

Tadeusz KAPUŚCIŃSKI, Ewa STRZAŁKOWSKA  
Politechnika Śląska, Gliwice

## BUDOWA FAZOWA ODPADÓW PALENISKOWYCH W ŚWIETLE WYNIKÓW BADAŃ RENTGENOGRAFICZNYCH I MIKROSKOPOWYCH

**Streszczenie.** W ramach artykułu oznaczono skład fazowy popiołów i żużli z Elektrowni Łaziska. Na podstawie badań mikroskopowych i rentgenograficznych stwierdzono obecność mullitu i kwarcu oraz podrzędnie magnetytu i hematytu. W popiołach z produktami odsiarczania spalin stwierdzono ponadto: kalcyt, portlandyt, hannebachit, gips i anhydryt. Znaczny udział w składzie badanych popiołów mają także porowate fragmenty nie spalonego węgla, które w zależności od stopnia porowatości przyjmują różne formy morfologiczne.

## PHASES COMPOSITION OF THE COMBUSTION WASTES IN VIEW OF THE RESULTS OF X-RAY DIFFRACTOMETRY EXAMINATION AND MIKROSCOPIC OBSERVATION.

**Summary.** The paper shows the results of investigations of the phases composition of fly ashes and slags from the Łaziska power station. The minerals: mullite and quartz as well as second-rate magnetite and hematite were identified on the base of microscopic observation and X-ray diffractometry examination. Moreover in the fly ashes with the products of desulphurization of fumes were founded: calcite, portlandite, hannebahite, gypsum and anhydrite. Significant participation in the composition of investigated fly ashes have also porous fragments of not combusted coal. They present different morfological forms depend on the porosity degree.

### 1. Wprowadzenie

Rodzaj i skład fazowy stałych odpadów paleniskowych uzyskiwanych w wyniku spalania węgla kamiennego zależy od składu zawartej w węglu substancji mineralnej oraz specyfiki

spalania węgla w kotłach pyłowych, stwarzającej warunki do ekspandowania części przetworzonej substancji mineralnej i rozdziału jej na popioły lotne i żużle.

Temperatura w piecach pyłowych waha się w granicach 1100 °C–1200 °C, a w samym jądrze płomienia kotła może dochodzić nawet do 1400 °C–1500 °C [4], co stwarza warunki do głębokich przemian termicznych. Przeważająca część pyłu węglowego przechodzi przez jądro komory paleniskowej i osiąga panującą w nim maksymalną temperaturę. Pewna część pyłu omija jednak jądro komory, nie osiągając tym samym temperatury topienia i ulega jedynie częściowemu spalaniu. W rezultacie otrzymuje się popiół lotny jako wieloskładnikową mieszaninę minerałów częściowo spieczonych lub stopionych. Znajomość składu fazowego odpadów paleniskowych ma istotne znaczenie przy ocenie ich wpływu na środowisko,

z drugiej strony dąży się do uzyskania odpadu o korzystnych własnościach użytkowych.

Zawarte w wielu publikacjach [2, 3, 6, 8, 10, 11] relacje badań mikroskopowych, rentgenograficznych, czy też termogravimetrycznych wykazały, że podstawową fazą popiołów lotnych jest substancja amorficzna. Spośród całej gamy zidentyfikowanych w odpadach składników krystalicznych autorzy wymieniają przede wszystkim: kwarc mullit, magnetyt, hematyt, kalcyt, gips anhydryt, tlenek wapnia, tlenek magnezu, etryngit, anataz i korund. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań składu fazowego stałych odpadów paleniskowych Elektrowni Łaziska, oparte głównie na analizie rentgenograficznej, zarówno w wersji jakościowej, jak też ilościowej. W analizie ilościowej wykorzystano metodę Rietvelde, z zastosowaniem programu obliczeniowego Siroquant v.2.0. Wyniki zamieszczono w tablicy 1, natomiast wybrane dyfraktogramy na rys.1–3.

W uzupełnieniu badań rentgenograficznych wykonane zostały analizy mikroskopowe optyczne z zastosowaniem mikroskopu polaryzacyjnego w świetle przechodzącym i odbitym. Wyniki badań udokumentowano fotograficznie. Badania te stanowią ważne uzupełnienie analizy rentgenograficznej, szczególnie w odniesieniu do faz trudno wykrywalnych pod wpływem promieni rentgenowskich.

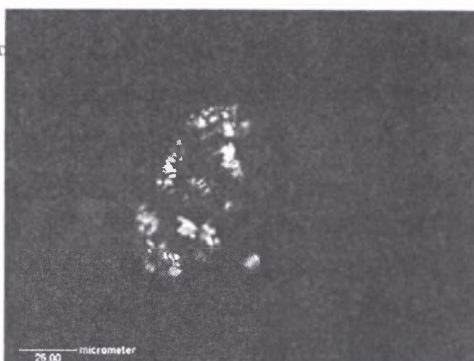
## 2. Omówienie wyników badań

Wspólnymi fazami, w obu rodzajach odpadów, zarówno w popiołach lotnych, jak i odpowiadających im żużlach, są mullit i kwarc, końcowe produkty zawartej w węglu

wsadowym, przeobrażonej termicznie, ilastej substancji mineralnej. Oznaczona rentgenograficznie zawartość mullitu waha się w granicach 13–15 %. Badania mikroskopowe wykazały, że faza ta występuje najczęściej w postaci kryptokrystalicznych agregatów (fot. 1 i fot. 2). Jako wrostki w tych agregatach zaobserwowano ziarna kwarcu, będące wtórnym produktem procesu mullityzacji. Jak wynika z badań rentgenograficznych, skład fazowy odpadów paleniskowych z instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą (bez produktów odsiarczania) i odpadów uzyskanych w technologii półsuchej (z produktami odsiarczania), wyraźnie różni się między sobą. Różnice te wynikają z obecności w tych ostatnich związków wapnia (węglanów, wodorotlenków i siarczanów), powstałych w efekcie zastosowania wapna hydratyzowanego, jako sorbentu tlenków siarki. Wykazane rentgenograficznie i mikroskopowo, w popiołach z technologii półsuchej, takie fazy mineralne, jak: kalcyt  $\text{CaCO}_3$ , portlandyt  $\text{Ca(OH)}_2$ , hannebachit  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (fot. 3), anhydryt  $\text{CaSO}_4$  (fot. 4)\* i jednocześnie towarzyszące im mullit i kwarc, reprezentują skład przypisany w układzie fazowym  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  dwóm różnym pod względem własności produktom. Pierwszy, z podwyższoną zawartością  $\text{CaO}$ , charakterystyczny jest dla własności naturalnych szkliv wulkanicznych (trassu), drugi natomiast, w pobliżu linii  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  jest typowy dla szkliv, szamotowych materiałów ogniotrwałych lub żużli technicznych [9]. Podrzednym składnikiem badanych odpadów są fazy magnetyczne, tj.: hematyt i magnetyt, których obecność związana jest z utlenieniem zawartego węgla pirytu. Fazy te stwierdzone zostały badaniami mikroskopowymi. Udział tlenków żelaza w badanych popiołach nie przekracza jednak 2 % (tabl. 1). Obserwacje mikroskopowe wskazują, że magnetyt jest częstym składnikiem kulistych agregatów, w których tworzy najczęściej formy sferyczne o dobrze zachowanej budowie szkieletowej (fot. 5 i fot. 6). We wszystkich badanych próbkach stwierdzono obecność hematytu, głównie w postaci zrostów z magnetytem. Powierzchniowe utlenienie agregatów spineli do hematytu zauważalne jest w postaci czerwonych refleksów wewnętrznych. We wszystkich przebadanych próbkach odpadów paleniskowych głównym składnikiem była jednak faza amorficzna w ilości 63–79 % (tabl. 1). Faza ta powstaje z zestalenia stopu glinokrzemianowego w procesie mullityzacji substancji ilastej. Stopień dewitryfikacji powstających szkliv jest zmienny, zależny od szybkości schładzania stopu. Fazę amorficzną reprezentują kuliste i nieregularne morfologicznie agregaty o różnych barwach. Identyfikacja tej fazy jest jednak bardzo trudna. Szkliste bezbarwne ziarna kuliste można, zgodnie z literaturą [7], zaliczyć do melilitu lub gehlenitu (fot. 7). Szklivo barwy żółtawej, wykazuje skład chemiczny faz układu  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (fot. 8).



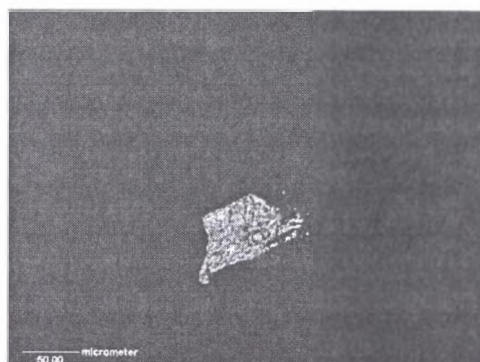
Fot. 1. Kryptokrystaliczne agregaty przetworzonej termicznie substancji mineralnej z igielkowymi kryształami mullitu i izometrycznymi ziarnami kwarcu. Światło przechodzące, 1N, pow. 400×



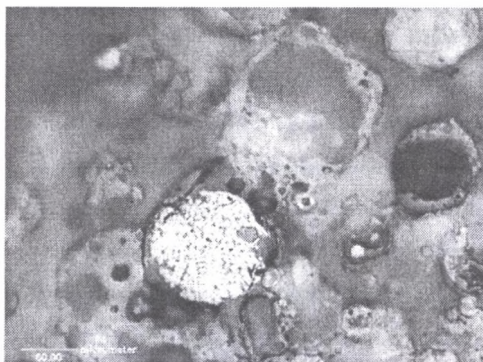
Fot. 2. Ten sam obraz mikroskopowy NX



Fot. 3. Na pierwszym planie płytkowe ziarno gipsu. Światło przechodzące, NX, pow. 200×



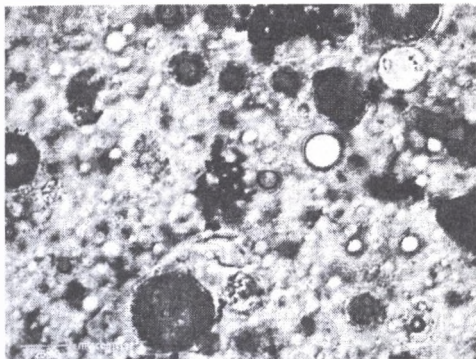
Fot. 4. Na pierwszym planie krystaliczne ziarno anhydrytu. Światło przechodzące, NX, pow. 200×



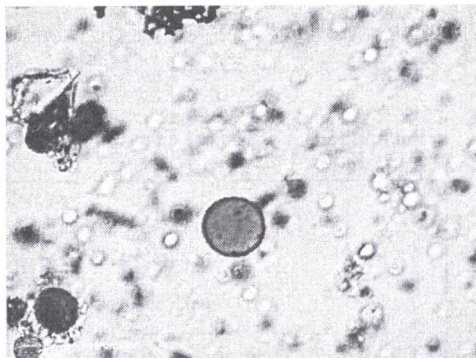
Fot. 5. Kuliste skupienia dendrytowych spineli. Światło odbite, obiektyw suchy, pow. 200×



Fot. 6. W centrum kuliste skupienie dendrytowych spineli. Poniżej mikrosfera Światło odbite, obiektyw suchy, pow. 200×



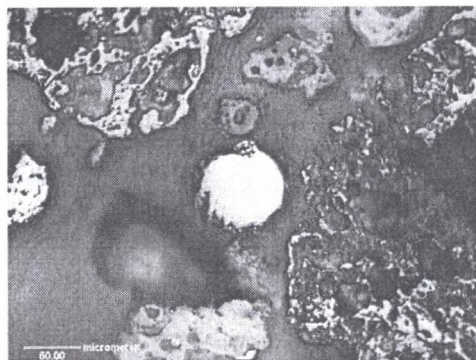
Fot. 7. Kuliste skupienia szklivi. Światło przechodzące, 1N pow. 400x



Fot. 8. Kuliste skupienia szklivi. Światło przechodzące, 1N, pow. 400x



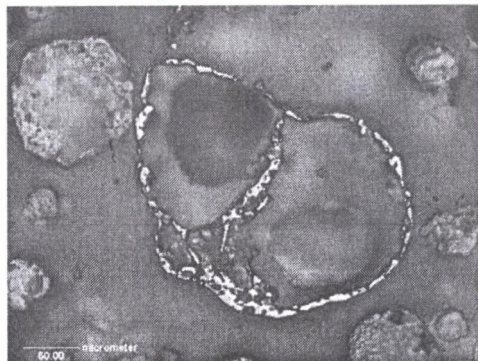
Fot. 9. Nie spalona substancja węglowa. W tle mikrosfery glinokrzemianowe. Światło odbite, obiektyw suchy, pow. 200x



Fot. 10. Nie spalona substancja węglowa. W centrum kuliste skupienie magnetytu. Światło odbite, obiektyw suchy, pow. 200x



Fot. 11. Pojedyncza cenosfera substancji organicznej. Światło odbite, obiektyw suchy, pow. 200x



Fot. 12. Podwójna cenosfera substancji organicznej. Światło odbite, obiektyw suchy, pow. 200x

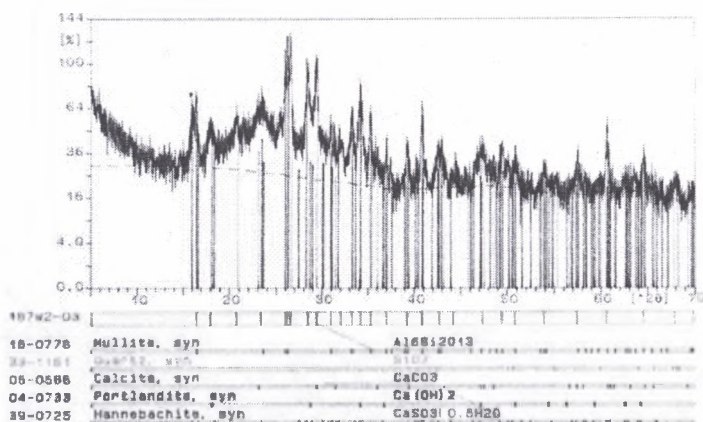
Tablica 1

Jakościowy / ilościowy skład fazowy odpadów paleniskowych  
Elektrowni Łaziska oznaczony metodą dyfrakcji rentgenowskiej

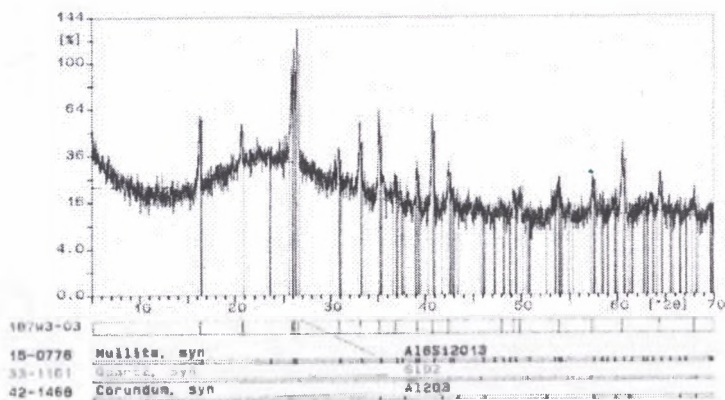
Pochodzenie odpadów	Rodzaj odpadu, numer próbki	Skład fazowy	Udział ilościowy [%]
Instalacja odsiarczania spalin technologią pól suchą	Popiół (P-4)	Kalcyt – CaCO <sub>3</sub>	12,3±0,1
		Mullit – Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	14,5±0,1
		Kwarc – SiO <sub>2</sub>	6,3±0,1
		Hannebachit – CaSO <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	2,1±0,1
		Faza amorficzna	64,8±0,1
	Popiół (P-9)	Mullit – Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	14,6±0,1
Kwarc – SiO <sub>2</sub>		5,5±0,1	
Kalcyt – CaCO <sub>3</sub>		9,8±0,1	
Portlandyt – Ca(OH) <sub>2</sub>		4,0±0,1	
Hannebachit – CaSO <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O		1,7±0,1	
Faza amorficzna	63±0,1		
Popiół (P-11)	Mullit – Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	13,8±0,1	
	Kalcyt – CaCO <sub>3</sub>	10,2±0,1	
	Kwarc – SiO <sub>2</sub>	5,7±0,1	
	Hannebachit – CaSO <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	2,0±0,1	
	Faza amorficzna	68,3±0,1	
Żużel (Ż-3)	Mullit – Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	13±0,1	
	Kwarc – SiO <sub>2</sub>	4,0±0,1	
	Korund – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0±0,1	
	Kalcyt – CaCO <sub>3</sub>	1,7±0,1	
	Faza amorficzna	79,3±0,1	
Żużel (Ż-4)	Mullit – Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	13,4±0,1	
	Kwarc – SiO <sub>2</sub>	6,3±0,1	
	Hematyt – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3±0,1	
	Faza amorficzna	78,9±0,1	
Instalacja odsiarczania spalin technologią moką (wapienno-gipsową)	Popiół (P-4')	Mullit – Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	14,5±0,1
		Kwarc – SiO <sub>2</sub>	6,4±0,1
Popiół (P-9')	Popiół (P-9')	Faza amorficzna	77,6±0,1
		Magnetyt	1,6±0,1
		Mullit – Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	15,9±0,1
		Kwarc – SiO <sub>2</sub>	5,3±0,1
		Korund – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0±0,1
		Faza amorficzna	77,0±0,1

Znaczny udział w składzie badanych popiołów mają także porowate fragmenty nie spalonego węgla, które w zależności od stopnia porowatości przyjmują różne formy morfologiczne [5]. Najczęściej obserwowaną formą był detrytus o wielkości kilku  $\mu\text{m}$ , zupełnie pozbawiony porowatości. Równie często obserwowano substancję organiczną o strukturze ziarn inertynit (fot. 9) lub koronki (fot. 10). Sporadycznie obserwowano

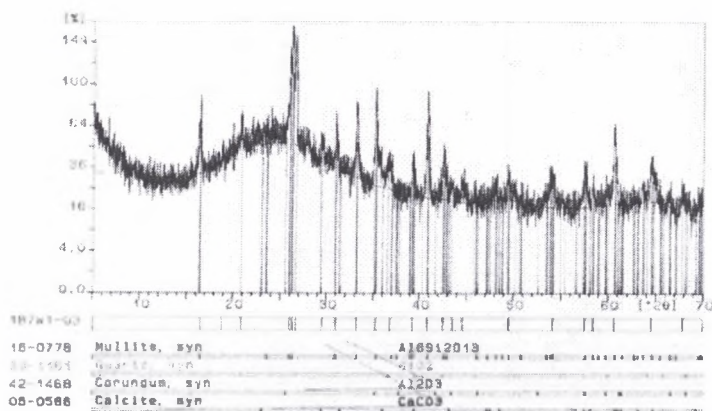
cenosfery grubościankowe, charakteryzujące się obecnością jednej centralnie położonej pory (fot. 11) lub cienkościankowe z dwiema porami (fot. 12). Średnica obserwowanych form była różnicowana maksymalnie do kilkuset  $\mu\text{m}$ .



Rys. 1. Dyfraktogram próbki popiołu lotnego (P-9) z instalacji odsiarczania spalin technologią półsuchą  
 Fig. 1. Results of X-ray diffraction analysis of the fly ash sample (P-9) from system of fumes desulphurization by the use of semi-dry technology



Rys. 2. Dyfraktogram próbki popiołu lotnego (P-9') z instalacji odsiarczania spalin technologią moką (wapienno-gipsową)  
 Fig. 2. Results of X-ray diffraction analysis of the fly ash sample (P-9') from system of fumes desulphurization by the use of wet technology

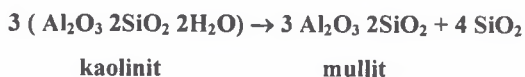


Rys. 3. Dyfraktogram próbki żużla (Ż-3)

Fig. 3. Results of X-ray diffraction analysis of the slag sample (Ż-3)

### 3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania rentgenograficzne i mikroskopowe odpadów paleniskowych pozwoliły na stwierdzenie, iż podstawową fazą występującą we wszystkich rodzajach odpadów jest amorficzna substancja glinokrzemianowa o zawartości od 63 % do 68 % w popiołach z produktami odsiarczania spalin i do około 80 % w popiołach bez tych produktów. Stałym składnikiem związanym z fazą amorficzną glinokrzemianową jest mullit o zawartości około 15 % jako produkt rozkładu termicznego składników ilastych zgodnie z reakcją:



Stałym, wynikającym z reakcji, składnikiem towarzyszącym mullityzacji jest kwarc ( $\text{SiO}_2$ ) o zaburzonej strukturze, podatny na ługowanie. Zawartość  $\text{SiO}_2$  wtórnego i oznaczonego mikroskopowo pierwotnego, związanego z fazą ilastą, waha się w granicach od 4,2 % do 6 %. W popiołach z produktami odsiarczania spalin dodatkowo wykazano połączenia chemiczne  $\text{Ca}^{2+}$  reprezentowane przez: kalcyt (ok. 10 %), portlandyt i hannebachit. Konsekwencją utworzonego kalcytu są zwiększone w tych odpadach straty prażenia (potwierdzone derywatograficznie), a także zmniejszona odporność na działanie kwasów. Interesującym wynikiem badań jest stwierdzenie obecności w niektórych odpadach



(głównie żuźlach), fazy korundowej  $Al_2O_3$ , świadczącej o niepełnym jej przereagowaniu z  $SiO_2$  w mullit. Wprawdzie faza ta cechuje się wysoką trwałością i odpornością termiczną, jednak jak wynika z analizy układu fazowego  $Al_2O_3-SiO_2$ , przy jego nie przereagowaniu powstaje duża ilość niskotopliwej substancji amorficznej, obniżającej własności wysokotemperaturowe i zwiększającej skłonności do tworzenia struktur amorficznych-szklistych. Podrzędnie w badanych odpadach oznaczono fazy magnetyczne, reprezentowane głównie przez hematyt, a także fragmenty nie spalonej substancji organicznej. Szczegółowe badania substancji organicznej zamieszczono w artykule [11].

Różnorodność obserwowanych form morfologicznych jest ściśle związana z przebiegiem procesu spalania węgla w kotle. Zachodzącym reakcjom w stanie stałym towarzyszy, w podanym zakresie temperatur w piecu, nadtopienie lub stopienie części ziaren przetworzonej termicznie substancji mineralnej. Przeważająca część pyłu węglowego przechodzi przez jądro komory paleniskowej i osiąga panującą w nim maksymalną temperaturę. Pewna część pyłu omija jednak jądro komory, nie osiągając tym samym temperatury topienia i ulega jedynie częściowemu spaleniu. Prowadzi to do powstania zróżnicowanych form morfologicznych, obejmujących składniki przetworzone w stanie stałym i zestalone krople stopu. Pierwsze zazwyczaj wykazują formy nieprawidłowe, drugie najczęściej kuliste. Z fizycznego punktu widzenia kształt zestalonych kropli stopu regulowany jest wzajemnym oddziaływaniem na stop, napięcia powierzchniowego i przeciwnie oddziałujących sił aerodynamicznych i hydrostatycznych. Wysokie napięcie powierzchniowe prowadzi do powstania zwartych, idealnie kulistych form zestalonego stopu. Dominacja sił aerodynamicznych i hydrostatycznych prowadzi do ich wydymania i utworzenia często porowatych lub pustych sferycznych form zwanych mikrosferami, a w anglosaskiej literaturze cenosferami lub plenosferami.

## LITERATURA

1. Bastian S.: *Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*. Arkady. Warszawa 1980.
2. Grabowska K., Sowa M.: *Badania popiołów lotnych z Elektrowni Rybnik w aspekcie ekologicznym*. Zeszyty Naukowe Pol. Sl. s. Górnictwo z. 230. Gliwice 1996.
3. Kapuściński T., Probiez M., Adamczyk Z.: *Budowa fazowa i własności użytkowe popiołu lotnego z odsiarczania spalin z Elektrowni „Rybnik” w świetle badań petrograficznych*. Przegląd Górnictwa nr 3, 1995.
4. Łukwiński L.: *Mikrosfery, własności – zastosowanie*. Materiały Ogniotrwałe Nr 1, 1992.
5. Misz M.: *Materia organiczna w żuźlach powstałych ze spalania węgla w wybranych paleniskach domowych*. IV Konferencja „Zagadnienia Ekologiczne w Geologii i Petrografii Węgla”. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej z. 249. Gliwice, 2001.

6. Mukhopadhyay P. K., Lajeunesse G., Crandlemire A. L.: Mineralogical speciation of elements in an eastern Canadian feed coal and their combustion residues from a Canadian power plant. *International Journal of Coal Geology* 32, 1996.
7. Pachowski J.: Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1976.
8. Ratajczak T., Piestrzyński A.: Wzbogacanie magnetyczne popiołów lotnych jako metoda odzyskiwania i możliwości identyfikacji niektórych ich składników. *Zeszyty Naukowe Pol. Śl. s. Górnictwo*, z. 245, Gliwice, 2000.
9. Skalmowski W., Penkala T.: Podstawy krystalochemii i fizykochemii materiałów budowlanych. Arkady. Budownictwo-Sztuka-Architektura, 1961.
10. Smółka-Danielowska D.: Badania składu fazowego popiołów powęglowych z indywidualnych palenisk domowych i jego wpływ na środowisko. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Górnictwo* z. 249, 2001.
11. Strzałkowska E.: Charakterystyka zmienności jakościowej węgla spalanych w Elektrowni „Łaziska”. *Przegląd Górniczy* nr 1/2002.
12. Sykorova J., Smolik J., Schwarz J., Kerkkonen O., Kucera J., Havranek V.: Composition and morphology of fly ash from fluidized bed combustion of brown coal. *Fuel and Energy Abstracts* vol. 39, Issue 1. 1998

Recenzent: Dr hab. inż. Marian Wagner, prof. nzw. AGH