

Zdzisław ADAMCZYK\*, Mikołaj HALSKI\*\*

\*Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

\*\*Urząd Miasta w Łaziskach Górnych, Łaziska Górne

## ZRÓŻNICOWANIE CHEMICZNO - MINERALNE ODPADÓW ELEKTROWNIANYCH ZE SKŁADOWISKA

**Streszczenie.** W pracy scharakteryzowano zróżnicowanie chemiczno-mineralne popiołów zdeponowanych od wielu lat na składowisku. Stwierdzono, że odpady te wykazują nierównomierne uziarnienie, im głębiej, tym jest drobniejszy materiał. Odpady zawierają następujące składniki mineralne: kwarc, szkliwo, mullit, hematyt, magnetyt i inne spinele oraz nie przepaloną substancję organiczną. Skład mineralny odpadów pochodzących z dolnej części składowiska uzupełniają zeolit – gismondyt oraz sporadycznie występujące kryształki gipsu. Powstały one w wyniku intensywniejszego oddziaływania czynników hipergenicnych w tej części składowiska.

## CHEMICAL AND MINERAL DIVERSIFICATION OF WASTES FROM POWER STATION STORAGE

**Summary.** The paper presents chemical and mineral diversification of fly ashes deposited in environment for many years. It was found that these wastes show non-uniform grain-size distribution, the greater depth the smaller fraction of the material. The wastes contain quartz, glaze, mullite, hematite, magnetite and other spinels and not overheated organic matter. Mineral composition of wastes originated from the bottom part of the waste pile completed by zeolite - gismondite and rarely occurring gypsum crystals. They were formed as results of intensive hipergenic factors in this storage parts.

### 1. Wprowadzenie

Odpady o zróżnicowanym składzie mineralnym, zdeponowane w środowisku na składowiskach, stanowią niekiedy materiał możliwy do wykorzystania w różnych dziedzinach gospodarki, szczególnie w robotach inżynierskich. Przykładem tego rodzaju materiałów są popioły lub popiołożuże elektrowniane, które deponowane są w środowisku od wielu lat [1].

W chwili obecnej wykorzystywane są w budownictwie drogowym, w związku z czym z niektórych składowisk elektrownianych materiałów ten jest przedmiotem eksploatacji. Wcześniej materiał ten poddaje się badaniom, głównie technicznym, pod kątem spełnienia określonych własności fizycznych dla możliwości zastosowania w drogownictwie. Równocześnie stwarza to okazję do określenia zmian chemiczno – mineralogicznych, jakie zaszły w odpadach na składowisku w przeciągu kilkunastu lat ich przebywania w środowisku.

Przedmiotem dla określenia takich zmian były odpady popiołów i popiołożużli zdeponowanych na jednym z nieeksploatowanych od 15 lat składowisk Elektrowni „Łaziska” na Górnym Śląsku. Składowisko to zostało w ostatnich latach „rozebrane”, a materiał wykorzystano do budowy autostrad.

## 2. Opróbowanie, metodyka i zakres badań

Do badań przeznaczono odpady paleniskowe z Elektrowni „Łaziska”, będące mieszaniną popiołu i żużla. Odpady te powstały w wyniku spalania węgla kamiennego i zostały zdeponowane na składowisku w latach 1970 – 1990. Ze składowiska pobrano próbki materiału do badań w następujący sposób: z powierzchni składowiska z głębokości 0,50 m (próbka 1) oraz sondą wiertniczą z głębokości 4 m (próbka 2). Tak pobrany materiał został poddany następującym badaniom: analiza sitową, obserwacje mikroskopowe, identyfikacja faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej, analiza chemiczna.

Skład ziarnowy badanych próbek wykonano metodą sitową według normy PN-90/04502.

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono na mikroskopie AXIOSKOP firmy ZEISS w świetle przechodzącym.

Identyfikację faz wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS, wyposażonego w lampę Cu, w zakresie kąta  $2\theta$  8–38°.

Skład chemiczny badanych próbek przeprowadzono analizą chemiczną metodą klasyczną na mokro. Oznaczono takie składniki, jak:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , siarkę całkowitą oraz straty prażenia.

### 3. Wyniki badań

Badane próbki odpadów, pomimo iż pochodzą z różnych głębokości, to makroskopowo nie wykazują żadnego zróżnicowania. Zarówno barwa, jak i cechy strukturalno – teksturalne są niemal identyczne.

Wyniki analizy granulometrycznej wykazują, że badane próbki należy zakwalifikować zgodnie z normą (PN-86/B-02480) jako odpad o uziarnieniu nierównomiernym.

Dominującą klasą ziarnową dla próbki 1 jest klasa poniżej 0,800 mm, która stanowi blisko 36% wag. (rys.1). Równocześnie zauważa się, że uziarnienie z przedziału 0,050–0,500 mm stanowi blisko 54% wagowych. Najmniejszy udział wykazuje klasa ziarnowa poniżej 0,050 mm nie przekraczająca 3% wag.

W przypadku próbki 2 główną klasą ziarnową jest klasa 0,200–0,500 mm, która wraz z klasą 0,125–0,200 mm stanowią ponad 75% wag. (rys. 1). Najmniejszy udział wykazuje, podobnie jak w próbce 1, klasa ziarnowa poniżej 0,050 mm, której udział wynosi 2,2% wag.

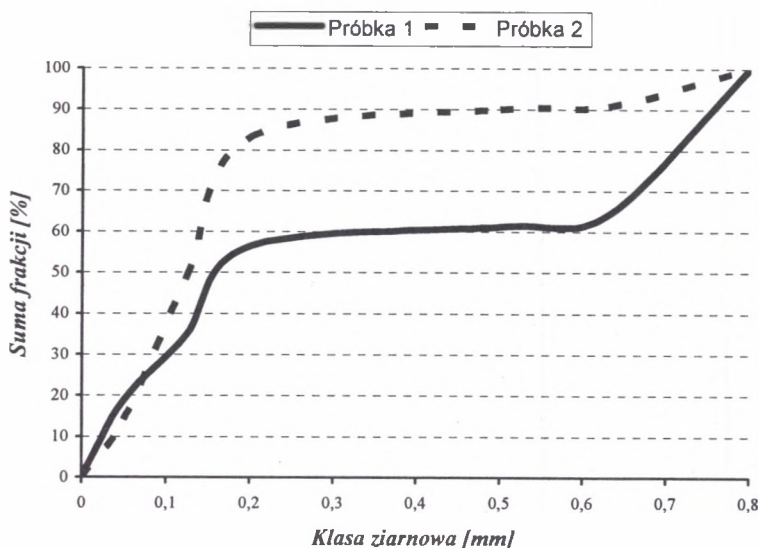
Porównując obie próbki, można stwierdzić, że próbka 2 jest znacznie drobniejsza od próbki 1, co jest naturalną konsekwencją migracji najdrobniejszych ziaren wraz z wodami infiltrującymi do dolnej partii składowiska.

Tabela 1

Wyniki analizy granulometrycznej badanych próbek

Klasa ziarnowa w [mm]	Próbka 1		Próbka 2	
	% wagowy	suma frakcji w % wagowych	% wagowy	suma frakcji w % wagowych
< 0,050	2,9	2,9	2,2	2,2
0,050–0,125	16,0	18,9	11,9	14,1
0,125–0,200	16,0	34,9	34,8	48,9
0,200–0,500	21,5	56,4	39,6	88,5
0,500–0,630	4,9	61,3	1,5	90,0
0,630–0,800	2,9	64,2	0,8	90,8
> 0,800	35,8	100,0	9,2	100,0
Suma	100	–	100	–

Na podstawie przeprowadzonej identyfikacji mikroskopowej w świetle przechodzącym w próbkach 1 i 2 zidentyfikowano następujące składniki: kwarc, szkliwo, mullit, hematyt, magnetyt i inne spinele oraz nie przepaloną substancję organiczną, a nawet sporadycznie występujące kryształy gipsu. Składniki te tworzą pojedyncze ziarna lub agregaty i większość z nich znana jest z popiołów wielu innych elektrowni w Polsce [2, 3, 4].



Rys. 1. Krzywa kumulacyjna składu ziarnowego badanych próbek  
 Fig. 1. Cumulation curves of grain composition of fly ash samples

Kwarc rozpoznany został w obu badanych próbkach. Występuje w postaci ziaren ostrokrawędzistych o wymiarach do 0,10 mm. Niektóre z ziaren wykazują faliste ściemnianie światła. Sporadycznie obserwowano ziarna o bardzo słabej anizotropii, które przypominają wysokotemperaturowe odmiany  $\text{SiO}_2$ , tj. trydymit lub krystalalit.

Szkliwo w obu badanych próbkach tworzy ziarna o średnicach z przedziału od 0,03 mm do 0,08 mm. Najczęściej występuje w formach nieregularnych lub kulistych. Szkliwo najczęściej jest bezbarwne, ale spotykano (szczególnie w formach kulistych) barwę żółtą lub lekko brązową. Często w szkliwie występują wrostki magnetytu lub substancji organicznej.

W analizowanych próbkach dominują agregaty zbudowane z kilku minerałów o zmiennych kształtach i rozmiarach. Głównym ich składnikiem jest prawdopodobnie mullit reprezentowany przez kryształy o pokroju pręcikowymi lub igiełkowym. Wielkość tych ziaren waha się w przedziale od 0,06 mm do 0,08 mm. Niektóre z kryształów mullitu obecne są również w postaci pojedynczych pręcików.

Hematyt występuje tylko w próbce 1, wielkość jego ziaren waha się w przedziale od 0,005 mm do 0,035 mm. Obecny jest w postaci małych ziaren o ostrych kształtach, przy czym dosyć często zdarza się, że występuje jako wrostki w szkliwie. Niektóre ziarna hematytu bywają otoczką dla magnetytu, tworząc czerwono-brunatne obwódki, które świadczą o utlenieniu tego minerału.

Morfologia nieprzeźroczystych ziaren w postaci regularnych kryształów może wskazywać, iż są to ziarna magnetytu lub innych spineli.

Znaczny udział w składzie badanych odpadów mają także cząstki nieprzeżalonej substancji organicznej, które przyjmują różne formy morfologiczne. Najczęściej spotykaną formą były ziarenka o wielkości od 0,03 mm do 0,12 mm. Ponadto, nie przeżalona substancja organiczna występuje w postaci silnie postrzępionych ziaren.

Sporadycznie występują także prawidłowo wykształcone kryształki gipsu obserwowane tylko w próbce 2. Krystalizacja ich wynika z oddziaływania czynników hipergenicznych. W latach, kiedy odpady paleniskowe były deponowane na składowisku Elektrowni „Łaziska”, nie prowadzono procesu odsiarczania spalin. Zatem, genezę gipsu można tłumaczyć infiltracją wód i koncentracją jonów koniecznych dla tworzenia gipsu w dolnej części składowiska.

Skład chemiczny badanych próbek przedstawiono w tabeli 2. Dominującymi składnikami chemicznymi w tych próbkach są  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które stanowią razem ponad 65%. Istotnym składnikiem chemicznym opisywanych próbek jest  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , którego zawartość w próbce 1 wynosi blisko 19% wagowych, a w próbce 2 głębiej położonej ponad 8% wagowych. Ponadto, skład uzupełniają  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  obecne w nieco mniejszych ilościach od wymienionych wcześniej składników chemicznych. Pozostałe udziały składników nie przekraczają 1% wagowego. Zwraca również uwagę znaczny udział strat prażenia, szczególnie w próbce 2, gdzie wynoszą one ponad 14% wagowych. Może to być spowodowane przede wszystkim gromadzącą się wodą infiltracyjną w dolnej części składowiska.

Tabela 2

Skład chemiczny badanych odpadów ze składowiska

Składnik chemiczny	Próbka 1 % wagowy	Próbka 2 % wagowy
$\text{SiO}_2$	49,41	43,36
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19,11	22,66
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	18,52	8,63
$\text{CaO}$	3,98	7,74
$\text{MgO}$	4,76	1,85
$\text{Na}_2\text{O}$	0,12	0,10
$\text{K}_2\text{O}$	0,13	0,12
$\text{H}_2\text{O}^-$	0,33	0,66
$S_{\text{całk}}$	0,16	0,20
Straty prażenia	3,28	14,07
Suma	99,80	99,39

Ponadto, w próbce 2 stwierdzono rentgenograficznie obecność zeolitów (gismondytu), które, jak wiadomo, obok wody zeolitowej posiadają tendencje do sorbowania wody.

Skład chemiczny odpadów zbliżony jest do składu popiołów z Elektrowni „Łaziska” z 2004 roku [5] pochodzących z produkcji bieżącej.

Interesująco przedstawia się skład chemiczny badanych próbek, jeśli uwzględni się ich miejsce poboru. Wyraźna jest bowiem różnica w udziale głównych składników: wyższy udział  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  w próbce pochodzącej z górnej części składowiska i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  w próbce z dolnej części składowiska.

Badania rentgenograficzne posłużyły do identyfikacji składu fazowego popiołów i żużli (rys. 2). Na podstawie dyfraktogramu próbki 1 stwierdzono obecność takich minerałów, jak:

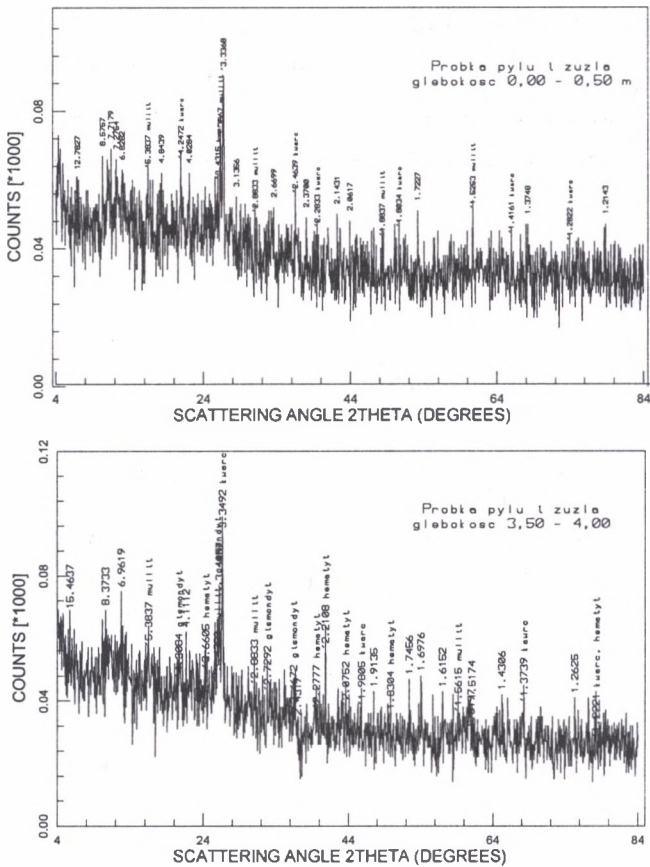
- kwarc – refleksy – 4.25; 4.45; 2.28; 1.80; 1.41; 1.28 Å,
- mullit – refleksy – 5.39; 2.88; 2.29; 1.88; 1.52; Å,

Dyfraktogram próbki 2 ujawnia obecność refleksów minerałów, takich jak:

- kwarc – refleksy – 3.34; 1.97; 1.37; 1.22 Å,
- mullit – refleksy – 5.39; 3.42; 2.88; 1.56 Å,
- hematyt – refleksy – 3.68; 2.70; 2.29; 2.20; 2.07; 1.84; 1.25; 1.22 Å,
- gismondyt – refleksy – 4.30; 3.43; 3.34; 2.77; 2.72; 2.46; 1.83 Å.

Na podstawie przeprowadzonych badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej można wnioskować, że zeolityzacja przebiegała już w odpadach paleniskowych przebywających na składowisku od kilku lat w sposób naturalny, pod wpływem czynników hipergenicznych. Zeolity bowiem obecne są w próbce 2, najgłębiej położonej. Poddane są one znacznie dłuższemu działaniu wody infiltrującej z górnych warstw składowiska. Jak wiadomo, wartość odczynu pH roztworu ługowanych odpadów elektrownianych jest zwykle wysoka (środowisko zasadowe), co sprzyja krystalizacji zeolitów powstających prawdopodobnie w wyniku dewitryfikacji szkliwa. Powstały zeolit to gismondyt o wzorze chemicznym  $\text{Ca}_{3.68}(\text{Si}_{8.8}\text{Al}_{7.2}\text{O}_{32}) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ .

A zatem, zróżnicowanie głównych składników chemicznych zaobserwowane w próbkach z górnej i dolnej części składowiska (wysoki udział  $\text{CaO}$ ) znajduje odzwierciedlenie w krystalizacji gismondytu. Szczególnie widać korzystny dla tego procesu jest stosunek  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Rys. 2. Dyfraktogramy próbki 1 (głębokość 0.00 – 0.50m) oraz próbki 2 (głębokość 3.50 – 4.00 m)  
Rys. 2. X-ray diffraction pattern of sample 1 (deep 0.00 – 0.50m) and sample 2 (deep 3.50 – 4.00 m)

#### 4. Podsumowanie wyników badań

Odpady paleniskowe pochodzące z różnych głębokości ze składowiska Elektrowni „Łaziska” wykazują nierównomierne uziarnienie, przy czym próbka głębiej położona jest drobniejsza w porównaniu do próbki pochodzącej z powierzchni.

Badane odpady zbudowane są z następujących składników mineralnych: kwarc, szkliwo, mullit, hematyt, magnetyt i inne spinele oraz nie przepalona substancja organiczna. Skład mineralny odpadów pochodzących z dolnej części składowiska uzupełniają zeolit – gismondyt oraz sporadycznie występujące kryształki gipsu. Powstały one w wyniku intensywniejszego oddziaływania czynników hipergenicnych w tej części składowiska.

Zróźnicowanie głównych składników chemicznych obserwowane w materiale pochodzącym z górnej i dolnej części składowiska znajduje odzwierciedlenie w krystalizacji zeolitu - gismondytu. Zeolityzacja przebiegała już w odpadach paleniskowych przebywających na składowisku od kilku lat w sposób naturalny, pod wpływem czynników hipergenicznych.

#### LITERATURA

1. Jarema-Suchorowska.S.: Możliwości wykorzystania odpadów paleniskowych w budownictwie drogowym. Energetyka 1996/nr 8.
2. Smółka-Danielowska D.: Skład fazowy popiołów lotnych powstałych w wyniku energetycznego spalania węgla kamiennego i jego wpływ na środowisko. Zesz. Nauk. Pol. Śl., s. Górnictwo z. 246, Gliwice 2000.
3. Komraus J. L., Smółka-Danielowska D., Wypych E.: Związki żelaza w popiołach lotnych. Zesz. Nauk. Pol. Śl. s. Górnictwo, z. 256, Gliwice 2003.
4. Kapuściński T., Probiez M., Adamczyk Z.: Budowa fazowa i własności użytkowe popiołu lotnego z odsiarczania spalin z elektrowni „Rybnik” w świetle badań petrograficznych. Prz. Górn. Nr 3, 21-23, 1995.
5. Strzałkowska E.: Odpady paleniskowe Elektrowni Łaziska w świetle wyników badań chemicznych. Zesz. Nauk. Pol. Śl., s. Górnictwo z. 260, Gliwice 2004.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński