

Ryszard COUFAL, Agnieszka MYSZKOWSKA

Katedra Geotechniki  
Politechnika Szczecińska

## ZMIANY MIKROSTRUKTURALNE POPIOŁOŻUŻLI W CZASIE

**Streszczenie.** W pracy Autorzy przedstawili wyniki wieloletnich badań wpływu zmian mikrostrukturalnych mieszanin popiołowo-żużlowych na wybrane parametry geotechniczne w czasie. Badania przeprowadzono na odpadach poenergetycznych z Zespołu Elektrowni Dolna Odra w Nowym Czarnowie. Przeprowadzone analizy mikroskopowe (Scanning Electron Microscope, Reflected Light Mikroskop), mikroanaliza rentgenograficzna (dyfraktometr rentgenowski), analiza zmian powierzchni właściwej ziaren popiołowych (metoda BET), analizy zmian wartości współczynnika filtracji pozwoliły wyjaśnić obserwowany proces zeskalania się wbudowanego czy składowanego materiału.

## CHANGE OF MICROSTRUCTURE OF A BOTTOM ASH MIXTURE IN TIME

**Summary.** Authors presented in paper results of research on influence of change of microstructure of bottom ash mixture on geotechnical parameters in time, conducted for many years. Researches were conducted on wastes from sector of energy from Dolna Odra Power Plant in Nowe Czarnowo. Microscope analysis (Scanning Electron Microscope, Reflected Light Mikroskop), roentgen analysis (roentgen diffraction), analysis of change of surface area of fly ash grains (BET method), analysis of change of infiltration coefficient – allowed to explain the process of solidification of built in or landfilled material.

### 1. Wstęp

Odpady poenergetyczne ze spalania węgla kamiennego czy brunatnego w krajach europejskich (UE) stanowią ponad 65 mln ton rocznie i wykorzystywane są do celów gospodarczych w dość zróżnicowanym procencie. Około 35% wykorzystywanych jest do rekultywacji terenów (głównie zdegradowanych), 10% jako dodatki do materiałów

budowlanych, kilka procent w drogownictwie – natomiast reszta jest składowana na stałych lub rotacyjnych składowiskach odpadów paleniskowych.

Przeprowadzone badania i analizy miały odpowiedzieć na pytanie, dlaczego wbudowany czy składowany materiał ulega zeskaleniu, wykazuje zmienne w czasie parametry hydrauliczne, określić wartości zmian wraz z możliwością ich prognozowania w czasie.

## 2. Charakterystyka fizykomechaniczna popiołożuźli

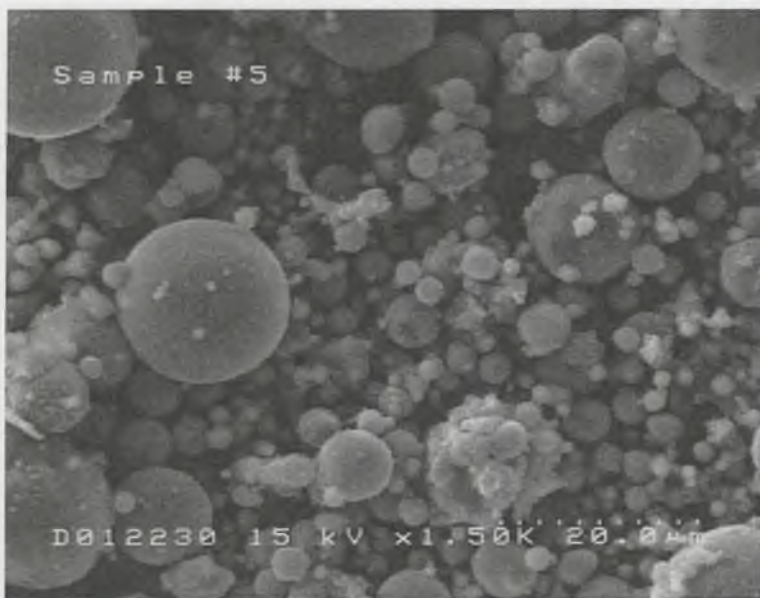
Do analizy przyjęto mieszniny popiołożuźli z Zespołu Elektrowni Dolna Odra w Nowym Czarnowie (ZE DO) w zachodniopomorskiem składowane na składowisku odpadów paleniskowych oraz próbki pobrane z wbudowanych makroniwelacji terenów wykonanych mieszaninami popiołowo-żuźłowymi.

Do analiz mikrostrukturalnych, rentgenograficznych oraz zmiany powierzchni właściwej pobrano próbki NNS z głębokości 2.0 metrów p.p.t., uzyskując zestaw próbek mieszaniny popiołowo-żuźłowej o różnych czasowo stadiach składowania (10 lat), odpowiednio:

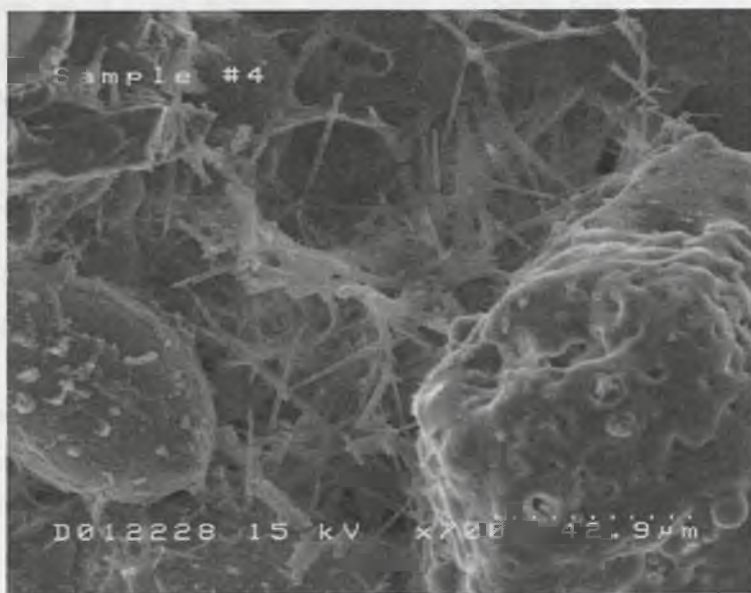
- stare składowisko odpadów ZE DO, rok złożenia materiału 1995, Pr 4,
- rekultywacja terenu w Skarbmierzycach, rok wykonania 2000, Pr 2,
- konsolidacja gruntów organicznych nasypem popiołowo-żuźłowym w Radziszewie, rok zakończenia 2003, Pr 1,
- składowisko odpadów ZE DO (nowe) – rok 2005, Pr 5.

Podstawowe parametry fizykomechaniczne popiołożuźli są następujące (wartości uśrednione [1]):

- gęstość objętościowa  $\rho_{sr} = 1,478 \text{ g/cm}^3$ ,
- gęstość szkieletu gruntowego  $\rho_{s, sr} = 2,10 \text{ g/cm}^3$ ,
- wilgotność naturalna  $w_n$  waha się w granicach od 20,0 do 32,0% (w zależności od miejsca składowania czy wbudowania),
- kąt tarcia wewnętrzznego  $\Phi = 34^\circ$ ,
- spójność waha się w granicach 10 kPa.



Rys. 1. Świeży popiół, Pr 5 (2005) – metoda SEM, powiększenie  $20 \mu\text{m}=0,002 \text{ cm}$   
Fig. 1. Fresh fly ash, sample No. 5 – SEM metod enlargement:  $20 \mu\text{m}=0,002 \text{ cm}$



Rys. 2. Popiół składowany 10 lat, Pr 4 (1995), metoda SEM, powiększenie  $42,9 \mu\text{m}=0,00429 \text{ cm}$   
Fig. 2. Fly ash lanfilled for 10 years, sample No. 4 (1995), SEM metod enlargement  $42,9 \mu\text{m}=0,00429 \text{ cm}$

### 3. Badania zmian mikrostruktury popiołożuzli w czasie

Badania mikrostrukturalne przeprowadzone zostały:

- dzięki stowarzyszeniu American Coal Ash Association umożliwiając badania na uniwersytetach: University of Wisconsin-Milwaukee, Penn State University oraz Colorado State University,
- w Instytucie Mineralnych Materiałów Budowlanych w Opolu,
- w laboratorium Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej.

Badania obejmowały: analizy morfologii cząstek materiału przeprowadzone z użyciem mikroskopu elektronowego, mikroanalizy rentgenograficzne w mikroobszarach cząsteczkowych, umożliwiające określenie składu pierwiastkowego analizowanych elementów, ocenę wzajemnego oddziaływania cząstek zestalającej się mieszaniny metodami RLM (Reflected Light Microscope) i SEM (Scanning Electron Microscope) oraz badania zmian powierzchni właściwej cząstek metodą BET.

Przeprowadzone badania mikroskopowe pozwoliły wyróżnić w analizowanym materiale typowe dla popiołów ziarna sferyczne, zawierające głównie glin i krzem oraz cienkie igiełkowe formy krystalicznego mullitu (nieaktywna hydraulicznie faza popiołowa), których ilość wyraźnie zwiększa się w czasie: dla świeżej próby (Pr 5) nie występuje, dla próby z 10-letniego składowania sieć igielkowa jest bardzo gęsta (Pr 4) – rys. 1 i 2.

Przeprowadzone obserwacje wyraźnie wykazują na istotne różnice w morfologii próbek w funkcji czasu składowania materiału.

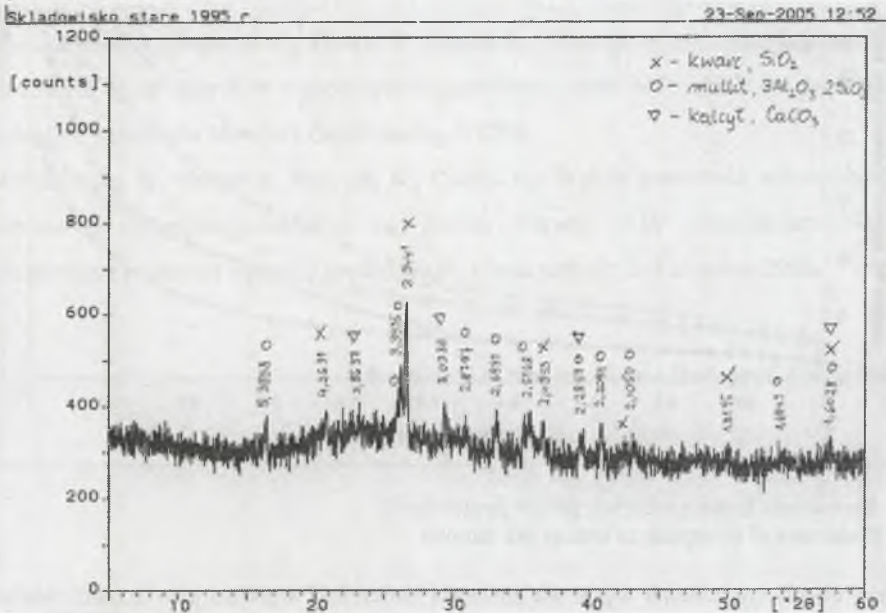
Na rys. 3. przedstawiono mikrostrukturę próbki pobranej z 3-letniego okresu składowania, na której bardzo wyraźnie widać początkowe stadium tworzenia się połączenia międzyziarnowego

Badania rentgenograficzne próbki z 10-letniego składowania wykazały, że w składzie fazowym próbki występują połączenia typowe dla popiołów lotnych z dominującymi kwarcem i mullitem oraz dodatkowo zidentyfikowany węglan wapniowy. Dyfraktogram próbki Pr 4 (1995) przedstawia wykres 1.



Rys. 3. Początkowe stadium połączeń międzyziarnowych, Pr 1 (2003), powiększenie  $3,75 \mu\text{m}=0,000375 \text{ cm}$

Fig. 3. The initial stage of creating inter-grain bindings, Sample No. 1 (2003) enlargement  $3,75 \mu\text{m}=0,000375 \text{ cm}$



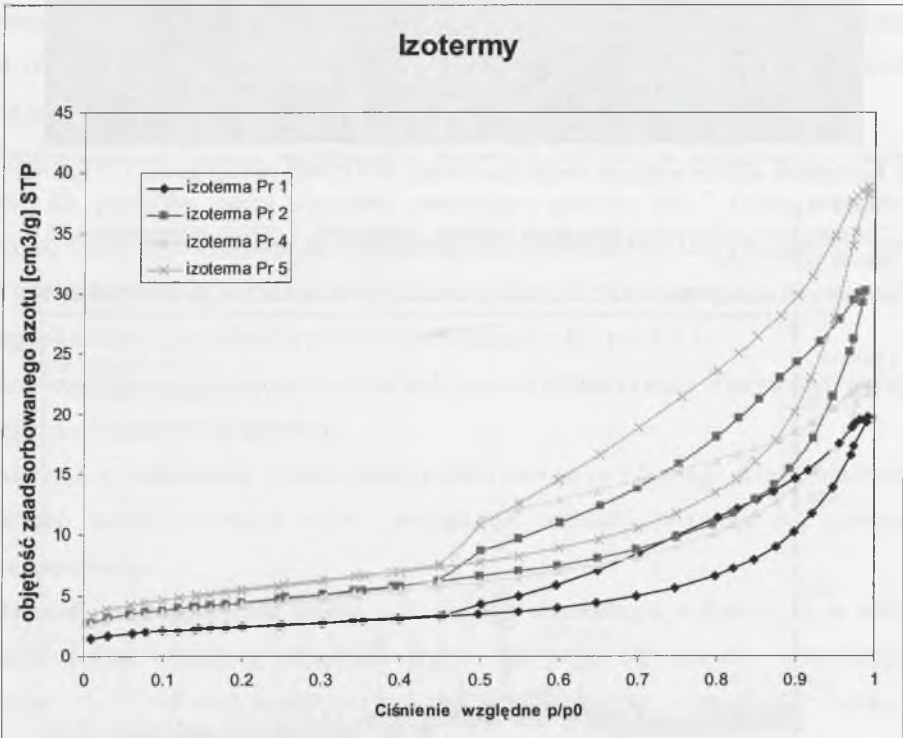
Rys. 4. Dyfraktogram próbki Pr 4 (1995)

Fig. 4. The diffraction pattern of the ash and slag mixture of Sample No. 4 (1995)

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzić można zwiększającą się w czasie obecność kalcytu, kwarcu, mullitu, faz uwodnionych, form ilastych. Następuje wiązanie i zeskalanie bryły popiołożuzli, wpływające w istotny sposób na przepuszczalność hydrauliczną i parametry wytrzymałościowe wbudowanego materiału.

#### 4. Zmiana powierzchni właściwej popiołożuzli w czasie

Badania przeprowadzono metodą BET, pozwalającą na scharakteryzowanie badanego materiału na podstawie kształtu izoterm adsorbcyjnej i desorbcyjnej, wyznaczając między innymi powierzchnię właściwą materiału, wielkości mikroporów powierzchniowych cząsteczek. Przykładowe wykresy izoterm adsorbcji próbek przedstawiono na wykresie 2.



Rys. 5. Zestawienie izoterm adsorpcji próbek popiołożuzli

Fig. 5. Isothermes of adsorption of bottom ash samples

Przeprowadzone badania wykazują znaczącą zmienność wartości powierzchni właściwej materiału w czasie. Dynamika tych zmian będzie przedmiotem dalszych analiz.

## 5. Wnioski

Przedstawione wybrane wyniki badania zmian mikrostrukturalnych mieszanin popiołowo-żużlowych w czasie wykazują wyraźnie, że zeskalanie materiału związane jest z tworzeniem się sieci mineralnych wiązań niteczkowych (mullitów) od pojedynczych powiązań pierwotnych do gęstej sieci dla zbadanego 10-letniego materiału.

Proces zeskalenia zmniejsza znacząco wartość przepuszczalności hydraulicznej i powoduje, że wbudowany materiał z upływem lat traktowany może być jako nieprzepuszczalny (bądź słabo przepuszczalny).

Zwiększanie się powierzchni właściwej w czasie wykorzystać można do próśrodowiskowych zastosowań, np. dla celów usuwania uciążliwych związków.

## Literatura

1. Coufal R., Bednarek R.: Badania właściwości mieszaniny popiołowo-żużlowej z ZEDO. Szczecin 2001.
2. Myszkowska A.: Wpływ czasu składowania mieszaniny popiołowo-żużlowej na parametry filtracji. Rozprawa doktorska, promotor: prof. R. Coufal (planowana obrona 26 czerwca 2007 r. Wydział Budownictwa i Architektury Politechniki Szczecińskiej).
3. Myszkowska A., Rajczyk K., Hower J., Coufal R.: Filtracja w mieszaninach popiołowo-żużlowych stosowanych w wypełnieniach geotechnicznych. Mikrostruktura powstających połączeń. Inżynieria Morska i Geotechnika. 1/2006.
4. Myszkowska A., Hower J., Rajczyk K., Coufal R.: Wpływ powstania mikropołączeń w mieszaninie popiołowo-żużlowej na proces filtracji. XIV Seminarium Naukowe „Regionalne problemy ochrony środowiska”. Międzyzdroje, 2-3 czerwca 2006.

Recenzent: Dr hab. inż. Adam Bolt, prof. Pol. Gdańskiej