



Małgorzata FORMELA*, Stanisław STRYCZEK**

Popioły fluidalne ze spalania węgla brunatnego jako dodatek do zaczynów uszczelniających wykorzystywanych podczas prac wypełniania pustek w górotworze

Streszczenie: W Polsce podstawowym źródłem energii elektrycznej i ciepłej jest nadal węgiel kamienny i brunatny. Podczas procesu spalania węgla powstają duże ilości produktów ubocznych, m.in.: popioły lotne, żużle paleniskowe oraz dostające się do atmosfery szkodliwe związki chemiczne w postaci gazu (CO_2 , NO_x , związki siarki). Popioły lotne, z uwagi na swoją dużą miarkość (zbliżoną do cementu), skład chemiczny i fazowy oraz reaktywność, znalazły szerokie zastosowanie w rozwiązaniach technologicznych, m.in.: w produkcji cementu zwykłego, masywnego, hydrotechnicznego oraz cementów nowej generacji. Stosowanie odpowiedniego dodatku popiołów lotnych ma pozytywny wpływ na właściwości świeżego i stwardniałego betonu, a także umożliwia proekologiczne i ekonomiczne wytworzenie mieszanki cementowej.

Eksploatacja bogactw naturalnych Ziemi związana jest z wykonywaniem na różnych głębokościach wyrobisk górniczych. Po pewnym czasie pułap wyrobiska ulega załamaniu, co pociąga za sobą obsunięcie się górnych warstw i wytworzenie się na powierzchni ziemi zagłębienia, tzw. niecki lub zapadliska. Taki rozwój sytuacji, wymusza potrzebę wzmocnienia podłoża oraz uszczelniania górotworu. Aby zminimalizować ryzyko związane z problemami geotechnicznymi na terenach pogórnich, należy stosować takie rozwiązania inżynierskie, które w sposób uniwersalny, ekonomiczny oraz wydajny poprawią nośność gruntów. Prowadzi to do rozwoju badań nad nowymi recepturami cementu stosowanego podczas prac geoinżynierskich, zwłaszcza na terenach górniczych. Co więcej, wymagania ekonomiczne zmuszają inżynierów do stosowania tańszych rozwiązań techniczno-technologicznych przy jednoczesnym zachowaniu właściwości wytrzymałościowych. Przykładem takiego rozwiązania jest użycie odpowiednich dodatków do receptur zaczynów uszczelniających, które zmniejszają całkowity jednostkowy koszt zabiegu.

Słowa kluczowe: zaczyny cementowe, popioły fluidalne, węgiel brunatny, pustki w górotworze

* Mgr inż., ** Prof. dr hab. inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Katedra Wiertnictwa i Geoinżynierii, Kraków; e-mail: mformela@agh.edu.pl; strydzek@agh.edu.pl

Fly ashes from the combustion of lignite as additive to the cement slurry used in the work of filling voids in the rock mass

Abstract: The main energy source in Poland is still hard coal and lignite. The coal combustion process produces large quantities of by-products, e.g. fly ashes, slag furnace and harmful chemical gases (CO₂, NO_x, sulfur compounds) which enter the atmosphere. Fly ashes, due to their being fine grained (cement-like), chemical and phase compound and reactivity, have also been widely used in various technological solutions e.g. in the production of ordinary cement, hydro-technical cement and the new generation of cements. The adequate amount of fly ashes additive has a positive effect on fresh and hardened cement slurry properties. What is more, it allows for the pro-ecological and economic production of cement mix

The exploitation of natural resources is connected with performance mining excavations at different depths. After a certain period of time, those voids break down which, in turn, leads to the slip of upper layers and the so-called landslides forming on the surface. This situation imposes the necessity of basis and sealing rock mass reinforcement. To minimize the risk connected to geotechnical problems on the mining areas, there is a need to use engineering solutions which could improve soil bearing in a universal, economical and efficient way. This leads to the development of new cement slurry recipes used during geoengineering works, especially in the mining areas. Moreover, economic requirements are forcing engineers to use less expensive technical and technological solutions simultaneously maintaining strength properties. An example of such a solution is to use suitable additives to cement slurry which could reduce the total unit cost of the treatment.

Keywords: cement slurry, fly ashes, lignite, voids in the rock mass

Wprowadzenie

Podczas prowadzenia prac wiertniczych, górniczych oraz w budownictwie inżynierskim, komunikacyjnym i pracach geoinżynierskich, występują problemy techniczne spowodowane najczęściej skomplikowanymi warunkami geologicznymi i hydrogeologicznymi w jakich prowadzone są prace inżynierskie.

Do głównych celów prac inżynierskich, dotyczących problemów związanych z zagrożeniami naturalnymi należą:

- wyeliminowanie lub zminimalizowanie fizycznych nieciągłości utworów geologicznych,
- polepszenie właściwości fizykomechanicznych ośrodka gruntowego lub masywu skalnego,
- zlikwidowanie bądź zmniejszenie dopływu wód gruntowych i złożowych do wyrobisk górniczych.

Podstawowymi pracami, które mają na celu eliminację powyższych problemów są: izolacja, stabilizacja, wzmacnianie i uszczelnianie ośrodka gruntowego lub masywu skalnego wokół realizowanych wyrobisk górniczych lub obiektów inżynierskich (Stryczek i in. 2013).

Powyższe założenia można osiągnąć poprzez stosowanie odpowiednich zabiegów inżynierskich, do których zaliczyć można iniekcje otworowe z równoczesnym stosowaniem odpowiednio dobranego składu zaczynu uszczelniającego (Grabowski i in. 2005; Stryczek i in. 2013; Pisarczyk 2005; Deja 2004).

Niekorzystne właściwości zaczynów uszczelniających używanych m.in. w geoinżynierii, można w istotny sposób poprawić poprzez stosowanie dodatków mineralnych, do których zaliczamy popioły fluidalne ze spalania węgla brunatnego.

1. Krótka charakterystyka dodatków mineralnych stosowanych w technologiach wiertniczych

Mówiąc o dodatkach mamy na myśli bardzo drobno zmielony materiał zbliżony miąższością do cementu. Cechy fizyczne sprawiają, że wpływa on korzystnie na niektóre parametry technologiczne świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego (Stryczek red. 2015; Małolepszy 1989).

Dodatki możemy podzielić m.in. ze względu na ich pochodzenie:

- naturalne,
- przetworzone pochodzenia nieorganicznego o następujących właściwościach:
 - o małej wodoządności,
 - stabilnym składzie ziarnowym,
 - obojętne pod względem korozyjnym,
 - gwarantujące odpowiednią wytrzymałość mechaniczną,
 - kompatybilności w stosunku do cementu.

Kolejny podział dotyczy właściwości fizykochemicznych dodatków do cementu:

- wypełniacze,
- hydrauliczne,
- pucolanowe,

regulujące wybrane parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów (Stryczek red. 2015).

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę dodatków mineralnych stosowanych w technologiach wiertniczych.

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy

Żużel wielkopiecowy jest produktem ubocznym powstającym podczas procesu produkcji surówki żelaza w wielkim piecu. Podczas tego zabiegu wprowadza się do pieca rudę, koks oraz topniki, głównie węglan wapnia oraz niewielkie ilości węgla magnezu.

Skład chemiczny żużla ma wpływ na przebieg procesu wielkopiecowego i jest on kontrolowany przez operatorów pieca. Jest on zależny od rudy żelaza użytej w procesie produkcyjnym paliwa oraz topników.

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy to materiał stosowany w różnych gałęziach przemysłu mineralnych materiałów budowlanych. Do podstawowych zastosowań należy produkcja cementów zawierających żużel wielkopiecowy oraz stosowanie go jako składnika specjalnych spoiw, w tym alkalicznie aktywowanych spoiw żużlowych.

Stosowanie żużli jako składnika cementów portlandzkich pozwala na uzyskanie licznych korzystnych cech cementów, głównie właściwości użytkowych stwardniałych zaczynów (Stryczek i in. 2011).

Popioły lotne

Popiół lotny, według definicji z normy PN-EN 450-1, to drobno uziarniony pył, składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, otrzymywany przy spalaniu pyłu węglowego, przy udziale lub bez udziału materiałów współspalanych, wykazujący właściwości pucolanowe i zawierający przede wszystkim SiO_2 i Al_2O_3 (PN-EN 450-1:2012). Popiół lotny otrzymuje się poprzez elektrostatyczne lub mechaniczne wydzielenie pylastych cząstek

z gazów odlotowych z elektrowni. Popioły pochodzące ze spopielania odpadów miejskich lub przemysłowych nie są zaliczane do grupy popiołów lotnych w myśl podanej wyżej definicji (Giergiczny 2013).

Popioły lotne możemy sklasyfikować następująco:

- popiół lotny krzemionkowy (V),
- popiół lotny wapienny (W).

Pierwszy wykazuje właściwości pucolanowe, natomiast popiół wapienny może posiadać właściwości hydrauliczne.

Skład chemiczny popiołu lotnego zależy od rodzaju substancji mineralnych zawartych w węglu i skale płonnej towarzyszącej pokładom węgla (Giergiczny 2013). Różnice te mają istotny wpływ na zastosowanie popiołów lotnych jako składnika cementów, dlatego bardzo ważna jest znajomość ich składu oraz budowy.

W technologii cementów powszechnego użytku oraz betonu dopuszczone są jedynie popioły lotne ze spalania pyłu z węgla kamiennego w konwencjonalnych paleniskach pyłowych (Stryczek i in. 2011; Galos i Uliasz-Bocheńczyk 2005; Grzeszczyk i Lipowski 2002).

Głównym zadaniem dodatku popiołu lotnego w zaczynie cementowym jest zmniejszenie jego gęstości. Jest to jednak związane ze zwiększeniem współczynnika wodno-mieszaninowego z uwagą na dużą wodozadność popiołów (Stryczek red. 2015).

Pył krzemionkowy

Pył krzemionkowy powstaje jako produkt uboczny podczas produkcji metalicznego krzemu i stopów żelazokrzemu. Pyły krzemionkowe mają zwykle kolor szary, a ich odcień zależy od ilości żelaza i węgla zawartego w pyłach (Stryczek i in. 2011). Pył krzemionkowy stosowany jest w technologii zaczynów cementowych jako dodatek mineralny modyfikujący gęstość. Podobnie jak popioły lotne, cechuje go wysoki współczynnik masy wody do mieszaniny suchych składników, co prowadzi do zwiększenia zapotrzebowania na wodę. Dodatkowo, może on oddziaływać pozytywnie na wytrzymałość stwardniałego zaczynu, również w podwyższonych temperaturach (Stryczek red. 2015).

Bentonity

Z punktu widzenia mineralogicznego, bentonitem nazywamy montmorylonit sodowy, który pochodzi z grupy smektytów. Uogólniając, bentonit to koloidalna skała ilasta pozyskiwana ze złóż naturalnych i użytkowana w formie naturalnej lub przetworzonej. Bentonit powstaje w procesie montmorillonityzacji szkliwa wulkanicznego, które występuje w osadach piroklastycznych (tufy i tufity). Poza montmorylonitem i innymi minerałami z grupy smektytu, w bentonicie występują także kwarc, skalenie, biotyty, muskowity, piryty oraz kalcyt (Stryczek i in. 2011). Obecność bentonitu zapobiega segregacji i wzrostowi filtracji poprzez fizyczne wiązanie wody oraz wzrost lepkości mieszanki (Stryczek red. 2015).

Perlit ekspandowy

Perlit to naturalna zeszkłona skała wulkaniczna złożona głównie z krzemionki i tlenku glinu. Perlit ekspandowy powstaje w wyniku szybkiego podgrzania naturalnego perlitu do temperatury około 900–1000°C. W takich warunkach zaczyna się proces mięknięcia perlitu, którego wynikiem jest powstanie materiału z dużą zawartością porów utworzonych przez

rozszerzającą się parę wodną. Perlit ekspandowy jest odporny na korozję chemiczną i biologiczną, to materiał silnie termoizolujący oraz niepalny. Stosowany jest jako lekki wypełniacz, co umożliwia redukcję gęstości świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych (Stryczek i in. 2011).

Ziemia okrzemkowa

Ziemia okrzemkowa zwana inaczej diatomitem, powstała głównie z pancerzyków mikroskopijnych organizmów wodnych – okrzemek. Pancerzyki te zbudowane są przede wszystkim z opalu, prawie amorficznej odmiany krzemionki. Ziemia okrzemkowa wydobywana jest zazwyczaj metodą odkrywkową. Podobnie jak perlit ekspandowy, wpływa na zmniejszenie gęstości zaczynów cementowych (nawet do $1,32 \text{ kg/dm}^3$). Odporna do temperatur rzędu 110°C . Do głównych wad należy wysoka cena oraz zmniejszenie wytrzymałości cementu po jego nagraniu (Stryczek red. 2015).

Metakaolinit

Produkt częściowego rozpadu termicznego glin mających w swoim składzie kaolinit. Wprowadzony do zaczynu cementowego reaguje z wodorotlenkiem wapnia tworząc żelowe uwodnione krzemiany wapnia C-S-H, zawierające pewne ilości glinu oraz produktów krystalicznych (uwodnione gliniany wapnia, uwodnione glinokrzemiany wapnia). Metakaolinit ma wyższą niż popioły lotne aktywność pucolanową. Jako dodatek do cementów powoduje znaczną poprawę właściwości stwardniałego zaczynu, a powstające uwodnione glinokrzemiany wapnia, zwiększają odporność na korozję siarczanową (Stryczek i in. 2011).

Zeolity

Zeolity stanowią grupę glinokrzemianów szkieletowych. Posiadają dużą zdolność wymiany jonów i cząsteczek z otoczeniem, która wiąże się z możliwością wnikania cząsteczek i jonów w kanały, przez co zeolity stosowane są jako sorbenty lub katalizatory. Wykazują aktywność pucolanową, ponieważ w swojej budowie posiadają krzemionkę oraz tlenek glinu. Można je stosować jako częściowy zamiennik cementu, który nie wpływa znacząco na zmianę wytrzymałości cementu. Dodatek naturalnego zeolitu klinoptilolitowego zmniejsza filtrację zaczynów cementowych i może wpływać na regulację ich lepkości (Stryczek i in. 2011).

Mikrosfery

Należą do nowoczesnych surowców pozyskiwanych z popiołów lotnych krzemionkowych powstałych ze spalania węgla kamiennego w konwencjonalnych piecach pyłowo-wirowych. Są to drobne, sferyczne cząstki glinokrzemianowe puste w środku (Stryczek i in. 2011). W technologii zaczynów cementowych stosuje się je jako dodatek pucolanowy zmniejszający gęstość zaczynu. Ich aktywność pucolanowa prowadzi do dobrego wiązania składników zaczynu. Wadą stosowania mikrosfer jest mała wytrzymałość mechaniczna, która pod wpływem dużych ciśnień powoduje pękanie ich skorupki i zmianę objętości oraz gęstości zaczynu (Stryczek red. 2015).

Siarczan wapnia

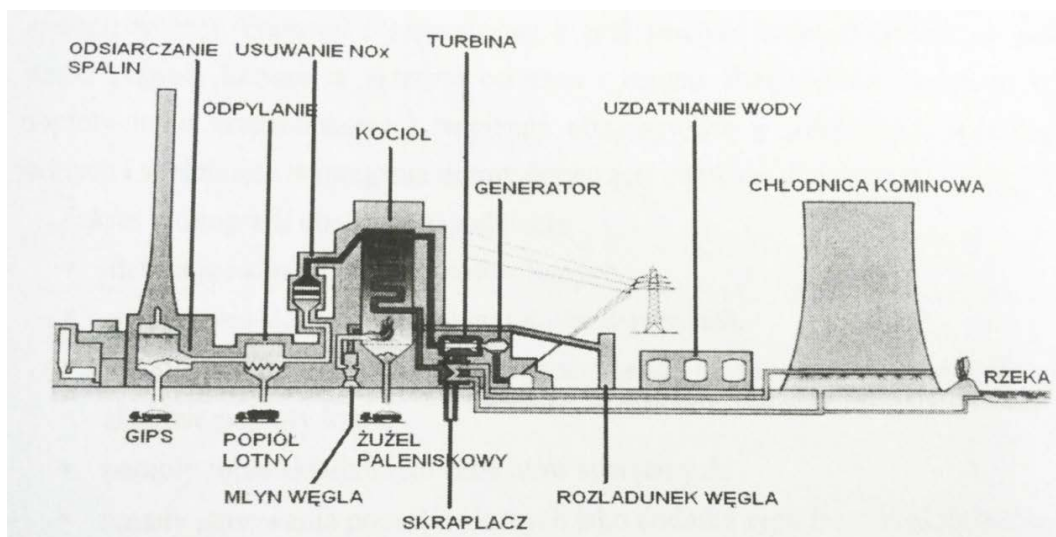
W przyrodzie siarczan wapnia występuje głównie jako gips (dwuwodny siarczan wapnia) oraz anhydryt (bezwodny siarczan wapnia). Siarczan wapnia jest składnikiem cementów, pełniącym rolę regulatora czasu wiązania. Stosowany jako dodatek do zaczynów uszczelniających zmniejsza gęstość oraz jego tiksotropię (Stryczek i in. 2011; Stryczek red. 2015). Krystalizujący gips dwuwodny powoduje tworzenie się struktury, która po zatrzymaniu płynięcia zaczynu nadaje mu pewną wytrzymałość, zmniejsza płynność i ogranicza ciśnienie hydrostatyczne słupa zaczynu (Stryczek red. 2015).

2. Popioły fluidalne ze spalania węgla brunatnego

Popiół lotny otrzymuje się podczas spalania pyłu węglowego wraz lub bez udziału współspalanych materiałów. Wykazuje on właściwości pucolanowe oraz zawiera w swoim składzie SiO_2 i Al_2O_3 (PN-EN 450-1:2012). Popioły lotne to grupa substancji zróżnicowanych pod względem surowca (antracyt, węgiel kamienny oraz brunatny), a także pod względem technologii spalania (kotły konwencjonalne bądź fluidalne) (Stryczek i in. 2013; Grzeszczyk i Lipowski 2002). Przykładowy schemat instalacji do spalania węgla przedstawiono poniżej (rys. 1).

Popiół lotny otrzymywany jest poprzez mechaniczne lub elektrostatyczne wydzielenie pylastych cząstek z gazów odlotowych z elektrowni. Niestety, popioły otrzymywane innymi metodami nie mogą być użyte do sporządzenia zaczynu cementowego (Giergiczny 2013).

Należy zwrócić specjalną uwagę na metodę wytwarzania energii cieplnej i elektrycznej za pomocą techniki fluidalnego spalania i zgazowania paliw.



Rys. 1. Schemat technologiczny spalania węgla w elektrowni (Giergiczny 2013)

Fig. 1. Technological scheme of the combustion of coal in power plants

Dzięki niej możemy :

- spalać nie tylko tradycyjne paliwa, ale również wszelkiego rodzaju odpady energo-
nośne,
- odsiarczać spaliny jednocześnie spalając paliwo,
- zmniejszać emisję tlenków azotu – niższe temperatury spalania,
- zwiększać efektywność procesów spalania paliw poprzez stosowanie cyrkulacyjnych
oraz ciśnieniowych złóż fluidalnych (Stryczek i in. 2007; Galos i Uliasz-Bocheńczyk
2005; Grzeszczyk i Lipowski 2002).

Skład popiołu zależy przede wszystkim od składu chemicznego węgla stosowanego w palenisku. Kolejnym ważnym czynnikiem jest technologia spalania, temperatura spalania, metoda odsiarczania spalin. Popioły lotne typu **k** najczęściej otrzymuje się ze spalania węgla kamiennego, natomiast węgiel brunatny z okolic Adamowa, Konina i Bełchatowa – popiół wapieniowy bogatszy w tlenek wapnia. Zagłębie turoszowskie posiada większą zawartość minerałów ilastych przez co uzyskuje się popiół **g** (Stryczek i in. 2011).

Popioły pochodzące ze spalania pyłu z węgla w konwencjonalnych paleniskach pyłowych o zawartości reaktywnego CaO do 10%, są dopuszczone do stosowania w technologii cementów powszechnego użytku oraz betonu (PN-EN 450-1:2012; Stryczek i in. 2007). Poniżej znajduje się tabela (tab. 1) z wymaganiami stawianymi popiołom według normy PN-EN 450-1.

Obecnie dodatki mineralne są powszechnie stosowane do zaczynów cementowych. Wynika to z ich technologicznego zastosowania oraz aspektu ekonomicznego. Z jednej strony można wykorzystać surowce wtórne z przemysłu hutniczego, z drugiej otrzymamy cementy o należytych właściwościach tak potrzebnych na rynkach budowlanych.

Pomimo tego, że cementy z dodatkami mineralnymi, w tym głównie z popiołami fluidalnymi, są w dalszym ciągu przedmiotem wielu badań naukowych na całym świecie, posiadają one szerokie zastosowanie w praktyce przemysłowej. Najczęściej stosuje się popioły krzemionkowe, jednak coraz większą rolę zaczynają odgrywać także popioły lotne wapienne (Giergiczny 2013).

Następne wymagania, którymi podlegają popioły lotne, zawarte są w tabeli 2 (Kurdowski 2010, 2003).

Popioły lotne z fluidalnego spalania węgla brunatnego różnią się technologią spalania węgla od popiołów typu **V** oraz **W**. Jest to główną przyczyną ich niedopuszczenia do stosowania jako składnika cementów powszechnego użytku. W ostatnich latach prowadzone są badania mające na celu określenie wpływu popiołów na właściwości zaczynów. W ten sposób będzie możliwe ich zastosowanie jako substytutu cementu, jako dodatek zmniejszający gęstość zaczynu i zmieniający reologię.

Skład popiołu fluidalnego ze spalania węgla brunatnego przedstawia tabela 3.

Popioły fluidalne posiadają nieregularną, ostrą krawędź ziarna. Ich powierzchnia jest chropowata i nieregularna w odróżnieniu od popiołów z kotłów konwencjonalnych. Te właściwości prowadzą do zwiększenia zjawiska sorpcji wody przez zawarte w składzie popiołu minerały i w konsekwencji wzrost wodożądności. Taka właściwość sprawia, że popioły fluidalne ograniczają możliwość stosowania ich podczas produkcji cementów powszechnego użytku.

TABELA 1. Wymagania stawiane popiołom lotnym według normy PN-EN 450:1

TABLE 1. Required parameters for fly ashes according to PN-EN 450:1

Lp.	Właściwość	Jednostka	Wymagania dla popiołów do betonów według PN-EN 450-1
1.	Strata prażenia	%	kategoria A – maks. 5 kategoria B – od 2 do 7 kategoria C – od 4 do 9
2.	Chlorki	%	maks. 0,1
3.	Bezwodniki kwasu siarkowego	%	maks. 3,0
4.	Wolny tlenek wapnia	%	maks. 2,5
5.	Aktywny tlenek wapnia	%	maks. 10
5.1.	Tlenek wapnia (CaO)	%	brak wymagań
5.2.	Dwutlenek węgla (CO ₂)	%	brak wymagań
6.	Aktywny dwutlenek krzemu (SiO ₂)	%	min. 25
6.1.	Pozostałość nierozpuszczalna	%	brak wymagań
6.2.	Dwutlenek krzemu (SiO ₂)	%	suma tlenków (SiO ₂), (Al ₂ O ₃) oraz (Fe ₂ O ₃) min. 70
7.	Tlenek glinu (Al ₂ O ₃)	%	
8.	Tlenek żelaza (Fe ₂ O ₃)	%	
9.	Całkowita zawartość alkaliów	%	całkowita zawartość alkaliów obliczona jako równoważna zawartość Na ₂ O, maks. 5
10.	Równoważnik (Na ₂ O)	%	
	Zawartość (Na ₂ O)	%	
	Zawartość (K ₂ O)	%	
	Tlenek magnezu (MgO)	%	
11.	Rozpuszczalny fosforan	mg/kg	maks. 100 mg/kg
12.	Miałość – pozostałość na sicie – 0,045 mm	%	kategoria N – maks. 40 kategoria S – maks. 12
13.	Gęstość	g/cm ³	nie powinna różnić się więcej niż 0,2 g/cm ³ od wartości deklarowanej
14.	Wskaźnik aktywności pucolanowej po 28 dniach	%	nie powinien być mniejszy niż 75%
15.	Wskaźnik aktywności pucolanowej po 90 dniach	%	nie powinien być mniejszy niż 85%
16.	Stalność objętości	%	maks. 10 mm
17.	Wodożądność	%	kategoria N – nie stosuje się kategoria S – maks. 90% wodo żądności samego cementu porównawczego
18.	Analiza sitowa – przepad przez sito 0,063 mm	%	brak wymagań
19.	Stężenie naturalnych pierwiastków promieniotwórczych		
	f ₁	–	≤ 1,2
	f ₂	Bq/kg	≤ 240

TABELA 2. Wymagania stawiane popiołom lotnym

TABLE 2. Required parameters for fly ashes

Właściwość	Popiół lotny krzemionkowy V	Popiół lotny wapienny W	
Strata prażenia [% wag.]	a) $\leq 5,0$; b) $\leq 7,0$; c) $\leq 9,0$		
Zawartość CaO ¹ reaktywnego [% wag.]	$\leq 10,0$	10,0–15,0	$\geq 15,0$
Zawartość wolnego CaO ² [% wag.]	$\leq 1,0$	–	–
Zawartość reaktywnego SiO ₂ [% wag.]	$\leq 25,0$	$\leq 25,0$	–
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach ³ [MPa]	–	–	$\geq 10,0$
Zmiana objętości według Le Chateliera ⁴ [mm]	–	–	$\leq 10,0$

¹ CaO_{reaktywne} – całkowita zawartość CaO zredukowana o CaO związane w CaCO₃ i CaSO₄.

² CaO_{wolne} – dopuszcza się zawartość do 2,5% pod warunkiem, że zmiana objętości będzie poniżej 10 mm.

³ Wytrzymałość zaprawy wykonanej na spoiwie z odpowiednio zmielonego popiołu lotnego wapiennego.

⁴ Zaczynu zawierającego 70% cementu portlandzkiego CEM I i 30% zmielonego popiołu lotnego.

Źródło: Kurdowski 2010, 2003.

TABELA 3. Skład popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego w kotle fluidalnym – zagłębie turowskie

TABLE 3. Composition of fluidal ash from the combustion of coal

Składnik	Zawartość [%]
Straty prażenia 1000°C/1 h	2,83
SiO ₂	31,20
Fe ₂ O ₃	5,80
Al ₂ O ₃	20,00
TiO ₂	1,27
CaO	26,40
MgO	1,00
SO ₃	7,80
Na ₂ O	1,78
K ₂ O	1,76
suma	99,84
w tym CaO wolne	9,87

Źródło: Stryczek i in. 2013; Galos i Uliasz-Bocheńczyk 2005.

3. Wypełnianie pustek w górotworze

Wzmacnianie i uszczelnianie podłoża można uzyskać poprzez:

- wymianę gruntu,
- wstępne obciążenie gruntu,
- konsolidowanie słabonośnych gruntów spoistych przez odwodnienie za pomocą pionowych drenów (z jednoczesnym wstępnym obciążeniem gruntu lub bez obciążenia dodatkowego),
- zagęszczenie gruntu,
- wtłaczanie tłucznia,
- zastosowanie zastrzyków,
- konsolidowanie gruntów spoistych przez odwodnienie metodą elektroosmozy,
- zamrażanie gruntu,
- zbrojenie gruntu (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Poniżej przedstawiona została krótka charakterystyka każdej metody.

Wymiana gruntu

Stosuje się przy niewielkich naciskach lub małej grubości warstwy gruntu słabego (0,5–1,5 m), oraz gdy w podłożu powyżej granicy przemarzania występują grunty wysadzinowe. Metoda ta polega na usunięciu warstwy gruntu słabego lub wysadzinowego i zastąpieniu jej piaskiem (ewentualnie pospółką lub żwirem) dobrze zagęszczonym (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Wstępne obciążenie gruntu

Stosuje się do gruntów spoistych nieskonsolidowanych oraz do gruntów niespoistych w stanie luźnym. Metoda ta polega na usypaniu na miejscu przyszłej budowy nasypu ziemnego lub ułożeniu innego materiału. Pod wpływem ciężaru nasypu następuje konsolidacja gruntu, jego osiadanie oraz zagęszczenie i wzmocnienie. Kiedy grunt osiadzie, usuwa się nasyp i wznosi projektowaną budowlę (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Dreny piaskowe

Odptyw wody z porów gruntu można uzyskać za pomocą drenażu pionowego. Metoda ta polega na wykonaniu w gruncie pionowych sączków, skracających drogę wypieranej przez wstępne obciążanie wodzie. Sączki mają budowę piaskowych pali o średnicy 30–50 cm. W zależności od gruntu, w którym będziemy je wykonywać, odstęp między palami wynosi dla glin jednorodnych – 1,5 m, a dla glin przewarstwionych warstwami piasku 2–3 m (Grabowski i in. 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Zagęszczanie gruntów

W celu zmniejszenia zjawiska osiadania budowli stosuje się zagęszczanie podłoża, które prowadzi do polepszenia cech mechanicznych gruntu. Ogólnie, zagęszczanie gruntu możemy podzielić ze względu na metodę wykonywania za pomocą:

- ubijaków,
- walców statycznych,

- wibratorów,
- pali piaskowych,
- wibroflotacji (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Wtłaczanie tłuczni

Przy użyciu specjalnych ciężkich ubijaków lub walców statycznych można w grunt wcisnąć tłuczeń dla wzmocnienia niezbyt grubej warstwy gruntu spoistego, leżącej bezpośrednio pod powierzchnią terenu (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Zastrzyki (iniekcja)

Metoda polega na wtłaczaniu w podłoże odpowiednich cieczy, zmieniających po pewnym czasie swoje właściwości i uszczelniających podłoże. W piaskach i żwirach wtłaczanie cieczy odbywa się za pomocą iniektorów – rurek stalowych o średnicy 50 mm odpowiednio perforowanych na końcu, wbijanych lub wpłukiwanych w podłoże. Dla niektórych skał i gruntów spoistych konieczne jest wiercenie otworu, do którego wprowadza się przewód tłoczny zaopatrzony w uszczelkę gumową (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Zastrzyki cementowe

Wykonywane są z zaczynów uszczelniających posiadających współczynnik cementowo-wodny równy 0,05–0,5, którego wartość zależy od wielkości porów i szczelin w podłożu. Zasięg rozchodzenia się zaczynu uzależniony jest od typu gruntu: w skałach 1,5 m, w żwirach około 1,0 m, w piaskach 0,1–0,75 m. Ciśnienie pompowania zaczynu w grunt powinno zawierać się w granicach 0,3–6,0 MPa. Dodatkowo należy uważać, aby jego wartość nie spowodowała podniesienia masywu lub elementów istniejących budowli.

Istnieją sytuacje, kiedy w masywie skalnym znajdują się duże kawerny wtedy najpierw zatłacza się zaprawę cementowo-piaskową lub ciekły beton, a następnie zaczyn cementowy. Często zalecane jest stosowanie zawiesin ilowych lub cementowo-ilowych zamiast zaczynu cementowego (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Zastrzyki bitumiczne

Najczęściej stosuje się je w piaskach, żwirach i spękanych skałach. Wykonywane z asfaltów o penetracji 20–70 (liczba niemianowana odpowiadająca zagłębieniu 0,1 mm igły penetracyjnej – według PN-EN 1426-08:2015: Asfalty i lepiszcza asfaltowe – Oznaczenie penetracji igłą) lub z emulsji zawierających 60% asfaltu, 35% wody i 5% emulgator. Asfalt podgrzewa się do 220°C, a ponadto iniektory zaopatruje się w przewody podgrzewające. Stosowane ciśnienie wynosi 2,5–3,0 MPa. Zasięg zależy od rodzaju bitumu, ciśnienia i wielkości szczelin lub porów (0,7–2,0 m) (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Zastrzyki silikatyzyjne (peryfikacyjne)

Wykonuje się je w piaskach średnich i drobnych przez kolejne wtłoczenie najpierw roztworu szkła wodnego, a następnie roztworu chlorku wapnia. W wyniku reakcji obu roztworów powstaje nierozpuszczalny związek, który zespala i uszczelnia podłoże. Stosuje się również metodę jednoroztworową, polegającą na wtłaczaniu roztworu szkła wodnego z dodatkiem kwasu fosforowego lub cementu. Roztwory podgrzewa się do temperatury 60°C. Zasięg rozchodzenia się roztworów wynosi 0,3–1,0 m przy ciśnieniu 0,5–3 MPa (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Zastryki polimerowe

Wykonywane z żywicy acetonowo-formaldehadowych (AF-3) bez wypełniaczy oraz z żywicy Af-3 z wypełniaczami, do których należy cement lub bentonit (10–25%). Iniekt jest mieszaniną żywicy acetonowo-formaldehadowej i utwardzacza (wodny roztwór wodorotlenku sodowego). Dodatek bentonitu wydłuża czas żelowania, a dodatek cementu zwiększa lepkość iniektu, poprawia jego właściwości uszczelniające i nieznacznie skraca czas żelowania (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Elektroosmoza

Metoda polega na osuszaniu podłoża za pomocą stałego prądu elektrycznego. Pod fundament prowadzi się igłofiltry (katody) oraz pręty stalowe (anody), które łączy się ze źródłem prądu stałego. Usunięcie wody z gruntu odbywa się na zasadzie elektroosmotycznego przepływu wody oraz gromadzeniu jej w igłofiltrach (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Zamrażanie gruntu

Stosowane przy głębokich otworach, najczęściej przy głębieniu oraz odbudowie szybów górniczych lub innych, w gruntach słabych i nawodnionych. Po zamrożeniu gruntu powstaje nieprzepuszczalna dla wody masa lodowo-gruntowa. Ze względu na dużą wytrzymałość na ściskanie nadaje się obudowie lodowo-gruntowej zwykle kształty koliste, gdyż w takim przypadku parcie zewnętrzne gruntu i wody wywołuje naprężenie ściskające. W celu zamrożenia gruntu dookoła przyszłego wykopu wykonuje się otwory co 1,0–1,5 m w odległości 1,5 m od obrysu wykopu. Do otworu zapuszcza się rury pionowe zamknięte od spodu o średnicy 10–14 cm, przez które przepływa ciecz zamrażająca w temperaturze około -25°C . Jako cieczy zamrażającej używa się chlorku wapnia CaCl_2 lub płynnego dwutlenku węgla. Ciecz zamrażającą wtłacza się do rur zamrażających od dołu i podnosząc się ku górze, ogrzewa się i pobiera równocześnie ciepło z gruntu przez ścianki rur zamrażających. Po zagrzaniu płyn wraca do urządzenia chłodzącego. Do chłodzenia cieczy zamrażającej stosuje się najczęściej amoniak albo dwutlenek węgla (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Spiekanie gruntu

Stosuje się przeważnie do lessów. Do spiekania gruntu można używać nagrzanego powietrza lub paliwa płynnego. Metoda, w której używa się nagrzanego powietrza polega na wtłoczeniu do otworu wiertniczego o średnicy 5–10 cm pod ciśnieniem 0,3–0,5 MPa powietrza nagrzanego do temperatury $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$. Pod wpływem takiej temperatury less nabiera właściwości cegły (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

Wzmocnienie podłoża gruntem zbrojonym

W ostatnich latach coraz częściej stosuje się wzmocnianie słabego podłoża gruntem zbrojonym. Przykładem zbrojenia są siatki polietylenowe, geowłóknina oraz folie (Grabowski i in 2005; Gwizdała 2010; Pisarczyk 2005).

4. Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne prowadzone były w laboratoriach Wydziału Wiertnictwa, Nafity i Gazu oraz Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki. Ich celem było sprawdzenie wpływu dodatku popiołów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego na parametry świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego. Badania laboratoryjne wykonano według normy PN-EN 10426-2 – Badania cementów wiertniczych.

Współczynnik wodno-cementowy badanych zaczynów uszczelniających wynosił 0,5. Koncentracja superplastyfikatora o nazwie handlowej Glenium SKY 591 firmy BASF Polska Sp. z o.o. (The Chemical Company – Dział Domieszek do Betonu) w zaczynie wynosiła: 0,8, 1,4 i 2,0% (wagowo w stosunku do masy suchego cementu). Do zaczynów dodawano 40% (wagowo w stosunku do masy cementu) nieorganicznego dodatku w postaci popiołu lotnego powstałego z fluidalnego spalania węgla brunatnego. Dodatkowo próbki były przechowywane w środowisku agresywnym dwutlenku węgla w celu sprawdzenia ich odporności korozyjnej (Stryczek i in. 2016; Kremieniewski 2016).

Tabela 4 przedstawia wyniki parametrów przebadanych receptur zaczynu cementowego, w tym właściwości reologicznych.

Dodatek popiołu fluidalnego znacznie wpływa na obniżenie właściwości reologicznych świeżych zaczynów cementowych. Dla czystego cementu z dodatkiem 40% popiołu oraz kolejnej próbki z dodatkiem 0,8% superplastyfikatora nastąpił brak wyników lepkości plastycznej, pozornej oraz granicy płynięcia spowodowany zbyt wysokimi wynikami na lepkościomierzu. Kolejne próbki wykazują spadek wartości tych parametrów w stosunku do próbki bazowej.

W tabeli 5 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie stwardniałych zaczynów deponowanych w wodzie wodociągowej oraz w CO₂. Czas przechowywania próbek w wybranym środowisku wynosił 1, 2, 7, 14, 28, 90, 180, 270 dni (Formeła 2014; Stryczek i in. 2013; Galos i Uliasz-Bocheńczyk 2005; Deja 2004).

Na podstawie analizy wyników badań wytrzymałości mechanicznych wynika, że receptury zaczynów zawierających 2% superplastyfikatora wykazują najwyższe wartości ze wszystkich przedstawionych powyżej receptur zaczynu cementowego. Powyższe spostrzeżenie spowodowało, że tę recepturę poddano badaniom składu fazowego. Badania wykonano na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki przy użyciu mikroskopu elektronowego.

Na rysunku 2 przedstawiono obraz mikrostruktury zaczynu uszczelniającego. W pierwszej próbce występuje częściowo zbita, częściowo włóknista C-S-H. Próbka posiada czarny włóknisty przełam. Widoczne na zdjęciu blaszki to portlandyt. Świadczy to o zaawansowanym stanie hydratacji próbki. Druga próbka zawiera mało kryształów wodorotlenku, obserwuje się występowanie glinożelazianu. Podobnie jak w pierwszej próbce w porach występuje C-S-H.

Na rysunku 3 można zaobserwować niewielką zmianę w składzie mineralogicznym pomiędzy próbką narażoną na działanie wody a próbką z CO₂. W pierwszej widać 30 μm kryształy wodorotlenku wapnia, który zwykle zapoczątkowuje proces korozji związanej z obecnością dwutlenku węgla. Pozostała część próbki to faza C-S-H oraz niewielkie pory. Jeśli chodzi o drugą próbkę, która była narażona na środowisko agresywne, nie zauważa się w jej składzie niepokojących działań związanych z dwutlenkiem węgla.

TABELA 4. Parametry świeżego zaczynu cementowego pomierzone w temperaturze 20 (±2°C)

TABLE 4. Fresh cement slurry parameters at a temperature of 20 (±2°C)

Lp.	Oznaczenie zaczynu cementowego [-]	Współczynnik wodno-mieszaniowy [-]	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność według stożka AzNII [mm]	Lepkość względna według Kubka Forda nr 4 [s]	Odstój [%]	Filtracja właściwa [cm ³ /s]	Lepkość plastyczna	Lepkość pozorna przy 600 obr/min	Granica płynięcia
1.	Cement wiertniczy G (API)	0,5	1,83	>300	14	8	28/17	6,50	24,00	16,76
2.	Cement wiertniczy G (API) + 40% popiołu fluidalnego	0,5	1,83	100	brak	1	10/16	brak	brak	brak
3.	Cement wiertniczy G (API) + 40% popiołu fluidalnego + 0,8% SPL	0,5	1,83	150	brak	2	10/16	brak	brak	brak
4.	Cement wiertniczy G (API) + 40% popiołu fluidalnego + 1,4% SPL	0,5	1,83	150	6	4	11/16	2,50	8,00	8,47
5.	Cement wiertniczy G (API) + 40% popiołu fluidalnego + 2,0% SPL	0,5	1,83	150	9	5	14/16	4,00	15,00	14,05

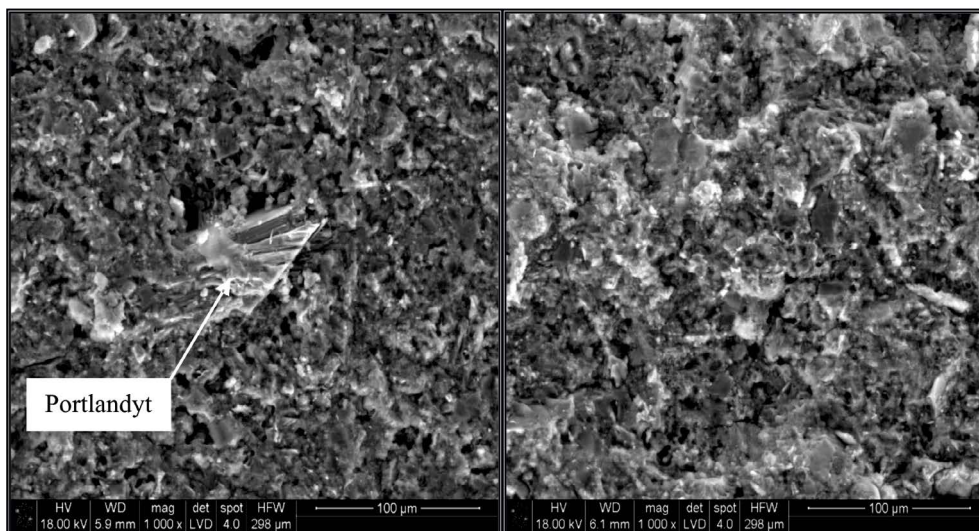
Źródło: Formela 2014.

TABELA 5. Wytrzymałość mechaniczna kamienia cementowego na ściskanie w temperaturze 20 (±2°C)

TABLE 5. Compressive and bending strength of cement – in a temperature of 20 (±2°C)

Skład próbki		Cement wiertniczy G (API) + 40% popiołu fluidalnego + 0,8% SPL		Cement wiertniczy G (API) + 40% popiołu fluidalnego + 1,4% SPL		Cement wiertniczy G (API) + 40% popiołu fluidalnego + 2,0% SPL	
		woda	CO ₂	woda	CO ₂	woda	CO ₂
Ilość dni, po których nastąpił pomiar	Środowisko						
	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	1	23,958	–	21,563	–	23,646
2		30,521	–	29,479	–	31,354	–
7		30,000	–	30,938	–	31,458	–
14		30,208	36,042	33,333	42,917	33,750	35,833
28		38,854	36,042	29,063	31,250	30,417	33,333
90		48,638	34,479	51,937	39,583	51,183	38,646
180		50,254	36,042	55,153	39,896	42,292	36,563
270		43,900	48,362	52,700	43,845	48,365	50,228

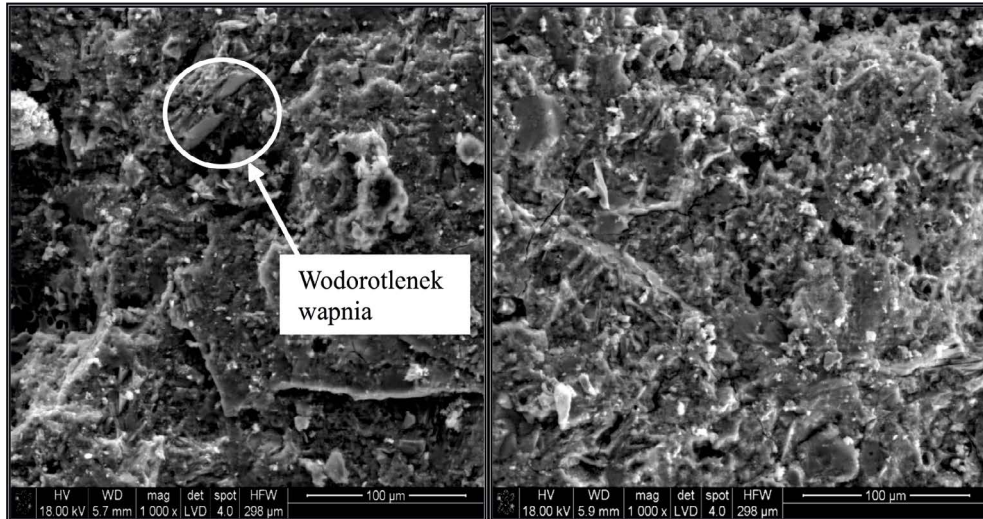
Źródło: Formela 2014.



Rys. 2. Obraz mikrostruktury zaczynu cementowego 28 dni (po lewej – woda, po prawej CO₂)

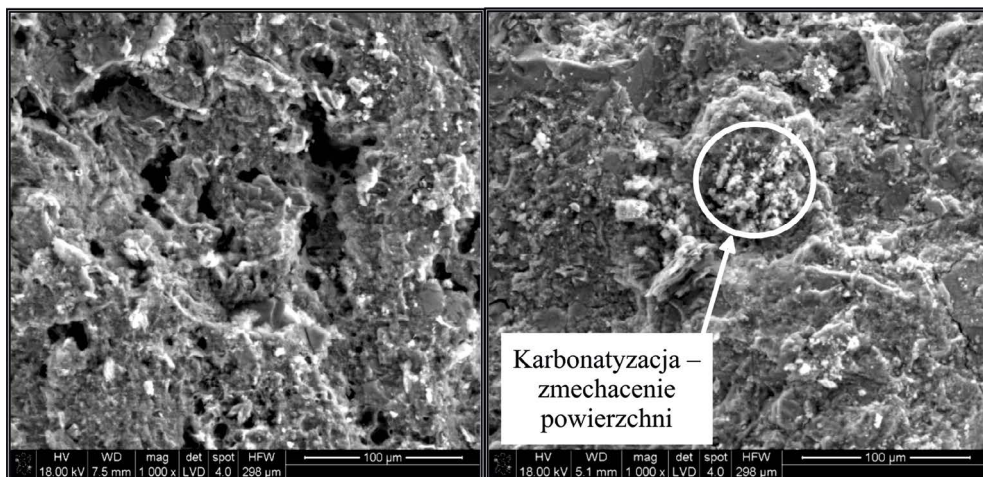
Źródło: Formela 2014

Fig. 2. Microscope image of hardened cement after 28 days



Rys. 3. Obraz mikrostruktury zaczynu cementowego 90 dni (po lewej – woda, po prawej CO₂)
 Źródło: Formela 2014

Fig. 3. Microscope image of hardened cement after 90 days



Rys. 4. Obraz mikrostruktury zaczynu cementowego 270 dni (po lewej – woda, po prawej CO₂)
 Źródło: Formela 2014

Fig. 4. Microscope image of hardened cement after 270 days

Analiza mikrostruktury (rys. 4) próbki wyciągniętej z wody (po lewej) wskazuje, że posiada ona dużą porowatość, co może sugerować, że została napowietrzona podczas jej zarabiania. Posiada budowę zwartą. Nie posiada natomiast dużo glinianu wapnia. Druga próbka przedstawia nam proces karbonatyzacji. Uwidacznia się on w postaci drobnych kłębuszków oraz „zmechacenia” powierzchni. W porach występują drobnokrystaliczne agregaty węglanu wapnia, które doprowadziły do tego procesu.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski o charakterze ogólnym:

1. Badania wykazują, że dodatek popiołów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego oraz różna koncentracja superplastyfikatora GLENIUM® SKY 591 korzystnie wpływają na właściwości zaczynów. Takie zastosowanie obu dodatków powoduje obniżenie kosztów; jest to również metoda bezpieczna dla środowiska.
2. Dodatek popiołów fluidalnych ze spalania węgla brunatnego korzystnie wpływa na zagadnienie ekonomii oraz samego procesu technologicznego dla otworów przeznaczonych do wypełniania pustek w górotworze.
3. Wprowadzenie do składu zaczynów uszczelniających dodatku mineralnego w postaci popiołów fluidalnych z węgla brunatnego stwarza realne możliwości przyspieszenia tworzenia się fazy C-S-H.
4. Zastosowanie dodatku mineralnego w postaci popiołu fluidalnego pozwala na istotną modyfikację mikrostruktury oraz cech wytrzymałościowych stwardniałych zaczynów.

Praca została zrealizowana w Katedrze Wiertnictwa i Geoinżynierii Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu w ramach badań statutowych nr 11.11.190.555.

Literatura

- Deja, J. 2004. Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych. *Prace Komisji Nauk Ceramicznych* vol. 83, Kraków, AGH.
- Formela, M. 2014. *Wpływ dwutlenku węgla na parametry świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego*. Praca magisterska, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, AGH w Krakowie (niepublikowane).
- Galos, K. i Uliasz-Bocheńczyk, A. 2005. Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 21, s. 23–42.
- Giergiczny, Z. 2013. *Popiół lotny w składzie cementu i betonu*. Gliwice: Wyd. Politechniki Śląskiej.
- Grabowski i in. 2005 – Grabowski, Z., Pisarczyk, S. i Obrycki, M. 2005. *Fundamentowanie*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- Grzeszczyk, S. i Lipowski, G. 2002. *Popioły lotne i ich wpływ na reologię i hydratację cementów*. Opole: Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej.
- Gwizdała, K. 2010. *Fundamenty palowe*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Kremieniewski, M. 2016. Ograniczenie ekshalacji gazu w otworach wiertniczych poprzez modyfikację receptur oraz kształtowanie się struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających. *Prace Naukowe* nr 199, Instytut Nafty i Gazu-Państwowy Instytut Badawczy.
- Kurdowski, W. 2003. *Chemia materiałów budowlanych*. Kraków: Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH.

- Kurdowski, W. 2010. *Chemia betonu i cementu*. Kraków: Wyd. Naukowe PWN.
- Małolepszy, J. 1989. Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego. *Zeszyty Naukowe AGH* nr 53, Kraków: Wyd. AGH.
- Pisarczyk, S. 2005. *Geoinżynieria*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- PN-EN 450-1:2012. Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- PN-EN 934-1. Domieszki do betonu, zapraw i zaczynu.
- Stryczek i in. 2007 – Stryczek, S., Brylicki, W., Małolepszy, J., Gonet, A., Wiśniowski, R. i Kotwica, Ł. 2007. Influence of fly ash formed in brown coal fluidal combustion process on the properties of pastes incorporating large amount of blast-furnace slag. *Ninth CANMET/ACI International Conference on the Use of fly ash, slag, silica fume and other supplementary cementing materials in concrete technology*, Warsaw, Poland, May 20–25.
- Stryczek i in. 2011 – Stryczek, S., Małolepszy, J., Gonet, A., Wiśniowski, R. i Kotwica, Ł. 2011. *Wpływ dodatków mineralnych na kształtowanie się właściwości technologicznych zaczynów uszczelniających stosowanych w wiertnictwie i geoinżynierii*. Monografia pod redakcją S. Stryczka, Kraków: Wyd. S.C.M.R. Wioska z Chorzowa. (Projekt współfinansowany przez UE w ramach środków Europejskiego Funduszu społecznego – Kapitał Ludzki).
- Stryczek i in. 2013 – Stryczek, S., Małolepszy, J., Gonet, A., Wiśniowski, R., Kotwica, Ł., Złotkowski, A. i Ziaja, J. 2013. Popioły z fluidalnego spalania węgla brunatnego jako dodatek do zaczynów uszczelniających. Monografia pod redakcją Stryczka S. Kraków: Wyd. AGH (Projekt współfinansowany przez UE w ramach środków Europejskiego Funduszu społecznego – Kapitał Ludzki).
- Stryczek red. 2015 – *Poradnik Górnika Naftowego*, tom II: *Wiertnictwo*. Kraków: SITPNiG.
- Stryczek i in. 2016 – Stryczek, S., Wiśniowski, R., Uliasz-Misiak, B., Złotkowski, A., Kotwica, Ł., Rzepka, M. i Kremieniewski, M. 2016. *Studia nad doborem zaczynów uszczelniających w warunkach wierceń w Basenie Pomorskim*, Monografia pod redakcją Stryczka S. Kraków: Wyd. AGH (Monografia sfinansowana przez NCBiR w ramach projektu naukowo-badawczego Optidrilltec z programu Blue Gas – Polski Gas Łupkowy).