



Określenie możliwości poprawy kinetyki zestalania mieszaniny wodnej popiołów lotnych i drobnych odpadów mułowych drogą saturacji w niej CO₂

Determination of the improvement possibility of consolidation kinetics of aqueous mixture of fly ash and fine waste silt by carbon dioxide saturation

Krzysztof WIERZCHOWSKI¹⁾

¹⁾Dr. inż., Główny Instytut Górnictwa, Zakład Wzbogacania i Utylizacji Kopalni, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice; tel. (+48-32) 259 22 84; e-mail: buxkw@gig.katowice.pl

RECENZENCI: Prof. Rudolf TOMANEC, Ph. D.; Prof. dr hab. inż. Andrzej ŚLĄCZKA

Streszczenie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że saturacja CO₂ w zawiesinach popiołowo – wodnych oraz popiołowo – wodnych z dodatkiem odpadów flotacyjnych zwiększa ich rozlewność. Zmiana rozlewności zawiesiny zależy od źródła pochodzenia popiołu (składu chemicznego) oraz czasu saturacji. Saturacja CO₂ w zawiesinach może zwiększać lub zmniejszać kinetykę procesów ich wiązania. Zmiana kinetyki zależy od źródła pochodzenia popiołu (składu chemicznego) oraz czasu saturacji. W przypadku niektórych popiołów saturacja CO₂ praktycznie uniemożliwia rozpoczęcie i przebieg procesów wiązania.

Summary

According to the research it has been stated that saturating of aqueous suspensions of fly ash with additive of flotation tailings with carbon dioxide increases spreading ability of such suspensions. Change of spreading depends on ash source (chemical composition) and saturation time. Carbon dioxide saturation may increase or decrease bonding kinetics. Change of kinetics depends on the source of ash (chemical composition) and saturation time as well. In case of some ashes carbon dioxide saturation disables start and proceeding of bonding process.

1. Wstęp

Dwutlenek węgla i popioły lotne są podstawowymi produktami ubocznymi, powstającymi podczas energetycznego wykorzystania paliw kopalnych. Popioły lotne są od wielu lat wykorzystywane gospodarczo przez górnictwo podziemne węgla kamiennego. Wśród najważniejszych kierunków wykorzystania popiołów lotnych w górnictwie podziemnym należy wymienić między innymi: likwidację i wypełnianie starych zrobów, zrobów czynnych ścian i zbędnych wyrobisk korytarzowych, wykonywanie tam przeciwybuchowych i hamowanie wybuchów, likwidację zagrożenia pożarowego, wydzielanie pól metanowych celem odzysku metanu, przeciwdziałanie ucieczkom powietrza przez zrobę itp. [1, 2, 3]. Popioły lotne pochodzą z licznych w rejonie górnośląskim elektrowni i elektrociepłowni, spalających węgiel kamienny z pobliskich kopalń. Stosowane są one najczęściej w postaci mieszanin popiołowo – wodnych, o odpowiednio dobranych parametrach jakościowych, dostosowanych do warunków lokalnych istniejących w podziemiach kopalń. Ocenia się, że obecnie łączna ilość użytkowanych w tym celu ubocznych produktów spalania wynosi około 4 mln ton rocznie, a samych popiołów

1. Introduction

Carbon dioxide and fly ashes are main waste materials which are produced during energetic usage of mineral fuels. Fly ashes have been used for several years by underground hard coal mining. Major areas of fly ashes usage in underground mining are: elimination and filling of extraction cavities, running longwalls cavities and redundant tunnel excavations as well as making explosion-proof stopping and explosion restraining, elimination of fire risk, methane fields separation for methane recovery, air leakage counteraction, etc.[1, 2, 3]. Fly ashes come from numerous electric and thermal-electric power stations of Upper Silesia which burn hard coal coming from neighboring coal mines. Fly ashes are mainly used in a form of aqueous mixtures of ash with appropriate quality parameters, adapted to local underground conditions of coal mines. It has been estimated that the total amount of by-products produced during combustion which are used in coal mines is about 4 millions of tones including 1.5 up to 1.7 millions of tones of fly ashes [4]. In some coal mines aqueous mixtures of ash are supplemented with fine-grained waste

lotnych 1,5 – 1,7 mln ton [4]. W niektórych kopalniach do tworzenia mieszanin popiołowo – wodnych dodaje się drobnoziarniste odpady przerobcze. Są to najczęściej wysokozagęszczone odpady flotacyjne. Dzięki temu eliminuje się stosunkowo drogi proces ich mechanicznego odwadniania i koszty związane z transportem i składowaniem odpadów drobnoziarnistych na powierzchni ziemi. Mieszaniny popiołowo – wodne z dodatkiem drobnoziarnistych odpadów flotacyjnych stosowane są głównie do likwidacji i wypełniania starych zrobów. Udział odpadów drobnoziarnistych w masie popiołów lotnych jest ograniczony ze względu na ich niekorzystne właściwości wiążące i wynosi maksymalnie do 20%. Ponadto czas tężenia takich zawieszin, mierzony czasem wiązania, jest stosunkowo długi, co stwarza pewne problemy ruchowe związane z bezpieczeństwem. Z analizy dostępnej literatury wynika, że zestalanie podawanej zawiesziny zachodzi głównie na drodze wiązania pyłów elektrownianych, posiadających własności pucolanowe i dodawanych ewentualnie dodatków wiążących. Procesy wiązania są bardzo złożone i wieloetapowe, ale najważniejszy w nich jest proces karbonatyzacji zachodzący z udziałem dwutlenku węgla z atmosfery [5, 6].

Celem pracy było doświadczalne określenie możliwości poprawy (skrócenia) czasu zestalania mieszanin wodnych popiołów lotnych i drobnych odpadów mułowych, poprzez saturację w nich dwutlenku węgla. W badaniach skupiono się głównie na pomiarach czasów wiązania zawieszin o różnych składach, jak również pomiarach ich rozlewności. Badania uzupełniają pomiary rozmakalności zestalonych mieszanin pod wpływem wody.

2. Źródła i charakterystyka popiołów lotnych ze spalania węgla

Popioły lotne, będące ubocznymi produktami spalania paliw kopalnych w energetyce, według katalogu odpadów są umieszczone w grupie 10, obejmującej odpady z procesów termicznych. Zasadniczo popioły lotne z elektrowni i elektrociepłowni oznaczone są 2 kodami, wskazującymi na sposób ich powstawania [7]:

- 10 01 02 – popioły lotne z węgla,
- 10 01 82 – mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (metody suche, półsuche oraz spalanie w złożu fluidalnym).

Popioły oznaczone tymi samymi kodami według źródła pochodzenia, mogą być bardzo zróżnicowane pod względem składu chemicznego i mineralogicznego w zależności od rodzaju spalanego węgla, technologii i temperatury spalania oraz metody odsiarczania spalin [4,8,9,10]. Dotychczasowe badania własności popiołów lotnych i możliwości ich

materials, mainly high density flotation tailings. Thus an expensive process of mechanical dewatering and costs of transportation and storing on the surface are eliminated. Ash aqueous mixtures with supplement of fine-grained flotation tailings are used mostly for elimination and filling of old extraction cavities. Fine-grained waste contribution is limited due to its disadvantageous bonding properties and at most amounts to 20%. Moreover solidification time of such suspensions which is measured as the bonding time, is relatively long thus creating some problems concerning safety. From the analysis of accessible literature it has been concluded, that consolidation of suspensions takes place as a result of bonding of ashes coming from power plants, which have pozzolanic properties, as well as optional bonding supplements. Bonding processes are very complex and proceed in many stages. However the most important of them is the carbonation process which employs carbon dioxide coming from atmosphere. [5, 6].

The aim of this research was to experimentally determine possibility of shortening the time of consolidation of aqueous mixtures of fly ashes and fine silt waste by carbon dioxide saturation. In this study the main emphasis was placed on measuring bonding time of suspensions of variable composition as well as measurements of spreading ability. Additionally the research contains results of measurements of water impact on sogginess of solidified mixtures.

2. Sources and characteristics of carbon combustion fly ashes

According to the catalogue fly ashes which are by-products of mineral fuel combustion are classified in group no. 10 which includes thermal processes waste. Fly ashes coming from electric and thermal-electric power stations are in principal designated with 2 codes which indicate way of formation [7]

- 10 01 02 – carbon fly ashes,
- 10 01 82 – mixtures of fly ashes and solid waste coming from calcareous methods of flue gas desulfurization (dry and semi-dry methods as well as fluidized bed combustion).

Ashes marked with the same codes of origin may be differentiated in respect of chemical and mineral composition, technology and temperature of combustion and desulfurization methods [4, 8, 9, 10]. Past studies of fly ashes properties and their possible use led to classification depending on the way of utilization. The branch norm

wykorzystania, doprowadziły do ich podziału w zależności od sposobu wykorzystania. Jedną z najstarszych prób podziału popiołów lotnych ze względu na własności jest norma branżowa BN-79/6722-09, która dzieli popioły ze względu na skład chemiczny na 3 rodzaje, przedstawione w poniższej tablicy.

BN-79/6722-09, which is one of the oldest attempts of fly ashes classification with regard to their properties, divides ashes with regard to chemical composition into 3 types shown in the following table.

Tablica 1
Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla wg normy BN-79/6722-09

Table 1
Sorts of fly ashes coming from coal combustion according to the BN-79/6722-09 norm

Rodzaj popiołu Sort of ash	Symbol Symbol	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	CaO, %	SO ₃ , %
Krzemianowy Siliceous	k	> 40	<30	<10	< 4
Glinowy Aluminium	g	> 40	> 30	< 10	<3
Wapniowy Calcareous	w	> 30	< 30	> 10	>3

Innym podziałem popiołów ze względu na wykorzystanie do produkcji cementów jest norma PN – EN 197-1:2002 „Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”. Norma ta wyróżnia następujące popioły lotne stosowane do produkcji cementu: popioły krzemionkowe (wykazujące własności puzolanowe) oznaczone literą „V”, odpowiadające w przybliżeniu rodzajowi „k” według normy BN-79/6722-09 oraz popioły wapienne (wykazujące własności puzolanowe i hydrauliczne) oznaczone literą „W”, odpowiadające w przybliżeniu rodzajowi „w” według normy branżowej.

A PN-EN 197-1:2002 “Cement. Part 1: Composition, requirements and compatibility criteria concerning general purpose cement” norm is another ash classification with regard to utilization in cement production. It distinguishes the following fly ashes used in cement production : silica ashes (characterizing with pozzolanic properties) marked with letter “V” which correspond approximately to the “k” type in BN-79/6722-09 norm and calcium ashes (characterizing with pozzolanic and hydraulic properties), marked with letter “W”, which correspond approximately to the type “w” according to the branch norm.

W dostępnej literaturze [11, 12, 14] można znaleźć wyniki badań własności fizycznych, zestalonych zawiesin przygotowanych z niektórych popiołów. Generalnie należy stwierdzić, że popioły bardzo mocno różnią się chłonnością wody, tzn. ilością wody koniecznej do dodania do jednostkowej masy popiołu, aby otrzymać zawiesiny o tej samej rozlewności. Przykładowo aby otrzymać zawiesiny o rozlewności około 180 mm stosunek c/w (masa popiołu/masy wody) może się wahać w przedziale 0,8 – 3,6 [12]. Również czasy rozpoczęcia wiązania i końca wiązania zawiesin, sporządzonych z różnych popiołów są bardzo zróżnicowane. Najslabsze własności wiążące wykazują popioły rodzaju krzemianowego bez produktów odsiarczania, charakteryzujące się małą zawartością wolnego wapna. Czasy początku wiązania zawiesin sporządzonych na bazie tych popiołów wynoszą około 200 godzin, a końca 600 i więcej godzin. W miarę wzrostu zawartości wolnego wapna w popiołach użytych do sporządzenia zawiesin czasy ich wiązania zmniejszają się. Najkrótsze czasy rozpoczęcia wiązania rzędu kilku godzin i zakończenia czasu wiązania poniżej 48 godzin wykazują zawiesiny sporządzone na bazie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych, o dużej zawartości wolnego

Results of studies concerning physical properties of solidified mixtures prepared from some ashes can be found in the available literature [11, 12, 14]. Generally speaking, ashes differ a lot in water absorptivity, i.e. an amount of water which is added to a unit mass of ash to obtain suspensions of the same spreading. For example, to obtain suspension of spreading of 180 mm, ratio s/w (solid state to water) may vary in the range from 0.8 to 3.6 [12]. Bonding begin time and bonding end time of suspensions prepared from different ashes are diverse as well. Siliceous ashes with low free lime content and without desulfurization products, characterize with poor bonding properties. Bonding begin time of such suspensions is about 200 hours while bonding end time is about 600 hours or even more. With increased content of free lime in ashes used for production of suspensions, bonding times decrease. The shortest bonding begin time of a few hours and bonding end time less than 48 hours are typical for suspensions prepared from fly ashes originating from fluidized bed boilers with high content of free lime. An increased spreading ability of suspension,

wapna. Zwiększenie rozlewności zawiesiny, bez względu na rodzaj użytego popiołu zawsze pociąga za sobą zwiększenie czasu potrzebnego do rozpoczęcia i zakończenia wiązania.

3. Charakterystyka materiałów użytych do badań

Do badań użyto popiołów lotnych, o kodzie 10 01 82 pochodzących z następujących źródeł:

- Popiół lotny A z produktami odsiarczania,
- Popiół lotny B z kotła fluidalnego,
- Popiół lotny C z kotła fluidalnego.

Wyniki analiz składu chemicznego popiołów, wykonane metodą spektrometrii rentgenowskiej fluorescencji (XRF) po uprzednim przepaleniu próbek w temperaturze 815°C, zamieszczono w tablicy 2. Dodatkowo oznaczono zawartość wolnego CaO w oparciu o normę PN-S-96035:1997. Analiza wyników składu chemicznego popiołów, pozwala zaliczyć popioły A i C do rodzaju krzemianowych. Popiół B należy zaliczyć do rodzaju wapniowego. W przypadku popiołów używanych jako materiał do podsadzki zestalonej lub doszczelniania zrobów, oprócz ogólnej zawartości CaO, istotna jest zawartość tzw. wolnego CaO. Popioły powyższe istotnie różnią się zawartością wolnego CaO, wahającą się w granicach 1,1 % w przypadku popiołu C do 5,4 % w przypadku popiołu B. Zawartość wolnego CaO w popiele A wynosi około 3,1 %.

regardless of the type of ash, results in longer bonding times.

3. Characteristic of examined material

Following fly ashes marked with code 10 01 82 have been used during this research:

- Fly ash A with desulfurization products,
- Fly ash B from fluidized bed boilers,
- Fly ash C from fluidized bed boiler.

Chemical analysis of those ashes has been carried out with the X-ray fluorescence spectrometry (XRF) after prior thermal treatment at a temperature of 815°C. Results are presented in table 2. Additionally content of free CaO has been marked according to the norm PN-S-96035:1997. On the basis of this analysis fly ashes A and C have been classified as siliceous ones while fly ash B has been classified as a calcareous one. If ashes are applied as a material used for stowings consolidating or cavity sealing, apart from general content of CaO, content of free CaO is important. Examined ashes have different content of free CaO varying from 1.1% in ash C up to 5.4% in ash B. Content of free CaO in ash A is about 3.1%.

Tablica 2
Skład tlenkowy popiołów i zawartość wolnego CaO, [%]

Tlenek Oxide	Popiół A Ash A	Popiół B Ash B	Popiół C Ash C
SiO ₂	43,24	37,42	45,09
Al ₂ O ₃	23,75	21,24	24,59
Fe ₂ O ₃	4,95	5,24	8,19
CaO	9,56	23,16	7,85
MgO	1,72	1,64	1,91
Na ₂ O	0,59	0,43	0,91
K ₂ O	2,65	2,01	2,43
SO ₃	1,92	7,33	3,30
TiO ₂	0,88	0,56	0,90
P ₂ O ₅	0,54	0,22	0,22
BaO	0,15	—	0,13
Straty prażenia Calcination loss	10,05	0,75	4,39
Suma Sum	100,0	100,0	100,0
Wolne CaO Free CaO	3,07	5,38	1,07

Table 2
Content of oxides and free CaO, [%]

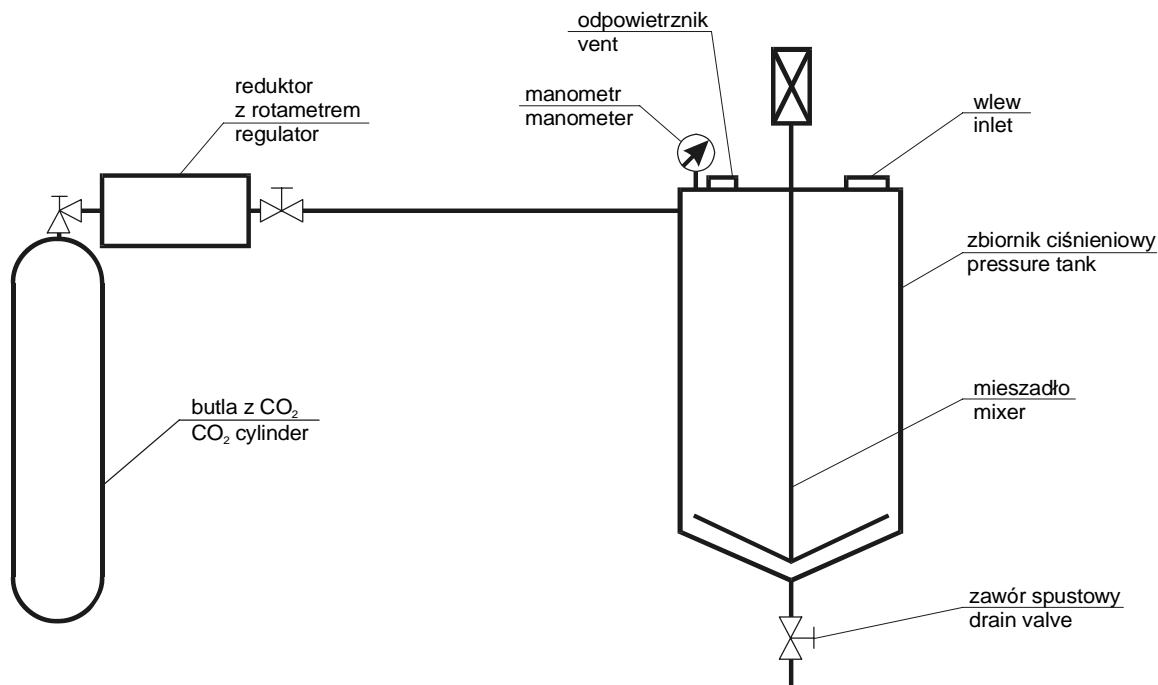
Jako zawiesiny drobnoziarnistych odpadów mułowych użyto odpadów flotacyjnych zawierających 67,71% popiołu. Odpady zawierały ponad 82% ziarn

As a suspension of fine grained silt waste, flotation tailings containing 67.71% ash has been used. Tailings has contained over 82% particles of diame-

o wymiarach poniżej 0,063 mm, a zawartość popiołu w tej klasie ziarnowej wynosiła 73,6 %.

4. Metodyka i sposób wykonania badań

Saturację zawiesin wodno – popiołowo – mułowych CO₂ prowadzono w instalacji przedstawionej schematycznie na rysunku 1. Objętość zbiornika ciśnieniowego wynosiła około 5 dm³.



Rys. 1
Schemat instalacji do nasycania zawiesin wodno – popiołowo – mułowych dwutlenkiem węgla

Fig. 1
Chart of installation used for saturating CO₂ in aqueous suspensions

Badania prowadzono w kilku cyklach doświadczalnych. W pierwszym cyklu sprawdzano w jaki sposób saturacja CO₂ wpływa na rozlewność i czas wiązania zawiesin popiołowo – wodnych sporządzonych z różnych popiołów. Jeżeli czas wiązania był niezadowalający to do zawiesin, w drugim cyklu badawczym, dodawano tlenku wapnia w postaci wapna hydratyzowanego. Dotyczy to zawiesin z popiołów A i C. W trzecim cyklu badawczym sporządzano zawiesiny zawierające 10 lub 20% dodatek odpadów flotacyjnych. Taki sposób przeprowadzenia badań umożliwił porównanie wyników zmian własności fizykochemicznych zawiesiny oraz kinetyki zestalania, pod wpływem saturacji CO₂. Zmiany kinetyki zestalania oceniano na podstawie oznaczenia początku wiązania i czasu trwania wiązania. We wszystkich cyklach badawczych sposób przygotowania i nasycania zawiesin był następujący. W zlewce o pojemności 2000 ml odważano składniki mieszaniny, a następnie dodawano taką ilość wody aby rozlewność powstałej zawiesiny wynosiła około 110

Research have been carried out in a few cycles. In the first one an influence of CO₂ saturation on spreading and bonding time of aqueous ash suspensions has been examined. If the bonding time has been not satisfactory, then in the second cycle calcium oxide has been added in a form of hydrated lime. It has occurred in case of ashes A and C. In the third cycle suspensions containing 10% or 20% floatation tailings have been prepared. This way of research execution has allowed comparison of physical and chemical properties as well as solidification kinetics under the influence of suspension saturation with CO₂. Changes of solidification kinetics were assessed on the basis of determination of beginning of bonding and time of bonding. During all cycles preparation and saturation of suspensions was as follows : first, suspension components were weighed in a beaker of 2000 ml capacity, then certain amount of water was added in order to obtain the suspension of spreading about 110 – 130 mm. After that suspension was put in the pressure tank, mixer

– 130 mm. Po sporządzeniu zawiesiny przenoszono ją do zbiornika ciśnieniowego stanowiska badawczego. Następnie uruchomiano mieszadło, zamykano szczelnie zbiornik i włączano ciągły dopływ CO₂. Czasy saturacji CO₂ były następujące 5, 10, 15, 30 i 60 minut. Ciśnienie CO₂ w zbiorniku wynosiło około 2 atmosfery. Przeprowadzone badania były próbami jakościowymi, to znaczy dodawany dwutlenek węgla nie był limitowany. Po zakończeniu nasywania zmniejszano ciśnienie do atmosferycznego i poprzez króciec, spuszczano zawiesinę do zlewki, a następnie określano jej rozlewność. Z nasyconej zawiesiny formowano kształtki do pomiarów czasu wiązania oraz określenia rozmakalności po stężeniu. Po zaformowaniu kształtki sezonowano przez potrzebny czas w komorze klimatyzacyjnej, w temperaturze około 20°C i wilgotności 95–98%. Wyniki poszczególnych oznaczeń, łącznie ze składem surowcowym zawiesiny i czasem saturacji CO₂ zamieszczono w tablicach 3 – 5. W części doświadczeń wykonano dodatkowo pomiary pH wody nadosadowej. W tym celu do próbki zawiesiny po oznaczeniu rozlewności dodawano 250 ml wody i zamieszano rozrzedzoną zawiesinę. Pomiary pH wykonywano po upływie około 1 godziny, po opadnięciu części stałych. Pozostałe prace laboratoryjne wykonano zgodnie z następującymi normami:

- Pobieranie próbek PN-G-11-011:1998,
- Oznaczanie rozlewności PN-85/G-02320,
- Oznaczanie czasu wiązania PN-88/B-04300,
- Oznaczanie rozmakalności zestalonej mieszaniny PN-G-11-011:1998.

5. Omówienie i analiza wyników badań

Wyniki badań z użyciem popiołu lotnego A, zawierającego produkty odsiarczania, przedstawiono w tablicy 3. W pierwszym cyklu doświadczeń (doświadczenia 1 – 3) sprawdzano wpływ czasu saturacji dwutlenkiem węgla zawiesin, sporządzonych tylko z popiołu i wody przy stosunku ciała stałe woda (c/w) równym 1,86. Zaobserwowano niewielki wzrost rozlewności zawiesin, w miarę zwiększania czasu saturacji. Nie zaobserwowano istotnych różnic w czasie rozpoczęcia wiązania, ani długości trwania czasu wiązania. Ponieważ zawartość wolnego wapna w badanym popiele była stosunkowo mała ($\cong 3,1\%$) w następnym cyklu doświadczeń (4 – 6) do popiołu dodawano 10% wapna hydratyzowanego. Podczas saturacji zawiesin utworzonych z dodatkiem wapna nie zaobserwowano zmian w rozlewności zawiesin. Stwierdzono natomiast istotne skrócenie czasu wiązania od 120 h do 24 h w miarę zwiększania czasu nasywania CO₂. W następnym cyklu doświadczeń (7 – 9) nasycono dwutlenkiem węgla zawiesiny sporządzone z popiołu zawierającego 10% dodatek wapna hydratyzowanego oraz 10% dodatek odpadów flotacyjnych. Dodatek odpadów flotacyj-

was turned on, tank was tightly closed and constant CO₂ inflow was enabled. Saturation time was of different values: 5, 10, 15, 30 and 60 minutes. CO₂ pressure in the tank was about 2 atm. Research had a qualitative character, i.e. CO₂ inflow was unlimited. After the saturation process was finished, the internal pressure was reduced to atmospheric pressure, suspension was let out through a ferrule into the beaker and its spreading was determined. Molders, which were used for measurement of bonding time and determination of spreading, were formed from the saturated suspension. Then molders were put in a chamber in temperature of 20°C and humidity 95–98%. Results of that part of research together with composition and CO₂ saturation time are presented in tables 3 to 5. During some experiments additional measurement of pH of over sediment water was carried out. In this case the scheme was as follows: after determination of spreading, 250 ml of water were added to the samples of suspensions and obtained mixture was stirred. Measurement of pH was carried out after 1 hour when solid materials had settled. Other laboratory activities were executed according to the following norms:

- Samples collection PN-G-11-011:1998,
- Spreading determination PN-85/G-02320,
- Bonding time determination PN-88/B-04300,
- Determination of sogginess of solidified mixture PN-G-11-011:1998.

5. Research result discussion and analysis

Research results referring to the fly ash A with content of desulfurization products are presented in table 3. In the first cycle of experiments (experiments no. 1 to 3) an influence of carbon dioxide saturation time was examined with use of suspensions prepared only from ash and water with the ratio of solid state to water equal 1.86. Slight increase of spreading has been observed as the saturation time was increased. No significant differences have been observed in bonding times. Since content of free lime was relatively small ($\cong 3.1\%$) in the next cycle of experiments (4 to 6) 10% of hydrated lime have been added to ash. No significant changes have been observed in spreading of suspensions obtained with an additive of lime. However it has been observed that bonding time has been significantly lessened from 120 hours to 24 hours as the CO₂ saturation time has been increased. In the next cycle of experiments (7 to 9) carbon dioxide was saturated in suspensions prepared from ash with 10% additive of hydrated lime and 10% additive of floatation

nych spowodował około dwukrotne wydłużenie czasu rozpoczęcia wiązania oraz wydłużenie czasu wiązania. W doświadczeniach 10 – 12 zwiększono dodatek odpadów flotacyjnych do 20%. Zwiększenie udziału odpadów flotacyjnych z 10 do 20 % nie spowodowało istotnych zmian w rozpoczęciu czasu wiązania. Czas trwania wiązania wszystkich 3 próbek wynosił 192 godziny bez względu na czas saturacji zawiesiny. W doświadczeniach 13 – 15 badano wpływ saturacji CO₂ na zawiesiny wykonane z popiołu z 20% dodatkiem wapna hydratyzowanego. Stwierdzono zwiększenie rozlewności zawiesin z około 140 mm do około 150 – 160 mm i skrócenie czasu wiązania z około 168 godzin do około 96 godzin w miarę zwiększania czasu saturacji do 30 minut. W doświadczeniach 16 – 18 saturowano zawiesiny utworzone z popiołu lotnego z 20% dodatkiem wapna hydratyzowanego i 20% dodatkiem odpadów flotacyjnych. Stwierdzono zwiększenie czasu rozpoczęcia wiązania do około 550 – 576 godzin we wszystkich doświadczeniach. Zaobserwowano zmniejszenie czasu wiązania z około 432 godzin w przypadku zawiesiny niesaturowanej do około 168 godzin dla zawiesiny saturowanej przez 30 minut. W podsumowaniu badań nad saturowaniem CO₂ w zawiesinach utworzonych na bazie popiołu lotnego A należy stwierdzić, że saturowanie we wszystkich przypadkach zwiększa rozlewność zawiesin. Dodatek odpadów flotacyjnych do popiołu zwiększa czas potrzebny do rozpoczęcia wiązania. Nie stwierdzono istotnej zależności pomiędzy czasem saturacji zawiesiny, a początkiem czasu wiązania poszczególnych próbek. W 3 cyklach doświadczeń (4–6, 13–15 i 16–18) stwierdzono, że 30 minutowe saturowanie CO₂ w zawieszynie zmniejsza o około 50% czas wiązania. Podczas badania rozmakalności związanych próbek nie stwierdzono ich rozpadania się pod wpływem wody. Tylko w doświadczeniu 9 stwierdzono lekkie uszkodzenie rdzenia próbki pod wpływem wody.

Wyniki badań z użyciem popiołu lotnego z kotła fluidalnego B przedstawiono w tabelicy 4. W pierwszym cyklu doświadczeń (1 – 4) badano wpływ czasu saturacji CO₂ na własności zawiesiny utworzonej z samego popiołu przy stosunku c/w równym 1,14. Stwierdzono, że saturacja zwiększa nieco rozlewność zawiesiny. Nie stwierdzono jednak wpływu czasu saturacji na początek wiązania, ani na czas trwania wiązania. Występujące różnice w czasach wynoszą 24 godziny, a z taką częstotliwością wykonywano pomiary. W 2 cyklu doświadczeń do zawiesiny wodno – popiołowej dodano 20% odpadów flotacyjnych. Stwierdzono, że saturacja CO₂ w zawieszynie popiołowo – wodnej z dodatkiem odpadów flotacyjnych powoduje wzrost ich rozlewności od około 120 – 130 mm do około 150 – 200 mm. Ponadto dodatek odpadów flotacyjnych powoduje nieznaczne opóźnienie rozpoczęcia wiązania zawiesiny i wydłuża czas jej wiązania. Jest to

tailings. The latter has caused prolongation of bonding begin time and bonding time about two times. In experiments 10 to 12 the additive of floatation tailings has been increased to 20%, which have not caused serious changes in bonding begin time. Bonding time of all three samples was 192 hours regardless of saturation time. In experiments 13 to 15 influence of CO₂ saturation on suspensions prepared with 20% additive of hydrated lime has been examined. It has been observed that spreading has been increased from 140 mm up to 150 – 160 mm and the bonding time has been decreased from 168 hours to about 96 hours as saturation time has been increased to 30 minutes. In experiments 16 to 18 suspensions prepared with additive of 20% of hydrated lime and 20% additive of floatation tailings have been examined. The bonding begin time has been increased to 550 – 576 hours. Bonding time has been decreased to 432 hours in case of nonsaturated suspension and about 168 hours in case of 30 minutes long saturation. In summary of research concerning saturation of CO₂ in suspensions prepared from fly ash A it should be stated that saturation increases spreading. Additive of floatation tailings increases bonding begin time. No significant relation between saturation time and bonding-begin time has been observed. In three cycles of experiments (4 to 6, 13 to 15 and 16 to 18) it has been observed that 30 minutes long CO₂ saturation decreases the bonding time at about 50%. During examination of sogginess of solidified samples no decay under influence of water has been observed. Slight damage of sample core under influence of water has been observed in experiment no.9.

Results of research concerning fly ash coming from the fluidized bed boiler B are presented in table 4. In the first cycle of experiments (1 – 4) it has been examined how the CO₂ saturation time influences the properties of suspension prepared from pure ash with s/w ratio equal 1.14. It has been observed that saturation slightly increases suspension spreading. Nevertheless no influence of saturation time on bonding times has been observed. Existing time differences come to 24 hours which is a frequency of measurements. In the second cycle of experiments amount of 20% of floatation tailings has been added to the aqueous ash suspension. It has been observed that CO₂ saturation in aqueous ash suspension with additive of floatation tailings causes an increased spreading from 120 – 130 mm initially to 150 – 200 mm. Moreover the additive of floatation tailings causes insignificant delay of bonding begin time and prolongs the bonding time. This has been especially observed in case of saturation lasting for 60

szczególnie widoczne w przypadku nasycania przez 60 minut. W doświadczeniach 7 i 8 po zakończeniu saturacji i otwarciu zbiornika ciśnieniowego, czuć było charakterystyczny zapach siarkowodoru. W większości doświadczeń zaformowane kształtki były trwale związane i nie ulegały rozmakaniu pod wpływem wody. Jedynie w doświadczeniu 8 kształtki rozpadły się po zalaniu wodą w ciągu 4 godzin. W doświadczeniu 7 stwierdzono lekkie naruszenie rdzeni związanych kształtek, pod wpływem wody.

minutes. In experiments 7 and 8 when the saturation had been finished and the pressure tank opened a characteristic odor of hydrogen sulfide was smelt. In majority of experiments produced molders were firmly solidified and did not get soggy with water. Only in experiment number 8 molders have disintegrated within 4 hours after flooding. In experiment number 7 water has slightly spoiled cores of molders.

Tablica 3
Wyniki badań własności zawiesin i rozmakalności próbek utworzonych na bazie popiołu A

Table 3
Results of research concerning suspension properties and sogginess of samples prepared from the ash A

Nr No.	Skład zawiesiny i czas nasycania CO ₂ Suspension composition and CO ₂ saturation time	Stosunek c/w Ratio s/w	Rozlewność zawiesiny Suspension spreading	Wiązanie Bonding		Czas wiązania Bonding time	Rozmakalność Sogginess
				Początek Begin	Koniec End		
1	100% popiołu 100% ash	1,86	130–140	192	336	144	bez zmian no changes
2	100% popiołu; CO ₂ 15 min 100% ash; CO ₂ 15 min	1,86	160–170	240	504	264	bez zmian no changes
3	100% popiołu; CO ₂ 30 min 100% ash; CO ₂ 30 min	1,86	150–170	144	240	96	bez zmian no changes
4	90% popiołu + 10% wapno 90% ash + 10% lime	1,86	110–120	240	360	120	bez zmian no changes
5	90% popiołu + 10% wapno; CO ₂ 15 min 90% ash + 10% lime; CO ₂ 15 min	1,86	110–120	168	240	72	bez zmian no changes
6	90% popiołu + 10% wapno; CO ₂ 30 min 90% ash + 10% lime; CO ₂ 30 min	1,82	110–120	216	240	24	bez zmian no changes
7	80% popiołu + 10% wapno + 10% odp.flot 80% ash + 10% lime + 10% floatation tailings	1,33	130–140	432	624	192	bez zmian no changes
8	80% popiołu + 10% wapno + 10% odp.flot.; CO ₂ 15min 80% ash + 10% lime + 10% float. tailings; CO ₂ 15min	1,33	ok.150	432	624	192	bez zmian no changes
9	80% popiołu + 10% wapno + 10% odp.flot; CO ₂ 30min 80% ash + 10% lime + 10% float. tailings; CO ₂ 30min	1,33	190–200	336	1008	672	rdzeń lekko naruszony slight core damage
10	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot. 70% ash + 10% lime + 20% floatation tailings	1,51	100–110	456	648	192	bez zmian no changes
11	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 15min 70% ash + 10% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 15min	1,45	90–100	456	648	192	bez zmian no changes
12	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 30min 70% ash + 10% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 30min	1,43	ok.100	456	648	192	bez zmian no changes
13	80% popiołu + 20% wapno 80% ash + 20% lime	1,45	ok.140	312	480	168	bez zmian no changes
14	80% popiołu + 20% wapno; CO ₂ 15min 80% ash + 20% lime; CO ₂ 15min	1,40	150–160	360	504	144	bez zmian no changes
15	80% popiołu + 20% wapno; CO ₂ 30min 80% ash + 20% lime; CO ₂ 30min	1,45	150–160	360	456	96	bez zmian no changes
16	60% popiołu + 20% wapno + 20% odp.flot. 60% ash + 20% lime + 20% floatation tailings	1,25	100–110	576	1008	432	bez zmian no changes
17	60% popiołu + 20% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 15min 60% ash + 20% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 15min	1,25	100–110	552	816	264	bez zmian no changes
18	60% popiołu + 20% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 30min 60% ash + 20% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 30min	1,25	ok.130	552	720	168	bez zmian no changes

Tablica 4

Wyniki badań własności zawiesin i rozmakalności próbek utworzonych na bazie popiołu B

Table 4

Results of research concerning suspension properties and sogginess of samples prepared from the ash B

Nr No.	Skład zawiesiny i czas nasycania CO ₂ Suspension composition and CO ₂ saturation time	Stosunek c/w Ratio s/w	Rozlewność zawiesiny Suspension spreading	Wiązanie Bonding		Czas wiązania Bonding time	Rozmakalność Sogginess
				Początek Begin	Koniec End		
1	100% popiołu 100% ash	1,14	120–130	48	96	48	bez zmian no changes
2	100% popiołu; CO ₂ 15 min 100% ash; CO ₂ 15 min	1,14	140–150	72	144	72	bez zmian no changes
3	100% popiołu; CO ₂ 30 min 100% ash; CO ₂ 30 min	1,14	140–150	72	120	48	bez zmian no changes
4	100% popiołu; CO ₂ 60 min 100% ash; CO ₂ 60 min	1,14	120–130	48	96	48	bez zmian no changes
5	80% popiołu + 20% odp.flot. 80% ash + 20% floatation tailings	1,07	120–130	72	168	96	bez zmian no changes
6	80% popiołu + 20% odp.flot.; CO ₂ 15min 80% ash + 20% floatation tailings; CO ₂ 15min	1,07	150–160	72	168	96	bez zmian no changes
7	80% popiołu + 20% odp.flot.; CO ₂ 30min 80% ash + 20% floatation tailings; CO ₂ 30min	1,07	140–150	72	168	96	rdzeń lekko naruszony slight core damage
8	60% popiołu + 20% odp.flot.; CO ₂ 60min 60% ash + 20% floatation tailings; CO ₂ 60min	1,07	190–200	72	696	624	rozpadło się do 4 godz. decay within 4 hours

W podsumowaniu badań nad saturacją CO₂ w zawiesinach utworzonych z popiołu fluidalnego B zawierającego około 5,4% wolnego CaO należy stwierdzić, że saturacja CO₂ zwiększa ich rozlewność i nie wpływa istotnie na czas wiązania próbek. Saturacja zawiesin zawierających 20% dodatek odpadów flotacyjnych w czasie 30 minut znacznie wydłuża czas wiązania. Ponadto kształtki są nietrwale związane i ulegają destrukcji pod wpływem wody.

Wyniki badań kinetyki zestalania zawiesin popiołowo – wodnych utworzonych na bazie popiołu C przedstawiono w tablicy 5. W pierwszym cyklu badawczym (doświadczenia 1 – 4) badano zmiany kinetyki zestalania zawiesin utworzonych na bazie samego popiołu, przy stosunku c/w równym 0,8. W miarę zwiększania czasu saturacji zawiesin, wzrasta ich rozlewność od około 110 – 120 mm do około 160 – 170 mm. Saturacja zawiesiny CO₂ przez 15 minut powoduje ponad 10-krotne zwiększenie czasu rozpoczęcia wiązania i wydłużenie czasu wiązania. Nasycanie zawiesin w dłuższych czasach równych 30 lub 60 minut spowodowało, że w zawiesinach nie rozpoczęły się procesy wiązania w ciągu 30 dni. W drugim cyklu badań sporządzano zawiesiny na bazie popiołu z 20% dodatkiem odpadów flotacyjnych i nasycano CO₂. Saturacja CO₂ w zawiesinach powoduje zwiększenie ich rozlewności. Dodatek do popiołu odpadów flotacyjnych powoduje, że w zawiesinach tych w ogóle nie pojawiają się procesy wiązania w ciągu 30 dni. W celu poprawy własności wiążących zawiesin w następnych doświadczeniach (8 – 13) do popiołu dodano 10% wapna hydratyzowanego. Dodatek wapna tylko

In the summary of research concerning CO₂ saturation in suspensions prepared from fluid ash B which contained about 5.4% of free CaO it should be stated that CO₂ saturation increases spreading and influences insignificantly bonding times. Saturation of suspensions containing a 20% additive of floatation tailings lasting 30 minutes considerably increases bonding time. Moreover the obtained molders were impermanent and got destroyed under influence of water.

Results of research concerning solidification kinetics of aqueous ash suspensions prepared from ash C are presented in table 5. In the first cycle of experiments (1 – 4) changes of solidification kinetics of suspension prepared from pure ash at s/w ratio equal 0.8 have been examined. As the saturation time has been increased, suspension spreading has been increased from 110–120 mm up to 160 – 170 mm. 15 minutes long CO₂ saturation has caused that the bonding begin time and bonding time have been increased over 10 times. Longer saturation times of 30 or 60 minutes resulted in lack of bonding processes within 30 days. In the second cycle of experiments suspensions have been prepared from ash with a 20% additive of floatation tailings and have been saturated with CO₂. Saturation have caused an increased spreading while the floatation tailings additive has caused that the bonding processes did not start within 30 days. In order to improve bonding properties of suspensions in the next experiments (8 – 13) 10% hydrated lime was added. Lime additive has insignificantly improved bonding properties of suspensions saturated up to 15 minutes. In suspensions

w bardzo niewielkim stopniu poprawił własności wiążące zawiesin saturowanych w czasie do 15 minut. W zawiesinach utworzonych z 10% dodatkiem wapna hydratyzowanego saturowanych CO₂ przez 30 lub 60 minut, nie rozpoczęły się procesy wiązania w ciągu 30 dni. W ostatnim cyklu badawczym (14 – 19) tworzone zawiesiny na bazie popiołu lotnego z 10% dodatkiem wapna hydratyzowanego i 20% dodatkiem odpadów flotacyjnych.

prepared with 10% additive of hydrated lime and saturated for 30 or 60 minutes bonding processes did not start within 30 days. In the last research cycle (14 – 19) suspensions have been prepared from fly ash with 10% additive of hydrated lime and 20% additive of floatation tailings.

Tablica 5
Wyniki badań własności zawiesin i rozmakalności próbek utworzonych na bazie popiołu C

Table 5
Results of research concerning suspension properties and sogginess of samples prepared from the ash C

Nr No.	Skład zawiesiny i czas nasycania CO ₂ Suspension composition and CO ₂ saturation time	Stosunek c/w Ratio s/w	Rozlewność zawiesiny Suspension spreading	Wiązanie Bonding		Czas wiązania Bonding time	Rozmakalność Sogginess
				Początek Begin	Koniec End		
1	100% popiołu 100% ash	0,80	110–120	48	120	72	rdzeń lekko naruszony slight core damage
2	100% popiołu; CO ₂ 15 min 100% ash; CO ₂ 15 min	0,80	110–120	672	1704	1032	rozpadło się do 4 godz. decay within 4 hours
3	100% popiołu; CO ₂ 30 min 100% ash; CO ₂ 30 min	0,80	160–170	*)			
4	100% popiołu; CO ₂ 60 min 100% ash; CO ₂ 60 min	0,80	160–170	*)			
5	80% popiołu + 20% odp.flot. 80% ash + 20% floatation tailings	0,80	110–120	*)			
6	80% popiołu + 20% odp.flot.; CO ₂ 15 min 80% ash + 20% floatation tailings; CO ₂ 15 min	0,80	150–160	*)			
7	80% popiołu + 20% odp.flot.; CO ₂ 30 min 80% ash + 20% floatation tailings; CO ₂ 30 min	0,80	170–180	*)			
8	90% popiołu + 10% wapno 90% ash + 10% lime	0,76	120–130	72	120	48	bez zmian no changes
9	90% popiołu + 10% wapno; CO ₂ 5min 90% ash + 10% lime; CO ₂ 5min	0,76	ok. ca 140	72	120	48	bez zmian no changes
10	90% popiołu + 10% wapno; CO ₂ 10min 90% ash + 10% lime; CO ₂ 10min	0,76	160–170	72	120	48	bez zmian no changes
11	90% popiołu + 10% wapno; CO ₂ 15min 90% ash + 10% lime; CO ₂ 15min	0,76	170–180	72	120	48	rdzeń lekko naruszony slight core damage
12	90% popiołu + 10% wapno; CO ₂ 30min 90% ash + 10% lime; CO ₂ 30min	0,76	220–230	*)			
13	90% popiołu + 10% wapno; CO ₂ 60min 90% ash + 10% lime; CO ₂ 60min	0,76	220–230	*)			
14	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot. 70% ash + 10% lime + 20% float. tailings	0,76	160–170	96	120	24	bez zmian no changes
15	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 5min 70% ash + 10% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 5min	0,76	ok. ca 170	48	96	48	bez zmian no changes
16	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 10min 70% ash + 10% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 10min	0,76	ok. ca 180	48	96	48	bez zmian no changes
17	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 15min 70% ash + 10% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 15min	0,76	ok. ca 210	*)			
18	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 30min 70% ash + 10% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 30min	0,76	220–230	*)			
19	70% popiołu + 10% wapno + 20% odp.flot.; CO ₂ 60min 70% ash + 10% lime + 20% float. tailings; CO ₂ 60min	0,76	ok. ca 250	*)			

*) brak pocz. wiąz. w ciągu 30 dni

*) no bonding beginning within 30 days

Saturowanie CO₂ powyższych zawiesin powoduje wzrost ich rozlewności z około 160 – 170 mm do około 250 mm, przy saturowaniu przez 60 minut. Saturowanie zawiesin w ciągu 5 i 15 minut praktycznie nie zmienia ich własności wiążących. Saturowanie w czasie 15 minut lub czasach dłuższych spowodowało, że zawiesiny te nie wykazywały własności wiążących (brak początku wiązania w ciągu 30 dni). Związane próbki z doświadczeń 1 i 2 ulegały częściowej destrukcji pod wpływem wody. Próbki z doświadczeń 8 – 10 i 14 – 16 po związaniu są trwałe i nie ulegają rozmakaniu pod wpływem wody. Pomiar pH wody nadosadowej w dwu ostatnich cyklach badawczych (8 – 13 i 14 – 19) wykazały, że pH wody nad zawiesinami saturowanymi do 15 minut, wahało się w przedziale 12,0 – 12,2. pH wody nadosadowej próbek 12 – 13 i 18 – 19, było zdecydowanie niższe i wynosiło 7,0–7,3 jednostek. W kształtkach zaformowanych z tych zawiesin nie rozpoczęły się procesy wiązania.

W podsumowaniu badań z użyciem popiołu lotnego C należy stwierdzić, że zawiesiny utworzone na jego bazie wykazują słabe własności wiążące. Własności te praktycznie zanikają po nasyceniu zawiesin CO₂ w czasie równym lub dłuższym od 30 minut. Nasycanie CO₂ wszystkich zawiesin niezależnie od ich składu, powoduje zwiększenie ich rozlewności do około 180 – 250 mm w zależności od czasu nasycania.

6. Podsumowanie

Wyniki badań przedstawione w poprzednim rozdziale wykazują, że własności wiążące zawiesin popiołowo – wodnych zależą istotnie od źródła pochodzenia popiołu lotnego. Zmiany te należy wiązać ze składem chemicznym popiołów, a szczególnie z zawartością wolnego tlenku wapnia CaO. Zawiesiny utworzone z popiołów zawierających więcej wolnego wapnia wykazywały krótsze czasy początku wiązania i najczęściej również krótsze czasy wiązania. Dodatek 10 lub 20% odpadów flotacyjnych do zawiesin powoduje najczęściej wydłużenie początku i czasu wiązania. Wpływ saturacji CO₂ w zawiesinach popiołowo – wodnych jak również w zawiesinach z dodatkiem odpadów flotacyjnych na kinetykę ich wiązania zależy od czasu saturacji i rodzaju popiołu. W przypadku popiołu A z produktami odsiarczania z dodatkiem wapna hydratyzowanego zaobserwowano skrócenie czasu wiązania w miarę zwiększania czasu saturacji do 30 minut. Kształtki zaformowane z zawiesin, sporządzonych na bazie tego popiołu, nie ulegały rozmakaniu pod wpływem wody, po zakończeniu procesów wiązania.

W przypadku popiołu B, zawierającego 23,2% tlenku wapnia, a tzw. wolnego wapnia około 5,4% nie zaobserwowano istotnego wpływu saturacji CO₂

CO₂ saturation in those suspensions increases spreading from 160 – 170 mm up to 250 mm when saturation lasted 60 minutes. Suspension saturation lasting 5 and 10 minutes practically does not change bonding properties. Saturating for 15 minutes or more resulted in a lack of bonding properties within 30 days. Solidified samples from experiments 1 and 2 got partially destroyed under water influence. Samples coming from experiments 8 to 10 and 14 to 16 after solidification were durable and did not get soggy with water. pH measurement of over sediment water in two last research cycles (8 – 13 and 14 – 19) showed, that pH of water over suspensions saturated up to 15 minutes was in a range from 12.0 to 12.2. pH of over sediment water from samples 12 – 13 and 18 – 19 was considerably less and equal 7.0 – 7.3. Bonding processes did not start in molders created from those suspensions.

In summary of research concerning fly ash C it should be stated that suspensions prepared from it should feature weak bonding properties. Those properties disappear after saturating CO₂ lasting 30 minutes or longer. Regardless of suspensions composition, saturating CO₂ results in an increased spreading varying from 180 mm up to 250 mm depending on saturation time.

6. Summary

Research results presented in previous chapter show that bonding properties of aqueous ash suspensions depend essentially on the source of fly ash. Those changes are connected with chemical composition of ashes, particularly with free calcium oxide CaO. Suspensions prepared from ashes containing more free lime featured shorter bonding begin time and generally shorter bonding time. A 10% or 20% additive of floatation tailings generally results in prolonged bonding begin time and bonding time. Influence of CO₂ saturation in aqueous ash suspensions as well as suspensions with floatation tailings additive on bonding kinetics depends on saturation time and a kind of ash. In case of ash A with desulfurization products and an additive of hydrated lime it has been observed that bonding time has decreased as the saturation time has been increased up to 30 minutes. Molders created from suspensions prepared from that ash did not get soggy after bonding processes have been finished.

In case of the ash B which contained 23.2% of calcium oxide and about 5.4% of free lime no significant influence of CO₂ saturation lasting up to 30 minutes on bonding kinetics was observed. In

w czasie do 30 minut, na kinetykę wiązania. W próbkach nasyconych w czasie 60 minut, stwierdzono znaczne wydłużenie czasu wiązania.

W przypadku popiołu z kotła fluidalnego C zaobserwowano negatywny wpływ saturacji CO₂ na kinetykę wiązania. W większości próbek saturowanych 30 minut lub dłużej nie stwierdzono rozpoczęcia procesów wiązania w ciągu 30 dni, a pH wody nadosadowej wynosiło 7,0 – 7,3, i było znacznie mniejsze niż w pozostałych przypadkach, gdzie pH wahało się w przedziale 12,0 – 12,2. W przypadku wszystkich próbek stwierdzono, że saturacja w zawiesinach CO₂, powoduje zwiększenie ich rozlewności. Zmiana rozlewności zależy od popiołu, jak również od czasu saturacji. Zjawisko to może pozytywnie wpływać na procesy hydrotransportu zawiesin popiołowo – wodnych na dół kopalni i ich lokowanie w pustkach poeksploatacyjnych, ponieważ umożliwia zwiększenie wyjściowej koncentracji części stałych w zawiesinach przygotowywanych do lokowania. Zmianę własności reologicznych zawiesin, wyrażającą się wzrostem ich rozlewności, należy wiązać z nasyceniem zawiesiny dwutlenkiem węgla rozpuszczonym w wodzie zarobowej. Przedstawione wyniki badań oraz analiza danych z prac [13,15] wykazują, że w zawiesinach oprócz fizycznego rozpuszczania CO₂ w wodzie zarobowej, zachodzą procesy chemiczne, których efektem jest trwałe chemiczne związanie dwutlenku węgla w postaci węglanów i wodorowęglanów. Wskazuje na to zmiana pH wody nadosadowej z wyraźnie zasadowej do obojętnej w miarę zwiększania czasu saturacji. Przedstawione powyżej tendencje zmian własności zawiesin popiołowo – wodnych i popiołowo – wodnych z dodatkiem odpadów flotacyjnych są zbieżne z ostatnio opublikowanymi wynikami w pracach [13,15]. Wyjaśnienie przyczyn różnic w kinetyce zestalania zawiesin sporządzonych na bazie różnych popiołów wymaga dalszych badań uwzględniających mechanizmy zachodzących w zawiesinach reakcji, jak również kinetyki pochłaniania CO₂. W wyniku dotychczasowych prac można stwierdzić, że saturacja CO₂ w zawiesinach popiołowo wodnych, wytworzonych z niektórych popiołów może pozytywnie wpływać na procesy hydrotransportu i wiązania zawiesin. O możliwości praktycznego zastosowania saturacji CO₂ w zawiesinach popiołowo – wodnych lokowanych na dole kopalń zadecydują wyniki badań w warunkach rzeczywistych.

7. Wnioski

1. Popioły lotne z procesów spalania węgla są od wielu lat lokowane w podziemiach kopalń. Do zawiesin popiołowo – wodnych czasami dodawane są drobnoziarniste odpady mułowe np. odpady flotacyjne. Dodatek tych odpadów

case of saturation lasting 60 minutes bonding time has been considerably increased.

In case of ash coming from the fluidized bed boiler C a negative influence of CO₂ saturation on bonding kinetics has been observed. In majority of samples which have been saturated for 30 minutes or longer bonding processes did not start within 30 days and pH of over sediment water has equaled 7.0 – 7.3 and has been significantly less than in other cases when pH was varying in a range 12.0 – 12.2. In case of all samples it has been observed that CO₂ saturation increases spreading. Change of spreading depends on the kind of ash as well as saturation time. This phenomenon may favorably influence processes of hydrotransport of aqueous ash suspensions into underground areas of mines and their locating in exploited cavities because it enables an increased concentration of solid state components in suspensions prepared for locating. Change of rheological properties of suspensions, namely increased spreading is connected with suspension saturation with carbon dioxide dissolved in mixing water. Presented research results as well as researches [13,15] show that besides dissolving CO₂ in mixing water there are also chemical processes which result in permanent carbon dioxide bonds in a form of carbonates and bicarbonates. This is indicated by the change of pH of over sediment water starting from distinctly alkaline to neutral as saturation time rises. Presented above tendencies of changes of suspension properties are consistent with lately released results of research [13,15]. Explanation of differences in kinetics of bonding of suspensions prepared from different ashes requires further research concerning reactions running in suspensions as well as CO₂ absorption kinetics. On the basis of hitherto published research it may be stated that carbon dioxide saturation in aqueous ash suspensions prepared from some ashes may favorably influence processes of hydrotransport and suspension bonding. Practical usage of carbon dioxide saturation in aqueous ash suspensions used in mine undergrounds will be examined during research carried in real conditions.

7. Conclusions

1. Fly ashes coming from processes of coal burning have been located in mine undergrounds for several years. Fine grained silt waste, e.g. floatation tailings, are sometimes added to those aqueous ash suspensions. That additive

niekorzystnie wpływa na kinetykę procesów wiązania zawiesin w podziemiach kopalń.

2. Procesy wiązania zawiesin popiołowo – wodnych zachodzące z udziałem CO₂ z atmosfery są wieloetapowe i bardzo złożone między innymi ze względu na zmienny skład popiołów.
3. Badania wykazały, że saturacja w zawiesinach popiołowo – wodnych oraz popiołowo – wodnych z dodatkiem odpadów flotacyjnych zwiększa ich rozlewność. Zmiana rozlewności zawiesiny pod wpływem saturacji CO₂ zależy od źródła pochodzenia popiołu (jego składu chemicznego) oraz czasu saturacji. Wzrost rozlewności zawiesin pod wpływem saturacji CO₂ jest zjawiskiem pozytywnym, ponieważ ułatwia procesy hydrotransportu i lokowania zawiesin w podziemiach kopalń oraz umożliwia sporządzenie zawiesin o wyższych koncentracjach części stałych.
4. Wpływ saturacji CO₂ na kinetykę procesów wiązania zawiesin jest zależny od źródła pochodzenia popiołu (jego składu chemicznego).
5. W przypadku popiołu A z produktami odsiarczania w 3 cyklach doświadczeń (4 – 6, 13 – 15, 16 – 18) stwierdzono znaczne skrócenie czasu wiązania zawiesin po ich saturacji CO₂ przez 30 minut. Kształtki po zakończeniu wiązania nie ulegały rozmakaniu pod wpływem wody.
6. Praktycznie nie zaobserwowano zmiany kinetyki wiązania zawiesin popiołowo – wodnych oraz popiołowo – wodnych z dodatkiem odpadów flotacyjnych sporządzonych na bazie popiołu B pod wpływem saturacji CO₂ w czasie do 30 minut.
7. Saturacja zawiesin sporządzonych na bazie popiołu C w czasie 15 minut lub dłuższym praktycznie uniemożliwia rozpoczęcie procesów wiązania.
8. Wyjaśnienie przyczyn różnic w zachowaniu się zawiesin popiołowo – wodnych pod wpływem saturacji w nich CO₂, wymaga kontynuacji badań, uwzględniających mechanizmy zachodzących reakcji jak również kinetyki pochłaniania CO₂.

negatively influences the bonding kinetics in mine undergrounds.

2. Bonding processes of aqueous ash suspensions running with contribution of CO₂ coming from atmosphere are multistage and complex due to varying composition of ashes.
3. During research it has been observed, that CO₂ saturation in aqueous ash suspensions as well as aqueous ash suspensions with an additive of floatation tailings increases spreading. Change of spreading of suspension under influence of CO₂ saturation depends on the source of ash (its chemical composition) and saturation time. An increased spreading under influence of CO₂ saturation is a desired effect because it enables hydrotransport and location in coal undergrounds. Moreover it enables preparation of suspensions which characterize with greater concentration of solid state components.
4. CO₂ saturation influence on bonding kinetics is dependent on the source of ash (its chemical composition)
5. In case of the ash A with desulfurization products in 3 cycles of experiments (4 – 6, 13 – 15, 16 – 18) it has been observed, that the bonding time has considerably decreased after prior CO₂ saturation lasting for 30 minutes. Solidified molders did not get soggy under influence of water.
6. Practically, no change of bonding kinetics has been observed in aqueous ash suspensions and aqueous ash suspensions with an additive of floatation tailings prepared from the ash B under influence of CO₂ saturation lasting up to 30 minutes.
7. Saturation lasting for 15 minutes or longer in suspensions prepared from the ash C practically has disabled beginning of bonding processes.
8. Explanation of reasons for changes of properties of aqueous ash suspensions under influence of CO₂ saturation requires further research concerning mechanisms of reactions and CO₂ absorption kinetics as well.

Literatura — References

1. Mazurkiewicz M.: *Technologiczne i środowiskowe aspekty stosowania stałych odpadów przemysłowych do wypełniania pustek w kopalniach podziemnych*, Zeszyty Naukowe AGH nr 152, 1990r, Kraków
2. Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.: *Propozycja unormowań badań będących podstawą dopuszczenia odpadów drobnofrakcyjnych do deponowania w pustakach podziemnych*, Bezpieczeństwo pracy i ochrona środowiska w górnictwie, 1995r, nr 3

3. Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Tajduś A.: Lokowanie odpadów w kopalniach podziemnych, Cz. I, CPPGSMiE PAN, Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej, 1997 nr 5, Kraków
4. Galos K., Eliaasz-Bocheńczyk A.: Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce, *Gospodarka surowcami mineralnymi*, tom 21, 2005r., zeszyt 1
5. Eliaasz-Bocheńczyk A., Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z.: Utylizacja ditlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację, *Polityka Energetyczna*, tom 7, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Kraków 2004 r.
6. Kurdowski W.: *Chemia cementu*, Wyd. PWN, Warszawa
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27.09.2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2001, Nr 112, poz. 1206)
8. Plewa F., Mysłek Z.: *Zagospodarowanie odpadów przemysłowych w podziemnych technologiach górniczych*, wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001 r.
9. Giergiczny Z., Roszczynialski W.: Popioły lotne – klasyfikacja, właściwości i kierunki technologicznego wykorzystania, VI Konferencja „Aktualia i perspektywy gospodarki surowcami mineralnymi”, Ryto, 1996 r.
10. Roszczynialski W., Gawlicki M.: *Uboczne produkty spalania jako składniki spoiw mineralnych*, Szkoła Gospodarki Odpadami 2004 r.
11. Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Pomykała R.: *Zawiesina popiołowa – wodna jako środek transportu CO₂ do zrobów kopalni podziemnej*, Szkoła Gospodarki Odpadami 2004 r.
12. Plewa F., Pierzyna P.: *Zależność zmian własności fizycznych wybranych zestalonych mieszanin popiołowo – wodnych*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo* nr 266, 2005 r.
13. Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Pomykała R.: *Zawiesina popiołowa – wodna z dodatkiem CO₂ jako środek w profilaktyce przeciwpożarowej*, *Materiały Konferencyjne Szkoły Eksploatacji Podziemnej* 2005, str. 273 – 284
14. Jaroń – Kocot M., Sablik J.: *Wpływ odpadowego wapna pokarbidowego na właściwości technologiczne hydromieszanin lokowanych w zrobach*, *Przegląd Górniczy*, nr 3, 2003, str. 21 – 25
15. Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R., Eliaasz-Bocheńczyk A.: *Sekwestracja CO₂ i możliwości jego współlokowania w zrobach kopalń podziemnych z popiołami*, *Przegląd Górniczy*, nr 11, 2005, str. 42 – 48