

Andrzej Gonet*, Stanisław Stryczek*, Rafał Wojciechowski**

**WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE
ZACZYNÓW CEMENTOWO-IŁOWYCH
Z DODATKIEM POPIOŁU FLUIDALNEGO „ŻERAŃ”*****

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach prowadzi się coraz więcej prac geoinżynierskich [3], co wynika głównie z ich zalet techniczno-ekonomicznych i rozwoju infrastruktury. Dlatego prowadzone są intensywne badania mające na celu poprawę efektywności tych prac. Jednym z takich kierunków działań jest opracowywanie receptur zaczynów uszczelniających, którym stawia się różnorodne wymagania pod względem ich właściwości technologicznych, mając zawsze na uwadze ich cenę. Dlatego w centrum zainteresowania znalazły się popioły lotne, które w wielu przypadkach charakteryzują się korzystnymi właściwościami. Ponadto zdecydowanie wpływają na obniżenie ceny jednostkowej zaczynu uszczelniającego, a ich zagospodarowanie poprawia stan środowiska naturalnego.

2. POPIOŁY LOTNE

Popioły lotne [1, 2, 4] powstają na skutek spalania węgla brunatnego lub kamiennego w paleniskach. Ich właściwości, a tym samym ich zastosowanie, zależą od wielu czynników, z których najważniejsze są:

- geochemiczne pochodzenie spalanego paliwa węglowego,
- wartość opałowa i wilgotność paliwa,
- sposób rozdrobnienia paliwa,
- konstrukcja paleniska,
- sposób wychwytywania popiołów ze strumienia spalin,
- sposób odprowadzania popiołów i warunki ich przechowywania.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Geofizyka „Toruń” Sp. z o.o.

*** Praca wykonana w ramach umowy nr 21.10.190.288 (GUZ)

Popiół lotny ma szereg zalet:

- nie wymaga suszenia jak inne surowce,
- jest rozdrobniony (wielkość od kilku do dwustu mikronów),
- ma własności pucolanowe,
- występuje w dużych ilościach (w Polsce przybywa go około 10 milionów Mg rocznie),
- powstaje w elektrowniach rozmieszczonych na terenie całego kraju.

Popiół lotny ma również szereg wad. Jest produktem bardzo brudzącym i pyłącym, przede wszystkim jednak wykazuje znaczne różnice jakościowe. Czasami zawiera znaczne ilości związków siarki oraz pierwiastków promieniotwórczych, które ograniczają możliwości jego zastosowania.

Podstawą do oceny klasyfikacji jakości popiołów lotnych są następujące kryteria:

- skład chemiczny i jego stabilność,
- udział substancji amorficznej i krystalicznych składników mineralnych,
- uziarnienie,
- zawartość niespalonego węgla.

Najistotniejszym, spośród wymienionych, kryterium oceny popiołów jest ich skład chemiczny. Na podstawie tego kryterium wyróżnia się:

- popioły krzemianowe, powstające przy spalaniu węgla kamiennych;
- popioły krzemianowo-glinowe, otrzymywane przy spalaniu węgla brunatnych, w których dominującymi składnikami niepalnymi są minerały ilaste;
- popioły lotne krzemianowe-wapniowe, otrzymywane przy spalaniu węgla brunatnych zawierających większe ilości zanieczyszczeń wapiennych;
- popioły lotne uzyskiwane w trakcie skojarzonego procesu odzyskiwania energii i odsiarczania spalin.

W tabeli 1 podano przykładowy skład chemiczny głównych typów popiołu lotnego.

Tabela 1
Skład chemiczny popiołów lotnych

Rodzaj składnika	Skład chemiczny wybranych krajowych popiołów lotnych [% mas.]			
	popiół krzemionkowy	popiół wapienny	popiół z suchego odsiarczania	popiół z fluidalnego spalania
SiO ₂	52,0	42,8	41,9	33,9
Al ₂ O ₃	23,0	17,5	21,5	17,9
Fe ₂ O ₃	13,0	4,4	7,6	6,7
CaO	6,0	23,4	19,3	18,7
w tym CaO wolne	1,0	4,1	6,8	4,8
MgO	2,5	0,9	1,4	3,1
SO ₃	1,0	4,3	2,4	9,0
Na ₂ O+K ₂ O	2,9	0,3	3,2	2,8

3. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW UŻYTYCH DO BADAŃ LABORATORYJNYCH

Zasadniczymi składnikami badanych zaczynów uszczelniających był:

- cement portlandzki CEMI 32,5R;
- popiół fluidalny „Żerań”;
- il bentonitowy Monobent W-297;
- ciecz zarobowa – woda.

Parametry cementów są szczegółowo przedstawione w PN-EN 196.

Badany popiół fluidalny „Żerań” jest odpadem powstałym w kotle z paleniskiem atmosferycznym cyrkulacyjnym, znajdującym się w Elektrociepłowni „Żerań” w Warszawie. Kotły te dzięki dużym prędkościom powietrza fluidyzującego oraz dużej prędkości cząstek stałych i gazów spalinowych zapewniają dobre warunki kinetyczne dla przebiegu spalania i odsiarczania przy małej emisji NO_x. Paleniska cyrkulacyjne umożliwiają spalanie paliw niskoenergetycznych, zawierających minimum 15% masowych węgla przy znacznej zawartości siarki, a także odpadów przemysłowych. Skład chemiczny popiołów fluidalnych „Żerań” został przedstawiony w tabeli 2.

Tabela 2
Skład chemiczny popiołu fluidalnego „Żerań”

Wzór chemiczny	Nazwa składnika	Zawartość składników [% mas.]
SiO ₂	tlenek krzemu	1,65
Al ₂ O ₃	tlenek glinu	50,83
Fe ₂ O ₃	tlenek żelaza (III)	27,62
CaO	tlenek wapnia	6,95
MgO	tlenek magnezu	2,75
K ₂ O	tlenek potasu	3,15
SO ₃	tlenek siarki	0,75
Na ₂ O	tlenek sodu	1,31

Ze względu na znaczne różnice jakościowe popiołu fluidalnego należy ściśle monitorować jego skład.

W zależności od właściwości spalanych paliw w popiele fluidalnym „Żerań” mogą występować również inne składniki chemiczne, pochodzące ze strumienia spalin, a resorbujące się na składnikach stałych, na przykład:

- sole rozpuszczalne pierwiastków alkalicznych sodu i potasu oraz magnezu (takie, jak chlorki, siarczany, azotany);
- azotan wapniowy Ca(NO₃)₂;
- jony metali ciężkich (na przykład Hg, Pb) i szkodliwych (Sr, Cd, Cr), pierwiastki powodujące podwyższony poziom radiacji (uran ²³⁸U, tor ²³²Th i izotop potasu ⁴⁰K).

Zastosowano w badaniach ił bentonitowy Monobent W-297 produkowany przez przedsiębiorstwo z Korzeniowa. Cechuje się on zawartością montmorillonitu rzędu 70÷73% i zawartością węglanów do 3,5%. Ma zasadowy współczynnik pH, który wynosi 9,8÷10, oraz wilgotność w granicach 8÷10%. Jest to ił posiadający rozdrobnienie na sicie 0,16 mm do 1,5% składu masowego i 18% na sicie 0,056 mm. Skład chemiczny łu Monobent W-297 podano w tabeli 3.

Tabela 3
Skład chemiczny (tlenkowy) łu Monobent W-297

Wzór chemiczny	Nazwa składnika	Zawartość procentowa [%]
SiO ₂	tlenek krzemu	57÷61
Al ₂ O ₃	tlenek glinu	18÷20
Fe ₂ O ₃	tlenek żelaza (III)	2÷4,5
CaO	tlenek wapnia	1,9÷2,6
FeO	tlenek żelaza (II)	0,4÷1,05
MgO	tlenek magnezu	3,0÷4,2
TiO ₂	tlenek tytanu	0,5÷0,25
P ₂ O ₅	tlenek fosforu	0,05÷0,1
K ₂ O	tlenek potasu	0,9
MnO	tlenek manganu	0,1÷0,2
Na ₂ O	tlenek sodu	0,2÷0,7

Badania laboratoryjne zrealizowano zgodnie z obowiązującymi przepisami wynikającymi z PN-EN 196.

Poszczególne receptury zaczynów uszczelniających różniły się ilością składników [5]. I tak popiół fluidalny dodawano w ilościach 50%, 70% i 90% w stosunku masowym do cementu, a ił bentonitowy w ilościach 1%, 3% i 5% względem sumy masy cementu i popiołu. Parametrem był współczynnik wodno-mieszaninowy, który wynosił 0,6; 0,8; 1,0 i 1,2; czas badań wytrzymałości na ścislenie ustalono na 1, 2, 7, 14, 21 i 28 dni od momentu sporządzenia zaczynu.

Do oznaczenia typu receptury przyjęto kod trzyzłozyczny.

Pierwsza złozycja przyjmuje wartości 1, 2, 3 i oznacza zawartość popiołu w zaczynie, a mianowicie:

- 1 – zawartość popiołu fluidalnego „Żerań” 50%,
- 2 – zawartość popiołu fluidalnego „Żerań” 70%,
- 3 – zawartość popiołu fluidalnego „Żerań” 90%.

Na drugiej pozycji parametrem jest współczynnik wodno-mieszaninowy, który opisano w następujący sposób:

- A – współczynnik 0,6,
- B – współczynnik 0,8,
- C – współczynnik 1,0,
- D – współczynnik 1,2.

Trzecia pozycja oznacza zawartość iłu bentonitowego w recepturze wg schematu:

- 1 – 1% iłu,
- 2 – 3% iłu,
- 3 – 5% iłu.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OPRACOWANIE

Przyjęty algorytm badania zaczynów uszczelniających nie został w pełni zrealizowany, gdyż przy współczynniku wodno-mieszaninowym 0,6 wystąpiły trudności z ich sporządzeniem. Podobnie przy współczynniku 0,8 dla koncentracji popiołu lotnego 70% i 90%. Natomiast przy współczynniku równym 1,2 pojawiły się trudności z określeniem wytrzymałości przy krótkich okresach dojrzewania próbek ze względu na długie czasy ich wiązania. Stąd opracowaniu statystycznemu poddano otrzymane wyniki pomiarów przy współczynniku mieszaninowym 1,0 i 0,8 przy koncentracji popiołu lotnego 50%. Do analizy przyjęto zależności wytrzymałości na ściskanie od czasu przechowywania próbek w postaci modelu liniowego, potęgowego i wykładniczego.

Dla wszystkich przeanalizowanych modeli i receptur najkorzystniejsze wyniki, charakteryzujące się największą wartością współczynnika korelacji, osiągnięto dla modelu potęgowego, który został przyjęty w postaci

$$y = ax^b \quad (1)$$

gdzie:

- y – wytrzymałość na ściskanie [MPa],
- x – czas dojrzewania próbki [dni].

Wyniki analizy regresji dla zaczynu uszczelniającego o współczynniku wodno-mieszaninowym 0,8 i 50% zawartości popiołu fluidalnego „Żerań” przedstawiono w tabeli 4.

Cały zakres otrzymanych rezultatów dla zaczynów uszczelniających sporządzonych przy współczynniku wodno-mieszaninowym 1,0 podano w tabeli 5.

Do rozważań statystycznych założono poziom istotności 0,05, dla którego wartość krytyczna współczynnika korelacji wynosi 0,8114, a wartość krytyczna testu t -Studenta jest równa 2,776. Nie wszystkie uzyskane wartości testu t -Studenta dla modelu potęgowego przekraczają wartości krytyczne. Oznacza to dla tych przypadków, że w przyszłości należałoby poszukiwać innych modeli regresji lub np. rozszerzyć zakres badawczy.

Tabela 4
Wyniki analizy regresji dla receptury 1B

Objaśniany parametr		Zmienna niezależna $x = \text{czas [dni]}$		
		Zmienna zależna $y = \text{wytrzymałość na ściskanie [MPa]}$		
		1B1	1B2	1B3
Współczynnik korelacji		0,96681904	0,99210986	0,98893558
Błąd standardowy	a	0,761203	0,365532	0,440984
	b	0,167532	0,095885	0,101546
Wartość testu t -Studenta	a	1,959993	3,380867	3,214840
	b	4,349966	8,957549	7,733584
Dolna granica ufności	a	-0,621486	0,220935	0,193325
	b	0,263615	0,592674	0,193325
Górna granica ufności	a	3,605391	2,250694	2,642062
	b	1,193901	1,125112	1,067250
Wartość statystyki F -Snedecora		79,38935	103,6805	248,3304
Współczynnik a		1,491953	1,235815	1,417693
Potęga b		0,728758	0,858893	0,785314

5. WNIOSKI

1. Podstawową zaletą badanych zaczynów jest ich niska cena i możliwość poprawy stanu środowiska naturalnego.
2. Możliwe jest sporządzenie zaczynu cementowo-iłowego przy współczynniku wodno-mieszaninowym 0,8, z co najwyżej 50-procentową zawartością popiołu fluidalnego „Żerań” oraz dochodzącą do 90% zawartością popiołu przy współczynniku wodno-mieszaninowym 1,0. Wynika to z bardzo wysokiej wodożądności popiołu.
3. Wytrzymałość na ściskanie przedmiotowych zaczynów uszczelniających wzrasta wraz z wydłużeniem okresu ich dojrzewania oraz zmniejszeniem współczynnika wodno-mieszaninowego i zawartości popiołu fluidalnego „Żerań”.
4. Otrzymane wartości wytrzymałości na ściskanie zaczynów uszczelniających ze znaczną zawartością popiołu fluidalnego „Żerań” (50÷90%) w stosunku masowym do cementu portlandzkiego wskazują na możliwość ich zastosowania w pracach geoinżynierskich.

Tabela 5
Wyniki analizy regresji dla modelu potęgowego

Objasniany parametr	Zmienna niezależna $x =$ czas [dni]									
	Zmienna zależna $y =$ wytrzymałość na ściskanie [MPa]									
	1C1	2C1	3C1	1C2	2C2	3C2	1C3	2C3	3C3	
Współczynnik korelacji	0,987593	0,979887	0,856078	0,987906	0,981826	0,9222955	0,987662	0,994561	0,932758	
	a	0,206431	0,154256	0,290966	0,289652	0,206287	0,180935	0,088768	0,141123	
Błąd standardowy	0,123126	0,208466	1,069955	0,123209	0,160480	0,403887	0,143097	0,109660	0,390511	
	a	2,632267	1,529067	0,291112	2,629007	2,012662	0,793535	2,243122	2,90390	0,819030
Wartość testu t -Studenta	6,984590	5,216700	1,598345	7,035212	5,639485	2,487597	6,881342	10,15117	2,664184	
	a	-0,02976	-0,19241	-0,09647	-0,22123	-0,40904	-0,09649	0,011314	-0,27623	
Dolna granica ufności	0,518134	0,508709	-1,26051	0,524717	0,459460	-0,11666	0,587400	0,808709	-0,04383	
	b	1,1116529	0,664153	0,119069	1,572805	1,387177	0,908217	0,504231	0,507403	
Górna granica ufności	1,201842	1,666296	4,680830	1,208880	1,350588	2,126077	1,382005	1,417637	2,124628	
	Wartość statystyki F -Snedecora	202,2331	107,9726	9,158019	202,9517	129,7401	24,87521	190,9368	407,2021	28,38090
Współczynnik a	0,543383	0,235868	0,011300	0,764953	0,582972	0,163696	0,405860	0,257772	0,115584	
	Potęga b	0,859988	1,087503	1,710158	0,866798	0,905024	1,004708	1,113173	1,040394	

LITERATURA

- [1] Brylicki W., Małolepszy J.: *Właściwości cementów zawierających odpady z fluidalnego spalania paliw w paleniskach cyrkulacyjnych-atmosferycznych*. Polski Biuletyn Ceramiczny, nr 66, Kraków 2001
- [2] Roszczynialski W., Małolepszy J.: *Popioły lotne jako składnik spoiw mineralnych*. Polski Biuletyn Ceramiczny, nr 66, Kraków 2001
- [3] Stryczek S., Gonet A.: *Geonżynieria*. Studia, Rozprawy, Monografie, Nr 71, Kraków, Polska Akademia Nauk, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią 2000
- [4] Warych J.: *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. Warszawa, WNT 1994
- [5] Wojciechowski R.: *Właściwości technologiczne stwardniałych zaczynów cementowo-iłowych z dodatkiem popiołu fluidalnego „Żerań”*. Kraków, WwNiG AGH 2005 (praca dyplomowa)