



Elżbieta Hycnar*, Marek Waldemar JONCZYK**, Tadeusz RATAJCZAK***

Popioły lotne i ily beidellitowe z Bełchatowa jako składniki mieszanin samozestalających się

Streszczenie: Eksploatacja i przetwórstwo węgla brunatnego w rejonie bełchatowskim związane są z powstawaniem różnorodnych mineralnych surowców odpadowych. Należą do nich zróżnicowane pod względem genezy, składu mineralnego i chemicznego oraz właściwości surowcowych kopaliny towarzyszące, popioły i żużle ze spalania węgla brunatnego oraz desulfogipsy z instalacji mokrego odsiarczania spalin. W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych, których głównym celem było uzyskanie danych związanych z możliwością wykorzystania popiołów lotnych powstających w Elektrowni Bełchatów i wybranych kopaliny towarzyszących eksploatowanych w KWB Bełchatów w formie mieszanin samozestalających się. Spośród kopaliny towarzyszących, jako najbardziej predysponowane do wykorzystania uznano ily beidellitowe z uwagi na właściwości puzzolanowe i sorpcyjne oraz zdolność pęcznienia. Pomimo przewidywanego korzystnego wpływu minerałów ilastych z grupy smektytu na proces samozestalania, jak i trwałość tego typu mieszanek po zestaleniu, uzyskane wyniki badań fizykomechanicznych (wytrzymałości na ściskanie i rozmałności w wodzie) były niesatysfakcjonujące. Konieczne okazało się zastosowanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, uzyskanego z kredy jeziornej jako aktywatora procesu samozestalania się. Obecność wapnia umożliwia tworzenie się faz cementowych, które będą w stanie silnie związać składniki ziarnowe szkieletu. Do poprawy parametrów fizykomechanicznych tego typu mieszanek przyczyniłby się również dodatek desulfogipsów do składu mieszaniny. Podwyższony udział jonów SO_4^{2-} w mieszaninie podczas zestalania umożliwia wykrystalizowanie faz siarczanowych w przestrzeni porowej, pełniących funkcję mostków pomiędzy składnikami popiołów a minerałami ilastymi. Zastosowanie mieszanin do rekultywacji terenów niekorzystnie przekształconych w wyniku odkrywkowej eksploatacji w rejonie bełchatowskim przyniosłoby wymierne korzyści ekologiczne i ekonomiczne i w znaczącym stopniu rozwiązałoby problem składowania odpadów powstających w wyniku eksploatacji i przetwórstwa węgla brunatnego.

Słowa kluczowe: złożo węgla brunatnego Bełchatów, popioły lotne, ily beidellitowe, mieszaniny samozestalające się

* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: hycnar@geol.agh.edu.pl

** Mgr inż., PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna, Oddział Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów.

*** Prof. dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: trataj@agh.edu.pl

Fly ashes and beidellite clays from Bełchatów as components of self-solidification mixtures

Abstract: The exploitation and processing of lignite in the Bełchatów region is connected with the formation of various mineral waste materials: varied in origin, mineral and chemical composition and raw material properties of the accompanying minerals, ashes and slags from lignite combustion and reagypsum from wet flue gas desulphurisation installations. This paper presents the results of laboratory tests whose main purpose was to obtain data referring to the potential use of fly ashes generated in the Bełchatów Power Plant and selected accompanying minerals exploited in the Bełchatów Mine in the form of self-solidification mixtures. The beidellite clays were considered as the most predisposed for use from the accompanying minerals, due to pozzolanic and sorption properties and swelling capacity. Despite the expected beneficial effects of clay minerals from the smectite group on the self-settling process as well as the stability of such blends after solidification, the results of physical-mechanical tests (compressive strength and water repellence) were unsatisfactory. It was necessary to use Ca(OH)₂, obtained from the lacustrine chalk as an activator of the self-settling process. It was necessary to use lacustrine chalk as an activator of the self-solidification process. The presence of calcium will allow the formation of cement phases which will be able to strongly bond the skeletal grains. Also, the addition of reagypsum to the composition of the mixture would contribute to the improvement of the physico-mechanical parameters. The elevated SO₄²⁻ ion in the mixture during the solidification allows for the crystallization of the sulphate phases in the pore space to form bridges between the ash and clay minerals. The use of mixtures in land reclamation unfavourably transformed by opencast mining in the Bełchatów region would result in measurable ecological and economic benefits and would largely solve the problem of waste disposal from the from the operation and processing of lignite energy.

Keywords: Bełchatów lignite deposit, fly ashes, beidellite clays iły beidellitowe, self-solidification mixtures

Wprowadzenie

Eksploatowane w rejonie bełchatowskim złożę węgla brunatnego dostarcza rocznie blisko 42 mln Mg węgla (Bilans zasobów... 2017), co stanowi ponad 60% wydobycia tego surowca w Polsce. Jedynym odbiorcą węgla jest zlokalizowana w bezpośrednim sąsiedztwie PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna SA – Oddział Elektrownia Bełchatów. Zarówno eksploatacja, jak i przetwórstwo energetyczne węgla w rejonie bełchatowskim związane są z powstawaniem ogromnych ilości różnorodnych mineralnych surowców odpadowych, trudnych do gospodarczego wykorzystania. Sama odkrywkowa eksploatacja węgla wymaga zdejmowania ponad 120 mln m³ skał nadkładu. Część z nich, zaliczana do kopalin towarzyszących, jest selektywnie eksploatowana i składowana na złożach wtórnych. Stanowią one bazę surowcową dla przedsięwzięć inwestycyjnych kopalni oraz dla zewnętrznych odbiorców surowców mineralnych. Wykorzystanie nagromadzonych na składowiskach surowców jest zwykle za małe w stosunku do tempa przyrostu ich ilości. Wynika to z ograniczonych możliwości ich zagospodarowania i co za tym idzie braku odbiorców.

Jeszcze większe problemy związane są z zagospodarowaniem odpadów powstających podczas energetycznego przetwórstwa węgla. Elektrownia Bełchatów produkuje rocznie około 3 mln Mg popiołu i żużla (Zawisza i Kuska 2016) oraz niemal 1300 tys. Mg desulfogipsu (Szlugaj i Noworyta 2015). Odpady paleniskowe (popioły i żużle) poza sporadycznymi przypadkami wykorzystania (np. do podbudowy dróg lokalnych) są składowane. Możliwości ich zagospodarowania, z uwagi na ich problematyczny skład fazowy i chemiczny oraz właściwości fizykochemiczne, są bardzo ograniczone i dodatkowo wymagałyby zasto-

sowania energochłonnych metod przeróbki. Do tej pory nie opracowano technologii, która pozwoliłaby na efektywne zagospodarowanie większej ich ilości. Są one w całości składowane metodą hydrauliczną w nadpoziomowym, ziemnym składowisku popiołów i żużli Bagno Lubień. Również w przypadku desulfogipsów występują trudności ze zbytem, związane z nadprodukcją tego surowca w całym kraju. Aktualnie część surowca jest lokowana na tymczasowym składowisku.

Trudności z zagospodarowaniem powstających w rejonie bełchatowskim mineralnych surowców odpadowych wynikają głównie z olbrzymiego ich zróżnicowania pod względem mineralnym, chemicznym i jakościowym. Konieczne jest opracowanie strategii ich wykorzystania, która będzie uwzględniać kompleksowe ich zagospodarowanie. Podczas jej opracowywania należy wziąć pod uwagę przede wszystkim własne kierunki rozwoju, czyli udostępnienie złoża Złoczew i rekultywację odkrywki Bełchatów, które będą w stanie zagwarantować zbyt odpadów przy braku odbiorców zewnętrznych.

Jednym ze sposobów efektywnego zagospodarowania popiołów ze spalania węgla kamiennego jest ich wykorzystanie w podziemnych technologiach górniczych, m.in. jako składnika podsadzki hydraulicznej i samozestalającej się. Są one stosowane w formie zawiesin popiołowo-wodnych lub emulgatów popiołowo-mineralnych, sporządzanych z dodatkiem drobnoziarnistych odpadów górniczych, odpadów poflotacyjnych, desulfogipsów pochodzących z instalacji mokrego odsiarczania spalin i silnie zmineralizowanych wód kopalnianych, niekiedy wzbogaconych cementem. Tego typu mieszaniny są stosowane do wypełniania starych zrobów i pustek poeksploatacyjnych, likwidacji wyrobisk korytarzowych, rekonsolidacji rumowisk zawałowych, uszczelniania i izolacji zwałów. Popiołowo-mineralne mieszaniny samozestalające się mogą być również wykorzystywane w robotach ziemnych, prowadzonych na powierzchni terenu. Wysoka wytrzymałość na ściskanie, niska wodoprzepuszczalność i odporność na rozmakanie pozwalają na ich zastosowanie w formie materiału izolacyjnego, konstrukcyjnego lub wypełniającego. Charakter odpadów mineralnych pochodzących z eksploatacji i przetwórstwa węgla brunatnego w rejonie bełchatowskim stwarza takie możliwości.

1. Popioły lotne

Skład fazowy i chemiczny, zawartość substancji organicznej i strata prażenia należą do podstawowych parametrów określających przydatność surowcową popiołów lotnych. Głównym składnikiem popiołów lotnych z Elektrowni Bełchatów jest bardzo słabo wykryształizowany mullit (55,9–59,4% obj.) oraz amorficzne szkliwo o charakterze glinokrzemianowym (21,7–23,3% obj.). Stwierdzona obecność wapnia w składzie szkliwa (SEM-EDX) wskazuje na jego melilitowy charakter. Pospolicie występują również ziarna kwarcu i relikty skaleń (głównie plagioklazów). Poza tym zidentyfikowano szereg faz zawierających w składzie żelazo. Rentgenograficznie stwierdzono jedynie hematyt (Fe_2O_3). W obserwacjach mikroskopowych i badaniach skaningowych dodatkowo są obecne ujawnił magnetyt (Fe_3O_4), wüstyt (FeO), goethyt i lepidokrokity (FeOOH) oraz pirotyt (FeS). Ważnym składnikiem fazowym są również związki wapnia obecne w formie anhydrytu (CaSO_4) i gipsu

(CaSO₄ · 2H₂O) oraz tlenku (CaO). Należy zwrócić uwagę na znaczną zawartość niespalonego węgla (10,0–11,7% obj.). W ilościowych badaniach mikroskopowych ich udział dochodził do 11,7% obj. (Ratajczak i in. 1999).

Skład chemiczny badanych popiołów lotnych (tab. 1) nawiązuje do ich składu fazowego. Charakteryzują się znaczną zawartością SiO₂ (41,98–61,32% wag.) i Al₂O₃ (15,15–19,16% wag.) oraz podwyższoną i zarazem zróżnicowaną zawartością CaO (13,66–23,35% wag.). Wysoka, jak na popioły z kotła pyłowego, zawartość wapnia związana jest z obecnością kredy jeziornej w składzie spalanego węgla. Główny składnik kredy – kalcyt (CaCO₃) – podczas procesu spalania węgla ulega procesowi dysocjacji termicznej, polegającej na odprowadzeniu CO₂ ze struktury krystalicznej i powstaniu CaO (wapna). Część CaO w warunkach wysokotemperaturowych reaguje z SO₂, a efektem tej reakcji jest powstanie siarczanu wapnia – anhydrytu (CaSO₄). Ze względu na poziom zawartości CaO, w świetle normy BN-79/6722-09, badane popioły można sklasyfikować jako wapniowe.

Poza składnikami głównymi badano również zawartość pierwiastków pobocznych i akcesorycznych (tab. 2). Oznaczone koncentracje w popiołach zależą zarówno od poziomu ich zawartości w spalanej paliwie, jak i ich właściwości geochemicznych, determinowanych wartością współczynnika lotności (Wagner 2001). Spośród oznaczonych pierwiastków uwagę zwraca znaczna zawartość arsenu (16–85 ppm) oraz ołowiu (34–322 ppm). Uwagi wymagają również koncentracje pierwiastków promieniotwórczych. Zawartości uranu i toru wynoszą odpowiednio 8,4–13,8 ppm (U) i 17,2–26,0 ppm (Th). Wartości współczynników

TABELA 1. Skład chemiczny popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni Bełchatów [% wag.]

TABLE 1. The chemical composition of fly ash from lignite combustion in the Bełchatów Power Plant [wt. %]

Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	CaO wolne	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Straty prażenia
min	40,5	13,8	0,2	4,1	11,8	0,5	0,20	0,03	0,19	0,07	0,05	1,7	1,85
max	61,6	22,6	0,8	8,7	28,8	6,0	2,03	0,06	0,70	0,26	0,06	6,9	5,75

* W tabeli zestawiono wyniki badań własnych oraz innych autorów: Ratajczak i in. 1999, Giergiczny i Michniewicz 1990; Peukert i in. 1986; Giergiczny 1988; Peukert i Thiel 1985.

TABELA 2. Zawartość pierwiastków pobocznych i akcesorycznych w popiołach lotnych ze spalania węgla brunatnego w Elektrowni Bełchatów [ppm]

TABLE 2. The content of secondary and auxiliary elements in fly ash from lignite combustion in the Bełchatów Power Plant [ppm]

Pierwiastek	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Th	U
min	15	349	3,8	12	130	34	36	34	105	17,2	8,4
max	87	754	4,6	11	157	55	46	322	11	26,0	13,8

* W tabeli zestawiono wyniki badań własnych oraz Ratajczak i in. 1999.

naturalnej promieniotwórczości f1 i f2 kształtują się następująco: 0,54–0,89 Bq/kg (f2) oraz 113–213 Bq/kg (f2). Zgodnie z wytycznymi podanymi w Instrukcji ITB nr 234/95 współczynnik f2, odzwierciedlający stężenie ²²⁶Ra, należy uznać za podniesiony. Wyniki badań wskazują, że do problemu promieniotwórczości popiołów bełchatowskich należy podejść z dużą ostrożnością.

Przedstawiony w tabeli 3 rozkład uziarnienia badanych popiołów lotnych wskazuje na znaczne zróżnicowanie ich składu ziarnowego. Odpowiedzialny za to jest zróżnicowany udział niespalonego węgla, którego fragmenty wyróżniają się wielokrotnie większymi rozmiarami niż ziarna szkliva czy mullitu.

TABELA 3. Wyniki badań uziarnienia popiołów metodą laserową

TABLE 3. Results of the study of ash particle size using the laser method

Zawartość [% obj.]	Średnica ziaren [µm]	
	min	max
10	9,1	29,0
50	50,0	216,6
90	309,5	429,5

Objaśnienia: w tabeli podano wartości minimalne i maksymalne, dla których jest mniejsza średnica 10% obj., 50% obj. i 90% obj. ziaren w próbce.

* W tabeli zestawiono wyniki badań własnych oraz Ratajezak i in. 1999.

Na podstawie odsiewu na sicie o boku oczka kwadratowego 63–71 µm (BN-79/6722-09) popioły bełchatowskie należy sklasyfikować jako grube. W każdym przypadku odsiew przekraczał 50% obj. próbki popiołu.

Przedstawione wyniki badań mineralogiczno-chemicznych wskazują jednoznacznie, że badane popioły są materiałem trudnym do gospodarczego wykorzystania. Bez odpowiedniego przygotowania nie znajdują zastosowania w typowych technologiach, w których tego typu odpady mogłyby pełnić funkcję surowca podstawowego czy dodatku korygującego, czyli w budownictwie oraz do produkcji cementu i betonu. Również dla rolnictwa czy ogrodnictwa nie będą one atrakcyjnym surowcem. Wyniki badań mineralogiczno-chemicznych wskazują na korzystne właściwości do samozestalania się, do których należą:

- wysoka zawartość CaO, sprzyjająca wystąpieniu zdolności wiążących;
- glinokrzemianowy charakter szkliva z podwyższoną zawartością wapnia wskazuje na jego melilitowy charakter, i co za tym idzie – dobre właściwości hydrauliczne (Kurdowski 1991);
- znaczny udział szkliva w składzie popiołu wskazuje na jego podwyższoną reaktywność.

2. Składniki mieszanin samozestalających się

Dobór optymalnego składu samozestalających się mieszanin popiołowo-mineralnych opierał się na założeniu, że składniki mineralne powinny:

- wspomagać zdolności popiołu do samozestalania się,
- utrudniać rozmywanie mieszanin,
- uszczelniać przestrzeń porową,
- unieruchamiać szkodliwe składniki popiołów.

Składniki mineralne mieszanin samozestalających się wybrano spośród kopaliny towarzyszących, eksploatowanych w KWB Bełchatów. Jako najbardziej predysponowane uznano ility beidellitowe i kredę jeziorną.

2.1. Iły beidellitowe

Iły beidellitowe zalegają w obrębie kompleksu ilasto-piaszczystego, gdzie tworzą kilka pokładów, które w strefach uskoków brzeżnych osiągają grubość 40–50 metrów (Wyrwicki 1993). Niejednokrotnie były one przedmiotem szczegółowych badań surowcowych. Wykazano, że mogą być one wykorzystywane w ceramice, wiertnictwie, odlewnictwie, do uszczelniania górotworu, a także jako sorbenty i materiały izolacyjne przy budowie zbiorników odpadów. Są one stosowane przede wszystkim do robót hydroizolacyjnych, gdyż charakteryzują się parametrami pozwalającymi na zastosowanie do budowy przesłon w składowiskach odpadów, w tym współczynnikiem filtracji k od 1×10^{-11} do 8×10^{-11} m/s (Ratajczak i in. 1999). Z powodzeniem były wykorzystywane do budowy sztucznych barier hydroizolacyjnych w składowiskach odpadów komunalnych, popiołów pochodzących z elektrowni Bełchatów, niebezpiecznych odpadów w zakładach chemicznych Tarnowskie Góry i odpadów przemysłowych z huty cynku w Miasteczku Śląskim (Ratajczak i in. 2005).

Skład chemiczny badanych iłó podano w tabeli 4. Odznaczają się one stosunkowo dużą, jak na skały ilaste, zawartością glinu (22,28–30,57% wag. Al_2O_3). Dość wyraźnie zaznacza się w nich obecność żelaza (2,18–4,20% wag. Fe_2O_3). Zawartości pozostałych składników należy uznać za niskie. Są nimi:

- alkalia, których suma K_2O i Na_2O nie przekracza 1% wag.;
- wapń, w tym przypadku udział CaO mieści się w przedziale 0,90–1,75 wag.;
- substancja organiczna występuje na poziomie 0,32–0,89% wag., co pozwala sklasyfikować badane ility jako słabo zawęglone;
- siarka, która w przeliczeniu na SO_3 zamyka się w przedziale 0,05 do 0,17% wag.

Również ilość $CaCO_3$ w badanych iłach jest nieznaczna i zawiera się w przedziale 1,60–4,69% wag. Zgodnie z przyjętymi przez Wyrwicką i Wyrwickiego (1994) kryteriami, można je zaliczyć do odmian bezwapnistych (poniżej 2% wag. $CaCO_3$) lub słabo wapnistych (2–10% wag. $CaCO_3$).

Głównym składnikiem mineralnym iłó jest beidellit. Poza nim w składzie fazowym zidentyfikowano kwarc oraz kaolinit. Zawartość kwarcu jest zróżnicowana, a jego podwyższony udział należy wiązać z domieszką frakcji piaszczystej, ponieważ badane ility

TABELA 4. Skład chemiczny ilów beidellitowych ze złoża węgla brunatnego w Bełchatowie [% wag.] (Ratajczak i in. 2017)

TABLE 4. The chemical composition of beidellite clays from the Bełchatów lignite deposit [wt %]

Składnik	min.	maks.	średnia
SiO ₂	57,68	66,32	61,57
TiO ₂	0,31	0,61	0,47
Al ₂ O ₃	22,28	30,57	26,48
Fe ₂ O ₃	2,18	4,21	3,57
CaO	0,90	1,75	1,42
MgO	0,62	1,35	1,04
MnO	0,01	0,13	0,02
K ₂ O	0,33	0,89	0,65
Na ₂ O	0,03	0,08	0,06
SO ₃	0,05	0,17	0,10
P ₂ O ₅	0,0	0,14	0,16
Straty prażenia	2,90	5,20	3,86
Części organiczne	0,32	0,89	0,50
CaCO ₃	1,60	4,69	2,54

pochodzą z kompleksu ilasto-piaszczystego. Kaolinit występuje w ilościach śladowych. Nie stwierdzono obecności faz żelaza. Można zatem sądzić, że zawartość żelaza (2,28–4,14% wag. Fe₂O₃) jest związana z obecnością beidellitu. Z kolei za wapniowym charakterem tego minerału przemawia obecność wapnia (0,90–1,75% wag. CaO) i bardzo niski udział sodu (0,03–0,08% wag. Na₂O).

Obecność beidellitu w składzie mieszanek popiołowo-mineralnych, z uwagi na jego drobne uziarnienie i zdolność łączenia spoiwem typu matriks składników ziarnowych popiołów, będzie odgrywać szczególną rolę zarówno w procesie ich samozestalania się, jak i będzie zabezpieczać przed rozmywaniem się mieszanki. Wiadomo również, że minerały z grupy smektytów wyróżniają się właściwościami puzzolanowymi (czyli są zdolne do reagowania z wapnem w środowisku wodnym w normalnej temperaturze i przy normalnym ciśnieniu), zatem będą korzystnie wpływać na utwardzenie sporządzonych z nich mieszanin. Dodatkowo, zdolność pęcznienia smektytu pod wpływem wody doskonale uszczelni przestrzeń porową mieszaniny, a jego właściwości sorpcyjne umożliwią trwałe związanie składników toksycznych zawartych w popiołach.

2.2. Kreda jeziorna

Kreda jeziorna w złożu Bełchatów zalega w brzeźnych partiach Rowu Kleszczowa, za-
zębując się facjalnie z osadami kompleksu węglowego i ilasto-węglowego. Zagospodaro-
wywana jest jako nawóz rolniczy odpowiadający kryteriom wapna kredowego oraz jako
komponent ekopreparatów. Dzięki badaniom wykazano możliwość wykorzystania jej do
produkcji wapna palonego i hydratyzowanego, kredy technicznej i malarskiej. Wykazano
również przydatność kredy jako sorbentu SO₂ w suchych technologiach odsiarczania sto-
sowanych w energetyce. Ponadto kreda posiada właściwości hydroizolacyjne, może neu-
tralizować kwaśne wody i służyć do denitryfikacji osadów pościekowych ze składowisk
komunalnych. Poza wykorzystaniem rolniczym żaden z wymienionych kierunków zagospo-
darowania nie został rozwinięty na szerszą skalę (Hycnar i in. 2013).

Kreda bełchatowska jest skałą kruchą, słabo związłą, silnie porowatą, o zróżnicowanej
barwie od białej poprzez szarą, aż do brunatnej. Barwa kredy uzależniona jest od zawarto-
ści i formy występowania uwęglonej substancji organicznej. Stała się nawet podstawą do
wyróżnienia w złożu odmian kredy – białej i zawęglonej. Odmiana biała zawiera ponad
90% wag. CaCO₃, około 5% wag. substancji węglistej i poniżej 2% wag. składników te-
rygeniczných, głównie kwarcu. W odmianie zawęglonej zawartość uwęglonej substancji
organicznej stanowi około 25–35% wag., a zawartość CaCO₃ kształtuje się na poziomie
60–65% wag. Resztę stanowi materiał terygeniczny w postaci ziaren kwarcu oraz minerały
ilaste reprezentowane przez kaolinit i illit. Rzadziej występującą odmianą jest kreda zsylifi-
kowana o zawartości krzemionki od 30 do 60% wag.

TABELA 5. Skład chemiczny poszczególnych odmian kredy jeziornej [% wag.] (Hycnar i in. 2016)

TABLE 5. The chemical composition of the different varieties of lacustrine chalk [wt %]

Składnik	Kreda jeziorna		
	biała	zawęglona	zsylikowana
SiO ₂	0,65	1,45	30,08
TiO ₂	0,02	0,05	0,05
Al ₂ O ₃	0,37	3,12	1,60
CaO	55,16	38,16	19,00
MgO	0,18	0,35	0,40
MnO	0,01	0,03	0,02
K ₂ O	0,01	0,32	0,04
Fe ₂ O ₃	0,13	1,23	0,68
Na ₂ O	0,02	0,02	0,03
C _{org}	0,24	15,13	0,35
CaCO ₃	95,12	68,11	33,93

Głównym składnikiem mineralnym kredy jeziornej, zarówno odmiany białej, jak i zawęglonej, jest kalcyt (CaCO_3). Występuje on w formie mikrokrystalicznej o rozmiarach kryształów od 2 do 5 μm oraz buduje bioklasty (tj. fragmenty muszli mięczaków, skalcytyzowane szczątki glonów). Poza kalcytem w składzie fazowym kredy jeziornej zidentyfikowano kwarc, piryty i minerały ilaste (kaolinit, illit) (Hycnar i in. 2016). Kreda w porównaniu z innymi surowcami wapiennymi charakteryzuje się znacząco powierzchnią właściwą ($S_{\text{BET}} = 6,64 \text{ m}^2/\text{g}$), co wskazuje na jej wysoką reaktywność (Hycnar i in. 2013).

Skład chemiczny kredy podano w tabeli 5. Stwierdzono wyraźne zróżnicowanie, głównie w zakresie zawartości CaO , SiO_2 oraz C_{org} . CaO dominuje w odmianie białej, węgiel organiczny – w zawęglonej, a SiO_2 – w zsylikowanej. Zawartość wapnia w próbkach jest związana z obecnością kalcytu (CaCO_3) – najwyższym jego udziałem odznacza się odmiana biała. Zdecydowanie niższe zawartości tego węglanu stwierdzono w odmianie zawęglonej i zsylikowanej.

Kreda jeziorna w składzie mieszanek samozestalających będzie pełnił funkcję aktywatora procesu samozestania się. Obecność wapnia umożliwi tworzenie się faz cementowych, które będą w stanie silnie związać składniki ziarnowe szkieletu.

3. Właściwości mieszanin samozestalających się

Mieszaniny popiołowo-mineralne sporządzono na bazie popiołów lotnych z Elektrowni Bełchatów oraz ilów beidellitowych i kredy jeziornej w następujących proporcjach:

- mieszanina I: popiół lotny i ily beidellitowe w proporcji 1:1,
- mieszanina II: popiół lotny i kreda jeziorna w proporcji 4:1. Kreda jeziorna została poddana procesowi kalcynacji w temp. 950°C , a następnie hydratacji. Do mieszaniny została ona wprowadzona w formie $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- mieszanina III: popiół lotny, ily beidellitowe i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ otrzymany z kredy jeziornej w proporcji 2:2:1.

Emulgaty sporządzono w proporcji 1:1 części stałych i wody. Po uformowaniu w kształt walca o średnicy 40 mm i wysokości 65 mm, przechowywano je w warunkach powietrzno-suchych przez 40 dni. Po upływie siedmiu dni w przypadku pierwszej mieszaniny oraz trzech dni w przypadku drugiej samoistnie scementowane emulgaty poddano badaniom rentgenograficznym.

W składzie fazowym mieszaniny I zidentyfikowano beidellit, niewielkie ilości kalcytu i znikome etryngitu ($\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_4/(\text{SO})_4]_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$). W przypadku beidellitu nastąpiło wyraźne przesunięcie pierwszego refleksu z wartości $d_{\text{hkl}} = 14,23\text{Å}$ do $15,5\text{Å}$. Przesunięcie to jest spowodowane zmianą grubości otoczki solwatacyjnej wokół jonów Ca^{2+} występujących w przestrzeniach międzypakietowych beidellitu. Jest to niewątpliwie niekorzystną cechą badanego surowca z punktu widzenia procesu samozestania się mieszaniny. Obecność jonów wapnia w przestrzeniach międzypakietowych sprzyja procesowi agregatyacji jego ziaren, podczas gdy obecność jonów sodu powoduje silnie pęcznienie w wodzie na skutek rozpadu agregatów tego minerału na pojedyncze pakiety. Rozpad sprzyjałby lepszej homogenizacji mieszaniny i utworzeniu połączeń (wiązań typu mostków) pomiędzy składnikami

popiołów (Wyszomirski i in. 1999). Pomimo przewidywanego korzystnego wpływu minerałów ilastych z grupy smektytu na proces samozestalania, jak i trwałość tego typu mieszanek po zestaleniu, wyniki badań fizykomechanicznych przedstawione w tabeli 6 są niesatysfakcjonujące. Wskazują one na konieczność poprawy składu mieszaniny z uwagi na zbyt niskie wartości wytrzymałości na ściskanie oraz brak odporności na rozmakanie. Wynika to z małego udziału etryngitu, jak i braku wiązań pomiędzy ziarnami popiołu lotnego a minerałami ilastymi. Wydaje się, że dodatek desufogipsów do składu mieszaniny przyczyniłby się do poprawy parametrów fizykomechanicznych. Podwyższony udział jonów SO_4^{2-} w mieszaninie podczas zestalania umożliwia bowiem wykrystalizowanie faz siarczanowych w przestrzeni porowej, tworząc mostki pomiędzy składnikami popiołów a minerałami ilastymi.

TABELA 6. Parametry fizykomechaniczne mieszanin popiołowo-mineralnych

TABLE 6. The physico-mechanical parameters of ash-mineral mixtures

Wytrzymałość na ściskanie (MPa) wg PN-84/B-04110	Skład mieszaniny		
	50% popiołu 50% iłu beidellitowego (mieszanina I)	80% popiołu 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mieszanina II)	40% popiołu 40% iłu beidellitowego 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (mieszanina III)
po upływie:			
3 dni	–	0,018–0,020	0,020
7 dni	max. 0,009	0,28–0,030	0,32
28 dni	0,16–0,22	0,30–0,32	0,34
40 dni	0,27–0,30	0,82–0,88	0,80

* W tabeli zestawiono wyniki badań własnych oraz Wyszomirskiego i in. 1999.

W składzie mieszaniny II już po trzech dniach przechowywania wykazano obecność faz mineralnych będących typowymi składnikami spoiw cementowych, tzn. etryngitu, portlandytu i kalcytu. Z upływem czasu obserwowano zwiększanie się udziału kalcytu kosztem portlandytu, aż do całkowitego zaniku pierwszego z nich po 28 dniach leżakowania. Etryngit przez cały ten czas wykazywał dużą stabilność. Kryształy etryngitu wykrystalizowały w przestrzeniach porowych pomiędzy ziarnami popiołu przybierając formę poprzeraśniętych ze sobą włókien. Po 40 dniach dojrzewania w składzie mineralnym mieszaniny poza etryngitem zidentyfikowano gips (CaSO_4) oraz ferrogedyt ($\text{Fe}_5\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$). Zestalony emulgat upodobił się do spójnej skały. Doskonale obrazują to wyniki badań właściwości fizykomechanicznych zamieszczone w tabeli 6. Mieszanina po 40 dniach zestalania charakteryzuje się zadawalającą wytrzymałością na ściskanie oraz brakiem rozmakalności w wodzie nawet po 28 dniach kontaktu.

W przypadku mieszaniny III wyniki badań pokazują, że dodatek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ otrzymanego z kredy jeziornej do popiołu lotnego i iłu beidellitowego korzystnie wpływa na proces sa-

możeszalania się. Mieszanina III po 40 dniach zestalania charakteryzuje się porównywalną wytrzymałością na ściskanie jak mieszanina II.

Podsumowanie

Kompleksowe zagospodarowanie popiołów lotnych, iłów beidellitowych, kredy jeziornej i desulfogipsów w formie mieszanek samozestalających przydatnych do wykorzystania w rekultywacji terenów niekorzystnie przekształconych w wyniku odkrywkowej eksploatacji w rejonie bełchatowskim przyniosłoby wymierne korzyści ekologiczne i ekonomiczne i w znaczącym stopniu rozwiązałoby problem składowania odpadów powstających w wyniku eksploatacji i przetwórstwa węgla brunatnego w rejonie bełchatowskim.

Artykuł powstał w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie (nr 11.11.140.319) oraz badań statutowych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w roku 2017.

Literatura

- Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31.XI.2016 r.* Warszawa: PIG-PIB, 2017.
- Giergiczny, E. 1988. Właściwości materiałów wiążących zawierających popiół lotny ze spalania węgla brunatnego. *Cement Wapno Gips* nr 11.
- Giergiczny, Z. i Michniewicz, E. 1990. Możliwość polepszenia charakterystyki wytrzymałościowej zestalonych zaczynów popiołowych z Elektrowni Turów. *Górnictwo Odkrywkowe* nr 5/6.
- Hycnar i in. 2013 – Hycnar, E., Ratajczak, T. i Jończyk, M.W. 2013. Kreda jeziorna z Bełchatowa jako sorbent SO₂ w paleniskach fluidalnych. [W:] Ratajczak T. i in. red. *Sorbenty mineralne: surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*. Kraków: Wyd. AGH.
- Hycnar i in. 2016 – Hycnar, E., Ratajczak, T., Jończyk, M.W. i Wal M., 2016. Możliwości wykorzystania kredy ze złóż krajowych w technologiach odsiarczania spalin. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 95, s. 71–79.
- Kurdowski, W., 1991. *Chemia cementu*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Peukert, J. i Thiel, A. 1985. Wykorzystanie popiołu lotnego z węgla brunatnego Bełchatów. Cz. I. Popiół jako aktywny dodatek do cementu. *Cement Wapno Gips* nr 11–12.
- Peukert i in. 1986 – Peukert, J., Thiel, A. i Kania, J., 1986. Wykorzystanie popiołu lotnego z węgla brunatnego Bełchatów. Cz. II. Popiół jako surowiec „niski” do produkcji klinkieru portlandzkiego. *Cement Wapno Gips* nr 1.
- Ratajczak i in. 1999 – Ratajczak, T., Gaweł, A., Górniak, K., Muszyński, M., Szydłak, T. i Wyszomirski, P. 1999. Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgla kamiennych i brunatnych. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne* z. 13, s. 9–34.
- Ratajczak i in. 2017 – Ratajczak, T., Hycnar, E. i Bożęcki, P. 2017. The beidellite clays from the Bełchatów lignite deposit as a raw material for constructing waterproofing barriers. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 33, z. 2, s. 53–68
- Ratajczak i in. 2005 – Ratajczak, T., Jończyk, W. i Skórzak, A. 2005. Ekologia a kopaliny towarzyszące na przykładzie złoża węgla brunatnego Bełchatów. *Górnictwo Odkrywkowe* 47, nr 2, 34–38.
- Szlugaj, J. i Naworyta, W. 2015. Analiza zmian podaży gipsu w Polsce w świetle rozwoju odsiarczania spalin w elektrowniach konwencjonalnych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 31, z. 2, s. 93–108.
- Wagner, M. 2001. Oznaczanie pierwiastków toksycznych i szkodliwych w węglu i jego popiołach [W:] Stryżewski M. *Eksploatacja selektywna węgla brunatnego jako metoda ograniczenia szkodliwego oddziaływania na środowisko pierwiastków obecnych w węglu i produktach jego spalania*. Kraków: Wyd. AGH.

- Wyrwicki, R. 1993. Potrzeba ochrony beidelitowych ilów w KWB Belchatów. *Przegląd Geologiczny* 41(9).
- Wyrwicka, K. i Wyrwicki, R. 1994. *Waloryzacja złóż kopalin ilastych w Polsce*. Warszawa: PiG.
- Wyszomirski i in. 1999 – Wyszomirski, P., Gawel, A., Górniak, K., Olkiewicz, S., Ratajczak, T. i Stachura, E. 1999. Wpływ składu fazowego i chemicznego surowców ilastych oraz odpadów poflotacyjnych i popiołów lotnych na właściwości sporządzonych z nich mieszanin. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, z. 13, s. 65–88.
- Zawisza, E. i Kuska, N. 2016. Właściwości geotechniczne popiołów lotnych w zależności od strefy odpylania. *Acta Sci. Pol. Architectura* 15(2), s. 103–112