

Wojciech KLIMAS
Politechnika Śląska, Gliwice

WPLYW RODZAJU POPIOŁU LOTNEGO NA WIELKOŚĆ EKSPANSJI

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych określające wpływ wybranych popiołów lotnych na wielkość ekspansji zaczynów spoiwowych. Do badań zastosowano popioły lotne bez produktów odsiarczania oraz mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych.

INFLUENCE OF KIND OF FLY ASHES ON EXPANSION VALUE

Summary. The results of laboratory testing defining the influence of fly ashes with and without desulphurization products on the mining binder slurry expansion value are in this paper presented.

1. Wprowadzenie

Uboczne produkty spalania w przeszłości stanowiły poważny problem ze względu na zmniejszającą się powierzchnię składowisk jak i zagrożenie, jakie stanowiły dla środowiska naturalnego. Modernizacja technologii spalania doprowadziła do sytuacji, że produkty spalania węgla kamiennego obecnie stanowią pełnowartościowy surowiec dla producentów spoiw. Górnicze spoiwa mineralne od wypełniających po konstrukcyjne, oparte na popiołach lotnych, znajdują coraz szersze zastosowania w technologiach górniczych, a ich właściwości chemiczne oraz fizykochemiczne w dużej mierze zależą od rodzaju stosowanych ubocznych produktów spalania. Również mineralne spoiwa o regulowanym przyroście objętości, bazujące na ubocznych produktach spalania węgla kamiennego, mogą znaleźć zastosowanie do: wypełniania wyrw i pustek w górotworze, wykonywania torkretu, uszczelniania zrobów ścian zawałowych, doszczelniania korków izolacyjnych, gdyż

parametry wytrzymałościowe tych spoiw są sprawą drugorzędną. Jeżeli taka sama ilość spoiwa wypełniłaby znacznie większą objętość niż pierwotna objętość zaczynu, to osiągnięto by dwa cele: pierwszy, polegający na oszczędności materiału (spoiwa) oraz drugi cel - szerszego wypełnienia pustej przestrzeni przy założeniu narastającej objętości jeszcze nie związanego spoiwa (ekspansji).

Prowadzone badania laboratoryjne miały na celu określenie przydatności ubocznych produktów spalania w postaci popiołów lotnych bez i z produktami odsiarczania głównego składnika ekspansywnych mineralnych materiałów wiążących o charakterze wypełniającym dla potrzeb budownictwa podziemnego. Badania laboratoryjne polegały na przygotowaniu zaczynów spoiwowych na bazie popiołów lotnych bez produktów odsiarczania oraz mieszanin popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych z Elektrowni „Rybnik” i Elektrowni „Łaziska”. Określano wpływ rodzaju popiołów lotnych na wielkość ekspansji przy różnych współczynnikach wodno-spoiwowych i zawartościach ekspansora. Końcowym efektem badań laboratoryjnych było określenie zależności pomiędzy rodzajem popiołu, współczynnikiem wodno-spoiwowym, zawartością ekspansora a wielkością ekspansji. Referat ten wskazuje na istotne znaczenie, jakim jest rodzaj użytego popiołu, na bazie którego wykonane jest ekspansywne spoiwo mineralne.

2. Badania laboratoryjne

2.1. Materiały

Do badań laboratoryjnych użyto mineralne spoiwa mineralne na bazie ubocznych produktów spalania oznaczone jako:

„A” – bazujące na popiołach lotnych bez produktów odsiarczania spalin z El.”Rybnik” – kod 100102.

„B” – bazujące na mieszaninie popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych z El.”Rybnik” – kod 100182.

„C” – bazujące na popiołach lotnych bez produktów odsiarczania spalin z El.”Łaziska” – kod 100102.

„D” – bazujące na mieszaninie popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych z El.”Łaziska” – kod 100182.

Charakterystyka popiołów lotnych i mieszanin popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych przedstawiona została w tabl. 1 do tabl. 3 [4,5,6]. Do spoiwa A, B, C i D dodawany był związek chemiczny, zwany ekspansorem, oznaczony jako „E1” oraz woda wodociągowa oznaczona jako „w”.

Tablica 1

Właściwości fizyczne popiołu lotnego i mieszanin popiołów lotnych oraz odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych [4-6]

Oznaczenie	El. „Rybnik” kod 100102 „A” Mg/m ³	El. „Rybnik” kod 100182 „B” Mg/m ³	El. „Łaziska” kod 100102 „C” Mg/m ³	EC. „Łaziska” kod 100182 „D” Mg/m ³
Gęstość masy	2,14	2,32	2,08	2,18
Gęstość nasypowa - stan luźny - stan utrzęsiony	0,933 1,066	0,866 1,200	0,933 1,133	0,800 0,933
Wymiar oczka sita [mm]	Pozost. na sicie/suma pozost. [%]	Pozost. na sicie/suma pozost. [%]	Pozost. na sicie/suma pozost. [%]	Pozost. na sicie/suma pozost. [%]
0,063	23/23	22/22	31/31	22/22
< 0,063	77/100	78/100	69/100	78/100
Razem	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100

Tablica 2

Analiza składu chemicznego popiołu lotnego i mieszanin popiołów lotnych oraz odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych z El. „Rybnik [4-6]

Oznaczony tlenek	El. „Rybnik” „A” kod 100102		El. „Rybnik” „B” kod 100182	
	Zawartość po przepaleniu w 815°C [% wag.]	Zawartość po przeliczeniu na stan wyjściowy [wag.]	Zawartość po przepaleniu w 815°C [% wag.]	Zawartość po przeliczeniu na stan wyjściowy [wag.]
SiO ₂	54,19	51,04	44,76	42,66
Al ₂ O ₃	26,93	25,37	22,00	20,97
Fe ₂ O ₃	6,14	5,78	4,78	4,56
CaO	3,09	2,91	16,85	16,06
MgO	2,21	2,08	1,79	1,71
Na ₂ O	0,80	0,75	0,57	0,54
K ₂ O	3,28	3,09	2,55	2,43
SO ₃	0,61	0,57	4,49	4,28
TiO ₂	1,24	1,17	0,78	0,74
P ₂ O ₅	0,53	0,50	0,50	0,48
BaO	0,19	0,18	0,14	0,13
Straty prażenia	-----	5,81	-----	4,70

cd. tablicy 2

Suma	99,21	99,25	99,21	99,26
Zawartość wolnego CaO % wag.	0,13		6,62	

Tablica 3

Analiza składu chemicznego popiołu lotnego i mieszanin popiołów lotnych oraz odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych z El. „Łaziska” [4-6]

Oznaczony tlenek	El. „Łaziska” „C” kod 100102		El. „Łaziska” „D” kod 100182	
	Zawartość po przepaleniu w 815°C [% wag.]	Zawartość po przeliczeniu na stan wyjściowy [wag.]	Zawartość po przepaleniu w 815°C [% wag.]	Zawartość po przeliczeniu na stan wyjściowy [wag.]
SiO ₂	55,65	54,36	43,62	40,96
Al ₂ O ₃	25,97	25,37	22,29	20,93
Fe ₂ O ₃	6,83	6,67	5,00	4,70
CaO	2,49	2,43	14,07	13,21
MgO	2,20	2,15	2,34	2,20
Na ₂ O	0,74	0,72	0,44	0,41
K ₂ O	3,15	3,08	2,46	2,31
SO ₃	0,50	0,49	7,92	7,44
TiO ₂	1,16	1,13	0,72	0,68
P ₂ O ₅	0,35	0,34	0,28	0,26
BaO	0,16	0,16	0,13	0,12
Straty prażenia	-----	2,31	-----	6,85
Suma	99,20	99,21	99,27	99,32
zawartość wolnego CaO % wag.	0,10		2,78	

Przyrost objętości, czyli ekspansję spoiw mineralnych, można uzyskać przez zastosowanie odpowiednich związków chemicznych, zwanych ekspansorami. Są to substancje najczęściej w postaci prostych związków chemicznych lub ich odpowiednich mieszanin dodawanych do spoiw przed lub w trakcie ich wytwarzania, w celu nadania im określonych własności, przede wszystkim ekspansji.

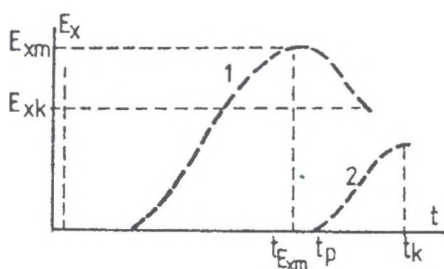
Woda zarobowa jest składnikiem aktywizującym materiały wiążące na bazie spoiw mineralnych, które ulegają w procesie wiązania i twardnienia całkowitej przebudowie chemicznej. Woda jest również składnikiem uwodnionych faz krystalicznych powstałych w wyniku wiązania spoiw. Do badań laboratoryjnych jako woda zarobowa była

wykorzystywana woda wodociągowa spełniająca wymogi stawiane wodzie zarobowej zgodnie z PN-88/B-32250.

2.2. Wyniki pomiarów wielkości ekspansji

Badania laboratoryjne polegały na pomiarze wielkości ekspansji zaczynów spoiwowych z ekspansorem przy zmiennych współczynnikach w/s (konsystencjach). Dla celów porównawczych pomiary wielkości ekspansji wykonano dla zaczynów przy w/s=0,30 do w/s=0,60. Ekspansor dozowany był wagowo w stosunku do spoiwa w ilości od 3%, 4% i 5%. Poprzez zmianę wzajemnych proporcji spoiwo : spoiwo: woda zarobowa : ekspansor otrzymano ekspansywne spoiwo wypełniające o regulowanym przyroście objętości.

Do pomiarów wielkości ekspansji użyto cylindrów z polimetakrylanu metylu, w których umieszczano wymieszany zaczyn spoiwowy i zaznaczano wysokość początkową zaczynu, następnie po wystąpieniu ekspansji zaznaczano maksymalny poziom osiągnięty przez zaczyn, a ostatecznie zaznaczano końcowy poziom zaczynu, który mógł być niższy od poziomu maksymalnego w przypadku opadnięcia zaczynu. Sytuacja taka zachodzić może w przypadku znacznego wyprzedzenia czasu wiązania przez czas ekspansji (rys. 1), w przeciwieństwie do sytuacji, w której zachodzi właściwa synchronizacja procesów ekspandowania i wiązania (rys. 2).

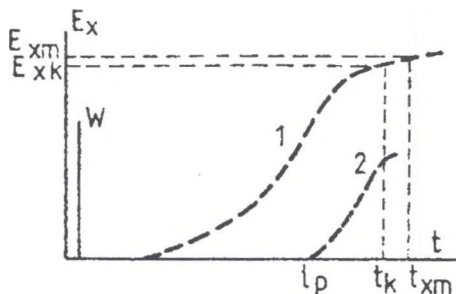


Rys. 1. Wyprzedzenie czasu wiązania przez czas ekspandowania [3];

1 – charakterystyka ekspansji, 2 – charakterystyka wiązania

Fig. 1. Advance of the setting time by the expansion time;

1 – characteristics of the expansion, 2 – characteristics of the setting time



Rys. 2. Właściwa synchronizacja czasu wiązania i ekspansowania [3];

1 – charakterystyka ekspansji, 2 – charakterystyka wiązania.

Fig. 2. Synchronization of the setting time and expansion time;

1 – characteristics of the expansion, 2 – characteristics of the setting time

Mając V_o , V_{xm} i V_{xk} oraz wymiary walca, w którym znajdował się ekspandujący zaczyn, można obliczyć maksymalny i końcowy przyrost objętości, czyli ekspansję maksymalną E_{xm} , ekspansję końcową E_{xk} zaczynu spoiwowego oraz spadek ekspansji będący różnicą pomiędzy maksymalną ekspansją a ekspansją końcową. Przy obliczaniu wielkości ekspansji wyrażamy je w procentach i możemy obliczyć z następujących wzorów:

$$E_{xm} = \frac{V_{xm} - V_o}{V_o} \cdot 100\%$$

$$E_{xk} = \frac{V_{xk} - V_o}{V_o} \cdot 100\%$$

$$E_{xs} = E_{xm} - E_{xk},$$

gdzie: V_o – początkowa objętość zaczynu (dm^3),

V_{xm} – objętość maksymalna zaczynu (dm^3),

V_{xk} – objętość końcowa zaczynu (dm^3).

E_{xm} – ekspansja maksymalna zaczynu (%),

E_{xk} – ekspansja końcowa zaczynu (%),

E_{xs} – spadek ekspansji (%),

Ilość użytej wody zarobowej do przygotowania spoiw ekspansyjnych zapewnić musi prawidłowe wymieszanie składników masy zarobowej, swobodne wlewanie zaczynów do cylindrów lub form oraz prawidłowy przebieg procesu wyrastania i wstępnego wiązania masy. Dlatego ilość użytej wody (konsystencja) może wywierać wpływ na przebieg procesu spulchniania i wiązania masy zarobowej a w efekcie końcowym na porowatość tworzywa. Nadmiar wody może powodować ciekłość zaczynu opóźniająca czas wiązania i wpływać

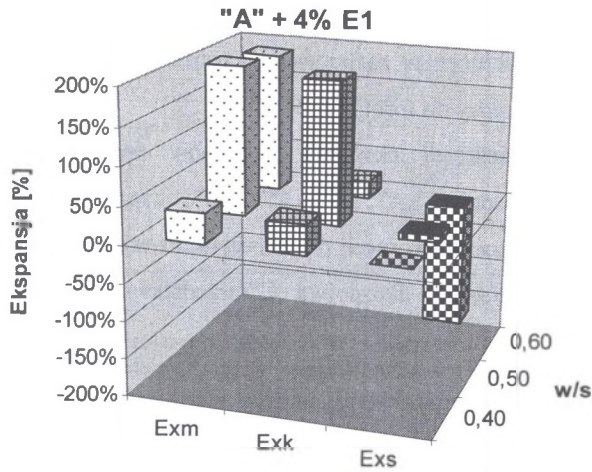
może na reakcje chemiczne powodujące wytworzenie gazu spulchniającego, zaś zbyt mała ilość wody prowadzi do zakłóceń w zachodzących procesach chemicznych oraz problemy z mieszaniem i wlewaniem masy do formy [2, 3].

Wyniki pomiarów wielkości ekspansji zaczynów spoiwowych przy podobnych konsystencjach w składzie: spoiwo „A”, „B”, „C” i „D”, ekspansor E1 w ilości od 2% i 4% przy współczynnikach wodno-spoiwowych od $w/s=0,40$ do $w/s=0,60$ dla spoiw od „A”, „B” i „D” oraz od $w/s=0,30$ do $w/s=0,50$ dla spoiwa „C” przedstawia tabl. 4 i rys. 3 do rys. 10.

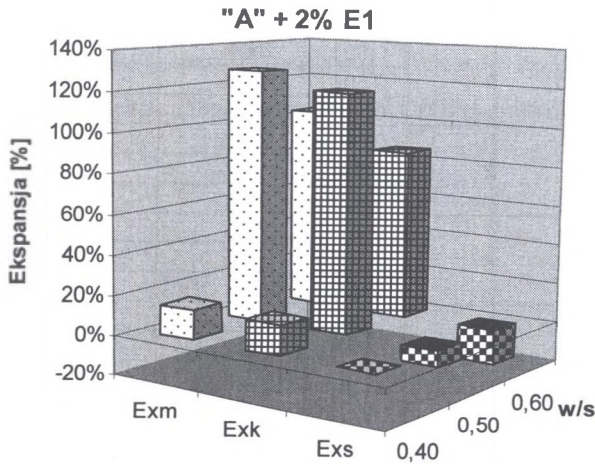
Tablica 4

Wyniki pomiarów ekspansji zaczynów spoiwowych
z różną zawartością ekspansora E1
i przy zmiennym współczynniku wodno-spoiwowym

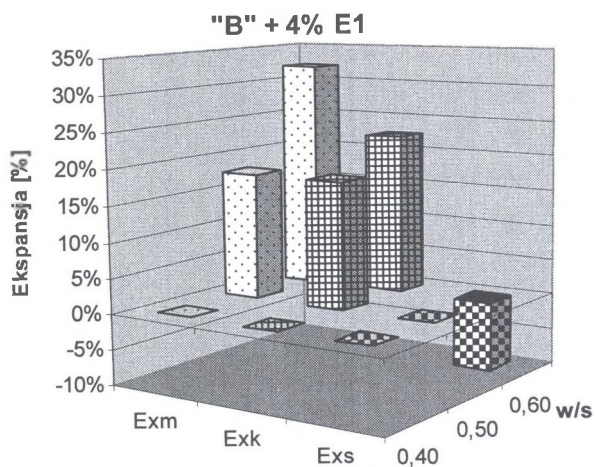
Rodzaj spoiwa	Zawartość ekspansora E1	w/s	Ekspansja maksymalna	Ekspansja końcowa	Spadek ekspansji
	[%]		Exm [%]	Exk [%]	Exs [%]
„A”	4	0,60	190%	24%	-166%
		0,50	200%	191%	-9%
		0,40	41%	41%	0%
	2	0,60	103%	86%	-17%
		0,50	128%	120%	-8%
		0,40	15%	15%	0%
„B”	4	0,60	32%	23%	-10%
		0,50	18%	18%	0%
		0,40	0%	0%	0%
	2	0,60	0%	0%	0%
		0,50	0%	0%	0%
		0,40	0%	0%	0%
„C”	4	0,50	196%	36%	-161%
		0,40	156%	156%	0%
		0,30	3%	3%	0%
	2	0,50	114%	89%	-25%
		0,40	123%	119%	-4%
		0,30	11%	11%	0%
„D”	4	0,60	90%	17%	-73%
		0,50	119%	113%	-6%
		0,40	12%	12%	0%
	2	0,60	0%	0%	0%
		0,50	0%	0%	0%
		0,40	0%	0%	0%



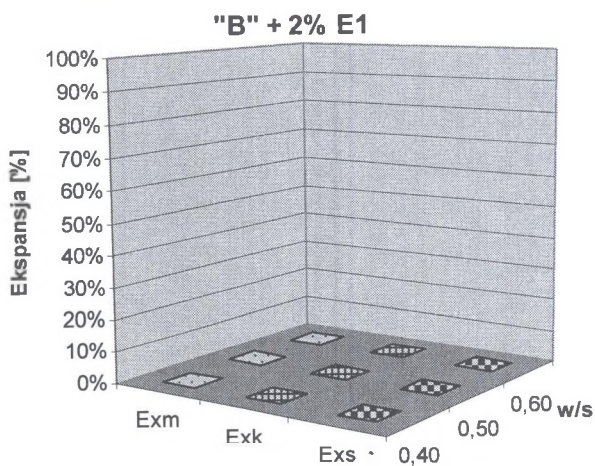
Rys. 3. Zależność ekspansji spoiwa „A” od współczynnika w/s, przy 4% zawartości ekspansora E1
 Fig. 3. Depending of the “A” binder slurry value on water ratio by 4% addition E1



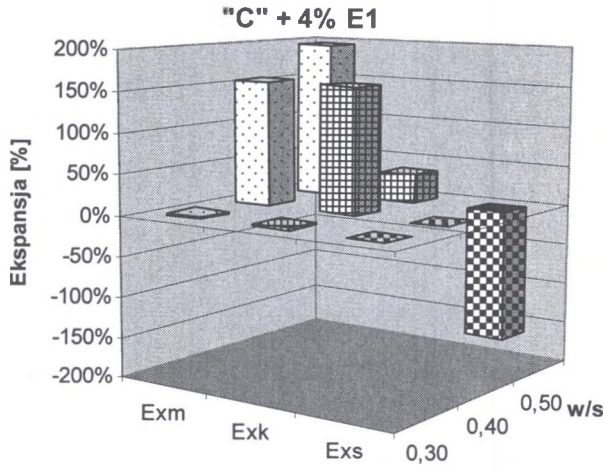
Rys. 4. Zależność ekspansji spoiwa „A” od współczynnika w/s, przy 2% zawartości ekspansora E1
 Fig. 4. Depending of the “A” binder slurry value on water ratio by 2% addition E1



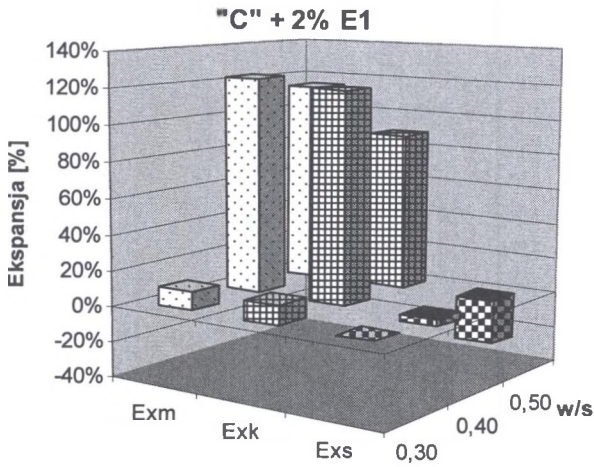
Rys. 5. Zależność ekspansji spoiwa „B” od współczynnika w/s, przy 4% zawartości ekspansora E1
 Fig. 5. Depending of the “B” binder slurry value on water ratio by 4% addition E1



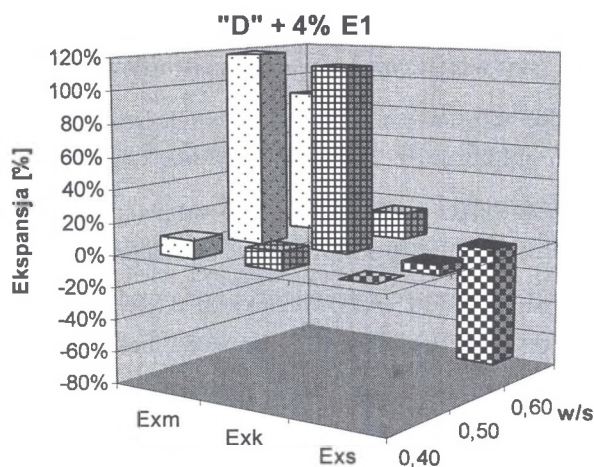
Rys. 6. Zależność ekspansji spoiwa „B” od współczynnika w/s, przy 2% zawartości ekspansora E1
 Fig. 6. Depending of the “B” binder slurry value on water ratio by 2% addition E1



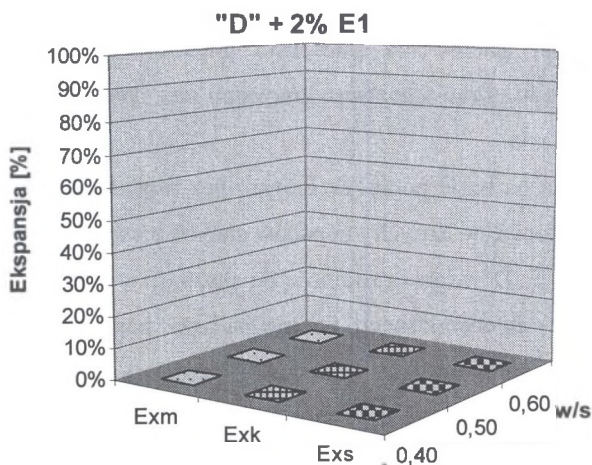
Rys. 7. Zależność ekspansji spoiwa „C” od współczynnika w/s, przy 4% zawartości ekspansora E1
 Fig. 7. Depending of the “C” binder slurry value on water ratio by 4% addition E1



Rys. 8. Zależność ekspansji spoiwa „C” od współczynnika w/s, przy 2% zawartości ekspansora E1
 Fig. 8. Depending of the “C” binder slurry value on water ratio by 2% addition E1



Rys. 9. Zależność ekspansji spoiwa „D” od współczynnika w/s, przy 4% zawartości ekspansora E1
 Fig. 9. Depending of the “D” binder slurry value on water ratio by 4% addition E1



Rys. 10. Zależność ekspansji spoiwa „10” od współczynnika w/s, przy 2% zawartości ekspansora E1
 Fig. 10. Depending of the “10” binder slurry value on water ratio by 2% addition E1

3. Podsumowanie i wnioski końcowe

Badania laboratoryjne wykazały zróżnicowanie wielkości ekspansji zaczynów spoiwowych na bazie dwóch rodzajów popiołów lotnych bez produktów odsiarczania i dwóch mieszanin popiołów lotnych i odpadów stałych z wapienowych metod odsiarczania gazów odlotowych. Na wielkość ekspansji zaczynów spoiwowych zdecydowany wpływ wywierają: wielkość współczynnika wodno-spoiwowego (konsystencja), zawartość ekspansora oraz rodzaj popiołu lotnego, na bazie którego wykonane jest spoiwo.

Najwyższą wartość maksymalną ekspansji $E_{xm} = 200\%$ osiągnięto przy zawartości ekspansora $E1 = 4\%$, przy współczynniku wodno-spoiwowym $w/s = 0,50$ na spoiwie „A”, przy ekspansji końcowej $E_{xk} = 191\%$.

Wzrost zawartości ekspansora z 2% do 4% wpływa korzystnie na przyrost wielkości ekspansji zarówno maksymalnej E_{xm} , jak i końcowej E_{xk} .

Największe spadki wielkości ekspansji zauważyć można przy wysokich współczynnikach wodno-spoiwowych, co jest związane z nadmierną ilością wody, której rola w początkowym etapie ekspansji jest korzystna, natomiast nadmiar wody niekorzystnie wpływa na procesy wiązania co sprzyja nadmiernemu wyprzedzeniu czasu wiązania przez czas ekspandowania zaczynów. Niskie współczynniki wodno-spoiwowe powodują wprawdzie niższe przyrosty ekspansji, lecz nie wpływają już na tak znaczne spadki wielkości ekspansji. Przy niskich współczynnikach wodno-spoiwowych ekspansja końcowa równa jest ekspansji maksymalnej. Zasadniczym problemem mineralnych spoiw ekspansywnych na bazie popiołów lotnych bez produktów odsiarczania spalin oraz mieszanin popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych jest synchronizacja procesu wiązania z procesem ekspandowania.

Porównując spoiwa na bazie popiołów lotnych bez produktów odsiarczania spalin „A” i „C” z mieszaninami popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych „B” i „D” większą zdolność do ekspansji wykazują spoiwa „A” i „C”, co może wynikać z ich składu chemicznego. Spoiwa na bazie popiołów lotnych bez produktów odsiarczania spalin w porównaniu z mieszaniną popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych zawierają zdecydowanie mniejszą ilość zarówno CaO, jak i wolnego CaO. Spoiwa „B” i „D” są mniej wrażliwe na zawartość ekspansora, co powoduje, że 2% ekspansora $E1$ nie wywołuje ekspansji tych spoiw. Natomiast 4% ekspansora w spoiwach tych wywołuje maksymalną końcową ekspansję $E_{xk}=113\%$ przy $w/s=0,5$.

Porównując spoiwa „A” z „C” na bazie popiołów lotnych bez produktów odsiarczania spalin można stwierdzić, że ich zdolności do ekspansji pod wpływem ekspansora $E1$ w ilości 2% i 4% są podobne. Podobnie zachowują się spoiwa „B” i „D” na bazie mieszanin popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych wykazując również podobne choć znacznie mniejsze zdolności do ekspansji pod wpływem ekspansora $E1$ w ilości 2% i 4%.

LITERATURA

1. Madaj M.: Spoiwa mineralne na bazie popiołów lotnych. Konferencja „Górnictwo Zrównoważonego Rozwoju”. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Górnictwo, z 246, Gliwice 2000.
2. Klimas W.: Uzyskanie z popiołów lotnych i produktów preakcyjnych po odsiarczeniu spalin węglowych materiałów o charakterze wiążącym dla potrzeb górnictwa podziemnego”. Praca doktorska, Pol. Śl., Gliwice 1995.
3. Madaj M.: Wpływ wybranych aktywatorów i ekspansorów na niektóre właściwości mączki anhydrytowej w aspekcie zastosowania jej w górnictwie jako spoiwa ekspansywnego. Praca doktorska, Pol. Śl., Gliwice 1982.
4. Badania fizykochemiczne odpadów energetycznych. Raport z badań nr 283/SC-1/2005 GIG Katowice.
5. Badania fizykochemiczne odpadów energetycznych. Raport z badań nr 284/SC-1/2005 GIG Katowice.
6. Badania fizykochemiczne odpadów energetycznych. Raport z badań nr 281/SC-1/2005 GIG Katowice.

Recenzent: Prof. zw. dr hab. inż. Maciej Mazurkiewicz