktermékkel, őt követi az Amerikai Egyesült Államok 118 millió tonnával, majd India következik évi 105 millió tonnával. Ebből látható, hogy a fenti három ország az éves 780 millió tonna világtermelésből egy jelentős részt (618 millió tonnát) képvisel, amely a világ összes éves CCB mennyiségének közel 80%-át teszi ki. Átlagosan a széntüzelésű erőműi hulladékok 53%-át hasznosítják, ami 415 millió tonnát jelent. E tekintetben is jelentős eltérések mutatkoznak az egyes országok között. A legmagasabb hasznosítási aránnyal Japán rendelkezik, itt a CCB 96,4%-át hasznosítják. A legalacsonyabb érték Afrikában és a Közel Keleten tapasztalható, ahol ez az arány 10,5%.

A lakosságra vonatkoztatott hasznosítási arány Ausztáliában a legmagasabb, ahol ez a mutató eléri a 270 kg/fő/év értéket. A második a sorban Kína 200 kg/fő/év és a harmadik pedig az USA 160 kg/fő/ év értékkel.

Az utóbbi évtizedben jelentős változás állt be a keletkezett széntüzelésű erőműi melléktermékek mennyiségében és minőségében (Barnes, 2010) a más tüzelőanyagokkal, elsősorban biomasszával történő együttégetés, az emisszió csökkentésére irányuló átalakítások (utóégetők használata) és a tüzelőanyag-hatékony kazánok fejlesztése következtében.

A szén mellett napjainkban bizonyos arányban biomasszát (pl. fa vagy lágyszárú növény apríték, mezőgazdasági melléktermék) és/vagy a háztartási hulladék másodtüzelőanyag frakcióját (RDF=Refuse Derived Fuel) is feladják a kazánokra. Ez a pernyehasznosítás szempontjából igen fontos, ugyanis az ebből keletkező pernye eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokkal fog rendelkezni.

Összetevő	Szén	Búzaszalma	Repceszalma
SiO_2	50,2	73,8	1,7
Al_2O_3	28,6	<0,1	0,1
Fe_2O_3	13,2	0,4	0,1
CaO	2,5	5,6	51,1
MgO	1,3	1,3	4,1
TiO_2	-	1	0,1
Na_2O	0,98	1,5	3,9
K_2O	2,4	8,8	16,8
P_2O_5	-	4,4	6,9
SO_3	0,57	3,1	14,7

3.2.1. táblázat: Szén és biomassza pernyék oxidos összetétele (Hall & Livingston 2002; Atiş 2003)

Például a lágyszárú növények hamuja jelentős mennyiségű alkáli fém, elsősorban Na- és K-tartalommal rendelkezik (3.2.1. táblázat), amely a tüzeléstechnika szempontjából is figyelembe veendő tényező (a keletkező salak lágyulási hőmérséklete alacsonyabb lesz!).

Irodalom

Atiş, C. D. (2003) : Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Construction and Building Materials, 17. k. 3. sz. p. 147–152.*

Barnes I, (2010): Ash utilization – impact of recent changes in power generation practices. London, England, International Energy Agency Clean Coal Center

BP Statistical Review of World Energy June 2013. *Data compilation: Energy Academy and Centre for Economic Reform and Transformation, Heriot-Watt University, www.energy.hw.ac.uk, London Printing Pureprint Group Limited, UK ISO 14001, FSC® certified and CarbonNeutral®*

Coal Utilization By-Products. Topical Report Number 24. U.S. Department Of Energy Office Of Fossil Energy August 2006

Gács István & Katona Zoltán (1998): Környezetvédelem: Energetika és levegőkörnyezet. *Budapest*

Haidekker Borbála (2004): Hamu és pernye mint másodnyersanyag. *Bp. BME OMIKK, 64 p. (Környezetvédelmi füzetek, ISSN 0866-6091 ; 2309)*

Hall, M. L.; Livingston, W. R. (2002): Fly ash quality, past, present and future, and the effect of ash on the development of novel products. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77. k. 3. sz. p. 234–239.*

Craig Heidrich, Jans Joachim Feuerborn & Anne Weir (2013): Coal Combustion Products: A Global Perspective. *World of Coal Ash Conference. April 22-25. in Lexington KY*

Kovács Ferenc (2001): A barnaszén erőművek salak-pernye anyagai, jellemzőik és hasznosításuk. *In: A Miskolci Egyetem Közleménye. A sorozat, Bányászat. (55. köt.) p. 67-76.*

Kovács Ferenc, Molnár József (2001): Basic characteristics of byproduct gypsum from a Hungarian power plant. *In: 11th International technical scientific seminar, high technologies: Development and personnel provision: Harkov, National Technical University-KhPI. Kharkiv Polytechnic Institute. International technical seminar (11.) 12-17 September 2001. p. 95-97.*

Kovács Ferenc: Szénerőművek maradék anyagainak jellemzői és hasznosítása. In: Publications of the University of Miskolc. Series A, Mining. 1999. (Vol. 53.) p. 123-134.

D. J. Swaine (1995): Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. *The formation, composition and utilization of fly ash. Chapter 11. Series: Energy & Environment, Vol. 2. 1995.*

K. Wesche (2005): Fly Ash in Concrete: Properties and Performance. *Report of Technical Committee 67-FAB Use of Fly Ash in Building. RILEM (The International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures) E & FN SPON An Imprint of Chapman & Hall ISBN 0 419 15790 5*

WCA 2012, World Coal Association (jelentés)

4. Pernye-zagyok hidraulikus szállítása, paszta technológia

Debreczeni Ákos[1], Gombkötő Imre[2]
Miskolci Egyetem, [1]Bányászati és Geotechnikai Intézet,
[2]Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: [1]bgtda@uni-miskolc.hu, [2]ejtimreg@uni-miskolc.hu

4.1. A hidraulikus szállításról általában

A nagy koncentrációjú zagyokat hidraulikusan szállíthatjuk a tömedékelés helyére. A hidraulikus szállítás olyan szállítási módszer, ahol a szilárd részecskék továbbítása folyadékba szuszpendálva csővezetékben történik. Ezt a szállítási módot, technológiai és gazdasági előnyei mellett, gyakran környezetbarát jellege miatt használjuk. A technika valódi előnyei akkor érvényesülnek, ha nagy mennyiségű anyagot szállítunk hosszú távon.

A hidraulikus szállításnak egyéb szállítási módokkal szemben (pl. szállítószalag vagy gépkocsi) számos előnye van. Ezek: az alacsony helyigény, a speciális eszközök, utak és egyéb infrastruktúrák szükségtelensége, a szállítási irány egyszerű megváltoztathatósága, a nehéz terepviszonyok között is könnyű telepíthetőség és a szállított zagynak a környezettől való teljes elszigeteltsége, ezáltal a porszennyezések elkerülése. A hidraulikus szállítás létesítéséhez az indító és a fogadó állomáson kívül csak egy csővezetékre és nagy (akár több száz kilométeres) távolságok esetén néhány szivattyúállomásra van szükség. A rendszer üzemelését az időjárás nem befolyásolja és munkaerő-igénye is alacsony.

A hidraulikus szállítás hátrányai között kell megemlíteni a jelentős kopási jelenségeket, melyekkel a hagyományos szállítási módoknál nem találkozunk és az esetlegesen szakaszos működtetésből adódó gazdaságossági problémákat. A zagy előállításához jelentős mennyiségű technológiai vízre van szükség, továbbá szállítás után a zagy víztelenítése is nehéz és költséges feladat. Ha a szuszpenzió szilárdanyag tartalma finomszemcsés, különösen nehéz a víztelenítés. A szilárd fázis szállítás előtti nedvesítése is sok nehézséggel járhat.

4.2. Hidraulikus szállítási rendszerek

A hidraulikus szállítás történhet zagyszivattyúkkal vagy tisztavíz-szivattyúkkal és magasnyomású adagolóberendezésekkel. A zagyszivattyús rendszereknél a zagy átáramlik a zagyszivattyún, így jut a szállító csővezetékbe. Az ilyen szivattyúkat nagyméretű szilárd részecskéket tartalmazó szuszpenziók mozgatására fejlesztették ki, szállítómagasságuk viszonylag alacsony, így elsősorban rövid szállítási távolságok esetén használhatóak. A szállítási távolság további, közbenső szivattyúállomások alkalmazásával növelhető. A magas nyomású adagolóberendezések használata lehetővé teszi a szállítandó anyagnak közvetlenül a nagynyomású tisztavíz-áramba adagolását. Ilyenkor a nagynyomású szállítóvíz előállításához nincs szükség különleges és ezért drága zagyszivattyúra. Ezeket a rendszereket közepes, vagy nagy szállítási távolságok esetén használjuk. Egy kedvező módja a hidraulikus szállításnak, amikor a geodetikus szintkülönbséget használjuk ki. Ha a szállítási ellenállás nem haladja meg a geodetikus magasságkülönbségből adódó nyomás értékét, akkor nincs szükség szivattyú beépítésére. Ilyen kedvező helyzet állhat elő földalatti üregek hidraulikus tömedékelésénél, ha az induló (keverő) állomás a külszínen van és nem túlságosan hosszúak a vízszintes szállítási szakaszok.

Zagyok szivattyúzására speciális centrifugális és térfogat-kiszorítású szivatytyúkat használunk. Mindkét szivattyú típus élettartama növelhető kopásálló anyagok alkalmazásával. A térfogat-kiszorításos szivattyúk esetében a zagy keresztülfolyik a szelepeken és érintkezik a hengerfallal, ezért ilyen szivattyúkat rendszerint csak 1 milliméternél kisebb szemcseméretű zagyok szállítására használunk, de semmi esetre sem haladhatja meg a maximális szemcseméret a 3 millimétert. A térfogat-kiszorításos szivattyúk fejlesztése során a tervezők olyan megoldásokra törekednek, melyek csökkentik a zagynak a szelepekkel, a hengerrel és a dugattyúval való érintkezését. A kopás csökkentésének egyik lehetősége a szelepek tiszta vízzel való öblítése. Nagy koncentrációjú zagyok szállításához a kúpos fészkű szelepek helyett, előnyösebb a hidraulikus működtetésű sík szelepek használata. A merev karakterisztikájú térfogat-kiszorításos szivattyúk alkalmazása üzembiztonsági szempontból is előnyös, használatukkal elkerülhetőek az ülepedés miatti csővezeték-dugulások. A nagy távolságú (akár több száz kilométert áthidaló) hidraulikus szállítási rendszereknél, mindig térfogat-kiszorítású szivattyúkat telepítünk.

A centrifugális zagyszivattyúk sokkal kisebb szállítási magasságot képesek előállítani, mint a térfogat-kiszorítású szivattyúk, esetükben azonban a maximális szállítható szemcsenagyság egyedül a szivattyú járókerekének geometriai tulajdonságaitól függ. Centrifugális zagyszivattyúkat alkalmazunk víznívó alóli hidraulikus termelésnél (például tengeri kot-

rásnál), ezek kialakításuktól függően képesek lehetnek akár 200-300 milliméteres szilárd szemcsék továbbítására is. Rövid és közepes szállítási távolságok esetében a centrifugális zagyszivattyúk reális választási lehetőséget jelentenek.

Alkalmazási területek

A hidromechanizációs rendszerek legfontosabb alkalmazási területei: a bányászat, a szilárd tüzelésű erőművek, az ásványelőkészítés, az építőipar, a vegyipar, a mezőgazdaság és a vízgazdálkodás. Előnyei akkor válnak meghatározóvá, amikor a környezetvédelmi szempontok zárt rendszerű szállítást tesznek szükségessé. A bányászatban komplex hidromechanizációs rendszereket alkalmazhatunk, melyek a hidraulikus termeléstől, a zagy előállításán, szállításán, nedves feldolgozásán keresztül egészen a víztelenítésig tarthatnak. Ekkor a hidromechanizációs rendszer egy komplex technológiát alkot, a bánya fejtési homlokától egészen az erőműig, a kokszolóműig vagy a dúsítóműig. Az energetikai szektorban a hidromechanizációs rendszerek fő feladata a hulladék, a hamu és a salak kezelése. A folyamat legfontosabb elemei a szilárd anyagok összegyűjtése, nedvesítése, vízzel való keverése, szállítása, majd víztelenítése és elhelyezése. Az építőipar a hidromechanizációs rendszereket a nyersanyagok víz alóli kitermeléshez, partra szállításához, osztályozásához és depózásához használja. A mezőgazdaságban és a vegyiparban a hulladékok biztonságos szállítása és elhelyezése a cél. A környezetvédelmi és a biztonsági szempontok ott is szükségessé tehetik a hidromechanizációs rendszerek alkalmazását, ahol a rövidtávú gazdasági szempontok ezt nem indokolnák.

4.3. A hidraulikus szállítás folyamata

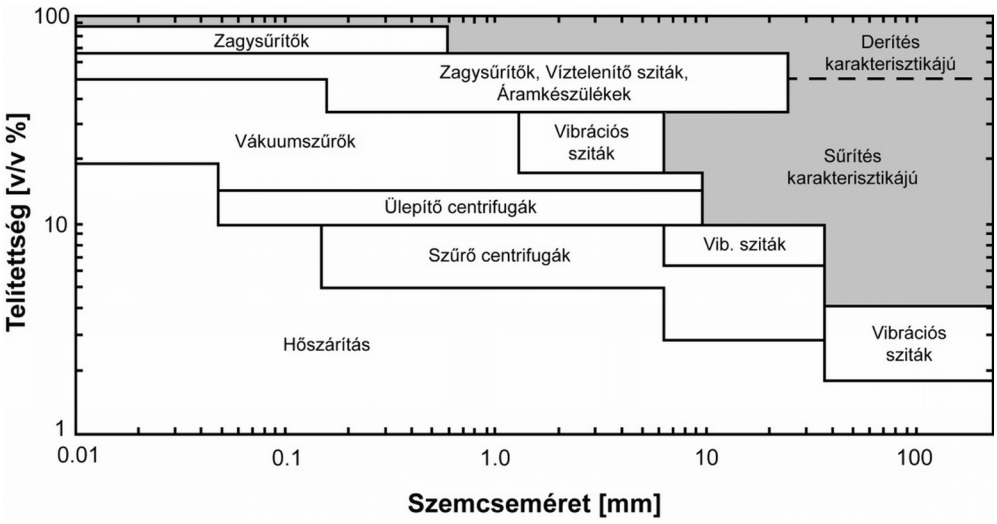
A hidraulikus szállítási folyamat főbb lépései: a szilárd fázis nedvesítése, az optimális szállítási-koncentráció beállítása szállítófolyadék hozzáadásával, a csővezetékes szállítás, a víztelenítés és az elhelyezés (lerakás). A gazdaságos és biztonságos szállítás megvalósításához szükség lehet a szilárd anyag aprítására és osztályozására. Ez után következhet a nedvesítés és a szállító folyadékkal való keverés. A folyamatos szállítás biztosításához a bekeverés, rendszerint egy adagoló tartályban történik, ahol a kívánt szilárdanyag-koncentráció beszabályozható. A következő lépés az előkészített zagy csővezetékes szállítása a célállomásra szivattyúkkal, ill. a geodetikus magasságkülönbség kihasználásával. Amennyiben a zagy magas víztartalma azt indokolja, akkor a lerakás helyén a szállító folyadékot és a szilárd fázist szét kell választani. Környezetvédelmi és gazdasági szempontból is szükséges lehet a leválasztott szállítófolyadék visszavezetése a kiinduló állomásra és újbóli felhasználása (körbejáratás).

Zagyelőkészítés és adagolás

A hidraulikus szállítás első lépése a zagy előállítása, azaz a szemcsés szilárd fázis nedvesítése és keverése a szállító folyadékkal. Az így előállított keverék kerül a zagyszivattyúkba, vagy a magas nyomású adagolókba. A szilárd fázis nedvesítése gyakran speciális eljárásokat tesz szükségessé. Különösen akkor, ha a finomszemcsés anyag, nedvesíthetősége szempontjából, kedvezőtlen felületi tulajdonságokkal rendelkeznek. A keverék előállításához szükséges berendezések rendszerint közvetlenül kapcsolódnak a szállítórendszerhez, így működésük hatással van a szállítás hatékonyságára. A hidraulikus szállítást gyakran összekapcsoljuk más hidromechanizációs folyamatokkal (például hidraulikus fejtés vagy bemosatás), ilyenkor a szállítandó anyag már zagy formájában érkezik az adagoló tartályba. Ezekben az esetekben az adagolótartályban már csak a szállításhoz szükséges koncentráció beállítása történik.

Víztelenítés és sűrítés

A víztelenítés általában legalább két lépcsőből áll. Koncentrátumok esetében például el kell érni, hogy a szilárd fázis víztartalma elegendően kicsi legyen a további hasznosításukhoz, az átszűrt szállító folyadék pedig csak olyan mennyiségben tartalmazhat szilárd szemcséket, amely még lehetővé teszi, hogy visszavezethessük a keveréshez és újrahasznosíthassuk.



4.3.1. ábra: Az egyes víztelenítő módszerekkel kezelhető szemcseméret tartomány és az elérhető telítettség (Kelly és Spottiswood, 1982)

A sűrítő berendezések általában hengeres kialakításúak, de a lamellás sűrítők megjelenése változást hozhat. Kis helyigényük és költséghatékonyságuk miatt, a közeljövőben a lamellás sűrítők széleskörű elterjedése várható. A függőleges átfolyású ülepítők a feladás nagy koncentrációjú zónáját kvázi szűrőként használják, ami jobb leválasztást eredményez a hagyományos derítőkhöz képest. A tárcsás szűrők és a dobszűrők a végső víztelenítés eszközei, hiszen képesek a legfinomabb részecskéket is leválasztani az áramló folyadékból. A finom szemcsés szuszpenziókat, melyek nehezen kezelhetőek vákuumszűrőkkel, ma már automatikus iszapprésekkel víztelenithetjük.

Bizonyos körülmények között lehetőség nyílik más víztelenítési technikák alkalmazására is, különösen akkor, ha a finom szemcsék visszanyerése nem szükségszerű. Ilyen feltételek mellett sziták, hidrociklonok, centrifugák, vagy ezek kombinációinak használata is szóba jöhetnek, melyek olcsóbbak a szűrésnél.

4.4. A Paszta technológia

Víztartalmuk szerint megkülönböztetünk híg zagyot, sűrű zagyot, pasztát és szűrőlepényt. A meddőzagyokat legtöbbször híg zagy formájában, zagytározó gátak mögött helyezik el, de számos egyéb módszer is létezik. Sok esetben a zagyot erősen víztelenítik, vagy szárítják lerakás előtt. Ezeket a meddőkezelési eljárásokat összefoglalóan sűrűzagyos és paszta technológiának nevezzük. Ezek a technológiák általában drágák, azonban környezetvédelmi, mechanikai és kémiai stabilitási szempontból rendkívül kedvezőek. Gyakran a meddő anyagot felszín alatti bányaüregekben helyezzük el, ahol a tömedékelés elsődleges célja lehet a tárolás, vagy a bányaüregek mechanikai stabilitásának biztosítása is. A kőzetállékonyság növeléséhez, a meddőanyagnak teherbírónak kell lennie és előnyös, ha gyorsan víztelenedik. Gyakran a meddőanyag homok frakcióját használják tömedékelésre, a finom frakció pedig zagytározókba kerül. Az ipari gyakorlatban sokszor, felhagyott, külszíni bányagödrökben helyezik el a meddőzagyot.

A paszta

A paszta tulajdonképpen nagy szilárdanyag koncentrációjú szilárd–víz keverék. A szakirodalomban sok megközelítést találhatunk a paszta, mint keverékállapot, osztályba sorolására és elsődleges, mérhető ismertető jegyeinek, definíciójának meghatározására. Az átmenet a hígzagy és a sűrűzagy, valamint a zagy–paszta–szűrőlepény hármas között eléggé bizonytalanul meghatározott, egyértelmű osztályba sorolási rendszer eddig nem alakult ki. A zagyok olyan szilárd–víz keverékek melyek meghatározott folyási viselkedéssel jellemezhetőek.

A szűrőlepény a szűréssel történő víztelenítéskor létrejövő, a szűrő felületre tapadó, alacsony víztartalmú szilárd–víz keverékek megnevezése. A paszta megnevezésű keverékállapot valahol a kettő között helyezkedik el. Jewell és társai (Jewell, 2002) megállapítása szerint, a keverékállapot-változás egy folyamatként írható le, ahol a híg állapottól indulunk ki. Ekkor a kvázi homogén folyadéknak nincs számottevő ellenálló képessége a nyíró igénybevételekkel szemben. Ahogy folyamatosan növeljük a szilárd rész arányát, elérünk egy határt, ez az un. gél pont, ahol a szilárd–víz keverék már számottevő nyírószilárdsággal jellemezhető. A szilárdanyag koncentráció további növelésével a nyíró szilárdság tovább nő. A szerzők szerint a nyírószilárdság kiválóan alkalmas a zagy–paszta–szűrőlepény átmenetek határainak definiálására. Ipari tapasztalatok alapján javasolják, hogy azt a keveréket nevezzük pasztának, ahol a zagy folyásához szükséges határ-nyírófeszültség eléri a 200 ± 25 Pa-t.

Természetesen további meghatározások is léteznek, melyek nagyon megnehezítik az osztályba sorolást. A fő nehézséget a meghatározás pontos definiálása során az okozza, hogy más-más szakterületen dolgozó szakemberek, eltérő terminológiát használnak. Jó példa erre a zagysűrítő berendezések gyártásával, méretezésével foglalkozó szakemberek szóhasználata, akiknek terminológiájában a zagy, vagy híg zagy a sűrítetlen szilárd–víz keveréket jelenti. A zagysűrítő berendezések alsó kifolyása a sűrített zagy. A technika fejlődésével kialakultak az un. „nagy kapacitású sűrítők" melyek alsó kifolyásán jelenik meg a sűrűzagy és az újabban alkalmazott „ultra nagy kapacitású sűrítők" terméke a paszta (Jewell, 2002). Mivel ez az osztályba sorolás főként az elért keverék koncentrációján alapszik, a fenti, nyíró szilárdságon alapuló megfogalmazással összehasonlíthatatlan. Számos további megközelítés is létezik. Newman leírja (Newman, 2003), hogy a Dr. E. Rubinsky vezetésével Kanadában beüzemelt első paszta üzem esetén azt az állapotot hívták pasztának, amikor a lerakás helyén a keverék, már nem adott le vizet. Egy másik definíció szerint azonban a paszta az az állapot, ahol, csővezetéken történő hidraulikus szállításkor a szilárdanyag koncentrációja a vízszintes szállítási szakaszokon is homogén marad a teljes keresztmetszetben, függetlenül attól, hogy mekkora a szállítási sebesség. (Newman, 2003). Ezek a meghatározások nem egy olyan jól mérhető értéken alapszanak, mellyel a keverék besorolható és más keverékekkel összehasonlítható. A felsorolt tulajdonságok erősen függenek a keveréket alkotóinak egyéb tulajdonságaitól, mint amilyen például a szemcseméret eloszlás, az ásványos összetétel vagy a felületi tulajdonságok. Phasias és szerzőtársai vezették be az un. "SlumpCone Test"-et, mely eredetileg a betonok konzisztenciájának meghatározására szolgáló ASTM szabvány (Phasias et al., 1996). A mérés menete viszonylag egyszerű. A szabványos, 305 mm magas csonka-kúp alakú eszközt fel kell tölteni a

vizsgálandó keverékkel. Feltöltés után a kúpot hirtelen eltávolítva az anyag összeroskad és a keverék nyírószilárdságára jellemző magasságban áll meg. Az összeroskadt kúp magassága könnyen és gyorsan mérhető és a szerzők szerint alkalmas az osztályba sorolás elvégzésére. E szerint a paszta állapotú anyag roskadás utáni magassága 200 és 250 mm között mozog. A helyzet azonban nem ennyire egyértelmű, mivel az ilyen konzisztenciával rendelkező keverékek kiválóan alkalmasak pl. felszín alatti bányaüregek tömedékelésére, azonban a felszíni tároláskor problémát okozhat, ha a keverék nem folyik elég messze a kibocsátás helyétől. Ilyenkor gyakran kell áthelyezni a kibocsátó rendszert, vagy drága, lerakó mechanizmusokat kell üzemeltetni. (Jewell, 2002) Éppen ezért a fenti meghatározást módosították, miszerint paszta állapotú az anyag, ha 200 és 250 mm között van a roskadt kúp magassága, felszín alatti elhelyezések esetén, felszíni elhelyezéskor ez a határérték azonban 150 és 200 mm között van.

Szemcseméret eloszlás

A paszta technológia szempontjából a szemcseméret eloszlásnak meghatározó szerepe van. Általában elmondható, hogy mind a zagysűrítés, mind a paszta konzisztenciájában a 20 μm-nél kisebb szemek aránya meghatározó (Fouire, 2002). A meddőzagy tárolásban a szemcseméret eloszlásnak nagy szerepe van a kialakuló nyírószilárdság mértékében is. A finom szemek általában nehezen ülepíthetőek, a kis mérethez viszont nagy fajlagos felület társul, amely a halmaz vízfelvevő képességére nézve kedvező. A szemcseméret eloszlás meghatározása a durvább tartományokban szabványos szitasorozattal, a finomabb tartományokban dekantálással illetve lézeres szemcseméret-meghatározással történhet.

Ásványos összetétel

Az ásványelőkészítési gyakorlatban általános a feldolgozott kőzetanyagok finom őrlése, ezáltal a 2 μm-nél kisebb szemek arányának a megnövekedése. Ebben a szemcseméret tartományban feltétlenül vizsgálni kell az agyagásványok jelenlétét és mennyiségét. A valódi agyagásvány szemek, a kation cserélési képességnek nevezett, elektromos tulajdonsággal jellemezhetők. A kationcserélő képesség erőteljesen befolyásolja az agyagásvány szemek ülepíthetőségét, ezért a zagysűrítés eredményességét is. Az agyagásványok jelenlétének másik fontos szerepe a talajmechanikából ismert határok, a folyási és a sodrási határok változására gyakorolt hatása.

A paszta előállítása

A hagyományos, hígzagyos meddőkezelési eljárásokkal szemben a paszta technológia során nagy szilárdanyag koncentrációjú zagyokkal dolgozunk. Ennek az állapotnak az eléréséhez hagyományos zagysűrítő berendezéseket és speciálisan nagy koncentrációjú zagyok előállítására fejlesztett un. nagy kapacitású és ultra nagy kapacitású zagysűrítő berendezések használhatunk. Általánosságban elmondható, hogy elősűrítésre hidrociklonok és vízszintes átfolyású zagysűrítők használhatóak. Az így elősűrített zagyot azután vagy az előzőekben említett cél-berendezésekben sűríthetjük tovább, vagy szűrők filter lepényével összekeverve állíthatjuk elő a kívánt konzisztenciát. Ilyenkor az anyag egy része szűrökön víztelenedik. A nagy koncentrációjú lepényszerű rész előállítható centrifugák alkalmazásával is.

Az előzőektől eltérő megoldást kínálnak az elmúlt évtizedekben igen jelentős fejlődésen átesett ultra nagy kapacitású sűrítők. Működésük a flokkuláló szerek hatásmechanizmusainak pontosabb megismerésén alapszik. Bizonyított, hogy minden flokkuláló szerhez tartozik egy optimális szilárd anyag feladási koncentráció, melyhez a flokkuláló szert adagolva, maximális flokkulációs hatást érhetünk el. (Bedel et al.,2002) Ezt a hatást a függőleges átfolyású zagysűrítőknél úgy lehet biztosítani, hogy a speciálisan kialakított feladó–keverő kutak egyenesen az optimális koncentrációt tartalmazó zónába juttatják a flokkuláló szert. További, a zagysűrítés hatékonyságát növelő hatás érhető el, ha a feladó kutak a lamellás ülepítőkben használt elv szerint kerülnek kialakításra. A lamellás ülepítőkben a sűrítendő zagy egy egymással párhuzamosan elhelyezett ferde lemezrendszeren (lamellákon) keresztül áramlik. Mivel a sűrítendő zagy két egymás mellett elhelyezkedő lemez között áramlik fel, az ülepedési úthossz jelentősen lecsökken, így a szilárd szemek gyorsan kiülepszenek a rendszerből. Ha a kör keresztmetszetű feladó kutat úgy alakítjuk ki, hogy a gallérokat ferdén, egymással párhuzamosan vezetjük a zagysűrítő térbe, a flokkuláló szer hatására kialakuló pelyhek a feladó kútból kilépve elősűrített állapotban gyorsabban elérik a hátráltatott ülepedési zónát. (Bedel et al, 2002) Ezt az elvet használja ki például az EIMCO E-CAT ClarifierThickener vagy az Outokumpu megoldása is. Természetesen ezek a berendezések nagyfokú műszerezettséget és automatizált vezérlést igényelnek, hiszen a körülmények optimálistól történő legkisebb eltérése is a sűrítő hatékonyságának csökkenését jelenti.

Hidraulikus paszta-szállítás

A zagyok tulajdonságai nagymértékben függenek az őket alkotó szilárd és folyadék fázisok tulajdonságaitól és változnak a szilárd anyag koncentrációjának változásával. Kis koncent-

rációjú zagyok esetén beszélhetünk nem ülepedő, lassan ülepedő és ülepedő zagyokról is. A sűrű zagyok esetén a szilárd szemek közel egyenletesen oszlanak el a közegben. A nagy koncentrációjú zagyok kétféle típusúak lehetnek: paszta keverék vagy nagy koncentrációjú ülepedő keverék (Paterson, 2002)

A paszta keverékek általában nagy mennyiségű finom szemet tartalmaznak, melyek a folyadékfázissal közösen alkotják a többnyire nem-newtoni hordozó fázist. Durva szemek jelenléte nem befolyásolja jelentősen a szállítás nyomásveszteségét (Paterson, 2002). Az ilyen paszta keverékek áramlása rendszerint lamináris áramlás, mivel a turbulens áramlás eléréséhez rendkívül sok energiára lenne szükség. A lamináris áramlás problémát jelenthet, ha a durva szemek elkezdenek ülepedni a cső belsejében. Ismert, hogy egy látszólag nem-ülepedő szuszpenzió nyírás hatására ülepedni kezdhet (Paterson, 2002). Lamináris áramláskor nincs olyan felfelé mutató erő, amely az egyszer kiülepedett szemeket újra szuszpendált állapotba hozza.

Nagy koncentrációjú ülepedő keverékekből a nagy koncentráció miatt nem ülepednek ki a szilárd szemek. Ilyen esetekben általában nincs jelen elegendő mennyiségű finom szem, amely a hordozó fázis reológiáját jelentősen befolyásolná.

A térfogatkiszorításos elven működő szivattyúk közül elterjedten használják a dugattyús, membrános és csavarszivattyúkat paszta és sűrűzagyos szállítási célokra. Fontos, hogy a legtöbb térfogatkiszorítás elvén működő szivattyú szívó oldalán nyomással kell feladni a szállítandó anyagot az optimális teljesítmény eléréséhez. Ezek a szivattyúk akár 300 bar nyomás létrehozására is képesek. Hátrányuk, hogy igen drágák, ezért jelentősen megnövelik a beruházási költségeket. Elsősorban nagy távolságokra történő szállításkor használják, ahol nincs lehetőség sok szivattyúállomás kiépítésére.

Nagy koncentrációjú zagyok hidraulikus szállításával kapcsolatban, sok tapasztalat gyűlt össze a betonszivattyúzás területén (Nagy, 1987). Lényeges különbség a meddőzagyok és a szivattyúzható beton között, hogy míg a meddőzagyok jellemzően finom szilárd alkotórészeket tartalmaznak, addig a beton keverékekben igen durva, nagy átmérőjű szemek is találhatóak. Betonoknál a cement és a víz keveréke valamint a finom frakció alkotja azt a hordozó közeget, melyre a szivattyú nyomása átadódik, és közvetítésével a durvább szemek szállítása is megvalósul. Ha a finom szuszpenzió kisebb mennyiségben van jelen, mint a durvább szemek pórustérfogata, a szivattyú nyomása a durva szemekből álló szemcserácsra terhelődik át, a szemek a csővezetékben kiékelődnek és a szállítás leáll (Nagy, 1987). Ennek a jelenségnek a figyelembevételével kell a hordozó szuszpenzió és a durva szemek arányát megválasztani.

4.5. A hidraulikus szállítóvezetékek kopása

A hidraulikus szállítórendszerek tervezésnél a szállítócsövek kopásával is számolni kell. A csővezeték élettartama, melyet a külső hatások és a szállított anyag súrlódásából adódó kopás határoz meg, jelentős tényező a költségek között.

A kopás mérsékelt, ha kis szemcseméretű részecskék áramlanak a szuszpenzióban és az áramlási sebesség kicsi. Ezt csúszó koptatásnak hívjuk, amely akkor is kialakul, ha nagy részecskék nagy áramlási sebességgel mozognak, vagy ha a szilárdanyag-tartalom magas. (Röhnisch & Vollmer 1970; Brauer 1971; Buhrke et al., 1988; Kecke 1986). A kopás mértéke nő, ha a részecskék a sebesség, a koncentráció, vagy a méretük miatt ugrálni kezdenek. A vízszintes szállítási szakaszok a kritikusak, a függőleges szakaszokban a kopás sokkal kisebb. Különös figyelmet kell fordítani a szerelvényekre és az ívekre. Ahhoz, hogy a csőkopás költségeit meghatározhassuk, laboratóriumi, vagy félüzemi kísérletekre van szükség. Korábban laboratóriumi vizsgálatokat végeztek a zagyáramba helyezett meghatározott geometriájú és alakú kopó testekkel. Ezek a teszteket alkalmasak voltak a kopási jelenség fizikai alapjainak tisztázásához, a kapott eredmények hasznosak, de nehezen használhatók az üzemi körülmények mellett várható kopás mértékének számításához.

A hidraulikus szállítási rendszerek tartós megfigyelése is fontos, de így csak hosszú idő alatt juthatunk eredményekhez. Jelentős mennyiségű szakirodalmi adat is rendelkezésre áll, különböző anyagoknak, más-más szállítási feltételek melletti koptató hatásáról. Megbízható adatokat azonban többnyire csak félüzemi vizsgálatokból nyerhetünk, ahol a szállított anyag, a folyási tulajdonságok, a csőátmérő, az áramlási sebesség és a cső anyaga, mind-mind hasonló a valós felhasználási körülményekhez.

A csővezeték kopásának hatása az üzemeltetési költségekre

A cső élettartama meghatározható, ha ismerjük kopásának sebességét. A vízszintes csöveket időközönként forgatni szokták. Így érik el, hogy a cső kerülete mentén közel azonos mértékben kopjon. Forgatással a szállítócső élettartama megnövelhető. Forgatást csak aszimmetrikus kopásnál, tehát közel szintes szállításnál van értelme alkalmazni. A kopás a vízszintes csővezetéki szakaszokban csak akkor szimmetrikus, ha finom szuszpenziót szállítunk, az áramlás homogén és a jellemző kopási sebesség igen kicsi. Az kopás függ a szállított anyag minőségétől, a szemnagyságtól, a koncentrációtól, az áramlási sebességtől és a csőátmérőtől.

Nem éri meg a csövet használata során háromnál többször forgatni, mivel ezen felül, a forgatási költséget nem fedezi a cső élettartamának növekedéséből adódó megtakarítás.

4.6. Gazdaságosság

A hidraulikus szállítás gazdasági értékelésének tükrözni kell a szélesebb értelemben vett eljárástechnikai szempontokat. A nagytávolságú szállítási rendszerek kivételével, a gazdaságosság elsősorban a csővezetékes szállítást megelőző és követő folyamatoktól függ. Költséges lehet például a szilárd anyag nedvesítése, vagy a zagy szállítás utáni sűrítése, szárítása**.** A szemcseméret és a szállított anyag sűrűsége jelentős hatással van a rendszer gazdaságosságára. A nagyméretű szemcsék, nagy szállítási sebességet kívánnak, ami növeli az áramlási ellenállást és ebből adódóan az energiafelhasználást. A szállított szilárd anyagot gyakran aprítani kell, annak érdekében, hogy csökkentsük a szállítás során fellépő nyomásveszteséget, de ezzel növeljük a víztelenítés költségét. Szilárd anyagot és vizet is szállítunk, de a legtöbb esetben csak a szilárd anyag szállítása a hasznos, míg a víz a szállító közeg szerepét tölti be. Meg kell vizsgálni, hogy a víz szállítása hogyan befolyásolja a gazdaságosságot. Ha nem áll rendelkezésre elegendő szállítóvíz az indító állomáson, akkor víztelenítés után a szállító vizet (vagy annak egy részét) vissza kell vezetni a keverőtartályba. A beruházási költség erősen függ a csővezetékek, a szivattyúk, a zagyképző és a víztelenítő berendezések árától. Az üzemeltetés költségeit elsősorban az energiafelhasználás, a csövek és egyéb berendezések kopás miatti elhasználódása, valamint a munkaerő költsége szabja meg. Amint már említettük, széles körű eljárástechnikai szempontokat is figyelembe kell venni a hidraulikus szállítás gazdasági értékelésénél. A környezet védelme is egy további nagyon fontos kérdés, ami rövidtávon talán nem tűnik gazdasági tényezőnek, de hosszú távon feltétlenül az. Egy jól megtervezett hidraulikus szállítási rendszer környezetbarát, csak a kezdő- és végpontokon kell szennyező hatásokkal számolni, a szállítási útvonal közbenső szakaszán nem. A csővezetékes szállításnak ez az előnyös tulajdonsága nagy távolságú szállításnál és a környezeti hatásokra fokozottan érzékeny területeken használható ki igazán.

Irodalom

Bedell, D., Slottee, S., Parker, K. and Henderson, L. (2002) Thickeningprocess. In: Jewell, R. J., Fourie, A.B. and Lord, E.R. (eds) *Paste and TickenedTailings. – a Guide,* pp. 49-79. The Australiean Centre forGeomechanics, The University of Western Australia, Nedlands

Bentel, G., William, Pl, Gowan, M. and Fahey, M. (2002) Abovegrounkdisposal. In: Jewell, R.J., Fourie, A.B. and Lord, E.R. (eds) *Paste and ThickenedTailings – a Guide,* pp. 95-101. The Australian Centre forGeomechanics, The University of Western Australia, Nedlands

Biczók, E. (2001) Capping a sludgewaste pond. In: Sarsby, R.W. and Meggyes, T. (eds)*ProceedingsGreen 3 – 3rd International SymposiumonGeotechnicsRelatedtothe European Environment,June 21-23, 2000, BAM, Berlin,* pp. 337-345. Thomas Telford

Boger, D.V. (2003) Exploitingthemineralogy of mineraltalings. In: *2003 International SeminaronPaste and ThickenedTailings, 14-16 May 2003, Melbourne, Victoria, Australia,* Section 6, p. 1

Boger, D.V., Scales, Pl.J. and Sofra, F. (2002) Rheologicalconcepts. In: Jewell, R.J., Fourie, A.. and Lord, E. R. (eds)*Paste and ThickenedTailings – a Guide,* pp. 23-34. The Australian Centre forGeomechanics, The University of Western Australia, Nedlands

Crowder, J.J., Grabinsky, M.W.F., Welch, D.E. and Ollila, H.S. (2000) Tailingsas a construction and foundationmaterial. *Tailings and MineWaste '00,* pp. 131-140. Balkema, Rotterdam

Debreczeni, E. and Debreczeni Á. (2001) Environmentallyfriendlytransport and landfilling of denseflyash/slag slurries. In: Sarsby, R.W. and Meggyes, T. (eds) *ProceedingsGreen 3 -3rd International SymposiumonGeotechnicsRelatedtothe European Environment, June 21-23, 2000, BAM, Berlin,* pp. 367-374. Thomas Telford

Debreczeni, E. and Tarján, I. (1989) *A Hidraulikus Szállítás és Hidromechanizálás Vizsgálata és Bányászati Alkalmazása* (Investigation of hydraulictransport and hydromechanization and theirapplicationinthemeningindusty – inHungarian). AcademicDoctor's Thesis, Miskolc

Ferrini, F.,Giommi, c. and Ercolani, D. (1982) Corrosion and wearmeasurementsinslurrypipelines. *Hydrotransport,* 8. British Hydromechanics Research Association, Johannesburg, C1

Fourie, A.B., Davies, M.P., Fahey, M. and Lowson, R. (2002) Materialcharacterisation. In: Jewell, R.J., Fourie, A.B. and Lord, E.R. (eds) *Paste and ThickenedTailings – a Guide,* pp. 35-47. The Australian Centre forGeomechanics, The university of Western Australia, Nedlands

Harrison, M.J. (2003) Fastacting, lined ball valvesforthickenedtailingsdisposalattheTintyacoppermine. *2003 International SeminaronPaste and ThickenedTailings, 14-16 May 2003, Melbourne, Victoria, Australia,* Section 9, 1-14

Javier Pinilla Melo, Alberto Sepulcre Aguilar, Francisco Hernández Olivares, (2014) Rheological properties of aerated cement pastes with fly ash, metakaolin and sepiolite additions, *Construction and Building Materials 65*. pp. 566–573

Jewell, R.J. (2002) Introduction. In: Jewell, R.J., Fourie, A.B. and Lord, E.R. (eds) *Paste and ThickenedTailings – a Guide,* pp. 1-8. The Australian Centre forGeomechanics, The University of Western Australia, Nedlands

Jewell, R.J. (2003) An introductiontothickenedtailingsapplications. *2003 International SeminaronPaste and ThickenedTailings, 14-16 May 2003, Melbourne, Victoria, Australia,* Section 1, pp. 1-5

Jewell, R.J., Fourie, A.B. and Lord, E.R. (eds) (2002) *Paste and ThickenedTailings – a Guide.* TheAustralian Centre forGeomechanics, The University of Western Australia. Nedlands

J.G. Jang, N.K. Lee, H.K. Lee, (2014) Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with *superplasticizers Construction and Building Materials 50.* pp.169–176

Kecke, H.J. (1986) BetrachtungenzumZusammenhang von Werkstoffstruktur und Vershleißbeimetallischen Werkstoffen. 7. *KolloquiumMassenguttransportdurchRohrleitungen, Meschede 1986.* Beitragsband, Beitrag F, Univ. GH Paderborn, Abt. Meschede

Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J. (1982) *IntroductiontoMineralProcessing.* WileyInterscience

Lord, E. (2003) Canadianexamples of paste and thickenedtailingsforsurfacedisposal. *2003 International SeminaronPaste and ThickenedTailings, 14-16 May 2003, Melbourne, Victoria, Australia,* Section 5, pp. 1-10

Lord, T.,Robinsky, E. I., Cooling, D. J., Williams, P. and Landriault, D. (2002) Casestudies. In: Jewell, R. J., Fourie, A.B. and Lord, E.R. (eds) *Paste and ThickenedTailings – AGuide,* pp. 143-158. The Australian Centre forGeomechanics, The University of Western Australia

Newman, P. (2003) Pate, theanswertodamproblems. *Materials World,* January, pp. 24-26

Paterson, A. (2003) The hidraulic design of pastetransportsystems. *2003 International SeminaronPaste and ThickenedTailings. 14-16 May 2003, Melbourne, Victoria, Australia,* Section 7, pp. 1-11

Peterson, A., Johnson, G. & Cooke, R. (2002) Transport (pumps and pipelines). In: Jewell, R. J., Fourie, A.B. nd Lord, E. R. (eds) *Paste and ThickenedTailings – a Guide,* pp. 81-94. The Australian Centre forGeomechanics, The University of Western Australia

Perry, R.H. & Green, D.W. (eds) (1997) *ChemicalEngineers' Handbook.* McGraw-Hill

Pullum, L. (2003) Pipeline performance. *2003 International SeminaronPaste and ThickenedTailings, 14-16 May 2003, Melbourne, Victoria, Australia,* Section 8, 1-13

R. Cooke, (2001) Design procedure for hydraulic backfill distribution systems *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*

Robinsky, E.I. (1999) Tailingsdamfailuresneednot be disasters – thethickenedtailingsdisposal (TTD) system. *CÍM Bulletin,* 92 (1028), pp. 140-142

Röhnisch, A. & Vollmer, E. (1970) A methodforthe uniform evaluation of resistancetoerosion of materialsusedforhydraulctransport. *Proceedings, Hydrotransport 1,* Paper E2. British Hydromechanics Research Association, 1-4 September 1970, Coventry

Slotte, S. (2003) Recentdevelopmentsinpastethickeners. *2003 International SeminaronPaste and ThickenedTailings, 14-16 May 2003, Melbourne, Victoria, Australia,* Section 14, pp. 1-5

Tarján, I. & Debreczeni, E. (1980) A hidraulikus szállítóberendezések és a hidromechanizáció bányászati alkalmazása (Application of hydraulictransportequipment and hydromechanisationint he miningindustry – inHungarian). *NME Közleményei,* 28 (1-2), 75-81

Tenbergen, R.A. (2000) Pastedewateringtechniques and pasteplantcircult design. *Tailings and MineWaste 2000,* Balkema, Rotterdam, pp. 75-84

Wang Xin-min, Zhao Bin, Zhang Chuan-shu, Zhang Qin-li, (2009) Paste-like self-flowing transportation backfilling technology based on coal gangue, *Mining Science and Technology 19.* pp. 0137–0143

Wang Xin-Min, Zhao Jian-Wen, Xue Jun-Hua, Yu Guo-Feng, (2011) Features of Pipe transportation of paste like backfilling in deep mine, *J Cent. South UNiv. Technology 18*. pp. 1413-1417

Zou, D.H.S. (1997) An innovativetechnologyfortailingstreatment. *Tailings and MineWaste '97,* Balkema, Rotterdam. pp. 633-642

5. Erőműi pernyék fizikai és kémiai tulajdonságai

Mucsi Gábor[1], Csőke Barnabás[2]
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: [1]ejtmucsi@uni-miskolc.hu, [2]ejtcsoba@uni-miskolc.hu

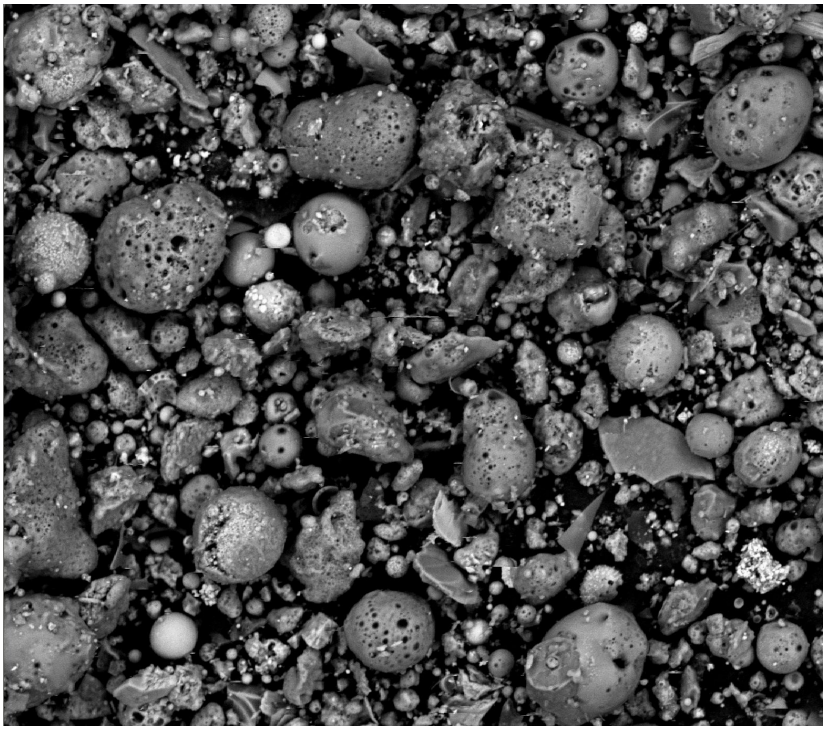
5.1. Pernyék típusai

A hidraulikus kötőanyag szilárd, porszerű állapotból vízzel összekeverve képlékeny péppé válik, a kémiai reakciók hatására megköt, víz alatt is megszilárdul, vagy tovább szilárdul, illetve szilárdságát, stabilitását víz alatt is megtartja**.** Hidraulikus kötőanyag a cement, mely viszonylag gyorsan köt, lassan kötő és lassan szilárduló hidraulikus kötőanyagok vagy puccolános anyagok, a szemcsézett (granulált) kohósalak, a pernye, a természetes puccolánok (pl. trassz). A puccolános anyagok kovasavtartalmú és/vagy alumínium-szilikát-tartalmú természetes kőzetek. Önmagukban vízzel keverve rendszerint nem kötőképesek, de finomra őrölve, szokásos környezeti hőmérsékleten, víz és mész jelenlétében az oldott kalcium-hidroxiddal reakcióba lépnek és szilárd kalcium-hidro-szilikátok, kalcium aluminátok képződnek. A kialakuló hidrátok a cement kötésénél kialakuló hidrátokéhoz hasonlóak (Opoczky 2001).

A $Ca(OH)_2$ és a pernye aktív anyaga (elsősorban az SiO_2) közötti reakciót puccolános reakciónak (5.1. képlet) nevezik, a pernyét pedig „mesterséges puccolánnak”.

$$xCa(OH)_2 + SiO_2 + mH_2O = xCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O \qquad (5.1.)$$

A pernye főként szilícium-oxidot, alumínium-oxidot és kisebb mennyiségű vas-oxidot, kalcium-, magnézium és mangán-oxidot tartalmaz. Ásványos fázisait tekintve elsősorban az üveges komponensek vannak túlsúlyban, de kristályos komponensei közül a mullit, a kvarc, a magnetit és a hematit is megtalálható. A kémiai és ásványos összetétel elsősorban attól függ, hogy milyen szén kerül elégetésre, illetve a szén lelőhelyén a szénen kívül milyen kőzetek fordulnak elő, de kiemelt jelentőséggel bír a szén előkészítése, az égetés módja, tüzeléstechnikai paraméterei és a szilárd részecskéknek a füstgáz áramából történő leválasztása.



5.1.1. ábra: Pernyeszemcsék SEM felvétele

A pernyék származásukat tekintve lehetnek lignit-, barnaszén- vagy kőszénpernyék, kinyerési módjuk szerint filter vagy ciklon pernye, továbbá aktivitásuk és kémiai összetételük szerint is lehet osztályozni őket.

A leggyakoribb osztályozási mód a kémiai összetételük szerinti csoportosítás, amely szerint az egyik fajta a *savanyú pernye* (SiO_2 tartalmuk 45…60%, CaO-tartalmuk < 15%, ezen belül az aktív mésztartalom nem lehet több mint 10%), amelyet a nemzetközi irodalomban szoktak F típusú pernyének is nevezni. A másik osztályba tartozik a *bázikus* – vagy más néven C osztályú – *pernye,* amely 30…40% CaO (aktív mésztartalom több lehet mint 10%) tartalommal és mindössze 20…25% SiO_2 tartalommal rendelkezik. Ezek az elnevezések csak az anyag oxidos összetételére vonatkoznak, függetlenül azok kémhatásától. A pernyék kémiai összetétele elsősorban a szén meddőjét képező kőzetek összetételétől függ. További fontos alkotórész az Al_2O_3 (15 …30%) és az Fe_2O_3 (7…15%).

Kötőanyagként történő hasznosítás esetében az üveges, amorf fázis a fontos, amely a puccolános reakcióhoz szükséges reakcióképes anyagokat hordozza, nevezetesen a szilíci-

um-dioxidot (SiO_2) és alumínium oxidot (Al_2O_3), mely anyagok mennyisége mérvadó a reakció végbemenetelében.

Ma Magyarországon a savas jellegű pernyék betonkiegészítő anyagként való hasznosítását az MSZ EN 450 Pernye betonhoz c. szabvány rögzíti. A követelmények a következők:

- Izzítási veszteség: ≤ 5% (m/m),
- Reakcióképes szilícium-dioxid ≥ 25% (m/m),
- Reakcióképes kalcium-oxid ≤ 5% (m/m),
- Szulfáttartalom (kén-trioxidban kifejezve) ≤ 3,5% (m/m),
- Kloridtartalom ≤ 0,1% (m/m),
- Magnézium-oxid tartalom ≤ 5% (m/m).

Fenti adatok közül a nagy izzítási veszteség leronthatja a betontermék fagyállóságát, a magas szulfáttartalom pedig a cement térfogat állandóságát befolyásolhatja.

Kémiai tulajdonságokon túl a pernye fontos anyagjellemzője a finomsága, amelynek mértékére a Blaine-féle fajlagos felületből vagy a szemcseméret-eloszlásból következtethetünk. Méretük legtöbbször 100 μm alatti, Blaine-finomságuk pedig 2500…5000 cm^2/g közötti. Ezen értékek nagymértékben függenek a szénőrlő malom és a kazán üzemviszonyaitól (pl. tüzelési hőmérséklet), valamint a porleválasztó berendezések típusától és hatásfokától.

A továbbiakban négy magyarországi pernyehányóról származó anyag fizikai és kémiai tulajdonságait foglaljuk össze, amely mintaanyagokat egy a Miskolci Egyetem koordinálásával megvalósult GVOP projekt (GVOP PROJEKT ZÁRÓJELENTÉS, 2007) keretében vizsgáltunk. Nevezetesen a pécsi, tatabányai, ajkai és tiszaújvárosi pernyehányók anyagait tanulmányoztuk. A vizsgálatba vont pernyeminták négy különböző földtörténeti korból (miocén, eocén, kréta és liász) származó szén erőműben történt elégetéséből keletkeztek.

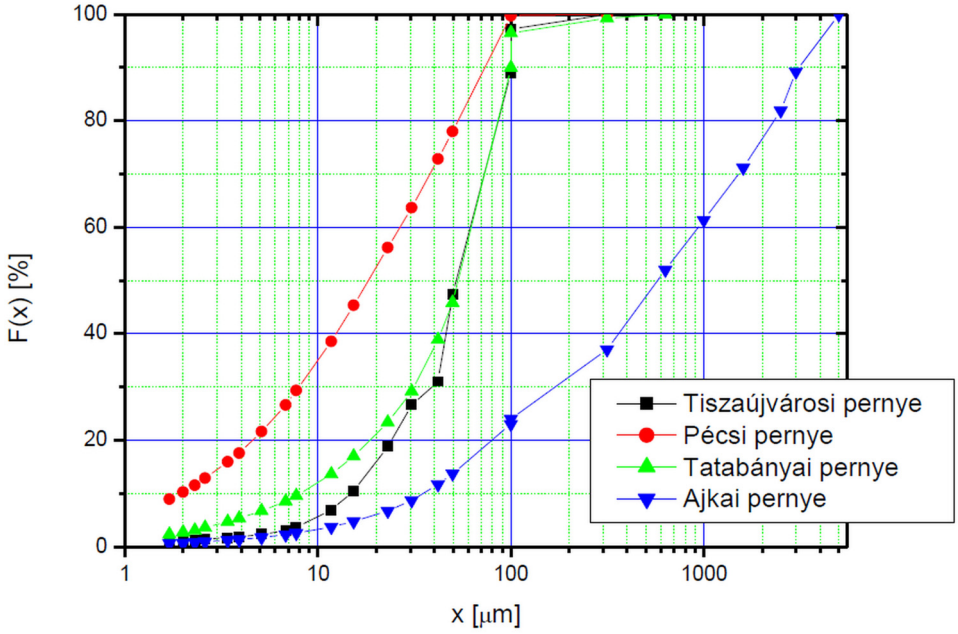
5.2. Fizikai tulajdonságok

Szemcseméret-eloszlás

A salak és pernye anyagok szemcseméret-eloszlása egyrészt a felhasználási lehetőségek miatt érdekes, másrészt a depóniákba helyezés esetén befolyásolja a szilárdságot és a vízáteresztő képességet is (KOVÁCS, 1996, 1997).

Tekintettel a pernyeminták finom szemcseméretére, a szemcseméret-eloszlást egy lézeres szemcseméret elemző-készülékkel (Fritsch gyártmányú Analysette 22 típusú készülékkel), valamint a durvább szemcséket is tartalmazó esetekben száraz szitaelemzéssel határoztuk meg. A pernyeminták szemcseméret-eloszlás görbéit a 5.2.1. ábrán láthatjuk. A savanyú és bázikus jellegű pernyék közötti eltérés a szemcseméret-eloszlás alapján is egyértelműen

megállapítható. Nevezetesen a bázikus típusú ajkai minta jelentősen durvább szemcséket tartalmazott, mint a három savanyú pernye, azaz a tiszaújvárosi, tatabányai és pécsi hányóról érkezett anyagok. A legfinomabb eloszlással a feketeszén tüzeléséből származó pécsi mintaanyag rendelkezett.



5.2.1. ábra: Vizsgálatba vont pernyeminták szemcseméret-eloszlása

A 5.2.1. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy amíg a három savanyú pernye mind 100 µm alatti 90%-os szemcsemérettel jellemezhető, addig a nagy mésztartalmú ajkai pernyét előaprításnak kellett alávetni a mérések megkezdése előtt, és így is durvább méreteloszlást kaptunk a többi mintához viszonyítva. A nevezetes szemcseméreteket – x_{10}, x_{50} és x_{90} – mutatja az 5.2.1. táblázat.

Minta származási helye	**x_{10}[µm]**	**x_{50}[µm]**	**x_{90}[µm]**
Ajka	105	610	3150
Pécs	1,81	16,26	58,39
Tiszaújváros	13,2	48,58	103,8
Tatabánya	6,88	50,2	97,86

5.2.1. táblázat: Nevezetes szemcseméret-eloszlás paraméterek

Az eredmények azt mutatják, hogy az ajkai minta 90%-os szemcsemérete 3,15 mm, mediánja pedig 610 μm. A tiszaújvárosi és tatabányai pernyék közel azonos szemcseméret-eloszlásúak, a nevezetes szemcseméret paramétereik szinte megegyeznek. Az is megállapítható, hogy a legfinomabb szemcseméretű a feketeszén alapú pécsi pernye, amelynek a 90%-os szemcsemérete 58,39 μm, mediánja pedig 16,26 μm.

Fajlagos felület

A fajlagos felület meghatározása különösen olyan anyagok esetében fontos, amelyek technológiai felhasználása reakcióképességükkel függ össze: pl. cementőrlemények, aktív szenek stb... Míg a cement kötésénél a szemcsék külső felülete a mérvadó, az aktív szén esetében a porózus szemcséknek (a reakcióban résztvevő másik anyag-fázis molekulái által elérhető) belső felülete is.

A külső fajlagos felületet a tömörített szemcsék áteresztőképességének mérésével (Blaine vagy Griffin módszerrel) vagy a szemcseméret-eloszlás ismeretében számítással (pl. hatványfüggvény módszerével), a pórussal nem rendelkező (pl. mesterségesen előállított szferikus részecskék) szemcsék esetén az adszorbeált gáz mennyiségének a mérésével (BET) is meghatározhatjuk.

A pernyeminták fajlagos felületének meghatározását először az előzőekben ismertetett lézeres szemcseméret-eloszlás F(x) adatait felhasználva, majd pedig áteresztőképességen alapuló Blaine–készülékkel , valamint TriStar 3000 típusú gáz adszorpciós BET készülékkel végeztük el. Az eredményeket az 5.2.2. táblázat tartalmazza.

Minta származási helye	**BET felület [cm^2/g]**	**Blaine fajlagos felület [cm^2/g]**	**F(x)-ből számított fajlagos felület [cm^2/g]**
Ajka	386500	3710	3117
Pécs	33100	3301	7821
Tiszaújváros	82000	2724	2665
Tatabánya	240800	3379	2887

5.2.2. táblázat: Pernyeminták fajlagos felülete

Mindezekből megállapítható, hogy valamennyi esetben a BET értékek adódtak a legmagasabbra, amely a mintaanyagok jelentős belső porozitására utal. A méreteloszlásból számított és a Blaine módszerrel meghatározott értékek között relatíve jó korrelációt tapasztaltunk, kivéve a jelentős finomrészt tartalmazó pécsi pernye esetében. Ez egybevág TALABÉR

(1965) megállapításával, miszerint a szemcseméret-eloszlásból számított fajlagos felület és a légáteresztő képesség alapján mért fajlagos felület nagyon jó egyezőséget mutat. A BET mérésből származó adszorpciós-deszorpciós izotermák, pedig a minták porózus tulajdonságát igazolják (mikropórusok nagy száma főleg a tatabányai és ajkai pernyénél). Sarkar et al., (2006) eredményei a pernye hasonlóan porózus tulajdonságát támasztották alá.

Morfológia

A pernyeszemcsék alakja általában gömbölyű, de a szemcsealak függ az előállítás körülményeitől, a tüzelés paramétereitől és a szén tulajdonságaitól, összetételétől. A puccolános aktivitás a szemcsefinomsággal (fajlagos felület növelésével) nő, azaz őrléssel (a gömbszemcsék összetörésével) jelentősen növelhető (Opoczky, 2001). A feketekőszén pernye fő összetevőinek morfológiai jellemzőit foglalja össze az 5.2.3. táblázat.

A nagyobb szemcséket tartalmazó salak alakjára általában a méhsejt szerkezet jellemző.

Ásványos összetevő	Morfológia
Alumínium-szilikát	Szferikus, porózus szilárd fázis, vékony és vastag falú gömbölyű szemcsék, összetett szferikus szemcse a szferikus szemcsében.
Pirit, magnetit	Gömb alakú.
Kvarc	Szabálytalan alakú
Kaolinit	Nem gömbölyű szemcsék.

5.2.3. táblázat: Feketekőszén pernye jellemzői (Hall, Livingston 2002)

Szemcse- és halmazsűrűség

A pernyeminták sűrűségét piknométeres módszerrel desztillált vízben határoztuk meg. A mintákat előzőleg 200 μm alá őröltük és a zaggyal töltött piknométereket vákuum exszikkátorba helyeztük a nyitott pórusok kitöltése érdekében. A sűrűségmérések eredményeit az 5.2.4. táblázat tartalmazza.

Minta származási helye	Szemcse sűrűség ρ[kg/dm^3]
Ajka	2,32
Pécs	2,08
Tiszaújváros	1,59
Tatabánya	2,16

5.2.4. táblázat: Pernyeminták szemcsesűrűsége

Fenti adatokból megállapítható, hogy az egyes minták sűrűsége a tiszaújvárosi pernye kivételével a szakirodalomban szereplő 2–2,5 kg/dm^3 közé esik. Ez alapján arra következtethetünk, hogy a tiszaújvárosi minta jelentős mennyiségű zárt pórussal rendelkezik.

A minták tömörített (rázással) és laza halmazsűrűségét is meghatároztuk, amely jellemzőnek a technológia szempontjából kiemelt jelentősége van, úgymint adagolás, keverés, őrlés, anyagmozgatás,… A tömörített halmazsűrűség meghatározásakor hasonlóképpen jártunk el, azzal a különbséggel, hogy az anyag betöltése során a mérőhengert ráztuk. Mindkét esetben a mintákat előzetesen légszáraz állapotra szárítottuk. Az eredményeket az 5.2.5. táblázat tartalmazza.

Minta származási helye	**Tömörített halmazsűrűség [kg/dm^3]**	**Laza halmazsűrűség [kg/dm^3]**
Tiszaújváros	0,86	0,77
Tatabánya	0,89	0,79
Pécs	1,08	0,99
Ajka	0,86	0,77

5.2.5.táblázat: Pernyeminták laza és tömörített halmazsűrűsége

A vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy a pécsi pernye tömörített és laza halmazsűrűsége is a legnagyobb (1,08 és 1,00 kg/dm^3). A többi vizsgált minta közel azonos halmazsűrűségű (0,8…0,9 kg/dm^3).

5.3. Kémiai és ásványi összetétel

A pernye kémiai összetétele szoros összefüggésben van az elégetett szén szénülési fokával. A savanyú és bázikus pernyék, különböző sajátságaik miatt, a hasznosíthatóságukban is különböznek. A hazai savanyú pernyék általában jelentős „üvegfázist" tartalmaznak, az üvegfázisban jelenlévő SiO_2 és Al_2O_3 70…80%-a reakcióképes (Opoczky, 2001).

Amíg az alacsony kalcium tartalmú pernyék kvarcot, mullitot, hematitot és magnetitet tartalmaznak, addig a nagy kalcium tartalmúakat kvarc, mész, mullit, gehlenit, anhidrit valamint klinkerásványok, úgymint trikalcium-aluminát (C_3A) és dikalcium-szilikát (C_2S) alkotja (Wesche, 2005). Mindkét típusra jellemző a puccolános tulajdonság, azonban a nagy mésztartalmú változat cement kötőanyag jellemzőkkel bír.

Az általunk vizsgált pernyék esetében az izzítási veszteség 2,85–9,3% közötti (5.3.1. táblázat), ami elsősorban a magas hőfokon történő vegyi átalakulások (főként a kötött víz

eltávozása és a $CaCO_3$ bomlása), valamint a maradék el nem égett szén elégésének következménye. Az eredményeket az MSZ EN 450 számú szabvány követelményeivel összevetve megállapítható, hogy a tatabányai pernye kivételével minden vizsgált minta izzítási vesztesége az előírt 5% határérték alatti. A fenti határérték elsődleges érdeke, hogy a pernyében az el nem égett szénmaradékot korlátozzák.

Minta származási helye	Izzítási veszteség [m/m%]	SO_3 tartalom [m/m%]
Ajka	4,48	8,28
Pécs	4,21	0,12
Tiszaújváros	2,85	0,25
Tatabánya	9,3	1

5.3.1. táblázat: Pernyeminták izzítási vesztesége és SO_3 tartalma

Kusnierová *et al.,* (2005) egy feketeszén tüzelésű erőműből származó pernyében vizsgálták az amorf fázisok arányának időbeli változását. A kutatás során jelentős devitrifikációt, azaz a korábban deponált pernyeminták üveges fázis arányának csökkenését tapasztalták. Nevezetesen a kiindulási friss pernye 90,65%-os amorf tartalma 5 év elteltével 79,30%-ra, 20 év után pedig 67,70%-ra csökkent. A folyamat során, mint kristályos fázisok javarészt illit és zeolit szerkezet képződött.

Muluken et al., (2009) erőműi pernye kémiai, ásványtani és geokémiai tulajdonságait vizsgálta a deponálás után különböző időpontokban és a zagytéren különböző mélységekben vett mintákon. Az időjárás pernyére gyakorolt hatását tanulmányozta, összehasonlítva az ugyanabból az erőműből származó friss pernyével. Az eredmények mind a pernye ásványi összetételében, mind pedig a mikroszerkezetében változást mutattak és másodlagos ásványok keletkezését (kalcit és ettringit) tárták fel, legfőképpen a hidratációnak, karbonátosodásnak és a puccoláns reakciónak köszönhetően.

5.4. Puccolános aktivitás

Korábban a pernye őrlése vonatkozásában az volt a vélemény, hogy elegendő, ha rövid őrléssel a részecskék felületén lévő „üveges bevonatot" megtörjük „megkoptatjuk". Ezt a műveletet felületi aktiválásnak nevezzük (Opoczky, 2001). A tapasztalat azonban azt mutatja, hogy ahhoz, hogy a pernye puccolános, ill. hidraulikus potenciálját feltárjuk, nem elegendő a pernyerészecskét csak felületileg „megkoptatni", hanem szükséges azokat széttörni, méretüket le kell csökkenteni, más szóval a pernyét finomra kell őrölni.

A közelmúltban számos cikk (Paya 2000, Opoczky 2001, Csőke et al., 2007, 2008, Mucsi et al., 2009) foglalkozott különböző származású pernyék őrléssel történő mechanikai aktiválásával kötőanyagként való alkalmazásuk céljából. Cordeiro et al., (2004) cukornád melléktermék elégetéséből nyert pernyét különböző ideig (8, 15, 30, 60, 120 és 240 min) egy 33 l-es térfogatú rezgőmalomban őröltek és vizsgálták a termék szemcseméret-eloszlását, Blaine-féle fajlagos felületét és az ún. puccolános aktivitási indexét (NBR 5752 szabvány szerint, amely alapjaiban szinte megegyezik az MSZ EN 196-1 szabvánnyal). A kutatás eredményeként elmondható, hogy 15 perces őrléssel elérték a 75%-os minimális aktivitási index kritérium szintjét (kb. 4000 cm^2/g Blaine érték) és 60 perc után, pedig a 89%-ot (6200 cm^2/g Blaine finomság). Továbbá az eredmények megerősítik a puccolános tulajdonságú anyagok fajlagos felületének nagy jelentőségét, ugyanis az aktivitási index a fajlagos felület növekedésével nő. A cikk tartalmazza a pernye őrlésének fajlagos energiaigényét is, amely 36,74 kWh/t volt (Bond szerint, 40 μm-es szitát alkalmazva).

Pana et al., (2003) szárított szennyvíziszap pernye - cement kötőanyag 20-80%-os keverékéből (100+400 g) az ASTM C109 és ASTM C311 sz. szabványnak megfelelően készített próbatesteket (1375 g homok), ezután 7 és 28 napos korban végezte el a nyomószilárdsági vizsgálatokat. Az őrléseket golyósmalomban végezték 10, 20, 30, 60, 120, 180 és 360 perces tartózkodási idő mellett. Az eredmények alátámasztották a mechanikai aktiválás puccolános aktivitásra gyakorolt kedvező hatását. Megfigyelhető volt, hogy az őrlés jelentősen nem befolyásolja a BET fajlagos felületet (10,90-12,50 m^2/g), azonban számottevően megnöveli a Blaine-féle finomságot (60 perc után eléri a maximális 975 m^2/kg értéket). A két érték közti jelentős különbség a minta porózus tulajdonságával magyarázható (belső pórusok nagy aránya). A hidratáció kezdeti szakaszában a Ca^{2+} ionok a pernyeszemcsék külső felületén adszorbeálódnak és nem képesek a belső pórusokhoz eljutni. Fontos paraméter a szemcsék között tapasztalható súrlódás csökkenése, ún. „kenőhatás", amely a finomság növekedésével egyre jellemzőbbé válik. Röntgendiffrakciós vizsgálattal bebizonyították, hogy az őrlés nincs jelentős hatással a kristályos összetételre.

Opoczky (2001) szerint a nagy finomságú pernyeőrlemények nemcsak nagyobb puccolános aktivitással rendelkeznek, hanem a benne lévő kisméretű részecskék a cementpépben, és a megszilárdult cementkőben a „mikrofiller" szerepet is betöltik. Ily módon a pernyében lévő „inert komponensek" is hasznosíthatók. A savanyú jellegű adalékanyagok hidraulikus aktivitása általában abban nyilvánul meg, hogy az adalékanyag savanyú alkotórészei (elsősorban a SiO_2 és az Al_2O_3) képesek reakcióba lépni a kötőanyag hidratációja illetve szilárdulása során keletkező kalcium-hidroxiddal. E reakció eredményeképpen új szilárdsághordozó

és szilárdságnövelő kalcium-hidroszilikátok és kalcium-hidroaluminátok alakulnak ki. Tehát az anyag kémiai összetétele, önmagában nem ad megfelelő felvilágosítást az adalékanyag aktivitására vonatkozóan.

A hidraulikus kiegészítő anyagok (mennyiségüktől függően) általában megváltoztatják a cement tulajdonságait. Az ilyen cementek hidratációs hőfejlesztése, kezdőszilárdsága, 28 napos szilárdsága kisebb, vízigénye, utószilárdulása (90 napos) nagyobb, szulfátállósága általában jobb, fagyállósága pedig a nagyobb kötött víztartalom miatt rosszabb, mint a tiszta portlandcementeké. A cementiparban manapság elsősorban a pernye és granulált kohósalak alkalmazásának van kiemelt jelentősége, amelyek ipari hulladékanyagok (melléktermékek) és lényegesen olcsóbbak, mint a klinker (Opoczky, 2001).

A GVOP kutatás (GVOP jelentés, 2007) keretein belül mészfelvétel alapján történő puccolános aktivitás vizsgálatot végeztek el a Cemkut Kft. laboratóriumában az MSZ 4706-2:1998 „Cementkiegészítő anyagok. Természetes puccolános anyagok (trasszok)" c. szabvány szerint. Az aktivitás vizsgálat során a különböző őrlési idővel nyert őrleményekből 1 g vizsgálandó mintát vesznek, majd az anyagot 100 ml-es becsiszolt dugós mérőhengerbe szórva 100 ml telített mészoldatot adnak hozzá és jól felrázzák. Továbbiakban az oldatot naponta rázzák, másodnaponként pedig a csapadék térfogatát feljegyezve 50 ml-t az oldatból kipipettázzák. Ezt az oldatot metilnarancs indikátor jelenlétében 0,05 n HCl-al titrálják. Minden titrálás után a törzsoldathoz 50 ml telített mészoldatot adnak és felrázzák. A mérést kétnaponta kell megismételni 30 napon keresztül.

Mind a négy vizsgálatba vont pernyemintából laboratóriumi golyósmalomban három különböző, megközelítőleg 5000 cm^2/g, 5500 cm^2/g és 6000 cm^2/g fajlagos felületű őrlemény készült.

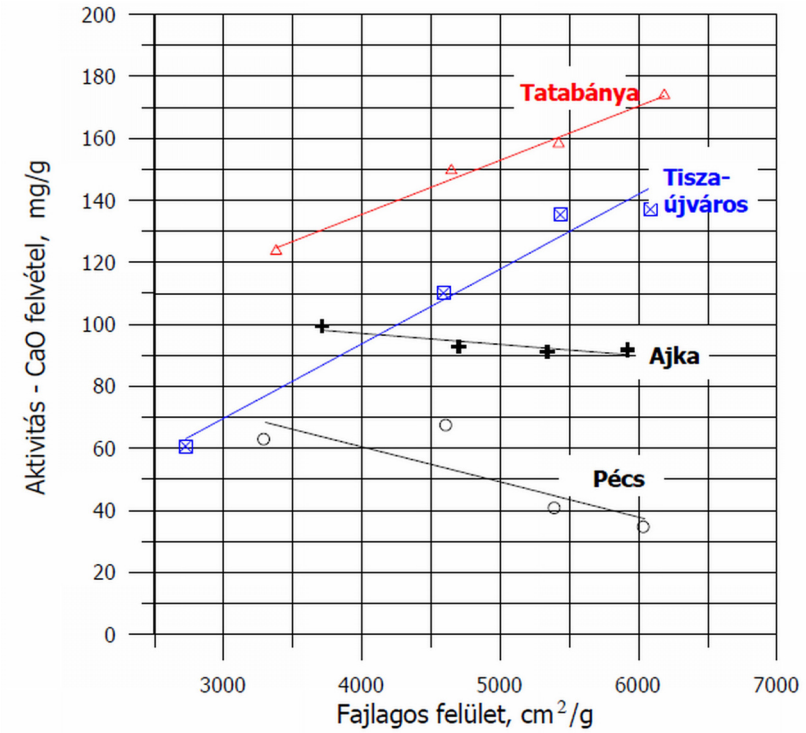
Az 5.4.1. ábra alapján megállapítható, hogy:

− a mechanikai aktiválás jelentős hatást gyakorolt a tatabányai és tiszaújvárosi pernyék hidraulikus aktivitására (savanyú pernyetípusok), azaz ezen minták összes mészfelvevő képessége (60 nap alatt) 40,6%-kal és 125,9%-kal növekedett;

− az egyetlen bázikus pernye (az ajkai pernye), amely eredetileg 38,96%-os CaO-tartalommal rendelkezett, mészfelvétele lényegében nem változott (7,56%-kal lecsökkent) az őrlési finomság, ill. a fajlagos felület növelésével;

− a pécsi - savanyú típusú - pernye mészfelvétele a fajlagos felület növekedésével jelentősen leromlott (45,2%-kal);

− figyelemre méltó, hogy a vizsgált őrlési tartományban mindegyik esetben a mészfelvétel az őrlemény S_m fajlagos felületével lineárisan változik.



5.4.1. ábra: Pernyeminták 1 grammja által telített mészoldatból felvett CaO mennyiségének halmozott értéke az őrlemény fajlagos felületének függvényében

Irodalom

Cordeiro, G. C. - Toledo Filho, R. D. - Fairbairn, E. M. R.- Tavares, L. M. M. (2004): Influence of mechanical grinding on the pozzolanic activity of residual sugarcane bagasse ash, Use of recycled Materials in Building and Structures, November 2004, Barcelona

Csőke, B., Mucsi, G., Opoczky, L., Gável, V (2007).: Modifying the hydraulic activity of power station fly ash by grinding (Beeinflussung der hydraulischen Aktivität von Kraftwerksflugasche durch Mahlung) Cement International No. 6. Vol. 5. ISSN 1610-6199 pp. 86-93.

Csőke, B., Mucsi, G., Sík, Cs.(2008): Mechanical activation of fly ash and its utilization as individual binding material. XXIV. International Mineral Processing Congress, Beijing ISBN 978-7-03-022711-9 pp. 3262-3269.

Hall, M. L.; Livingston, W. R. (2002): Fly ash quality, past, present and future, and the effect of ash on the development of novel products. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77. k. 3. sz. 2002. p. 234–239.

Juhász Z. (1980): Mechanikai kémia aktiválás helyzete és eredményei a szakirodalom tükrében (Közlekedési Dokumentációs Vállalat, Budapest)

Juhász A. Z. & Opoczky L. (1982): Szilikátok mechanikai aktiválása finomőrléssel. Akadémiai Kiadó, Budapest

Kovács Ferenc (1996): Chemical composition of solid and flying ashes from coal burning power plants. In: Lucrările ştiinţifice ale Universitatii Technice din Petroşani. Fascicula 2, Mine. Petroşani: Mine (Vol. 28.) Fasc. 2. p. 5-12.

Kovács Ferenc (1997): Chemical composition of clinker and fly ash from lignite fired power plants. In: Publications of the University of Miskolc. Series A, Mining. (Vol. 52.) Fasc. 5. p. 33-40.

Kovács Ferenc & Molnár József (1997): Mechanical and hydraulic characteristics of the lignite fired power plant wastes. In: Publications of the University of Miskolc. Series A, Mining. (Vol. 52.) Fasc. 5.p. 51-64.

Kusnierova, M., Slesarova, A. & Prascakova, M. (2005): The significance of fly ash for their processing and utilization. In. Proc. Waste Recycling – IX. Krakow, 17-19. November 2005.

Mucsi, G., Csőke, B., Gál, A., Szabó, M. (2009): Mechanical activation of lignite fly ash and brown coal fly ash and their use as constituents in binders. (Mechanische Aktivierung von Lignit- und Braunkohlenflugasche und ihre Verwendung als Bindemittel.) Cement International No. 4/2009 Vol7., ISSN 1610-6199 pp. 76-85.

Muluken B. Yeheyis – Julie Q. Shang – Ernest K. Yanful (2009): Chemical and Mineralogical Transformations of Coal Fly Ash after Landfilling. 2009. World of Coal Ash Conference (WOCA), May 4-7, Lexington, Kentucky, USA

MSZ 4706-2: 1998 Cementkiegészítő anyagok. Természetes puccolános anyagok (trasszok)

MSZ EN 450-1: Pernye betonhoz. Meghatározások, követelmények és minőség-ellenőrzés

MSZ EN 196-1:1996. Cementvizsgálati módszerek, 1. rész: A szilárdság meghatározása. (Methods of testing cement, Part 1: Determination of strength)

Opoczky, L. (2001): A pernyék szilikátkémiai tulajdonságai Környezetvédelem eljárástechnikia, A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat, 55. Kötet

Palotás, L. (1979): Mérnöki szerkezetek anyagtana 2.: Fa-Kő-Fém-Kötőanyagok. Akadémiai Kiadó, Budapest pp. 486-491.

Shih-Cheng Pana, Dyi-Hwa Tsenga, Chih-Chiang Leea, Chau Lee (2003): Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties, Cement and Concrete Research 33 1749–1754

Paya, J. - Monzo, J.- Borrachero, M.V.- Peris-Mora, E. – Amahjour, F. (2000): Mechanical treatment of fly ashes, Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures, Cement and Concrete Research 30 543-551

Pernyebázisú kötőanyag előállítását szolgáló technológiai rendszer kifejlesztése c. projekt zárójelentése. (2007) GVOP-3.1.1-2004-05-0113/3.0 Kutatási jelentés

Sarkar, A., Ruma Rano, Ubaybhanu, G., Basu, A. K. (2006): A comprehensive characterisation of fly ash from a thermal power plant in Easter India. *Fuel Processing Technology 87 259-277*

Solymár, K. (2005): Radiokémiai vizsgálatok, a sugárvédelmi szempontok összefoglalása és a GVOP projektben vizsgálatba vont pernyék sugárvédelmi értékelése Jelentés

Talabér, J. (1966): Cementipari kézikönyv. Műszaki Könyvkiadó, Budapest pp. 676-707.

K. Wesche (2005): Fly Ash in Concrete: Properties and Performance. Report of Technical Committee 67-FAB Use of Fly Ash in Building. RILEM (The International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures) E & FN SPON An Imprint of Chapman & Hall ISBN 0 419 15790 5

6. Pernye és pernyehasznosítás környezeti hatásai

Mucsi Gábor
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: ejtmucsi@uni-miskolc.hu

Jelen fejezet az erőművekben keletkezett és deponált pernye lehetséges környezeti hatásairól, valamint a hasznosítás révén elérhető környezetet befolyásoló hatásokról szól. Az erőműi pernyehányók nem megfelelő tárolás esetében környezeti veszélyforrást jelenthetnek. A pernye levegő-, talaj- és a talajvíz szennyezettségre gyakorolt biológiai és radiológiai hatásai a deponált mennyiség minimálisra csökkentésével redukálhatóak, amely a hulladék hasznosításával és/vagy stabilizálásával oldható meg. Ez utóbbi úgy valósítható meg, ha a folyamat során a pernyében levő szennyező komponenseket speciális adalékanyagok (pl. mész, cement, bentonit) hozzáadása révén (Regősné, 2002) immobilissá tesszük.

6.1. ábra: Pernye zagytározó kiöntése az USA-ban
(J. Miles Carey/Knoxville News Sentinel, via Associated Press, Harriman, Tenn.)

A pernyehányók elsősorban szélsőséges időjárási körülmények (jelentős mennyiségű csapadék, földmozgás) hatására komoly kockázatot jelentenek környezetükre. Mi sem bizonyítja ezt jobban, mint az Észak-Karolinában (USA) bekövetkezett zagytározó kiöntése 2014. február 3-án Eden nevezetű település közelében, amely a Duke erőmű pernyéjét tárolta (27 hektár). A kb. 82000 t pernye a Dan folyóban (Reuters hírügynökség 2014) jelentős környezeti károkat okozott.

A legjelentősebb hasonló esemény (6.1. ábra) az USA-ban 2008. december 22-én a Tennessee völgyben történt, amikor is a 84 hektáron tárolt közel 5 millió m^3 pernye zagy egy része zúdult a természetre 300 hektárt beborítva (2 m-es vastagságban).

6.1. Kioldódás

Az erőműi pernyék mindössze csekély részaránya vízoldható, ez kb. 2-3%-ra tehető. Az oldat kémhatása általában lúgos, ezt főleg kalcium és szulfát ionok mennyisége határozza meg. A vízoldható elemek közé tartozik még a magnézium, a nátrium és a kálium, ezek kisebb koncentrációban fordulnak elő, mint az előzőek (Haidekker, 2004). Mivel a savanyú pernyék általában javarészt „üveges" amorf fázisból állnak, amelyek magukba zárják a toxikus elemeket (pl. As, Cr, Cu, Ni, Pb), ezért a vízzel való kölcsönhatás és így a kioldódás is korlátozott (Steinhohlen, 2004). Ezen toxikus elemek átlagos koncentrációja a pernyékben 200-300 mg/kg közötti értékre tehető (Fiedler, 1993). Az üveges fázis mellett a pernye nehézfém kioldódására nagy hatást gyakorol a pernyét alkotó kémiai, ásványi formájuk oldhatósága, pl. oxid, klorid vagy szulfát. Figyelembe kell venni továbbá azt is, hogy a szén kén-, vagy klórtartalma a nagyhőmérsékletű reakciója során különböző oldhatóságú vegyületek jöhetnek létre. Jó példa erre a PbO és a $PbSO_4$ esete, ugyanis egyik sem oldódik vízben, de a $PbSO_4$ alkáli szulfátokkal kettős sókat alkothat, amely már jobb oldhatósággal bír. Továbbá amíg a CuO vízben nem oldódó anyag, addig a $CuSO_4$ igen (Gáspár, 2005). A vízoldhatóságot befolyásoló kémiai formát szelektív kioldási módszerekkel határozzák meg, amely során az oldatot atomspektroszkópiai módszerekkel, ICP-AES vagy ICP-MS készülékkel analizálják (Záray, 2005).

Az oldható elemek mérésére számos szabványt vezettek be. Ilyen például a német DIN 38414-4:1984-10 szabvány szerinti S4 módszer, amely során 10:1 víz:szilárd anyag arányt alkalmaznak, hasonlóan az EN 12457-2 európai szabványhoz (2. rész). A kioldási vizsgálatok vonatkozásában elfogadott módszereket tartalmaznak továbbá az amerikai US EPA (United States Environment Protection Agency) által létrehozott szabványok, pl. US EPA 1310 vagy 1311.

A pernyét gyakran alkalmazzák autópályák építésekor a töltésben, betonrétegekben, valamint az aszfaltrétegekben is adalékanyagként. Ekkor szilárdsági és tartóssági tulajdonságai kerülnek előtérbe, nem pedig a kioldódás okozta környezeti veszély, amely során a szennyező anyagok a talajvízbe kerülve elszennyezhetik az ivóvízforrásokat. Ezért az építőipari felhasználás előtt a pernye kilúgozott anyagának alapos vizsgálata szükséges, ami hosszútávú kilúgozási vizsgálatokkal valósítható meg.

Több kutató (Lokeshappa & Kumar Dikshit, 2011; Mohapatra & Rao, 2001; Wand & Wu, 2006, Querol *et al*, 1999, Fernandez *et al*., 1996) vizsgálta a pernye fizikai és kémiai jellemzőit, a környezetre és a vízkészletekre gyakorolt hatásait, valamint lehetséges egészségi kihatásait. Mohapatra & Rao (2001) az erőművek környezetében lerakott pernye környezeti hatását vizsgálták. Az erőmű környezetében vett talaj- és növénymintákban a Hg, Cd és a V feldúsulását tapasztalták. Nagy koncentrációban mutattak ki Ba-t, Cr-t, Sc-t és Sb-t az ökológiai rendszerek nyomelemtartalmának tanulmányozására legalkalmasabb *Asellus recovitzai és az Odanata* mikroorganizmusokban. A 600°C-nál magasabb hőmérsékletű égetés során nagy mennyiségű illékony elem és nehézfém (Se, Hg, As, halogének, Pb, Cd, Zn) kerül gázfázisba. A fluidágyas égetés során a növényekre és a növényevő állatokra veszélyes mennyiségű Cr és B került a környezetbe.

A pernye környezetének vizsgálata során alkalmazott módszerek (a tengervíz vizsgálata, a savas esőt szimuláló vizsgálatok, elektromos vezetőképesség és pH-mérések) segítik az ipari szilárd hulladékok kilúgozódásának kockázatbecslését is.

Több kutató vizsgálta a pernye okozta szennyezés kárelhárítását (Regősné, 2002). Mérési rendszereket ajánlottak a pernye káros hatásainak kiküszöbölésére. Agyaggal beborított pernyelerakó hely hatékonyan visszatartja az As, Se, Cd és Ir migrálását a lerakóhelyről, az agyagrétegek tehát hatékonyan alkalmazhatók a lerakóhelyeken a nyomelemek elszivárgásának csökkentésére. A pernye esetenként illékony szerves vegyületeket is tartalmazott, ekkor mélyebb kutakat ástak. Ezek a helyek ezután nem jelentettek veszélyt az egészségre.

A rekultiválatlan, növénytakaró nélküli pernyehányók esetében további környezeti terhelést okozhat a szél által okozott kiporzás. A pernye finom méreteloszlása miatt ez nagyon fontos, különös tekintettel a <10 μm frakcióra (PM10), amely a felső légutakban rakódik le, valamint a <2,5 μm-es szemcsék (PM2,5), amelyek a tüdőig is eljutnak. Ezért a pernyehányók időszakos takarása, fedő réteg biztosítása szükséges.

6.2. Radioaktivitás

A különböző radioaktivitású pernyék felhasználásának eldöntése sugár-egészségügyi szempontból igen fontos feladat. A minősítési módszerek, melyek kidolgozásában és alkalmazásában a skandináv országok játszottak meghatározó szerepet, az elmúlt évtizedben is jelentős fejlődésen mentek át. A minősítésre általában a különböző „indexek" szolgálnak és ezt a minősítési módszert elsősorban lakó- és középületekre alkalmazták, illetve ma is alkalmazzák. Jelenleg elsősorban az EU ajánlásait kell figyelembe vennünk. Az alábbiakban áttekintjük a minősítésre alkalmas módszereket (Solymár, 2007).

Ra ekvivalens

A rádium ekvivalenst ma is használják építőanyagok radiokémiai minősítésére:

$$Ra_{eq} = C_{Ra\text{-}226} + 1.26\ C_{Th\text{-}232} + 0.086\ C_{K\text{-}40} \qquad (6.1)$$

A nemzetközi gyakorlatban a korlátlan felhasználás értékhatára 370 Bq/kg, mely értéket a legtöbb hazai pernye aktivitása meghaladja. Az ajánlott alkalmazások és határértékek a következők:

I.	Házépítésnél	Raeq < 370
II.	Ipari építkezésnél	Raeq < 640
III.	Út- és vasútépítésnél	Raeq < 2200
IV.	Bármilyen célra tilos felhasználni	Raeq < 3700

Mindig a pernyét tartalmazó építőanyag termék, vagy végtermék (pl. beton, aszfalt) radioaktivitását kell figyelembe venni.

Gamma index

1999 előtt publikált cikkekben találkozunk a lakószobán belüli külső sugárzás szempontjából az építőanyagok felhasználhatóságára vonatkozó alábbi svédországi előírással:

$$\text{Gamma index} = C_K/10.000 + C_{Ra}/1.000 + C_{Th}/700 \leq 1 \qquad (6.2)$$

ahol C_K, C_{Ra}, C_{Th} a ^{40}K, ^{226}Ra, ^{232}Th radionuklid koncentrációja a felhasználandó építőanyagokban , Bq/kg egységben kifejezve.

Aktivitás koncentráció index (EC, 1999)

Az Európai Unió (és néhány más ország, mint Finnország és Norvégia) az aktivitás koncentráció index meghatározására az alábbi képletet javasolta (European Commission: Radiation protection 112, „Radiological Protection Principles concerning the Natural Radioactivity of Building Materials" 1999):

$$I = C_{Ra\text{-}226}/300 + C_{Th\text{-}232}/200 + C_{K\text{-}40}/3000 \qquad (6.3)$$

ahol: I az aktivitás koncentráció index; C_x az x radioizotóp mért aktivitás koncentrációja (Bq/kg).

Az EU az alábbi az alábbi táblázatban feltűntetett értékek figyelembe vételét javasolja a minősítés során.

Dózis kritérium	0,3 mSv a-1	1 mSv a-1
Nagy tömegben használt, ömlesztett anyagok, pl. beton	I ≤ 0,5	I ≤ 1
Felszíni és egyéb anyagok korlátozott használattal: cserepek, táblák, stb.	I ≤ 2	I ≤ 6

6.2.1. táblázat: Az aktivitás koncentráció index („I")

Az EU fent hivatkozott ajánlása és a részletes leírás is alapvetően az építőanyagok lakóépületben való felhasználására vonatkozik, melyet a bemutatott adatok és a két melléklet is megerősít.

Kovács (2001) szerint hazai vonatkozásban legnagyobb urántartalma az ajkai kréta kőszénnek van. Az ajkai alsó telepek urántartalma elérheti a 0,1%-ot, azaz az 1000 g/t értéket, az átlagos érték néhányszor 100 g/t. Viszonylag magasnak mondható a dunántúli eocén szenek urántartalma, ami általában néhány 10 g/t, maximális értékként 300-400 g/t. A mecseki liász szenek viszonylag alacsony, 10 g/t körüli urántartalmúak. Az Észak-magyarországi miocén barnaszenek, valamint a Mátra- Bükkalja-i lignitek – és nyilván ezek hamujának – urántartalma is minimális, néhány g/t érték.

Minősítő index	Tatabányai pernye	Ajkai pernye	Pécsi pernye	Tiszaújvárosi pernye
Rádium ekvivalens	995,6	833	590,9	320,8
Gamma index	1,015	0,918	0,637	0,347
Aktivitáskoncentráció index (EC, 1999.)	3,404	2,803	2,168	1,186

6.2.2. táblázat: Pernyeminták radioaktivitását jellemző mutatók
(Solymár, 2007 alapján)

A Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszéke meghatározta a szóban forgó négy pernye átlagminta aktivitás koncentrációját és az alábbi eredményeket közölte. A hasznosítás értékelését szolgáló indexeket a 6.2.2. táblázat foglalja össze.

Az összesített adatok alapján megállapítható, hogy a tiszaújvárosi pernye szinte korlátlanul felhasználható építőanyag előállítására és elfogadhatóan alacsony a pécsi pernye

radioaktivitása is, viszont a tatabányai és ajkai pernye építőanyag-ipari hasznosításakor radiológiai szempontból nagy körültekintéssel kell eljárnunk.

Ugyanakkor hangsúlyoznunk kell, hogy mindig a pernyét tartalmazó építőanyag termék vagy végtermék (pl. beton, aszfalt) radioaktivitását kell figyelembe venni. A felhasználás során a pernye radioaktivitása egyéb anyagokkal felhígulva lényegesen csökkenhet, ezért reális lehetőség van arra, hogy a magyar pernyék hasznosítását az EU sugárvédelmi ajánlásainak betartása mellett kötelező gondossággal különböző építőanyagipari célokra biztonságosan megoldjuk.

6.3. Dioxinok, PAH

Több kutató is bizonyította, hogy nem mértek 25 pg/g koncentrációt meghaladó dioxin tartalmat az erőműi pernyékben (Sear, 2001). Mindazonáltal a pernye tartalmaz dioxint, de mivel ennek értéke nem haladja meg a talajban található dioxintartalmat, ezért ebből a szempontból nem nevezhető veszélyesebbnek, mint a talaj.

A PAH (policiklikus aromás szénhidrogének) szempontjából az irodalom szerint a pernyében mérhető koncentráció nem haladta meg a 900 ng/g-ot, és általában a pernyeszemcsék felületén adszorbeálódik (Wright, 1986). A nehéz feladat az adszorbeálódott PAH visszanyerése a szemcse felületéről.

6.4. Pozitív hatások

A pernye a szén alapú elektromos energiatermelés melléktermék, vagy bizonyos jogi környezetben hulladéka. A tanulmányok, szakcikkek javarésze a káros környezeti hatásokról szól. Ettől eltérő módon jelen fejezet röviden összegzi azokat a pozitív hatásokat, amelyek a pernye hasznosításával járhatnak.

Az első és legfontosabb szempont, hogy az alkalmazások javarésze a természetben előforduló elsődleges alapanyagok (pl. aggregátumok) helyettesítésére irányul, mint például töltőanyag, vagy útépítési alapanyag. Ez jelentősen csökkenti az elsődleges alapanyagok iránti igényt, amely következménye, hogy a bányászati nyersanyag készletek élettartama, rendelkezésre állásának ideje megnövelhető, ezáltal kiszolgálva a jövő generációk nyersanyagigényét. Mindez az alapja a fenntartható nyersanyaggazdálkodásnak.

A következő kiemelt alkalmazás, amikor a pernye puccolános tulajdonságát használjuk ki, pl. portlandcement kiegészítése vagy helyettesítése. Ez az alkalmazási mód az üvegház hatású gázok emisszióját csökkenti. Egy tonna cement előállítása során közelítőleg ugyan-

ennyi CO_2 keletkezik a technológia során, nevezetesen a kalcium-karbonát kalcinációja (6.4. képlet) során.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (6.4)$$

Mindez csökkenthető, ha a klinkergyártás ~1450°C–on történő energiaigényes lépését részben kihagyjuk és bizonyos arányban a klinkerhez másodlagos alapanyagokat adagolunk, vagy önálló kötőanyagot állítunk elő belőlük. Ilyen lehet például az őrölt granulált kohósalak (angolul ground granulated blast furnace slag - GGBFS) és az erőműi pernye.

További kiemelt szempont az elsődleges nyersanyagok feldolgozásához (bányászat, feldolgozás, szállítás) szükséges energiaigény, amely a melléktermék alkalmazása esetén nagymértékben csökkenthető lenne. Ez a gazdasági előnyön túlmenően hozzájárul a CO_2 kibocsájtás csökkentéséhez is.

Összefoglalva a pernye, másodnyersanyagként való felhasználása mellett három jelentős érv szól: az anyagtakarékosság, az energiatakarékosság és a környezetvédelem. A szóban forgó másodlagos nyersanyag hasznosítása közös érdek, ugyanis a felhasználók mellett jelentős előnnyel jár az erőművek üzemeltetőinek (kevesebb pernyét kell kezelni és tárolni) és a lakosságnak is, nevezetesen az így felszámolt pernyehányókkal értékes földterületeket tudunk felszabadítani, és pl. mezőgazdasági célra felhasználni.

Irodalom

DIN 38414 S4 German standard methods for the examination of water, waste water and sludge. Sludge and sediments (Group S). Determination of leachability by water.

T.J.L. Fernandez, W. de Carvalho, M. Cabanas, X. Querol and Lopez-Soler (1994): "A Mobility of Heavy Metals from Coal Flyash", Journal of Environmental Geology, vol. 23, pp. 264–270

Fiedler, H. J., Rösler, H. J. (1993): Spurenelemente in der Umwelt, Gustav Fischer Verlag, Jena

Howers, J. C.; Robertson, J. D. (1996): Characterization of fly ash from Kentucky Power Plants. Fuel, 75. k. 9. sz. p. 403.411.

Lindon K. Sear (2001): The Properties and Use of Coal Fly Ash. Thomas Telford, London, UK.

Lokeshappa B., Anil Kumar Dikshit (2011): Disposal and Management of Fly ash. International Conference on Life Science and Technology IPCBEE vol.3 (2011) © (2011) IACSIT Press, Singapore

Kovács Ferenc (2001): A barnaszén erőművek salak-pernye anyagai, jellemzőik és hasznosításuk. In: A Miskolci Egyetem Közleménye. A sorozat, Bányászat. (55. köt.) p. 67-76.

Mohapatra, R.; Rao, J. R. (2001): Some aspects of characterisation, utilisation and environmental effects of fly ash. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76. k. 1. sz. p. 9-26.

Pernyebázisú kötőanyag előállítását szolgáló technológiai rendszer kifejlesztése. (2007) GVOP-3.1.1-2004-05-0113/3.0 Kutatási zárójelentés

X Querol, C.U. Juan, A. Andres, A. Carles, L.S. Angel and P. Felicia (1999): "Extraction of Major Soluble Impurities from Flyash in Open and Closed Leaching Systems". In: International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 1999.

Regősné Knoska Judit (2002): A pernye jellemzése, hasznosítása és környezeti hatásai. OMIKK

Solymár, K. (2005): Radiokémiai vizsgálatok, a sugárvédelmi szempontok összefoglalása és a GVOP projektben vizsgálatba vont pernyék sugárvédelmi értékelése Jelentés

Steinkohlen Flugasche (2004), www.bvk-online.com

S Wang, H Wu (2006): Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. Journal of Hazardous Materials, Volume 136, Issue 3, 25 August, Pages 482–501

Wright RD (1986): Polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in pulverised fuel ash from CEGB power station. Report CEGB, London.

Záray, Gy (2005): Az elemanalitika korszerű módszerei. Akadémiai Kiadó, Budapest

US EPA 1311 TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE

http://www.reuters.com/article/2014/02/13/usa-northcarolina-spill-idUSL2N0LI1G720140213

http://ecowatch.com/2012/08/23/breaking-tva-liable-coal-ash-spill/

7. Hasznosítási lehetőségek

7.1. Kritikus elemek kinyerése erőműi pernyéből

Bokányi Ljudmilla[1], Rácz Ádám[2]
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljrástechnikai Intézet
[1]ejtblj@uni-miskolc.hu; [2]ejtracz@uni-miskolc.hu

7.1.1. Germánium

A germániumot 1886-ban C. Winkler fedezte fel Németországban. Atom tömege 72,60 g/mol, olvadáspontja 937,4°C, forráspontja 2830°C. A germánium rossz elektromos áram vezető, de metalloid és félvezetőként bizonyos mértékig vezeti azt. Két oxidációs száma: +2 és +4 és ennek megfelelően két oxidos formája létezik: a GeO_2 és a GeO. A germánium nem található meg a természetben elemi formában, ugyanakkor a földkéregben 0,0007%-os koncentrációban jelen van. A germánium vegyületek széles skáláját képezi, mint például bromidokat, kloridokat, fluoridokat, oxidokat, szulfidokat. Az elemi germánium szobahőmérsékleten szilárd fémként viselkedik. A germánium különböző ásványokban található meg, mint például az argirodit (Ag_8GeS_6), germanit ($Cu_3(Ge, Fe)S_4$), briarit, kanfeldit. Ezen ásványok bányászatával és előkészítésével a germánium kinyerhető. A germanit általában cink-tartalmú ércekben fordul elő (Moskalyk, 2004).

Bizonyos szenek megfelelő körülmények között történő égetése és elgázosítása melléktermékeiben, így a pernyében, a germánium előfordul (Swaine, 1994, Banks et al., 1962, Clarke, 1991, Font et al., 2005). Ezen égetési és elgázosítási melléktermékekben, főként a pernyében a Ge akár 10-szer nagyobb koncentrációban található meg, mint magában a szénben (Font et al., 2005). Megtalálható kemény és lágy szenekben egyaránt (lignit, barnakőszén, stb.). A szénégetésből származó pernye potenciális forrása a germániumnak. Ugyanakkor csak Oroszország germánium termelése szén pernye központú, más országokban főként a cink kinyerés melléktermékeként állítják elő (Adams, 1992, Herandez-Exposito, 2006). A germánium továbbá a felhasználásának következtében, az elektronikai hulladékokban is fellelhető (Moskalyk, 2004, Clarke, 1991, Meij, 1992, Querol et al, 1995, Font et al., 2001). A germánium hulladékokból való kinyerése a világtermelés kb. 30%-át teszi ki. A visszanyerés főként elektronikai hulladékokból történik (Butterman és Jogerson, 2005).

A germánium optikai tulajdonságai sok ipari alkalmazást tesznek lehetővé. Főként az infravörös sugárzást érzékelő és mérő berendezésekben használják. Mivel a GeO_2 magas fénytörési mutatóval rendelkezik, optikai szálas készülékekben üveg adalékanyagként is alkalmazzák, mint például kamerákban és mikroszkópokban. Továbbá a germániumot tranzisztorok és elektronikai eszközök gyártásánál is felhasználják (Moskalyk, 2004).

A germánium kinyerése két fő lépcsőre választható szét: germánium koncentrátum előállítása után a germánium végtermék előállítása. A germánium kinyerésére általában olyan kémiai eljárásokat alkalmaznak, amelyek a germánium hidroxidként vagy szulfidként való precipitálásán alapszanak. A termikus eljárások környezetvédelmi okokból egyre vesztik jelentőségüket. Ezen eljárásokban, kezdetben termikus úton extrahálják a germániumot, majd ezt egy szeparációs eljárás követi, mint például a germánium-tetraklorid frakcionált desztillálása az NH_4Cl oldatból, oldószeres extrakció vagy ioncsere. A germánium kinyerése iránti ipari érdeklődés a magas piaci értékének (GeO_2-ként 474 $/kg 2005-ben) és az elektronikai eszközök gyártásánál való felhasználásának köszönhető (Adams, 1992).

A germánium pernyéből történő kinyerésére számos eljárás létezik (Jandova és Vu, 2001, Jandova et al, 2002, Jandova et al, 1999, Lisowij et al., 1987). Mindegyik eljárás első lépése a germánium kioldása a pernyéből. Ezt követően az oldatban el kell választani a germániumot a többi elemtől, például az As, Mo, Ni, Sb, V vagy Zn-től. A többi elemtől való elválasztására sok eljárást alkalmaznak, ilyen a tanninnal történő precipitálás, a $GeCl_4$ desztillálása, ionflotálás, aktív szénnel való adszorpció, cetil-trimetil-ammonium bromiddal történő precipitálás, folydék-folyadék extrakció (Arroyo Torralvo, Fernández Pereira, 2011).

Szénelgázosító mű pernyéjéből vizes kioldással való germánium kinyerésről számolnak be spanyol kutatók több cikkükben is (Hernandez-Exposito et al., 2006, Alastuey et al., 2001, Font et al, 2005a, Font et al., 2005b). Vizsgálataik során egy Spanyolországban található szénelgázosító üzemben keletkező pernyét vizsgáltak (Elcogas üzem, Puertollano). Az üzem IGCC (Integrated Gasification in Combined Cycle) technológiával működik, 50-50%-ban dolgoz fel helyi, magas Ge-tartalmú kőszenet és petrolkokszot. Az üzem pernyéjében a germánium főként vízoldható állapotban van jelen (GeS_2,GeS és hexagonális GeO_2). Ez a tulajdonság együtt a relatíve magas germánium tartalommal (200-420 mg/kg) tette lehetővé a vizes kioldási technológia kifejlesztését. A vizes oldatból a kutatók a germániumot ion flotálással nyerték ki. Bebizonyították, hogy ez a technológia egy hatékony módja a germánium kinyerésének.

A kutatócsoport egy másik tanulmányában (Font et al., 2005b) a Ge vizes extrakcióval történő kinyerésének körülményeit vizsgálta. A 25°C-on elvégzett extrakciós tesztek eredményeként a következő megállapításokat tették:

a) A pernyében a germánium főként GeO_2 GeS_2 formájában fordul elő. A szfaleritben előforduló GeS jelenléte kis extrakciós kihozatalt eredményez a hexagonális GeO_2 és GeS_2-höz képest rosszabb vízoldhatósága miatt.

b) Alacsony kioldható CaO tartalma van a pernyének.

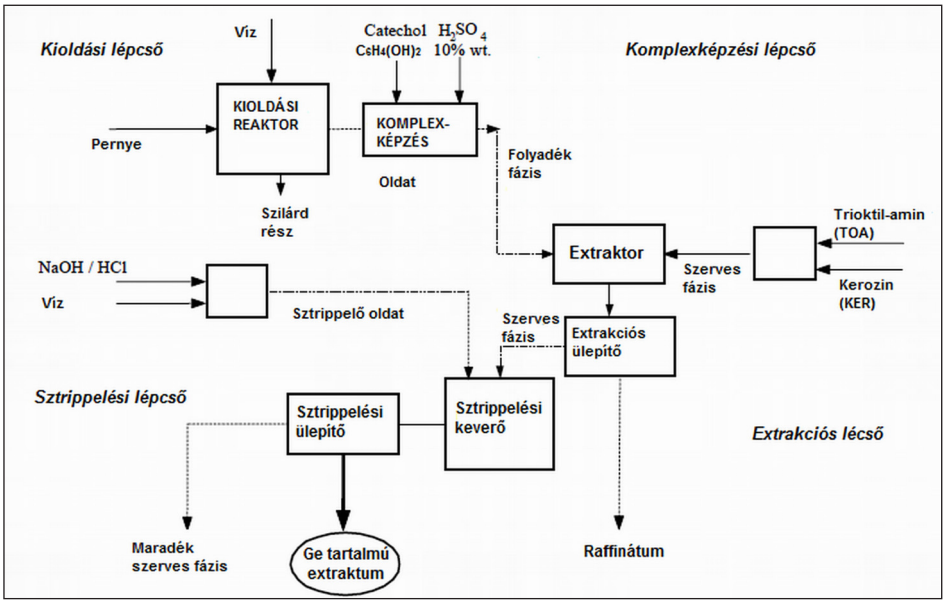
c) Nagy víz/pernye arány és extrakciós idő szükséges (12-24 h).

Ezen megfontolások figyelembevételével magas és alacsony CaO tartalmú pernyék esetén a Ge kihozatalát 53 és 84%-ra tudták növelni 25°C-os, 10 L/kg víz adagolása és 24 h extrakciós idő alkalmazásával. További vizsgálataik során a hőmérséklet emelésével (90 °C) még nagyobb Ge kihozatalt, 86%-ot értek el alacsony CaO tartalmú pernye esetén, miközben a víz mennyiséget 5 L/kg-ra, az extrakciós időt 6 h-ra csökkentették. Ezek a kihozatali értékek 40-57 mg/L-es Ge-koncentrációt eredményeztek az oldatban.

Arroyo Torralvo és Fernández-Pereira (2011) az ioncserével oldatból történő szelektív germánium-kinyerést vizsgálták. Kutatásaik eredményeként megállapítják, hogy inocserés eljárással a germánium kinyerhető szelektíven valós oldatokból más elemek jelenlétében is, mint például az arzén, antimon, kobalt, vanádium, molibdén, nikkel és cink. Közönséges anionos műgyantát alkalmaztak kimagasló eredménnyel. A szelektív extrakció szerves germánium komplex képződésével megy végbe. Végső lépésként a germániumot eluálták a gyantából eluáló oldat segítségével: HCl 50%-ban etanollal volt a legjobb eluálószer. Az eljárás alkalmazásával nagyon magas, 97–98%-os kihozatali értékeket értek el. A spanyol kutatók későbbi publikációikban bemutatták a kutatásaik eredményeképpen megtervezett üzemi technológiai sémáját, amely a 7.1.1.1. ábrán látható (Arroyo et al., 2011).

A kísérleti technológia anyagáramait és az ezek alapján tervezett üzem anyagáramait a 7.1.1.1. ábra foglalja össze.

Lisowyj et al., (1987) szabadalmukban egy olyan termikus eljárást ismertetnek, amelynek segítségével a gallium és a germánium is kinyerhető szén pernyéjéből. Az eljárás három fő lépcsőből áll. Első lépésben darabosítják a pernyét. A pernye darabosítása bármilyen, iparban alkalmazott eljárással és berendezéssel történhet (pl. síkmatricás brikettáló gép). A pelletálást követően az anyagot a pelletek összeolvadási pontjához közel eső hőmérsékletre hevítik oxidáló gáz jelenlétében 900°C-ra. Harmadik lépésként az anyagot redukáló gáz jelenlétében hevítik a fentebbi hőmérsékletre és kinyerik a gázból a germániumot és galliumot szub-oxidos formában. A szabadalom részletes leírásában kitérnek a galliumot tartalmazó pernye finom frakciójában való dúsulására is. Ezek szerint a gallium a pernye finomabb frakciójában dúsul és előállítható olyan frakció, mely az összes pernye tömegének csak 10%-a, az összes gallium 80%-át tartalmazza.



7.1.1.1. ábra: Kísérleti technológia sematikus ábrája (Arroyo et al., 2011)

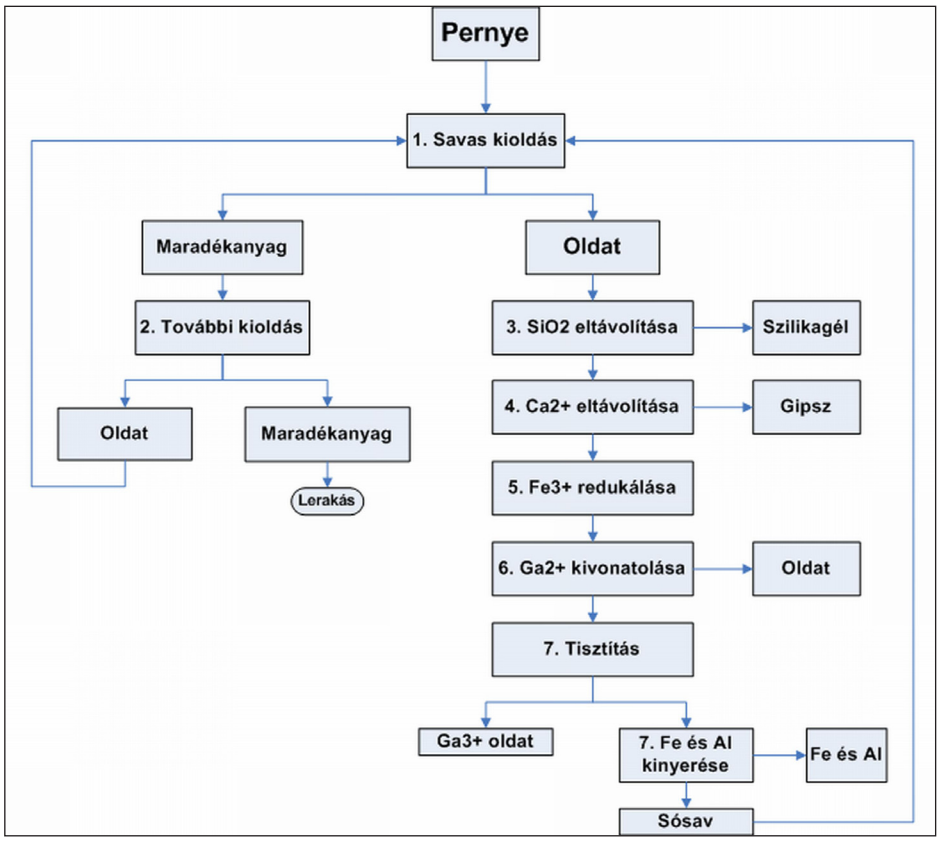
Komponens	Kísérleti üzem	Ipari üzem
Pernye	5 kg/h	200 kg/h
Víz (Víz/Pernye=5)	25 l/h	1000 l/h
Oldat	22,4 l/h	900 l/h
Szilárd maradvány	pernye:5 kg/h oldat: 2,6 l/h	200 kg/h
		100 l/h
Vizes fázis	22,4 l/h	900 l/h
Szerves fázis	KER: 4,5 l/h TOA: 41 ml/h	180 l/h
		1,64l/h
Szerves extraktum	4,5 l/h	180 l/h
Raffinátum	22,4 l/h	900 l/h
Sztrippelő fázis	0,9 l/h	36 l/h
Vizes extraktum	0,9 l/h	36 l/h
Maradék szerves fázis	4,5 l/h	181 l/h

7.1.1.1. táblázat: Kísérleti és ipari üzem anyagáramai
(TOA – trioktil-amin, KER - kerozin) (Arroyo et al., 2011b)

7.1.2. Gallium

Fang és Gesser (1996) tanulmánya egy olyan technológiát mutat be, amely alkalmas az erőműi pernyében lévő gallium nagy részének kinyerésére. Az eljárás főbb lépései közé tartozik a savas kioldás (1. és 2. lépés); a szennyezők eltávolítása (3-5. lépés); a gallium kivonatolása és a tiszta termék előállítása (6-8. lépés).

Az erőművekben eltérő minőségű és korú szeneket használtak, ezért a pernyék gallium tartalma jelentősen ingadozott. A tanulmányban vizsgált 13 fajta szénből származó pernyék 30 - 100 mg/g galliumot tartalmaztak. A kísérletek folyamán a szerzők azt a következtetést vontak le, hogy a gallium koncentráció nő a szemcseméret csökkenésével, ami arra enged következtetni, hogy az égetés során gőz fázisú gallium a pernyeszemcsék külső felületére kondenzálódik.



7.1.2.1. ábra: Gallium pernyéből történő kinyerésének technológiája (Fang és Gesser, 1996)

Az 1. és 2. lépés

A gallium kinyeréséhez szükség van egy kétlépcsős sósavas oldási folyamatra. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a pernye előzetes hőkezelése a kioldás előtt kedvezőtlenül hat a kioldás hatásfokára, mivel csökkenti a pernye fajlagos felületét és így a fázisok érintkezési felületét, ami nagyon fontos tényezője az anyagátbocsátás intenzitásának. A sósavas kioldás hatásfokát öt főbb paraméter befolyásolja: a sav koncentrációja, ill. a koncentráció-gradiens, a folyadék/szilárd arány, azaz a szilárd anyag térfogati koncentrációja, az oldási idő, a rendszer hőmérséklete és a pernye szemcseméret-eloszlása, azaz a fázisok érintkezési felülete. Sav erőssége: a kísérletek eredményei alapján 2 M-os HCl oldat alkalmazása a célszerű, így a kétlépcsős kioldás során közel 95%-os hatásfokot érhettek el. Folyadék/szilárd fázis aránya: a kísérletek eredményeiből azt a következtetést vonták le a szerzők, hogy a kioldás hatásfoka a hígítással egyenesen arányos. Az alkalmazott arány 6-os volt, de elképzelhető, hogy 7-8-as aránnyal még nagyobb kihozatal érhető el. Oldási idő: a kísérletek eredményei alapján megállapítható volt, hogy minél hosszabb ideig történt az oldás, annál kevesebb gallium került az oldatba. Így egy relatíve rövid kontaktidő az, ami megfelelő, ami megerősíti azt a feltételezést, hogy a gallium a szemcsék felületén van kondenzálva. A szerző által optimálisnak vélt idő kevesebb, mint 1 óra. Hosszabb időknél a pernyerészecskék belsejének a beoldódása is bekövetkezik. Rendszer hőmérséklete: a kísérleteket szobahőmérsékleten végezték, de mivel a savas oldás során hő szabadul fel a sav és bázikus oxidok közötti reakciókból, nehéz a rendszert konstans hőmérsékleten tartani. Pernye szemcsemérete: a szemcseméret csökkenésével nő a kioldott gallium mennyisége

A 3-4-5 lépések

A kovasav anionjai, a vas-III- és a kalcium-ion jelenléte nagymértékben zavarja a gallium kinyerését az oldatból, amelyet nyitott cellájú poliuretán habszivaccsal végeztek. Ezért ezeket a szennyezőket le kell választani az oldatból, még az oldatból való kinyerést megelőzően. Kovasav anionjainak eltávolítása: nagy koncentrációjú sósav oldat és víz hozzáadásával a hidrolízis játszódik le:

$$SiOSiO_3^{2-} + 2HCl + (x-1)H_2O = SiO_2 \cdot xH_2O + 2Cl^- \qquad (7.1.1.)$$

A reakció termékeként szilika-gél képzőik. Nagyobb hígításoknál nem jelentkezik Ga-vesztesség, kisebbeknél pedig jelentős. A csapadék szűrhetősége is javul nagyobb hígításoknál. A klorid ionok jelenléte a Ga későbbi oldatból való kinyeréséhez egyébként szükséges.

Kalcium-ion eltávolítása: a kalcium-ion jelenléte jelentősen nem befolyásolja a gallium oldatból való kinyerésének hatásfokát, azonban fontos ennek az ionnak a leválasztása, ha a gallium kivonatolása utáni további lépcsőkben az alumíniumot és a vasat is ki akarjuk nyerni. A leválasztás során a részlegesen oldható $CaSO_4$ formájában csapatjuk ki az oldatban található kalcium ionokat kénsav adagolásával szobahőmérsékleten. Ugyanakkor, a csapadék leválasztását néhány órás érés után célszerű elvégezni. A szerzők nem tapasztaltak Ga veszteséget a kalcium-szulfátos csapadékkal. Vas-III redukálása: Sajnos a vas-III is kivonatolható az oldatból a poliuretán habszivaccsal (ellentétben a vas-II-vel), azért zavaró hatással van a gallium kinyerésére. Előnyös, ha redukáljuk a vas-III-at vas-II-vé, mielőtt még megkezdenénk a gallium kivonatolását. Ez megvalósítható elemi vas-töltetekkel (ami egy elég gazdaságos megoldás), vagy egyéb jól ismert redukáló szerekkel. Hogy elkerüljük a vas felhalmozódását az oldatban, újra kell oxidálnunk a vas-II-t vas-III-má és kivonatolni azt a poliuretán habszivacs segítségével. Az eljárás folyamán a nehézfémek ionjai egyidejűleg eltávolíthatók $HMCl_4$ komplex vegyületek formájában.

A 6-7 lépés

A szerzők megvizsgálták az ismétlődő precepitálás-oldás, valamint különböző extraháló szeres folyadék-folyadék extrakció alkalmazhatóságát a Ga kinyerésére sósavas oldatokból. Úgy találták, hogy Gesser és szerzőtársai által kifejlesztett éter alapú poliuretán habszivacs a legalkalmasabb a gallium sósavas oldatból történő kivonatolására. A előző két módszer hátrányait is kiküszöböli ez az új eljárás, ami adszorpciós eljárásokhoz sorolható. A gallium ekkor a $GaCl_3$, ill. $HGaCl_4$ formájában bocsátódik át a poliuretán habszibacs felületére. A folyamat során a redukáló potenciált állandóan szinten kell tartani, mivel a vízben oldott levegő a vas II oxidációját lehetővé teszi. Az extrahálás legnagyobb hatásfoka a sósav 8,5M-os koncentrációnál és 4°C hőmérsékleten volt tapasztalható. Az eluálás ekkor vízzel végezhető. A sósav deszorbeálása miatt az első ciklus eluátuma savas kémhatású és nem teljes. Ezért többlépcsős, némi lúg adagolással kísért eluációt javasolják a szerzők. Már a kétlépcsős eluálás 90-95%-os Ga kihozatalt eredményez. A habszivacsba zárványként bekerült szennyeződések átdiffundálhatnak az eluátumba. Az eltávolításuk a H_2S-os lassú kicsapatással történhet. Az így kapott oldat gallium koncentrációja 0,5 g/L nagyságrendet mutat, vagyis alkalmas az elektrolízissel további feldolgozásra gallium előállítására. Az alumínium és vas kinyerésére anioncserét javasolják. A sósav oldat regenerálás után visszajáratható a kioldás műveletébe.

Gutiérrez et al., (1997) is a sósavat használták a gallium kioldására. A gallium oldatból való kinyeréséhez egy kétlépcsős oldószeres extrakciós eljárást alkalmaztak. Az első lépcső-

ben a galliumot és a nem kívánt ionokat (vas, kalcium stb.) kivonatolták a szerves fázisba, amely AmberliteLA 2 reagenst tartalmazott. A galliumot és vasat vizes mosással távolították el. A pH-t addig növelték, amíg a $Fe(OH)_3$-t ki nem csapódott. Végül a galliumot a vizes oldatból LIX 54 oldat segítségével extrahálták. A a gallium koncentráció az eluátumban 114 ppm volt, ami a kiindulási oldathoz képest 83%-os kihozatalt jelent.

Lisowyj et al., (1987) 1986-ban jelentették be szabadalmukat gallium kinyerésére pernyéből. Első lépésben a pernyét pelletálták, majd 900 °C-on (vagy magasabb hőmérsékleten, közel a pelletek olvadáspontjához) kezelték oxidatív környezetben. Ez a kezelés eltávolítja a nem kívánt elemeket a pelletekből, egyszerűen elillannak(mint pl. arzén és kén). Következő lépésben a már oxidált minta oxidjait egy reduktív környezetben redukálták 900°C-on (vagy az olvadási hőmérséklettől alacsonyabb hőmérsékleten), így az oxidokat szuboxidokká redukálták. Ezek illékonyak és könnyen szublimálnak. Ezután a gallium/germánium szuboxidjai egy alacsonyabb hőmérsékleten (700-800°C) kondenzálhatóak és kinyerhetőek a szállóporból.

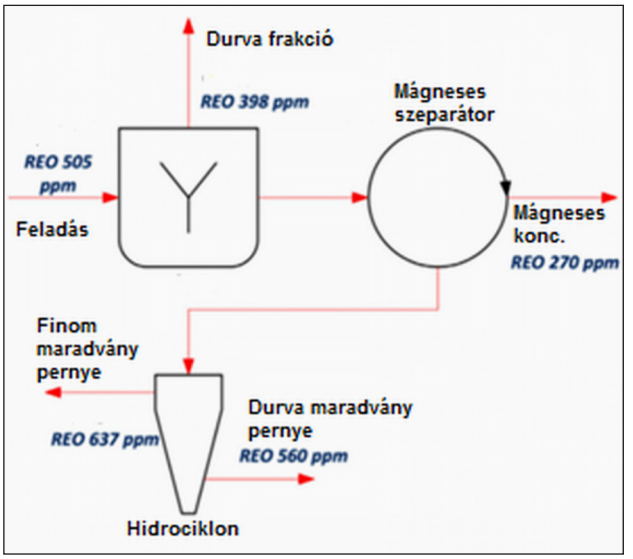
7.1.3. Ritkaföldfémek

Dai et al., (2014) három nagy germánium-lelőhelyről származó szén pernyéjét vizsgálták analitikai módszerekkel: Lincang (YunnanDél-Nyugat Kína), Wulantuga (Belső Mongólia, Észak Kína), és Spetzugli (Orosz Távol-kelet). Ezek a lelőhelyek egyediek, mert az innen származó szén eltüzeléséből származó pernyék a germániumon kívül nagyon gazdagok egyéb elemekben is (a szervetlen részre vonatkoztatva): 4,66% Ge, 2,12% As, 1,56% F, 1,22% Sb, 0,56% W, 0,56% Zn, 0,55% Pb, 0,13% Sn, 0,12% Ga, 0,056% Bi, 0,04% Be, 0,028% Cs, 0,017% Tl, és 0,016% Hg tartalmúak. Ennek legfőbb oka az, hogy a szén eleve sok vegyi elemet tartalmaz. A pernyékben magasabb ritkaföldfém és ittrium koncentrációt figyeltek meg, mint a salakban. A maximális ritkaföldfém és ittrium koncentrációt a finom, zsákos porszűrőből vett mintákon és a durvább szemcseméretű, elektrofilterből származó mintákban egyaránt előfordult.

Smolka-Danielowska (2010) lengyelországi, (Felső-Sziléziai régió) feketeszén tüzelésből származó pernyék ritkaföldfém tartalmát vizsgálta. A pernyék radioaktívelem-tartalmát is nyomon követte, ebből megállapította, hogy a maximális mért rádióaktivitás 795 $Bqkg^{-1}$ volt. A Ra-226 és Th-232 koncentrációja néhányszorral volt magasabb a pernyében, mint a szénmintákban. A legnagyobb REE-tartalmakat az illékony pernyékben mérte. Megfigyelt egy tendenciát az REE-tartalom vonatkozásában, miszerint azok a pernyeminták, amelyek az elektrofilter 5. és 6. szakaszából származnak, magasabb U-, Ce-, La-, Sm és Gd-tartalmúak,

mint a más helyről mintázott pernyék. A pernyékben lévő elemek koncentrációja az alábbi tartományokban változott: U 2,9-11 ppm; Th 3,5-24,5 ppm; Ce 67-186 ppm, Y 6,2-29,0 ppm; Gd 0,6-3,5 ppm köz. A cérium a monacit (Ce, La, Nd, Sm, Th, U)[PO_4], a fő uránium és tórium tartalmú fázisban van jelen.

Blissett et al., (2014) három Egyesült-királyságbeli és három lengyelországi feketeszén tüzelésből származó pernye REE-tartalmát vizsgálták. A legjobb eredményeket adó pernyét (egy Egyesült-királyságbeli minta) további vizsgálatoknak vetették alá, melyből megállapították, hasonlóan Hower et al., 2014 megállapításához, hogy a RFF-tartalom a szemcseméret csökkenésével nő.



7.1.3.1. ábra: A pernyék előkészítésének sematikus ábrája – szétválasztás szerves, mágneses, durva és finomszemcsés frakcióra (Hower et al., 2014)

A pernyék komplex hasznosítására egyre nagyobb igény mutatkozik az utóbbi években. A komplex hasznosítás keretében ezt a nagyfokúan heterogén anyagot négy fő termékké lehet szétválasztani. A javasolt eljárás sematikus ábráját a 7.1.3.1. ábrán láthatjuk. A négy fő termék (1) szenes koncentrátum, (2) mágneses koncentrátum, (3) durva szemcsés maradvány pernye és (4) finom szemcsés maradvány pernye (IFA). Az ábra alapján látható, hogy a REO (ritkaföldfém-oxid) tartalom 47 és 21%-kal csökkent a mágneses és a szenes koncentrátumban. Ezzel párhuzamosan a REO tartalom 11 és 26%-kal nőtt a durva és finom pernyében. Mindez arra mutat, hogy a pernyében található RFF-ek főként a szervetlen, nem mágneses

részben dúsul. Egy jelenlegi kutatás arra is rámutatott, hogy a RFF elemek homogénen helyezkednek el a pernye üveges fázisában és ezért az extrakciójukhoz a kioldó vegyszernek a teljes szemcse felületével és annak belsejével is érintkeznie kell.

Izquierdo és Querol (2012) áttekintő cikke alapján: Warren és Dudas (1988) munkája mutatott rá, hogy a ritkaföldfémek főként a pernye üveges fázisában vannak jelen, kisebb hányaduk a ferromágneses frakcióban található. Mindkét megjelenési mód azt eredményezi, hogy az RFF erősen kötött a pernyéhez és ez által nehezen oldódik ki. Ennek kapcsán a szakirodalom az RFF kioldhatóságáról a következőeket közöl:: Izquierdo és Querol (2012) és Querol et al., (2001) <0,008 mg/kg kioldható egyedi RFF koncentrációt közöltek. Ezzel szemben Ribeiro et al (2011) 0,17 mg/kg kioldható ΣRFF értéket közöltek. Georgakopoulos et al., (2002) <0,01-0,08%-os vízoldható egyedi RFF hányadot mértek magas kalcium-tartalmú görög lignitek esetén, míg a közepesen bázikus brazíliai pernyében található RFF sokkal mobilizálhatóbbnak mutatkozott: 0,4-16% Pires és Querol, (2004) munkája alapján. Ezek a megfigyelések összhangban vannak Warren és Dudas (1988) eredményeivel, akik azt találták, hogy a pH növekedésével kicsapódási reakciók mennek végbe. Mind ezek mellett, az extrém módon alacsony kioldott mennyiség jelentős bizonytalanságot eredményezhet az extrahálható százalék becslésében.

Georgakopoulos et al., (2002) fő: Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K, S és nyomelemek: Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, I, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, és Zr - kioldódását vizsgálta a görög Ptolemais széntüzelésű erőmű pernyéjéből. Egy szakaszos és egy oszlopos kioldási kísérletet hajtottak végre. A kioldási kísérletek eredményei kimutatták a kioldott relatív mennyiségeket és a kioldódás időbeli lefutását. A relatív kioldott mennyiség általánosságban alacsony volt. Csak az Sr és Mo oldódott ki többé-kevésbé az oszlopos kísérlet során. A legfontosabb átalakulások viszonylag gyorsak, ami elsősorban a Ca és S reakcióinak és a pH csökkenésének tulajdonítható.

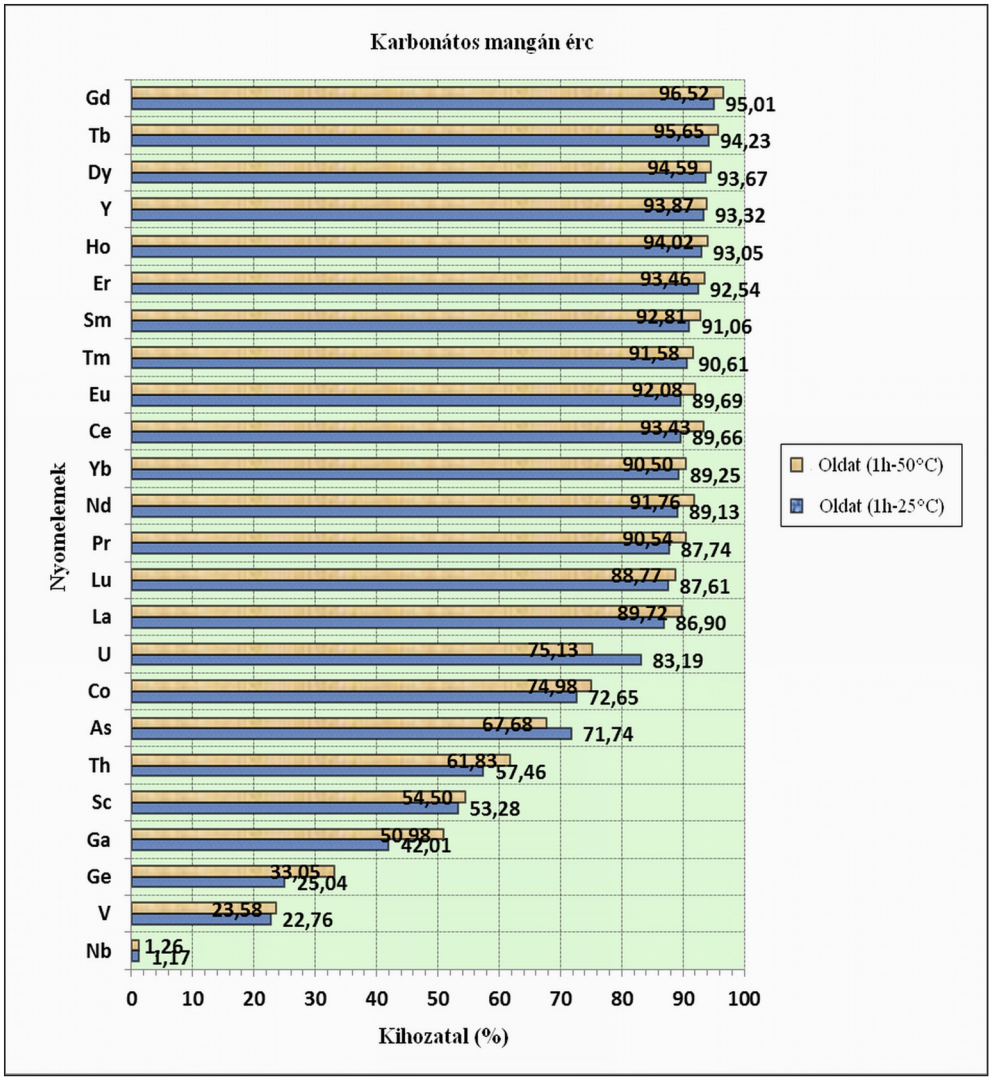
Pires és Querol (2004) a brazíliai Presidente Médici Power Plantor UTPM-446 MW széntüzelésű erőmű 49,7%-os hamutartalmú szenét és a szállópernye elemi összetételét vizsgálta ICP-MS, ICP-AES, röntgendiffrakciós (XRD) és pásztázó elektron-mikroszkópos módszerekkel. A nyomelemek mennyisége beleesik a világon mért egyéb szenek megszokott tartományába. Ugyanakkor, a pernyében néhány elem, a Cs és Rb és a nehéz ritkaföldfémek koncentrációja magasabb volt, mint az várható volt. Ennek oka főként a törmelékes ásványok magas koncentrációja lehet a szénben, tekintettel arra, hogy ezek az elemek általában együtt mozognak az agyagásványokkal. Az elemeket három csoportba sorolták a pernye nyomelem-

koncentrációja és a szénben való dúsulása vagy hígulása alapján: 1. csoport: illékony elemek utólagos kondenzációval: As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Sn, Tl és Zn; 2. csoport: nem illékony elemek melyek dúsultak a pernyében: Ca, Fe, Mn, P, Ti és Zr; 3. csoport alacsony illékonyságú elemek, amelyekben nincs különbség a szálló és nem szálló pernyékben való tartalma szerint: Al, Ba, Be, Co, Cr, Cs, Hf, K, Li, Mg, Na, Ni, Rb, Sr, Th, U, W, Y és a legtöbb RFF.

Habár a ritkaföldfémek pernyéből való kinyerésére konkrét technológiai leírást nem találtunk a fellelt irodalomban, célszerű a ritkaföldfémek ércekből és más ipari melléktermékekből való kinyerésének módjait röviden áttekinteni, mint irányadó és potenciális technológiai lehetőségeket. Qu és Lian (2013) a vörösiszapból való radioaktív és ritkaföldfém elemek bioszolubilizálának lehetőségét vizsgálta Penicilliumtricolor RM-10 baktérium alkalmazásával. A vizsgálataik elsődleges célja a radioaktív és ritkaföldfémek koncentrációjának csökkentése volt a vörösiszapban, annak érdekében, hogy az anyagot alkalmassá tegyék az építőipari felhasználásra. Kim et al., (2009) a monacit mechanokémiai bontását vizsgálta nátrium-hidroxid por és monacit együttőrlése során a későbbi kénsavval való ritkaföldfém szilárd fázisú extrakció hatékonyságának növelése céljából. Az együttőrlés hatására ritkaföldfém-hidroxidok és nártium-foszfát keletkezik. Az őrlési idővel a ritkaföldfémek kihozatala nőtt. Moldoveanu és Papangelakis (2012) az agyagásványokon adszorbeált ritkaföldfémek kinyerésének lehetőségét vizsgálta szulfát és klorid sók alkalmazásával. Azt találták, hogy az agyagokon adszorbeált ritkaföldfémek könnyen kinyerhetőek ioncsere eljárással, melynek során egyértékű sóoldatok szobahőmérsékleten való alkalmazásával. Vizsgálataik alapján a szulfát alapú lixiviatok jobb kihozatallal szolgálnak, mint a kloridok. Moldoveanu és Papangelakis (2013) későbbi cikkükben ammónium-szulfátot alkalmaztak, mint lixiviant a ritkaföldfémek agyagból történő kinyerésére. A művelet egy ioncsere eljárás az M(I) és Ln (III) között. A teljes REE-kinyerés hatásfoka 80% értékű volt. A kinyerés hatásfoka 3-as pH mellet kedvezőbb, mint 5-ös mellett.

A magyarországi úrkúti karbonátos gyenge minőségű magánércben a mangán, vas, kobalt és gallium mellett is találhatók a ritkaföldfémek. A mangán és a ritkaföldfémek kinyerésére Bokányi et al., (2014) kétlépcsős szilárd fázisú extrakciós kísérleteket hajtottak végre 25 és 50°C-nál. Az első lépcsőben a mangán és a kobalt, a második lépcsőben a RFF-ék oldatba vétele volt a kitűzött eljárástechnikai cél. Az első lépcsőben 0,5M –os, a másodikban 2M-os HCl-t, ill H_2SO_4-et használtak. Megállapították, hogy a kétlépcsős HCl-es kioldással a mangán mintegy 99,1…99,4%-a, a vas 53,4…58%-a, a kobalt 72,7…. 75%-a, a gallium 42…51%-a, a titán minegy 3%-a, míg az össz RFF-ek 88,5…90,2%-a oldatba vihető. Az

úrkúti karbonátos Mn-ércben lévő nyomelemek kihozatalai az oldatban 25°C and 50°C-on sósavas szilárd fázisú extrakció során a 8. ábrán láthatók. Megállapítható, hogy a ritkaföldfémek szinte azonos mértékben oldódnak ki, akárcsak az urán és az arzén. Ugyanakkor niobium, vanádium és germanium csak csekély mértékben vihető az oldatba.



7.1.3.2. ábra: Az úrkúti karbonátos Mn-ércben lévő nyomelemek kihozatalai az oldatban 25°C and 50°C-on sósavas szilárd fázisú extrakció során (Bokányi et al., 2014)

A hőmérséklet emelése nagyobb fokú anyagátbocsátáshoz vezet, az urán és arzén kivételt képeznek ebben a tekintetben. A fémek kinyerése az oldatból a szelektív kioldásánál is nagyobb kihívást jelent az oldat nagy fokú összetettsége miatt.

A ritkaföldfémek szénerőműi pernyéből való kinyerhetőségének vizsgálatát két részre bonthatjuk az időben. A ’90-es években sokan vizsgálták különböző erőművekből származó pernyék elemi összetételét, azok között a nyomelemeket és a ritkaföldfémeket is. A vizsgálatok gyakran párosultak kioldási vizsgálatokkal, azonban ekkor ezek a vizsgálatok környezetvédelmi szempontokat, nevezetesen a lerakásra került pernye környezeti kockázatának vizsgálatát szolgáltak. Ezekből az eredményekből a legfontosabb következtetés, hogy a ritkaföldfémek a pernye üveges fázisában vannak jelen homogén eloszlásban és nehezen szolubilizálhatók.

A technológia fejlődésével, a ritkaföldfémek jelentőségének növekedésével és a kínai monopolhelyzet miatt az utóbbi években újra több cikk jelent meg a témában, ezekben azonban már elsődlegesen nem környezetvédelmi szempontokból vizsgálták a pernyét, hanem mint potenciális nyersanyagforrást. Ezek a cikkek jellemzően az utóbbi néhány évben jelentek meg, azonban a ritkaföldfémek kinyerésére ipari méretű technológia leírását a fellelt szakirodalom egyike sem mutat be.

Irodalom

Adams J.H. (1992): Handbook of metals: specific metals and allows, 1992, pp.733–738.

Alastuey A, Jimenez A., F. Plana, X. Querol, I. Suarez-Ruiz (2001): Geochemistry, mineralogy and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain, *Int. J.Coal Geol*. 45 (4) 247–265.

Arroyo Torralvo F, Fernández-Pereira C., (2011): Recovery of germanium from real fly ash leachates by ion-exchange extraction, *Minerals Engineering* 24 35–41

Arroyo F., Oroz P.B., Valle J.O., Fernández-Pereira C., (2011): Industrial equipment design for the recovery of germanium from real fly ash leachates by solvent extraction, *World of Coal Ash Conference*, Denver, USA

Banks, C.V., Dale, J.M., Melnick, L.M., Musgrave, J.R., Onishi, H., Shell, H.R., (1962): Treatise on Analytical Chemistry. Part II: Analytical Chemistry of the Elements. Section A, Wiley & Sons, New York.

Blissett R.S., Smalley N., Rowson N.A., (2014): An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content, *Fuel* 119 236–239.

Bokányi L., Mádai Üveges V.- Varga T., Garai K (2014): Recovery of manganese and critical elements from different samples of low-grade Úrkút Mn-ores by chemical leaching, *Research report (CriticEl research project). University of Miskolc*

Butterman, W.C., Jogerson, J.D., (2005): Germanium. In: Mineral Commodity Profiles. US Department of the Interior, US Geological Survey, Reston, Virginia.

Clarke, L., (1991): Management of by-products from IGCC Power Generation. In: *IEA Coal Research*. University of Kentucky, Kentucky

Clarke L. (1991): The behaviour of trace elements during coal combustion and gasification: an overview, Managing hazardous air pollutants: state of the art, 15.

Dai S., Seredin V., Ward C.R., Jiang J.A., Hower J.C., Song X., Jiang J., Wanga X., Gornostaeva T., Li X., Liu H., Zhao L., Zhao C., (2014): Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals, *International Journal of Coal Geology* 121, 79–97.

Fang Z., Gesser H.D. (1996): Recovery of gallium from coal fly ash, *Hydrometallurgy*, 41, 2-3, 187–200.

Font, O., Querol, X., Lopez-Soler, A., Chimenos, J.M., Fernandez, A.I., Burgos, S., Garcia Pena, F., (2005): Ge extraction from gasification fly ash. *Fuel* 84, 1384–1392.

Font O., Querol X., Plana F., A. Lopez-Soler, J.M. Chimenos, M.J. March, S. Burgos, F. Garcia Pe˜na (2001): Occurrence and distribution of valuable metals in fly ash from Puertollano IGCC power plant, in: *International ash utilisation Symposium*, Kentucky, Spain

Font O, Querol X., Huggins F. , J.M. Chimenos, A.I. Fern´andez, S. Burgos, F. Garc´iaPe˜na, (2005a): Speciation of major and selected trace elements in IGCC fly ash, *Fuel* 84 1364–1371.

Font O. , Querol X., A. L´opez-Soler, J.M. Chimenos, A.I. Fern´andez, S. Burgos, F. Garc´iaPe˜na, (2005b): Ge extraction from gasification fly ash, *Fuel* 84 1384–1392.

Georgakopoulos A., Filippidis A., A. Kassoli-Fournaraki, J.L.Fernández-Turiel, J.F. Llorens, F. Mousty, (2002): Leachability of major and trace elements of fly ash from Ptolemais power station, Northern Greece, *Energy Sources*, 24, 103–113

Gutiérrez B, Pazos C, Coca J. (1997): Recovery of gallium from coal fly ash by a dual reactive extraction process, *Waste Management & Research*, Volume 15, 4, 371-382

Hernandez-Exposito A., Chimenos J.M, Fernandez A.I, O. Font, X. Querol, P. Cocac, F. Garcia Pena, (2006): Ion flotation of germanium from fly ash aqueous leachates, *Chemical Engineering Journal* 118, 69–75

Hower JC, Groppo J G, Joshi P, Dai S, Moecher D P, Johnston MN. (2014): Location of ceriumincoal-combustion fly ashes: implications for recovery of lanthanides, *Coal Combust Gasificat Prod* [in-press].

Izquierdo M., Koukouzas N., Touliou S., K.D.Panopoulos, X. Querol, G. Itskos, (2011): Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece, *Applied Geochemistry*, 26, 1599–1606.

Izquierdoa M, Querol X, (2012): Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview, *International Journal of Coal Geology*, 94, 54–66.

Jandova, J., Vu, H., (2001):. Processing of germanium-bearing fly ash. *Metallurgy, Refractories and Environment*, 107–112.

Jandova, J., Vu, H., Fecko, P., (2002): Recovery of germanium from Czech brown-coal fly ash. In: *Proceedings of Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 19, 1075–1080.

Jandová, J., Stefanova, T., Vu, H., (2001): Recovery of germanium from fly ash-waste from coal combustion. *In: Proceedings of EMC*, 69–75.

Jandová, J., Stefanová, T., Maixner, J., Mestek, O., (1999): Recovering germanium chloride from Czech brown coal. In: Proceedings of Waste Treatment and Clean Technology, *REWAS 99-Global Symposium on Recycling*, 2, 1355–1362.

Kim W, Bae I, Chae S, Shin H. (2009): Mechanochemical decomposition of monazite assist the extraction of rare earth elements, *Journal of Alloys and Compounds,* 486 610–614.

Lisowyj B., Hitchcock D.C., Epstein H.,(1987): Process for the recovery of gallium and germanium from coal fly ash, *Patent* number: 4.678.647.

Moldoveanu G.A, Papangelakis V.G., (2012): Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism, *Hydrometallurgy* 117–118, 71–78.

Moldoveanu G.A, Papangelakis V.G, (2013): Recovery of rare earth elements adsorbed on claymineralS: II. Leaching with ammonium sulphate, *Hydrometallurgy* 131–132 158–166.

Moskalyk R.R (2004): Review of germanium processing worldwide, *Minerals Engineering* 17 393–402

Meij R. (1992): A mass balance study of trace elements in coal-fired power plant with a wet FGD facility, Elem. Anal. Coal its by-products, *International Conference*, 299–318.

Pires M., Querol X. (2004): Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product, *International Journal of Coal Geology*, 60, 57–72.

Querol X., Fernandez-Tutiel J.L., Lopez-Soler A. (1995): Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station (Spain), *Fuel* 74 (3) 331–343.

Querol X., Umaña J.C., A. Alastuey, C. Ayora, A. Lopez-Soler, F. Plana, (2001) Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems, *Fuel*, 80, 801–813.

Ribeiro J., Valentim B., C. Ward, D. Flores, (2011) Comprehensive characterization of anthracite fly ash from a thermo-electric power plant and its potential environmental impact, *International Journal of Coal Geology*, 86, 204–212.

Swaine, D., (1994): Trace elements in coal and their dispersal during combustion. *Fuel Processing Technology* 39, 121–137.

Smolka-Danielowska D., (2010) Rare earth elements in fly ashes created during the coal burning process in certain coal-fired power plants operating in Poland Upper Silesian Industrial Region, *Journal of Environmental Radioactivity* 101 965-968.

Warren C.J., Dudas M.J., (1988): Leaching behaviour of selected trace elements in chemically weathered alkaline fly ash, *Science of The Total Environment*, 76, 2–3, 229–246.

YangQu, Bin Lian (2013): Bioleaching of rareearth and radioactive elements from red mud using Penicillium tricolor RM-10, *Bioresource Technology*, 136 16–23

Zouboulis A.I., Papadoyannis I.N., Matis K.A. (1989): Possibility of Ge recovery from fly ash, *Chim. Chron*. (New Ser.) 18 (1989) 85–97.

Zouboulis A.I., Matis K.I (1995): Metal ion flotation in hydrometallurgy: the case of Ge recovery, in: K.A. Matis (Ed.), *Flotation Science & Engineering*, Marcel Dekker, New York, 517–550, ISBN 0824792645.

7.2. Cement- és betonipar

Mucsi Gábor[1], Csőke Barnabás[2]
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: [1]ejtmucsi@uni-miskolc.hu, [2]ejtcsoba@uni-miskolc.hu

7.2.1. Pernyehasznosítás előírásai

Az 1930-as években az USA-ban egy gát építésénél alkalmaztak először nagy mennyiségben erőműi pernyét, amely tapasztalatait Davis et al., (1937) részletesen bemutatják tanulmányukban. Azóta a technikai fejlődésnek köszönhetően széles körben kutatják a pernyehasznosítás lehetőségeit (Ahmaruzzaman, 2010; Iyer & Scott, 2001, Garrabrants et al., 2014).

Világviszonylatban Nagy-Britannia, Amerikai Egyesült Államok, Németország és Franciaország úttörő munkát végzett a pernyehasznosítás területén. Közülük is kiemelendő eredményt ért el Nagy-Britannia az 1965-ben megjelent BS 3892 sz. szabványnak köszönhetően. Ebben a szabványban a pernyét elsősorban ultrafinom töltőanyagként említik, puccolános jellemzőjét nem hangsúlyozzák. Ezt követően a szabvány továbbfejlesztéseként 1982-ben megjelent a BS 3892-1, majd 1984-ben a BS 3892-2.

A pernye hasznosításával kapcsolatos előírásokat tartalmazott az „EN 450:1995 Pernye betonhoz. Meghatározások, követelmények és minőség ellenőrzés" és az amerikai „ASTM C 618 Szabvány specifikáció szén pernyéhez és nyers vagy kalcinált természetes puccolánhoz ásványi adalékként történő felhasználására betonban" c. szabványok.

Az EN 450-1:2012 „Pernye betonhoz. 1. rész: Fogalommeghatározások, követelmények és megfelelőségi feltételek" európai szabvány egy széleskörű, részletekre kiterjedő előírás a pernye betonban történő alkalmazása vonatkozásában. Tükrözi az energiaipar jelenlegi helyzetét és fejlődési trendjeit, valamint elegendő előírást szolgáltat annak érdekében, hogy a beton felhasználója bizalommal legyen a pernye felé. Az EN 450-1:2012 szabvány jelentősebb változásai a korábbi EN 450:1995 szabványhoz képest az alábbiakban foglalható össze:

Izzítási veszteség (angolul loss on ignition vagy rövidítve LOI): Három megengedett kategóriát különböztet meg:

- A kategória: LOI ≤ 5,0%,
- B kategória: LOI ≥ 2,0 ≤ 7,0% és
- C kategória LOI ≥4,0 ≤ 9,0%.

A C kategóriába tartozó pernye nem felel meg a Nagy Britanniában érvényes beton előírásoknak, ugyanis a BS 8500-2 7,0% határértéket ad meg.

Szabad kalcium-oxid: A megfogalmazás kissé megváltozott, de az elvárás gyakorlatilag ugyanaz. Azaz ha ≤ 1,0% akkor további vizsgálat nem szükséges, ellenben egy maximum ≤ 2,5% szint megengedett, de ebben az esetben egy ellenőrző vizsgálatot kell végrehajtani.

Reaktív kalcium-oxid: Ez egy új követelmény. Ha a teljes CaO-tartalom nem haladja meg a 10%-ot, a reaktív CaO-t úgy kell tekinteni, hogy kielégíti a követelményt.

Finomság: A pernye finomságát tekintve két kategóriát ad meg:

N kategória – a 45 μm-es szitamaradék ≤ 40% és a beszállítók által megadott átlagos értékhez viszonyítva ±10% eltérés engedélyezett.

S kategória – a 45 μm-es szitamaradék ≤12%.

Reaktív szilika: >25% reaktív szilika az elvárás. Minden hónapban rutinszerűen szükséges ellenőrizni.

Teljes oxidok: SiO_2, Al_2O_3 és Fe_2O_3 mennyiségét rendszeresen minden hónapban rutinszerűen szükséges ellenőrizni. Ennek értéke >70% kell legyen.

Alkáli tartalom: Kisebb kell, hogy legyen, mint 5,0%, amit havonta szükséges ellenőrizni.

Magnézium oxid: Kisebb kell, hogy legyen mint 4,0%, amit minden hónapban ellenőrizni szükséges.

Oldható foszfát: Kisebb kell, hogy legyen, mint 100 mg/kg, amit havonta vizsgálni kell. A szabvány C melléklete részletezi a vizsgálati módszereket.

Kötésidő kezdete: Erre vonatkozó követelmény a maximum növekedés a kötésidőben, ami nem haladhatja meg a 120 percet. Havi ellenőrzés szükséges ebben az esetben is.

Pernye kód	Együttégetési adalékanyag	Adalék/szén aránya (m/m%)
CS+	Kakaó héj	9
CW	Gabona hulladék	3
MB+8	Hús- és csontliszt	4,7
PL+	Baromfi alom	3
PS	Papíriszap	4
SD	Fűrészpor	10
SS+	Szennyvíz iszap	5
W	Faforgács	5

7.2.1. táblázat: Együttégetési adalékanyagok kódja és megengedett aránya (Jones et al., 2006)

A szabvány rendelkezik a szénnel együttégetésre kerülő anyagok arányáról, ilyenek pl. a papíriszap, szennyvíziszap, faforgács… A tapasztalat azt mutatja, hogy amíg a faforgács növeli a Si/Al arányt, addig a papíriszap és a fűrészpor a CaO tartalmat emeli a pernyében. Alkáli tartalom és szulfátok vonatkozásában azonos eredményt adnak az adalékanyagok (Jones et al., 2006). Ezen adalékok szénhez viszonyított megengedett maximális arányait tartalmazza a 7.2.1. táblázat.

A hasonló finomságú feketekőszén pernye és az adalékolt tüzelésű szén pernye betonok tulajdonságai közel azonosak voltak. Csekély eltérés mutatkozott az áteresztőképesség vonatkozásában 28 napos korban vizsgálva. Az időtállóság tekintetében a klorid diffúziója az említésre méltó paraméter, amely szintén alacsony értékű. Ezeket alapul véve Jones et al. (2006) megállapították, hogy az adalékok használata nemcsak csökkenti a fosszilis tüzelőanyag igényt, hanem az abból keletkező pernye betonban történő alkalmazása hozzájárul a fenntarthatósághoz.

Két cementtípus, a CEM II és a CEM IV fajtáit és azok összetételét tartalmazza a 7.2.2. táblázat.

Cement típusa	**Elnevezés**	**Jelölés**	**Főalkotók (m/m%)**			**Mellékalkotók (m/m%)**
			Klinker	**Pernye**		
				Savanyú	**Bázikus**	
CEM II	Pernye-portland cement	CEM II/A-V	80-94	6-20	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	21-35	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	6-20	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	21-35	0-5
CEM IV	Puccolán cement	CEM IV/A	65-89	11-35*		0-5
		CEM IV/B	45-64	36-55*		0-5

7.2.2. táblázat: Pernyetartalmú cementtípusok (BS EN 197-1)
*természetes puccolán is lehet

A pernyére vonatkozó szabványi előírásokat foglalja össze a 7.2.3. táblázat, amely alapján összehasonlíthatjuk a BS EN 450, BS 3892 1.; 2. és 3. részeket. Ezek szerint finomságban

jelentős eltérés tapasztalható. A másik lényeges eltérés a CaO tartalomban van (1 ill. 10%), az izzítási veszteség pedig 5-14% közötti.

Tulajdonság	Előírások			
Szabvány	BS EN 450	BS 3892 1. rész	BS 3892 2. rész	BS 3892 3. rész
Alkalmazás	Beton	Beton	Beton	Habarcs
Típus	II	II	I	N/A
Finomság (>45 µm tömeghányad)	≤40 % (±10 % megengedett)	≤12 %	≤60 %	≤60 %
Térfogat-állandóság	≤ 10 mm	≤ 10 mm	N/R	N/R
SO_3 tartalom	≤ 3 %	≤ 2 %	≤ 2,5 %	≤ 2,5 %
Klorid	≤ 0,1 %	≤ 0,1 %	N/R	N/R
CaO	< 1 % vagy ≤ 2,5 %	≤ 10 %	N/R	N/R
Izzítási veszteség	≤ 5 % (≤ 7 %)	≤ 7 %	≤ 12 %	≤ 14 %
Nedvesség-tartalom	N/R	≤ 0,5 %	≤ 0,5 %	≤ 0,5 %
Vízigény	N/R	cementre vonatkozóan ≤ 95 % (30 % pernye és 70 % cement habarcs)	N/R	N/R
Aktivitás index	≥ 75 % (28 napos korban) ≥ 85 % (90 napos korban) (25 % pernye + 75 % CEM I 42,5)	N/R	N/R	N/R
Szilárdsági tényező	N/R	≥ 0,8 28 napos korban	N/R	N/R

7.2.3. táblázat: Különböző szabványok előírásainak összehasonlítása
(N/R – nincs előírás, N/A – nem hozzáférhető)

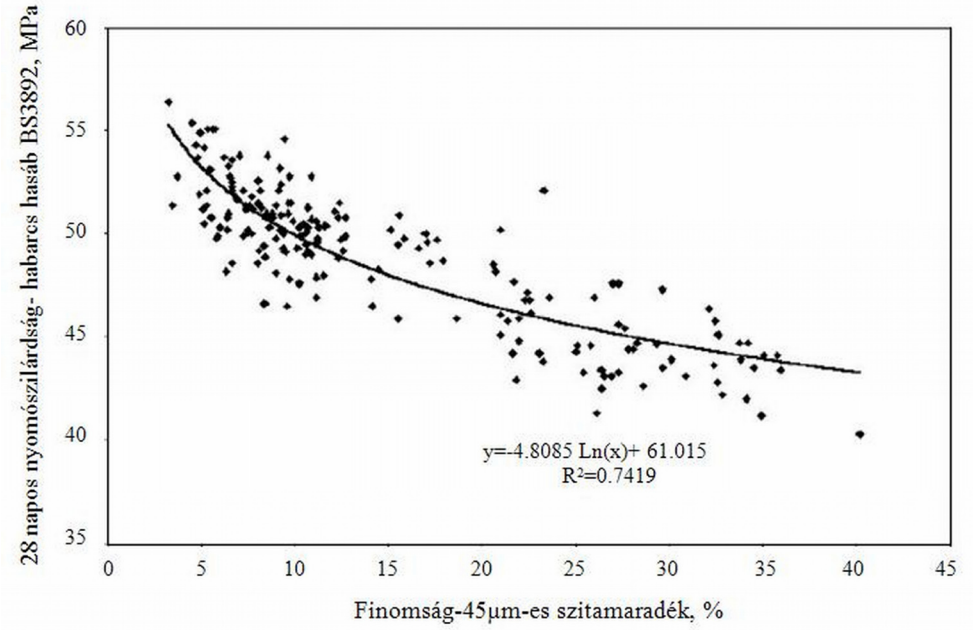
További a pernye felhasználására vonatkozó szabvány Európában az EN 197-1, EN 450-1, Amerikában az ASTM C 618, Afrikában a SANS 1491-2, Kanadában a CSA 3000, Ausztráliában az AS3582, Indiában a 3812 1. és 2. rész.

Finomság

Ahogy azt a 7.2.3. táblázat mutatja, a durva (>45 µm) szemcsék mennyiségére a BS EN 3892. 1. rész 12%(m/m)-ot ír elő, a BS EN 450 pedig 40%(m/m)-ot enged meg. A pernye finomsága és a betonkészítéshez szükséges víz mennyisége szorosan összefügg, és kedvezően hat a beton korai nyomószilárdságára. Finomabb pernye alkalmazásakor ugyanolyan beldolgozhatóság mellett csökkenthető a víztartalom, azaz a beton víz/kötőanyag aránya. A portlandcement (PC) 30%(m/m)-os helyettesítésével, a vízmennyiség csökkentésével (5–10%(m/m)) és a teljes kötőanyag-tartalom 10–20%(m/m)-os növelésével a minta 28 napos szabványos

nyomószilárdsága megegyezik a csak PC-tel készült betonéval (Haidekker, 2004). A pernye lassúbb, de hosszú távú reaktivitása azt jelzi, hogy a beton végső szilárdsága még tovább növelhető, és az egyéb mutatók vonatkozásában is javulás várható.

Sear (2001) a Nagy Britanniában üzemelő erőművek finomsága közötti eltérésekről és azok hatásáról ír. Munkájában kiemeli, hogy jelentős eltérést mutattak ki a pernyeminták méreteloszlásai között, ami a nyersanyaggal és a technológiával van összefüggésben. Pernye finomságának hatása a szilárdságra: csökkenő vízigény, kedvezőbb konzisztencia és magasabb szilárdság (reaktivitás). Ezt mutatja az 7.2.1. ábra. Mindezen paraméterek a nyersanyag osztályozásával szabályozhatóak lennének, egy állandó minőségű végterméket eredményezve.



7.2.1. ábra: Pernye finomsága és a belőle készült habarcs próbatest
28 napos korban mért szilárdsága közötti összefüggés, Sear (2001a)

Izzítási veszteség (LOI)

A pernye magas izzítási vesztesége származhat az el nem égett széntartalomból, amely a szénpor tökéletlen égésére utal, vagy eredhet karbonát tartalomból is. A szénszemcsék mérete legtöbbször meghaladja a 45 µm-t. Az izzítási veszteségre mind a hazai, mind pedig a nemzetközi szabványban bizonyos határértékek vonatkoznak. Az angol szabvány szerint a pernye izzítási vesztesége ≤7m/m%, az európai szerint ≤5m/m% lehet. Az azonos finomságú,

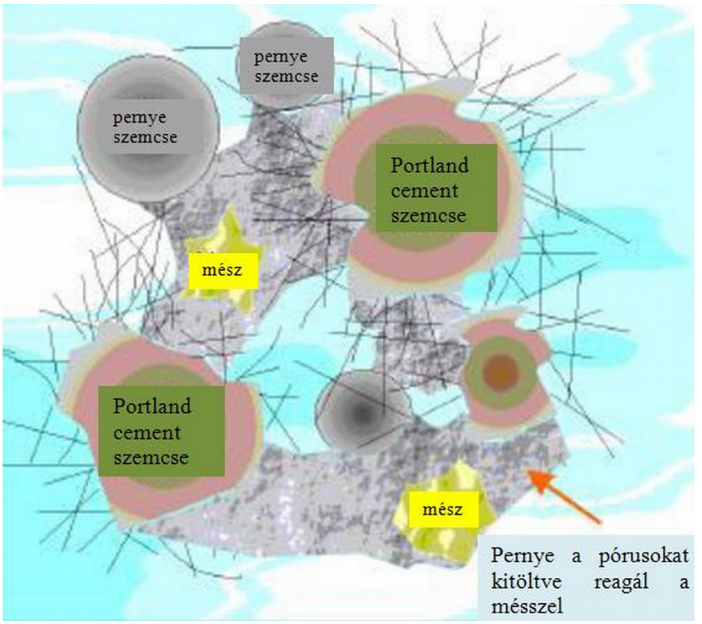
de különböző izzítási veszteség-adattal jellemzett kötőanyagokkal és kétféle cementtel készült beton nyomószilárdsága valamint az izzítási veszteség közötti kapcsolat vizsgálatakor (Haidekker, 2004) az derült ki, hogy 8,0%(m/m) izzítási veszteség értékig nincs különbség a nyomószilárdság tekintetében. A beton tartóssági vizsgálatakor csak fagyállóságban mutatkozott eltérés a magas izzítási veszteségű pernyénél, ami viszont a kiegészítőanyag mennyiségének kb. 25m/m%-os növelésével ellensúlyozható.

A szerkezeti beton előállításánál általában 20-30%(m/m) pernyét használnak, de néhány esetben, amikor a követelmények a szokásostól eltérőek, pl. a szilárdsági jellemzők kevésbé fontosak, ezt meghaladó mennyiségben is bekeverhető. A pernye reakcióideje a cementénél hosszabb, ezért a pernye részarány növelése a beton kezdeti szilárdságára nézve kedvezőtlen. Mivel ez az építkezés gazdaságosságát érinti, a kutatók olyan megoldást kerestek, amely pernyefelhasználás esetén sem csökkenti a szerkezeti beton szilárdságát. Ilyenek lehetnek a kémiailag módosított vagy finom őrlésű cementfajták (ún. mikrocementek), amelyek nagy kezdeti szilárdsággal rendelkeznek. A gyors reagálású cement „hígítása" a lassan reagáló pernyével lassítja a kötési folyamatot, segíti a kedvezőbb hidrátszerkezet kialakulását, ezzel biztosítja a beton megfelelő kezdeti szilárdságát (Haidekker, 2004).

Betonkorrózió

A Schiessl et al. (2001) által leírt kiterjedt betontechnológiai és ökológiai kutatások témája a beton és vasbeton védelme agresszív közeggel szemben. A cél olyan nagy szilárdságú szulfát- és kloridálló beton előállítása, amely a PC mellett pernyét is tartalmaz. A vasbeton szerkezetek élettartama az acélbetétek kloridállóságától függ. Szerzők a próbatesteket szabványos minőségű pernyéből, max. 16 mm szemcseméretű kavicsból állították elő. A betonkeverékben a cement és pernye kötőanyag együttes mennyisége 500 kg/m^3 volt, ezen belül a pernye mennyisége 20, 40 és 60m/m% között változott. A víz/cement tényezőt egységesen 0,5 értékre állították be, ami megfelelt a szulfátálló cementből készült és szabványos tömörségű betonnál alkalmazott értéknek. A betonból 150 mm élhosszúságú kockákat készítettek. A próbatestek klorid- és szulfátállósága mellett a gázáteresztő képességet és az acélbetétek korrózióját is vizsgálták.

A kloriddal szembeni ellenálló képességet NaCl-oldatba merítéssel és diffúzióméréssel ellenőrizték. Az acélbetét korrózióját az elektrolit-ellenállás-, illetve ionáramlás-méréssel követték. A migrációs tényező 28 napos korig független a pernyetartalomtól. Az idő előrehaladtával a pernyetartalmú beton migrációs tényezője a pernye puccolános aktivitása következtében fokozatosan csökken.



7.2.2. ábra: Pernye szerepe a cement alapú kötés kialakulásakor, Sear, 2001b

A puccolános reakció termékei lassan blokkolja a pórusok között kialakult kapillárisokat, ezáltal a beton tömörebbé válik (7.2.2. ábra), amit egyébként a bemerítéses vizsgálatok is igazoltak. A 28 napos minta kloridtartalma a felülettől számított 20 mm mélységben megegyezett a kiindulási értékkel. Ezt mások is megfigyelték, ami arra utal, hogy a felülethez közelebb eső mélységben a kloridkoncentráció lényegesen kisebb, mint a PC-tartalmú mintákban.

7.2.2. Esettanulmány

A Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében a pernyehasznosítás lehetőségeivel több kutatás alkalmával is foglalkoztak. Többek között a GVOP-3.1.1.-2004-05-0113/3.0 számú „Pernyebázisú kötőanyag előállítását szolgáló technológiai rendszer kifejlesztése" című projekt keretén belül (2005-2007) a pernye alkalmazhatóságát vizsgálták a H-TPA Innovációs és Minőségvizsgáló Kft-vel, a Közlekedéstudományi Intézet Nonprofit Kft-vel és az IHU Ipari Hulladékhasznosító Nonprofit Kft-vel alkotott konzorciumban. A kutatás háromféle savanyú, pécsi, tatabányai, tiszaújvárosi, és egy bázikus,

ajkai pernye vizsgálatára terjedt ki. A kutatás egyik fő eredménye, hogy a pernye puccolános aktivitása őrléssel megbízhatóan és tudatosan szabályozható, ezáltal minőség-garantált pernyealapú kötőanyag állítható elő (Csőke *et al.,* 2007, 2008, Mucsi *et al* 2009).

A szilárdsági vizsgálatokat különböző arányú pernye+CaO és pernye+$Ca(OH)_2$ keverékeket képezve végezték el különböző kötőanyag adagolás mellett. A vizsgálatok során arra a következtetésre jutottak, hogy a mészhidrát alkalmazásával készített próbatestek szilárdsága nagyobb.

Az elvégzett kísérletek alapján megállapították, hogy a különböző (őrléssel befolyásolt) aktivitású pernyékből képzett pernye-$Ca(OH)_2$ kötőanyag keverék megfelelőnek bizonyult, az őrléssel a szilárdság is javítható, azaz lehetővé teszi a gazdaságosabb útpályaszerkezetek megépítését. A fenti kutatómunkát követő vizsgálatok fontosabb eredményeit az alábbiakban foglaljuk össze.

Pernye aktivitás indexe

Miután a projekt eredményeként laboratóriumi és félüzemi méretű kísérletek alapján bizonyítást nyert a barnaszén tüzeléséből származó deponált pernye (Tiszaújváros) kötőanyagként való alkalmazhatósága, a kutatás további menetét a lignit pernye vizsgálatára irányítottuk. A kutatási munka során meghatároztuk a nyers (őröletlen) és mechanikailag aktivált (őrölt) pernyét tartalmazó beton próbatestek mechanikai szilárdságát a H-TPA Innovációs és Minőségvizsgáló Kft. laboratóriumában a Miskolci Egyetem közreműködésével. A vizsgálatba vont pernyeminta a Mátrai Erőműből (Visonta) származott, amit friss állapotban dolgoztunk fel.

A cement szilárdsági jellemzőinek meghatározására szolgáló próbatesteket egy súlyrész kötőanyagból és három súlyrész homokból álló, 0,5 vízcement tényezőjű habarcsból készítettük. Az eljárás a nyomószilárdság meghatározását és – nem kötelezően – a hajlítószilárdság meghatározását tartalmazza. A pernye aktiváltságát a cementhabarcs nyomószilárdságára gyakorolt hatásával jellemezzük, melyet az ún. aktivitás index fejez ki. Az aktivitás index az MSZ EN 450-1 szabvány szerint 75% referenciacementtel (CEM I 42,5) és 25% pernyével készített szabványos habarcshasáb (40x40x160 mm) szilárdságának viszonya (%-ban) a csak referenciacementtel készített, ugyanolyan korban vizsgált szabványos habarcshasáb szilárdságához.

Minden vizsgált esetben 2x3 db próbatestet készítettünk el. A próbatesteket formával együtt vízzáras tárolóedényben legalább 90% relatív nedvességű térben tároltuk. A próbatesteket az elkészítésüktől számított 24±2 óra múlva a formából kivettük, azonossági jellel láttuk el és azonnal vízzel telt medencébe helyeztük. A nyomó- és hajlítószilárdsági vizs-

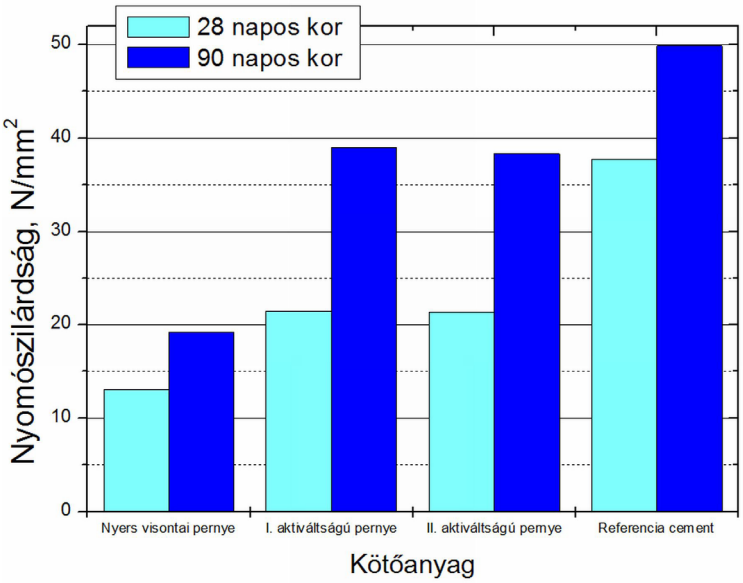
gálatokat a MSZ EN 196-1 szabványban rögzített módon hajtottuk végre a különböző aktiváltsági állapotú pernyét tartalmazó próbatestek esetében az optimális állapot megállapítása érdekében 28 és 90 napos korban. A pernye két aktiváltsági állapotát vizsgáltuk: I. és II. állapot, amelyeket a minta 20 és 30 perces golyósmalmi őrlésével állítottuk elő.

A különböző aktiváltságú visontai pernyéből és CEM I 42,5 referencia cementből készített habarcs próbatestek nyomószilárdság változását követhetjük figyelemmel az idő függvényében a 7.2.3. ábrán. Az ábrán látható a mechanikai aktiválás hatása 28 és 90 napos korban. A hajlítószilárdság vonatkozásában a hasonló paramétereket a 7.2.4. ábrán láthatjuk. A próbatestek nyomó- és hajlítószilárdságainak összehasonlításából megállapíthatjuk, hogy az őrléssel végrehajtott mechanikai aktiválásnak nagy hatása van a pernyét tartalmazó próbatest mechanikai szilárdságára. Mindkét szilárdság jelentősen javult az előkészítésnek köszönhetően. A szilárdságnövekedés intenzitása az őrlési idő függvényében azonban különböző mértékű volt 28 napos vizsgálati korban. A nyomószilárdság értéke az őröletlen állapotú esetben mért 13,03 N/mm^2-ről hirtelen 21,47 N/mm^2-re (I. aktiváltsági állapot) emelkedett, ami 64,77%-os javulást jelentett. Ezután pedig stagnál a mutató értéke, azaz a szilárdság nem változott tovább a II. aktiváltsági állapotban (21,38 N/mm^2). A hajlítószilárdság tekintetében azonban egy fokozatos szilárdságnövekedés figyelhető meg, nevezetesen 21,05% és 10,87%-os különbséget tapasztaltunk az egyes aktiváltsági állapotok között.

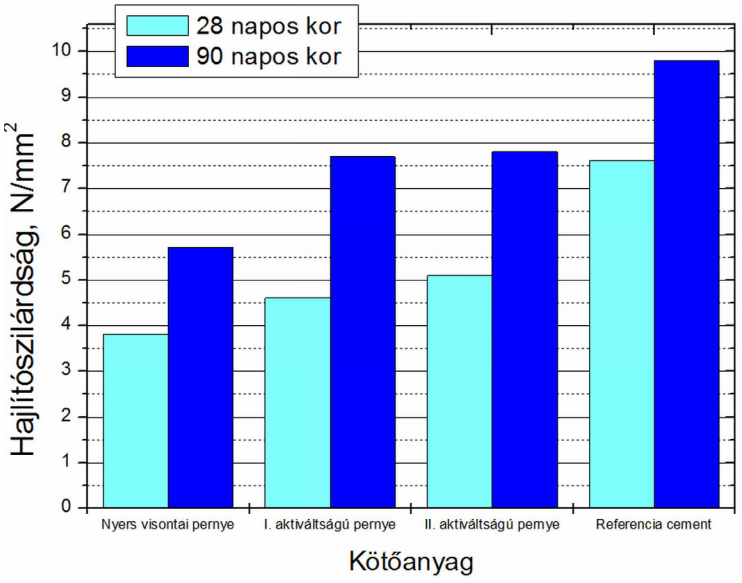
A 90 napos vizsgálati kor esetében viszont mind a nyomó- mind pedig a hajlítószilárdság értéke stagnált az I. aktiváltsági állapot elérését követően. Továbbá hasonlóan a 28 napos korban mért eredményekhez, jelentősebb szilárdulást tapasztaltunk a nyomószilárdság esetében (103,28%), mint a hajlítószilárdságnál (35,09%) a nyers és mechanikailag aktivált állapotú pernyét tartalmazó próbatestek esetében.

Szem előtt tartva a pernyeőrlemény tervezett útépítési felhasználását a minta hidraulikus aktivitását az ún. aktivitás indexszel jellemeztük (MSZ EN 450 szabvánnyal összhangban). Az aktivitás index megadja a pernye cementhelyettesítő anyagként történő alkalmazhatóságának mértékét.

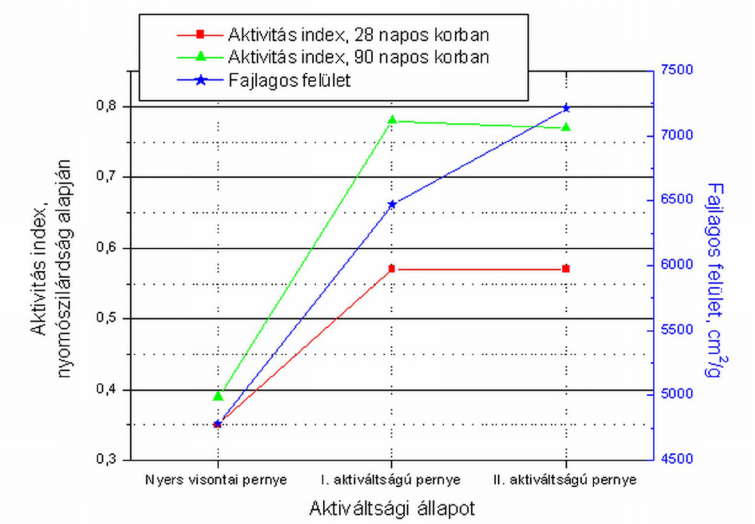
A 90 napos vizsgálati korban meghatározott 20 perces őrléssel előkészített visontai pernyét tartalmazó próbatest szilárdsági értékéből számított aktivitás indexe (7.2.5. ábra) 0,78–ra adódott, az aktiválatlan nyers pernyét tartalmazó próbatest vonatkozó értéke viszont mindössze 0,39 volt. Láthatjuk, hogy az őrléssel elért további fajlagos felület-növekedés (II. aktiváltsági fok) nem eredményezett aktivitásnövekedést. A kísérletek igazolták azt a korábbi megállapítást (Csőke et al., 2007), ami szerint a pernye puccolános aktivitása őrléssel jelentős mértékben szabályozható.



7.2.3. ábra: Habarcshasábok nyomószilárdságának változása az aktiváltsági állapot és a vizsgálati kor függvényében

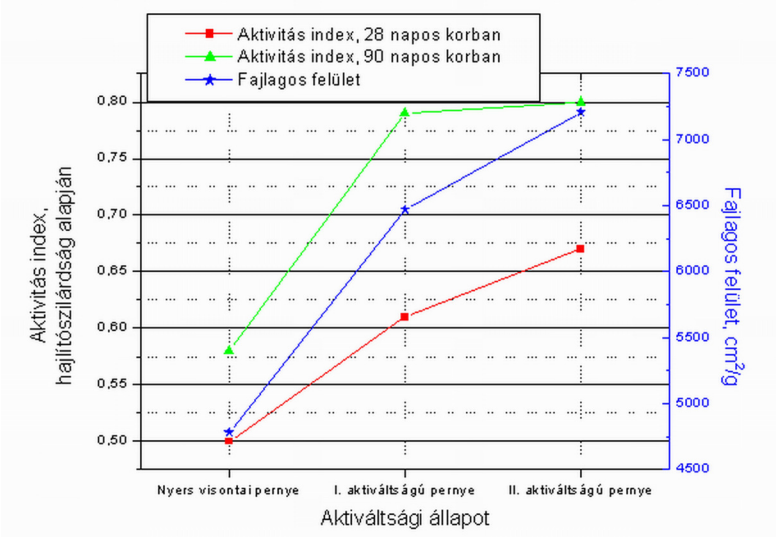


7.2.4. ábra: Habarcshasábok hajlítószilárdságának változása az aktiváltsági állapot és a vizsgálati kor függvényében



7.2.5. ábra: Aktivált és nem aktivált visontai pernye-kötőanyag aktivitás indexe (nyomószilárdság alapján számított) és fajlagos felülete

A fentiekben bemutatott nyomószilárdságból származó aktivitás indexek változását szemléltető görbékkel szemben, a hajlítószilárdságból származtatott aktivitás indexek változását mutató görbék alakjai jobban követik a fajlagos felület növekedését.



7.2.6. ábra: Aktivált és nem aktivált visontai pernye aktivitás indexe (hajlítószilárdság alapján számított) és fajlagos felülete

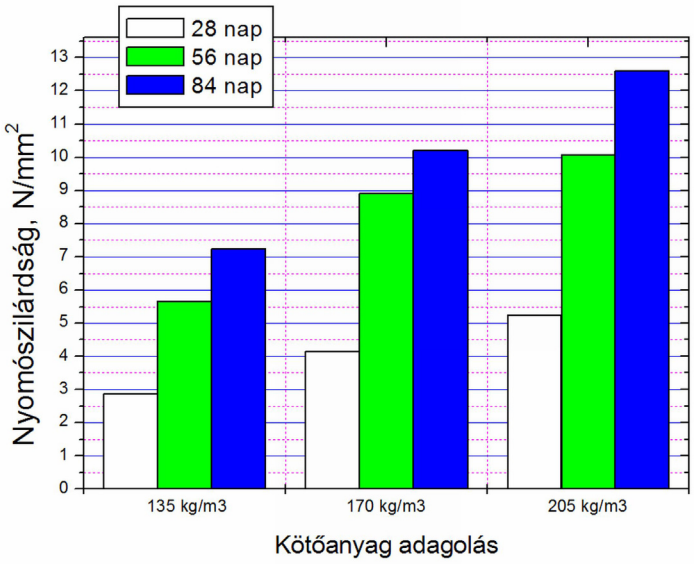
A fent ismertetett aktivitás index eredmények alapján megállapítható, hogy a visontai pernye mechanikai aktiválásának optimális ideje 20 perc, ahol a nyomószilárdságból számított aktivitás index elérte maximumát a vizsgált három eset közül (0, 20 és 30 perc).

Pernye – $Ca(OH)_2$ kötőanyag szilárdsági vizsgálata

A kutató-fejlesztő munka során különböző kötőanyag adagolások mellett nyomószilárdság vizsgálatokat végeztünk (hengerszilárdság) az MSZ-EN 12390-3:2002 szabvány szerint cement adagolása nélkül. Minden esetben I. aktiváltsági fokú (20 perc őrlési idő) visontai pernyével készítettünk kötőanyag keverékeket és beton próbatesteket, majd 28, 56 és 84 napos korban vizsgáltuk a szilárságukat.

Ezen vizsgálatsorozat alapján meghatároztuk az útépítési felhasználáshoz szükséges szilárdsági értékekhez rendelt kötőanyag adagolást (Mucsi et al., 2009).

A mechanikai szilárdságot Infratest típusú betontörő berendezéssel vizsgáltuk a H-TPA Innovációs és Minőségvizsgáló Kft. laboratóriumában a Miskolci Egyetem közreműködésével. A szilárdsági vizsgálatokat a friss lignit pernye esetében három különböző pernye - $Ca(OH)_2$ kötőanyag adagolás mellett végeztük el. Ezek a következők voltak: (1) 135 kg/m^3, (2) 170 kg/m^3 és (3) 205 kg/m^3.



7.2.7. ábra: Őrölt visontai pernyéből készített próbatestek nyomószilárdság értékei az idő függvényében

(Kötőanyag arány a betonban - 1: 135 kg/m^3, 2: 170 kg/m^3 és 3: 205 kg/m^3*)*

A beton próbatestek gyártása során 75% I. aktiváltságú pernyét és 25% $Ca(OH)_2$-t használtunk fel, mint kötőanyag. A kísérletekhez szükséges porrá oltott meszet a Carmeuse Hungária Kft. bocsátotta rendelkezésünkre. A háromféle keveréktípus nyomószilárdsági értékeit szemlélteti a 7.2.7. *ábra*.

A hengeres próbatesteken (H/D=1,5) mért egytengelyű nyomószilárdsági értékek alapján megállapíthatjuk, hogy a vonatkozó útügyi műszaki előírások (ÚT 2-3. 207-2007) szerint az őrölt visontai pernyét tartalmazó 1. sz. kötőanyag keverékből készített beton próbatestek szilárdsága a $C_{1,5/2}$, míg a 2. és 3. sz. keverékek a $C_{3/4}$-es szilárdsági osztályokba sorolhatók a 28 napos eredmények alapján. Ezek szerint az 1. sz. keveréket az útépítésben védőréteg építésére lehet felhasználni, a 2. és 3. sz. keverékek pedig pályaszerkezeti réteg alaprétegének kialakítására alkalmasak.

Irodalom

Andrew C. Garrabrants, David S. Kosson, Rossane DeLapp, Hans A. van der Sloot (2014): Effect of coal combustion fly ash use in concrete on the mass transport release of constituents of potential concern. Chemosphere 103. pp. 131–139.

BS 3892 Pulverised fuel ash for use in concrete. BSI, London, 1965.

BS 3892 Part 1. Pulverised fuel ash for use as a cementitious component in structural concrete. British Standards Institute 1982.

BS 3892 Part 2. Pulverized-fuel ash Specification for pulverized-fuel ash for use in grouts and for miscellaneous uses in concrete. British Standards Institute 1984.

Csőke, B., Mucsi, G., Opoczky, L., Gável, V. (2007): Modifying the hydraulic activity of power station fly ash by grinding (Beeinflussung der hydraulischen Aktivität von Kraftwerksflugasche durch Mahlung) Cement International No. 6/2007. Vol. 5. ISSN 1610-6199 pp. 86-93.

Csőke, B., Mucsi, G., Sík, Cs. (2008): Mechanical activation of fly ash and its utilization as individual binding material. XXIV. International Mineral Processing Congress, Beijing ISBN 978-7-03-022711-9 pp. 3262-3269.

Davis RE, Carlston RW, Kelly JW, and Davis HE. (1937): Properties of cements and concretes containing fly ash. ACI Journal, 33:577 - 612.

EN 450-1: 2012 Fly ash for concrete. Part 1: Definition, specification and conformity criteria

EN 450-2: 2005 Fly ash for concrete. Part 2: Conformity evaluation

Haidekker Borbála: Hamu és pernye mint másodnyersanyag. Bp. BME OMIKK, 2004. 64 p. (Környezetvédelmi füzetek, ISSN 0866-6091 ; 2309)

Kovács Ferencm, Mecsi József, Molnár József (1997): Effects of power plant clinker and fly ash addition on the mechanical properties of the disposed mine waste at the Visonta mine. In: Publications of

the University of Miskolc. Series A, Mining. (Vol. 52.) Fasc. 5.p. 85-94.

Sear, L. K. A (2001a): Fly ash standards, market strategy and UK practice. *International Ash Utilization Symposium. 2001. University of Kentucky*

Sear, L. K. A (2001b): Properties and Use of Coal Fly Ash: A Valuable Industrial By-product, *Thomas Telford, 2001 ISBN: 9780727730152,* 16-18 p.

M. Ahmaruzzaman (2010): A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science 36 pp. 327–363.

M Roderick Jones, Lindon K A Sear, Michael J McCarthy and Ravindra K Dhir (2006): Changes in Coal Fired Power Station Fly Ash: Recent Experiences and Use in Concrete. AshTech. Coal Ash Technology Conference: Proceedings of the International Conference Organised by the United Kingdom Quality Ash Association (UKQAA) Held at the Hippodrome Theatre, Birmingham, UK on 15 to 17 May 2006

MSZ EN 196-1: 1996. Cementvizsgálati módszerek, 1. rész: A szilárdság meghatározása. (Methods of testing cement, Part 1: Determination of strength)

Mucsi G., Csőke B. (2012): Power plant fly ash as a valuable raw material. Geosciences and Engineering: A Publication of the University of Miskolc 1:(1) pp. 223-236.

Mucsi, G., Csőke, B., Gál, A., Szabó, M. (2009): Mechanical activation of lignite fly ash and brown coal fly ash and their use as constituents in binders. (Mechanische Aktivierung von Lignit- und Braunkohlenflugasche und ihre Verwendung als Bindemittel.) Cement International No. 4/2009 Vol7., ISSN 1610-6199 pp. 76-85.

Mucsi, G., Csőke, B., Erős, Gy. (2011): Erőműi pernye-hasznosítás kutatási tapasztalatai: hidraulikus kötőanyag és geopolimer előállítása. Bányászati és Kohászati Lapok – BÁNYÁSZAT, 2011. 144. évfolyam, 3. szám, ISSN 0522-3512 pp. 13-19.

R.S. Iyer, J.A. Scott (2001): Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry. Resources, Conservation and Recycling 31. pp. 217–228

Schiessl, P.; Wiens, U. (2001): Neue Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit von Beton mit Steinkohlenflugasche. Beton, 51. k. 1. sz. p. 10–12, 14–17.

7.3. Pórusbeton falazóelem

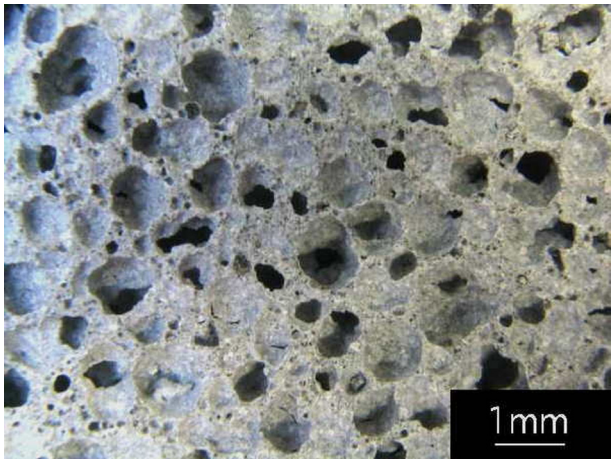
Molnár Zoltán
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: ejtmolnar@uni-miskolc.hu

Autoklávban habosított beton

Az autoklávban habosított (AH) beton igen sokoldalú könnyűszerkezeti anyag, amelyet rendszerint beton blokkokként hasznosítanak. Összehasonlítva a normál betonnal az autoklávban habosított beton kis sűrűséggel és jó hőszigetelő tulajdonságokkal rendelkezik.

Az alacsony sűrűség pórusok képzése által érhető el, így hozva létre a sejtszerű szerkezetet (7.3.1-7.3.2. ábra). A pórusok tipikus mérete 1-5 mm-es átmérőjű, amely biztosítja jellegzetes küllemét. A blokkok szilárdsága 3-9 MPa (a BS EN 771-1:2000 szabvány szerint végzett törések esetén). Sűrűségük 460-750 kg/m^3-ig terjed, míg a közepes sűrűségű betonok esetén ez az érték 1350-1500 kg/m^3 tartományba, nagy sűrűségűeknél 2300-2500 kg/m^3 tartományba esik (Nicholas B Winter, 2012, A. Short, W. Kinniburgh 1963).

7.3.1. ábra: Fűrészelt felületű autoklávban habosított beton (Nicholas B Winter, 2012)



7.3.2. ábra: A sejtszerű szerkezet nagyított képe
(Nicholas B Winter, 2012)

Az autoklávban habosított beton blokkok kiváló hőszigetelők és egyaránt alkalmasak belső és külső szigetelésekhez, alapokhoz. Elméletileg egy teljes ház felépítése lehetséges lenne autoklávban habosított betonból, beleértve a falakat, padlót, megerősített AH beton gerendák, mennyezet és tető alkalmazásával (Nicholas B Winter, 2012).

Az AH beton kiváló akusztikus szigetelő tulajdonsággal, ill. jó szulfátállósággal, tűz- és fagyállósággal rendelkezik (Nicholas B Winter, 2012).

Előállítás

Az AH betont autoklávokban (nagy nyomású edényben) gyártják. Az autokláv rendszerint 3 m átmérőjű 45 m hosszú acélcső. A gőzt nagy nyomással adják az edénybe, akár a 800 kPa-t, hőmérséklete pedig a 180 °C-ot (Nicholas B Winter, 2012) is elérheti.

Az AH beton előállítható többféle cementáló anyag felhasználásával, rendszerint:

Portlandcement, mész és erőműi pernye, hamu, vagy

Portlandcement, mész és finom homok. A homokot előzetesen őrlik a megfelelő finomság elérése érdekében (Nicholas B Winter, 2012, Kurama H et al., 2008, A Short & W. Kinniburgh, 1963, Topcu, I.B., & Uygunoglu, T., 2007).

Kis mennyiségben gipszet és anhidritet is gyakran adagolnak.

Az AH beton lényegesen különbözik a normál betontól mind az előállítás módjában, mind a végtermék összetételében.

A hagyományos betonok tipikusan cement és víz keverékei kiegészítve salakkal vagy pernyével, ill. finom és durva adalékanyagokkal. Két nap után elérik végső szilárdságuk 50%-át, a teljes értékét pedig egy hónap alatt, ellentétben az AH betonnal, amelynél a hidratációs termékeket létrehozó reakció teljesen végbemegy az autoklávban, így eltávolítva abból és lehűtve azonnal felhasználható beton blokkot nyerünk (Nicholas B Winter, 2012).

Az AH beton nem tartalmaz adalékanyagokat, a teljes keverék reaktívnak tekinthető, még az őrölt homok is puccolánként viselkedik a nagy nyomásnak és hőmérsékletnek köszönhetően (Nicholas B Winter, 2012).

Az előállítás folyamata alig különbözik az egyedi terméket előállító gyáraktól, az alapok hasonlóak. Egy olyan keveréket állítunk elő, amely cementet, meszet és homokot tartalmaz, ezzel egy pépet hozva létre. Finom alumínium por hozzáadásával érik el a sejtszerű szerkezet kialakulását, a por mennyiségével pedig a sűrűség szabályozható (Nicholas B Winter, 2012, Kurama H, et al., 2008, A Short & W. Kinniburgh, 1963, D.P. Mondal et al., 2009).

Az iszapot kisméretű vasúti vagonokhoz hasonlító, lenyitható oldalú formákba öntik (7.3.3. ábra). Pár óra múlva két folyamat játszódik le egyidejűleg. A cement normál hidratációja, amely ettringit és Ca-szilikát hidrátok képződését, majd a keverék fokozatos szilárdulását eredményezi, ezzel hozva létre a szaknyelvben ismert nyers pépet (green cake) (Nicholas B Winter, 2012).

A nyers pép kiemelkedik a formából, köszönhetően a hidrogén gáznak, ami az alumínium és a lúgos közeg közötti reakció következtében képződik (7.3.4. ábra). Ezek a buborékok hozzák létre a sejtszerű szerkezetet (Nicholas B Winter, 2012).

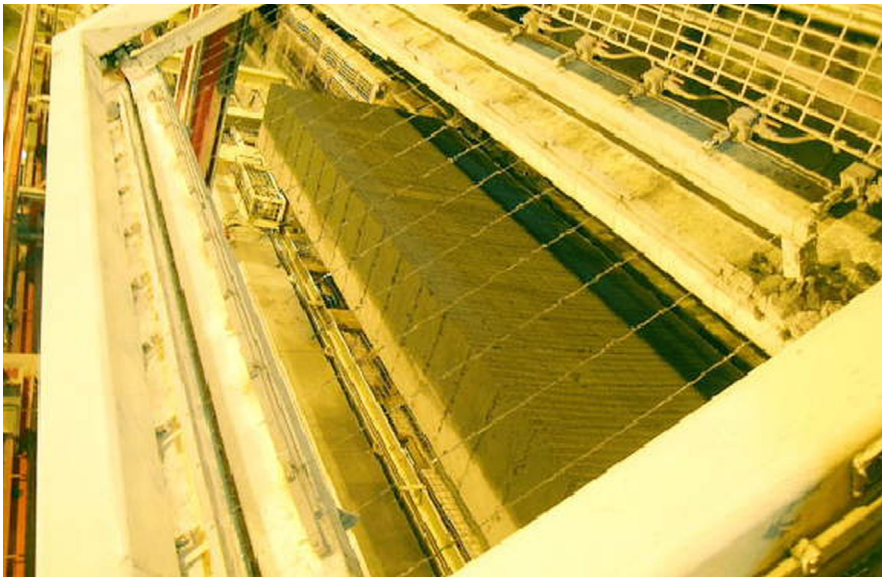
7.3.3. ábra: A paszta formába öntése (Nicholas B Winter, 2012)

7.3.4. ábra: A nyers paszta felemelkedik a formában (Nicholas B Winter, 2012)

Számos hasonlóság figyelhető meg az AH beton gyártása és a kenyérsütés között. A kenyér esetében a tészta élesztőt tartalmaz, ami a cukrot CO_2-dá alakítja, ennek hatására az megkel. Ehhez hasonló módon a púrusbetonnak megfelelő konzisztenciával kell rendelkeznie; ugyanis ha túl kemény, a képződött gáz buborékok nem tudják a térfogatnövekedést előidézni, „megkeleszteni", ha viszont túl folyós, a buborékok eltávoznak anélkül, hogy felemelkedne a paszta, majd összeesik. Az anyagot hőkezelésnek vetik alá (Nicholas B Winter, 2012).

Az AH beton gyártása egy komplex folyamat, ezért a fentiekhez hasonló okokból kifolyólag szabályozni kell a keverék arányokat, a kiindulási hőmérsékletet, ill. az alumínium por (gázképző) mennyiségét a megfelelő lúgos körülményekkel együtt. Minden anyag esetén szükséges a megfelelő finomság elérése. Fontos körülmény a nyers paszta hőmérséklet emelkedése, mivel az exoterm reakció sebessége növekedhet (Nicholas B Winter, 2012).

Ha a nyers paszta megfelelő méretűre duzzadt, a formák tovább mozognak, ahol a megfelelő blokk méretűre vágják őket. Az adott gyártási folyamat függvényében a terméket vágás előtt eltávolítják a formából, vagy benne hagyják. A vágást egy sor vágózsinór segítségével valósítják meg (Nicholas B Winter, 2012) (7.3.5. ábra).



7.3.5. ábra: A terméket méretre vágják zsinórokkal
(Nicholas B Winter, 2012)

7.3.6. ábra: AH beton behelyezése az autoklávba (Nicholas B Winter, 2012)

A vágó állomáson az anyag még képlékeny és könnyen károsodhat. Ha túl puhák a szétvágott blokkok darabjaikra eshetnek, vagy egymáshoz ragadnak, ha túl kemények a zsinórok nem vágják el őket, ezért itt is ügyelni kell a megfelelő konzisztenciára (Nicholas B Winter, 2012).

A levágott blokkokat ezt követően behelyezik az autoklávba (7.3.6. ábra). Néhány óra alatt eléri az autokláv maximális hőmérsékletét és nyomását, amelyet akár 8-10 óráig, vagy tovább tartanak, hogy megfelelő szilárdságot és sűrűséget érjenek el az AH beton testeknél (Nicholas B Winter 2012, N.Y. Mostafa 2004).

Ha eltávolították az autoklávból a téglákat lehűtik, (ekkor már elérték teljes szilárdságukat) majd csomagolásra szállítják őket (Nicholas B Winter, 2012).

Autoklávban habosított beton összetétele

Az AH beton-előállítás legfontosabb eleme, hogy a cementben és keverékben lévő mész reagáljon a szilíciummal és 1,1 nm-es tobermoriot hozzon létre (Nicholas B Winter, 2012, N.Y. Mostafa 2004). A zöld szakaszban a cement normál hőmérsékleten hidratálódik és a hidratációs termék kezdetben hasonló, mint a normál betonoknál C-S-H, C-H és ettrengit és/vagy monoszulfát. Autoklávozás után a tobermorit lesz általában a reakció végterméke a magas hőmérsékletnek és nyomásnak köszönhetően. Kis mennyiségben más hidratációs termékek is jelen lesznek a végtermékben. Ráadásul hidratált fázisok is kialakulnak az autoklávban, mint köztes termékek, főként C-S-H (I). Ez a kalcium szilikát hidrát jobban kristályos formája, mint ami a hagyományos betonokban kialakul, és 0,8 <Ca/Si< 1,5 kalcium/szilícium aránnyal rendelkezik, habár 0,8-1,0 közötti a kívánatos az 1,1 nm-es tobermorit képződése szempontjából. Éppen ezért az AH beton hidratációs termékei különböznek a hagyományos betonban lévőkétől (Nicholas B Winter, 2012).

Az autoklávban habosított beton környezetvédelmi előnyei

Az AH beton számos környezetvédelmi előnnyel rendelkezik. Szigetelő tulajdonság: fűtési költségek csökkenése, fosszilis energiahordozókkal történő takarékosabb gazdálkodás.

Anyagok: a mész az egyik legfontosabb komponense az AH betonnak, kevesebb energia árán állítható elő, mint a portlandcement, amelyet magasabb hőmérsékleten égetnek ki. A homok csak őrlést igényel használat előtt, hőkezelést nem, a különböző pernyék pedig az elektromos áram előállításának melléktermékei. Meg kell azonban jegyezni, hogy habár ala-

csonyabb hőmérséklet kell a mész előállításához, mint a portlandcementéhez, azonban több CO_2 keletkezik (cement esetén 800-900 kg CO_2/t, míg mész égetése esetén 1000 kg CO_2/t) (Nicholas B Winter, 2012).

Karbonizáció: kevésbé nyilvánvaló, hogy az AH beton sejtszerű szerkezetének köszönhetően nagyon nagy fajlagos felülettel rendelkezik, ezért idővel a gyártás során kibocsátott CO_2 elnyelődik a mészkő karbonizációs reakciója által (Nicholas B Winter, 2012).

Irodalom

A. Short, W. Kinniburgh 1963: Lightweight Concrete, C.R. Books Limited

D.P. Mondal, M.D. Goel, S. Das, 2009: Compressive deformation and energy absorption characteristics of closed cell aluminum-fly ash particle composite foam. *Materials Science and Engineering*, A, **507**. pp. 102-109.

Kurama H, Topcu IB, Karakurt C, 2008: Properties of the autoclaved aerated concrete

production from coal bottom ash. J Mater Process Tech 2008/2009;209:767–773.

Nicholas B Winter, 2012: Understanding cement, WHD Microanalysis Consultants Ltd.

N.Y. Mostafa 2004: Influence of air-cooled slag on physico-chemical properties of autoclaved aerated concrete, *Cement and Concrete Research* **35** 1349–1357.

Topcu, I.B., Uygunoglu, T., 2007. Properties of autoclaved lightweight aggregate concrete, *Building and Environment* **42**, 4108–4116.

7.4. Pernye az útépítésben

Gáspár László[1], Mucsi Gábor[2]
Közlekedéstudományi Intézet Nonprofit Kft.
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: [1]gaspar@kti.hu, [2]ejtmucsi@uni-miskolc.hu

7.4.1. Nemzetközi példák

A pernye útépítési felhasználása a többi építőanyagipari hasznosítási lehetőség között jelentős részt képvisel. Az erőműi pernyét ezen a területen alapvetően kétféle módon lehet felhasználni. Egyrészt közvetlenül kinyerés után, amikor töltések, földművek építhetők belőlük, vagy adalékanyagként alkalmazhatjuk betonhoz, esetleg lehet aszfaltkeverék töltőanyaga. Másrészt pedig – a megfelelő technológia (nyersanyag-előkészítés) közbeiktatásával – közvetett módon is hasznosíthatjuk a szóban forgó másodnyersanyagot. Ez utóbbi esetben alternatíva lehet önálló kötőanyag (bázikus pernye) előállítása, vagy pedig kötőanyag gyártása (kémiai és/vagy fizikai aktiválással), vagy hidraulikus vegyes kötőanyagok gyártása (mint kiegészítő anyag).

A pernye hasznosítása szempontjából kiemelkedő jelentőséggel bír a pernye származása (szén típusa, lelőhelye), azaz az elégetett szén típusa, ugyanis a feketekőszén és a barnaszén pernye tulajdonságai eltérőek, amelyek a belőlük előállított termék tulajdonságaira jelentős hatást gyakorolnak.

Wesselborg et al., (1999) által végzett kísérletek elsődleges célja annak megállapítása volt, hogy a barnaszén pernye a feketekőszén pernyéhez hasonlóan alkalmazható-e útépítésnél. Eredményei alapján megállapította, hogy a barnaszénpernye alkalmazásának egyik fő akadálya a nagy szabad mésztartalom. Vizes előkezeléssel a szabad meszet oltott mésszé alakítják át. A $Ca(OH)_2$ térfogata a CaO-énál kb. 70%-kal nagyobb. Ha ez az átalakulás az anyag megkötése előtt következik be, akkor a térfogatváltozás (duzzadás) nem okoz kárt a próbatestben. A pernye előkezelésekor az átalakulás ellenőrzött körülmények között megy végbe, miközben a pernye mész- és anhidrit tartalma más vegyületté alakulás közben lecsökken. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazolták, hogy előkezelés után kalcium-hidroxid, gipsz és ettringit keletkezik.

A pernye hidrofobitása előkezeléssel csökkenthető. Az előkezelés és az előtárolás a szakirodalomban szinonim fogalmak, tulajdonképpen a pernye nedvesítését jelentik. A feketekőszén pernyéjére kidolgozott műszaki irányelv is előírja a pernyetartalmú hidraulikus kötőréteg előkezelését. Az előkezelés abból áll, hogy általában 10%(m/m) vizet adnak a mintához. Az előkezelt pernyékkel előállított próbatestek térfogatváltozását, az előtárolási idő függvényében, 28 nap után határozták meg. Az előkezelés kedvező hatása a térfogatváltozás szempontjából egyértelműen bebizonyosodott. Valószínűleg a rövidebb előtárolás is elegendő az egyensúly beállásához, ugyanis a duzzadás mértéke elsősorban a hozzáadott vízmennyiségtől függ.

Az ipari hulladékok alkalmazásánál elengedhetetlen a vízáteresztő képesség és az ezzel kapcsolatos kimosódási vizsgálatok elvégzése. A hasznosítási mód kiválasztásánál a műszaki szempontok mellett a környezetvédelmi előírásokat is figyelembe kell venni. Ásványianyag-keverékekben a finoman szemcsézett barnakőszénpernye nagyban hozzájárul a komponensek közötti hézagtérfogat csökkentéséhez. A szemcsék szorosabb illeszkedése csökkenti a hidraulikusan megkötött anyag vízáteresztő képességét, ezáltal a kimosódás veszélye is csökken (Haidekker, 2004). Az egyes keveréktípusokra a 7.4.1. táblázatban bemutatott – a vízáteresztő képességet jellemző szivárgási tényező – „k" értékek adódtak.

Ezek az eredmények egybevágnak Pal & Ghos (2010) által mért áteresztő képesség értékekkel, akik az ASTM D 5856-95 (2007) szabvány szerint kötőanyag nélküli vizsgálatokat végeztek. A vizsgálatba vont kilenc különböző alacsony mésztartalmú (F osztályba tartozó) pernyeminta áteresztő képessége a 10^{-6} és a 10^{-7} m/s közötti tartományba esett. A stabilizálás/szilárdítás (S/S) területén elvárt, hulladékra vonatkozó szivárgási tényező értéke 10^{-7} m/s.

Keverék megnevezése	**Szivárgási tényező, k**
Referencia keverék	$1{,}3\ 10^{-5}$ – $8{,}4\ 10^{-6}$ m/s
Kötőanyag- és pernyetartalmú keverék	$6{,}6\ 10^{-7}$ – $3{,}8\ 10^{-10}$ m/s
Kötőanyag nélküli, pernyetartalmú keverék	$1{,}1\ 10^{-7}$ – $6{,}6\ 10^{-7}$ m/s

7.4.1. táblázat: Különböző keverékek áteresztő képessége (Haidekker, 2004)

Útépítéskor a nagy beépítési teljesítmény elérése érdekében a legtöbb esetben rövid idő alatt kell nagy mennyiségű építőanyagot rendelkezésre bocsátani. Erőműi melléktermékeknél ez mindig engedélyköteles és költséges közbülső deponálást feltételez. A viszonylag

magas szállítási költségek miatt a gazdaságilag elfogadható szállítási távolság egy-egy erőmű körzetében viszonylag kicsi.

A feketekőszén pernyét Németországban finom szemnagysága miatt túlnyomórészt aszfalt töltőanyagaként használják fel (Feuerborn, 2001). Továbbá adalékanyagként alkalmazzák betonburkolatokban, valamint más, hidraulikus kötőanyagot igénylő szerkezetekben.

Németországban a feketekőszén pernyéknek az útépítésben való alkalmazásához a pernyék tulajdonságait először egy „Tájékoztató ipari melléktermékeknek az útépítésben való alkalmazásáról, feketeszénpernye (1986)" c. dokumentumban foglalták össze. Ezen tapasztalatok alapján 1993-ban a feketekőszén pernyének az útépítésben való felhasználására vonatkozóan szállítási feltételeket írták le (TL SFA-StB, 1993), melyeket 2000-ben, a jobb kezelhetőség érdekében, más ásványi anyagokkal együtt a „Műszaki szállítási feltételek az útépítésben használt ásványi anyagokra vonatkozóan", 2000. évi kiadás (TL Min-StB, 2000), foglaltak össze.

A hidraulikus kötőanyaggal kevert pernye kötési ideje hosszú, ami kedvez a kivitelezésnek, de időjárási okok miatt (eső, fagy) különleges intézkedéseket igényel(het). A kezelt pernyéből épített földművet legalább két hónappal a fagy beállta előtt el kell készíteni, és közvetlen felületi védelemmel, pl. bitumenes emulziós átitatással kell ellátni.

Franciaországban a burkolatalaphoz használt leggyakoribb keverékek (Ballie, 2001) a következők:

•meszes gipszes pernye, melyben a pernyét granulátum formában alkalmazzák
(francia szabvány NF P 98 124);

•kavicsos mészpernye, aminél a pernyét kötőanyagként keverik a mészhez
(francia szabvány NF P 98 116);

•granulált vagy előőrölt salakos homok-kavics/pernye – mész
(francia szabvány NF P 98 116).

Kisebb mennyiségben a pernyét használják, ill. használták betonburkolatok építésénél is, pl. sűrített „száraz" beton (NF P 98 128), vasbeton, betonkockák stb. előállítására.

7.4.2. Hazai helyzet

A hazánkban található pernyehányók javarészt savanyú pernyét tartalmaznak, és mindössze két helyen található bázikus pernye, Ajkán és Inotán. A magyarországi pernye zagytárolók helyszínét és azok területigényét, ill. térfogatát a 7.4.2. táblázat foglalja össze.

Hazánkban a szárazanyag Visontán a lerakás, deponálás után igen laza szerkezetű, porózus, vízáteresztő, csekély szilárdságú. A száraz salak + pernye anyagoknál laboratóriumi

mérések alapján a szivárgási tényező k = 10^{-4} – 10^{-5} m/s, az önsúly-tömörödés utáni érték k = 10^{-7} m/s, helyenként 10 $^{-6}$ m/s érték is jelentkezik. Hasonló mérések alapján a külfejtési letakarításból származó döntött meddő anyag szivárgási tényezője k = 4 • 10^{-5} m/s körüli érték (KOVÁCS, 1999).

A pernye felhasználását az útépítésben a műszaki alkalmasság mellett szervezési, ökológiai és/vagy gazdasági szempontok is befolyásolják. A természetes építőanyagokkal való műszaki egyenértékűség esetében is mindig igazolni kell, hogy ökológiai szempontból nincs káros hatása.

Erőmű	**Zagytér felülete [ha]**	**Zagytér térfogata [milló m^3]**
Ajka	88	20,7
Berente	15	19,1
Várpalota (Inota)	180	27
Visonta	51	7,6
Oroszlány	105	21
Pécs	233,3	39,2
Komló	4	1,1
Bánhida	25	4,6
Dorog	25	1,2
Tatabánya	27	28
Tiszapalkonya	255	14,1
Győr I.	0,3	0,11
ÉDÁSZ Győr II:	0,4	0,16
Sopron	0,5	0,3
Összesen	**1009,5**	**184,2**

7.4.2. táblázat: Magyarországi erőművek pernyekészletei (GÁSPÁR, 2005)

Hazánkban a pernye legjelentősebb felhasználási területei a betonadalékként, cementadalékként (beleértve a cementnyersanyagként) való hasznosítás, valamint az útépítés. Ez utóbbi területen a KTI jogelődjében Európa-szerte is kiemelkedő mennyiségű és színvonalú, alapos előkísérleteket követően (GÁSPÁR ID., 1982), az 1970-es években számos kísérleti útszakasz épült. Pernye felhasználásával több millió m^2 felületet (alapréteget, erősítő alapréteget, pernye töltőanyagú aszfaltréteget) építettek, és a technológiai előírások betartása mellett épült szakaszok esetében az utóvizsgálatok során nem volt minőségi kifogás (LACH-

NER, 2002). Az itt kifejlesztett megfelelő technológiák, és felhalmozott tudásanyag, valamint kutatási tapasztalat ellenére azonban a 90-es évek elejére a pernye útépítési hasznosítása teljesen megszűnt az országban. Ezzel szemben a nemzetközi gyakorlatban (pl. Egyesült Államok, Németország, Franciaország, Lengyelország, Nagy-Britannia) az erőműi pernyét – egyéb „hulladékok" mellett – különböző technológiákban nagy arányban hasznosítják, komoly gazdasági megtakarítást elérve.

Az útépítési pernyehasznosítás nemzetközi és hazai példái egyaránt azt bizonyítják, hogy a széntüzelésű erőművekben keletkező pernyét az útépítés és -fenntartás területén több technológiában is lehet alkalmazni. Fontos adat, hogy jelenleg Magyarországon a szilárd burkolat nélküli önkormányzati utak aránya eléri a 40%-ot (GÁSPÁR, 2005), ezek jövőbeli kiépítésekor az erőműi pernyét és salakot alapanyagként nagy mennyiségben hasznosíthatják.

7.4.1. ábra: Tiszaújvárosi pernyehányó kitermelés alatt
(az M30-as autópálya töltéséhez)

Szinte egyedüli példa a közelmúltból a tiszaújvárosi „régi pernyehányó" 2006-ban történt hasznosítása az M3-as és az M30-as autópályák földművének építéséhez (7.4.1. ábra), ahol közel 1 millió m^3-nyi savanyú pernyét használtak fel. Ettől eltekintve azonban nem lehet további jelentős gyakorlati eredményről beszámolni.

Szintén előrelépést jelentett a „Pernye alkalmazása útépítési kötőanyagként" című útügyi műszaki előírás (ÚT 2-3.603, 2002). A termékfajtákat kémiai, fizikai és puccolános jellemzőik

alapján határozták meg. Ezek szerint lehet savas jellegű pernye (V), bázikus pernye (W), zagytéri salakpernye (VN), kezelt pernye (VK), mészdonorpor (MP), mészdonorfolyadék (MF).

7.4.3. Félüzemi kísérlet

A 7.2. fejezetben említett GVOP projekt laboratóriumi kísérleti eredményeit felhasználva, pernyealapú kötőanyagot félüzemi méretekben állítottunk elő (GVOP jelentés, 2007). A kísérletek célja kettős volt. Elsőként az előkészítőmű tervezéséhez szükséges technológiai alapadatok megismerése, valamint a kísérleti útszakasz (nagyminta kísérlet) építéséhez elegendő mennyiségű kötőanyag előállítása volt. A pernye előkészítése annak őrléséből és az őrlemény mészhidráttal történő keveréséből állt, amely során 4,4 t tömegű kötőanyagot állítottunk elő. A kísérleti útszakasz – 20 perces golyósmalmi őrléssel előkészített tiszaújvárosi pernyével, 170 kg/m^3-es kötőanyag adagolással – készült.

A technológia során alkalmazott rezgőmalmi őrlést 5 mm-es szitával történő osztályozás előzte meg a durva, főként szennyezőket tartalmazó szemcsék (agyagdarabok, kazánsalak, fűszálak, gyökerek, egyéb szerves szennyezők) leválasztása érdekében, ez utóbbiak a pernye kb. 6%-át tették ki. A durva szemcsék eltávolítása után az anyagot, az egyenletes anyagáram megvalósításához, vibrációs adagolóval juttattuk az őrlőtérbe. Majd az őrleményt a Carmeuse Hungária által rendelkezésünkre bocsátott mészhidráttal, függőleges tengelyű kényszerkeverő alkalmazásával, 3:1 arányban kevertük, majd bezsákolva került elszállításra.

A nedvességtartalom változása. A közvetlenül a tiszaújvárosi pernyehányóról kitermelt, közel 8 tonna tömegű és 21,79% nedvességtartalmú pernyét, a Miskolci Cementgyár klinkerégető kemencéjének hulladékhőjét hasznosítva, a csőkemence alatti területen kb. 50^{o}C-os hőmérsékleten, 2-3 napig folyamatos átkeverés mellett szárítottuk, hogy a pernye nedvességtartalma (<3 %) az őrléshez megfelelő legyen. A szárítás után, a helyszínen átlagosan 2,67%-os nedvességtartalmat mértünk. A pernyéből a rezgőmalmi őrlés után reprezentatív mintát vettünk, és laboratóriumban mértük a nedvességtartalmat, amelynek átlagos értéke 1,86% volt, azaz az őrlés szárító hatásának következtében a nedvességtartalom közel 1%-nyival csökkent.

A félüzemi kísérleti rendszerben használt berendezések a következők voltak (7.4.2. ábra):

- 20 U PALLA rezgőmalom,
- serleges szállítóberendezés
- vibrációs adagoló,
- tányéros támolygó keverő.

A kísérleti őrlést a Miskolci Cementgyárban végeztük el.

7.4.2. ábra: A félüzemi kísérletekhez használt berendezések

Őrlés. Az őrlést a KHD-cég kis feldolgozó képességű, 20 U jelű PALLA rezgőmalmával végeztük. A malom kemény és nagyon kemény anyagok finom és nagyon finom őrlésére alkalmas. A gerjesztő ellentömeg helyzete, ezzel együtt a malom amplitúdója is változtatható. Az őrlőtestek 15 mm átmérőjű acélgolyók voltak, a malom 67% töltési fok mellett üzemelt. A maximális tömegáram 75 kg/h. A kísérleti őrléseknél mért fajlagos őrlési munka: W_{fajl}=29,28 kWh/t. Figyelembe véve, hogy esetünkben csak a felső őrlőteret használtuk (és a megfelelő üzemelés miatt az alsó tér állandó tömeggel ki volt terhelve), az erre vonatkozó fajlagos őrlési munka durván a mért érték felének tekinthető, azaz kb. 14,6 kWh/t.

Végezetül megvizsgáltuk a feladás és a termék szemcseméret-eloszlását, a mérést Fritsch Analysette 22 típusú lézeres szemcseelemzővel végeztük el. A 7.4.*3. táblázat* tartalmazza a nevezetes szemcseméret értékeket. Ennek alapján megállapítható, hogy a szemcseméretek kismértékben csökkentek. Az aprítási fokok r_{50}=1,26, ill. r_{80}=1,18; az alacsony értékek ellenére a fajlagos felület közel megkétszereződött.

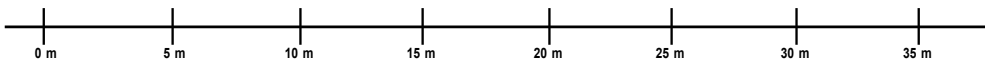
Minta	x_{50} [μm]	x_{80} [μm]	F(x)-ből számított fajlagos felület [cm^2/g]
Feladás	40,34	61,04	3085,16
Őrlemény	32,05	51,59	6121,75

7.4.3. táblázat: A feladás és őrlemény jellemzői

A beépített réteg vizsgálati eredményei

A beépítés a következő paraméterekkel történt: hossz: 40 m, szélesség: 4 m, pernye kötőanyagú és homokos kavics adalékanyagú stabilizációs alapréteg tömör vastagsága: 200 mm. A keverék kb. 32 m^3, amely mintegy 4300 kg őrölt pernye felhasználását jelentette. A stabilizációs réteget az útpályaszerkezetben megfelelően előkészített és tömörített, legalább E_2=50 MN/m^2 teherbírású földmunka tükörre kellett építeni, figyelembe véve a helyi adottságokat és igényeket.

Beépítés ideje: 2006.08.10	10+00			20+00			30+00		
	E_2 [N/mm^2]	Tt	Tr_9 [%]	E_2 [N/mm^2]	Tt	Tr_9 [%]	E_2 [N/mm^2]	Tt	Tr_9 [%]
Terepszint	23	1,9					66	1,7	
Földmunka tükör	22	2,4	98	40	2,0	98,1	73	1,9	95,8
Pernyestabilizáció									
2006.08.24	**188**	**1,5**		**205**	**3,4**		**107**	**1,7**	
2006.09.01	**233**	**1,2**		**157**	**1,6**		**107**	**1,4**	
2006.09.18	**153**	**1,1**		**260**	**1,1**		**173**	**1,5**	
2006.10.27	**250**	**1,1**		**293**	**1,5**		**182**	**1,5**	
2007.01.18	**178**	**2,4**		**281**	**2,5**		**182**	**3,0**	
2007.03.28	**211**	**2,6**		**260**	**3,3**		**102**	**1,7**	
2007.05.16	**293**	**2,8**		**321**	**2,9**		**161**	**1,8**	



7.4.4.táblázat: Teherbírás mérési eredmények a próbaszakaszon

A kapott E2 értékek ingadozása ellenére egyértelmű, hogy a réteg teherbírása teljesíti az alaprétegekkel, javítórétegekkel szemben támasztott követelményeket *(7.4.4. táblázat)*. A tömörödési tényező magasabb értéke a vízelvezetési problémák következménye, ezt természetesen nagyobb volumenű útépítés esetében ki kell küszöbölni.

Pernye kötőanyagú keverék laboratóriumi vizsgálati eredményei

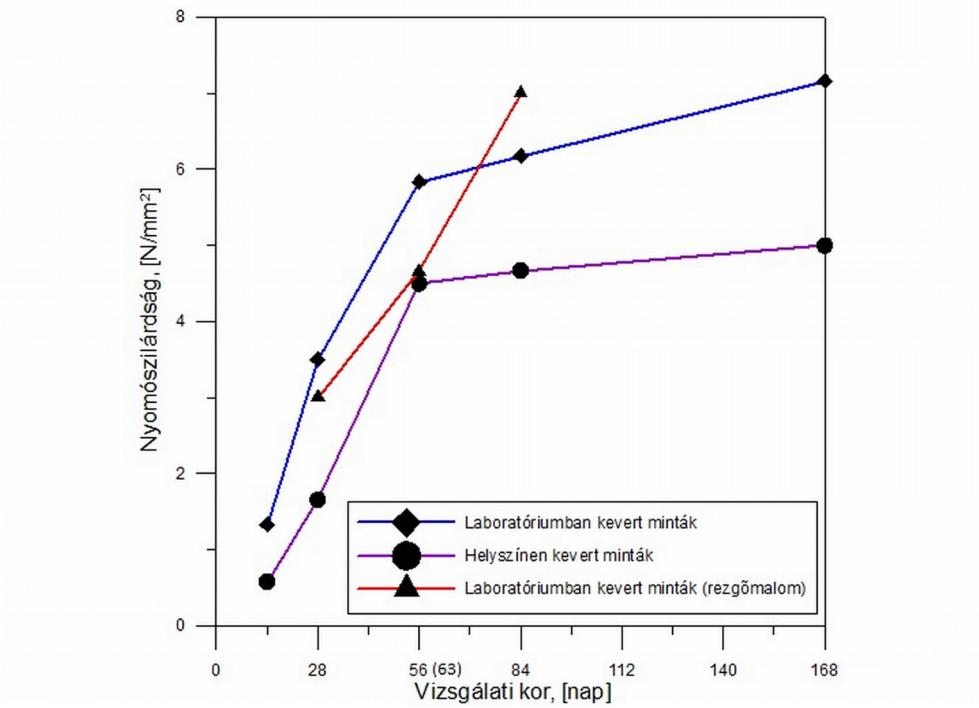
Nyomószilárdság vizsgálati eredmények

A helyszíni beépítés során mintát vettünk a keverékből, és azt laboratóriumi körülmények között, szabványos tömörítő munkával, Proctor-döngölővel tömörítettük, a próbatestek

mérete 100x150 mm. Mindezek mellett a tervezett kötőanyag adagolásnak megfelelően, laboratóriumi körülmények között is előállítottuk a keveréket, melyben a kötőanyag adagolási aránya (170 kg/m^3) megfelelt a tervezett értéknek.

A kapott eredmények alapján az adódott, hogy a laboratóriumi körülmények között készített és tömörített keverék szilárdsági eredményei kedvezőbbek, mint a helyszínen, marótárcsás technológiával összekevert, majd laboratóriumban tömörített keverék tulajdonságai. A kísérlet azt igazolta, hogy a helyszíni keverés során mind a kötőanyag adagolása, mind a homogén keverés feltételei kedvezőtlenebbek, mint a laboratóriumi mintáknál.

A hivatkozott útügyi műszaki előírás szerint pernye vagy pernye kompozitot tartalmazó keverékeknél a jellemző vizsgálati kor 63 nap. Az eredmények alapján megállapítható, hogy 63 napos korban mind a helyszíni, mind a laboratóriumi keverék teljesíti a CB1 szilárdsági osztály követelményeit, a CB2 szilárdsági osztály követelményeit (5,5 N/mm^2) azonban csak a laboratóriumi körülmények között kevert keverék teljesíti 63 napos korban.



7.4.3. ábra: 170 kg/m^3 kötőanyag adagolással, laboratóriumban (golyós és rezgőmalomban) kevert, illetve helyszínen (golyósmalomban) kevert keverékek szilárdsági eredményei

A 7.4.3. ábrán látható szilárdulási folyamat alapján látható, hogy a 63 napos jellemző kort követően az utószilárdulás jelentős mértékben lelassul, azaz a mértékadónak tekintett 63 napos vizsgálati kor a vizsgált keveréket megfelelően jellemzi. A helyszínen kevert anyagból készített hengerek szilárdsága 4,8 N/mm^2 körüli.

A laboratóriumi körülmények között aktivált pernyével (laboratóriumi golyósmalommal őrölve a pernye) készített keverék szilárdulási görbéje jóval meredekebb, ekkor a jellemző (63 napos) kort követően is jelentős utószilárdulás figyelhető meg. Ebben az esetben a különböző viselkedés magyarázata a kétféle malom őrlési technológiája között keresendő, ami jelentősen befolyásolja a pernye aktív felületét, szemcsenagyságát.

A hasító-húzószilárdság vizsgálata, fagyállóság vizsgálata

A hasítással meghatározott húzószilárdsági jellemzők mindkét változat esetében megfelelőek, teljesítik a vonatkozó Útügyi Műszaki Előírás által megkövetelt 0,5 N/mm^2 értéket.

A keverékeken 84 napos korban fagyasztási vizsgálatot végeztünk (F25), ami azt jelenti, hogy adott számú próbatestet 25 fagyasztási-felengedési ciklusnak vetettünk alá, vizsgálva ezzel a fagyással-olvadással szembeni ellenálló képességét.

Meghatároztuk a referencia próbatestek nyomószilárdságát 84 napos korban, majd a fagyasztási próbának kitett próbatestek nyomószilárdságát a 25 ciklus leteltét követően. A szilárdsági eredmények, illetve a fagyasztásnak kitett próbatestek tömegvesztesége az a jellemző, amelynek alapján ez a tulajdonság értékelhető:

A szilárdságcsökkenés a helyszínen előállított keverék esetében 16% volt. A szilárdságcsökkenés a laboratóriumban gyártott keverék esetében: 7% volt. A tömegveszteség mindkét keverék esetében minimális: 0,18%, illetve 0,31%. Ezeknek a jellemzőknek a vizsgálata alapján elmondható, hogy mindkét keverék megfelel a vonatkozó előírásoknak, fagyással-olvadással szembeni ellenállásuk (időjárás állóság) megfelelő.

A laboratóriumban készített keverék eredményeit (6 N/mm^2 63 napos korban) is figyelembe véve, kijelenthető, hogy megfelelő beépítési, keverési technológia esetében a 170 kg/m^3-es kötőanyag adagolású, savanyú pernye+$CaOH_2$ keverékéből készített kötőanyaggal kevert, homokos kavics adalékanyagú keverék megfelel az út-pályaszerkezeti alaprétegekkel szemben támasztott követelményeknek (GVOP jelentés, 2007).

Az út-pályaszerkezeti javító és stabilizációs rétegeknek a 170 kg/m^3 adagolással készített keverék megfelel, a kötőanyag-adagolás aránya további laboratóriumi vizsgálatokkal (alkalmassági vizsgálat) a 85 kg/m^3 és a 170 kg/m^3 adagolási arány közötti, optimális, az előírt értékeket elérő mértékűre beállítható.

Természetesen vannak olyan útkategóriák, illetve funkciók, amikor nincs szükség sem a fent hivatkozott előírásrendszer, sem a hivatkozott igen magas (nagy szórás figyelembevétele a keverékkészítés bizonytalansága miatt) szilárdsági eredmények elérésére. Ezekben az esetekben ez a típusú keverék az adott funkciókhoz hozzáigazított kötőanyag-adagolással (a kötőanyag-adagolás szilárdságra való hatásáról a projektben szerzett információkat figyelembe véve) a cement kötőanyagú keverékeknek versenyképes alternatívája lehet.

7.4.4. A magas- és a mélyépítőiparban történő alkalmazás lehetőségei

A GVOP projekt (2007) eredményeképpen a hazánkban egyik legnagyobb mennyiségben rendelkezésre álló ipari melléktermék, az erőműi pernye – szakszerű előkészítés után – az őrlés következtében a korábbinál nagyobb fajlagos felületű és hatékonyabb, ún. aktivált kötőanyaggá válik, amelynek minőségi jellemzői a kiinduló állapothoz képest jelentős mértékben egyenletesebbé válnak, így az anyag „melléktermék" kategóriából „termék" osztályba kerül át. Az új anyag magas- és mélyépítőiparban történő alkalmazási területei ennek megfelelőek. Előzetesen megjegyezzük, hogy építő- és építőanyag-ipari kötőanyagként nem hidraulikus (savanyú) pernye csupán bázikus katalizátor (pl. mészhidrát) hozzáadásával jöhet számításba. Nem kizárt a savanyú és az önálló kötőképességű bázikus pernye megfelelő keverékének az ez irányú hasznosítása sem.

Az elvégzett, kiterjedt laboratóriumi vizsgálatok eredményei igazolták, hogy az aktivált pernye kötőanyagként elsősorban alacsonyabb szilárdságra tervezett keverékekben hasznosítható. A kísérleti eredmények igazolták, hogy az aktivált pernye alkalmazásával lényeges mennyiségű cement takarítható meg, illetve a kívánt szilárdság függvényében a cement jelentős része helyettesíthető. Olyan szerkezeti elemek, amelynek szilárdsági követelményei aktivált pernye alkalmazásával kielégítő eredményt mutatnak, mind a magas-, mind pedig a mélyépítés területén előfordulnak. Az ezekben a szerkezetekben hasznosított pernye alkalmazásával jelentős mennyiségű cementet lehet(ne) megtakarítani, ami komoly anyagi megtakarítást is vonna maga után.

A magasépítés területén számos hasznosítási lehetőség kínálkozik. A teljesség igénye nélkül említhetők:

- vakolóhabarcsok,
- falazóhabarcsok,
- aljzatbetonok kötőanyagaként, a cementadagolás minimalizálásával,

akár teljes kiváltásával,

- könnyűbeton készítése pernyéből,

- a cementgyártás során a klinkerhez pernyeadagolás,
- a beton adalékanyagokhoz pernye keverése, az optimális szemeloszlás biztosítása céljából.

A mélyépítés különböző területein is elsősorban az alacsonyabb szilárdsági előírásokkal létesíthető szerkezetek kötőanyagaként látszik célszerűnek a pernye alkalmazása. A mélyépítés tág fogalomkörében elképzelhető hasznosítási lehetőségek a következők:

- talajjavítási célokra, injektáló anyagok kötőanyagaként út-, vasút-, és alagútépítés-ben,
- közúti és vasúti földművek felső (pályaszerkezet alatti) rétegeinek stabilizálására, illetve erősítésére,
- kisebb terhelést viselő szerkezet (pl. útpadka) alapjának kötőanyagaként.

A javasolt eljárással aktivált kötőanyag bármely egyéb hidraulikus kötőanyagból előállított termék, műtárgy vagy szerkezet kötőanyagaként hasznosítható lehet abban az esetben, ha az elvárt szilárdság és tartósság megfelelősége igazolható.

Az útépítés területén – és ezt számos nyugat-európai ország kedvező példája is igazolja – a pernye hasznosításának még sok kihasználatlan (vagy nem megfelelően kihasznált) lehetősége van:

- pernyetöltések építése,
- adalékanyagok szemeloszlásának javítása
- stabilizált alaprétegek, illetve sóványbeton anyagú pályaszerkezeti rétegek
- előállítása,
- nem hidraulikus pernye és mész vagy hidraulikus pernye kötőanyag
- felhasználásával előállítható:
    - PE jelű erősítő alapréteg,
    - PK_t jelű stabilizált kavics (telepen keverve),
    - PK_h jelű stabilizált kavics (helyszínen keverve),
    - PT_t jelű stabilizált talaj (telepen keverve),
    - PT_h jelű stabilizált talaj (helyszínen keverve),
- egyenletes szemcséjű homok stabilizálására különösen gazdaságos lehet (jelentős mennyiségű cement váltható ki),
- az aszfaltkeverék gyártásánál a mészkőliszt-töltőanyag, részben vagy pedig teljes egészében pernyével kiváltható.

Mindezekhez kapcsolódik még a mezőgazdaság területén a talajjavításban és a meliorációs tereprendezésben történő pernyehasznosítás, de alkalmazása a bányákban tömedékelés-

re, üregek kitöltésére, cementtel keverve, olajkutak fúrólyukainak eltömítésére és tűzoltásra is felmerülhet.

A konkrét felhasználási esetekben az aktivált pernye adott célra történő alkalmazhatóságát (megfelelőségét) célvizsgálatok eredményeivel kell alátámasztani, amelyeket célszerűen gazdaságossági számítás is kiegészít.

Irodalom

Bailie, M. (2001): Az aluminiumszilikátos szénpernye főbb felhasználási területei Franciaországban. Környezetvédelem eljárástechnika, A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat, 55. kötet.

Charles M. Wilk (2002): Applying Solidification/Stabilization for Sustainable Re-development of Contaminated Property. Waste Treatment Portland Cement Association. www.documbase.com 12 p.

Feuerborn, H.-J. (2001): A pernye hasznosítása Németországban. Környezetvédelem eljárástechnika, A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat, 55. kötet

Gáspár L. (id.) (1982).: A pernyék útépítési hasznosításának újabb hazai tapasztalatai. Mélyépítéstudományi Szemle 9.szám. pp. 315-326.

Gáspár L. (szerkesztő) (2005): Másodlagos nyersanyagok az útépítésben. IHU Kht. 246 p.

Ghataora, G. S.; Alobaidi, I. M.; Billam, J. (2000): Use of pulverized fuel ash in trench backfill. (Pernye alkalmazása útburkolat-bontás utáni helyreállításban.) Journal of Materials in Civil Engineering 12. k. 3. sz. aug. pp. 228–237.

Haidekker B. (2004): Hamu és pernye, mint másodnyersanyag. Budapest, BME, OMIKK. 64 p. (Környezetvédelmi füzetek, ISSN 0866-6091 ; 2309)

Hórvölgyi L. (2001) : Hazai tapasztalatok a pernyék útépítési hasznosításában. Környezetvédelem eljárástechnika, A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat, 55. kötet. pp. 77-92.

Hórvölgyi, L (2002): Hazai tapasztalatok a pernyék útépítési hasznosításában. Közúti és Mélyépítési Szemle, 52. k. 4. sz.. pp. 142–149.

Kovács F. (1999): Szénerőművek maradék anyagainak jellemzői és hasznosítása. In: Publications of the University of Miskolc. Series A, Mining. (Vol. 53.) pp. 123-134.

Lachner L. (2002): Pernye útépítési hasznosítása. Szakmai ismertető a Vértesi Erőmű Rt. Megbízásából.

Útügyi Műszaki Előírás ÚT 2-3.207-2007. Útpályaszerkezetek kötőanyag nélküli és hidraulikus kötőanyagú alaprétegei.

Útügyi Műszaki Előírás ÚT 2-3.207:2003. Útpályaszerkezetek kötőanyag nélküli és hidraulikus kötőanyagú alaprétegei. Tervezési előírások

Pal, S.K.; Ghosh, A. (2010): Influence of Physical Properties on Engineering Properties of Class F Fly Ash. Indian Geotechnical Conference GEO*trendz,* December 16–18. IGS Mumbai Chapter & IIT Bombay.

Pernyebázisú kötőanyag előállítását szolgáló technológiai rendszer kifejlesztése c. projekt zárójelentése (2007). GVOP-3.1.1-2004-05-0113/3.0 számú Kutatási jelentés.

Pernyebázisú kötőanyag előállítását szolgáló technológiai rendszer kifejlesztése. GVOP-3.1.1-2004-05-0113/3.0 (2007) Kutatási zárójelentés

Wesselborg, H.-H. (1999): Braunkohlenflugaschen für Verfestigungen im Straßenbau. (Barnakőszénpernye alkalmazása útépítésben.) Straße + Autobahn, 50. k. 2. sz. pp. 85–94.

Technology Resource Document—Solidification/Stabilization and Its Application to Waste Materials (1993); EPA 530/R-93/012; U.S. Environmental Protection Agency, June.

Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Arbeitsgruppe Mineralstoffe im Straßenbau: Merkblatt über die Verwendung von industriellen Nebenprodukten im Straßenbau, Teil: Steinkohlenflugasche, Ausgabe 1986, übernommen in: Merkblatt über die Verwendung von Steinkohlenflugasche im Straßenbau, Ausgabe: 1993

Forschungsgesellschalt für Straßen- und Verkehrswesen, Arbeitsgruppe Mineralstoffe im Straßenbau: Technische Lieferbedingungen für Mineralstoffe im Straßenbau. Gesteinskörnungen und Werksteine im Straßenbau. TL Min-StB 2000, Ausgabe 2000.

7.5. Szenoszferek

Molnár Zoltán[1], Mucsi Gábor[2]
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: [1]ejtmolnar@uni-miskolc.hu, [2]ejtmucsi@uni-miskolc.hu

7.5.1. Szenoszferek keletkezése és jellemzői

A szenoszferek különleges szabadon folyó porok, amelyek lyukacsos kemény héjszerkezettel rendelkező gömbökből állnak. A szenoszferek szilíciumból, vasból és alumíniumból épülnek fel, 1-500 μm-es szemcseméretűek 20 MPa feletti nyomószilárdsággal. Színük fehértől sötétszürkéig terjed (Lindon K. A. Sear 2001).

A szenoszferek olvadt állapotú szénégetési pernyéből keletkeznek. A füstgáz áramlásával gyorsan lehűlnek az olvadt szemcsék, ezért gömb alakúra „dermednek". Bármely gázbuborék, amely az olvadt szemcsékben volt a szferikus szemcsékben ragad. Ezek a buborékok okozzák a szenoszferek keletkezését. A buborékok előfordulhatnak többszörösen a szemcsében, vagy koncentrikus formában egyedül, közel azonos átmérővel, mint a szemcse átmérője (Tapiwa et al., 2014).

A szenoszfer fal vastagsága rendkívül kicsi (kevesebb, mint 10%-a a szemcse átmérőnek), így a halmazsűrűség általában kisebb, mint 1 g/cm^3. A szenoszfer szót az 1 g/cm^3-nél kisebb sűrűségű szemcsék meghatározására használják. Habár a szenoszferek valós jelentése maga után vonja, hogy olyan szemcsék, amelyek felszínükön belül gázbuborékokat tartalmaznak (Tapiwa et al., 2014).

A szenoszferek kémiai összetétele hasonló a pernyéhez, habár szemcseméretük attól nagyobb (Torey, 1978). A szenoszferek tulajdonságai a felhasznált szén tulajdonságaitól, előkészítésétől (őrlésétől), égetésétől, és maradék leválasztásától függenek.

Fő jellemzőik (Sear, 2001):

- Üreges gömbök szfeirkus morfológiával.
- Szemcseméretük legtöbbször 50-200 μm.

- Rendkívül kicsi a sűrűségük.
- Kicsi a hővezető képességük.
- Nagy a szemcseszilárdságuk.
- Savaknak ellenállnak.
- Alacsony vízmegkötő képességűek.

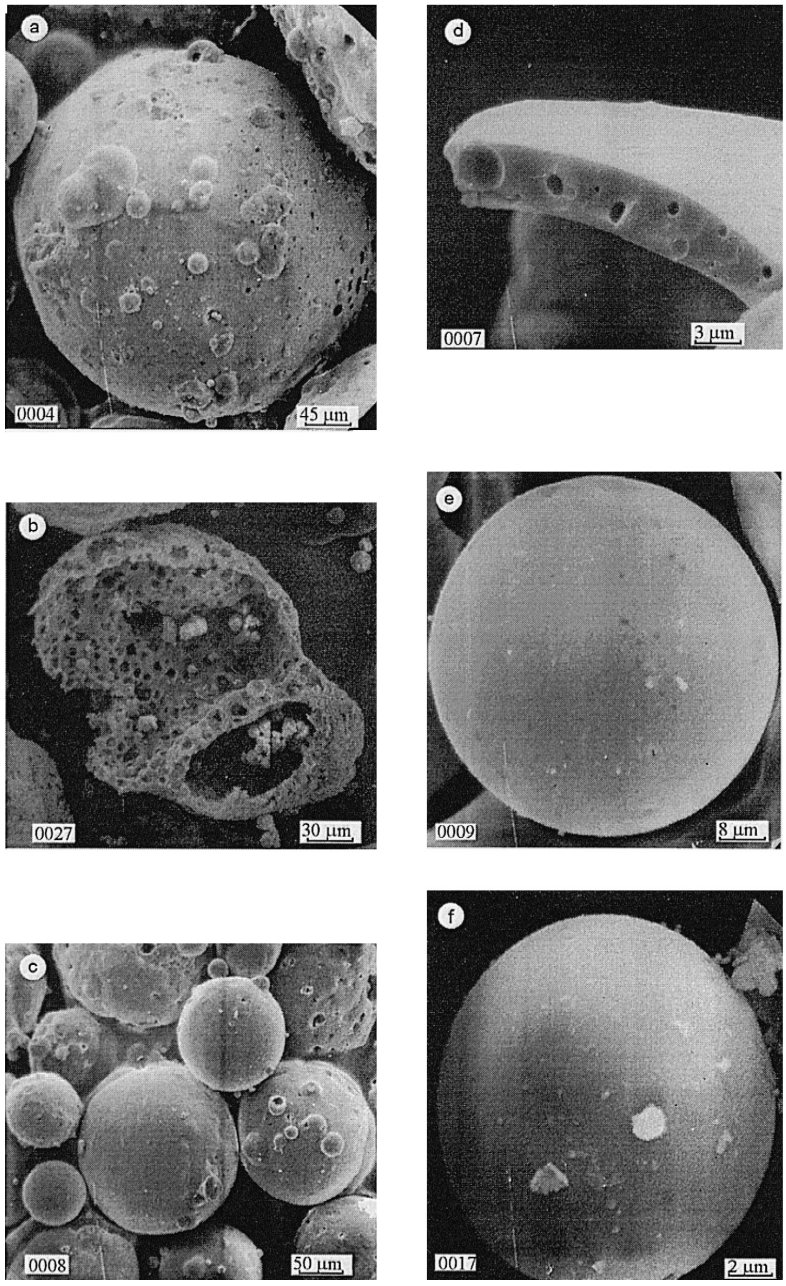
A szén alkotói nagyban meghatározzák a keletkezett szenoszfernek minőségét és mennyiségét. A szenoszferek szilikát üveget tartalmaznak, amelyben a szilícium-tartalom magasabb, míg a kalcium tartalom alacsonyabb, mint a pernyében. A kioldható komponensek mennyisége is sokkal alacsonyabb, átlagosan 0,2%. Az 1. táblázatban látható kémiai összetételük (Lindon K. A. Sear 2001).

Az irodalmi adatok (Fomenko et al., 2011; Raask E. 1968; Raask E. 1985; Bibby, D.M. 1977; Ngu, L. et al., 2007; V. Vassilev S. & C. G. Vassileva 1996; E.V. Sokol et al., 2000; F. Goodarzi 2006; F. Goodarzi & H. Sanei 2009; Kolay P. K. & Singh, H. 2010) alapján megállapítható, hogy a különböző szenek elégetése után dúsított szenoszferek mind szemcseméretük, mind ásványos fázisaik, fő kémiai összetevőik és nyomelem tartalmuk tekintetében inhomogének. Kimutatták, hogy a dúsított üreges szerkezetű szenoszfer keverék rendszerek (Fomenko et al., 2011, Vassilev et al., 2004) 2-30 μm-es (Fomenko et al., 2011, Raask E. 1968) héjvastagsággal rendelkeznek.

Fő komponensek	**Tömegarány, (m/m %)**
SiO_2	55-61
Al_2O_3	27-33
Fe_2O_3	4,2-9,5
CaO	0,2-0,6
MgO	1,0-2,1
Na_2O, K_2O	0,5-4,6
LOI	0,01-2,0

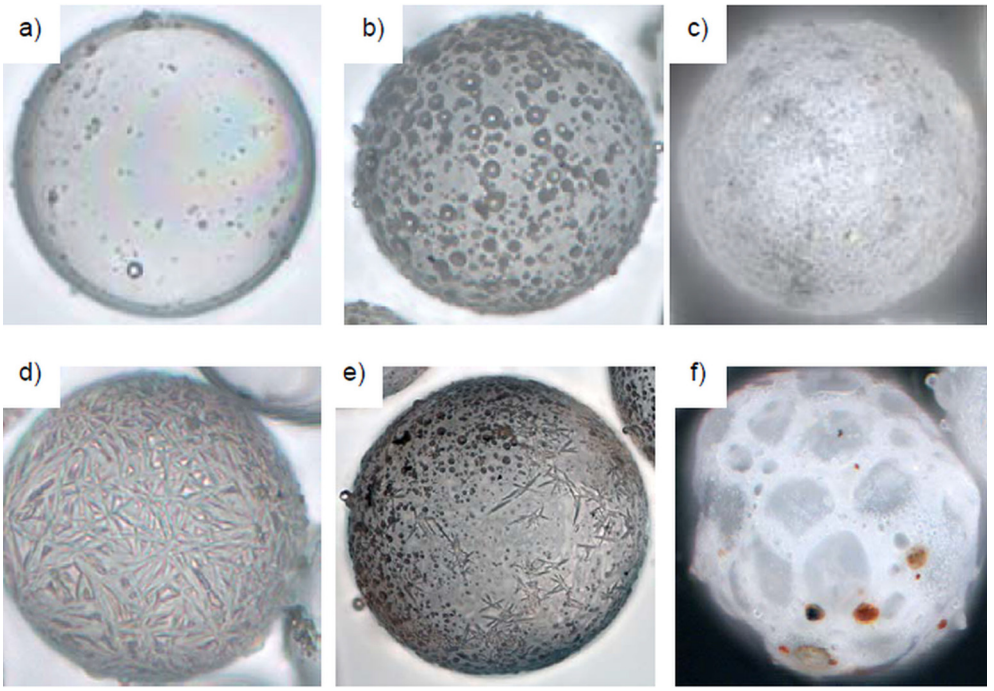
7.5.1.1. táblázat Szenoszferek kémiai összetétele (Lindon K. A. Sear 2001)

A szenoszferek üveges héja is egy többfázisú rendszer 50-90 m/m%-os üveges fázis tartalommal, míg a kristályos fázisok mullit, kvarc, krisztobalit, kalcit, kálium földpátok, hematit és magnetit (Fomenko et al., 2011, Vassilev, et al., 2004, Raask, E. 1969). A szenoszferek külső és belső felületét 30-50 nanométer vastagságú film fedi be (Fomenko et al., 2011).



7.5.1.1. ábra: Chelyabinski barnaszénből kinyert különböző méretű mikroszferek tipikus morfológiái (Sokol et al., 2000)

Sokol és szerzőtársai (Sokol et al., 2000) barnaszén pernye alapú szenoszferek morfológiáját vizsgálták (7.5.1.1.a, ábra). Az 500-200 µm-es durva frakció kis mennyiségben (kb. 5 %-ban) fordul elő a kiindulási mintában. A 7.5.1.1. b, ábrán szferoid látható, amely általában két-három lyukacsos szemcse összeolvadásából jön létre. Ezek mind nyitott, mind zárt pórusokkal is rendelkeznek. Vastagságuk 10-15, ill. 30-40 µm-es, egyedi gömböknek tekinthetőek. A legtöbb esetben külső felületük durva, porózus, hólyagos, belsejüket 5-30 µm-es sűrűbb mikroszferek foglalják el. Számos nagy szferoid el van törve, így megfigyelhető belső szerkezetük. A 7.5.1.1. c ábrán látható közepes méretű (50-200 µm) közel gömb alakú mikroszferek a leginkább elterjedtek. Ezek többsége vékony falú üreges gömb, elnevezése Vassilev és Vassileva (Sokol et al., 1996) szerint szenoszfer. A fal vastagsága 5-10 µm, néha eléri a 20 µm-t. A 7.5.1.1. d ábrán látható mikroszferek rejtett porozitással rendelkeznek, kevés nyitott pórusuk van. A kisméretű mikroszfer (15-50 µm) frakció üreges gömböket tartalmaz (30-50 µm) 7-3 µm-es falvastagsággal. Ezek többsége ideális gömb alakú 7.5.1.1. f ábra.



7.5.1.2. ábra: A szenoszferek morfológiai típusai optikai mikroszkópos vizsgálatok alapján (Fomenko et al., 2011)

A szenoszferek különböző kémiai és ásványos összetétele felelős változatos morfológiájukért (Fomenko et al., 2011, Bibby, D.M. 1977, Ngu, L. et al., 2007, F. Goodarzi & H. Sanei 2009), ill. héjszerkezetükért is, amely lehet folyamatos kagylóhéj szerű, gömbök porózus héjszerkezettel, szilikát gömb a szenoszfer belsejében, perforált gömb, és gömbök háló-szerű szerkezettel.

A 7.5.1.2. ábrán szűk szemcseméret tartományú, különböző morfológiájú szenoszferek láthatóak; a, szenoszfer vékony, folyamatos héjjal; b, szenoszfer vastag porózus héjjal; c, porózus héjú rücskös felszínű szenoszfer; d, e, szenoszfer vastag vagy porózus héjjal, mullit kristályokat tartalmazva; f, szenoszferek háló-szerű szerkezettel.

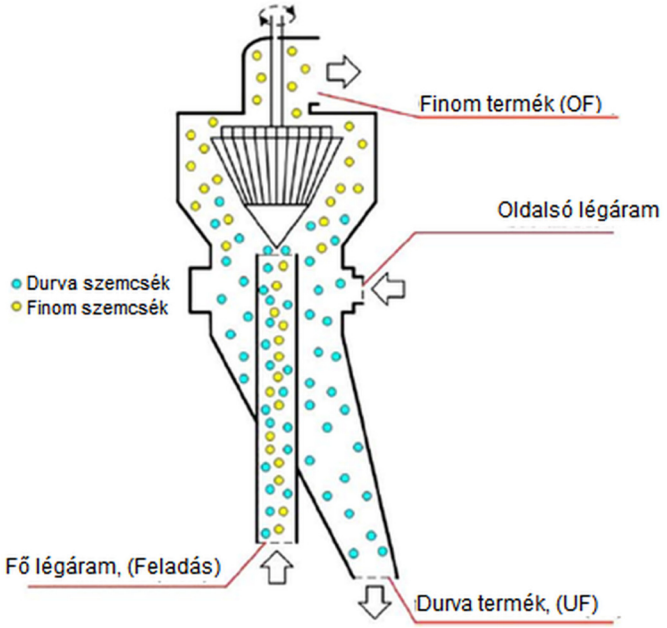
7.5.2. Szenoszferek kinyerése pernyéből

Kinyerésük a pernyéből száraz és nedves eljárásokkal is lehetséges. A legtöbb ismert szeparációs eljárás nedves úton történik, míg a száraz szeparálások lehetőségei még további kutatásokat igényelnek. Ennek köszönhetően egyszerűbb meghatározni, mely nedves módszer alkalmas 1 g/cm^3-nél kisebb sűrűségű szenoszferek kinyerésére (Raask, 1968). Habár a nedves eljárások valamelyest nagyobb kockázatot jelentenek a környezetre, köszönhetően a pernyéből kioldott és felhalmozott toxikus anyagok miatt (Hirajima et al., 2010, Borm 1997).

Becslések szerint a szenoszferek 1% körüli mennyiségben vannak jelen a szénerőműi pernyékben. Kis sűrűségük és üreges szerkezetük miatt lebegnek a lagúnákban, ahol a pernye kiülepedik. A lebegő anyagot összegyűjtik, és a további elkülönítést hab flotálással végzik, majd szárítják. A végső kinyerést ellenáramú szállítórendszerhez kapcsolt triboelektromos szeparátorral valósítják meg. A tribo szeparálás során a pernyét 3 frakcióra bontják. Itt a szenoszfereket szétválasztják a széntől és vastól (Lindon K. A. Sear 2001).

A száraz eljárások egyik lehetséges módja a légáramban történő szeparálás. Ez egy fontos módszer szilárd szemcsék szétválasztására méretük és sűrűségük alapján. A szétválasztás azon alapszik, hogy a szemcséket légáramban (áramló gázban) szétoszlatjuk. A szemcsékre ellentétes irányban hat a gravitációs és közegellenállási erő. A nehéz szemcsék, amelyeknek nagyobb a süllyedési végsebessége, mint a légáramé, lefelé mozognak, míg a könnyű szemcsék (légáramtól kisebb süllyedési végsebességgel) a légáram irányába (Shapiro, M. & Galperin, V., 2005). Shapiro & Galperin (2005). A légáramkészülékek 5 típusát különböztették meg; gravitációs, kaszkád, fluidizált ágyas, inerciális és centrifugális. Ezek közül egyedül az inerciális és centrifugális légosztályozók alkalmasak mikrométeres szemcsék osztályozására, míg a többi berendezés nagyobb szemcsékhez felel meg inkább (milliméteres nagyságrendben) (Hirajima et al., 2010).

Tsuyoshi és szerzőtársai a száraz elválasztás törvényszerűségeit vizsgálták a szemcsék süllyedési végsebessége alapján. Kísérleteikhez Hosokawa Micron szeparátort alkalmaztak.



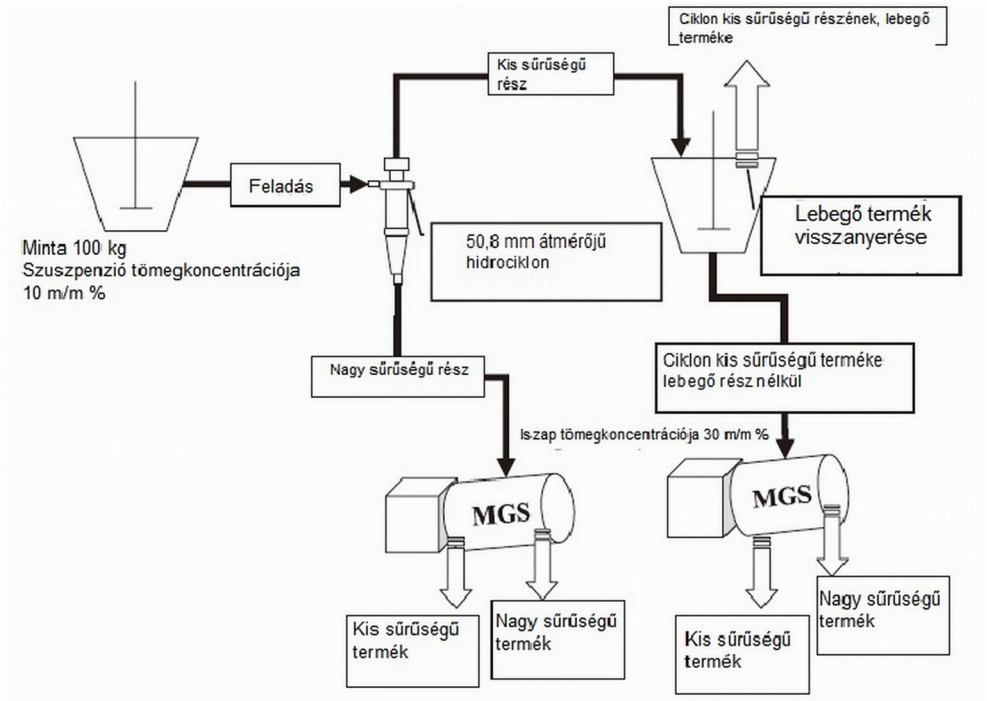
7.5.2.1. ábra: A mikron szeparátor sematikus vázlata (Hirajima et al., 2010)

A szeparálás eredménye változtatható a rotor fordulatszámának változtatásával (600-2200 fordulat/perc tartományban). A feladás tömegáramát 160-180 kg/h közötti értéken tartották (Hirajima et al., 2010).

Kísérleteik alapján megállapították, hogy a száraz szeparációs folyamat ígéretes módszer a jövőre nézve a szénégetési pernyéből történő szenoszfer kinyerésre, mivel könnyen rendelkezésre állhat terepi alkalmazás esetén, ill. környezetvédelmi szempontból is előnyös (mivel a toxikus anyagok pernyéből történő kioldódása nem történik meg). Kimutatták a süllyedési végsebesség koncepció alapján végzett számításokkal, hogy a száraz szeparálás hatékonysága közel azonos a nedves szeparálásával. Gyakorlatilag igazolták, hogy a mikron szeparátorral végzett kísérletek során a „Newtoni" hatékonyság, ill. a termékek szenoszfer koncentrációi között szoros összefüggés van. A mikron szeparátor optimális Newton hatékonysága (0,44) mellett a szenoszferek 66%-a volt visszanyerhető (Hirajima et al., 2010).

Hirajima et al. (2010) az 1 g/cm^3-nél nagyobb sűrűségű szenoszferek (üreges szerkezetű és szferikus szemcsék) visszanyerését vizsgálták (7.5.2.2. ábra). Kísérleteikhez egy 2 inch-

es hidrociklont, egy laboratóriumi, ill. félüzemben is alkalmazható Mozley multigravitációs szeparátort (MGS) alkalmaztak. A 2 inch-es ciklont 6,4 mm-es átmérőjű csappal használták, hogy megfelelő hatékonyan koncentrálja a ciklon a szenoszfereket a felső (kis sűrűségű) termékben. A kis sűrűségű termék nagyon kis része kisebb, mint 1 g/cm^3-es sűrűségű, lebegő termékként nyerik vissza a ciklon termékből. A nagy sűrűségű termék (alsó kifolyás) és a kis sűrűségű termék (túlfolyás) azon részét, amely nem tartalmaz szenoszfereket továbbítják MGS-re. Vizsgálták az MGS üzemeltetési paramétereit, mint dob forgási sebessége és mosóvíz arány (Hirajima et al., 2008).



7.5.2.2. ábra: Szénerőműi pernyéből történő kis és nagy sűrűségű termékek kinyerésének folyamatábrája (Hirajima et al., 2008)

A kísérletek eredményeként megállapították, hogy a ciklonról lekerülő nehéz terméket miután MGS-el dúsították annak könnyű termékében az üreges és szferikus szemcsék 54%-a 2,08 g/cm^3-es sűrűséggel, ill. 61,6 µm-es medián szemcseméretttel rendelkezett, míg a ciklon felső termékének utólagos MGS-el történt kezelése után az MGS könnyű termékének üreges és szferikus szemcséinek 17%-a 2,19 g/cm^3-es sűrűséggel és 8,4 µm-es medián szemcse-

mérettel rendelkezett. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az üreges és szferikus szemcsék medián szemcseméretе kisebb, mint 100 μm és közepes sűrűséggel rendelkeznek (Hirajima et al., 2008).

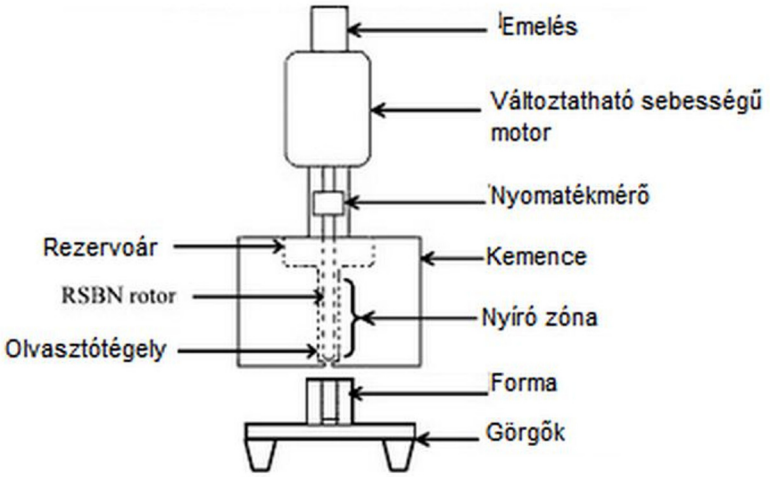
7.5.3. Szenoszferek felhasználása

Az üreges szerkezetű szferikus anyagokat már több, mint 20 éve használják, hogy javítsák/fejlesszék bizonyos fogyasztási termékek tulajdonságait. Először töltőanyagként alkalmazták műanyagok összetevőjeként, mivel kompatibilisnek bizonyultak hőre lágyuló műanyagokkal, latex-el, poliészterekkel, epoxikkal, fenol gyantákkal (fenolos kötőanyagokkal), és uretánokkal. A szenoszferekkel előállított szintetikus habok jobb mechanikai tulajdonságokat mutatnak, mint a mesterséges mikrogyöngyökkel készítettek. Hamar felismerték a szenoszferek kompatibilitását különleges cementekkel és egyéb építőanyagokkal (mint bevonatok és kompozitok). Azóta más termékeknél is széles körben hasznosítják, mint pl. sport felszerelések, szigetelések, autóalkatrészek, hajótestek, festékek, ill. tűz és hőálló eszközök (Lindon K. A. Sear 2001).

Wang et al., (2011) újfajta pernyealapú szenoszfer és metakaolin alapú geopolimer kompozitot állítottak elő. Metakaolint összekevertek K-szilikát oldattal, majd a pernyealapú szenoszfereket a már előzetesen elkészített geopolimer masszához adagolták, ezt követően 6 napon keresztül 80 °C-on hőkezelték. A kész geopolimer kompozitok esetén vizsgálták a mikroszerkezetet, mechanikai tulajdonságokat, hővezetést és halmazsűrűséget. A SEM és TEM vizsgálatok alapján megállapították, hogy a szenoszferek nem oldódnak lúgos közegben, de elemi szinten megvalósul diffúzió a geopolimer mátrix és a szenoszferek felületének közelében. A szenoszfer tartalom (15-40%) növekedésével folyamatosan csökkent a geopolimer kompozitok nyomószilárdsága, hővezető képessége, és testsűrűsége, legkisebb értéket 40%-os szenoszfer adagolás esetén értek el. A kompozitok optimális nyomószilárdsága 36,5 MPa volt, hővezető képessége 0,173 W/m*K és testsűrűsége 0,82 g/cm^3. Az eredmények azt mutatják, hogy mind a geopolimerek hővezető képessége, mind a testsűrűsége csökkenthető szenoszferek adagolásával, a mechanikai szilárdság kis mértékű csökkenésének árán. Ezért a 40 térfogat %-os pernyealapú szenoszfer és metakaolin alapú geopolimer kompozitok ígéretes anyagok lehetnek a közepes hőmérsékletű hőszigetelő anyagok körében, alacsony testsűrűségük és hővezető képességük következtében.

Jelenleg egyre nagyobb szerepet kapnak az alumínium mátrixot kerámia részecskékkel erősített kompozitok, köszönhetően jó mechanikai tulajdonságuknak és alacsony költségüknek. Suresh et al., (2010) kísérleteikben Al-Si mátrix ötvözetet pernyealapú szenoszferekkel

erősítettek meg. Keverő formázó (7.5.3.1. ábra) berendezéssel diszpergálták a szenoszfereket (1-10% mennyiségben) az Al-Si ötvözet mátrixban.



7.5.3.1. ábra: Keverő formázó (Brabazon et al., 2002)

Az eredmények alapján megállapították, hogy a pernye adagolásával a keménység és a szakítószilárdság 34,7%-al, ill. 44,3%-al nőtt, míg a sűrűség 13,2%-al csökkent. A kopási veszteség 33%-al csökkent legnagyobb csúszótávolság esetén. A százalékos nyúlás viszont elhanyagolható csökkenést mutatott különböző pernyeadagolások mellett.

Arizmendi-Morquecho et al. (2012) pernye szeonoszfer alapú, a felületre elektroforetikus úton felhordott réteg hőszigetelő tulajdonságait vizsgálták. A pernye és pernye alapú szenoszferek hőtani tulajdonságait, mint hőtágulási tényezőt, hővezető képességet, hő diffuzivitást és effuzivitást mérték a 373-1173 K hőmérséklet tartományban. 1200 K hőmérsékleten a pernyealapú szenoszfer hővezető képessége 0,17 W/mK; míg a pernye esetében 0,32 W/mK volt. Ezek a magas hőmérsékletű vizsgálatok megerősítik, hogy mind a pernye, mind a pernye szenoszfer alapú anyagok kiváló hőszigetelőnek tekinthetőek. A pernye hőtágulási tényezője $5{,}69*10^{-6}$, míg a pernye alapú szenoszferé $6{,}13*10^{-6}$. Ezek az eredmények fontosak a magas hőmérséklet okozta mikrorepedések megjelenésének csökkentése érdekében. Az eredmények alapján tehát általánosan megállapítható, hogy mind a pernye alapú szenoszfer-, mind a pernyebevonatok potenciális hőszigetelőként felhasználhatóak magas hőmérsékletű alkalmazások során.

Pang és szerzőtársai (2011) a pernye alapú szenoszfereket hordozó anyagként használták környezetbarát Ni-Co-P ötvözet filmszerű felhordásánál. A pernye alapú szenoszfereket γ-aminopropyltrietoxi szilánnal (APTES) kezelték az elektrolitikus bevonás előtt, amely feltűnően javította a filmötvözet folyamatosságát és egységességét. A bevonási folyamatnál 3 tényezőt vettek számításba, hogy megvizsgálják az összetételét és a réteg bevonási arányát (mennyire fedi be a szemcsét); a $NiSO_4/CoSO_4$ mólarányt, a Na-hipofoszfit koncentrációját és a bevonófürdő pH-ját. Az így nyert Ni-Co-P ötvözet réteget pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), energiadiszperzív spektrométerrel (EDS), röntgen diffrakcióval (XRD) és vibrációs minta magnetométerrel (VSM) vizsgálták. Az eredmények alapján megállapították, hogy a lerakott Ni-Co-P réteg a kalcinálási hőmérséklet növekedésével amorfból kristályos állapotba kerül. Ráadásul a Ni-Co-P ötvözet réteg gyenge mágneses tulajdonságokkal rendelkezik szobahőmérsékleten. A mágneses tulajdonságok fejleszthetőek a kobalttartalom és a kalcinálási hőmérséklet növelésével.

Napjainkban a gázkeverékek szétválasztásához szükséges membránok fejlesztése igen intenzív, és olyan szelektív membránok létrehozását követeli meg, amelyek permeabilitása magas, mechanikai szilárdságuk és hő stabilitásuk nagy, kémiailag ellenállóak (Fomenko etal., 2011). Ezek előállítása főként szervetlen és polimer anyagok felhasználásával valósul meg lapos, tubusos és spirális elemek gyártásával. Ezen elemek használat közbeni sérülése a gázkeverékek szétválasztásának drasztikus csökkenéséhez vezetnek. A gázkeverékek szétválasztásának hatékonyságát növelni lehet zárt üreges membrán elemekkel. Ebből a célból drága szintetikus boroszilikát üvegeket gyártanak (Fomenko etal., 2011), amely további kezelésekre szorul (savas maratás, ritkaföldfémek és átmeneti fémekkel való kezelés), hogy növeljék a permeabilitásukat.

Azok a szenoszferek, amelyek üreges szerkezetűek, vékony üveges–kristályos héjjal, ígéretes anyagok szelektív áteresztőképességű membránok tervezésénél gázkeverékek szétválasztása céljából, mivel megnövelik a membrán áteresztőképességét, javítják mechanikai szilárdságát.

Azok a szenoszferek, vagy üreges szerkezetű mikroszferek alkalmasak az előbbi követelmények teljesítésére, amelyek sűrűsége kicsi (0,2-0,8 g/cm^3). Ezek egyszerűen elkülöníthetőek gravitációs szeparációs úton, vizes közegben.

Fomenko és szerzőtársai (2011) a szenoszferek kémiailag hasonló összetételű, hasonló alakú, falvastagságú és porozitású szűk frakcióját használták fel ígéretes alapanyagaként mikroszferikus membránok előállításához, amelyek előállításához előre jelezhető áteresztő képességgel rendelkeznek a héliumra és hidrogénre vonatkozóan. Kísérleteik során vizsgál-

ták 20-38 m/m% Al_2O_3 tartalommal rendelkező nem mágneses, nem perforált szenoszferek szűk frakciójának makrokomponenseit, ásványos fázisait, halmazsűrűségét, átlagos szemcseméretét, héjvastagságát és tömeghányadát. Elkülönítése F típusú pernyéből történt hidrodinamikus gravitációs szeparációval, mágneses szeparációval, szemcseméret szerinti osztályozással és légáramban történő szétválasztással. Vizsgálták a szenoszferek kémiai összetétele és morfológiája közti összefüggést. Megállapították, hogy az Al_2O_3 tartalom növekedése a szenoszferek átmérőjének csökkenését, héjvastagságának és porozitásának csökkenését eredményezte. Megállapították, ha az Al_2O_3 tartalom 20-38 m/m% közötti tartományban változik, a mullit fázis 1,3-ról 42,4m/m% -ra nő, amely két nagyságrenddel nagyobb hélium permeabiliását eredményezett.

Irodalom

A. Arizmendi-Morquecho, A. Chávez-Valdez, J. Alvarez-Quintana 2012: High temperature thermal barrier coatings from recycled fly ash cenospheres. *Applied Thermal Engineering* **48**, 117-121.

Bibby, D.M. 1977: Composition and variation of pulverized fuel ash obtained from the combustion of sub-bituminous coals, New Zealand. *Journal of the Institute of Fuel.* **56/4**, 427–431.

D Brabazon, D.J Browne, A.J Carr 2002: Mechanical stir casting of aluminium alloys from the mushy state:process, microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering A,* **326/2**, 370-381.

E.V. Sokol , N.V. Maksimova , N.I. Volkova, E.N. Nigmatulina , A.E. Frenkel 2000: Hollow silicate microspheres from fly ashes of the Chelyabinsk brown coals South Urals, Russia. *Fuel Processing Technology* **67/1**, 35–52.

F. Goodarzi 2006: Morphology and chemistry of fine particles emitted from a Canadian coal-fired power plant. *Fuel* **85/3**, 273-280.

F. Goodarzi, H. Sanei 2009: Plerosphere and its role in reduction of emitted fine fly ash particles from pulverized coal-fired power plants. *Fuel* **88/2**, 382-386.

Fomenko V. Elena, Anshits N. Natalia, Pankova V Marina, Solovyov A. Leonid and Anshits G. Alexander 2011: Fly Ash Cenospheres: Composition, Morphology, Structure, and Helium Permeability. *World of Coal Ash Conference May 9-12, 2011, in Denver. CO. USA*

Hirajima Tsuyoshi, Oosako Juji, Nonaka Moriyasu, Petrus H. T. B. M., Sasaki Keiko and Ando Takashi 2008: Recovery of Hollow and Spherical Particles from Coal Fly Ash by Wet Separation Process. *Journal of Mining and Materials Processing Institute of Japan.* **124/12**, 878–884.

J. Pang, Q. L. W. Wang, X. Xu, J. Zhai 2011: Preparation and characterization of electroless Ni–Co–P ternary alloy on fly ash cenospheres. *Surface and Coatings Technology,* **205,** 4237-4242.

Kolay P. K. and Singh, H. 2010: Studies of lagoon ash from Sarawak to assess the impact on the environment. *Fuel* **89/2**, 346-351.

Lindon K. A. Sear 2001: Properties and Use of Coal Fly Ash: A Valuable Industrial By-product, *Thomas Telford, 2001 ISBN: 9780727730152,* 16-18 p.

Mei-Rong Wang, De-Chang Jia, Pei-Gang He, Yu Zhou 2011: Microstructural and mechanical characterization of fly ash cenosphere/metakaolin-based geopolymeric composites. *Ceramics International,* **37,** 1661-1666.

Ngu, L., Wu, H., Zhang, D. 2007: Characterization of Ash Cenospheres in Fly Ash from Australian Power Stations. *Energy and Fuels,* **21**, 3437-3445.

N. Suresh, S. Venkateswaran, S. Seetharamu 2010: Influence of cenospheres of fly ash on the mechanical properties and wear of permanent moulded eutectic Al–Si alloys. *Materials-Science Poland,* **28/1,** 55-65.

Raask E. 1968: Cenosphere in Pulverized Fuel Ash. *Journal of the Institute of Fuel,* **41/332**, 339–344.

Raask, E. 1969: Fusion of silicate particles in coal flames. *Fuel,* **48**, 366-374.

Raask E. 1985: Mineral Impurities in Coal Combustion: Behavior, Problems . *ISBN: 978-3540138174 Springer; 1 edition (April 1, 1985)*

Shapiro, M., Galperin, V., 2005: Air classification of solid particles: a review. *Chemical Engineering Process,* **44**, 279–285.

Tapiwa Z. Gurupira, Charles L. Jones and John M. Stencel 2014: Cenosphere Separation from Fly Ash Using Pneumatic Transport, Triboelectric Processing. URL: http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/ubc/stencel.pdf. Letöltés: 2013. 04. 09.

Torey S. 1978: Coal Ash Utilization: Fly Ash, Bottom Ash, and Slag. 1978 ISBN: 9780815507222 Noyes Data, Park Ridge, NJ.

Tsuyoshi Hirajima , H.T.B.M. Petrus, Yuji Oosako, Moriyasu Nonaka, Keiko Sasaki, Takashi Ando 2010: Recovery of cenospheres from coal fly ash using a dry separation process: Separation estimation and potential application. *International Journal of Mineral Processing,* **95**, 18-24.

V. Vassilev S., C. G. Vassileva 1996: Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology* **47/3**, 261–280.

S. V. Vassilev, R. Menendez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona 2004: Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates. *Fuel* **83/5**, 585-603.

7.6. Geopolimer

Mucsi Gábor[1], Molnár Zoltán[2]
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: [1]ejtmucsi@uni-miskolc.hu, [2]ejtmolnar@uni-miskolc.hu

7.6.1. Bevezetés

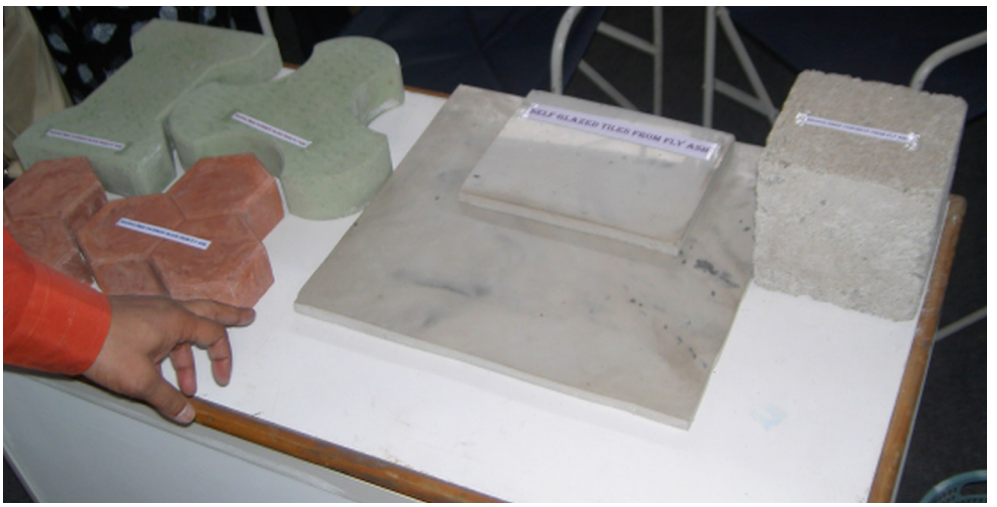
A geopolimerek viszonylag egyszerű, energiahatékony, környezetbarát előállításuknak és kiváló mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően alternatív alapanyagot jelentenek a magas- és mélyépítőipar számos területén (tűzálló kerámiák, kompozitok, veszélyes- és radioaktív hulladékok immobilizálásának mátrixa, stb…). A geopolimer szintéziséhez nyersanyagul szolgálhat nagyszámú természetes és iparilag előállított aluminoszilikát alapanyag. Manapság egyre nagyobb mennyiségben alkalmaznak erőműi pernyét a geopolimer készítéséhez könnyű hozzáférhetősége, jó bedolgozhatósága és az ebből készült végtermékek kedvező tulajdonságai (pl. időálló, saválló, hő- és tűzálló) miatt. Fentieken túl további nyersanyag lehet a granulált kohósalak, az üveghulladék, a vörösiszap vagy az építési hulladék is (Komnitsas & Zaharaki, 2007).

Cementgyártáskor jelentős mennyiségű CO_2 keletkezik a kívánt kemence-hőmérséklet biztosításához szükséges tüzelőanyag elégetésekor és a mészkő kalcinálása során, illetve a gyártási folyamathoz (szállítás, őrlés, stb.) szükséges villamos energia előállításakor. Ezzel szemben a geopolimerek gyártásakor alkalmazott alacsonyabb hőmérséklet és a kalcináció hiánya miatt összességében ilyen esetben a hagyományos portlandcement előállításakor keletkezett CO_2 csupán 10…20%-a keletkezik (Davidovits, 2011).

Különleges tulajdonságaiknak köszönhetően többek között az alábbi geopolimer végtermékeket állíthatják elő (Kumar et al., 2007; Komnitsas & Zaharaki, 2007):

- különböző falazó és szigetelő téglák;
- önthető út és járdarétegek;
- vízzáró rétegek;
- járólapok;
- geopolimer cement;
- tetőfedésre alkalmas üvegszálas kompozit anyagok;
- tűz- és hőálló bevonatok;
- csövek és idomok;

- csempék, homlokzati díszek, finomkerámiai termékek;
- napkollektorokban felhasználható szerkezeti anyagok.



7.6.1.1.ábra: Geopolimer végtermékek (térburkolat elem, járólap, betonkocka) – *Szerző felvétele INCOME 2008. Jamshedpur*

A geopolimerek újfajta, szervetlen polimer szerkezetű anyagok, melyek agyagásványok (alumino-szilikát-oxidok) és alkáli-szilikátok lúgos közegben végbemenő reakciójával állíthatók elő (Davidovits, 1991). Szerkezetüket tekintve poli-szialátok, egyszerűbben fogalmazva mesterségesen előállított kőzetek. Davidovits (1991) szerint a geopolimer általános képlete:

$$M_n\{-(Si-O_2)_z-Al-O\}_n \cdot wH_2O \qquad (7.6.1.1.)$$

ahol M jelöli a kationt (K^+, Na^+ vagy Ca^{2+}) a "–" szimbólum a kötéseket jelenti, n a polimerizáció foka, w pedig a kapcsolódó vízmolekulák száma, és z 1, 2 vagy 3 lehet. Más kationok, úgymint Li^+, Ba^{2+}, NH^{4+} és H_3O^+ is jelen lehetnek.

Az 50'-es években először Ukrajnában Victor Glukhovsky, majd később Pavel Krivenko fejlesztett ki egy alkáli aktivált rendszert. A rendszer hidratált kalcium szilikátot (CSH) és alumíniumszilikát fázisokat tartalmazott, amelyet egy toronyház építéséhez használtak fel Oroszországban. Glukhovsky volt az első, aki feltételezte, hogy néhány vulkáni kőzet zeolitokká történő átalakulásának geológiai folyamata az üledékes kőzetek kialakulása során megy végbe, alacsony hőmérsékleten és nyomáson, amit lehetne modellezni és alkalmazni cementáló rendszerekben. A bázikus alumíniumszilikát ásványok irányított szintézisével

egy fázisösszetételében mesterséges kőzeteknek tekinthető anyagot állítunk elő, amelynek igen magas az élettartama és a zeolitokhoz hasonlóan, széles körben lehetne hasznosítani őket. Ezeket a bázikus alumíniumszilikát cementáló rendszereket talajszilikátoknak nevezték (Komnitsas & Zaharaki, 2007).

1972-ben Davidovits nevezte geopolimereknek a 3 dimenziós alumíniumszilikátokat, melyek alacsony hőmérsékleten és nyomáson képződnek rövid idő alatt a természetesen előforduló alumíniumszilikátokból (Komnitsas & Zaharaki, 2007; Davidovits, 1999).

A geopolimer széleskörű ipari alkalmazásának legfőbb korlátja, hogy olyan „bebetonozott" helyzetben lévő terméket kellene felváltania, mint a hagyományos portlandcement (OPC). Az ipar rendkívül konzervatív az új anyagok és technológiák alkalmazásával szemben, ezért szükséges a kutatóközösségek folyamatos és intenzívebb támogatása (Komnitsas & Zaharaki, 2007).

Az elmúlt években kiterjedten vizsgálták a természetes ásványok és hulladékok (főként a pernye) geopolimerizációját, mint a toxikus nehézfémek befoglalásának egyik lehetőségét (Davidovits, 2011). Forss már korábban szabadalmaztatott egy kohászati salak és pernye alapú kötőanyagot. Őket Jiang & Roy követte (1992), akik egy új geopolimer cementet mutattak be (Davidovits, 2011).

Számos pernye és a természetes aluminoszilikátok hasonlósága (köszönhetően a pernyében jelen levő SiO_2 és Al_2O_3-nak) ösztönzően hatott a geopolimerizáció speciális cementek készítéséhez történő felhasználására, mint lehetséges technológiai megoldás (Davidovits, 2011).

Xu & Van Deventer (2002) pernye, kaolinit és albit különböző kombinációit használták geopolimer szintéziséhez. Úgy hiszik, hogy a pernye és albit nagy reakcióképessége által okozott kölcsönhatás a kiindulási anyagok és a gél fázis között, mint a nem reagált albit szemcsék által okozott szerkezeti erősödés a felelős a nagy nyomószilárdságért és kis törési valószínűségért.

A limitáló tényező, ami gátolja a pernye geopolimerekként történő felhasználását, annak alacsony reaktivitása. A pernye reaktivitása függ annak szemcseméretétől, üveges szerkezetű alkotók mennyiségétől és összetételétől (Kumar et al., 2007a, 2007b, 2011). A pernye alacsony reaktivitása lassú kötést és korai szilárdságbeli fejlődést eredményez, amely a nyersanyag őrlésével javítható.

Bebizonyosodott, hogy a kalcinált anyagok, mint salak, pernye és metakaolinit, melyek főként amorfak, rendszerint nagyobb reakcióképességgel rendelkeznek a geopolimerizációs reakció során, mint a nem kalcinált anyagok. Ez azzal magyarázható, hogy a kalcinálás aktiválja az anyagokat kristályos szerkezetből amorf szerkezetbe, ezzel együtt pedig extra energia raktározódik el bennük.

A továbbiakban a CriticEl projektben elvégzett lignit tüzeléséből származó pernye alapú geopolimer fejlesztésével összefüggő kísérletek fontosabb eredményeit mutatjuk be, melynek során az alapanyag őrlési finomságának és a NaOH aktiválószer töménységének a geopolimer termék szilárdságára gyakorolt hatását vizsgáltuk.

7.6.2. Laboratóriumi kísérletek

A geopolimer előállítási technológia az alábbi részfolyamatokból állt: első lépésben őrléssel előkészítjük a megfelelő finomságú szilárd frakciót, majd összekeverjük azt az aktiváló oldattal. A homogenizált keveréket ezután előzetesen formaleválasztó olajjal kikent Ø36 mm-es sablonokba töltjük, majd a geopolimer pasztát vibrálással tömörítjük. Ezt követően a próbatesteket szobahőmérsékleten levegőtől elzárt térben 24 órán keresztül formában tartjuk, végül kizsaluzzuk azokat. A kizsaluzott hasábtesteket kemencében történő 90ºC-os hőkezelés követi. Az így elkészített geopolimer termék egytengelyű nyomószilárdságát 1 hetes korban határoztuk meg. A geopolimer próbatestek alapanyagául keverőmalomban őrölt, visontai pernyét használtunk. A pernye tulajdonságai az alábbiak voltak. Oxidos összetétel vonatkozásában az együttes SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 tartalom 73,49%., CaO tartalom pedig 11,76% volt. Jellemző ásványai a kvarc, maghemit, hematit és anhidrit volt. Az alapanyag 80%-os jellemző szemcsemérete 134 μm volt.

A technológiai vizsgálatok első lépése az erőműi pernye mechanikai aktiválása volt, melyet nagy energiasűrűségű malomban hajtottunk végre. Korábbi tapasztalatok (Mucsi et al., 2013) alapján a keverőmalom bizonyult energetikailag leghatékonyabbnak a pernye mechanikai aktiválására, azaz adott energiabevitel mellett a legnagyobb felületet itt értünk el. A kísérletekhez használt keverőmalom a 7.6.2.1. ábrán látható. Az őrlőtérben a tengelyre rögzített hét perforált lemez alakú őrlőtárcsa végzi az őrlőtestek mozgatását. A malom falazata és a keverőtárcsák nagy kopásállóságú Al_2O_3 kerámiából készültek, biztosítva ezzel a minimális kopást. A malomtestet a tárcsákhoz egy pneumatikus emelőszerkezet emeli.

A malom tetejére a két félkör alakú szigetelt fedőlapot egy-egy csavar szorítja le, meggátolva ezzel az anyag kiporzását és az őrlőtestek eltávozását az őrlőtérből. Arra az esetre, ha ez mégis megtörténne, a malomfalazat tetejére egy biztonsági peremet is építettek.

Az őrlés után, az anyag és őrlőtestek visszanyerésére a malom mellé épített gyűjtőelem szolgál, így a már nem az emelőn álló malomtestet, a zsanérok által tartott fémszerkezettel, könnyedén kifordíthatjuk a gyűjtőrész felé és a tartószerkezeten álló malomtestet megbillenthetjük. Az őrlési kísérletek során a malom által felvett energiát egy Carlo Gavazzi WM1-DIN típusú mikroszámítógép vezérelt energiaméterrel mértük. Az őrlési kísérletek során alkalmazott üzemeltetési paramétereket a 7.6.2.1. táblázat tartalmazza.

7.6.2.1. ábra: Kerámiabéléses tárcsás keverőmalom

Paraméter	Jelölés	Érték, mértékegység
Őrlőgolyó átmérője	$d_{\text{őrlőgolyók}}$	1,2 – 1,6 mm
Őrlőgolyó sűrűsége	$\rho_{\text{őrlőgolyók}}$	3,58 g/cm^3
Őrlőgolyó halmazsűrűsége	$\rho_{\text{őrlőgolyók, halmaz}}$	2,117 g/cm^3
Őrlőgolyó tömege	$\Sigma m_{\text{őrlőgolyó}}$	5,08 kg
Pórustérfogat	$V_{\text{pórus őrlőgolyók között}}$	0, 9807 dm^3
Őrlőgolyók halmazporozitása	$\varepsilon_{\text{h őrlőgolyó}}$	0,40867
Pernye szemcsesűrűsége	ρ_{pernye}	1, 88 g/cm^3
Pernye halmazsűrűsége	$\rho_{\text{halmaz pernye}}$	0,663 g/cm^3
Őrlőtest töltési fok	φg	60%
Anyag töltési fok	φa	70%
Tárcsa kerületi sebessége	$v_{\text{kerületi}}$	5 m/s

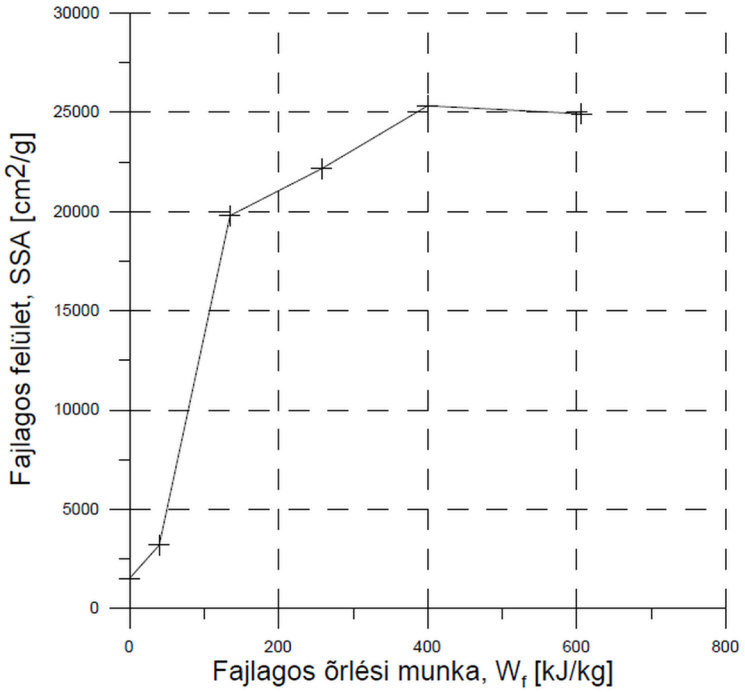
7.6.2.1. táblázat: Keverőmalom üzemeltetési paraméterei

Szisztematikus kísérleteink során a geopolimereket különböző körülmények között állítottuk elő, amelyek közül a pernye őrlési finomságát és a NaOH-koncentrációt emeltük ki. Az őrlési idő 1, 3, 5, 7 és 10 perc volt, a NaOH koncentrációja pedig 6, 8, 10 és 12 M. Minden paraméter vizsgálatához öt-öt próbatestet készítettünk.

7.6.3. Eredmények értékelése

Mechanikai aktiválás

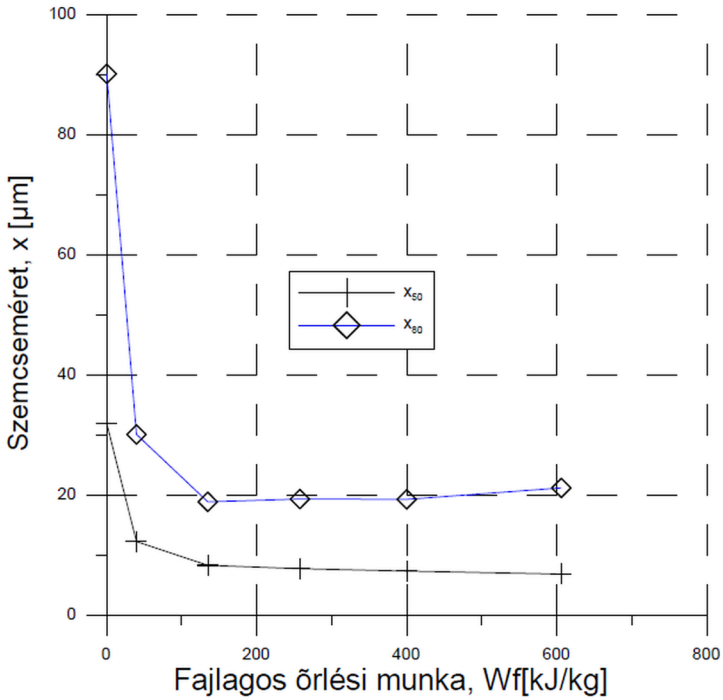
Az őrlési kísérleteket a 7.6.2.1. táblázatban közölt üzemeltetési paraméterek mellett végeztük változó őrlési idővel, melyek 1, 3, 5, 7, 10 perc voltak. A 7.6.3.1. ábrán látható az őrlemények fajlagos felületének változása a fajlagos őrlési munka függvényében. Az őrlés kezdeti, Rittinger szakaszában a fajlagos felület gyorsan növekedik, a kiindulási 1529,2 cm^2/g értékről 134,64 kJ/kg őrlési energia befektetésével mindössze 3 perc őrlési időt követően 19797,87 cm^2/g értékre nőtt.



7.6.3.1. ábra: A fajlagos felület változása a fajlagos őrlési munka függvényében

A következő, az ún. aggregációs szakaszban a fajlagos felület növekedése lassuló tendenciát mutat, mígnem elérjük az őrlés agglomerációs szakaszáig, ahol kb. 400 kJ/kg fajlagos őrlési munka bevitelével elértük a maximális fajlagos felületet, melynek értéke 25332,44 cm^2/g. Ezután további őrlési energia bevitelével a fajlagos felület már nem növekedett tovább, sőt kismértékben csökkent. A fajlagos felület meghatározását Horiba LA 950 V2 típusú lézeres szemcsenagyság-elemző készülékkel végeztük.

A 7.6.3.2. ábrán látható az 50% és a 80%-os jellemző szemcseméret változása a fajlagos őrlési munka függvényében. Mindkét nevezetes szemcseméret (x_{50} és x_{80}) jelentősen csökken az őrlés kezdeti szakaszában 134,64 kJ/kg őrlési energia befektetéséig. Ebben a pontban a medián értéke 8,25 µm, az x_{80} 18,82 µm. Ezt követően további őrlési energia befektetésével a medián és az x_{80} értéke gyakorlatilag állandónak tekinthető.

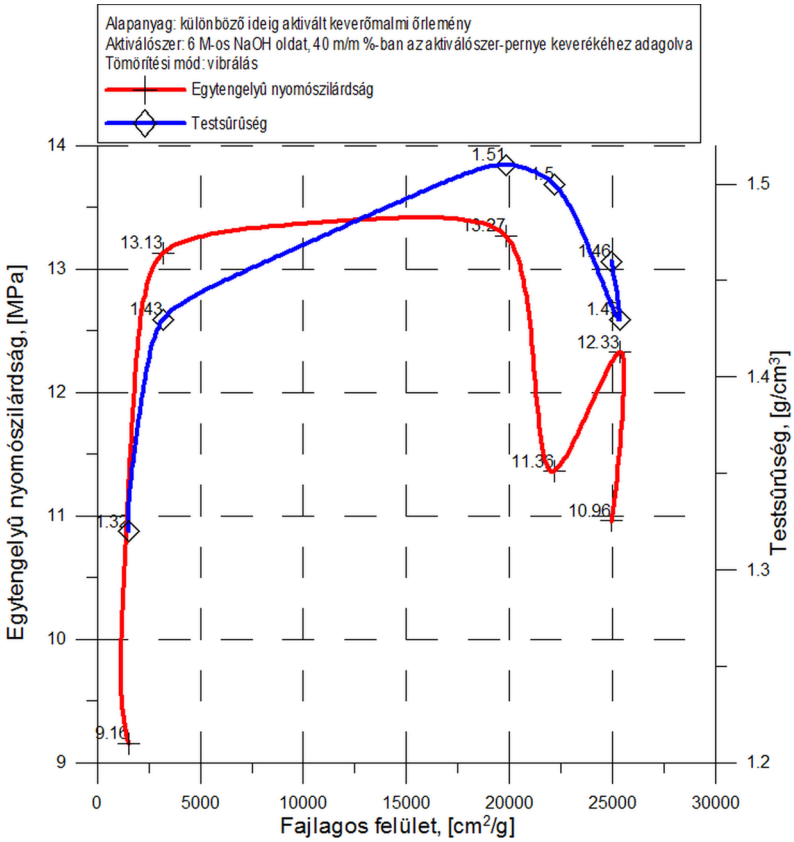


7.6.3.2. ábra: Az 50 és 80%-os jellemző szemcseméret változása a fajlagos őrlési munkával

Őrlés hatása

A pernye fajlagos felületére és az abból készített geopolimer próbatestek nyomószilárdságára gyakorolt mechanikai aktiválás hatását láthatjuk az 7.6.3.3. ábrán. A legkisebb szilárdsággal a nyers kezeletlen pernyéből előállított próbatest rendelkezett, ebben az esetében mindössze 9,16 N/mm^2 volt.

Az 7.6.3.3. ábra alapján megállapítható, hogy míg az 1529 cm^2/g fajlagos felületű nyers pernyéből készült geopolimerek csupán 9,16 MPa nyomószilárdságot értek el, addig a 3 perces őrlés több mint 10-szer akkora fajlagos felületet és 45%-os nyomószilárdság növekedést eredményezett (13,27 MPa).

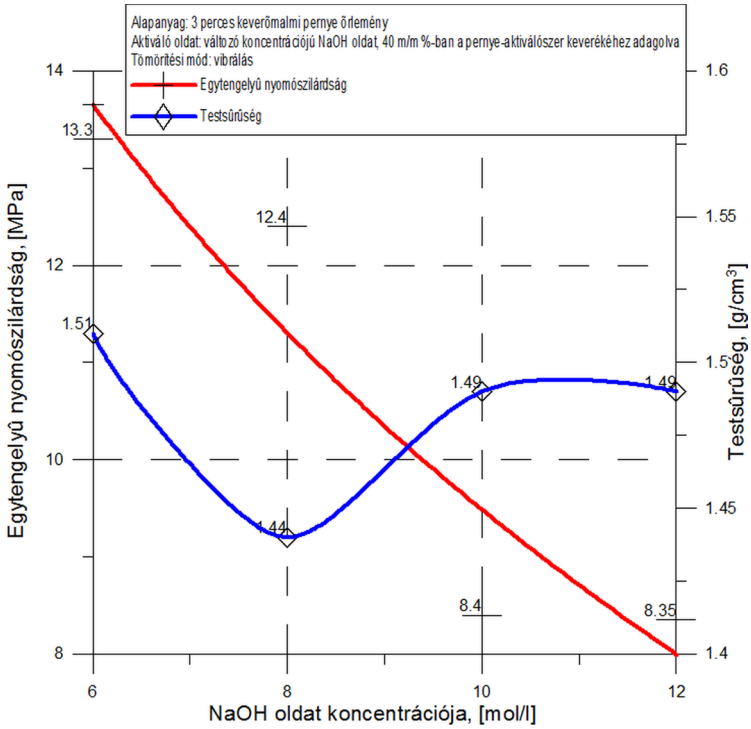


7.6.3.3. ábra: Nyomószilárdság és testsűrűség változása
a fajlagos felület függvényében vibrációs tömörítés esetén

Az alapanyag finomságának növelése pozitívan befolyásolta az egytengelyű nyomószilárdság értékeket, azonban átlépve egy bizonyos finomság értéket (19797,87 cm^2/g) a szilárdság lecsökkent. Az 7.6.3.3. ábra alapján az is megállapítható, hogy az alapanyag finomságának növekedésével a nyomószilárdsághoz hasonlóan a testsűrűség is nő.

NaOH töménységének hatása

A 7.6.3.4. ábra alapján megfigyelhető, hogy a legmagasabb nyomószilárdság értékeket a *6 M-os NaOH* koncentráció esetén értük el, így a továbbiakban ezt alkalmaztuk, azaz a nagyobb NaOH koncentráció kisebb szilárdságot eredményezett, ez az irodalmi adatoktól eltérő trendet jelent (Kumar et al., 2007).



7.6.3.4. ábra: Az aktiváló oldat koncentrációjának hatása az egytengelyű nyomószilárdságra és testsűrűségre vibrációs tömörítés esetén

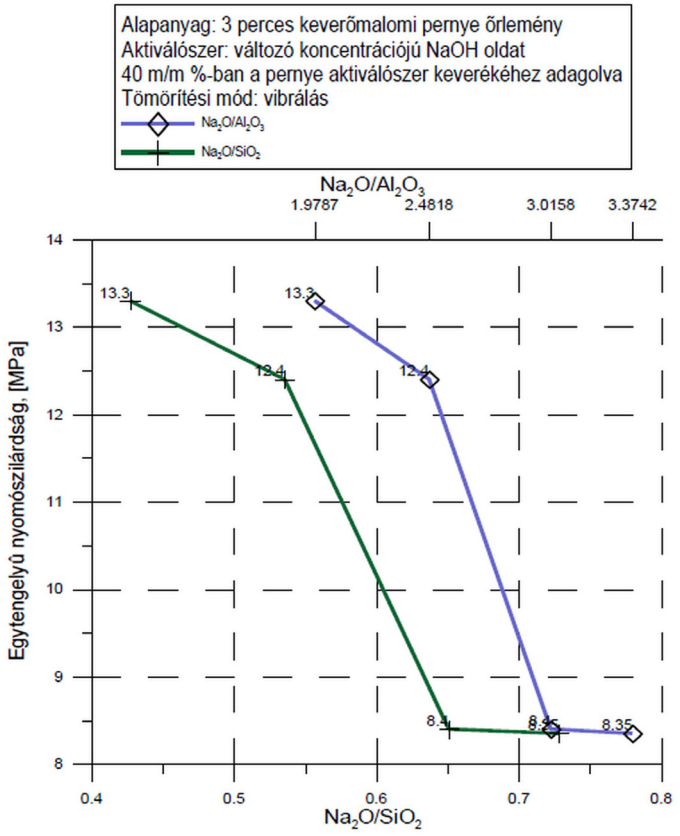
Ennek oka feltehetően az, hogy a nagy mennyiségű NaOH jelenléte következtében a már kialakult geopolimer szerkezet feloldódhatott, roncsolódhatott, ill. a Na^+ „túladagolás" a szilárdság szempontjából kedvezőtlen szerkezet kialakulásához vezetett.

A testsűrűség változása görbéjének alakja hasonló a nyomószilárdság görbéjének lefutásához, viszont közel azonos tömörséggel rendelkezett a legnagyobb és a legkisebb szilárdságú próbatest.

A szakirodalomtól eltérő nyomószilárdságban bekövetkező változások magyarázatot igényelnek. Ehhez hasznos eszköz az alapanyagok mólarány változásainak feltüntetése; a keverékek SiO_2/Al_2O_3; M_2O/SiO_2; valamint M_2O/Al_2O_3 (ahol M=Na/K) arányai és egytengelyű nyomószilárdság közötti összefüggés megállapítása.

Mivel változó paraméter a NaOH oldat koncentrációja, mind a pernye mennyisége, mind az aktiválószer tömege állandó volt, a SiO_2/Al_2O_3 arány változatlan, értéke 4,63 (ami kismértékben meghaladja a Davidovits (2011) által javasolt 3,3-4,5 tartományt) volt.

A 7.6.3.5. ábra alapján megállapítható, hogy a legnagyobb egytengelyű nyomószilárdságot adó 6 M–os koncentrációjú NaOH adagolása esetén az Na_2O/SiO_2 arány 0,43 volt, ami még a Davidovits által javasolt optimális érték tartományába (0,2-0,48) esett, azonban 8 M-os (és a feletti) koncentrációjú NaOH oldat adagolása esetén már (Na_2O/SiO_2=0,54) meghaladta azt, ami összhangban áll az egytengelyű nyomószilárdság csökkenésével, így logikus magyarázatul szolgálhat a *szilárdság csökkenés*re a *Na túladagolás*, ezzel összefüggésben, pedig a szilárdság szempontjából *kedvezőtlen szerkezet* kialakulása. Hasonló megállapítás tehető az Na_2O/Al_2O_3 egytengelyű nyomószilárdság görbe alapján is, azzal a különbséggel, hogy itt már 6 M-os NaOH koncentráció esetén (Na_2O/Al_2O_3=1,98) sem esett bele a keverék a Davidovits által javasolt tartományba (0,8-1,6). Megoldást jelenthet a reakcióképes SiO_2 és Al_2O_3 mennyiségének növelt bevitele a reakcióba (vagyis vízüveg és metakaolin adagolása).



7.6.3.5. ábra: Egytengelyű nyomószilárdság változása a Na_2O/SiO_2 arány függvényében

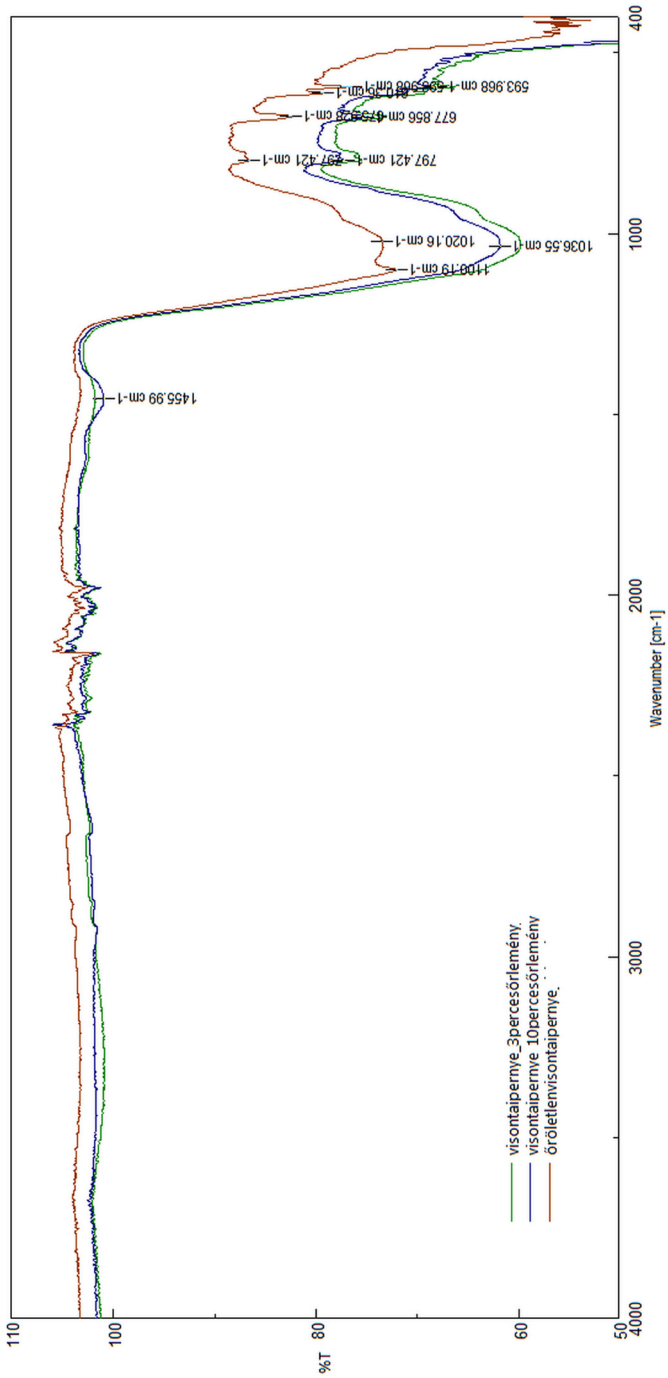
Fenti jelenség magyarázatának kutatása érdekében a szerkezeti változások nyomonkövetésére FT-IR méréseket végeztünk el. A méréseket egy JASCO FT-IR-4200 típusú infravörös spektrométerrel végeztük ATR PRO470-H feltéttel. Adott pernyéből és geopolimerből vett minden mintáról legalább két spektrum készült, a spektrumok egyenként 32 mérés kumulált eredményei 4 cm^{-1} felbontás mellett. Mind a pernye, mind a geopolimer spektrumok készítéséhez háromszor vettünk mintát, amelyeket átlagoltunk.

FT-IR mérések eredményei

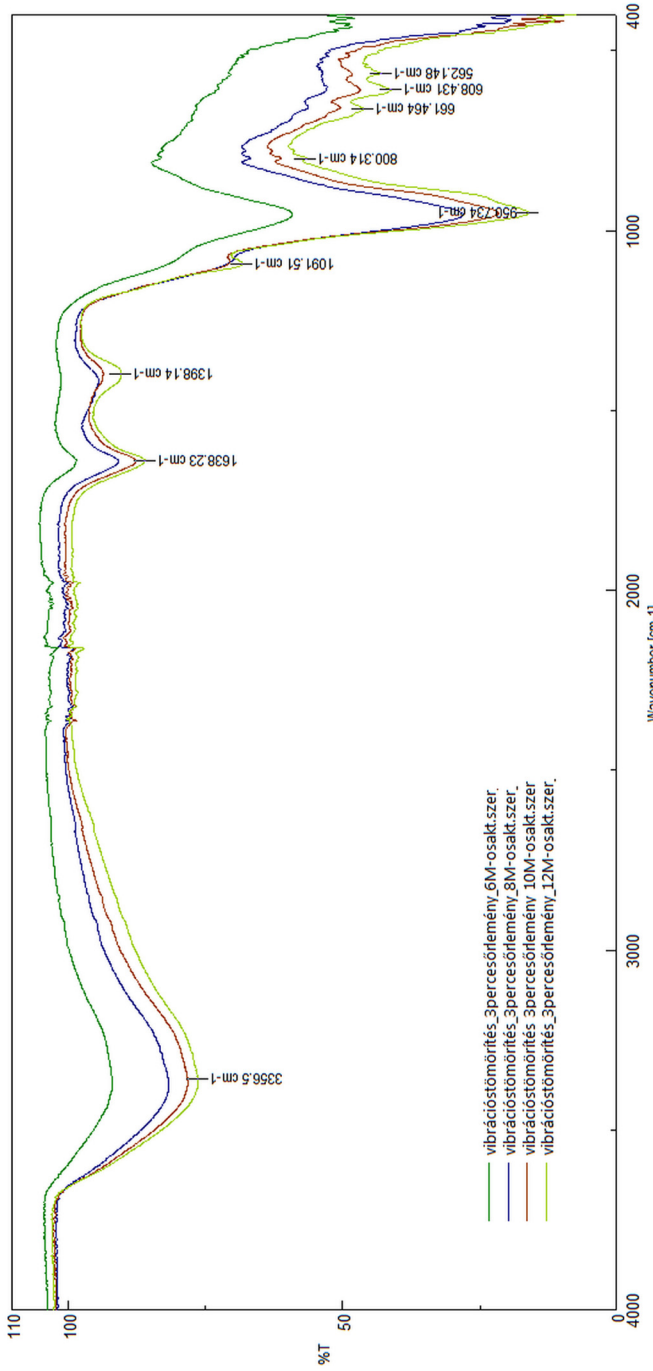
A nyers pernye FTIR spektruma (7.6.3.6. ábra) alapján megállapítható, hogy jelentős elnyelést 1100, 1020, 797, 675, 610 cm^{-1}-nél és 594 cm^{-1}-nél kapunk, ami a T-O-Si (T=Si, vagy Al) kötések aszimmetrikus és szimmetrikus nyújtó vibrációjára utal. Az 1414 cm^{-1} csúcs az O-C-O kötések nyújtó vibrációja, amely a pernyében lévő karbonátokra utal.

Őrlés hatására szerkezeti változás történt, ugyanis az 1100 cm^{-1}-es csúcs eltűnt, az őröletlen pernyénél 1020 cm^{-1}-nél jelentkező csúcs, pedig 1036 cm^{-1} értékhez tolódott (ami ugyanúgy a T-O-Si T=Si/Al aszimmetrikus nyújtó vibrációja). A 610 cm^{-1}-nél jelentkező csúcs szintén eltűnt, a 797, 676, és 593 cm^{-1}-hez tartozó csúcsok helyzete változatlan maradt. Az őrlési idő növelésével egyéb szerkezeti változás nem történt.

A geopolimerizációs reakció következtében több új csúcs jelent meg, ill. tolódott kisebb értékek felé, intenzitásuk jelentősen növekedett, több helyen változatlan maradt (7.6.3.7. ábra). Az 3356 cm^{-1}-nél megjelent csúcs az –OH, HOH kötések nyújtó vibrációjára utal, az 1638 cm^{-1} -es csúcs a HOH hajlító vibrációjára. Az 1398 cm^{-1}-hez tartozó csúcs az O-C-O nyújtó vibrációra utal. A nyers pernyénél 1036 cm^{-1}-nél jelentkező csúcs alacsonyabb értékek felé tolódott (950 cm^{-1}), intenzitása nőtt, ill kiegészült egy 1091 cm^{-1}-hez tartozó csúccsal, amely a 6 M-os aktiváló szerrel készült próbatest esetén alig jelentkezett, az aktiválószer moláris koncentrációjának növekedésével azonban nőtt. Ez szerkezeti átrendeződésre utal, Dimitrios és szerzőtárasai (2007) szerint a 950 cm^{-1}-es csúcs amorf aluminoszilikát gél képződésére, ami összefüggésben áll a pernye amorf fázisának oldódásával az erősen lúgos aktiváló oldatban, míg az 1091 cm^{-1} hullámszámhoz tartozó csúcs intenzitás növekedése összefüggésben állhat a csökkenő nyomószilárdsággal és a megváltozott moláris arányok hatására kialakult szilárdság szempontjából kedvezőtlenebb szerkezettel (vagy akár a kialakult geopolimer térháló erős lúgos közegben történt feldarabolódásával). Megállapítható, hogy minden csúcs intenzitása növekedett az aktiváló oldat moláris koncentrációjának növelésével.



7.6.3.6. ábra: Őröletlen és őrölt pernye FT-IR spektrumai



7.6.3.7. ábra: Vibrációs tömörítéssel, különböző moláris koncentrációjú aktiváló oldattal készült geopolimer próbatestek FT-IR spektrumai

A 800, 661, 608 és 562 cm^{-1}-hez tartozó csúcsok a Si-O-Si és Al-O-Si kötések szimmetrikus nyújtó vibrációjára utal, ezek a 6 M-os aktiváló oldattal készült próbatest esetén alig voltak megfigyelhetőek. A csúcsok intenzitása az aktiváló oldat moláris koncentrációjának növelésével nő, köztük a hidroxil kötésekhez tartozó csúcsoké is, amely a mintában található több szabad vízre utal, ami szintén csökkenti a nyomószilárdságot.

Összegzésként megállapítható, hogy a vizsgálatba vont lignit tüzeléséből származó pernye alkalmas geopolimer előállítására. A termék szilárdságát nagymértékben befolyásolja az őrlési finomság és a NaOH aktiválószer töménysége. Kísérleteink során 6 M NaOH koncentráció és a pernye 3 percig történő őrlése esetén értük el a legnagyobb egytengelyű nyomószilárdságot, 13,3 MPa-t.

Irodalom

J. Davidovits 1988b. Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer ’88, vol. 1, Compiegne, France, 1–3 June, pp. 25–48.

J. Davidovits, 1988c: Geopolymers of the First Generation: SILIFACEProcess. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer ’88, vol. 1, Compiegne, France, 1–3 June, pp. 49–67.

Davidovits, J. 1991. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. J. Therm. Anal. 37, pp. 1633–1656.

J. Davidovits, 1999: Chemistry of geopolymeric systems. In Terminology, Geopolymer ’99 Second International Conference, Saint-Quentin, France, pp9-39.

J. Davidovits (2011): Geopolymer chemistry and application. Published by: Institut Geopolimére 16 rue Galilée F-02100 Saint-Quentin France, ISBN: 9782951482050 pp. 283, 286.

J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey (2007): Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. Journal of Hazardous Materials A139 506–513.

van Deventer, J. S.J., Provis, J., L., Duxson, P. 2012: Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. Minerals Engineering, Volume 29, pp. 89–104.

Dimitrios Panias, Ioanna P. Giannopoulou, Theodora Perraki (2007): Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 301 246–254

Kostas Komnitsas, Dimitra Zaharaki – Geopolymerisation (2007): A rewiew and prospects for the minerals industry. Minerals Engineering 20 pp. 1261–1277.

S. Kumar, R. Kumar (2011): Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. Ceramics International 37, pp. 533-541.

R. Kumar, S. Kumar, S.P. Mehrotra (2007): Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. Resources, Conservation and Recycling 52 pp. 157-159.

S. Kumar, R. Kumar, T. C. Alex, A. Bandopadhyay, S. P. Mehrotra (2007): Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation. Advances in Applied Ceramics vol. 106, No 3 pp. 120-127.

K modul: Maradványanyag hasznosítás, befoglalás. Éves kutatási jelentés (2013). Nemzetközi együttműködésben megvalósuló alapkutatás a kritikus nyersanyagok hazai gazdaságfejlesztő potenciáljának kiaknázására" TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0005CRITICEL PROJEKT

Mucsi G., Csőke B., Mádai F., Debreczeni Á, Rácz Á, Molnár Z. (2013): Fine grinding of deposited fly ash carried out in various mills in order to improve the geopolymer properties. In: Nishkov, I., Grigorova, I., Mochev, M. (szerk.) Proceedings of XV Balkan Mineral Processing Congress. Konferencia helye, ideje: Sozopol, Bulgária, 2013.06.12-2013.06.16. Sofia: University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", pp. 864-868. Vol. 2.

Mucsi, G., Csőke, B., Molnár, Z. (2010): Laboratory investigation of geopolymer production from industrial waste materials. XII. International Mineral Processing Symposium Proceedings, 6-8 October 2010, Nevsehir, Turkey ISBN: 978-975-491-295-1 pp. 1235-1242.

Mucsi G., Csőke B., Molnár Z. (2012): Alkáli aktivált pernyealapú kötőanyag vizsgálata. Hulladékonline elektronikus folyóirat. 2012. február, Kiadó: A Miskolci Egyetem tudományos és nemzetközi rektorhelyettese. ISSN 2062-9133

P. S. Singh, T. Bastow, M. Trigg (2005): Structural studies of geopolymers by 29Si and 27Al MAS-NMR. Journal of Materials Science 40, 3951–3961.

J. Temuujin, R.P.Williams, A. van Riessen (2009): Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. Journal of Materials Processing Technology 209 5276–5280.

7.7. Hulladékok beágyazása

Mucsi Gábor[1], Molnár Zoltán[2]
Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet
E-mail: [1]ejtmucsi@uni-miskolc.hu, [2]ejtmolnar@uni-miskolc.hu

7.7.1. Beágyazásról általában

„A beágyazás (szilárdítás) olyan hulladékkezelési eljárások összefoglaló neve, amelyekkel a folyékony és iszap halmazállapotú veszélyes hulladékot – mérgező komponenseik kioldásának csökkentése végett – vázképző anyagokkal keverik össze mechanikailag és kémiailag stabil, szilárd anyag előállítása céljából" (Barótfi 2002).

A beágyazással csökkentik az oldhatóságot, mivel megváltozik a kémhatás, ill. a redoxipotenciál, így a beágyazás végterméke vízoldhatatlan anyag lesz. Ezek után rendezett lerakással elhelyezhető, vagy földfeltöltési célokra hasznosítható. (Barótfi 2002)

A beágyazási, szilárdítási eljárások alapja lényegében valamilyen vízben nem oldható kötőanyag és az adott hulladék megfelelő arányú, ellenőrzött hatásfokú keverése.

Barótfi összefoglalta a gyakorlatban alkalmazott beágyazási eljárásokat:

- cementalapú eljárások;
- mész-pernye alapú eljárások;
- hőre lágyuló anyagok (bitumen, polietilén, paraffin, aszfalt) felhasználásával végzett beágyazás;
- szerves polimerek (karbamid-formaldehid, poliésztergyanta stb.) alkalmazásához kötődő eljárások;
- kapszulázás;
- gipszképzési eljárások;
- üvegbe ágyazás.

A beágyazással, ill. szilárdítással a könnyebb kezelés érdekében a hulladék fizikai tulajdonságát kívánják javítani. Fő célok: biztonságos szállítás és könnyebb lerakhatóság elérése, a hulladék mérgező tulajdonságainak és környezetkárosító hatásának csökkentése vagy megszüntetése, továbbá építőanyagkénti hasznosítás elérése. A betonba ágyazás során a magas pH következtében a nehézfémek karbonátok és hidroxidok formájában kicsapódnak.

Az egyes eljárások előnyeit és hátrányait a 7.7.1.1. táblázat ismerteti.

Eljárás	Előnye	Hátránya
Cementalapú	Olcsó adalékanyagok: kidolgozott eljárások; ésszerűen megvalósítható berendezések. Az eljárás a hulladékok vegyi összetételének ingadozására nem érzékeny. A cement adagolásával szabályozható a szilárdság és a vízáteresztő képesség. Mérgező szervetlen vegyületekhez, a füstgáztisztítás szilárd és iszapmaradékaihoz jól alkalmazható.	A savas oldatokra a kis szilárdságú betonok érzékenyek; adott körülmények a beton bomlását idézhetik elő. Az egyes hulladékfajták esetében szükséges előkezelés és adalékok alkalmazása költségnövelő. A cement és más adalék növeli a tömeget és térfogatot. Szerves hulladék és mérgező anionok esetében nem megfelelő.
Mész, pernyealapú	Az adalékok olcsók és könnyen beszerezhetők; a berendezések egyszerűek. A lejátszódó reakciók jól ismertek (puccolános reakció). Mérgező szervetlen hulladékhoz füstgáztisztítók szilárd és iszapmaradékaihoz jól alkalmazható.	A stabilizált hulladéktömb érzékeny a savas oldatokra és a szervetlen szennyeződésekre, ami lassítja a kötési folyamatot. Szerves hulladékhoz és mérgező anionokhoz nem alkalmazható.
Szerves polimerek alkalmazása	Kis mennyiségű adalék szükséges a keverék megszilárdításához; a végtermék más eljárásokhoz viszonyítva kis sűrűségű. Száraz és nedves hulladék (főként iszap) esetében egyaránt jó eredményt ad. Különleges berendezés nem szükséges hozzá. Mérgező, szervetlen hulladékhoz jól alkalmazható.	A hulladékkomponensek laza szerkezetű gyantamátrixban helyezkednek el. A karbamid-formaldehid eljárás katalizátorai erősen savasak, a legtöbb fém kis pH-értéknél oldódik és belekerülhet a csurgalékvizekbe a polimerizálódás alatt. Egyes szerves polimerek biológiailag lebonthatók. A végleges lerakáshoz még tároló- és csomagolóeszközt is kell használni. Savas és erős oxidálószer-tartalmú, valamint szerves anyagú hulladékokhoz nem megfelelő.
Kapszulázás	A hulladék nem tud érintkezni a vízzel, így jól oldható anyagokhoz sikeresen alkalmazható. A kettős burkolat ellenáll a külső környezeti hatásoknak.	A felhasznált kötőanyagok drágák. Az eljárás energiaigényes (szárítás, hevítés). Speciális berendezéseket igényel, alkalmazásához laboratóriumi háttér és szakképzett személyzet szükséges.
Gipszképzés	Kevés adalékanyagot igényel, gyors a kötési idő. A termék stabil, nem éghető, biológiailag nem bontható. Nehézfém-visszatartása jó, részbeni szárítást igényel.	Csak szulfit vagy szulfittartalmú iszapra alkalmas. A kioldási jellemzők a cement- és mészalapú eljárásokéval azonosak. A kalcináláshoz többletenergia és külön berendezés szükséges.
Üvegbe való beágyazás	Igen jó hatásfokú beágyazás. A nyersanyagok olcsók.	Az eljárás energiaigénye nagy. Speciális berendezéseket és szakképzett személyzetet igényel.

7.7.1.1. táblázat: A beágyazási eljárások jellemzői (BARÓTFI, 2002)

A mészalapú eljárások esetén a mész vízzel és szilikátalapú anyagokkal végbemenő puccolános reakcióját használják fel. Ilyen szilikátalapú hulladék például a cementgyárak pora vagy a szénerőműi pernye.

A száraz szilárd hulladék bitumenbe, polietilénbe vagy paraffinba is ágyazható. A melegen, olvadt állapodban előllított termék a kihűlés során szilárdul meg. A hulladék szerves monomerekkel keverhető, amely polimerizálódva megszilárdul és rögzíti a hulladékot. Ezzel a módszerrel fémhordóban tárolt hulladék is rögzíthető a hordó műanyagba való ágyazásával.

Az olvadék üvegbe radioaktív hulladékok rögzítését végzik, majd hagyják kihűlni.

7.7.2. Pernyealapú beágyazások

Shahé Shnorhokian (Shnorhokian S. 1996) nehézfémek immobilizálását végezte mész-pernye kötőanyag segítségével. Kísérleteiben ércbányászati meddők stabilizálását vizsgálta, amelyek veszélyt jelentenek környezetükre, mivel szulfidos ásványaik oxidációja során savas bányavízzel (AMD) mobilizálódnak a nehézfémek. Az immobilizálás mértékét 1, 14 és 35 napos TCLP 2,85 pH melletti ecetsavas lúgzással tanulmányozták. Vizsgálták az alumínium, kalcium, króm, réz, vas, ólom, magnézium, és cink koncentrációt láng-atomabszorpciós módszerrel. SO_4^{-2} ionok analizálása ion kromatográfiával történt. Eredményeik alapján megállapították a különböző arányokban kevert mész-pernye keverékének alkalmasságát a nehézfémek immobilizilására. C típusú pernye és mész keverékével az oldható vas 98%-a, az oldható réz 70%-a, az oldható cink 55%-a, míg az oldható szulfát 20%-a immobilizálódott. Az F típusú pernye-mész keveréke jelentős mértékű vas kioldódás csökkenést mutatott, azonban a C típusú pernye esetén kisebb réz és cink kioldódás tapasztalható. XRD eredményeik kimutatták a gipsz képződését és a pirit-koncentráció csökkenését. Ettrengitet nem mutattak ki, valószínűleg a minták relatív alacsony pH-ja, ill. a reaktív alumínium hiánya miatt. Az eredmények valószínűleg amorf kalcium szilikátok jelenlétét is kimutatták, amelyek felelősek a kioldódás csökkenéséért.

Dél Spanyolországban a pernyéből előállított zeolitok szennyezett talajok szennyezőinek immobilizálására végeznek terepi kísérleteket (Moreno et al., 2001), mivel 1998 áprilisában magas nehézfém koncentrációjú pirites iszap öntötte el a területet. Habár a terület helyreállítása gyorsan elkezdődött, mégis a pirites iszap összekeveredve a talajjal relatíve magas szintű kioldható potenciális toxikus elemekkel (mint Zn, Pb, As, Cu, Sb, Co, Ti és Cd) szennyezte azt be. Fitoremediációs módszerekkel próbálták megakadályozni a szennyezett talajból történő kioldódást és ezzel együtt járó talajvíz szennyezést. Ennek más módszerrel történő megakadályozására 3,5 t nagy koncentrációjú NaP1 zeolitos anyagot is előállítottak

alacsony és magas üveges fázisú pernyéből (utóbbi esetén nagyobb volt a keletkezett termék zeolittartalma) 10 m^3-es reaktorban. Ezt a zeolitos anyagot különböző mennyiségekben alkalmazták (15-54 t/ha) 8 különböző kísérleti terepen. A zeolitos anyagot összekeverték a talajjal. Az egyik területen nem alkalmaztak zeolitos kezelést, hogy összehasonlítható legyen a fémkioldás csökkenés a többi területtel. A mintavételek a zeolit adagolást követő 1 és 2 év után történtek. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a kioldható elemek (mint Cd, Co, Cu, Ni és Zn) mennyisége lényegesen csökkent. A kioldódás csökkenése főként az ioncsere következtében valósult meg, de szerepet kapott az oldhatatlan fázisok kicsapódása is (a zeolit adagolás következtében a pH-nak 3,3-ról 7,6-ra történő növekedése miatt).

Pernye-zeolit cementet állítottak elő széntüzelésű erőmű pernyéjének felhasználásával (Dessouky et al., 2013). Az előállítás a pernye hidrotermális kalcinációjának elvén alapul. A cement előállításának elsődleges célja, hogy megvizsgálják a ^{137}Cs és ^{60}Co radionuklidok befoglalásának lehetőségét. Ezen elemekre/izotópokra végzett kioldási vizsgálatok kimutatták, hogy a pernye zeolit cement mátrix alkalmasabbnak bizonyult a cézium és kobalt radionuklidok befoglalására, mint a hagyományos portlandcement.

Oxidos alkotó	Pernye	Hagyományos portlandcement
CaO	8,79	61,2
SiO_2	45,81	21
Al_2O_3	24,17	4,74
Fe_2O_3	4,02	3,98
MgO	0,94	2,51
K_2O	2,65	0,6
Na_2O	0,87	0,29
Egyéb	7,68	2,43
Izzítási veszteség	4,84	3,42

7.7.2.1. táblázat: A pernye és portlandcement kémiai összetétele (Dessouky et al., 2013)

Az előállítás a nyers pernye hidrotermális kalcinációja útján történt. A pernye zeolitcement előállítását Jiang és Roy módszere szerint végezték, amelynek során a puccolános reakció (amelyet a hidrotermális reakció erősen aktivált) során képződő hidratált összetevőket prekurzorokként alkalmazták. Ez a módszer két lépést tartalmaz. Az elsőben pernye és kereskedelmi CaO keverékét használták, mint kiindulási anyagot Ca/Si=2-es mólarány

mellett. A pernye-CaO keveréket 1 M-os NaOH oldatban hidrotermálisan kezelték 3:1 oldat: szilárd anyag arány mellett, 4 órás hőkezeléssel 200°C-on folyamatos keveréssel. Ezt követően a terméket hűtötték és szűrték. A szűrés után maradt anyagot 3-szor desztillált vízzel átmosták, hogy a maradék NaOH-ot eltávolítsák. Második lépésben a szilárd anyagot 80°C-on szárították, majd 10°C/min felfűtési sebesség mellett 600°C-ra emelték a hőmérsékletet, majd 5°C/min felfűtési sebességel 800°C-ra.

A cementpépek előállítása során a pernye-zeolit cementnél 0,5 v/c (víz/cement) tényezőt alkalmaztak, míg a hagyományos portlandcement esetén 0,35-ös arányt (Dessouky et al., 2013).

A kioldási eredmények alapján azt tapasztalták, hogy a radionuklidok kioldása csökken a pernye-zeolit cement esetén, a kioldási kísérlet kezdetén még gyors a radioaktív anyagok kioldása, ez később lassúvá válik. A megkötődés főként a C-S-H gélben (rétegek közötti helyek) és a zeolit üregeiben történik a pernye-zeolit cement mátrix esetén. A kísérletek alapján megállapították, hogy mind a pernye-zeolit cement, mind pedig a hagyományos portlandcement megfelelő stabilizáló anyagnak tekinthető, különösen a pernye zeolit cement mátrix hatékony anyag kobalt és cézium immobilizálására radioaktív hulladékoknál (Dessouky et al., 2013).

Hu et al., (2013) talajmintavételt végeztek rézbányászat által szennyezett területről, kelet Kínában. A talajt 0-20 cm mélységből vették. A laboratóriumba szállított mintát szárították, aprították, majd 2 mm-es szitán szitálták. Pernyét és szalmát (a szalmát 1 cm-es darabokra vágták összekeverés előtt) adtak a talajhoz 5 és 2 m/m %-ban, ill. ezen két keverék homogén keverékét képezték. Adalékanyagot nem tartalmazó talajmintát használtak kontroll mérésre. Ezekből a (négy féle) keverékekből egyenként 6 db-ot készítettek, melyeket 24 db kb. 1,5 l-es műanyag edénybe töltöttek be. A mintákat felosztották két csoportra. Az első csoportot (12 mintával) 25 °C-os hőmérsékletű üvegházba helyezték 6 hétre. A talajmintákat vízzel locsolták, hogy a páratartalmat a talaj víztartó képességének 60%-os értékén tartsák. A $CaCl_2$-al kinyerhető Cu, Cd és Zn növényi elérhetőségét és a talaj mikroba aktivitását mérték. Eredményeik alapján megállapították, hogy az adalékanyagok csökkentették a nehézfémek elérhetőségét és mobilitását. A szalma egyedüli alkalmazása rendelkezett a legkisebb immobilizálási hatékonysággal és a kezelt talajok közül legtöbb nehézfémet ebből a talajból akkumulálták a növények. Habár a szalma növeli a szerves szén tartalmát a talajnak és a mikrobák aktivitását, egyedüli alkalmazása nem bizonyult megfelelőnek a talaj nehézfém tartalmának immobilizálására. A széntüzelésű pernye és pernye-szalma kombinációja feltűnően megnövelték a pH-t és csökkentették a nehézfémek mobilitását. Ezáltal csökkent a növények által felvett nehézfémek mennyisége, növelte a mirkobiális aktivitást és javította a talaj minőségét.

7.7.3. Geopolimer, mint befoglaló anyag

A pernyék általában nagy menyiségű Si-Al üveges fázisból és kisebb mennyiségű kristályos részből állnak. Ez az üveges fázis általában a fő reaktív komponens. A nagy amorf SiO_2 és Al_2O_3 tartalomnak köszönhetően a pernye alkalmas geopolimer alapanyagnak, ahogy azt a 7.6. fejezetben bemutattuk. A lúgos aktiváló szerrel történő összekeverés közben fenti amorf fázisok feloldódnak a reakció prekurzorát képezve.

A geopolimerek hosszúláncú Si-O-Al térhálós szerkezetű anyagok, a mesterséges zeolitokéhoz hasonló amorf mikroszerkezettel. A geopolimerizáció folyamata magában foglalja a Si és az Al elővegyületek oldódását, migrációját és a poliemrizációját. Oldható kovasavat adagolhatunk a keverékhez az oldott kovasav koncentrációjának növelése érdekében, ami a reakciót gyorsítja.

A geopolimer technológia széles körben alkalmazott, mint pl. szilárdítás/stabilizálás (S/S) kötőanyaga, ami egy hatékony módszer a hulladékok ártalmatlanítására (immobilizálására) még nagy nehézfém tartalom esetén is. A pernyealapú geopolimerek hatékony rendszereknek bizonyultak a relatíve alacsony ár és jó kezelhetőség miatt. A nehézfém tartalmú hulladékok kezelése mellett a geopolimerek alkalmasak alacsony radioaktivitású hulladékok befoglalására is (Phair et al., 2004). A geopolimer rendszerek hasonlóságokat mutatnak a hidraulikus kötőanyagokkal a befoglalási mechanizmus tekintetében fizikai vagy kémiai tulajdonságok vonatkozásában. A nehézfémek a szerkezet részévé válnak a töltések kiegyenlítésével vagy fizikailag kötöttek maradnak a környező térhálós szerkezetben (Pereira et al., 2009).

Más hagyományos kötőanyag technológiákkal összehasonlítva máig nincs megfelelő kutatási anyag az összetétel, előkészítés, mikroszerkezet és geopolimer tulajdonságok (pl. szilárdság) közötti összefüggés tekintetében.

Arioz és szerzőtársai (Arioz et al., 2012) a technológiai körülmények hatását vizsgálták a geopolimer fizikai és mechanikai tulajdonságaira és mikroszerkezetére. Vizsgálataik során az F típusú pernyét 12 M-os NaOH oldattal és nátrium szilikáttal aktiválták. A geopolimer keveréket 40 ^oC, 80 ^oC és 120 ^oC-on hőkezelték 6, 15 és 24 óra tartózkodási idő mellett. A nyomószilárdságot 7, 28 és 90 napos korban vizsgálták. A 28 napos minta töretét kioldódási tesztnek (USEPA TCLP: toxicity characteristic leaching procedure) vetették alá ICP-OES módszert alkalmazva. További analitikai módszerként FTIR, SEM és XRD módszert alkalmaztak.

A szilárdsági eredményeket az 7.7.3.1. táblázat mutatja.

Hőmérséklet °C	Időtartam (óra)	Nyomószilárdság 7 napos korban (MPa)	Nyomószilárdság 28 napos korban (MPa)	Nyomószilárdság 90 napos korban (MPa)
40	6	4,45	21,18	31,82
40	15	7,71	23,51	30,89
40	24	6,97	22,2	23,27
80	6	18,52	28,82	36,89
80	15	33,22	34,92	41,23
80	24	30,66	37,47	47,29
120	6	20,09	33,24	25,33
120	15	39,72	33,74	37,66
120	24	33,6	51,45	36,95

7.7.3.1. táblázat: Nyomószilárdsági eredmények (ARIOZ et al., 2012)

Az USEPA módszer szerint az oldószer (ecetsav) pH-ját 4,93+-0,05-re kell beállítani a kioldási vizsgálat előtt (Galiano et al., 2011). A szilárd anyagot és az oldószert főzőpohárban 20:1 L/S arányt alkalmazva összekeverjük és 18 óra tartózkodási időt követően fázisszétválasztásnak (szűrés) vetjük alá a zagyot. A folyadék fázist ICP-OES módszerrel elemezzük. A kioldási vizsgálat eredményeit láthatjuk a 7.7.3.2. táblázatban.

Hőmérséklet °C	Időtartam (óra)	As (ppb)	Hg (ppb)	Zn (ppb)	Pb (ppb)	Cr (ppb)	Cd (ppb)
40	6	<0,377	<3,096	<1,461	<8,065	9,855	<1,95
40	15	<0,377	<3,096	20,74	8,699	16,18	8,034
40	24	<0,377	<3,096	<1,461	<8,065	14,01	8,761
80	6	<0,377	<3,096	<1,461	<8,065	8,251	<1,95
80	15	<0,377	<3,096	35,39	<8,065	8,774	6,435
80	24	<0,377	<3,096	<1,461	10,69	22,88	<1,95
120	6	<0,377	<3,096	<1,461	<8,065	14,95	<1,95
120	15	58,86	47,42	17,14	<8,065	12,13	<1,95
120	24	191	177,6	<1,461	<8,065	10,84	<1,95
Pernye		400	394,2	<1,461	<8,065	57,52	<1,95
US EPA Standards		0,005	0,0002	0,3	0,005	0,005	0,001

7.7.3.2. táblázat: Nehézfém tartalom a folyadék fázisban (Galiano et al., 2011)

Fenti eredményekből (7.7.3.2. táblázat) látható, hogy az As és a Hg sikeresen immobilizálható a szerkezetben.

Nyersanyagok összetétele (tömeg%)			
Komponens	**Elektrosztatikusan leválasztott friss pernye**	**Deponált pernye**	**Kaolin agyag**
SiO_2	2,4	21,2	49,3
Al_2O_3	1,2	4,3	35
CaO	30,6	14,9	0,1
MgO	16,4	11,6	0,3
Na_2O	4,3	0,5	0,2
Fe_2O_3	8,2	6,4	1,1
K_2O	0,3	0,2	0,2
TiO_3	-	-	1,1
SO_3	14	4,7	-
Izzítási veszteség (L.O.I)	22,6	36,3	12,9 (1000°C)

7.7.3.3. táblázat: Kiindulási anyagok oxidos összetétele (Bankowski et al., 2004)

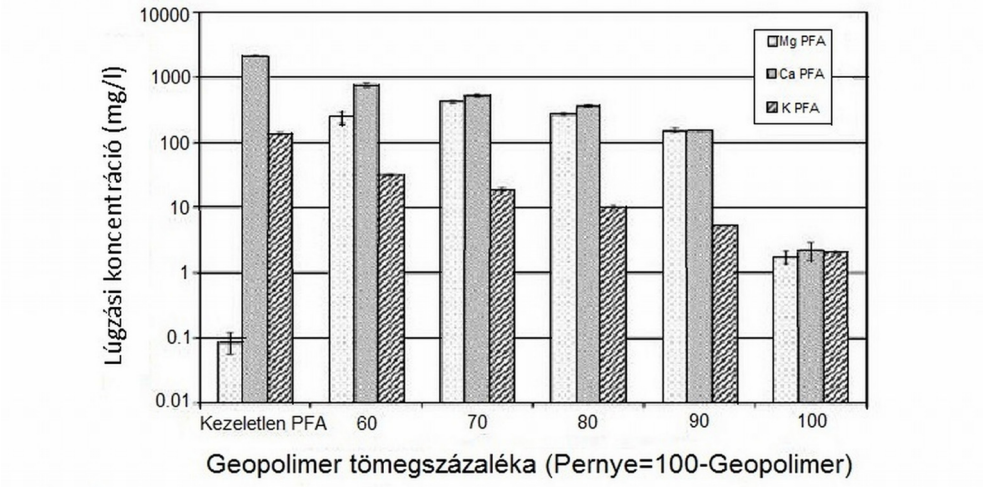
Nyomelem elemzés eredményei az elektrosztatikus szeparátorral frissen leválasztott pernye alapú geopolimerek esetén µg/l											
PFA (%)	**As**	**Ba**	**Cr**	**Cu**	**Mn**	**Mo**	**Ni**	**Se**	**Sr**	**V**	**Zn**
100	12	270	4	18	10	11	26	740	31200	n.a.	38
60	2	120	n.a.	n.a.	n.a.	14	n.a.	110	11500	10	n.a.
50	n.a.	110	n.a.	n.a.	2	13	n.a.	100	9900	7	40
40	2	70	n.a.	n.a.	n.a.	17	n.a.	130	5500	50	n.a.
30	2	80	n.a.	n.a.	260	13	160	110	4500	40	30
20	1	80	n.a.	n.a.	140	12	90	60	2400	40	30
10	1	70	n.a.	4	280	14	100	60	1100	130	70
n.a.: Nincs adat											

Nyomelem elemzés eredményei lerakott pernye alapú geopolimere esetén (µg/L)											
LFA (%)	**As**	**Ba**	**Cr**	**Cu**	**Mn**	**Mo**	**Ni**	**Se**	**Sr**	**V**	**Zn**
100	75	150	n.a.	10	510	18	14	140	11300	1	4
70	1	140	n.a.	n.a.	10	12	n.a.	100	11200	10	8
60	3	240	n.a.	10	310	18	15	90	9600	20	70
50	1	290	n.a.	4	540	14	30	90	6900	23	40
40	2	290	n.a.	n.a.	580	10	35	80	5200	40	340
30	n.a.	130	n.a.	2	820	6	69	60	2600	32	140
20	2	70	n.a.	n.a.	420	7	45	40	1400	70	30
10	3	30	n.a.	1	240	7	40	10	500	155	61
n.a.: nincs adat											

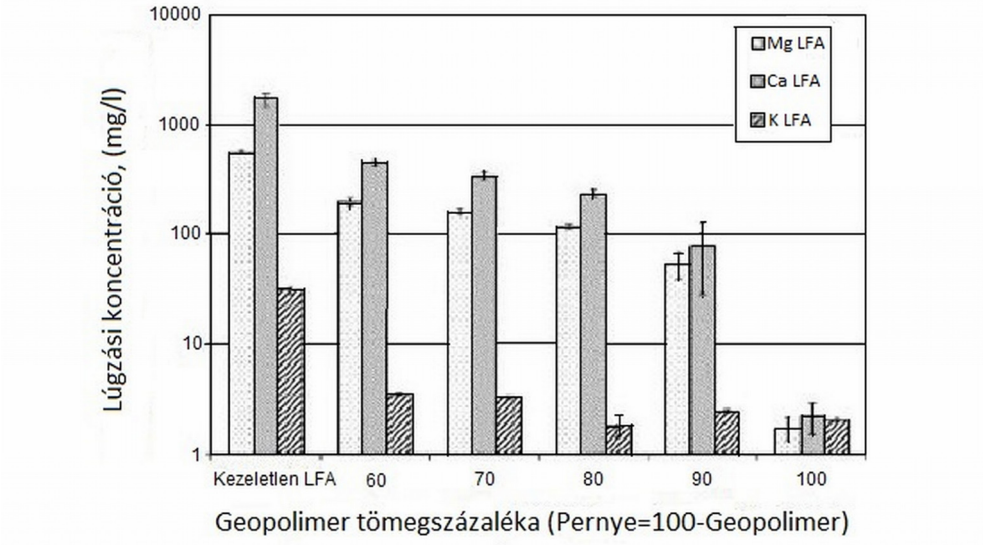
7.7.3.4. táblázat: Nyomelem tartalom a geopolimerben (BANKOWSKI et al., 2004)

Bankowski és szerzőtársai (Bankowski et al., 2004) elektrosztatikus szeparátorral leválasztott friss (PFA) és deponált (LFA) pernyét stabilizáltak geopolimerrel, majd elvégezték azok kioldási vizsgálatait. A kioldási vizsgálatok során 40 fémre és nehézfémre fókuszáltak.

A geopolmer alapanyagként alkalmazott metakaolint 750°C-os 10 órás hőkezeléssel állították elő. A kiindulási anyagok oxidos összetételét mutatja a 7.7.3.3. táblázat.



7.7.3.1. ábra: Fő elemek kioldási vizsgálata (PFA geopolimer) különböző pernyetartalom mellett (Bankowski et al., 2004)



7.7.3.2. ábra: Fő elemek kioldási vizsgálata (LFA geopolimer) különböző pernyetartalom mellett (Bankowski et al., 2004)

Az eredmények szerint a geopolimer egy hatékony befoglaló anyagnak bizonyult, ugyanis számos fém kioldási aránya csökkent, úgymint kalcium, arzén, szelén, stroncium és bárium. A fő alkotóelemek kioldási koncentrációja a deponált pernye esetében általában alacsonyabbra adódott, mint a friss pernyéé. A nehézfémek esetében is hasonló helyzet állt elő, ugyanis a friss pernye oldat nehézfém koncentrációja magasabb volt, mint a deponált pernyéé (7.7.3.4. táblázat). A maximális pernye arány a geopolimerben a friss pernyéből 60% a deponált pernyéből pedig 70% volt a geopolimer tömegére vonatkoztatva. Az XRD és SEM eredmények bizonyítják, hogy létrejött a geopolimer és a pernye közötti kapcsolat, ami összhangban van a kioldási vizsgálat eredményeivel.

A geopolimer szerkezet csökkenti a Ca és a K kioldási értékeit, kifejezetten alacsony pernye adagolás mellett. Továbbá a Mg kioldása növekedett a pernye geopolimer keverékben a kezeletlen pernyéhez viszonyítva (7.7.3.1. és 7.7.3.2. ábra).

Az eddigi eredmények szerint a geopolimerrel történő stabilizálás egy megvalósítható módszer a barnaszén pernye hatékony kezelésére. Mindamellett további vizsgálatok szükségesek a módszer optimálására a pernye egyedi tulajdonságait figyelembe véve.

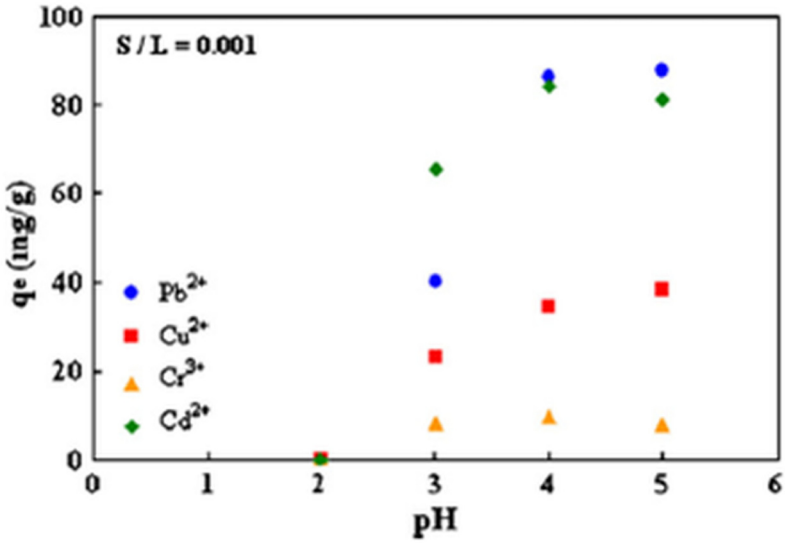
Cheng és szerzőtársai (T.W. Cheng et al., 2012) nehézfémek geopolimerekkel történő adszorpcióját vizsgálták. Magát a geopolimert metakaolin és lúgos oldat meghatározott keverékeként állították elő szobahőmérsékleten, majd aprították azokat a megfelelő szemcseméretre. Különböző nehézfémek (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} és Cd^{2+}) adszorpciós hatékonyságát tanulmányozták vizes oldatokban diszkrét kísérleti körülmények mellett. Az eredmények azt igazolták, hogy a fenti nehézfémek megköthetőek a geopolimer szerkezetben. Optimális megkötődést a vizsgált komponensek közül a Pb^{2+} esetében tapasztaltak.

A geopolimer szintézise egyszerűbb folyamat, mint a zeolit előállítása (Rees, C.A et al., 2008). Ezért a geopolimer adszorbenssel történő szennyvíztisztítás egy megvalósítható eljárásnak mutatkozik. Wang et al. (2007) pernyealapú geopolimert használtak vizes oldatból Cu^{2+} megkötésére. Az elért adszorpciós kapacitás 92 mg/g volt, ami jelentősen magasabb érték, mint a pernyével vagy természetes zeolittal elért eredmény. Zhang és szerzőtársai (Zhang et al., 2008a, Zhang et al., 2008b) sikeresen immobilizáltak Cr^{6+}, Cd^{2+} és Pb^{2+} nehézfémeket pernyealapú geopolimer kötőanyagot alkalmazva. Megfigyelték, hogy kémiai kötések jönnek létre a geopolimer gélben vagy a szilikát/aluminoszilikát fázisban, és ez összefüggésben van a szulfidion Cr^{6+} redukáló szerepével.

A lúgos oldat nátrium szilikátból (tömegarány: SiO_2:Na_2O=3,3, töménység Na_2O=6–7% és SiO_2=23–25%) és 10M NaOH oldatból állt (analitikai tisztaságú) a következő mól aránnyal jellemezve SiO_2/Na_2O=1,0. A metakaolint kaolin 650 ^oC-on 3 óráig történő kalcinálásával

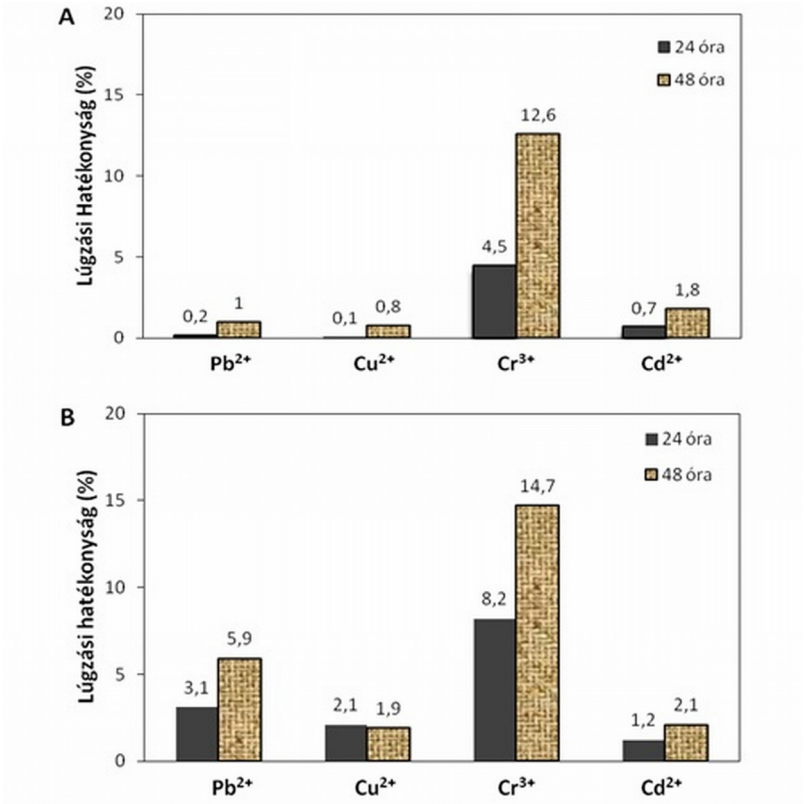
(dehidrálásával) állították elő a reaktivitás növelése érdekében. A szilárd és folyadék összetevők keverését 15 percig (szilárd:folyadék arány = 1:3) mechanikai keverőben végeztek, ami után a keveréket 50 mm élhosszúságú kocka sablonokba öntötték és vibrálással tömörítették 5 percig a buborékok eltávolítása érdekében. A geopolimert 3 napig 25 °C-os hőmérsékleten tárolták, majd eltávolították a sablonból, végül letörték és szitálták azokat. Így előállították a 1,2-1,4 mm mérettartományú frakciót. Az adszorpciós teszt előtt a minták kristályszerkezetét XRD-vel, mikroszerkezetét pedig SEM módszerrel tanulmányozták.

A vizes oldat pH-ja meghatározó tényezőnek bizonyult az adszorpciós folyamat szabályozása szempontjából. A nehézfém oldat pH-ja fokozatosan 2-ről 5-re növekedett, minek eredményeképp az adszorpciós hatékonyság nőtt, amit a 7.7.3.3. ábra szemléltet. A geopolimeren adszorbeált nehézfém mennyisége nőtt az oldat pH-jának emelkedésével. Ennek oka, hogy amikor az oldat H+ ion koncentrációja magasabb, az adszorbens elkezdi megkötni azokat, ezért a nehézfém adszorpciós képesség csökken alacsonyabb pH értékeknél.



7.7.3.3. ábra: A kindulási pH nehézfém adszopcióra gyakorolt hatása (Zhang et al., 2008a, Zhang et al., 2008b)

A nehézfém adszorpció a következőképpen alakult: Pb^{2+}=86.2 mg/g, Cu^{2+}=40.9 mg/g, Cr^{3+}=9.8 mg/g, és Cd^{2+}=68.9 mg/g. A deszorpciós vizsgálatok során megállapították, hogy alacsonyabb a kioldódás 25°C-on, mint 80°C–on. Továbbá a vizsgált nehézfémek közül a króm oldódott ki a legnagyobb mértékben.



7.7.3.4. ábra: Vizes kezelés nehézfémek kioldódására gyakorolt hatása, A) 25 és B) 80 °C-on (Zhang et al., 2008a, Zhang et al., 2008b)

Kioldási hatékonyságot (%) a következő módon számították:

$$\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} 100 \qquad (7.7.3.1.)$$

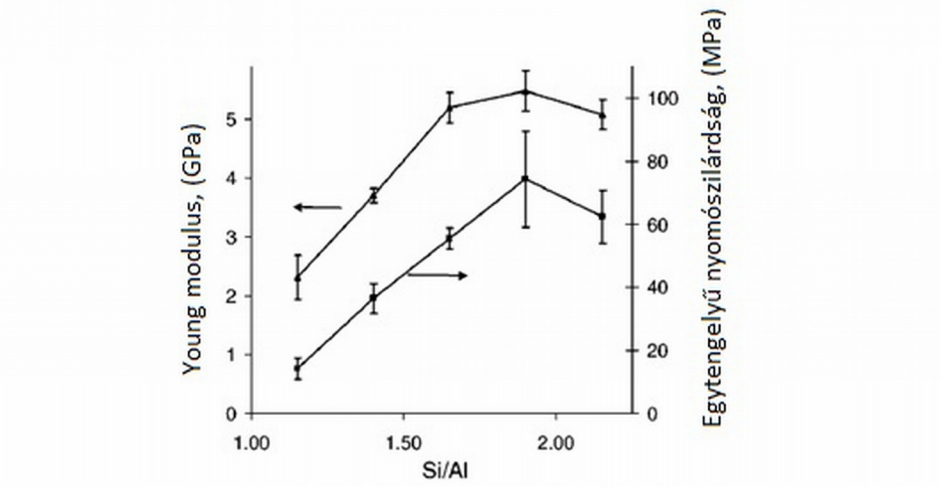
ahol c_o a kiindulási nehézfém koncentráció ppm-ben és c_{eq} pedig az oldat maradék nehézfém koncentrációja az egyensúly elérését követően (ppm).

Egy mechanisztikus modelt javasoltak a geopolimer összetevőivel és szerkezetével összefüggésben Duxson és szerzőtársai (P. Duxson, et al., 2005). A kísérletekhez a Metastar 402 márkanevű metakaolint használták (Imerys Minerals, UK). Kémiai összetételét XRF készülékkel határozták meg: $2{,}3 \cdot SiO_2 : Al_2O_3$. Fajlagos felülete 12,7 m^2/g volt. A nátrium szi-

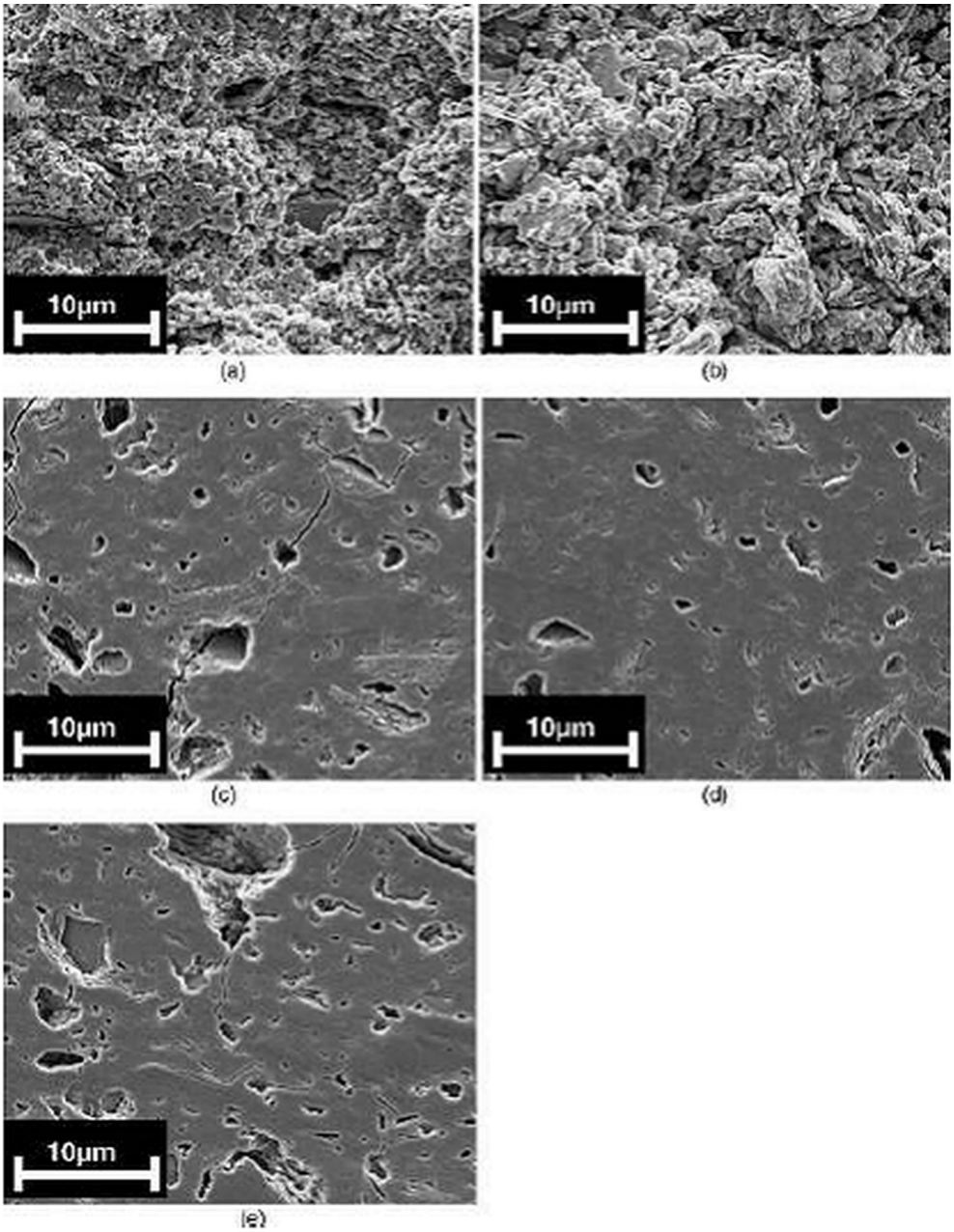
likát oldat összetétele a következő volt: SiO_2/Na_2O=R (0.0, 0.5, 1.0, 1.5 és 2.0) és H_2O/Na_2O = 11. Előállítása amorf kovasav (Cabosil M5, 99.8% SiO_2) megfelelő koncentrációjú nátrium hidroxid oldatban történő oldásával történt. Az oldatokat minimum 24 óráig tárolták a felhasználás előtt az egyensúly elérése érdekében. A NaOH oldatot NaOH pellet (Merck, 99.5%) Milli-Q vízben történő oldásával készítették el zárt edényekben a karbonátosodás elkerülése végett.

A geopolimer mintákat (homogén zagy állapotot létrehozva) mechanikai keveréssel állították elő a metakaolin és lúgos szilikát oldat megfelelő sztöchiometriai arányának betartása mellett, azaz Al_2O_3/Na_2O=1. A 15 perces keverést követően 15 percig vibrálással tömörítették a geoplimer pasztát a levegő eltávolítása céljából, mielőtt teflon formákba öntötték és a levegőtől teljesen elzárták. A mintákat 40 °C-on tartották laboratóriumi kemencében normál légköri nyomáson 20 órán át. Ezután eltávolították a formából és zárt edényekbe helyezték, a próbatesteket szobahőmérsékleten tárolták a vizsgálatokig. A próbatesteket különböző Si/Al mólarány mellett készítették el ötféle lúgos aktiválószer koncentrációt alkalmazva, R = 0; 0,5; 1,0; 1,5 és 2,0. Ez öt teljesen különböző összetételt eredményezett a következő elméleti összetétellel: M $(SiO_2)z\,AlO_2 \cdot 5.5\,H_2O$, ahol z = 1,15, 1,40, 1,65, 1,90 és 2,15.

A metakaolin lúgos aktiválásával előállított geopolimer (Si/Al arány 1,15 … 2,15) mechanikai szilárdsága és Young modulusa összhangban volt a SEM módszerrel meghatározott mikroszerkezettel. A próbatestek mikroszerkezete jelentős porozitást mutatott a ≤1,40 Si/Al arány mellett és homogén szerkezetet tapasztaltak a Si/Al ≥1.65 esetben (7.7.3.5. és 7.7.3.6. ábra).



7.7.3.5. ábra: Geopolimerek Young modulusa és nyomószilárdsága
(P. Duxson et al., 2005)



7.7.3.6. ábra: Na geopolimerek SEM felvételei
a) 1,15, b) 1,4, c) 1,65 d) 1,9, e) 2,15 (P. Duxson et al., 2005)

A homogén mikroszerkezettel rendelkező próbatest Young modulusa majdnem azonos volt, ami arra enged következtetni, hogy a geopolimer Young modulusát nagymértékben annak mikroszerkezete határozza meg, szemben a korábbi egyszerű meglátással, miszerint az összetétel a fő meghatározó tényező. A geopolimer szilárdsága 1,9 Si/Al aránynál érte el maximumát, ezután a szilárdság lecsökkent szemben az összetétel alapján becsült eredményekkel. A nagy SiO_2 tartalom esetében bekövetkezett szilárdság csökkenés nagymértékben a nem reagált anyaggal magyarázható, amely hibahelyet jelent a szerkezetben.

Duxson és szerzőtársai (Duxson et al., 2007) többek között a gyengén reagált rendszerekben előforduló szabad alkáliák és szilikátok következményeivel foglalkoznak.

A geopolimer kötőanyagok pszeudo- vagy proto-zeolitos szerkezete lehetővé teszi a radioaktív anyagok befoglalását. Elsősorban a cézium és a stroncium képes erős kémiai kötéssel kapcsolódni, miáltal azokat hatékonyan immobilizálja a mátrix. Erősebb kötések alakulnak ki, mint a hagyományos cementes beágyazási technológiákra jellemző egyszerű fizikai vagy gyenge kémiai kötések.

A pernyék összetétele nagyon változatos, fő kristályos fázisai általában a kvarc és a mullit, és emellett többnyire 40-80% amorf részaránnyal rendelkeznek. A kvarc származhat a szén kísérőásványaiból (elsődleges kvarc), valamint az égetés közben is létrejöhet (másodlagos kvarc). A mullit pedig az égetés során keletkezik a bomlott agyag szilárd fázisú reakciójaként és/vagy az aluminoszilikát olvadék kristályosodása következtében. Ezen folyamatoknak jelentős hatása van az Al/Si arányra.

Pietersen és szerzőtársai (Pietersen HS et al., 1989) bemutatták hogy az erőműi pernye oldódása nagymértékben függ annak amorf arányától, magas folyadék-szilárd arány (l/s=1000/1) mellett erős NaOH oldatban. Pietersen et al., (1989) megállapították, hogy az üveg kémiai tulajdonságának csekély hatása van a reaktivitásra és, hogy az Al, Si és K oldási aránya majdnem megegyezett. Brouwers és van Eijk (Brouwers HJH & Van Eijk RJ 2002) azonban ismertette, hogy a „csökkenő mag modell" alkalmazható a Pietersenék által megfigyelt jelenség leírására. Tulajdonképpen a pernyeszemcsék külső héjának oldódása kevésbé reaktív, mint a belső rész a különböző kémiai összetételnek köszönhetően. Ebből kiindulva az osztályozott pernye alacsonyabb l/s arány mellett (50/1) nem mutatott volna reaktívabb belső héjat. A geopolimer rendszerek sokkal alacsonyabb L/S aránya és a pernye oldódása ezen feltételek mellett különbözött, bizonyos esetekben az amorf timföld oldhatóbb, mint az amorf kovasav (Sindhunata et al., 2006). Ez ellentétben van a metakaolint tartalmazó geopolimerekkel, ahol az Al_2O_3 kevésbé oldódik, mint a SiO_2.

A pernye oldódási eredményeit és a geopolimerek mikrokémiáját alapul véve megállapítható, hogy az amorf aluminoszilikát fázis a reaktív komponens. A szilárdság optimált pernye geopolimer mikrokémiai kutatásai bemutatták, hogy a Si/Al és Na/Al arányok hasonlóak, mint a metakaolin rendszerekben (Fernández-Jiménez A & Palomo A. 2005).

Williams & Riessen (2010) kutatásuk során két különböző módon állítottak elő geopolimereket, a különbség a SiO_2 és Al_2O_3 tömegarány számításában volt. Az első esetben az XRF által kapott oxidos összetételét, a másodikban pedig a fenti komponensek amorf részarányát vették alapul.

A pernyét 10 percig keverték az aktiváló oldattal (800 fordulat/min) egy függőleges tengelyű keverővel (ARE-250, Thinky Japan), amit egy 30 mp-es vibrálás követett 2000 percenkénti fordulatszámon. A mintákat 25 ml-es csavaros polietilén (PE) tetővel ellátott polipropilén (PP) sablonba öntötték és 75 ^{o}C-on tartották 24 órán keresztül egy szárítószekrényben. A mérések előtt 24 órával távolították el a próbatesteket a sablonból. A felső felületet P80-as papírral borították.

Pernye származása	**Halmaz összetétel**	**Amorf összetétel**
Collie	7 (3)	29 (7)
Port Augusta	24 (8)	48 (12)
Bayswater	Túl gyenge volt teszteléshez	9,5 (12)
A		
Pernye származása	**Halmaz összetétel**	**Amorf összetétel**
Collie	0,7 (3)	1,8 (2)
Port Augusta	1,4 (2)	2,0 (1)
Bayswater	Túl gyenge volt teszteléshez	1,0 (1)
B		

7.7.3.5. táblázat: Átlagos A) nyomószilárdság (MPa) és B)Young modulus (GPa) Williams & Riessen (2010)

A geopolimer előállításának elfogadott módszere a komponensek arányának számításához az oxidos összetétel meghatározása. Szemben az iparban használt alapanyagokkal, a pernye nem vesz részt teljes mértékben a reakcióban, ezért fontos a reakcióképes fázisok (arány) meghatározása. Az oxidos halmaz összetételt XRF (röntgen fluorescens spektroszkópia) módszerrel határozták meg, az amorf komponensek meghatározásához pedig XRF és kvantitatív XRD módszer kombinációját használtak.

Az amorf részarányt figyelembe véve készült geopolimer szilárdsága jelentősen magasabbra adódott, mint az oxidos összetétel alapján számított keverék esetében. A bemutatott módszert alkalmazva a pernye alapú geopolimer a metakaolin geopolimerhez hasonló fizikai tulajdonságokat ért el.

Izquierdo et al., (2009) pernyealapú geopolimerek oldhatóságát hasonlították össze a nyers pernye oldhatóságával a veszélyes komponensek geopolimer mátrix általi visszatartásának tanulmányozására. A pernyealapú geopolimer számos nyomelem immobilizálására alkalmas volt a kísérletek eredményei alapján: Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Sn, Th, U, Y, Zr és a ritkaföldfémek. Számos elem kioldási szintje azonban emelkedett a geopolimerizáció következtében (magas pH hatására az oxianionos mobilitás javult), ilyenek pl. a As, B, Mo, Se, V, W. Ez azt jelenti, hogy az optimális keverék összetétel, szintézis és előállítási körülmények alapvető fontosságúak annak érdekében, hogy egy hosszú távon is stabil végterméket kapjunk, amely biztosítja a hatékony befoglalást.

Kísérleteikhez az EN 12457-2 szerinti egyszerű szakaszos kioldási vizsgálatot alkalmazták az elemek oldható anyag tartalmának meghatározásához a pernyében, acélipari salakban és pernyealapú geopolimerben. A geopolimer próbatesteket <200 μm szemcseméretűre aprították, az oldhatósági vizsgálatokat L/S=10 l/kg arány mellett hajtották végre. Oldószerként deionozált vizet használtak. A keverést egy függőleges tengelyű rázógépben végezték (10 rpm) 24 órás tartózkodás idő mellett. Minden esetben ismételt kísérletet hajtottak végre. Az oldat elemi összetételét ICP-AES és ICP-MS módszerekkel vizsgálták.

Azt érdemes megjegyezni, hogy a fenti kioldási vizsgálatot aprított anyagon hajtják végre, ezért meglehet, hogy az így kapott eredmények túlbecsült értékek a szilárdanyag nagy fajlagos felületének köszönhetően.

A fő immobilizációs mechanizmus inkább fizikai befoglalás volt, mint kémiai stabilizálás a vizsgált salak/pernye, K-szilikát/víz geopolimer rendszerben.

Izquierdo és szerzőtársai (Izquierdo et al., 2009) munkájukban kitértek a geopolimer nyomelem szennyezőinek visszatartási mechanizmusaira.

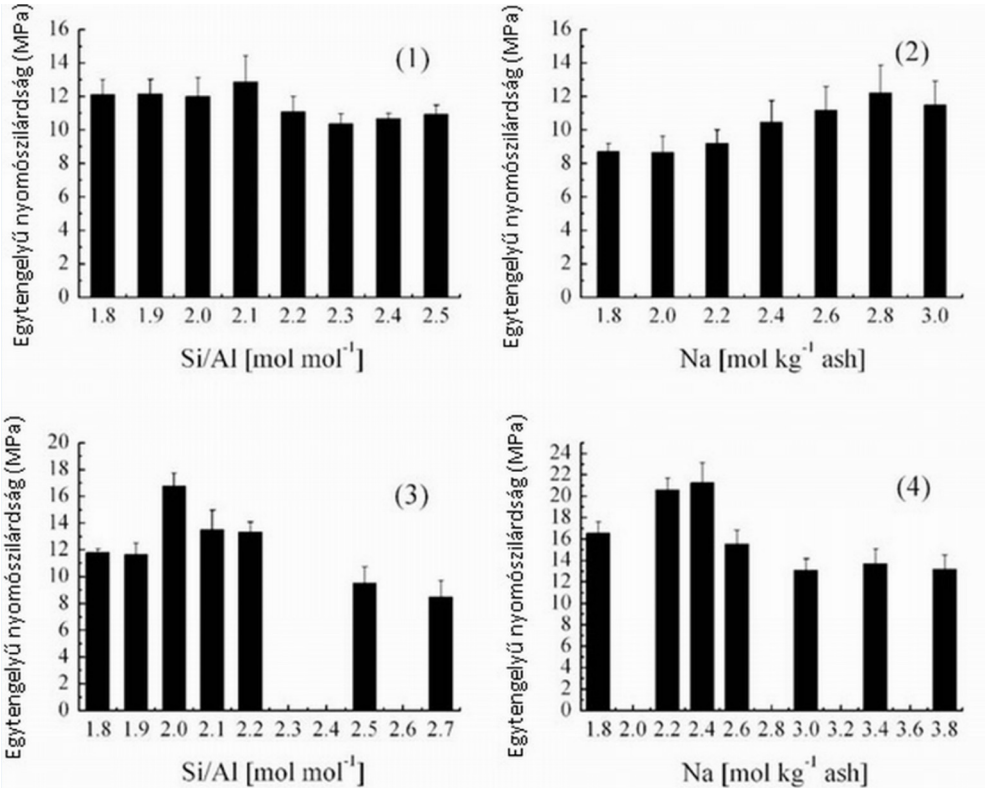
Szerkezetben (framework) történő visszatartás: A kilúgzási vizsgálatok során tapasztalt rendkívül kismértékű kioldódás hátterében a nyomelem szennyezők teljes asszimilációja áll, mint mátrix formáló elemek. A Ca kivételével ennek kis jelentősége van.

Kémiai visszatartás: Ba, Ca, Cu, Cd, Fe, Ni, P, Pb, Sr, Sn, és Zn esetén. Ezek közül néhány beépül a szerkezetbe, és asszimilálódhatnak is a geopolimer szerkezetben. A lúgos körülmények ahhoz is hozzájárulnak, hogy a nehézfémek immobilizálódjanak, ami akár fizikai mikro-beágyazással is kiegészülhet: Cd, Cu, Cr (III), Pb.

A kémiai visszatartó mechanizmus erősen függ a (1) fémtartalomtól, (2) az anyag fejlődésétől, (3) a lúgzás körülményeitől, főként a pH-tól.

Fizikai visszatartás: A geopolimer fizikai tulajdonságainak optimalizálása rendkívül fontos ebben az esetben, mivel, a jó szerkezet meggátolja a szivárgást, alacsony lesz a kilúgzás. Az oxianionok esetén pedig ez az egyetlen visszatartási mód.

Zheng et al., (2010) települési szilárd hulladék égetőműi pernye immobilizálásával, szilárdításával kapcsolatosan végeztek kísérleteket geopolimerizációt alkalmazva. A lúgos aktiválószer adagolásának és Si/Al mólarányának hatását kutatták a TSZH pernye alapú geopolimer nyomószilárdságra és mikroszerkezetére. A legmagasabb szilárdságot közepes aktiválószer adagolás és Si/Al arány mellett értek el, az optimális Na/TSZH pernye és Si/Al mólarány 2,8 mol/kg és 2,0 volt.



7.7.3.7. ábra: A 7 napos nyomószilárdsági eredmények különböző mólarányok mellett (L. Zheng et al., 2010)

Az IR spektrum azt mutatta, hogy magasabb lúgos aktiválószer adagolás fokozta az eredeti aluminoszilikát fázisok szerkezeti hibáit és a geopolimer térháló magasabb szintű polimerizációját okozta. Alacsony Si/Al aránynál növekedő számú Al tetraédert tapasztaltak magába foglalva a szilikát vázat. Ahogy a Na/TSZH pernyearány növekedett, a mikroszerkezet megváltozott nagy makropórusosról mezopórusosra és mikropórusosra, azt mutatva, hogy több geopolimer keletkezett. Továbbá a pórustérfogat eloszlása durvulást mutatott a Si/Al arány emelkedésével, ami azt mutatja, hogy az oldható szilícium-dioxid tartalom a geopolimer mennyiségének csökkenését szolgálja. A kioldási vizsgálatok vonatkozásában (savas közegű) megállapították, hogy további vizsgálatokat szükséges elvégezni más oldószerekkel is.

Előzőek alapján megállapíthatjuk, hogy minden kioldási vizsgálat esetén szükséges lenne meghatározni nem csak az optimális maximális szemcseméretet, hanem a teljes szemcseméret-eloszlást, hiszen adott anyag ugyanazon maximális szemcseméretteI, de különböző eloszlással (és fajlagos felülettel) rendelkező, ugyanazon módszerrel nyert adatai között lényeges eltérések lehetnek. Továbbá minden kilúgzási vizsgálat esetén az adatok túlbecsültek lesznek, hiszen a valóságban nem egy aprított anyag felülete áll rendelkezésre az anyagtranszport folyamatokhoz, hanem csupán egy monolit kisebb felszíne.

A leggyakoribb kioldási vizsgálatokat foglalja össze a 7.7.3.6. táblázat.

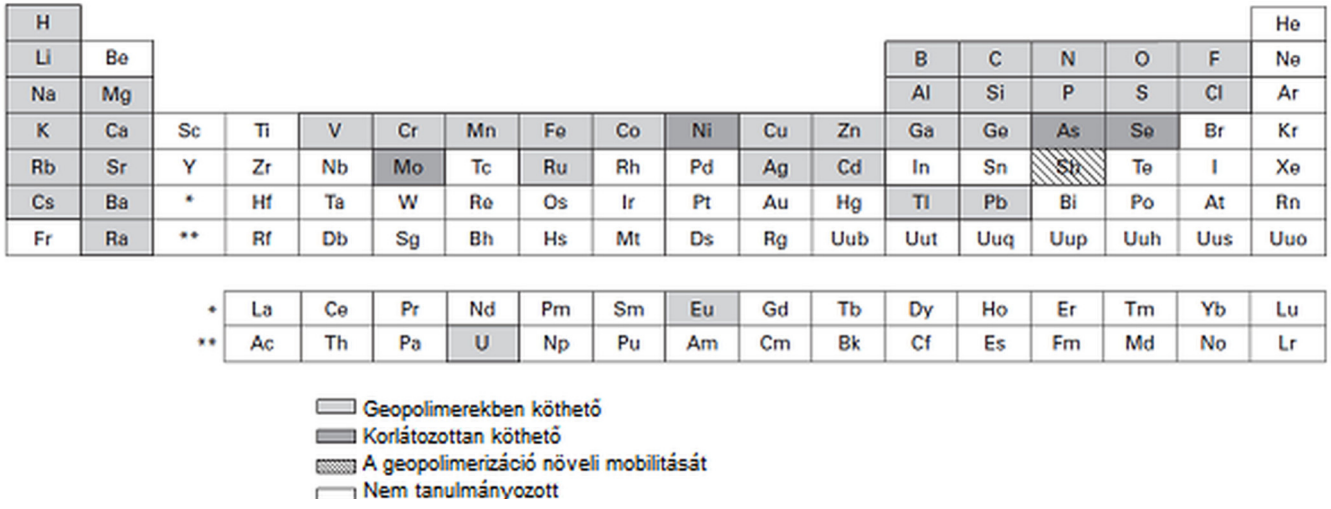
Több tanulmány szerint a geopolimer mátrix ideális számos alacsony vegyértékű (töltésű) kation immobilizálására, de az átmeneti fémeket, amelyek hajlamosak igen magas oxidációs állapotba kerülni már problémás befoglalni ilyen módon. Számos fémes elem kiválóan befoglalható a geopolimer kötőanyagba, mivel hidroxidokként kicsapódhatnak, ezek pedig rendkívül ellenállóak kilúgzással szemben semlegeshez közeli vagy lúgos környezetben, de a savas pH-n ezen tulajdonságuk korlátozottá válhat. Fontos a kötőanyag összetételét/kémiáját a befoglalandó elem tulajdonságai szerint meghatározni, így néhány esetben a portlandcement vagy alkáli aktivált salak előnyösebb lehet (habár OPC esetén hiába nagy kilúgzással szembeni ellenálló képessége, nyomószilárdsága a befoglalt elemek miatt alacsonyabb lehet).

Fontos vizsgálni az immobilizációs viselkedést geopolimerek esetén, mivel információkat szolgáltathat annak belső kémiai folyamatainak megértéséhez. Különbséget kell tenni a mátrix degradációjából eredő elemkioldás és egy viszonylag ép szerkezetből történő mobilizáció között. Ezen szakirodalmi összefoglalóban nem alkalmaztak olyan erős kioldást, hogy előbbi bekövetkezzen, így az utóbbi esetre vonatkoznak a bemutatott eredmények.

A 7.7.3.8. ábrán a szerzők feltüntették, hogy a periódusos rendszer mely elemei esetén alkalmas a geopolimer, mint befoglaló anyag. A továbbiakban ezen elemek kioldási eredményeiről adunk áttekintést.

Eljárás	Módszer	Cél	Oldószer	Folyadék-szilárd arány	Szemcseméret	Oldási idő (óra)
Vizes kilúgzási/kioldási teszt	ASTM D 3987-06	Gyors átlagos vizes kivonatokat szolgáltat	Desztillált víz	20:01	egyedi szemcse vagy monolit	18
TCLP (Toxicitás jellemző kilúgzás) U.S. EPA.	EPASW-846 Method 1311	A toxicitási értékek összehasonlítása a határértékekkel (RCRA követelményei alapján)	Acetát puffer	20:01	<9,5 mm	18
Toxicitási extrakciós eljárás (EP Tox)	EPASW-846 Method 1310	A kilúgzási koncentráció becslésére (RCRA követelmények alapján)	0,04 M-os ecetsav (pH=5.0)	16:01	<9,5 mm	24
Többlépcsős extrakciós eljárás	EPASW-846 Method 1320	A hulladék savas körlümények közötti kilúgzásának becslésére	Hasonlóan, mint előbb, majd pH=3.0-nál	20:01	<9,5 mm	24 lépcsőnként
Szintetikus csapadék kioldási eljárás	EPA Method 1312	A fém mobilitásának becslésére adott terepi körülmények mellett (mint eső vagy hó)	Desztillált víz 4.2-5.0 között beállított pH értékkel	20:01	<9,5 mm	18

7.7.3.6. táblázat Az öt legismertebb szabványos kioldási vizsgálat jellemzői (BIN-SHAFIQUE MS et al., 2002):



7.7.3.8. ábra: Geopolimerben immobilizálható elemeket tartalmazó periódusos rendszer az irodalom alapján (J. L. PROVIS & J. S. J. VAN DEVENTER 2009)

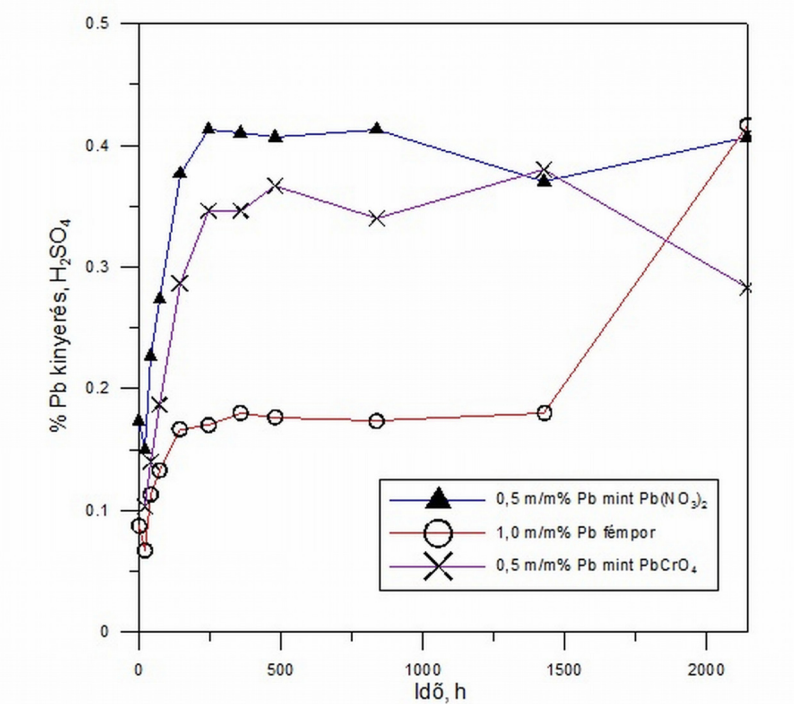
Főcsoport elemei

Ólom

Van Jaarsveld és szerzőtársai szerint (Van Jaarsveld et al., 1999) az ólom valószínűleg kémiailag kötődik a geopolimer mátrixban, habár annak pontos kémiai formáját még nem tudták megállapítani. Az ólom módosítja a geopolimerizáció során kialakuló szerkezet porozitását, amely még nagy ionrádiuszával kombinálva hatékony immobilizációhoz vezet. A szakaszos kioldási kísérletek során történő ólom felszabadulási kísérletek alapján megállapították, hogy a pórus diffúzió legalább részben szabályozza a kioldódást.

Palomo és Palacios (Palomo et al., 2003, Palacios, M. & Palomo, A. 2004) nátrium-hidroxiddal aktivált pernyealapú geopolimer rendszerekben tanulmányozták az ólom immobilizációját és megállapították, hogy a hatékony befoglalás fő oka az oldhatatlan Pb_3SiO_5 képződése. Minél aktívabb pernyét használtak, annál hatékonyabb volt az immobilizáció.

Zhang és szerzőtársai (Zhang et al., 2008) vízüveggel aktivált pernyealapú geopolimer esetén vizsgálták különböző kémiai forrásból származó Pb-adagolás hatását (7.7.3.9. ábra).



7.7.3.9. ábra: Különböző kémiai forrásból származó ólom adagolásának hatása pernyealapú geopolimer Pb kilúgzási tulajdonságaira (Zhang et al., 2008)

Megállapították, hogy az ólom immobilizációja kémiai bezáródásnak tulajdonítható (Pb^{2+} formájában) fizikai befoglalás helyett. Ha csak fizikailag lenne bezárva a nehezebben oldódó $PbCrO_4$ forrás esetén sokkal kisebb kioldódást kellene tapasztalnunk, mint az oldékonyabb $Pb(NO_3)_2$-nál. A tény, hogy nincs jelentős különbség a két adagolási forma kénsav kilúgzási értékei között a bizonyíték arra, hogy kémiai kötésnek kell lennie.

Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy habár a legjobb értékeket a fémpor formájában történő adagolás esetén kapták, 2000 órát követően ott sincs jelentős eltérés a különböző források között, ami megalapozottá teszi a hosszútávú időtállósági vizsgálatok elvégzésének nélkülözhetetlenségét.

Phair és szerzőtársai (Phair, J. W. et al., 2004) nátrium-hidroxid és nátrium-szilikát különböző keverékei által aktivált pernyealapú geopolimerek Pb megkötését vizsgálták és megállapították, hogy ólom-szilikát fázis képződik, nem pedig fizikai, vagy adszorpciós úton záródik be a szerkezetbe.

Arzén

Portlandcement alapú kötőanyagokban már vizsgálták az arzén megkötését és sikeresnek mondható az immobilizálása, azonban geopolimerekben Álvarez-Ayuso és szerzőtársai (Álvarez-Ayuso et al., 2008) szerint még fokozódik is a kioldódása összehasonlítva a kezeletlen pernyével. Fernández-Jiménez és szerzőtársai (Fernández-Jiménez et al.,. 2005a, Fernández-Jiménez et al., 2004) is hasonlókat állapítottak meg kiegészítve, hogy TEM vizsgálatok alapján az arzén a pernye vasban gazdag régióiban fordul elő leginkább, habár ha Fe_2O_3 szemcséket adagoltak közvetlenül a keverékbe hasonlót nem tapasztaltak. Ez összefüggésben áll az arzén ismert viselkedésével (Sherman, D. M. & Randall, S. R. 2003), miszerint az arzén a vas-hidroxid felületéhez kapcsolódik, így ez sokkal valószínűbb, minthogy a geopolimer szerkezetben megkötődjön. Comrie és szerzőtársai (Comrie D. C. et al., 1988) szerint alkáli túlsúly az arzén (III) könnyű oldhatóságához vezet, mint arzénsav, vagy Na-arzenát formájában. Lloyd (Lloyd, R. R. 2008) megállapította, hogy magas Ca tartalmú geopolimer rendszerekben megvalósítható az arzén immobilizáció, mivel a geopolimer porozitása és áteresztőképessége csökken.

Cézium és stroncium

A ^{137}Cs és ^{90}Sr az ^{235}U hasadásának termékei, és közismertek, mint alacsony-közepes szintű nukleáris hulladékok. A cézium portlandcementben való megkötése problémás, hiszen a cézium egy gyengén kötődő alkálifém kation, míg a Sr viszonylag jól immobilizálható,

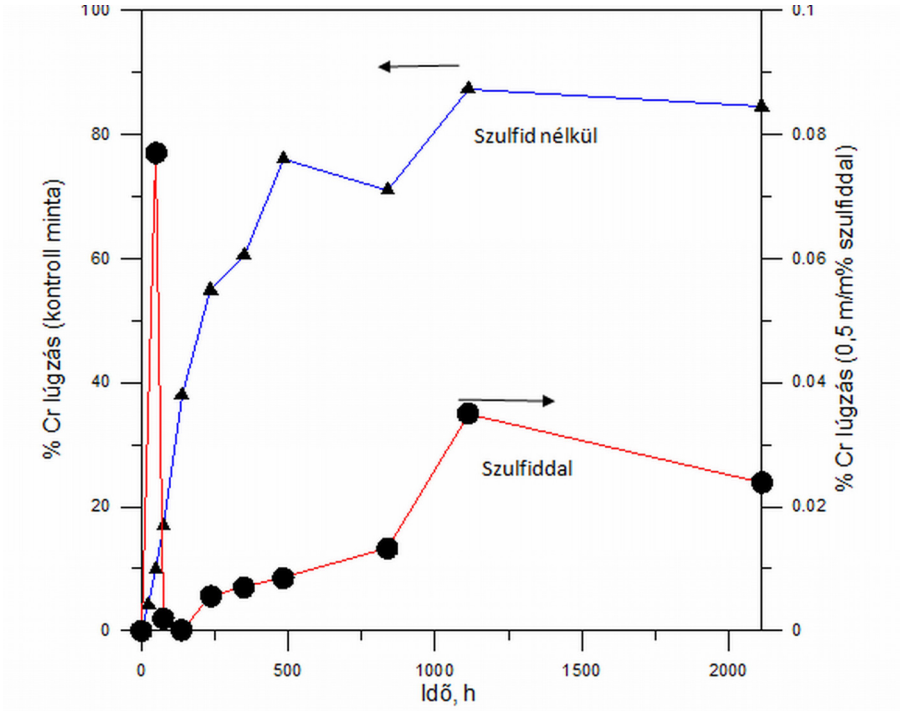
mivel helyettesítheti a kalcium egy részét a kalcium-hidrátokban. A cézium geopolimerekben töltéskiegyenlítő kationként (azokat a helyeket foglalja el, amelyeket a nátrium vagy kálium szokott) kémiailag kötődik annak vázszerkezetében (Blackford et al., 2007).

Cs és Sr geopolimerben történő immobilizációját sikeresen elérték kaolinit vagy bentonit alapú gopolimerek esetében, ahol fahamu formájában adagolták a veszélyes elemeket (Chervonnyi, A. D. & Chervonnaya, N. A. 2003).

Átmeneti fémek

Króm

A 6-os vegyértékű króm rendkívül toxikus és mobilis, ellentétben a Cr(III)-al, amely $Cr(OH)_3$ formájában kicsapódhat (Omotoso, O. E. et al., 1996). A kalcium(alumino)-szilikát-hidrát (C-A-S-H) fázisokban a Cr(III) a kalciumot helyettesítheti (Glasser, F. P. 1997), míg Cr(VI) adagolása a portlandcement alapú rendszerek szilárdságát károsan befolyásolja.



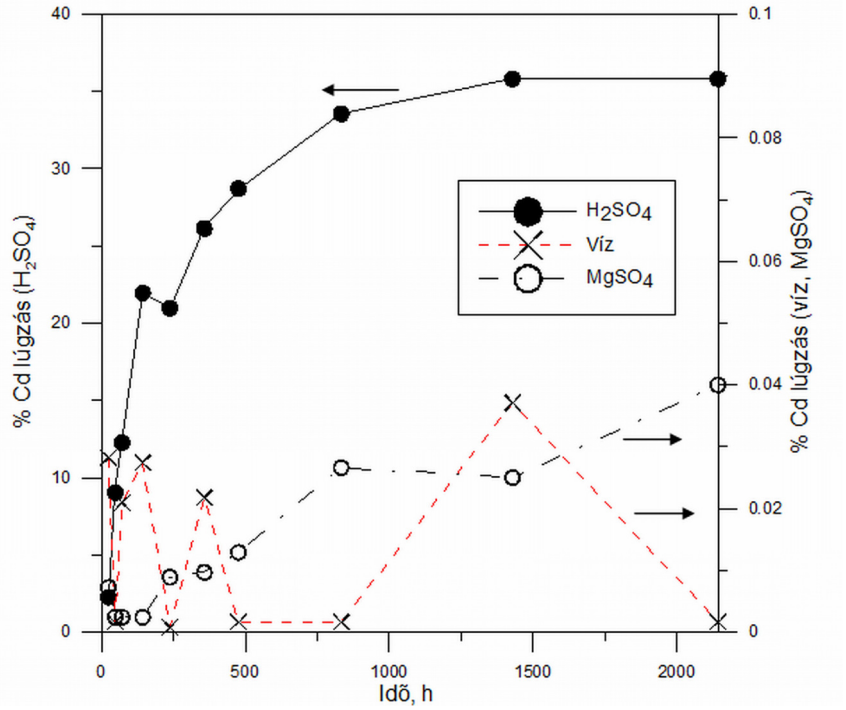
7.7.3.10. ábra: Króm kioldása desztillált vízzel pernyealapú geopolimerből szulfid adagolásával és a nélkül (Zhang et al., 2008b)

DEJA, J. 2002-ben tanulmányozta a Cr(VI) immobilizációját alkáli aktivált salak alapú kötőanyagokban és megállapította, hogy nem csak immobilizálása lehetséges ezekben a rendszerekben, de mind a karbonát, mind a szilikát aktivált rendszerek mechanikai szilárdságának javulását tapasztalták. Ez a munka azt is jelzi, hogy redukáló körülmények biztosítása (szabad S^{2-} inok adagolásával) pozitív hatást gyakorol az immobilizációs reakcióra, mivel a Cr(VI) egy részét Cr(III)-á redukálja.

PALOMO, A. & PALACIOS, M. (2003) szerint 2,6%-os Cr(VI) adagolása jelentősen meggátolta a szilárdulást az alkáli aktiváció során és így a termék nem rendelkezett kellő szilárdsággal.

ZHANG et al. (2008b) Cr(VI) adagolásának hatását vizsgálták a pernyealapú geopolimerekre. Megállapították, hogy hosszútávú kioldási vizsgálatok esetén 75%-os volt a Cr kilépése, míg ha 0,5 m/m% S^{2-} iont juttattak a rendszerbe Na_2S formájában drámaian csökkent a kioldódás (7.7.3.10.ábra).

Kadmium



7.7.3.11. ábra: Cd^{2+} kioldódása pernyealapú geopolimerből
(MINAŘÍKOVÁ, M. & ŠKVÁRA, F. 2006)

A kadmium portlandcement kötőanyagokban hatékonyan immobilizálható, mivel helyettesítheti a Ca-ot, így Ca/Cd-szilikát-hidrát gél képződik. Alkáli szilikát vagy karbonát aktivált salak rendszerekben szintén immobilizálható, feltehetőleg hasonló elnyelési mechanizmusnak köszönhetően (Deja, J. 2002).

Minarikova és Skvára (Minaříková, M. & Škvára, F. 2006) szerint alacsony Ca tartalmú geopolimerekben nem mindig felel meg a kadmium immobilizálása a szigorú környezetvédelmi előírásoknak és sokszor a kioldás mértéke attól is függ, milyen kilúgzási módszert alkalmaznak (7.7.3.11. ábra).

A kénsavas kioldáskor a geopolimer nagyon rossz immobilizálási képességet mutat, míg 5 m/m%-os $MgSO_4$ vizes oldata esetén 99,95%-os az immobilizálási hatékonyság.

Irodalom

Álvarez-Ayuso, E., Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Moreno, N., Izquierdo, M., Font, O., Moreno, T., Diez, S., Vázquez, E. and Barra, M. 2008: Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-) combustion fly ashes. *Journal of Hazardous Materials,* **54**, 175–183.

E. Arioz, O. Arioz, O. Mete Kockar 2012: Leaching of F-type fly ash based geopolymers. *Procedia Engineering,* **42**, 1114-1120.

Bakharev, T., 2005: Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research,* **35**,1224–1232.

Benkó Zs., Molnár F., Billstrom K., Pécskay Z. & Lespinasse, M. (2010): Genetic and age relationship of base metal mineralization along the Periadriatic-Balaton Lineament system on the basis of radiogene isotope studies. *Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series* **6**. 224.

Bin-Shafique MS, Benson CH, Edil TB 2002: Geoenvironmental assessment of fly ash stabilized subbases. Report. *University of Wisconsin – Madison, Madison. Wisconsin: Geo Engineering Department of Civil and Environmental Engineering. Geo Engineering Report No. 02-03.*

Blackford, M. G., Hanna, J. V., Pike, K. J., Vance, E. R. and Perera, D. S. 2007: Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of geopolymers for radioactive waste immobilization. *Journal of the American Ceramic Society,* **90**, 1193–1199.

Brouwers HJH, Van Eijk RJ 2002: Fly ash reactivity: extension and application of a shrinking core model and thermodynamic approach. *Journal of Material Science,* **37** 2129–2141.

T.W. Cheng, M.L. Lee, M.S. Ko, T.H. Ueng, S.F. Yang 2012: The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science,* **56,** 90–96.

Chervonnyi, A. D. and Chervonnaya, N. A. 2003: Geopolymeric agent for immobilization of radioactive ashes after biomass burning. *Radiochemistry,* **45**, 182–188.

Comrie, D. C., Paterson, J. H. and Ritcey, D. J. 1988: Geopolymer technologies in toxic waste management. *Proceedings of Geopolymer '88 – First European Conference on Soft Mineralurgy, Compeigne, France, Davidovits, J. and Orlinski, J. (Eds.), 107–123.*

Deja, J. 2002: Immobilization of Cr^{6+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research,* **32**, 1971–1979.

P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer 2007: The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete. *Cement and Concrete Research,* **37**, 1590-1597.

P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, J. S.J. van Deventer 2005: Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects,* **269**, 47–58.

Fernández-Jiménez A, Palomo A. 2005: Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator. *Cement Concrete Research,* **35,** 1984–1992.

Fernández-Jiménez, A. M., Lachowski, E. E., Palomo, A. and Macphee, D. E.2004: Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation. *Cement and Concrete Composites,* **26**, 1001–1006.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Macphee, D. E. and Lachowski, E. E. 2005a: Fixing arsenic in alkali-activated cementitious matrices. *Journal of the American Ceramic Society,* **88**, 1122–1126.

Galiano, YL, Pereira CF, Vale J. 2011: Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers. *Journal of Hazardous Materials.* **185/1**, 373–381.

Glasser, F. P. 1997: Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *Journal of Hazardous Materials,* **52**, 151–170.

X. Hu, X. Yuan, L. Dong 2013: Coal fly ash and straw immobilize Cu, Cd and Zn from mining wasteland. *Environmental Chemical Letters,* DOI 10.1007/s10311-013-0441-3.

K. Komintsas, D. Zaharaki 2007: Geopolymerisation: A review and prospects for the mineral industry. *Mineral Engineering,* **20**, 1261-1277.

Kumar, S., Kumar, R., Alex, T.C., Bandopadhyay, A., Mehrotra, S.P., 2005: Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymer cement. *In: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer. Saint Quentin, France, 28 June–1 July, pp.113–116.*

L. Zheng, W. Wang, Y. Shi 2010: The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer. *Chemosphere,* **79**, 665–671.

Lloyd, R. R. 2008: PhD Thesis, *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Melbourne, Australia.*

Luz Granizo, M., Blanco-Varela, M.T., Martínez-Ramírez, S., 2007: Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *Journal of Materials Science,* **42**, 2934–2943.

M. Izquierdo, X. Querol, J. Davidovits, D. Antenucci, H. Nugterend, C. Fernández-Pereira 2009: Coal fly ash-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching. *Journal of Hazardous Materials,* **166,** 561-566.

M.I. El- Dessouky, N.M. Sami , B.H. El-Gammal and S. S. Abd El-Rehim 2013: Leaching Study in Immobilization of Cesium and Cobalt Radionuclides In Fly Ash- Zeolite Cement. *Arab Journal of Nuclear S cience and Applications,* **46/3**, 52 -62.

Miller, N.A., Stirling, C.D., Nicholson, C.L., 2005: The relationship between cure conditions and flexural properties in flyash-based geopolymers. *In: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June–1 July, pp.121–122.*

Minaříková, M. and Škvára, F. 2006: Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash. *Ceramics-Silikaty,* **50**,200–207.

N. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, A. García-Sánchez, A. L. Soler, C. Ayora 2001: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky Paper 28.*

Omotoso, O. E., Ivey, D. G. and Mikula, R. 1996: Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium(III) doped tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research,* **26**, 1369–1379.

P. Bankowski, L. Zou, R. Hodges 2004: Reduction of metal leaching in brown coal fly ash using geopolymers. *Journal of Hazardous Materials,* **B114,** 59-67.

Palacios, M. and Palomo, A. 2004: Alkali-activated fly ash matrices for lead immobilisation: A comparison of different leaching tests. *Advances in Cement Research,* **16**, 137–144.

Palomo, A. and Palacios, M. 2003: Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes – Part II. Stabilisation of chromium and lead. *Cement and Concrete Research,* **33**, 289–295.

Pereira FC, Luna Y, Querol X, Antenucci, Vale J. 2009: Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers. *Fuel,* **88/7,** 1185–1193.

Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J., 2001: Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering* **14/3**, 289–304.

J.W. Phair, J.S.J. van Deventer, J.D. Smith 2004: Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based geopolymers. *Applied Geochemistry,* **19/3,** 423–434.

Pietersen HS, Fraay ALA, Bijen JM 1989: Reactivity of fly ash at high pH, in fly ash and coal conversion by-products: *Characterization, utilization and disposal VI. Glasser FP, Day RL, editors. Materials research society symposium proceedings. Materials Research Society, p.139.*

J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer 2009: Geopolymers, structure, processing, properties, and industrial applications. *Woodhead publishing in materials, ISBN: 978-1-84569-638-2 (e-book), p. 421-436.*

Rees, C.A., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. 2008: The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation. *Colloids and Surfaces A* **318 /1–3,** 97–105.

Ross P. Williams, Arie van Riessen 2010: Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD. *Fuel,* **89**, 3683–3692.

A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa 2009: Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *Journal of Hazardous Materials,* **168/1**, 44-50.

F. ŠKVÁRA, L. KOPECKÝ, J. NEMECEK, Z. BITTNAR,2005: Microstructure of geopolymer materials based on fly ash. *Ceramics – Silikáty,* **50/4**, 208-215.

Sherman, D. M. and Randall, S. R. 2003: Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **67**, 4223–4230.

Shnorhokian S. 1996: Immobilization of heavy metals in lime-fly ash cementitous binders. *MSc Thesis. Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, Montreal, Canada 145 p*

Sindhunata, van Deventer JSJ, Lukey GC, Xu H 2006: Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization. *Industrial Engineering Chemical Research,* **45,** 3559–3568.

Swanepoel, J.C., Strydom, C.A., Smit, J.P., 1999: Safe disposal of brine water in fly-ash geopolymeric material. *In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Qunentin, France, June 30–July 2, 253–267.*

Szalai K. 1995: A nagyszilárdságú beton a betontechnológia forradalma. *Közlekedés és Mélyépítéstudományi Szemle,* **XLV./3.**

Van Jaarsveld, J. G. S. and Van Deventer, J. S. J. 1999: The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research,* **29**, 1189–1200.

Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C., 2002: The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal,* **89**, 63–73.

Wang, H., Li, H., Yan, F., 2005: Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymers. Colloids and Surfaces, *Physicochemical and Engineering Aspects,* **268**, 1–6.

Wang, S., Li, L., Zhu, Z.H., 2007: Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials,* **139/2,** 254–259.

Zhang, J., Provis, J.L., Feng, D., Van Deventer, J.S.J., 2008a: Geopolymers for immobilization of Cr^{6+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+}. *Journal of Hazardous Materials,* **157/3,** 587–598.

Zhang, J., Provis, J.L., Feng, D., Van Deventer, J.S.J., 2008b: The role of sulfide in the immobilization of Cr(VI) in fly ash geopolymers. *Cement and Concrete Research,* **38/5,** 681–688.

7.8 Tömedékelés

Csicsek Ákos[1], Debreczeni Ákos[2]
Miskolci Egytem Bányászati és Geotechnikai Intézet
[1]bgtcsa@uni-miskolc.hu, [2] bgtda@uni-miskolc.hu

7.8.1. Bevezetés

A felszín alatti üregek beomlása ellenőrizetlen mozgásokat idéz elő a felette elhelyezkedő kőzet és talajrétegekben, az épített környezetben egyes esetekben jelentős károkat is okoz. Az üregek által előidézett veszélyek, elhárításának legjobb módja a tömedékelés. Egyes bányászati technológiák során nem lehetséges az üregek tömedékelése, a kialakult felszínsüllyedések megszűntetését ilyenkor a felszíni horpák feltöltésével érik el.
A földfelszín alatti üregek kialakulásuk alapján az alábbi csoportokba sorolhatók:

- Bányászati üregek (fejtések, vágatok)
- Alagutak (metró és egyéb közlekedési)
- Természetes üregek (barlangok, hasadékok)
- Pincék, földalatti tárolóterek

A bányászati műveletek során képződő üregek nagy szelvényméretük miatt beomlásuk esetén jelentős felszínmozgásokat okoznak, illetve ércbányászati fejtésekben az üregben maradt különböző ásványok oxidálódása miatt, további környezetvédelemi gondok is felmerülhetnek az ellenőrizetlen kőzetmozgásokon kívül. A külszínhez közelfekvő metró és egyéb közlekedési alagutak legtöbbször sűrűn beépített terület alatt létesülnek, így építésük és felhagyásuk is körültekintő tervezést igényel. A pinceüregek és barlangok beomlásai hazánk több településén is gondokat okoz, több városban nagy volumenű pincebiztosítási és tömedékelési programok folytak. Az országban elsősorban Budán, Egerben, Miskolcon, Sátoraljaújhelyen, Szekszárdon, Pakson és Pécsen találkozhatunk ezzel a problémával.

Az üregek tömedékelésével több cél is elérhető:

- A felszínsüllyedések csökkentése
- Földalatti áramlási viszonyok eredeti állapotihoz közeli visszaállítása
- A levegőtől való elzárás, ezáltal az oxidáció csökkentése illetve megakadályozása
- Aknatömedékelés során a vízvezető rétegek kommunikációjának megszűntetése.

A következő fejezetekben a tömedékeléses bányászati technológiákat, a tömedékelési módszereket, és az erőművi pernye tömedékelési alapanyagként való felhasználását foglaljuk össze.

7.8.2. Tömedékeléses bányászati technológiák

Az ásványi nyersanyagok kitermelésénél tömedékelést alkalmazó bányászati módszerek elterjedtek és széles körben használatosak. Az üregfelhagyásnak ezt a módszerét akkor alkalmazzák, amikor a kitermelés után a nyitott üregállapot csak rövid ideig tartható fenn. A különböző, tömedékelést használó bányászati technológiák a kitermelni kívánt ásványi nyersanyagtestben alulról felfelé, illetve fentről lefelé haladhatnak, bár az esetek nagytöbbségében az előbbi technológiát alkalmazzák. A tömedékeléses kitermelési módokat két nagy csoportra oszthatjuk: aszerint, hogy ciklikusak, azaz folyamatos visszatöltésűek, vagy késleltetett technológiájúak.

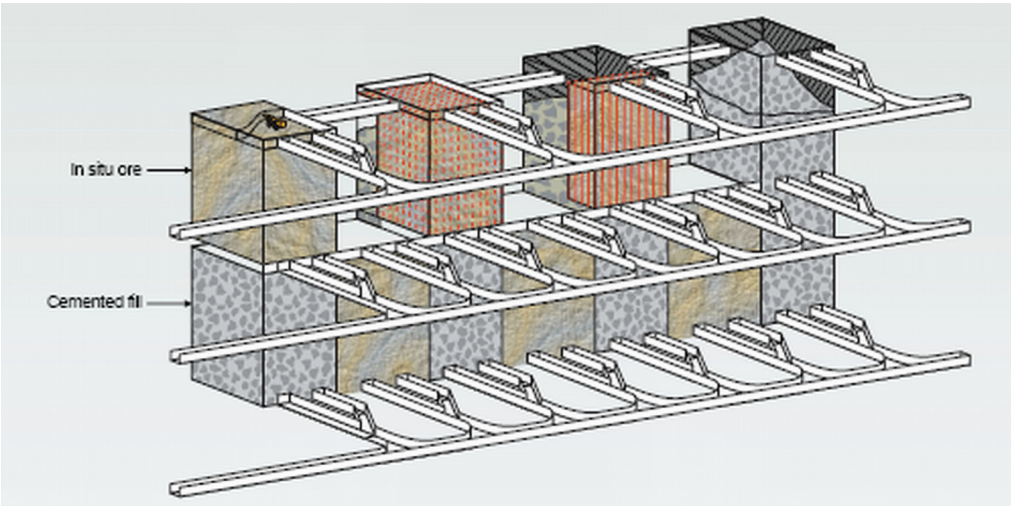
• Folyamatos tömedékeléses bányászati módszerek: tömedékeléses főtepászta, és a tömedékeléses talppászta fejtés.

• Késleltetett tömedékelési bányászati módszerek: nyitva hagyott és tömedékelt pásztafejtés, öntömedékeléses főtepászta fejtés, tömedékelt széleshomlokú fejtés, kamra-pillér fejtés és az tömbomlasztó fejtés.

A felsorolt fejtési módok közül kettőt mutatunk be.

Nyitvahagyott és tömedékelt pásztafejtés

Ez a módszer a legelterjedtebb tömedékeléses bányászati technológia. Meredek dőlésű érctestek termelésénél alkalmazható, ahol a kőzetkörnyezet szilárdsága, valamint a kialakuló üreg mérete is nagy. A technológiát nagyméretű, gyengébb és közepes minőségű érctesteknél alkalmazzák.

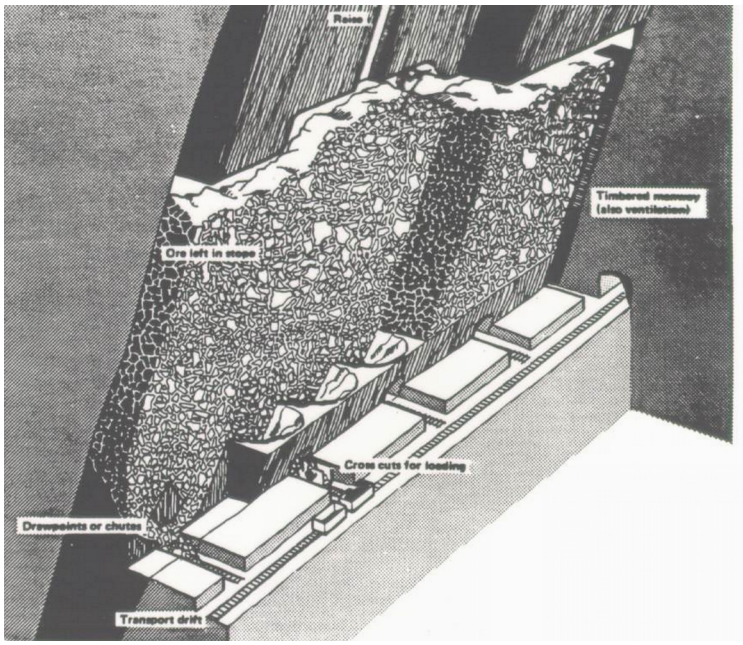


7.8.1. ábra: Nyitva hagyott pásztafejtés tömedékeléssel. (Masinyom, 2009)

Ha a telep vastagsága nagy, akkor a fejtéseket dőlésben telepítik, ha viszont keskeny (nem nagyobb 30-40 méternél) akkor csapás mentén alakítják ki a termelő munkahelyeket. Az érctest méretei nem szabnak határt ennek a technológiának. Ha a feltételek adottak, akkor az egyik legegyszerűbben alkalmazható és legolcsóbb módszer, és ha a megfelelő tömedékelési technológiát alkalmazzák, nagy kihozatalt lehet elérni. (7.8.1. ábra.) (Masinyom, 2009)

Érctároló fejtés (magazinfejtés)

A technológiát általában meredek dőlésű vékony kifejlődésű érctelérek bányászatánál lehet alkalmazni. Az pászták jövesztése során a robbantással felaprított készleten állva fúrják a következő szeletet. A termelés során a robbantott készletből a fejtések alján kialakított csapológurítókon csak annyi ércet húznak ki a fejtésből, hogy a megfelelő tér biztosítva legyen a munka biztonságos folytatásához és az ideiglenesen benthagyott készlet tárolásához. Amikor a felső szeletet is letermelték, a fejtésben tárolt teljes érckészletet ki lehet húzni. A termelés után kiürített fejtést a kőzetkörnyezet függvényében hagyják nyitva vagy tömedékelik. (7.8.2. ábra.). Magyarországon, Gyöngyösorosziban és Pátkán használták ezt a fejtésmódot. (Zambó, 1972)



7.8.2. ábra: Érctároló (magazin) fejtés (HAMRIN 1982)

7.8.3. Felszín alatti tömedékelési módok

A tömedékelési technológiákat a tömedékanyag üregbe való bejuttatásának módja alapján az alábbi csoportokra bonthatjuk: mechanikus, pneumatikus, hidraulikus és paszta tömedékelés.

Mechanikus (hajító) tömedékelés

A mechanikus tömedékelés olyan módszer mely felváltotta a kézi tömedékelést, lehetővé téve a gyorsabb és kevesebb élőmunkát igénylő üregfelhagyást. A technológia a szállítószalagok föld alatti elterjedésével egy időben fejlődött ki. A módszer lényege, hogy a tömedék ejtéssel, hajítással kerül az üregbe valamilyen mechanikus szerkezet segítségével.

Az ércbányászatban két fő típusa terjedt el:

• Csúsztatott tömedékelés: A tömedék a fejtési üregbe egy (vagy több) gurítón keresztül kerül. Az anyagbeadást végezheti LHD vagy egyéb rakodógép.

• Hajító tömedékelés: A technológia során a tömedéket gumihevederes szállítószalag segítségével juttatják a fejtési üregbe. A módszer során nagy a tömedék sebessége (10-12 m/s) , ezzel biztosítva az anyag tömörödését. A gép kiszolgálása történhet LHD géppel vagy szállítószalaggal, a meghajtást LHD esetleg más kisegítő gép, vagy valamilyen villamos meghajtás biztosíthat. (7.8.3. ábra.)

7.8.3. ábra: Hajító tömedékelés (Masinyom, 2009)

A széleshomlokú fejtéseknél az előbb említett módszerek közül a második módszer módosított változatát alkalmazzák. A szállítószalagról egy terelőlap rakja az anyagot garaton keresztül a hajító szalagra. (Bocsánczy, 1985)

Pneumatikus (fúvott) tömedékelés

A módszer során az ömlesztett tömedékanyagot csővezetékben sűrítettlevegő-áram segítségével szállítják a fejtési üregbe. A tömedékanyagot valamilyen szállítóberendezés juttatja tömedékelő géphez. Szükség esetén az anyag törőberendezésen keresztül jut a fúvógépbe, amely a sűrítettlevegő-áram segítségével szállítja el vezetéken keresztül a fejtési üregbe. A technológia két fő csoportra osztható, miszerint folyamatos, vagy szakaszos töltésű a berendezés. (Bocsánczy, 1985)

Hidraulikus tömedékelés

Az üregek hidraulikus tömedékelésénél víz a szállító közeg. A technológiai sor főbb összetevői a zagykeverő egység, a zagyszivattyú, valamint a csővezeték rendszer, amivel a tömedékelés helyére juttatják a keveréket. A zagykeverő egység keverőtartályból és keverőből áll. A keverőtartályban történik a zagy koncentrációjának a beállítása. Egyes esetekben, ahol arra lehetőség nyílik, nem alkalmaznak szivattyúkat, hanem ejtőcsövön, a gravitáció segítségével juttatják le a zagyot a felhasználási helyére. A hidraulikus tömedékanyag gyakran cementet is tartalmaz. Ezért fontos, hogy a szállítási idő minél rövidebb legyen. Ellenkező esetben megnő a veszélye annak, hogy a tömedékanyag a csővezetékben megköt. Ez kiküszöbölhető, ha a cementet, csak a szállítási út legutolsó pontján keverik bele a rendszerbe. További problémákat okozhat a szilárd és folyékony alkotórészek szétválása a rendszerben. Ennek az elkerülésében segít, ha a zagy szilárd alkotóeleme tixotróp tulajdonságokat mutat. Sajnos azonban ez a tulajdonság nem mondható el az erőműi pernyékről.

A hidraulikus tömedékelés alapfeltétele a megfelelő mennyiségű és folyamatos vízutánpótlás. A hidraulikusan szállított majd ülepedett anyag tömörebb, mint a levegővel bejuttatott anyag. A gyakorlatban két fő fajtája terjedt el a hidraulikus tömedékelésnek. 1) a nyitott ciklusú, 2) a zárt ciklusú. A nyitott ciklusú hidraulikus tömedékelés során a rendszer egy fő csőszakaszból áll a keverőműtől a tömedékelés helyéig. Ehhez a technológiához amennyiben az rendelkezésre áll, friss bányavizet használnak szállító közegként. A zárt ciklusú technológia a vizet visszanyeri a szállítás végén és újrahasznosítja azt. A hidraulikus tömedékelés során a megfelelő szállítóberendezés kiválasztása létfontosságú, mivel a szállított anyag igen abrazív. A zagy erősen igénybe veszi a szivattyú mozgó alkatrészeit, és a csővezetéket, ezért páncélkerekes zagyszivattyút és kopásálló csöveket, szerelvényeket kell használni. (Masinyom, 2009)

Paszta tömedékelés

Ezt a technológiát először a Grund bányában, Németországban alkalmazták az 1980-as években. A módszer során igen nagy sűrűségű zagyot juttatnak a tömedékelési helyre, ami a lerakását követően már nem ad le jelentős mennyiségű vizet. A pasztaszállítás előnye, hogy ilyen magas koncentrációnál a finom szemcseméretű anyag alacsony szállítási sebességnél sem ülepedik ki a szuszpenzióból (Masinyom, 2009). Egyes esetekben a kitöltött üreg állékonyságának megőrzése céljából cementet adagolnak a tömedék anyaghoz a kellő szilárdság elérésére (Gombkötő, 2007).

7.8.4. Gyöngyösoroszi esettanulmány

A bánya rövid történeti áttekintése

A Mátrában már a középkortól folyt ércbányászat, elsősorban a felszín közeli termésérceket vonták művelésbe. A gyöngyösoroszi ércbánya első időszaka 1850-1945-ig tartott. A nagyüzemi termelés 1949-től kezdődött meg és tartott 1986-ig, amikor is elrendelték a bányaüzem tartós szüneteltetését. A végleges bezárása 2004-ben kezdődött meg és napjainkban (2014) is tart.

A bánya összes ércvagyona a leművelt területekkel együtt körülbelül 6 Mt lehetett, ebből kinyerhető 150 kt ólóm és cink, 60 tonna ezüst, 3 tonna arany. A kitermelt érc mennyisége 3,7 Mt volt.

Az ércbányában az átlagosan 500-800 m hosszú függőleges kiterjedésében 90-390 m magas, helyenként akár 6 m szélességet elérő teléreket öntömedékeléses, vagy tömedékeléses főtepásztafejtéssel termelték ki. Az altáró szintjén pedig először dízel, majd később felsővezetékes mozdonyszállítással hozták a felszínre a termelvényt. (Kun et al. 1989)

A végleges bányabezárás technológiája

Az ércbányában a termelés beszűntetése után, a bezárási műveletek, csak a bányából kifolyó csorgavizet szabályozó gátak beépítésére, valamint a függőleges aknák és az altáró betömedékelésére korlátozódtak. A fejtési üregek tömedékelésére ekkor nem került sor. A bányából kifolyó savas, szennyezett víz kezelésére az altárónál bányavízmentesítő telepet hoztak létre.

Az ércbánya különböző területein fakadó vizek mennyiségeit és minőségét az 7.8.1. táblázat mutatja. Látható, hogy a mátraszentimrei telér területén fakadó víz mennyisége az összes kifolyó víz 33%-a, ám a mérések alapján a szennyeződések fele ered a kérdéses bányamezőből. Ennek oka a bányamezőben nyitva hagyott üregek falán végbemenő oxidációs folyamat.

	Bányamező	m^3/nap	%	pH	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	SO_4 (mg/l)
1	Mátraszentimre	1282,0	33,3	3,2	63,0	151,0	1490,0
2	Bányabérc	216,0	5,6	7,2	0,4	6,3	300,0
3	Harántvágatok	150,0	3,9	6,7	0,3	1,8	350,0
4	Központi 400 felett	320,0	8,3	6,7	4,4	3,7	350,0
5	Központi 400 alatt	1880,0	48,9	6,3	7,7	47,0	1450,0
6	Altáró kifolyó	3848,0	100.0	5,0	25,3	65,0	1150,0

7.8.1. táblázat. Az egyes bányatérségek vízhozama és vízminősége 2004. évi adatok alapján (FÖLDING, 2010)

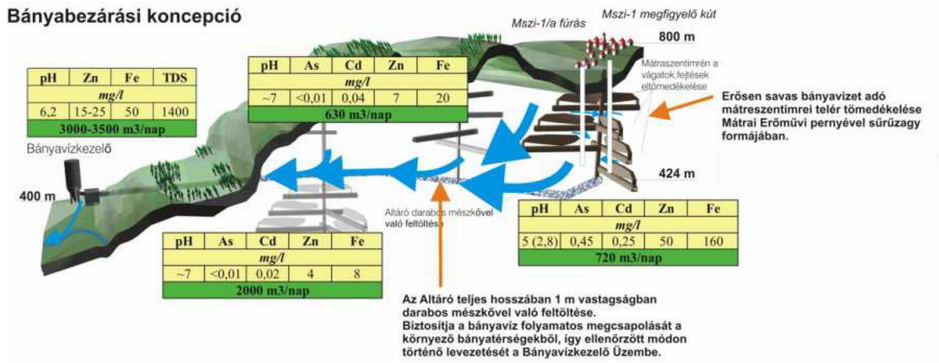
A felhagyott üregek tömedékelésével az alábbi célokat tűzték ki:

- Nagy mennyiségű és nagy nyomású víztömeg összegyűlésének megakadályozása.
- A fejtési üregek és vágatok kitöltése, hogy a szulfidok (pirit) oxidációjának lehetősége megszűnjön.
- A mátraszentimrei bányatérségekben fakadó vizek mennyiségének csökkentése.
- A fakadó vizek elszennyeződésének, elsavasodásának és a nehézfémek beoldódásának megelőzése.

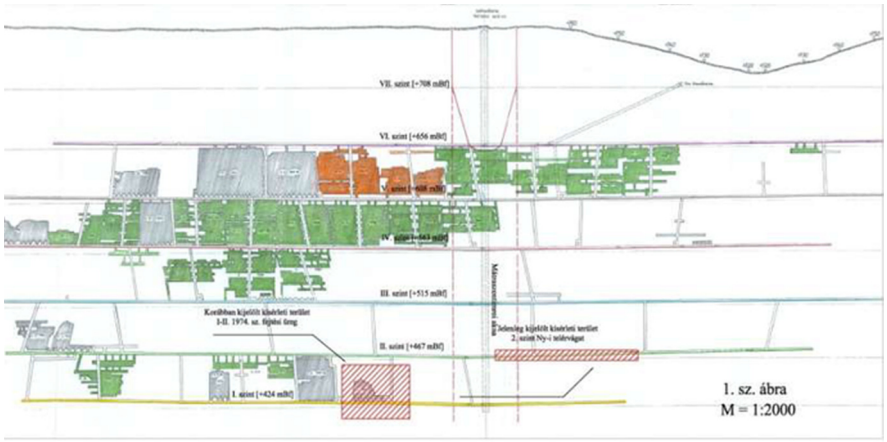
Az altáróban kialakítandó drénréteggel elérendő célok:

- A tömedékelt bányatérségekből kifolyó vizek ellenőrzött levezetése a Bányavízkezelő Üzembe, ezáltal bizonytalan és ellenőrizetlen helyzet (havária) megelőzése illetve megszüntetése
- A bányavíz pH-növelése

A bányabezárás során a fejtési üregeket és a vágatokat, szintenként (alulról felfelé haladva), a Mátrai Erőműből származó pernyéből, a bányából felszivattyúzott bányavízből és 2-3 m% égetett mészből készült sűrűzaggyal tömedékelik. A bányaudvaron kialakított bemosató medencében keverik be az anyagot, amelyet ezután Ø150 mm acél csővezetékrendszeren a függőleges szintkülönbséget kihasználva, gravitációsan juttatnak el a tömedékelés helyére. Szükség esetén a vízszintes szakaszokon rásegítő szivattyúkat építenek be. A munkálatok során kitűzött cél a fejtési üregek és vágatok átlag 85-90% hatékonyságú, valamint a savas vizet adó bányatérségek legalább 95% hatékonyságú tömedékelése. A bánya újbóli feltárása során kiderült, hogy a korábban 130 000 m^3 becsült üregtérfogat valójában kisebb, mintegy 118 000 m^3, ugyanis egyes fejtéseket korábban betömedékeltek. Ezért a tervek szerint kb. 200 000 tonna pernyére és 3 600 tonna égetett mészre lesz szükség.



7.8.4. ábra: Az ércbánya végleges bezárásának koncepciója. (FÖLDING, 2010)



7.8.5. ábra: Mátraszentimrei bányamező. (FÖLDING, 2010)

A 7.8.4. ábrán a bánya bezárási koncepciója van, az 7.8.5. ábrán pedig a mátraszentimrei bányamező látható. Jelenleg (2014) az I. és II. szint közötti üregeket már tömedékelték és folynak a II. és III. szint közötti fejtési üregek tömedékelésének előkészítő munkái.

Az üregek tömedékelése az adott terület alsó határán a gát megépítésével kezdődik. A gát funkciója az, hogy a tömedékanyagot az üregben illetve a vágatban tartsa, míg a szállításra szolgáló vizet átengedje. A víz innen ejtőcsövön át az I. szinten lévő zsompba kerül. A mátraszentimrei telér tömedékelése során több elzáró gáttal is kísérleteztek. A 7.8.6. ábra bal oldali képén az először alkalmazott falazott gátat látjuk, melyben különböző magasságokban vízszint jelző csövek kerültek beépítésre. A jobb oldalon egy gabionfalhoz hasonló fémkosárba rakott különböző frakciókból álló 3 rétegű vízáteresztő falat láthatunk. Ez a módosított gát az előző gáttal szerzett tapasztalatok felhasználásával

7.8.6. ábra: Gát 1. és 2. verziója ˙(Tompa Richárd felvétele)

7.8.7. ábra: A tömedékanyag beadási pontja a fejtési üregbe.
1.-2. tömedék beadó cső, 3. megfigyelő cső˙(Tompa Richárd felvétele)

került kialakításra. A gát megépítése után kezdődik az adott fejtési üreg kitöltése a sűrűzaggyal. Erre a célra 3 darab KPE csövet vezetnek be az üregbe. (7.8.7. ábra.) Két csövön történik a sűrűzagy beadása, míg a harmadik cső a feltöltöttség ellenőrzésére szolgál.

A gyöngyösoroszi ércbánya bezárása szerteágazó mérnöki feladat. A projekt során eddig újranyitották a Károly-tárót, a mátraszentimrei aknát és a hozzájuk kapcsolódó bányatérségeket. Az üregek újranyitása és tömedékelése folyamatosan történik. A külszínen az altáró szájánál található Bányavízkezelő Üzem átalakítása és korszerűsítése, valamint a meddőhányók rekultivációja folyik. Az elfolyó vizekben a szennyezőanyag koncentrációja, a teljes bezárás után fogja elérni a tervezettnek megfelelő értékeket. (Földing, 2010)

7.8.5. Wyodak esettanulmány

Bevezetés

Az alábbi fejezet egy Egyesült Államokbeli külfejtéses szénbánya erőműi pernyével történő rekultivációjáról szól. Az esettanulmány két különböző technológiájú szivárgási kísérletet is feldolgozva, a bányagödrökben elhelyezett pernye felszínalatti vizekre gyakorolt hatását vizsgálja.

A Wyodak külfejtés Gillette városától 8 kilométerre keletre, az Amerikai Egyesült Államok Wyoming államában található. A bánya a Powder River Basin szénmedence területén működik, mely az USA egyik legnagyobb lelőhelye. A bánya a termelést 1923-ban kezdte meg, az Egyesült Államok legrégebben művelt szén külfejtése, jelenleg évente átlagosan 5,5 millió tonna szenet bányásznak ki. A művelési technológia az angolszász bányászatban elterjedt úgynevezett „truck and shovel" technológia, mely során a meddő- és széntermelést dömperekkel és szakaszos üzemű kotrókkal végzik. A művelt barnakőszén telep vastagsága 6 és 30 méter között változik, a meddő vastagsága a területen 6 és 60 méter között van.

A külszíni bányatereken a pernye, hamu és salak elhelyezés 1978 és 2009 között folyt, a tömedékanyag három közeli erőműből származott. Az elhelyezés után a területet rekultiválták. Közel 4 000 000 m^3 pernye, hamu és salak került elhelyezésre 13 különböző bányagödörben. (Murarka és Erickson, 2006)

A környék geológiája

A bánya a Powder folyó völgyében helyezkedik el. A széntelep fedője az eocén Wasatch Formáció, vastagsága 6 és 60 méter között változik, főleg agyag, aleurolit néhol homokkő és vulkáni tufa közbetelepüléssel megszakítva. A Wyodak széntelep a terület keleti részén felszíni kibuvásokban is megtalálható. A széntelep feküjében körülbelül 120 méter vastag agyagkő, aleurolit és pala összlet van, mely a terület keleti részén szintén a felszínre bukkan. (Murarka és Erickson, 2006)

A környék hidrogeológiája

A Powder folyó völgyében a rétegsorban 5 vízáteresztő réteg van. Az öt rétegből mindegyik vízadó a bányászati tevékenységek által érintett területen. A legtöbb vizet homok és homokkőlencsék adják, melyek 110-115 méterrel vannak a széntelep alatt. (Murarka és Erickson, 2006)

A pernye elhelyezés technológiája

Az erőművekből beérkező hamut először egy zagytározóban helyezték, amit időnként víztelenítettek, a visszatöltésre használt anyagot eltávolították, és a külfejtésekben elhelyezték. A feltöltött erőműi anyagokra talajréteg került. A folyamatot biológiai rekultiváció zárta.

Az erőműi anyagok elhelyezése előtt agyagból aljzatszigetelést készítettek azokon a területeken, ahol a külfejtés legalsó szintje és a talajvízszint között kevesebb, mint 6 méter szintkülönbség volt. Az agyagból készült szigetelés maximális szivárgási tényezője $5*10^{-9}$ m/s lehetett. Az aljzatszigetelés a legtöbb bányagödör esetében elkészült, de 1980-1983 között lerakott pernye alá nem került agyagréteg. A közeli folyó árterében van számos visszatöltött külfejtés, amelyek közül több szigeteletlen. Ezek a területek fokozott veszélyforrást jelentenek mivel a folyó árterében vannak. (Murarka és Erickson, 2006)

Az 1983-as szivárgási kísérletek eredményei					
Koncentráció az átszivárgás után (mg/L)				Wyoming Állami Szabvány (mg/L)	
Vizsgált paraméter	Meddő	Pernye	Különbség (%)	Élőállattartásra alkalmas víz	Emberi fogyasztásra alkalmas víz
pH	8	8,2	2,5	6,5-8,5	6,5-9,0
TDS	3840	4790	24,7	5000	500
Al	<0,1	1	–	5	–
As	<0,005	<0,005	0	0,2	0,05
B	0,07	6,97	9857	5	0,75
Ba	<0,5	<0,5	0	–	1
Ca	473	634	34	–	–
Cd	<0,002	<0,002	0	0,05	0,01
Cl	250	301	20,4	2000	250
Cr	0,02	0,03	50	0,05	0,05
Cu	0,01	0,02	100	0,5	0,1
F	0,96	0,39	-59,4	–	2,4
Fe	<0,05	<0,05	0	–	0,3
Hg	<0,001	<0,001	0	0,00005	0
K	46	45	-2,2	–	–
Mg	326	277	-15	–	–
Mn	0,13	<0,02	-100	–	0,05
Mo	<0,02	0,02	0	–	–
Na	248	413	66,5	–	–
NH_3	1,53	0,46	-69,9	–	0,58
Ni	0,06	0,04	-33.3	–	–
NO_2-NO_3	12,4	15,4	24,2	100	–
Pb	<0.02	<0,02	0	0,1	0,05
Se	<0,005	<0,005	0	0,05	0,01
SO_4	2250	3060	36	3000	250
Zn	0,02	<0,01	-100	25	5

7.8.2. táblázat. 1983-as szivárgási kísérletek eredményei
(Murarka és Erickson, 2006)

Az elhelyezett pernye hatása a talajvízre

Az erőművi termékek elhelyezésére az USA-ban szigorú szabályozások vannak érvényben. Az elhelyezés után folyamatosan történtek kísérletek, szivárgási vizsgálatok különböző mintákon, valamint monitoring kúthálózat is kiépítésre került.

Az 1983-ban végzet szivárgási vizsgálatok során, először a meddőből vett mintán átfolyatott talajvíz kémiai összetételét vizsgálták meg. A helyi szabványok szerint, a minta összetevőinek nagy része az állattartásra alkalmas víz besorolás határértékét nem lépte át (Wyoming Class III), ám egyes összetevők, mint a TDS (Total Dissolved Salts- összes oldott sótartalom), Mn, NH_3, and SO_4 meghaladták az ivóvíz minőség határértéket. Ezután a meddőn átfolyatott mintát erőműi hamun szivárogtatták át. A hamuval történt átszivárgási kísérletek során több összetevőnek is megnőtt a koncentrációja TDS, B, Cl, Cr, Cu, NO_2/NO_3, és SO_4. Több összetevőnek (például Mn) viszont csökkent a koncentrációja és a pH-ja a hamun való átszivárgás után. Az állattartásra vonatkozó határértéket a 7.8.2. táblázat. utolsó előtti oszlopában, az emberi fogyasztásra alkalmas határértékek pedig az utolsó oszlopban találjuk.

Az 1997-1998-as vizsgálat eredményei						
	Koncentráció (mg/L)				Wyoming Állami Szabvány (mg/L)	
	Hamu		Salak			
Vizsgált paraméter	vizsgálat előtt	vizsgálat után	vizsgálat előtt	vizsgálat után	élőállattartásra alkalmas víz	emberi fogyasztásra alkalmas víz
pH	7,3	8	7,25	10,48	6,5-8,5	6,5-9,0
TDS	3220	3280	3285	3497	5000	500
Al	0,79	1,93	0	3,88	5	–
As	0	0,006	0	0,008	0,2	0,05
B	0.37	1,7	0,31	2,69	5	0,75
Ba	0	0	0	0,25	–	1
Ca	321	279	347	483	–	–
Cd	0	0	0	0	0,05	0,01
Cl	127	119	160	208	2000	250
CO_3	0	0	0	54,5	–	–
Cr	0	0	0	0,25	0,05	0,05
Cu	0	0	0	0	0,5	0,1
F	0,37	0,22	0,15	3,15	–	2,4
Fe	0	0	1,74	0,42	–	0,3
HCO_3	1120	905	1098	873	–	–
Hg	0	0	0	0	0,00005	0
K	14,4	16,9	17,5	34,7	–	–
Mg	234	257	221	270	–	–
Mn	1,29	0,07	1,21	0,24	–	0,05
Mo	0	0	0	0,12	–	–
Na	413	399	463	493	–	–
NH_3	1,42	1,41	2,03	2,75	–	0,58
Ni	0,01	0,02	0,01	0,03	–	–
NO_2-NO_3	0	0,09	0	1,48	100	–
Pb	0	0	0	0	0,1	0,05
Se	0	0,005	0	0,027	0,05	0,01
SO_4	1560	1760	1538	2082	3000	250
Zn	0	0	0	0	25	5

7.8.3. táblázat. 1997-1998-as laborkísérletek eredményei
(Murarka és Erickson, 2006)

További laborkísérleteket folytattak a Wyodak bányából származó hamu- és salakmintákon 1997 és 1998-ban. (7.8.3. táblázat.) Az eljárás során a hamu mintákat 1:20 arányban keverték össze a talajvízzel (100g hamu 2000ml talajvíz), majd mérték a kémiai összetevők változásait. Az eljárás során a minta nagyobb felületen reagált a vízzel, ezáltal több anyagot tudott kioldani belőle. A vizsgálat eredményei azt mutatták, hogy a víz pH-ja nőtt Mn és NH_3 koncentrációja pedig csökkent a vizsgálat alatt. (Murarka és Erickson, 2006)

A talajvíz besorolása

A bánya környezetében a talajvíz minősége vízadó formációnként változik. A széntelepből származó víz jelentős bikarbonát és magnézium tartalomú kalcium-szulfátos víz, állattenyésztési célokra használják. A tufából származó víz magnézium-nátrium- szulfátos víz, míg a negyedidőszaki alluviumból származó talajvíz magnézium-nátrium-kalcium-szulfátos víz.

A talajvíz minőségének megfigyelésére monitoring kúthálózatot alakítottak ki. A kutak a bányatelken kívül és belül, a pernyével visszatöltött külfejtésekben és azok közvetlen közelében helyezkednek el.

A kutak kiválasztásánál a helyi hidrogeológiai viszonyok áramlásának szimulálása volt a cél. A kiválasztási szempontok a rendelkezésre álló adatmennyiség és a pernyével visszatöltött külfejtésektől való távolság voltak. A helyi talajvíz áramlási viszonyok követik a környék topográfiáját.

A 4. táblázatban szereplő maximális és átlagos értékek azt mutatják, hogy az átlagos talajvíz minőségi adatok a Wyodak bánya területén a Wyoming államra érvényes állattartásra használható vízminőségnek megfelelnek. Ez alól az egyetlen kivétel a higany (Hg), ugyanis a kutak legnagyobb részében a méréshatár 0,001 mg/L volt, míg a határérték 0,00005 mg/l. A mérési eredmények pontatlansága miatt nem állapítható meg pontosan a Hg szennyezés mértéke, valamint az sem, hogy természetes forrásból származik, vagy pedig a pernyéből.

Az egyik kútban 1977 és 1981 között Cr és B értékek emelkedését figyelték meg. Ez arra utal, hogy a környéken természetes forrásból is származnak az említett elemek, ugyanis a kút közelében lévő külfejtéseket 1985-ben kezdték meg feltölteni pernyével.

1981 és 1999 között különböző kutakban talajvíz minőség változási vizsgálatokat folytattak B, SO_4 Mn és TDS koncentrációkra. Az eredmények azt mutatták, hogy az egyik kútban – amely a legközelebb helyezkedett el az aljzatszigetelés nélküli déli külfejtéshez – megemelkedtek az SO_4 Mn és TDS értékek, de a Wyoming Class III. besorolást csak a TDS értéke haladta meg.

Vizsgált paraméter	élőállattartásra alkalmas határértékek (mg/l)	Koncentráció a kiválasztott kutakban (mg/l)											
		M-1A (1987-1999)		LF-5 (1990-1999)		M-5A (1984—1999)		M-12 (1977-1981)		M-17 (1977-1999)		M-22 (1981-1999)	
		Max	Átlag	Max	Átlag	Max	Átlag	Max	Átlag	Max	Átlag	Max	Átlag
pH	6,5-8,5	8,1	7,11	7,8	6,7	7,8	7,22	7,8	7,51	8,2	7,51	8,1	7.57
TDS	5000	2954	2403	5468	4831	4220	2558	2520	2520	2200	1781	842	759
A1	5	0,1	0,08	0,3	0,07	2,1	0,152	0,5	0,25	0,3	0,1	0,4	0,098
As	0,2	<0,005	<0,005	0,009	<0,005	<0.005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	<0,005	<0,005
B	5	0,21	0,09	0,42	0,29	0,31	0,098	6,9	3,49	0,5	0,212	0,22	0,092
Ba	–	0,5	0,36	0,25	0,27	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,43	0,9	0,513
Cd	0,05	0,003	0,002	0,003	0,0016	0,006	0,0017	0,03	0,01	0,03	0,0039	0,003	0,0017
Cl	2000	57,28	14,64	224,04	149,8	16,81	10,29	12	4,98	69,16	9,34	29,87	16,83
Cr	0,05	0,02	0,014	0,1	0,014	0,04	0,016	0,1	0,073	1	0,05	0,03	0,02
Cu	0,5	0,01	0,03	0,06	0,008	0,02	0,0082	0,01	0,027	0,06	0,012	0,05	0,0095
F	–	0,81	0,454	0,57	0,336	3,77	0,508	0,37	0,37	0,5	0,33	1,6	0,93
Fe	–	2,47	0,228	0,83	0,2	2,06	0,233	22,6	5,865	2,75	0,412	1,11	0,171
Hg	0,00005	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001
Mn	–	1,57	0,56	2,41	1,52	0,21	0,111	0,37	0,257	0,19	0,107	0,04	0,018
NH_3	–	3,07	0,81	1,86	0,82	10,42	3,12	2,54	2,54	11,86	3,86	3,47	1,67
NO_2+NO_3	100	2,42	0,347	0,89	0,121	4,35	0,26	2,8	1,01	4,1	0,68	0,35	0,0475
Pb	0,1	0,02	0,014	0,01	0,011	0,02	0,016	0,02	0,03	0,02	0,017	0,02	0,0165
Se	0,05	0,005	0,0035	0,0025	0,0027	0,005	0,0039	0,005	0,005	0,01	0,0044	0,005	0,004
SO_4	3000	1427	1255	2930	2501	2543	1318	1510	1279	912	794	15	1,51
Zn	25	0,41	0,066	0,47	0,05	0,34	0,039	0,2	0,143	0,55	0,141	0,07	0,012

7.8.4. táblázat: Vizsgált paraméterek koncentrációi a kiválasztott monitoring kutakban (Murarka és Erickson, 2006)

A monitoring kutak vizsgálatából összességében megállapítható, hogy a pernye, a salak és a hamu elhelyezése nem gyakorolt súlyos negatív hatást a könyék felszíni és felszín alatti vízrendszerére. Ugyanakkor megállapítható az, hogy az aljzatszigetelés nélkül elhelyezett erőműi anyagok közelében lévő kutakban, bizonyos anyag-koncentrációk (SO4, Mn, és TDS) magasabbak lettek. Ha ezek a koncentrációk nem is lépik túl a rájuk vonatkozó határértékeket, mindenképpen jelzik, hogy a jövőbeni pernye elhelyezést csak megfelelő aljzatszigetelés létesítése után lehet megkezdeni. (Murarka és Erickson, 2006)

7.8.6. Frazee esettanulmány

Bevezetés

A Maryland Department of Natural Resources (Maryland Természeti Erőforrások Hivatala) és Maryland Környezetvédelmi és Bányászati Hivatala az iparral közösen egy kísérleti projektet indítottak el, amely során nagy mennyiségű erőműi maradványanyagok tömedékelési célra való felhasználását vizsgálták. A projekt során erőműi pernyéből, hamuból és reagipszből olyan, önmagától összeálló zagyot állítottak elő, amely felhagyott bányaműveletek tömedékelésére használható. 1995 áprilisában indult többéves projekt során a Maryland-i Frazee Mine tömedékelését végezték. (Guynn et al. 2007)

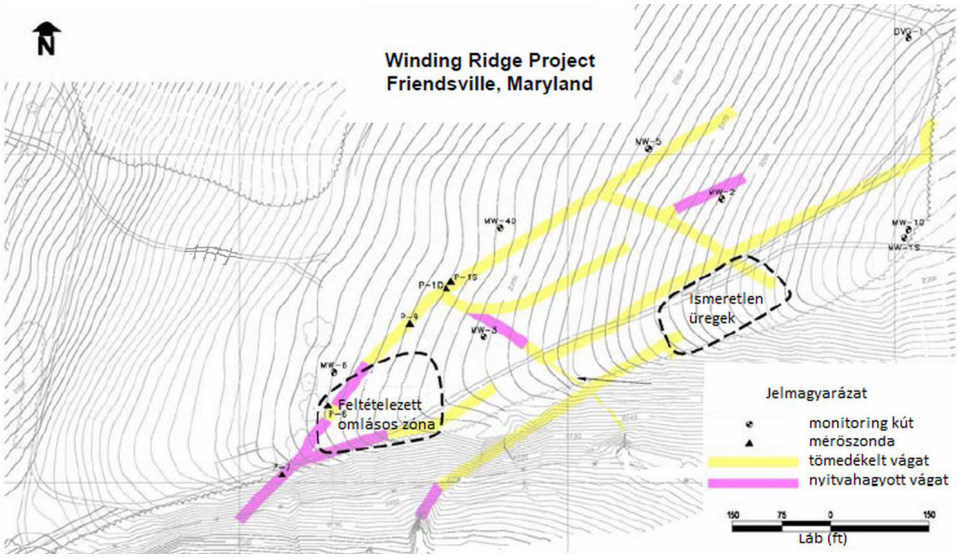
A bánya rövid leírása

A Frazee Bánya az USA keleti részén az Appalache régióban helyezkedik el a Maryland-i Garett megyében. Ez kisméretű üzem volt, amely az 1930-as évektől 1960-as évekig működött. A bánya 4 hektár területen helyezkedik el, 2 főfeltáró vágatból és több összekötő vágatból áll. A távirányított kamerafelvételekkel megállapították, hogy a vágatok rossz állapotban vannak és sok helyen beomlottak. (7.8.8. ábra.)

A fedőkőzetek homokkőből és palából állnak, vastagságuk megközelítőleg 30 méter. A feküben pala található esetenkénti szenes betelepülésekkel. A művelt széntelep kéntartalma 1-3,5%, a telepet kísérő 15-46 cm vastag szén csíkok kéntartalma 1,5-4,5% között van. A környéken található fúrásokból megállapítható, hogy a talajvíztükör a bánya talpszintje alatt 15 méterrel helyezkedik el. A beszivárgó csapadékból jelentős mennyiségű (legalább 2000 m^3) víz gyűlt össze a mélyebben fekvő főfeltáró vágatban. A felső vágat nagy része száraz. A kijáraton keresztül kifolyó bányavíz pH-ja 2,8, oldott sav tartalma 1300 mg/l. Az átlagos oldott anyagtartalmakat az 7.8.5. táblázat mutatja. (Guynn et al. 2007)

Anyag	Mennyiség
SO_4	1300 mg/l
Fe	190 mg/l
Al	69 mg/l
TDS (Összes Oldott szilárd alkotó)	2100 mg/l

7.8.5. táblázat: A bányavíz szennyezőanyag tartalma. (GUYNN et al. 2007)



7.8.8. ábra: A Frazee bánya átnézeti térképe.
A sárgával jelölt vágatok tömedékelésre kerültek. (GUYNN et al. 2007)

Tömedékelési technológia

A tömedékelés során felhasznált erőműi anyagok a következők voltak. Fluid ágy maradvány (Fluidized Bed Combustion by-product, FBC), F típusú (Class F) pernye, kéntelenítésből származó reagipsz (Flue Gas Degasification by-product). A fluidágy maradvány biztosította a szabad meszet, a pernye a puccolánt. A keverék 60% 24 óránál nem öregebb fluidágy maradványból 20% reagipszből és 20% pernyéből, valamint bányavízből áll. A fluidágy maradvány 15%-os nedvesség tartalommal és 3-5% szabad mésztartalommal került bekeverésre. A beinjektált zagy 57% vizet és 2-3% szabad meszet tartalmazott. A tömedékelés során gyűjtött mintákon végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a bekevert zagy rogyása 20 cm (ASTM C230 / C230M szabvány) , valamint a 28 nap szilárdulás után nyomószilárdsága 3,8 MPa.

A tömedékelés 1996. október 7-én kezdődött és 1997. november 7-én fejeződött be. A művelet során megközelítőleg 4 300 m^3 zagy került beinjektálásra acélbélés csővel ellátott fúrólyukakon keresztül. A keverék 3 400 tonna fluidágy maradványt, 1 100 tonna reapiszet és 1 100 tonna pernyét tartalmazott. A felhasznált víz összesen 1 970 000 liter volt, amelyből 1 700 000 liter kezeletlen, 3-as pH-val rendelkező bányavíz volt, míg a maradékot a közeli folyóból szivattyúzták. Erre azért volt szükség, mert a tömedékelés hatására nem tudtak több vizet kiemelni a bányatérségekből. (Guynn et al. 2007)

A tömedékelés utáni monitoring

A tömedékelés után két alkalommal történt fúrásos magminta vétel a tömedékanyagból. Első alkalommal körülbelül 1 évvel az injektálás után 1997 szeptemberében kilenc lyukat mélyítettek ebből öt harántolt tömedékelt üreget. Az öt mintából négyen lehetett vizsgálatokat végezni, ezek után a 4 lyukba mérőműszereket helyeztek el, a víz mennyiségének és minőségének vizsgálatára. Másodszor, 2008 júliusában, nyolc évvel a tömedékelés után három fúrást mélyítettek, ebből kettő talált tömedéket. A két minta közül egy volt alkalmas a laboratóriumi vizsgálatokra. Az alábbi 7.8.6. táblázat tartalmazza a minták adatait. (Guynn et al. 2007)

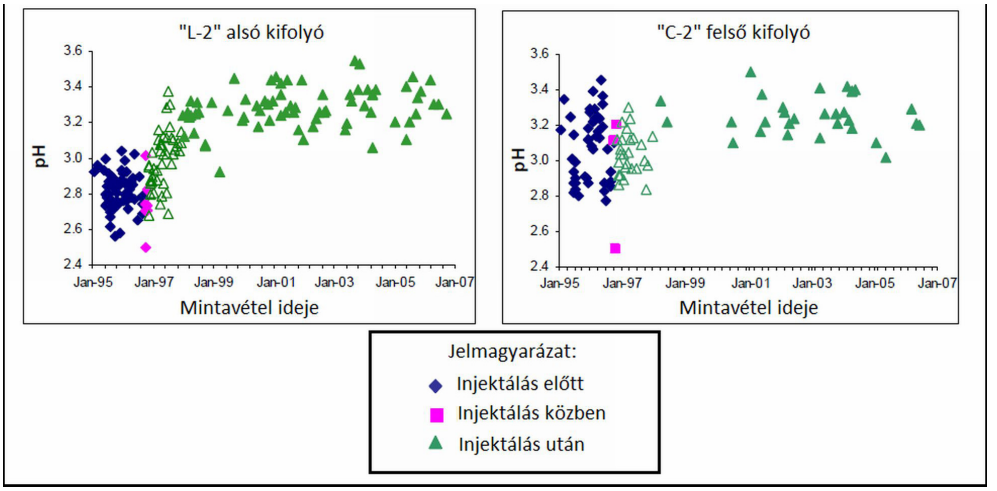
Paraméter	**Mintavétel helye**	**Injektálás kor vett minta**	**CH-3**	**P-1D**		**P-6**		**P-7**	**P-9**
	Minta neve	28-napos	CH-3	CH-1	CH-3-04	CH-6	CH-1-04	CH-7	CH-9
	Mintavétel éve	1996	1997	1997	2004	1997	2004	1997	1997
	Mélység (m)	--	21,8-22,2	25,7-26,1	26,1-26,6	25,4-25,7	25,9-26,4	21,3-21,5	25,9-26,5
Nyomószilárdság (MPa)		1,69-5,86	8,33/ 7,78	3,86	5,33/5,82	9,23	Alkalmatlan a vizsgálatra		
Permeabilitás (cm/s)		--	$2{,}58\times10^{-7}$	$8{,}89\times10^{-6}$	$9{,}18\times10^{-7}$ / $4{,}14\times10^{-7}$	$1{,}29\times10^{-7}$			
Száraz testsűrűség (g/cm^3)		--	1,23	1,13		1,29			

7.8.6. táblázat: Az 1997-ben és 2008-ban vett magminták adatai (Guynn et al. 2007)

A táblázatban szereplő P6/ 2004-es és a P7-es minta túl puha volt a vizsgálatokhoz. Ezek a minták a 2. számú bejárathoz közel és az injektálási helytől távol estek, ezért valószínűsíthető, hogy a túl sok víz miatt nem kellőképpen szilárdult meg a zagy. A bányából a tömedékelés után továbbra is szivárog a víz. Ennek mértéke átlagosan 0,12 l/sec, amely nagy esőzésenként nőhet. A bányabeli mérőszondák azt mutatják, hogy a bányavíz a tömedékelés előtti szintje körül van. Tehát a tömedékeléssel nem emelkedett a vízszint és nem érte el a széntelep feletti magas kéntartalmú széncsíkot, amely a szennyezés fő okozója. (Guynn et al. 2007)

Vízminőség a tömedékelés után

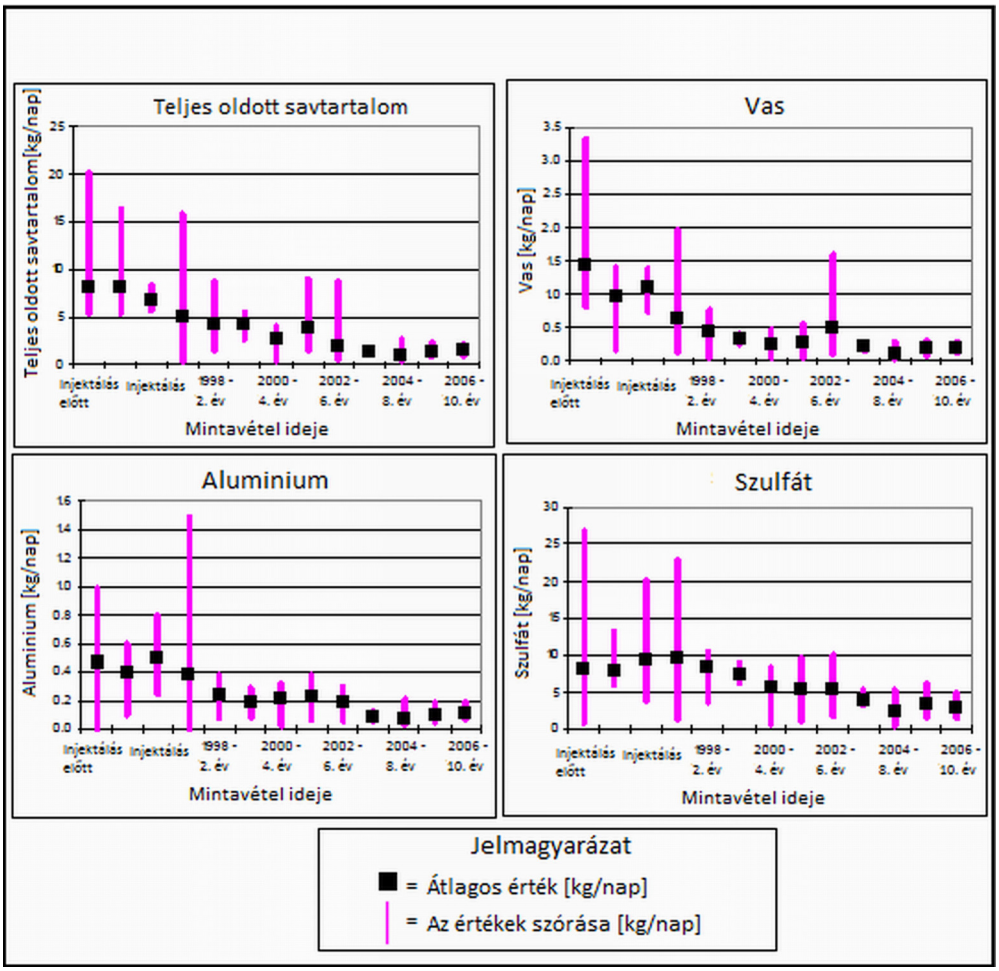
A bánya 2. számú kijáratán található alsó kifolyón (L-2 lower seep) kilépő víz minősége vizsgálható folyamatosan. Ezen a ponton a bányában lévő vízszinttől szinte függetlenül mindig van kifolyás, ezzel lehetővé téve a állandó vízmintavételezést. A 7.8.9. ábra az alsó és felső kifolyó víz pH-jának változását mutatja az injektálás előtt, közben és utána. (Guynn et al. 2007)



7.8.9. ábra: A kifolyó bányavíz pH változása (Guynn et al. 2007)

Az ábra baloldalán az alsó kifolyó (L-2 Lower seep) pH változása látható 1995 és 2007 között. Az injektálás előtt és utáni pH mérési eredmények azt mutatják, hogy megközelítőleg 0,5 pH egységgel csökkent a kifolyó bányavíz savassága. A jobb oldalon a felső kifolyó pH változása látható. Az adatokból kitűnik, hogy itt nem történt változás a kémhatásban, ami annak a következménye, hogy a változó bányabeli vízszint miatt a bányafalakon kiváló pirit, hol vizes, hol pedig száraz környezetben volt, folyamatosan változott a bányavíz H^+ ion koncentrációja. A 7.8.10. ábra a bányavíz különböző elem koncentrációinak változását mutatja be az idő függvényében. A teljes savtartalom, vas, szulfát és alumínium koncentráció kg/nap dimenzióban szerepel a függőleges tengelyen, a vízszintes tengelyen a vizsgált időtartam látható. (Guynn et al. 2007)

A diagramokon szereplő anyagok koncentrációja az injektálást követő első évben megnőtt, majd fokozatosan csökkent. Ez a jelenség annak tudható be, hogy a tömedékelés során csökkentették a vízszintet a bányában, így a bányafalakon lévő pirit szabad levegőre került és oxidálódni kezdett. Majd a vízszint tömedékelés utáni megemelkedésével a bányavízbe oldódtak az összetevők, megnövelve a koncentrációt. (Guynn et al. 2007)



7.8.10. ábra: A kifolyó víz oldott anyag tartalmának változása az idő függvényében. (Guynn et al. 2007)

A vágatok vízminőségét 4 mérőszondával vizsgálják, amit 1997-ben telepítettek. A víz pH-ján kívül minden adat nagymértékben egyezik a kilépő víz értékeivel. A pH-értéke azonban a kifolyásnál magasabb mintegy 4,75 (2005 és 2006 adatok alapján) ami annak a következménye, hogy a kijáraton kilépő víz a levegőn tovább oxidálódik. (Guynn et al. 2007)

A talajvizet két kúttal figyelték (MW-5, MW-6). A tömedékelés előtt nem volt kimutatható a savas bányavíz hatása. A víz pH-ja 5-6 között változott, az oldott anyagok koncentrá-

ciója (szulfát, vas, alumínium) sokkal alacsonyabb volt, mint a kifolyó bányavízben. Ezek az értékek az injektálás után sem változtak jelentősen, ami azt mutatja, hogy a bánya vízszintjével közel azonos magasságban lévő talajvíz a bányába szivárog.

A rétegvizek figyelésére két kút szolgált (MW-4D, DUG-1). Mindkét kút a bánya alatt jóval mélyebben elhelyezkedő rétegvizek minőségének megfigyelését teszi lehetővé. A kutak vízminőségének összehasonlításából kiderül, hogy az MW-4D jelűben kismértékben nagyobb a vizsgált anyagok koncentrációja, mint a DUG-1 jelűben. Ez arra utalhat, hogy a fekükőzetekben lévő repedéshálózaton keresztül a savas bányavíz és a mélyebb rétegek kapcsolatban állhatnak. Ez a kapcsolat nem bizonyítható egyértelműen, ugyanis a kutak a tömedékelés után mélyültek, így a mélyebb rétegek szennyezéséről nincs információ az injektálás előtti időszakból. A tömedékelés során bekövetkezett hiba is okozhatta a mélyebb rétegekben az adott anyagok koncentrációjának megnövekedését. (Guynn et al. 2007)

Tapasztalatok

Az erőműi anyagokkal történt injektálásos tömedékelés a Frazee Bányában bár nem teljesen szűntette meg a savas víz szivárgását, de nagymértékben lecsökkentette a víz környezetre gyakorolt szennyező hatását. A víz pH-ja 0,5 egységgel nőtt, míg az átlagos oldott savtartalma 80%-al csökkent.

A tömedékelés után egyes elemek koncentrációja a vízben először megnőtt, majd fokozatosan csökkent. Ezek az elemek (Ca, Na, K, Cl) a tömedékelésre használt erőműi maradvány anyagokból oldódtak ki. Több nyomelemre is végeztek vízkémiai vizsgálatokat, de növekedést nem tapasztaltak. A kis mélységű talajvízre nincs hatással a bányavíz, míg a nagyobb mélységben elhelyezkedő rétegvizekre is csak csekély hatással van, a repedéseken keresztüli kommunikáció miatt.

A Winding Ridge Project az erőműi maradvány anyagokkal kivitelezett tömedékelés több pozitív hatásra is rámutatott. A technológia csökkenti a felszíni elhelyezésre kerülő pernye, reagipsz stb. mennyiségét, valamint a szennyezett bányavizek környezetkárosító hatását. (Guynn et al. 2007)

Irodalom

Bocsánczy J. (1985): A mélyműveléses bányászat termelő munkagépei *Műszaki Könyvkiadó, Budapest*, *pp303-307*

Földing G. (2010): A gyöngyösoroszi bányabezárás vízvédelmi vonatkozásai *Prezentáció IV. Magyar Műszaki Értelmiség Napja 2010. május 21., Eger*

Gombkötő I. (2007): Környezetbarát meddőzagy kezelés. *Bányászati és Kohászati Lapok–Bányászat* 140:(3) pp. 20-25.

Guynn R. L., Rafalko L G., Petzrick P. : Use of a CCP Grout tp Reduce the Formation of Acid Mine Drainage: 10-Year Update on tje Winding Ridge Project *World of Coal Ash (WOCA) 2007 május 7-10. Covington, Kentucky USA*

Kun B. et al. (1989) 25 éves az Országos Érc és Ásványbányák *Budapest*

Masinyom M. (2009) : Systematic Selection and Application of Backfill in Underground Mines, Disszertáció Freiberg pp16-36

Murarka I. P. Erickson J. (2006): Use of COal Combustion Products in Mine Filling Applications: A Review of Available Literature and Case Studies *Final Report, pp 7-9 2006*

Zambó J. (1972): Bányaművelés Feltárás és Fejtés, *Műszaki Könyvkiadó, Budapest, pp460-461*

8. Összegzés

A tanulmányban áttekintést adtunk a magyarországi szenek tulajdonságairól, valamint az erőműi pernyék keletkezéséről, fizikai és kémiai jellemzőiről, környezeti hatásairól, továbbá hasznosítási lehetőségeiről. A monográfia elsősorban a Miskolci Egyetemen megvalósítás alatt lévő CriticEl projekt keretében folytatott kutatás eredményeit mutatja be. Mindemellett fontosnak tartottuk, hogy egy teljes képet nyújtsunk az erőműi pernyéről és a benne rejlő lehetőségekről. Mindezt abban a reményben tettük, hogy az érdklődők – ipari szakemberek, kutatók, oktatók vagy egyetemi hallgatók – számára hasznos információt nyújtunk az erűműi pernye komplex hasznosítása vonatkozásában.

Az országunkban eddig keletkezett pernye mennyisége, becslések szerint, kb. 200 millió m^3, amely jól felhasználható másodnyersanyag forrást jelenthet. A fenntartható fejlődés biztosítása és a természeti erőforrások ésszerű felhasználása érdekében, célszerű a másodnyersanyagok, közöttük az erőműi pernye termelési folyamatokban történő hasznosítása. Ellentmondást jelent, hogy a közel 100%-os nyugat-európai pernyehasznosítási arány ellenére hazánkban ez az érték igen csekély (kb. 20%), amelyet elsősorban a kiküszöbölhető előkészítéstechnikai hiányosságok magyaráznak, úgymint garantált és egyenletes minőség (finomság, izzítási veszteség, aktivitás index, stb…).

A leírtak alapján látható, hogy az erőműi pernye mind az alacsony műszaki szintű anyagokat (pl. utak töltésépítése), mind pedig a nagy hozzáadott értékű termékeket (pl. szenoszferek, speciális kompozitok) előállító iparágak alapanyagaként alkalmazható. Mindazonáltal a pernye változó minősége miatt célszerű az adott nyersanyag alapvizsgálata után megállapítani a lehetséges és ésszerű hasznosítási módot, módokat és a benne rejlő lehetőségeket maximálisan kihasználni. Nevezetesen ha a pernye tartalmaz értékes összetevőket (pl. ritkaföldfémeket, germániumot, galliumot), azokat előzetesen lúgzással kinyerni és ezt követően a szilárd maradvány hasznosításáról és ártalmatlanításáról gondoskodni pl. építőanyagipari alkalmazásra. Ezáltal biztosítható lehet a közel zérus hulladéktermelő technológia (Near-Zero Waste Technology), amely alapja minden modern termelési filozófiának és az Európai Uniós irányelveknek szem előtt tartva a gazdaságosság és a környezetvédelem szempontjait.

Köszönetnyilvánítás

A monográfia a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005 jelű projekt részeként, a Miskolci Egyetem stratégiai kutatási területén működő Fenntartható Természeti Erőforrás Gazdálkodás Kiválósági Központ tevékenységének részeként az Új Széchenyi Terv keretében az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

A Szerzők köszönetüket fejezik ki Kovács Ferenc és Gável Viktória lektoroknak fáradságos munkájukért és őszinte kritikai észrevételeikért.

Köszönet illeti a laboratóriumi munkát végző Szenczi Ágnes és Ráczkevi Balázs hallgatókat, valamint Szabó Roland tanszéki mérnököt a szerkesztésben nyújtott munkájáért.

A 7.1. fejezet szerzői ezúton mondanak köszönetet Ráczkevi Balázs részére a galliumról szóló alfejezetben való közreműködésért.