

Zdzisław ADAMCZYK, Jacek NOWAK
Politechnika Śląska

PRZEOBRAŻENIA SKŁADU FAZOWEGO ŻUŻLI PALENISKOWYCH W SKŁADOWISKU IZOLOWANYM OD ŚRODOWISKA

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań składu fazowego żużli paleniskowych zastosowanych do rekultywacji wyrobiska po eksploatacji surowców ceramicznych. W czasie 12 lat od zdeponowania żużli w izolowanym składowisku ich skład fazowy uległ wyraźnym zmianom. W chwili deponowania odpadów głównym ich składnikiem było izotropowe szkliwo, a także niewielkie ilości mullitu. Badania przeprowadzone po upływie 5 i 12 lat od depozycji wykazały, że szkliwo ulega dewitryfikacji i rozpadowi, zaś zwiększa się udział mullitu. Na dyfraktogramach próbek pobranych po 12 latach od zdeponowania pojawiły się także wyraźne refleksy pochodzące od nowych faz – prawdopodobnie minerałów ilastych lub zeolitów. Oznacza to, że przemiany fazowe w badanych żużlach zachodzą nadal, pomimo odizolowania składowiska od czynników zewnętrznych.

THE CHANGE OF MINERALOGICAL COMPOSITION OF SLAG FURNANCES IN AN ISOLATED FROM ENVIRONMENT STORAGE

Summary. Results of the researches of phasic composition of slag were presented in the paper. The slag was applied for the reclamation of the excavation after the exploitation of ceramic raw materials. The slag phasic composition undergo to distinct changes during 12 years from deposition of slag in the isolated storage main. In the moment of the waste deposition its main components were the isotropic glaze and also not large quantities of mullite. After 5 and 12 years from the deposition of waste, the material was analyzed again. The results showed that the glaze undergo to devitrification and decomposition, while the participation of mullite increases. The samples received after 12 years from deposition were analyzed using X-ray diffraction. Distinct reflexes come from a new phases – probably clay minerals or zeolites appeared apart from other phases in diffraction patterns. It indicates the phasic changes in investigated slag in spite of storage isolation from outer factors.

1. Wstęp

W wyrobisku powstałym w wyniku eksploatacji surowców ilastych na potrzeby lokalnej cegielni ulokowane zostały żużle paleniskowe. Depozycja ta odbyła się w latach 1998-1999 w ramach prac rekultywacyjnych. Żużle użyte do zapelnienia wyrobiska były na etapie rekultywacji monitorowane pod względem składu chemicznego, a w roku 2004 i 2010 przeprowadzono badania kontrolne w celu określenia ewentualnie zachodzących zmian. Jak wykazały badania [Adamczyk Z., Nowak J., 2012] żużle wykazują duże zróżnicowanie chemiczne, co jest wynikiem przeobrażeń w składzie chemicznym w okresie 12 lat od zakończenia rekultywacji. Przeobrażenia te, jak wynika z badań, związane są głównie z ługowaniem składników, co prowadzi do względnego wzrostu udziału składników trudno rozpuszczalnych. Przyczyny tych przeobrażeń upatruje się w zmianie wartości odczynu pH żużli w czasie. Wartość pH uległa zmianie z zasadowego, w momencie ich deponowania (średnia pH=9,68), do kwaśnego, po 12 latach (średnia pH=6,06) [Adamczyk Z., Nowak J., 2012]. Stąd teza, iż przeobrażenia chemiczne zachodzące w żużlu powinny skutkować przeobrażeniami faz wchodzącymi w skład tych odpadów.

Celem niniejszej pracy jest określenie kierunków przeobrażeń fazowych zachodzących w żużlach w czasie 12 lat ich przebywania w odizolowanym od środowiska, zrekwilutowanym wyrobisku.

2. Charakterystyka zrekwilutowanego wyrobiska

W wyrobisku, w którym zdeponowane zostały żużle paleniskowe, do roku 1996 prowadzona była eksploatacja surowca ilastego do produkcji ceramiki budowlanej. W ramach rekultywacji technicznej, która miała miejsce w latach 1998-1999 w wyrobisku zdeponowano około 50 tys. m³ żużli pochodzących z kotłów pyłowych. Po zapelnieniu wyrobiska do pierwotnego poziomu jego powierzchnia została zamknięta warstwą gliny i zadarniona.

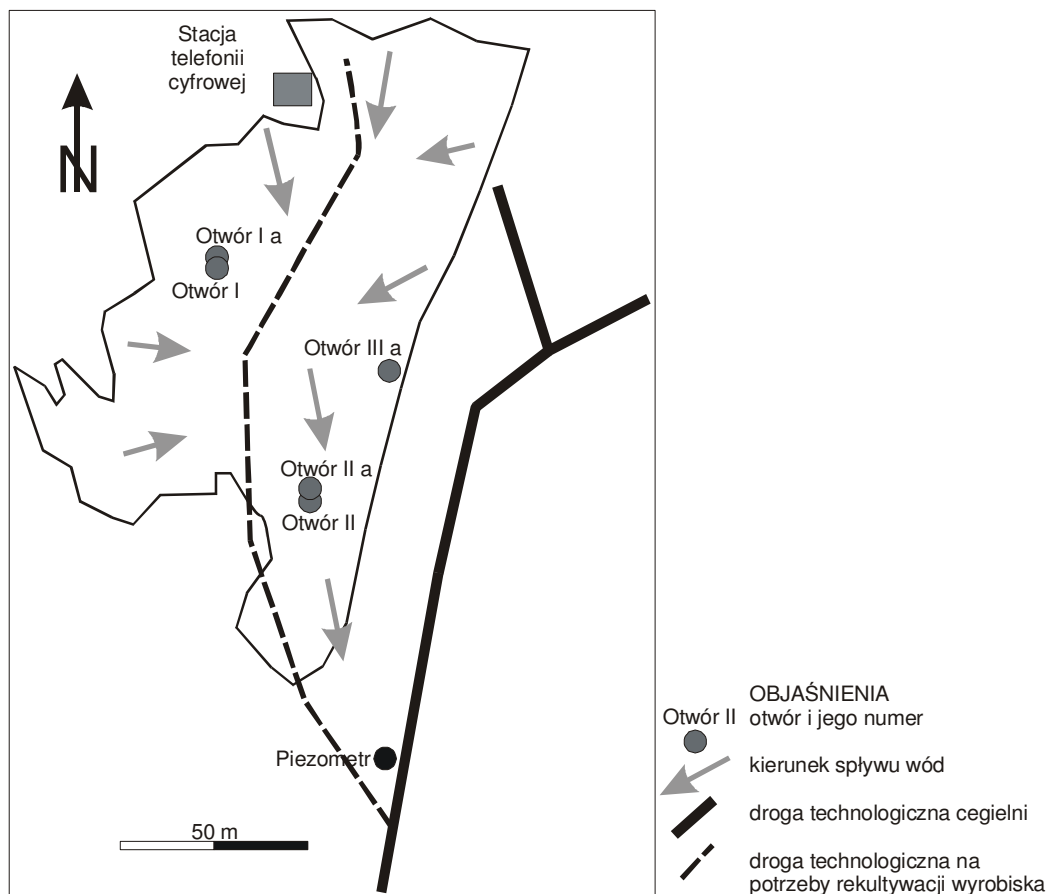
3. Opróbowanie i metodyka badań

Próbki do badań zostały pobrane ze zrekwilutowanego żużlem wyrobiska. Odpady, które posłużyły do rekultywacji wyrobiska (żużel paleniskowy), powstały w wyniku spalania węgla

kamiennego w kotłach pyłowych. Właściciel wyrobiska nie wyraził zgody na podanie jego lokalizacji ani danych pozwalających na zidentyfikowanie źródła pochodzenia odpadów.

Próbki żużli do badań pobrano w trakcie sondowania (wiercenia) z powierzchni zrehabilitowanego wyrobiska do jego dna: w stropie zdeponowanych odpadów, w spągu oraz z partii środkowej wierconych otworów. Próbki z partii środkowej były próbkami rezerwowymi. W badaniach wykorzystano archiwalną, rezerwową próbkę żużla, zastosowanego do rekultywacji wyrobiska z lat 1998-1999.

W roku 2004 wykonano dwa sondowania (otwory I i II), zaś w roku 2010 trzy sondowania (otwory Ia, IIa i IIIa). Otwory zlokalizowano na kierunku spływu wód podziemnych. Otwory Ia i IIa (2010) zlokalizowano w pobliżu otworów I i II (2004), zaś otwór IIIa we wschodniej części wyrobiska (rys. 1).



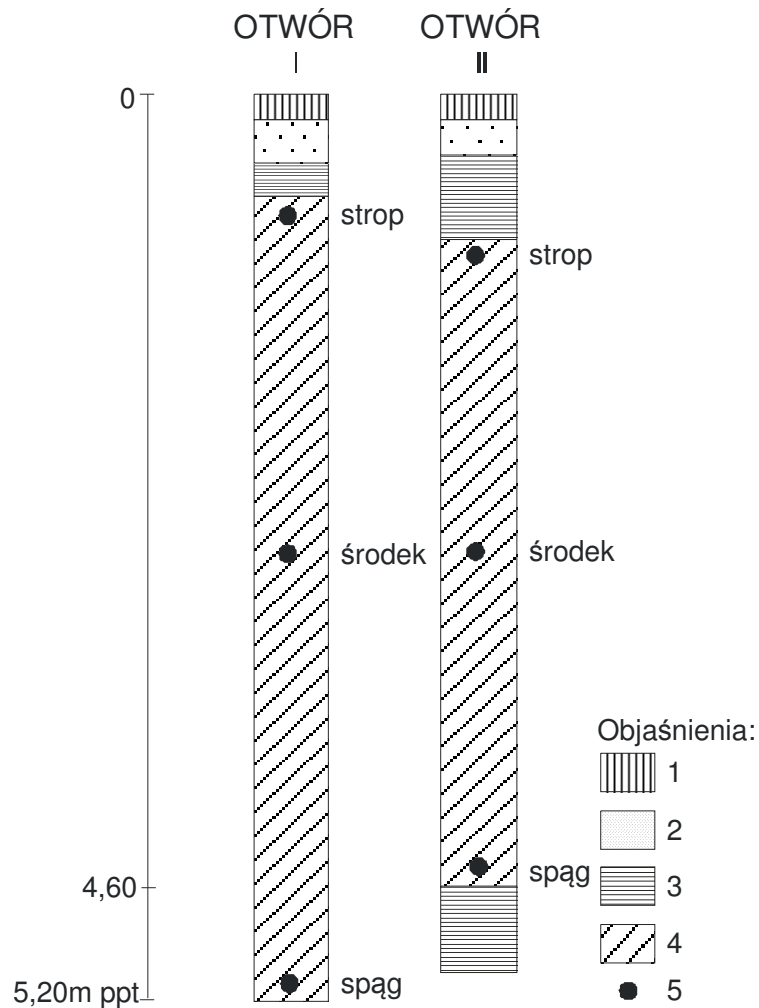
Rys. 1. Szkic lokalizacyjny otworów na terenie zrehabilitowanego wyrobiska [Adamczyk Z., Nowak J., 2012]

Fig. 1. Situation draft of bore-holes in reclaimed excavation [Adamczyk Z., Nowak J., 2012]

W celu określenia przeobrażeń fazowych zachodzących w badanych żużlach przeprowadzono obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym oraz identyfikację faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Obserwacje mikroskopowe wykonano przy użyciu mikroskopu

polaryzacyjnego AXIOSKOP firmy ZEISS, wyposażonego w analizator obrazu. Do identyfikacji faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej zastosowano dyfraktometr rentgenowski HZG4 w standardzie CAMAC, z lampą miedziową. Warunki analizy: napięcie 35 kV, natężenie 18 mA.

4. Wyniki badań



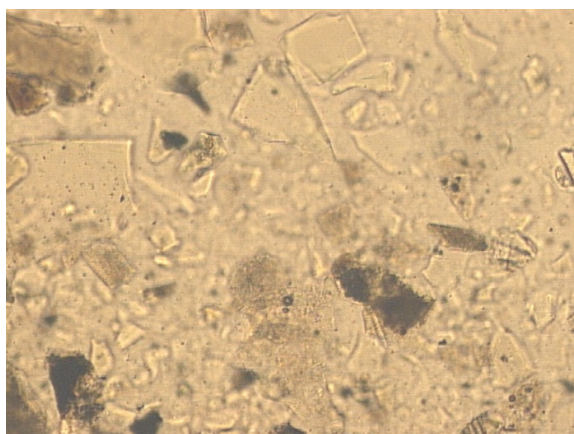
Rys. 2. Profile otworów wykonanych w 2004 r. z lokalizacją pobranych próbek. Objasnienia: 1 – gleba, 2 – piasek średnioziarnisty żółty, 3 – glina plastyczna żółtawo-brunatna, 4 – żużel, 5 – lokalizacja poboru próbek

Fig. 2. Profiles of holes performed in 2004 with the location of received samples. Explanations: 1 – soil, 2 – medium-grained yellow sand, 3 – plastic yellowish-brown clay, 4 – slag, 5 – location of the samples collection

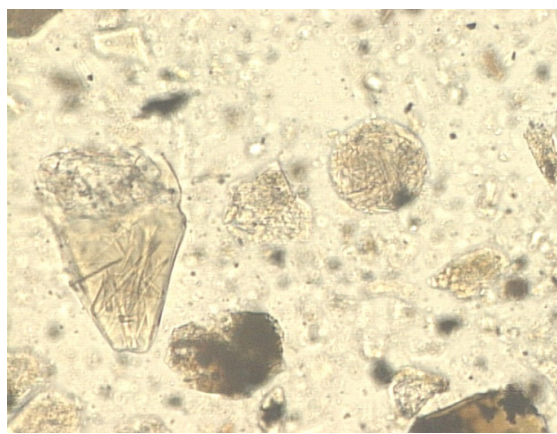
Profile otworów wiertniczych, wykonanych w 2004 i 2010 roku są bardzo do siebie zbliżone. Z uwagi na to w niniejszej pracy przedstawiono jedynie profile z wierceń z 2004 roku (rys. 2). Wszystkie warstwy profilu zostały wykonane w trakcie rekultywacji, kolejność jest następująca (od góry): gleba o miąższości 0,15 m, żółty, średnioziarnisty piasek o miąższości 0,25-0,35 m; żółta, plastyczna glina o miąższości 0,20-0,50 m; żużel o miąższości 0,00-5,40 m.

Sondowanie wykonano maksymalnie do głębokości 5,20 m, aby nie uszkodzić spągowej izolacji zrekultywowanego wyrobiska, którą stanowi żółta, plastyczna glina. Zauważono, że w miarę pogłębiania otworów wzrastało zawilgocenie próbek żużla.

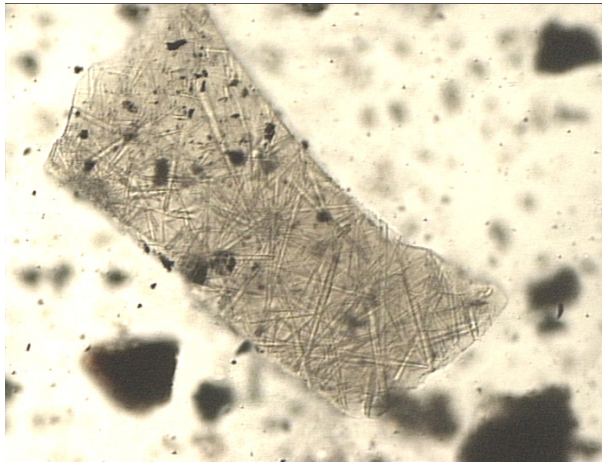
Obserwacje mikroskopowe ujawniły obecność dużej ilości szkliwa, zarówno w próbkach żużla zastosowanego do rekultywacji wyrobiska (fot. 1), jak i w próbkach pobranych w 2004 (fot. 2) i w 2010 roku. W żużlach obserwowane były nieprzezroczyste składniki mineralne, tworzące często wrostki w szkliwie. Były to najprawdopodobniej tlenki żelaza lub/i spinele oraz nieprzepalony węgiel. Wśród składników przezroczystych, poza szkliwem, zidentyfikowano także kryształy mullitu o igiełkowym pokroju. Skład ten jest typowy dla popiołów i żużli elektrownianych [Łączny J., Adamski M., 2002; Kłojzy-Karczmarczyk B., 2003; Adamczyk Z., Halski M., 2005; Strzałkowska E., 2003; Żygadło M., Woźniak M., 2009; Woźniak M., Seweryn A., 2009). W próbkach z 2004 roku igiełki mullitu były nieliczne, zaś w próbkach z roku 2010 występowały zdecydowanie częściej (fot. 3 i 4).



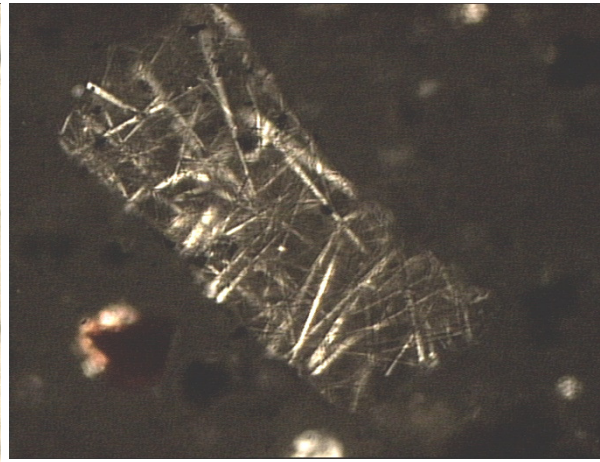
Fot. 1. Obraz mikroskopowy żużla zastosowanego do rekultywacji wyrobiska (1998-1999), jeden nikol, pow. 200x
Phot. 1. The microscopic picture of the slag applied to the reclamation of the excavation (1998-1999), one nicol, magn. 200x



Fot. 2. Obraz mikroskopowy żużla ze zrekultywowanego wyrobiska z 2004 r., otwór II – spąg, jeden nikol, pow. 200x
Phot. 2. The microscopic picture of the slag from the reclamation of the excavation with 2004, one nicol, magn. 200x



Fot. 3. Obraz mikroskopowy żuźla ze zrehabilitowanego wyrobiska z 2010 r., otwór Ia – środek, jeden nikol, pow. 200x
 Phot. 3. The microscopic picture of the slag from the reclamation of the excavation with 2010, hole Ia – the centre, one nicol, magn. 200x



Fot. 4. Jak na fot. 3, nikole skrzyżowane
 Phot. 4. Like phot. 3, crossed nicols

Porównanie żużli pochodzących z otworów (2004, 2010.) w stosunku do żuźla zastosowanego do rekultywacji (1998-1999) wskazuje na przeobrażenia zachodzące w materiale zdeponowanym w zrehabilitowanym wyrobisku po upływie 5 i 12 lat od jego depozycji.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że przeobrażenia żuźla pochodzącego z roku 2004, w stosunku do żuźla z lat 1998-1999, polegają głównie na dewitryfikacji izotropowego szkliwa, co przejawia się:

- korozją granic ziaren szkliwa,
- pojawieniem się domen anizotropowych w jego obrębie,
- całkowitym przekształceniem niektórych ziaren szkliwa w anizotropowe krystaliny niewielkich rozmiarów.

Przejawy dewitryfikacji w próbkach pobranych w 2010 roku są znacznie bardziej intensywne w porównaniu z próbkami pobranymi w 2004 roku. Wskazuje na to:

- prawie całkowity brak ziaren szkliwa wykazującego izotropię optyczną, pojawienie się w ich miejsce ziaren wykazujących anizotropię optyczną,
- zdecydowanie większe rozmiary kryształów mullitu w porównaniu z obserwowanymi w próbkach pobranych w 2004 roku,
- korozja granic ziaren szkliwa, która jest tak daleko posunięta, iż obserwowano pojedyncze kryształy mullitu pomiędzy pozostałymi ziarnami żuźla,

- dewitryfikacja i rozpad kulistych form szkliwa, w których wrostki stanowiły nieprzeźroczyste składniki mineralne (nieprzepalony węgiel, spinele), co spowodowało, że składniki te tworzą obecnie samodzielne ziarna w żużlu.

Badania mikroskopowe przeprowadzone w 2004 roku wykazały, że zjawisko dewitryfikacji zachodzi intensywniej w spągowych partiach zreaktywowanego wyrobiska. Równocześnie silniej zdewitryfikowane było szkliwo w próbkach pochodzących z otworu II w porównaniu ze szkliwem pochodzącym z otworu I, czego przejawem były obserwowane w obrazie mikroskopowym próbek z otworu II większe powierzchnie wykazujące anizotropię optyczną. W 2010 roku nie stwierdzono już takiego zróżnicowania. Niezależnie od lokalizacji głębokościowej próbki w otworze oraz od lokalizacji otworu szkliwo we wszystkich próbkach było na podobnym, silnym poziomie dewitryfikacji.

Procesy dewitryfikacji zostały także potwierdzone wynikami badań identyfikacji faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 3).

Na dyfraktogramach żużla zastosowanego do reaktywacji wyrobiska oraz próbek pobranych w 2004 roku obserwuje się typowe linie dyfrakcyjne, jakie występują w żużlach pochodzenia energetycznego [Adamczyk Z., Halski M., 2005; Strzałkowska E., 2003]. Ze względu na niewielki udział faz krystalicznych refleksy są mało intensywne i stąd mało czytelne i trudne do interpretacji.

żużla zastosowanego do rekultywacji. Jednocześnie w zakresie 25° - 29° kąta 2Θ obserwuje się wyraźne refleksy, które nie występowały w próbce żużla zdeponowanego w wyrobisku.

Porównanie dyfraktogramów żużli z roku 2004 i z roku 2010 ujawnia, iż nastąpiły znaczne zmiany w składzie fazowym badanych próbek. Dyfraktogramy próbek żużla z roku 2004 nie zawierały żadnych refleksów, które odpowiadałyby jednoznacznie fazom krystalicznym (rys. 4). Różnice w udziale szkliwa (intensywność tła dyfraktogramów) w próbkach żużli pobranych z otworów i żużla zastosowanego do rekultywacji wskazywały na możliwość dewitryfikacji szkliwa i przeobrażeń w kierunku minerałów ilastych oraz minerałów z grupy zeolitów. Tymczasem dyfraktogramy próbek żużli pobranych ze zreaktywowanego wyrobiska w roku 2010 posiadają wyraźne refleksy mullitu i kwarcu. Zwraca uwagę obecność na dyfraktogramach próbek żużli pobranych ze spągowej partii warstwy zdeponowanego żużla pojedynczych refleksów pochodzących od faz, które prawdopodobnie są produktami dewitryfikacji szkliwa, np.:

- 10,28; 5,63; 4,65 Å – próbka Ia – spąg,
- 8,80; 8,08; 7,56; 6,65 Å – próbka IIa – spąg,
- 12,81; 9,88; 7,83; 6,05 Å – próbka IIIa – spąg.

W zakresach zbliżonych do podanych wartości d_{hkl} na dyfraktogramach zwykle są obserwowane charakterystyczne refleksy pochodzące od zeolitów lub minerałów ilastych. Jednakże jednoznaczne określenie obecności przedstawicieli tych grup minerałów w poszczególnych próbkach nadal nie jest możliwe, z uwagi na występowanie tylko pojedynczych refleksów. Można zatem sądzić, że proces dewitryfikacji nadal przebiega w zdeponowanym żużlu w wyrobisku i układ pod względem chemiczno-mineralnym nie jest jeszcze stabilny.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań składu fazowego żużli paleniskowych, zastosowanych do rekultywacji wyrobiska po eksploatacji surowców ceramicznych, izolowanego od środowiska, określono przeobrażenia tego składu w dwóch okresach czasowych od momentu depozycji materiału i sformułowano poniższe wnioski.

1. W czasie 12 lat od zdeponowania żużli ich skład fazowy uległ wyraźnym zmianom. W chwili deponowania odpadów głównym ich składnikiem było izotropowe szkliwo, a także niewielkie ilości mullitu.
2. Badania przeprowadzone po upływie 5 i 12 lat od depozycji wykazały, że szkliwo ulega dewitryfikacji, polegającej początkowo (po 5 latach) na korozji granic jego ziaren, pojawieniu się domen anizotropowych, a nawet całkowitym przekształceniom w anizotropowe kryształy (mullitu).
3. W późniejszej fazie (po 12 latach) w żużlu obserwuje się zanik ziaren szkliwa, większe rozmiary kryształów mullitu, a także pojedyncze ziarna, stanowiące wcześniej wrostki w szkliwie. Po 12 latach od zdeponowania pojawiają się nowe fazy, prawdopodobnie minerały ilaste i/lub zeolity.
4. Można zatem jednoznacznie stwierdzić, iż przemiany fazowe w badanych żużlach zachodzą nadal, pomimo odizolowania składowiska od czynników zewnętrznych.

BIBLIOGRAFIA

1. Adamczyk Z., Halski M.: Zróżnicowanie chemiczno-mineralne odpadów elektrownianych ze składowiska. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 1690, s. Górnictwo, z. 267, Gliwice 2005, s. 33-40.
2. Adamczyk Z., Nowak J.: Zmiana składu chemicznego żużli paleniskowych w składowisku izolowanym od środowiska. Górnictwo i Geologia, t. 7, z. 2, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2012, s. 7-21.
3. Kłojzy-Karczmarczyk B.: Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczaniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych. Studia Rozprawy Monografie 117. IGSMiE PAN, Kraków 2003.
4. Łączny J.M., Adamski M.: Model matematyczny oddziaływania składowisk odpadów energetycznych na środowisko, IPIŚ PAN, Wrocław 2002.
5. Strzałkowska E.: Charakterystyka mineralogiczno-geochemiczna popiołów i żużli powstałych ze spalania węgla na przykładzie Elektrowni Łaziska, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 19, z. 1, s. 85-105, 2003.
6. Woźniak M., Seweryn A.: Skutki procesów wietrzeniowych obserwowane na ziarnach popiołów paleniskowych. Mat. Konf. Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, 2009, s. 447-456.
7. Żygadło M., Woźniak M.: Obserwacje zmian właściwości popiołów powęglowych w procesach wietrzeniowych. Energetyka i Ekologia XI/2009, s. 771-775.

Abstract

During the years 1998-1999, in the mine working after clay material used for building ceramics furnace slugs were lodged. The deposition was executing as a technical reclamation. About 50 thousands cubic meters were lodged in the mine working. The surface of working mine after being filled in up to the original level was closed by stratum of clay and turf.

The mineral composition of the furnace slugs was changed in spite of their deposition in the waste dump isolated from the environment during the time of 12 years. It was confirmed by the results of the researches which were executing during the furnace slugs deposition, after the time of 5 years of deposition and after 12 years of deposition.

The main components of the furnace slugs at the moment of deposition were isotropic glass and some amounts of mullite. The glass was the most susceptible to transformations. It was subjected to devitrification and disintegration. These processes were accompanied by the relative increase of the mullite amount.

The transformations of the glass were more intensive after the deposition time of 12 years in comparison to the glass investigated after 5 years of deposition. In diffractograms of the furnace slugs samples investigated after 12 years of deposition occurred also new peaks. There were peaks of mineral phases which were not present in the furnace slugs at the moment of their deposition. They are probably peaks of clay minerals or zeolites. It proves that the phase transformation are still going inside of the furnace slugs in spite of an isolation of the waste dump from the external environmental factors.