

STANISŁAW JANICZEK, JAN BORYCZKO,  
RYSZARD MAJCHRZAK

## MINERALNE KOMPOZYTY NA OSNOWIE AKTYWIZOWANYCH POPIOŁÓW LOTNYCH W TECHNICIE GÓRNICZEJ

**Streszczenie.** Zbadano niektóre właściwości kompozytów mineralnych na osnowie popiołu lotnego, szczególnie kompozytu popiołowo-cementowego, popiołowo-gipsowego oraz popiołowo-gipsowo-cementowego, nadających się do wypełniania pustek i szczelin w górotworze, wypełniania przestrzeni za obudową murową, do likwidacji nieczynnych wyrobisk, także do stabilizacji podsadzki z okruszków skalnych za obudową wyrobisk kapitalnych.

### 1. Wprowadzenie

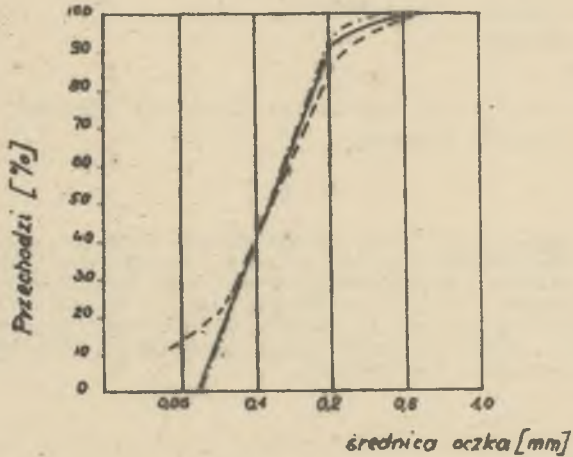
W zabezpieczających robotach górniczych często zachodzi potrzeba wypełniania szczelin i pustek powstałych po obrywach skał słabych, przestrzeni za obudową murową i żelbetową wyrobisk, kasztów uszczelniania skał wokół chodników ścianowych w rejonie zawału, doszczelniania podsadzki, wykonywania natrysku osłonowego na ocioły wyrobisk korytarzowych lub wypełniania likwidowanych szybów. Dotychczas podstawowym materiałem służącym do wykonywania wymienionych wyżej robót zabezpieczających jest cement portlandzki, a w zasadzie zaprawa cementowa. Wysokie koszty materiałowe i deficyt cementu są przesłanką do szukania nowych, tańszych i odpowiadających wymogom techniki górniczej materiałów. Takimi mogą być mineralne kompozyty na osnowie aktywizowanych popiołów lotnych. Zbadano właściwości i przydatność trzech kompozytów: popiołowo-cementowego, popiołowo-gipsowego oraz popiołowo-cementowo-gipsowego.

### 2. Materiały

Badania przeprowadzono przy użyciu cementu portlandzkiego "350", gipsu budowlanego, środków przyspieszających wiązanie, z których najlepszy okazał się fosforan jednoamionowy ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) oraz popiołu lotnego z elektrowni Rybnik, Łągisza i Łaziska.

Popiół lotny jest spaliną stałą pochodzącą ze spalania węgla w paleniskach pyłowych, średnica jego ziarn wynosi poniżej 0,2 mm. Według klasyfi-

kacji B. Bukowskiego i A. Paprockiego są to popioły lotne z około 10% domieszką popiołu dynamicznego (popiół dynamicowy zawiera ziarna o średnicy do 0,5 mm). Skład chemiczny prezentowanych popiołów jest podobny, natomiast różnią się one stratą prażenia, co świadczy o różnej zawartości niespalonego węgla.



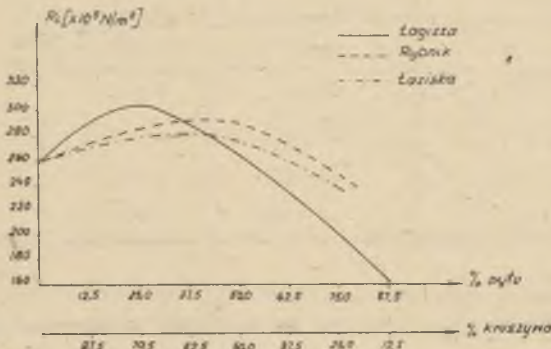
Rys. 1. Krzywe usiarnienia popiołu lotnego z elektrowni  
1 - w Rybniku — 2 - w Łągiszy - - - - 3 - w Łaziskach -.-.-.-

Tabela 1

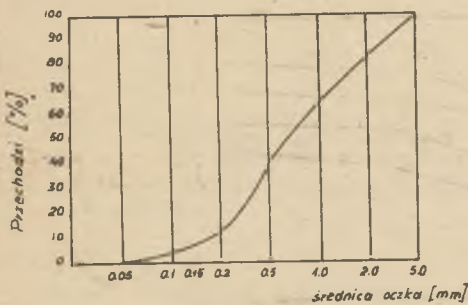
Skład chemiczny popiołów lotnych, %

Oznaczenia	Elektrownia Rybnik	Elektrownia Łągisza	Elektrownia Łaziska
	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	48,31	46,95	46,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,10	24,20	27,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,34	12,21	10,00
CaO	2,72	3,65	2,84
MgO	2,36	2,44	1,62
Na <sub>2</sub> O	0,67	0,61	0,62
K <sub>2</sub> O	3,09	2,27	-
SO <sub>3</sub>	0,61	1,27	1,08
S	0,01	0,02	-
strata prażenia, %	2,05	6,01	10,62
powierzch.właś. cm <sup>2</sup> .G <sup>-1</sup>	3660	2800	2760
gęst.właś. Mg.m <sup>-3</sup>	1,82	1,94	1,98

Oceny "aktywności", a zarazem przydatności popiołów lotnych dokonano, określając doraźną wytrzymałość na ściskanie próbek o stałej zawartości cementu, a zmiennej zawartości popiołu, wprowadzonego kosztem takiej samej objętości piasku przy stosunku cementu do kruszywa (piasek + popiół) 1:3 oraz stosunku C/W jak 1:0,7.



Rys. 2. Aktywność popiołów lotnych z elektrowni  
 1 - w Łagiszach ——— 2 - w Rybniku - - - - 3 - w Łaziskach - . - . - . - . -



Rys. 3. Krzywa uziarnienia kruszywa

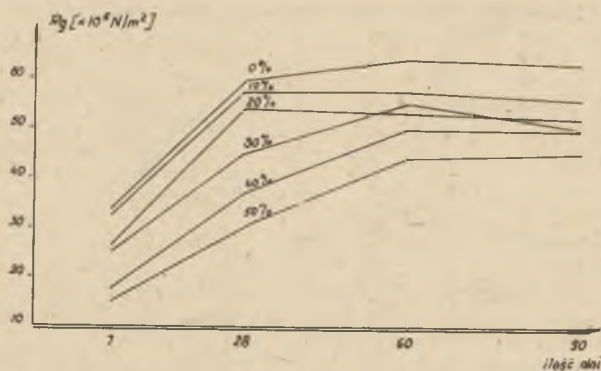
Za optymalny uznano popiół z elektrowni Rybnik, którego dodatek do 40% kosztem takiej samej objętości piasku, powoduje wzrost doraźnej wytrzymałości na ściskanie do  $300 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ . Lepsze właściwości popiołu lotnego z elektrowni Rybnik, jako składnika kompozytu, wynikają prawdopodobnie z mniejszej zawartości w nim niespalonego węgla oraz bardziej rozwiniętej jego powierzchni właściwej. Dlatego do dalszych badań obok cementu

portlandzkiego "350" użyto popiołu lotnego z elektrowni Rybnik oraz kruszywa o uziarnieniu jak na rys. 2 i gęstości objętościowej masy  $2,65 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Wyniki obszernych badań podano w dużym skrócie poniżej.

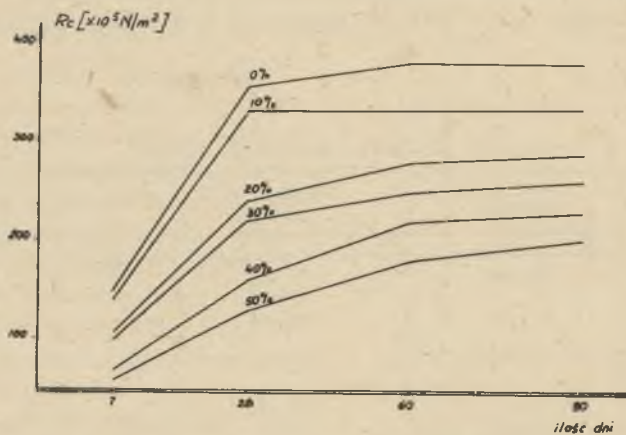
3. Kompozyt popiołowo-cementowy w wersjach o wysokiej i niskiej wytrzymałości na ściskanie

Do badań kompozytu w wersji wysokowytrzymałościowej użyto cementu i kruszywa w proporcjach 1:3 przy odpowiednim stosunku C/W zwiększając dodatek popiołu kosztem piasku.

Badania wytrzymałościowe prowadzono na beleczkach o wymiarze 16 x 4 x 4 cm po sezonowaniu ich w wodzie wodociągowej w okresie 7, 28, 60 i 90 dni (rys. 3 i 4).



Rys. 4. Zmiana  $R_g$  w czasie przy różnej zawartości popiołu



Rys. 5. Zmiana  $R_c$  w czasie przy różnej zawartości popiołu

Stwierdzono, że zwiększanie dodatku popiołu powoduje wyraźny spadek wytrzymałości na zginanie i ściskanie, nie mniej jednak jest ona dość wysoka w porównaniu do próbek bezpopiołowych (tabela 2).



Tabela 2

Wytrzymałość  $R_g$  i  $R_c$  kompozytu popiołowo-cementowego  
w  $\times 10^5 \text{ n.m}^{-2}$  (wartości średnie)

Badania po upływie dni	Zawartość % popiołu			
	0 %		50%	
	$R_g$	$R_c$	$R_g$	$R_c$
7	33,92	137,60	16,88	67,12
28	60,39	354,72	31,45	134,74
60	65,55	381,76	44,42	190,14
90	58,50	383,04	43,25	226,46

Czas wiązania kompozytu wydłuża się ze wzrostem zawartości popiołu. Przy zawartości popiołu 10% początek czasu wiązania wynosi 9,50', a koniec 19,55' godzin. Zwiększa się odpowiednio przy zawartości 50% popiołu do 15,40' oraz 31,40' godzin. Dla skrócenia czasu wiązania kompozytu przebadano kilka dodatków z których najefektywniejszym okazał się fosforan jednoamonowy ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), w ilości do 3% w stosunku do masy cementu z popiołem, skracając wielokrotnie początek i koniec czasu wiązania (tabela 3).

Tabela 3

Początek (P) i koniec (K) czasu wiązania kompozytu  
popiołowo-cementowego z 3% dodatkiem  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

% popiołu	0	10	20	30	40	50
czas wiązania						
P	3,15'	2,40'	1,40'	1,25'	1,10'	1,15'
K	12,10	8,35	7,30	6,55	1,35	1,55

Na uwagę zasługuje fakt, że zastosowany fosforan jednoamonowy tym bardziej skraca początek i koniec wiązania im wyższa jest zawartość popiołu w kompozycie. Natomiast środek ten wpływa w stopniu niewielkim na obniżenie  $R_g$  i  $R_c$  (tabela 4), w porównaniu z danymi z tabeli 2.

Tabela 4

Wytrzymałość  $R_g$  i  $R_c$  kompozytu popiołowo-cementowego  
z 3% dodatkiem  $NH_4H_2PO_4$  po 28 dniach

% popiołu	$R_g$ $\times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$	$R_c$ $\times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$
0	59,88	330,36
10	51,40	303,96
20	43,47	246,13
30	36,64	179,77
40	32,23	149,88
50	27,09	128,11

Badane kompozyty nie wykazują skurczu liniowego, a średnica rozlewności waha się od 200 mm przy 50% zawartości popiołu do 250 mm przy zerowej zawartości popiołu. Pozytywnie oceniano zachowanie się próbek o różnej zawartości popiołu, (beleczki 16x4x4) które po jednodniowym sezonowaniu na powietrzu, umieszczono na okres 90 dni w wodach dołowych (kopalnianych) o suchej pozostałości po odparowaniu 0,35, 9,81 i 147,95 g.dm<sup>-3</sup>. Po tym okresie badano wytrzymałość na zginanie i ściskanie połówek zanurzonych w wodzie i suchych. Stwierdzono, że dodatek popiołu pozytywnie wpływa na wytrzymałość próbek przechowywanych w wodach kopalnianych, a zwiększając się zawartość popiołu wyraźnie powoduje zwiększenie wytrzymałości  $R_g$  i  $R_c$ .

Próbki o zawartości popiołu 50% i fosforanu jednoamonowego 3%, w zależności od rodzaju wody, wykazywały w stanie mokrym  $R_c$  od 147,6 - 177,0 .  $\cdot 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ , a w stanie suchym od 171 - 207 .  $\cdot 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ .

Kompozyt cementowo-popiołowy w wersji niskowytrzymałościowej uzyskiwano przez zarobienie mieszaniny cementu (3,6,10,20 i 30% w stosunku do popiołu) i popiołu, wodnym 3% roztworem fosforanu jednoamonowego, przy C/W = 2,4. Uzyskano tworzywo o stosunkowo niskiej wytrzymałości (tabela. 5).

Kompozyty charakteryzują się długim czasem wiązania i tak przy zawartości cementu 10% początek czasu wiązania wynosi 9,05', a koniec 19,10' godzi. natomiast przy zawartości cementu 20% odpowiednio 1 i 8,55' godziny. Współczynnik ściśliwości dla kompozytu zawierającego 20% cementu wynosi  $a = 0,0004 \text{ cm}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ .

Tabela 5

Wytrzymałość  $R_c$  i  $R_g$  kompozytu popiołowo-cementowego z dodatkiem 3%  $NH_4H_2PO_4$  po 7, 14 i 28 dniach

% cementu	$R_g \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$			$R_c \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$		
	7	14	28	7	14	28
3	0	0	1,04	4,68	6,70	6,06
6	0	1,69	2,19	6,25	7,12	8,11
10	5,03	6,74	7,14	9,37	12,52	12,81
20	3,21	4,97	5,62	7,18	10,94	11,20
30	6,43	12,16	14,67	9,40	21,87	28,12

#### 4. Kompozyt popiołowo-gipsowy

Kompozyt uzyskiwano przez zmieszanie gipsu budowlanego w ilości 10,20, 30,40, i 50% z popiołem lotnym (dopełnieni do 100%) i zarobienie wodnym 3% roztworem fosforanu jednoamonowego (3%  $NaH_2PO_2$  w stosunku do gipsu + popiołu).

Badania (beleczek normowych) wykazały wzrost wytrzymałości kompozytów z zwiększającą się zawartością gipsu (tabela 6).

Tabela 6

Wytrzymałość  $R_g$  i  $R_c$  kompozytu popiołowo-gipsowego z dodatkiem 3%  $NH_4H_2PO_4$  po dniach 7, 14 i 28

% gipsu	$R_g \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$			$R_c \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$		
	7	14	28	7	14	28
10	2,10	2,98	3,75	6,25	9,37	10,62
20	3,86	5,61	16,57	11,52	15,62	19,53
30	5,79	8,42	10,18	13,75	24,68	26,56
40	6,43	9,76	13,53	18,75	38,96	43,56
50	7,37	13,57	21,88	20,35	46,67	51,56

Czas wiązania kompozytu popiołowo-gipsowego jest bardzo krótki rzędu kilku minut. Dodatek fosforanu jednoamonowego w tym przypadku powoduje przedłużenie czasu wiązania w miarę wzrastającego udziału gipsu w kompo-

zycie. W tym przypadku działanie fosforanu jest odwrotne aniżeli w kompozytach popiołowo-cementowych. W kompozycie o zawartości 20% gipsu początek czasu wiązania wynosi 0,30', a koniec 10,15' godzin, a przy 50% zawartości popiołu odpowiednio 1,05' i 11,45'. Współczynnik ściśliwości dla kompozytu o zawartości 50% gipsu oraz przy  $S/W = 2,0$  wynosi  $0,00054 \text{ cm}^2 \text{ N}^{-1}$ , zatem wykazuje lepszą ściśliwość aniżeli kompozyty popiołowo-cementowe.

#### 5. Kompozyt popiołowo-gipsowo-cementowy

Kompozyt uzyskano przez zmieszanie w odpowiednim stosunku popiołu z gipsem i dodatkiem cementu (tabela 7), z następnym zarobieniem wodą lub 3% roztworem wodnym fosforanu jednoamonowego (3%  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  w stosunku do gipsu + popiołu). Z badań wynika, że optymalny dodatek cementu winien wynosić do 5%, wyższe jego zawartości powodują obniżenie wytrzymałości kompozytu na zginanie i ściskanie (tabela 7). Dodatek fosforanu wprowadził opóźnia początek i koniec czasu wiązania, co w tym przypadku ma znaczenie korzystne, ale równocześnie obniża wartości  $R_g$  i  $R_c$  o około 40% w porównaniu do kompozytów bez dodatku fosforanu.

Tabela 7

Wytrzymałość  $R_g$  i  $R_c$  kompozytu popiołowo-gipsowo-cementowego z dodatkiem 3%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  po 7, 14 i 28 dniach

% cemen- tu	% gipsu	% po- piołu	$R_g \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$			$R_c \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$		
			7	14	28	7	14	28
2	49,0	49,0	7,60	9,26	16,73	17,18	20,31	34,22
4	48,0	48,0	11,34	15,58	22,34	28,12	35,87	43,43
5	47,5	47,5	16,38	28,56	29,38	29,68	43,34	46,64
6	47,0	47,0	10,11	12,77	20,12	20,31	35,87	46,67
10	45,0	45,0	7,95	14,50	18,01	17,52	25,56	30,25
15	42,5	42,5	8,19	15,03	19,03	18,15	26,40	31,25

Początek czasu wiązania dla kompozytu z 5% dodatkiem cementu i 3% dodatkiem fosforanu w warunkach powietrznych wynosi 1,15', a w kąpielii wodnej 5,25' godzin i odpowiednio koniec czasu wiązania 18,50' oraz 21,15' godzin. Współczynnik ściśliwości przy składzie 10% cementu + 45% gipsu + 45% popiołu oraz przy  $S/W = 2,0$  wynosi  $0,00019 \text{ cm}^2 \cdot \text{N}^{-2}$ .



## 5. Zakończenie i wnioski

Badania potwierdziły przydatność popiołów lotnych aktywizowanych cementem lub gipsem budowlanym dla potrzeb techniki górniczej. Szczególnie korzystnym okazał się dodatek fosforanu jednoamonowego, który w zależności od rodzaju kompozytu może spełniać funkcję środka, powodującego przyspieszenie lub opóźnienie czasów początku i końca wiązania kompozytów. Zśród przebadanych kompozytów zastosowanie dla określonych celów mogą znaleźć:

- wysokowytrzymałościowy kompozyt popiołowo-cementowy o zawartości 50% popiołu z 3% dodatkiem fosforanu jednoamonowego w stosunku do masy popiołu z cementem do wypełniania pustek i szczelin w górotworze, a szczególnie w rejonach zawału. Kompozyt ten cechują odpowiednie ku temu parametry fizyczne i mechaniczne, a także odporność na wody kopalniane,
- niskowytrzymałościowy kompozyt popiołowo-cementowy nadaje się do wypełniania przestrzeni za obudową murową,
- kompozyt popiołowo-gipsowy z 3% dodatkiem fosforanu jednoamonowego w stosunku do masy popiołu z gipsem z możliwością regulowania cech wytrzymałościowych i czasów wiązania nadaje się do wypełniania przestrzeni za obudową oraz do likwidacji nieczynnych szybów kopalnianych,
- kompozyt popiołowo-gipsowo-cementowy z dodatkiem do 5% cementu oraz 3% dodatkiem fosforanu jednoamonowego w stosunku do masy popiołu, gipsu i cementu, wobec dobrej jego wytrzymałości  $R_{c28}$  powyżej  $40 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$  nadaje się do stabilizacji podszadki, szczególnie okruchów skalnych za obudową wyrobisk kapitalnych.

Należy podkreślić, że cena 1 tony kompozytu mineralnego jest średnio o około 80% niższa w porównaniu z ceną 1 tony cementu portlandzkiego "350".

## LITERATURA

- [1] Janiczek S. i in.: Zastosowanie aktywizowanych pyłów dymnicowych do stabilizacji skał oraz podszadki za obudową wyrobisk kapitalnych. Prace IPIBKOP. Politechnika Śląska. Gliwice 1975.
- [2] Janiczek S. i in.: Badania przemysłowe zastosowania aktywizowanych pyłów dymnicowych dla celów stabilizacji skał i podszadki za obudową segmentową wyrobisk kapitalnych. Prace IPIBKOP. Politechnika Śląska. Gliwice 1976.

МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТОРЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИЗИРОВАННЫХ И ЛЕТУЧИХ ЗОЛ  
В ГОРНОЙ ТЕХНИКЕ

Р е з ю м е

Произведено исследование некоторых свойств минеральных композитов на основе летучей золы, особенно зольно-цементного, зольно-гипсового и зольно-гипсово-цементного композитов, пригодных для заполнения пустот в горном массиве, заполнения пространства за сплошной крепью, для ликвидации погашенных выработок, а также для закладки из обломков породы за крепью капитальных выработок.

MINERAL COMPOSITES BASED ON THE VOLATILE ACTIVISED ASHES  
IN MINING TECHNOLOGY

S u m m a r y

Some properties of the mineral composites based on the volatile ash, especially: ash-cement, ash-gypsum and ash-gypsum-cement composites were analysed. They are fit for filling hollows and cracks in the rock, stowing the space behind the wall lining, for closing the abandoned headings as well as for stowing with rock fragments behind the main heading.