

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Wydział Inżynierii Środowiska

Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Paweł Falaciński

**Przepuszczalność hydrauliczna
zawiesin twardniejących
z dodatkiem popiołów fluidalnych**

Promotor:

prof. nzw dr hab. inż.

Zbigniew Kledyński

Warszawa

2006

Składam serdeczne podziękowania Promotorowi,
Panu Profesorowi Zbigniewowi Kledyńskiemu za
motywację, poświęcony czas, pomoc oraz cenne uwagi.
Dziękuję również wszystkim, których życzliwa pomoc
przyczyniła się do powstania tej pracy.

Paweł Falaciński

1. Wstęp	6
2. Studium wiedzy na temat zawiesin twardniejących	8
2.1. Definicja zawiesiny twardniejącej	8
2.2. Rodzaje zawiesin twardniejących.....	9
2.3. Materiały do komponowania zawiesiny twardniejącej	10
2.3.1. Bentonit	10
2.3.2. Spoiwa i wypełniacze	15
2.4. Określenie składu zawiesiny twardniejącej.....	17
2.5. Charakterystyka wybranych właściwości zawiesiny twardniejącej	19
3. Przepuszczalność hydrauliczna zawiesin twardniejących	24
4. Charakterystyka popiołów fluidalnych	36
5. Przedmiot, cel i teza pracy	48
6. Badania zawiesin twardniejących	50
6.1. Zakres badań.....	50
6.2. Metody badań	52
6.2.1. Badania zawiesiny w stanie płynnym.....	52
6.2.2. Badania gęstości objętościowej i wytrzymałości na ściskanie zawiesiny po stwardnieniu	53
6.2.3. Badania przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej	54
6.3. Przygotowanie próbek do badań.....	63
6.4. Receptury zawiesin w badaniach wstępnych.....	64
6.5. Wyniki badań wstępnych.....	68
6.5.1. Wybór receptur do badań właściwych	68
6.5.2. Zestawienie niepewności statystycznych (przypadkowych) i ich porównanie z niepewnościami systematycznymi	74
6.6. Badania właściwe	74
6.6.1. Sposób przeprowadzenia badań i ich wyniki	74
6.6.2. Analiza uzyskanych wyników.....	76
7. Badania porowatości zawiesin twardniejących metodą porozymetrii rtęciowej	83
7.1. Metoda pomiaru	83
7.2. Wyniki badań.....	85
7.3. Analiza wyników badań porowatości	86
7.3.1. Zawiesiny w kontakcie z wodą wodociągową	89
7.3.2. Zawiesiny w kontakcie z agresywnymi mediami.....	102
7.3.3. Wpływ filtracji wody i agresywnych mediów na przepuszczalność hydrauliczną zawiesin w świetle badań porowatości	121
8. Wnioski	127
Literatura	130
Załącznik I. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesin (badania właściwe)	136
Załącznik II. Wykresy rozkładów wielkości porów zawiesin	145

Wykaz ważniejszych oznaczeń stosowanych w pracy:

- A – pole podstawy próbki, [m²];
- A_0 – powierzchnia właściwa ziarna przed rozdrobnieniem [m²/g];
- A_p – całkowita powierzchnia porów [m²];
- A_z – powierzchnia ziaren w danym przekroju [m²];
- D – współczynnik dyfuzji [m²/s];
- D_{ef} – efektywny współczynnik dyfuzji [m²/s];
- d_A – średnia średnica porów liczona z pola powierzchni [μm];
- d_k – średnica kapilary [m];
- d_v – średnia średnica porów liczona z objętości [μm];
- dc/dx – gradient stężeń na odcinku dx , w kierunku dyfuzji [kg/m⁴];
- d_{10} – średnica miarodajna [m];
- E – moduł Younga [Pa];
- E_k – energia kinetyczna [J];
- E_p – energia potencjalna [J];
- E_{pr} – energia progowa powodująca inicjowanie procesu rozdrabniania [J];
- f – powierzchnia przekroju poprzecznego rurki zasilającej [m²];
- f_c^i – wytrzymałość na ściskanie jednoosiowe, gdzie i oznacza ilość dni dojrzewania próbki [MPa];
- g – przyspieszenie ziemskie [m/s²];
- ΔH – przyrost naporu hydrodynamicznego [m];
- h_i – wartości naporów hydrodynamicznych na początku i na końcu okresu Δt [m];
- h_{max} – maksymalna wysokość wzniesienia cieczy w kapilarze [m];
- I – objętość porów [ml/g];
- i – gradient (spadek) hydrauliczny [-];
- J – szybkość transportu masy [kg/m² · s];
- K – przepuszczalność właściwa ośrodka [m²];
- k_T – współczynnik filtracji przy danej temperaturze T [m/s];
- $k = k_{10}$ – współczynnik filtracji odpowiadający temperaturze wody +10°C [m/s];
- k_{10}^i – współczynnik filtracji odpowiadający temperaturze wody +10°C, gdzie i oznacza ilość dni dojrzewania próbki [m/s];
- L – lepkość umowna [s];
- L_i – długość drogi przepływu (próbki gruntu) [m].
- l – długość słupa cieczy w kapilarze [m];
- m – masa próbki [g];
- m_A – porowatość powierzchniowa [-];
- m_o – porowatość objętościowa [-];

- O_d – dobowy odstój wody [%];
 P – ciśnienie wywierane na ciecz [Pa];
 P_c – całkowita porowatość próbki [-];
 P_k – ciśnienie kapilarne [Pa];
 P_n – siła niszcząca [N];
 Q – objętość przepływu [m³];
 q – przepływ jednostkowy [m³/s];
 R_e – liczba Reynoldsa [-];
 r_k – promień kapilary [m];
 r_m – promień menisku cieczy w kapilarze [m];
 T – temperatura przepływającej wody [°C];
 t – czas [s];
 t_{kw} – czas końca wiązania [s];
 t_{pw} – czas początku wiązania [s];
 Δt – odstępy czasu [s];
 U – energia wewnętrzna [J];
 ΔU – zmiany energii wewnętrznej [J];
 $\Delta U_{(p)}$ – przyrost energii wewnętrznej ziarna [J];
 $\Delta U_{(p)A}$ – przyrost potencjalnej energii wewnętrznej ziarna związanej z powierzchnią [J];
 $\Delta U_{(p)V}$ – przyrost potencjalnej energii wewnętrznej ziarna związanej z objętością [J];
 V – całkowita objętość ośrodka (próbki) [m³];
 V_c – objętości cieczy mogącej swobodnie (grawitacyjnie) opuścić dany ośrodek porowaty [m³];
 V_p – objętość porów [m³];
 v – prędkość przepływu (filtracji) [m/s];
 x – grubość próbki [m];
 α – energia jednostkowa zerwanych wiązań cząsteczek na powierzchni ziarna [J];
 γ – ciężar objętościowy [N/m³];
 γ_f – napięcie powierzchniowe cieczy (wody) [N/m];
 ε – porowatość efektywna [-];
 Θ – kąt zwilżania [°];
 λ – kąt nachylenia kapilary w stosunku do poziomu [°];
 μ – dynamiczna lepkość cieczy [N · s/m²];
 ν – kinematyczny współczynnik lepkości [m²/s];
 ρ – gęstość objętościowa [g/cm³];
 σ_m – wytrzymałość na ściskanie ziarna [Pa];
 τ_L – granica płynności [%].

1. Wstęp

Zmieniające się standardy ochrony środowiska zmuszają do modernizacji starzejących się instalacji używanych w procesie spalania paliw stałych. Nowe technologie muszą zapewnić m.in. obniżenie emisji szkodliwych związków do atmosfery. Z tego względu coraz częściej przemysł energetyczny decyduje się na zamianę palenisk konwencjonalnych na paleniska z cyrkulacyjną warstwą fluidalną i skojarzenie procesu spalania z odsiarczaniem gazów odlotowych.

Niższa temperatura spalania i dodatek sorbentu powodują, że popioły otrzymane z kotłów fluidalnych są inne niż popioły z konwencjonalnych palenisk pyłowych. Ogranicza to możliwe zastosowania tego materiału w budownictwie.

Poszukując nowych sposobów wykorzystania popiołów fluidalnych podjęto badania nad możliwością ich dodawania do zawiesin twardniejących.

Zawiesiny twardniejące stosowane w budowie przesłon przeciwfiltracyjnych są najczęściej mieszaninami spoiwa cementowego, bentonitu (składnik nadający zawiesinie właściwości tiksotropowe) i wody (przeważa ona objętościowo), co przy właściwych proporcjach składników pozwala uzyskać pożądane właściwości zawiesiny płynnej oraz stwardniałej. Wymagania odnośnie właściwości materiału zależą od technologii realizacji przesłony oraz zadań, jakie ma ona spełniać po wykonaniu.

Oprócz wymienionych wyżej składników do zawiesin dodaje się także: dodatkowe spoiwo, wypełniacze mineralne, domieszki chemiczne. Dodatkowe komponenty wpływają na właściwości tworzywa ułatwiając osiągnięcie zakładanych parametrów.

Dość szczególnym dodatkiem do zawiesin twardniejących są odpady paleniskowe, przede wszystkim popioły lotne. Materiał ten ma charakter mineralny i wykazuje właściwości wiążące. Może więc pełnić nie tylko rolę biernego wypełniacza, ale także dodatkowego spoiwa. Zawiesiny twardniejące są przedmiotem licznych badań i zastosowań (*Bieberstein,*

Saucke, 2002; Evans i inni, 2002; Jefferis, 1981, 1990; Kledyński, Kozyra, 1997; Kłosiński, Rafalski, 1994, 1987, 1986; Rafalski, 1995, 1994; Sander, 1999, Sharma, Lewis, 1994; Tedd i inni, 1997; Trietlley, 1995; Veracco, Smith, 1997).

Znane są korzystne właściwości antykorozyjne dodatku popiołów z konwencjonalnego spalania węgla do betonów cementowych (*Bastian, 1980 ; Gruener, 1983*). Również badania zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołów ze spalania konwencjonalnego wykazały poprawę odporności zawiesin na korozję, w przypadku niektórych agresywności środowiska wodnego i w warunkach kapilarno – dyfuzyjnego transportu agresywnych substancji (*Kledyński, 2000*). Ma to szczególne znaczenie, gdy przesłony przeciwfiltracyjne służą do separacji wód podziemnych od źródeł zanieczyszczenia.

Biorąc pod uwagę powyższe przesłanki badano także zachowanie się zawiesin z dodatkiem popiołów ze spalania fluidalnego w warunkach korozyjnych względem spoiw cementowych, przy czym kontakt z agresywnymi roztworami zapewniono przez wymuszenie ich filtracji w porowatej strukturze materiału (*Kledyński i inni, 2004; Falaciński, 2005*).

O szczelności zawiesin twardniejących, a tym samym ich strukturze w barierach przeciwfiltracyjnych decyduje przepuszczalność hydrauliczna materiału. Warunkuje ją przede wszystkim struktura porowatości oraz właściwości filtrującego medium. Oprócz cech fizycznych cieczy (lepkość, gęstość) ważne są także jej właściwości chemiczne, a zwłaszcza zdolność wchodzenia w reakcje ze składnikami zawiesiny (przemiany korozyjne).

Przemiany te mogą znacząco zmieniać strukturę materiału i jego właściwości, w tym przepuszczalność hydrauliczną.

Praca jest poświęcona badaniom przepuszczalności hydraulicznej zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołów fluidalnych, związkom tej właściwości ze strukturą porowatości materiału, także w warunkach potencjalnych przemian tej struktury spowodowanych filtracją agresywnych chemicznie roztworów.

2. Studium wiedzy na temat zawiesin twardniejących

2.1. Definicja zawiesiny twardniejącej

Zawiesina twardniejąca jest to ciecz tiksotropowa utrzymująca wykop wąskoprzestrzenny lub otwór głębiony w gruncie w stanie stateczności, a następnie wiążąca i przechodząca w ciało stałe (Rafalski, 1995). Płynna zawiesina wywiera ciśnienie hydrostatyczne, a składniki zawarte w zawieszynie uszczelniają ścianki wykopu lub otworu i uniemożliwiają penetrację zawiesiny w grunt. Zawiesina po związaniu może stanowić wypełnienie wykopu tworząc np. ekrany przeciwfiltracyjne. Powyższe określenie wskazuje na zakres zastosowań zawiesin, w których ważną cechą są jej właściwości tiksotropowe w stanie płynnym oraz właściwości materiału konstrukcyjnego po stwardnieniu (*Kledyński, 2000*).

W wypadku stosowania zawiesiny płynnej do wypełniania wcześniej przygotowanych wykopów lub otworów wierconych pod osłoną rur, nie pełni ona już roli płuczki wiertniczej, lecz traktowana jest jako ciekła masa o właściwościach wiążących, a jej właściwości tiksotropowe mają drugorzędne znaczenie (przyczyniają się do ograniczenia sedymentacji cząstek stałych w zawieszynie do momentu jej związania). Z tego powodu nie należy ograniczać definicji zawiesiny twardniejącej wiążąc ją z potencjalnymi zastosowaniami (*Kledyński, Machowska, 2005; Kledyński, 2000*).

W miarę ogólną, lecz dostatecznie precyzyjną definicją zawiesiny twardniejącej może być następująca specyfikacja wyróżniających ją cech:

- przeważająca objętościowo zawartość wody;
- obecność składnika nadającego zawieszynie właściwości tiksotropowe (np. bentonit);
- zdolność do przechodzenia z postaci płynnej w ciało stałe wynikająca z obecności spoiwa;
- stawianie szczególnych wymagań technologicznych wobec materiału w fazie płynnej, które są istotne nie tylko z punktu widzenia docelowej użyteczności konstrukcji, lecz także sposobu jej wykonania.

2.2. Rodzaje zawiesin twardniejących

Przegląd publikacji z lat 1981 – 2005 dotyczących zawiesin twardniejących pokazano w tablicy 1. Wynika z niej, że przedmiotem badań i zastosowań były zawiesiny twardniejące, które można podzielić na następujące rodzaje:

- cementowo-bentonitowo-wodne;
- cementowo-bentonitowo-wodne z domieszkami chemicznymi;
- cementowo-bentonitowo-wodne z dodatkami, takimi jak:
 - piasek;
 - popiół z węgla kamiennego;
 - popiół fluidalny z węgla kamiennego;
 - popiół fluidalny z węgla brunatnego;
 - żużel wielkopiecowy.
- bentonitowo-wodne z dodatkami, takimi jak:
 - popiół z węgla brunatnego;
 - popiół z węgla kamiennego;
 - wapno.
- cementowo-bentonitowo-wodne z dodatkami, tzw. mieszanki firmowe.

Mieszanki firmowe to gotowe mieszanki przygotowywane z podstawowych składników zawiesiny, tj. cementu, bentonitu i wody, modyfikowane domieszkami chemicznymi. O dopuszczeniu do użycia konfekcjonowanych mieszanek mineralnych decyduje aprobata techniczna wydawana przez wyspecjalizowane instytucje (np. Instytut Melioracji i Użytków Zielonych).

Mieszanki firmowe są wygodne do stosowania, ale stosunkowo drogie, a ich dobór do miejscowych warunków gruntowo-wodnych najczęściej nie jest optymalny.

Obszerny przegląd mieszanek firmowych został przedstawiony w tablicy 2.

Zawiesiny twardniejące komponowane na placu budowy z dostarczanych tam składników mają tę zaletę, że mogą być dobrze dostosowywane do miejscowych i zwykle zmiennych warunków gruntowo – wodnych, ale są kłopotliwe w przygotowaniu, gdyż wymagają odpowiednio rozbudowanego zaplecza i odpowiedniej organizacji robót.

2.3. Materiały do komponowania zawiesin twardniejących

2.3.1. Bentonit

Bentonit jest jednym z podstawowych składników zawiesin twardniejących. Z punktu widzenia petrografii należy do skał ilastych zasobnych w montmorylonit. Jest to krzemianowy minerał o budowie pakietowej (rysunek 1).

Montmorylonit charakteryzuje się dużą hydrofilnością objawiającą się pęcznieniem pod wpływem wody, w wyniku zwiększania się odległości międzypakietowej w zakresie od 96 do 210 nm (*Czarnecki i inni, 1994*).

W przyrodzie występują głównie bentonity wapniowe, wapniowo-sodowe, rzadziej sodowe. Bentonity sodowe wykazują większe zdolności do chłonięcia wody niż wapniowe, przez co lepiej nadają się na zawiesiny tiksotropowe. W naturze ten rodzaj bentonitu występuje przede wszystkim w USA. W Europie przeważają bentonity wapniowe, zwykle o bardzo zróżnicowanych właściwościach (zależnie od miejsca występowania). Bentonity wapniowe do celów technicznych są aktywowane przemysłowo przez dodanie węgla sodu (wymiana jonów wapniowych na sodowe).

W Polsce najczęściej dotychczas stosowano bentonit z *Zębca*, który należy do grupy sodowo-wapniowych (*Rafalski, 1995*).

Tablica 1. Składniki zawiesin twardniejących (opracowanie własne)

Lp.	Składniki zawiesiny twardniejącej					Publikacja
	2	3	Spoivo podstawowe	Spoivo dodatkowe lub wypełniacz	Środek modyfikujący	
1	2	3	4	5	6	7
1	woda	bentonit	cement portlandzki	-	-	<i>Seitz i Hass, 1993 i 1994; Albritton i inni, 1984; Portier, 1984; Bowen, 1981; Deere, 1982</i>
2	woda	bentonit	cement hutniczy	-	-	<i>Li i inni, 1989</i>
3	woda	bentonit	cement portlandzki	-	ług posulfitowy	<i>Kledyński, Pisarczyk, 1992; Dąbek i inni, 1989;</i>
4	woda	bentonit	cement portlandzki	-	środek modyfikujący ¹	<i>Ivanow i Aleksandrowskij, 1988</i>
5	woda	bentonit	cement portlandzki	-	sole sodowe	<i>Rafalski, 1995</i>
6	woda	bentonit	cement portlandzki	-	melasa i inne odpady z produkcji cukru	<i>Valenta, 1984</i>
7	woda	bentonit	cement portlandzki	-	karboksy-metylo-celuloza	<i>Weiss i Welzien, 1990</i>
8	woda	bentonit	cement portlandzki	popiół lotny	-	<i>Kledyński, Kozyra, 1998; Rafalski, 1995; Wrzosek, 1999</i>
9	woda	bentonit	cement portlandzki	popiół fluidalny ²	-	<i>Falaciński, Kledyński, 2005; Kledyński, Ziarkowska, 2004</i>
10	woda	bentonit	cement portlandzki	popiół fluidalny ³	-	<i>Falaciński i inni, 2005, 2004; Kledyński i inni, 2003, 2002</i>
11	woda	bentonit	cement portlandzki	żużel wielkopiecowy	-	<i>Kledyński, Machowska, 2005</i>
12	woda	bentonit	cement portlandzki	mączka wapienna ⁴	-	<i>Witt i Brauns, 1983</i>
13	woda	bentonit	cement portlandzki	żużel wielkopiecowy	środek opóźniający wiązanie ¹	<i>Potulski, 1994</i>
14	woda	bentonit	cement portlandzki	popiół lotny, żużel wielkopiecowy	środek opóźniający wiązanie ¹	<i>Potulski, 1992</i>
15	woda	bentonit	cement portlandzki i wapno hydratyzowane	-	środek stabilizujący, opóźniający wiązanie ¹	<i>Janček i Greša, 1981</i>
16	woda	bentonit	cement portlandzki lub hutniczy	żużel wielkopiecowy mielony lub popiół lotny, mączka piaszkowa ⁴	-	<i>Jefferis, 1981</i>
17	woda	bentonit	popiół lotny	-	-	<i>Kledyński, 2004; Kledyński, Jakubowska, 1996</i>
18	woda	bentonit	popiół lotny ⁵	-	-	<i>Rafalski, 1995</i>
19	woda	bentonit	wapno	-	-	<i>Rafalski, 1995</i>
20	woda	-	cement portlandzki	popiół lotny	-	<i>Vyborny i inni, 1998</i>

¹ – brak danych o składnikach środka modyfikującego;
² – nieaktywowany i aktywowany mechanicznie popiół fluidalny z węgla kamiennego i brunatnego;
³ – aktywowany mechanicznie popiół fluidalny z węgla kamiennego;
⁴ – wypełniacz
⁵ – lotny popiół ze spalania węgla brunatnego

Tablica 2. Mieszanki firmowe dostępne na polskim rynku (Kledyński, Machowska, 2005)

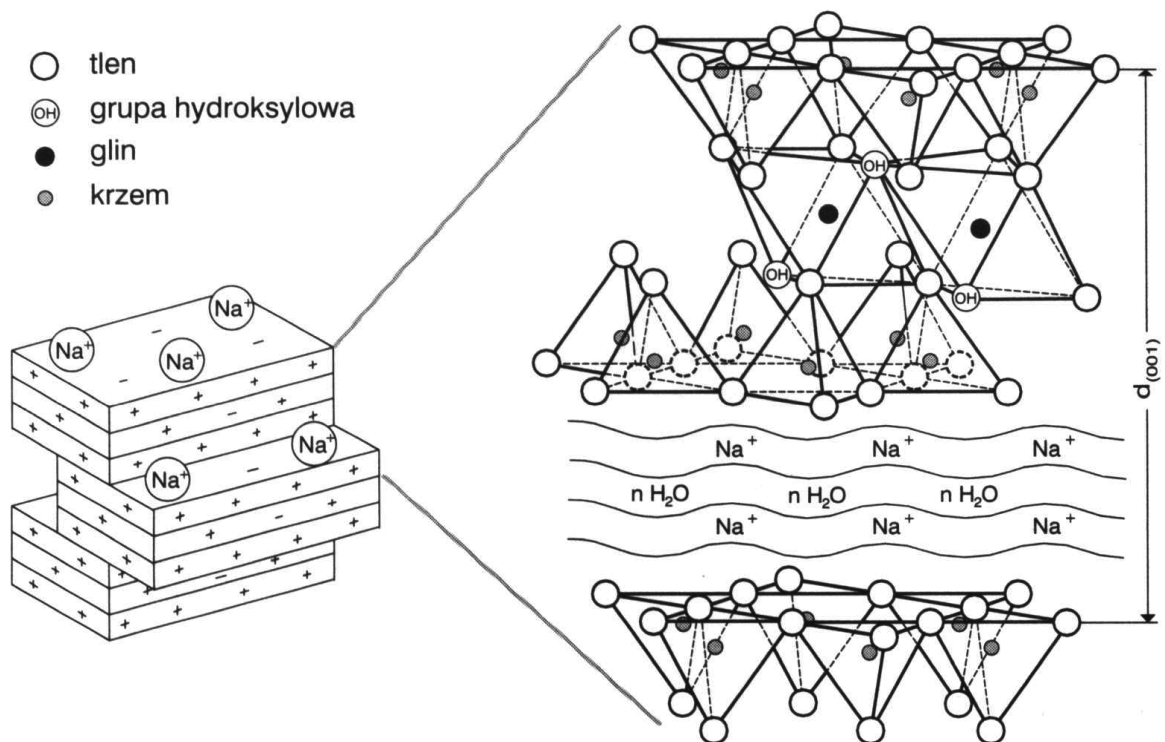
Lp.	Nazwa handlowa	Informacje o składzie	Właściwości:										Nr aprobaty
			zawiesiny płynnej						zawiesiny stwardniałej		materiału w przegrodzie przeciw-filtracyjnej		
			ρ [g/cm ³]	L [s]	τ_L [Pa]	O _d [%]	t _{pw} [doby]	t _{kw} [doby]	f _c ²⁸ [MPa]	k ²⁸ [m/s]	f _c ²⁸ [MPa]	k ²⁸ [m/s]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Flucent	- aktywowany lotny popiół fluidalny, - cement portlandzki	1,25÷1,50	35÷70	4,5÷8,5	≤7	1÷4	2÷6	≥0,5	≤10 ⁻⁸	≥0,3	≤10 ⁻⁷	AT/18-2004-0021-00-IMUZ
2	Clayfill 1	- wodna zawiesina gliny (ok. 45%), - cement portlandzki (min. 5%), - popiół lotny (ok. 50%)	≥1,6	¹⁾	>62	²⁾ 0	3÷4	>4	≥0,5	≤10 ⁻⁸	≥0,3	≤10 ⁻⁷	AT/18-2004-0019-00-IMUZ
3	Geostat	- bentonit sodowy (ok. 20%), - mielone spoiwo żuźlowe (pow. 75%), - cement hutniczy (do 5%),	1,14÷1,20	≤55	≥2	³⁾ ≤3,5	≥5	≤10	≥0,5	≤10 ⁻⁸	≥0,35	≤10 ⁻⁷	AT/18-2004-0018-00-IMUZ
4	Bentocem K	- cement hutniczy (29-37%), - bentonit sodowy (6-8%),	1,30÷1,40	40÷45	≥30	⁴⁾ 1÷4	≥1	≤4	≥1,0	<10 ⁻⁸	≥0,5	<10 ⁻⁷	AT/18-2004-0017-00-IMUZ
5	Bentocem 100	- cement hutniczy (7-10%), - bentonit sodowy (2-5%), - mączka wapienna (29-41%),	1,35÷1,50	35÷45	≥20	⁵⁾ 2÷5	≥5	≤20	≥0,5	<10 ⁻⁸	≥0,3	≤10 ⁻⁷	AT/18-2004-0017-00-IMUZ
6	Bentocem 200	- cement hutniczy (7-10%), - bentonit sodowy (3-5%), - mączka wapienna (15-20%), - popioły normowe (15-20%),	1,35÷1,45	35÷50	≥20	⁶⁾ 2÷6	≥5	≤20	≥0,5	<10 ⁻⁸	≥0,3	≤10 ⁻⁷	AT/18-2004-0017-00-IMUZ
7	Roztwór hydroizolacyjny na bazie glin polimineralnych	- glina o wymaganym składzie granulometrycznym (19-43%), - cement portlandzki, hutniczy, specjalny (w zależności od chemizmu wód podziemnych; 6-15%), - szkło wodne sodowe (0,5-1%), - woda technologiczna (jako uzupełnienie do 100%)	1,20÷1,35	⁷⁾	0	-	-	-	-	-	-	-	AT/18-2002-0011-00-IMUZ

Przepuszczalność hydrauliczna zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołów fluidalnych

8	Solidur 274C	Aprobata podaje skład mineralogiczny: -substancje wiążące: SiO_2 (ok.40%), Al_2O_3 (ok.9%), Fe_2O_3 (ok.2%), CaO (ok.38%), MgO (ok.7%), Na_2O+K_2O (ok.1,5%), SO_3^{2-} (ok.1%), Cl^- (<0,1%), -Dywonit (30÷50 kg/m ³ zawiesiny), -mączka wapienna,	1,35÷1,50	40÷70	≥47	8)	-	-	≥1,0	<2·10 ⁻⁹	-	-	AT/15-2000-0003-00- IMUZ
9	Solidur 273	Aprobata podaje skład mineralogiczny: -substancje wiążące: SiO_2 (ok.40%), Al_2O_3 (ok.9%), Fe_2O_3 (ok.2%), CaO (ok.38%), MgO (ok.7%), Na_2O+K_2O (ok.1,5%), SO_3^{2-} (ok.1%), Cl^- (<0,1%), -Dywonit (30÷50 kg/m ³ zawiesiny), -mączka wapienna,	1,35÷1,50	38÷60	20÷65	9)	-	-	≥0,5	≤10 ⁻⁹	-	-	AT/18-2002-0003-01- IMUZ
10	Solidur 274 S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4683/2001-AT-15-ITB
11	Solidur 274 RV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4683/2001-AT-15-ITB
10	Solidur MIP 05	Aprobata podaje skład mineralogiczny: -substancje wiążące: SiO_2 (ok.24%), Al_2O_3 (ok.11%), CO_2 (ok.12,5%), CaO (ok.39%), Fe_2O_3 (ok.4%), MgO (ok.2%), SO_3 (ok.4%), K_2O (ok.1,5%), pozostałe (ok.2%), Cl^- (<0,1%), -wypełniacze zawierające. ił,	1,45	35÷40	-	10)	-	-	≥0,5 11)	≤10 ⁻⁹	-	-	AT/18-2003-0016-00- IMUZ
11	Solidur MIP 75	Aprobata podaje skład mineralogiczny: -substancje wiążące: SiO_2 (ok.27%), Al_2O_3 (ok.7%), CO_2 (ok.10%), CaO (ok.45%), Fe_2O_3 (ok.2%), MgO (ok.4%), SO_3 (ok.3%), K_2O (ok.1%), pozostałe (ok.1%), Cl^- (<0,1%), -wypełniacze zawierające ił,	1,60	40÷50	-	12)	-	-	≥7,5 13)	≤5·10 ⁻⁹	-	-	AT/18-2003-0016-00- IMUZ

Oznaczenia do tablicy 2:

- 1) lepkość dynamiczna $> 0,7 \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$;
- 2) odstój wody po 2h: 0%;
- 3) odstój wody po 2h: $\leq 0,5\%$;
- 4) odstój wody po 2h: $1 \div 2\%$;
- 5) odstój wody po 2h: $1 \div 2,5\%$;
- 6) odstój wody po 2h: $1,5 \div 2\%$;
- 7) -lepkość dynamiczna: $0,02-0,07 \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$;
 -rozlewność określana aparatem stożkowym $8 \div 20 \text{ cm}$;
 -statyczne naprężenia ścinające $20 \div 160 \text{ Pa}$;
 -dynamiczne naprężenia ścinające $20 \div 120 \text{ Pa}$;
 -wytrzymałość plastyczna po 1 dobie $10 \div 150 \text{ kPa}$;
- 8) -odstój wody po 2h: $\leq 2,0\%$;
 -woda odsączona $\leq 80 \text{ cm}^3$;
- 9) -odstój wody po 2h: $\leq 3,0\%$;
 -woda odsączona $\leq 90 \text{ cm}^3$;
- 10) odstój wody po 2h: $\leq 5,0\%$;
- 11) moduł odkształcenia 30 MPa ;
- 12) odstój wody po 2h: $\leq 6,0\%$;
- 13) moduł odkształcenia 40 MPa .



Rys. 1. Struktura montmorylonitu (Trauger, 1992)

2.3.2. Spoiwa i wypełniacze

Cementy są najczęściej używanym spoiwem w zawiesinach twardniejących. Cement, to sproszkowany materiał wiążący o właściwościach hydraulicznych, to jest który po zarobieniu z wodą twardnieje i zachowuje swoje cechy wytrzymałościowe zarówno w powietrzu, jak i w wodzie. W praktyce do zawiesin twardniejących stosuje się powszechnie czyste cementy portlandzkie CEM I klas 32,5 i 32,5 R, jak również cementy hutnicze CEM III według normy *PN-EN 197-1:2002*.

Cementy portlandzkie CEM I charakteryzują się dość dużym ciepłem hydratacji (*Neville, 2000; Peukert, 2000*). Proces wiązania jest ze względu na reakcje zachodzące pomiędzy składnikami cementu a wodą zarobową, skomplikowaną sekwencją złożonych przemian fizyko – chemicznych. W dużym uproszczeniu można go opisać następująco:

W początkowym okresie gliniany wapniowe (C_3A) uwadniają się bardzo szybko – zjawisko to należy hamować tak, aby nie dopuścić do przedwczesnego tężenia zaczynu. Dodatek siarczanu wapniowego (gips lub anhydryt) powoduje spowolnienie tych procesów poprzez utworzenie uwodnionych siarczano–glinianów wapniowych otaczających ziarna glinianów. Krzemiany wapniowe (C_3S , C_2S), które są głównym substratem reakcji wiązania, ulegają wolniej uwodnieniu niż gliniany, a procesowi ich hydratacji towarzyszy powstawanie wodorotlenku wapniowego i bardzo trwałej struktury uwodnionych krzemianów wapniowych C-S-H. Powstała faza C-S-H wykazuje jednak podatność na zagrożenia korozyjne, a problem ten jest przedmiotem licznych i wielokierunkowych badań (*np. Kurdowski, 1991; Gruener, 1983*).

Cementy hutnicze CEM III charakteryzują się dużo niższym ciepłem hydratacji niż cementy portlandzkie tej samej klasy. Jest to spowodowane zastąpieniem części klinkieru portlandzkiego drobnomielonym żużlem wielkopieczowym, który jest odpadem powstającym przy produkcji surówki żelaza. Stosowanie takich cementów ogranicza ryzyko powstania naprężeń i spękań termicznych w młodym betonie (*Neville, 2000*). Poza tym

cementy hutnicze mają wydłużony czas wiązania, a po związaniu zmniejsza się wartość przepuszczalności hydraulicznej. Zauważono również zdecydowane podwyższenie odporności na agresję chemiczną zaczynów i betonów wykonanych z tym cementem (*Giergiczny, 2005*).

Zastosowanie danego rodzaju spoiwa cementowego uzależnione jest od pozostałych składników mieszanki, jak również od oczekiwanych właściwości zawiesiny.

Jako substytut cementu portlandzkiego w zawiesinach twardniejących stosuje się także wapno hydratyzowane (*Rafalski, 1995*). Spoiwo to otrzymuje się przez wypalenie i zmielenie wapieni marglistych. Czas wiązania wapna hydratyzowanego jest znacznie dłuższy niż czas wiązania cementu portlandzkiego.

Poza wymienionymi spoiwami w zawiesinach twardniejących wykorzystuje się również inne spoiwa mineralne mogące spełniać również rolę wypełniacza. Wypełniacze można podzielić na dwie grupy:

- aktywne (posiadają właściwości wiążące);
- bierne (nie posiadają właściwości wiążących).

Do grupy wypełniaczy aktywnych należy granulowany żużel wielkopiecowy. Stosuje się go jako zamiennik części klinkieru w cementach, może być wykorzystywany jako zasadnicze spoiwo w zawiesinach twardniejących. Materiał ten ma utajone właściwości hydrauliczne. Żużel rozdrobniony i odpowiednio aktywowany wiąże i twardnieje w wodzie analogicznie do cementu portlandzkiego (*Peukert, 2000*). Aktywatorami żużli mogą być:

- związki zasadowe (np. Ca(OH)_2 – jako produkt hydratacji cementu, NaOH, szkło wodne);
- związki słabo kwaśne (np. CaSO_4);
- czynniki fizyczne (podwyższona temperatura).

Jefferis (*Jefferis, 1981*) podaje, że maksymalny dodatek żużla może dochodzić do 90 % całkowitej ilości spoiwa w zawieszynie.

Do zawiesin twardniejących dość powszechnie dodawane są popioły lotne. Materiał ten ma charakter mineralny i wykazuje właściwości wiążące (pucolanowe). Może więc pełnić nie tylko rolę wypełniacza, ale także – podobnie jak żużel wielkopiecowy – dodatkowego spoiwa (*Kledyński i inni, 2004*). Stosuje się zarówno popioły lotne z węgla kamiennego, jak i z węgla brunatnego. Jeszcze kilka lat temu były to wyłącznie popioły ze spalania konwencjonalnego, jednak obecnie stosuje się także popioły ze spalania fluidalnego (*Kledyński i inni, 2004; Brylicki, Łagosz, 1999*).

Dodatek popiołu lotnego ze spalania fluidalnego węgla kamiennego i brunatnego wykazuje cechy dodatku aktywnego (efekt pucolanowy) (*Giergiczyński, Gawlicki, 2005, 2004*) i korzystnie wpływającego na właściwości użytkowe zawiesin (*Kledyński i inni, 2004; Małolepszy, Mróz, 2004*).

Do wypełniaczy inertnych można zaliczyć np. mączkę wapienną i piasek. Wypełniacze te stosuje się w zawiesinach twardniejących w celu zwiększenia jej gęstości, odpowiednio do wymagań stateczności głębionego wykopu.

2.4. Określanie składu zawiesiny twardniejącej

Skład zawiesiny twardniejącej określa się – w przeważającej liczbie wypadków – metodami doświadczalnymi, w zależności od właściwości jakimi ma się ona charakteryzować. Literatura tematu podaje wskazówki dotyczące projektowania, jak również szczegółowe składy zawiesin oraz charakterystykę wpływu poszczególnych składników na ich właściwości, np. (*Rafalski, 1995; Kledyński, 2000*).

Opracowana przez Rafalskiego procedura projektowania składu zawiesiny bentonitowo – cementowej (*Rafalski, 1995*) polega na:

- określeniu stosunku zaczynu cementowego do zawiesiny bentonitowej (ZC/ZB);
- ustaleniu zawartości cementu w zaczynie cementowym (C/W_C);
- ustaleniu zawartości bentonitu w zawieszynie bentonitowej (B/W_B);
- określeniu ilości środka modyfikującego (M).

W opracowaniu (*Rafalski, 1995*) stwierdzono liniową zależność wytrzymałości na ściskanie f_c stwardniałej zawiesiny bentonitowo – cementowej od stosunku ZC/ZB na podstawie założonej wytrzymałości na ściskanie.

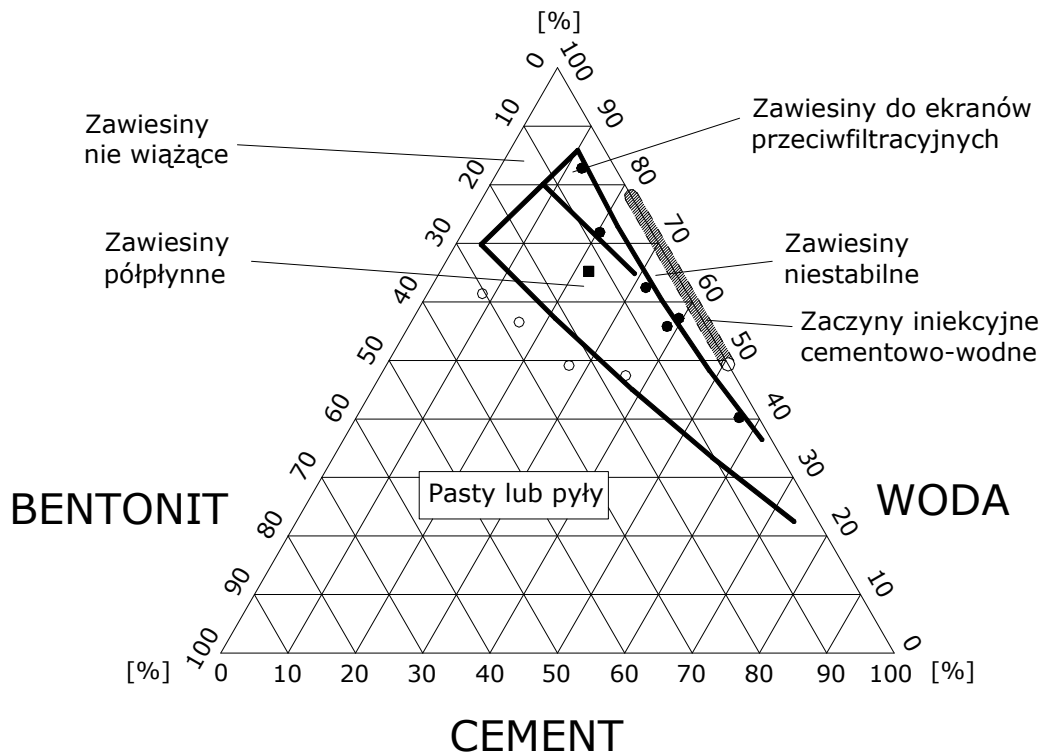
Ilość cementu w zaczynie cementowym jest ustalana na podstawie zależności pomiędzy wskaźnikiem cementowo – wodnym C/W_C , a lepkością pozorną, wytrzymałością żelu i odstojem dobowym wody w zaczynie. Natomiast zawartość bentonitu w zawieszynie bentonitowej określa się na podstawie zależności pomiędzy wskaźnikiem bentonitowo – wodnym B/W_B , a granicą płynności bentonitu. Optymalną ilość środka modyfikującego M ustala się z zależności pomiędzy M, a gęstością, lepkością pozorną, wytrzymałością żelu, odstojem dobowym wody, czasem płynności i czasem wiązania zawiesiny bentonitowo – cementowej.

W celu zobrazowania składu zawiesin trzyskładnikowych można wykorzystać trójkąt: woda–bentonit–cement (rysunek 2). W pierwotnej wersji wykres ten zaproponował Jefferis (*Jefferis, 1981*), na rysunku 2 zamieszczono także wyniki badań innych autorów (*Thiel, Kledyński, 2000*). Na wykresie (rysunek 2) można wydzielić obszary charakteryzujące:

- zawiesiny nie wiążące;
- zawiesiny o cechach przydatnych w przegrodach przeciwfiltracyjnych;
- zawiesiny półpłynne;
- zawiesiny niestabilne (silnie sedymentujące);
- pasty lub pyły;
- zaczyny iniekcyjne cementowo – wodne.

W obszarze opisanym jako *zawiesiny do ekranów przeciwfiltracyjnych* przedstawiono składy zawiesin twardniejących, które umożliwiają zaprojektowanie materiału o właściwościach odpowiednich dla przegród wodoszczelnych. Sposób ten nie uwzględnia jednak wpływu środków modyfikujących (dodatki i domieszki) oraz nie pozwala projektować zawiesin zawierających bentonity o mniejszej aktywności, np.

sodowo-wapniowe, wapniowe lub zawierających małą ilość frakcji iłowej, a w tym montmorillonitu.



Rys. 2. Trójkąt woda-bentonit-cement z granicami obszarów odpowiadających mieszaninom o różnym charakterze (Jefferis, 1981) oraz recepturami zawiesin badanymi przez innych badaczy:

▨ Bojarski i inni; ○ Kuś, Popow; ● Thiel; ■ Kledyński

2.5. Charakterystyka wybranych właściwości zawiesin twardniejących

Właściwości zawiesin twardniejących można podzielić na dwie grupy:

- właściwości zawiesin twardniejących w stanie płynnym;
- właściwości zawiesin twardniejących po stwardnieniu.

Do najważniejszych właściwości zawiesin twardniejącej w stanie płynnym można zaliczyć:

- gęstość;
- lepkość umowną;
- odstęp wody.

Gęstość zawiesiny ρ jest oznaczana głównie ze względu na zapewnienie stateczności wykopu lub otworu w gruncie. Gęstości wystarczające do zapewnienia stateczności, w przeciętnych warunkach

wodno – gruntowych, wynoszą od $1,12 \text{ g/cm}^3$ do $1,59 \text{ g/cm}^3$ przy czym zawiesiny o niższej gęstości muszą wykazywać wyższą wytrzymałość strukturalną, uwarunkowaną zawartością żelu bentonitowego. Tworzy on, pod wpływem oddziaływań elektrostatycznych, na ścianach wykopu tzw. ciasto filtracyjne stabilizujące cząstki gruntu (*Piaskowski, 1964*).

Wyznaczenie lepkości umownej L pozwala określić warunki przepływu zawiesiny twardniejącej w przewodach i jej zdolność do przemieszczania się w wykopie podczas procesu głębenia podłoża.

Niewielki odstój dobowy wody pozwala wyeliminować niejednorodność słupa zawiesiny po stwardnieniu, a może także zagrażać stateczności głębenego wykopu w okresie do związania tworzywa. Nadmierne wydzielanie wody z zawiesiny jest oznaką zbyt małej koncentracji cząstek ilastych (koloidalnych) lub niekorzystnym działaniem substancji powodujących koagulację.

Zawiesiny twardniejące wykorzystywane jako materiał na przesłony przeciwfiltracyjne w obiektach budowli wodnych lub ochrony środowiska muszą spełniać wiele wymagań użytkowych oraz wykazać odpowiednią trwałość i przez to zapewnić bezpieczeństwo tych obiektów, w tym także ekologiczne.

Do najważniejszych właściwości zawiesin twardniejących po stwardnieniu należą:

- wytrzymałość na ściskanie;
- odkształcalność;
- przepuszczalność hydrauliczna.

Wytrzymałość na ściskanie oraz odkształcalność zawiesiny twardniejącej mają zapewnić wykonanej przesłonie przeciwfiltracyjnej odpowiednią współpracę z gruntem (*Rafalski, 1995; Kledyński, 2000*).

Przepuszczalność hydrauliczna, która jest najważniejszą cechą materiału przesłony przeciwfiltracyjnej i wydatnie wpływa na jakość i trwałość wykonanej przesłony, zależy przede wszystkim od struktury materiału. Według przepisów (*Instrukcja ITB nr 337/95, 1995*) przesłony przeciwfiltracyjne uszczelniające składowiska odpadów muszą być

praktycznie nieprzepuszczalne, tj. charakteryzować się współczynnikiem przepuszczalności hydraulicznej $k < 10^{-9}$ m/s.

Ze względu na znaczenie tej właściwości dla następnych aplikacji zawiesin twardniejących oraz jej związek z przedmiotem niniejszej pracy zostanie omówiona obszernie w odrębnym rozdziale dysertacji.

Zarówno właściwości zawiesin twardniejących w stanie płynnym, jak i po stwardnieniu wydatnie wpływają na możliwość i miejsce aplikacji zawiesiny twardniejącej (Rafalski, 1995). W tabelicy 3 zestawiono wartości liczbowe najważniejszych właściwości różnych, dostępnych w literaturze przedmiotu, zawiesin twardniejących.

Tablica 3. Właściwości zawiesin twardniejących – wyniki wybranych badań (opracowanie własne)

Lp.	Rodzaj zawiesiny	Właściwości	Źródło danych
1	2	3	4
1	<i>cementowo-bentonitowo-wodna</i>	<ul style="list-style-type: none"> - liniowa zależność między gęstością zawiesiny w wykopie a gęstością zawiesiny roboczej; - $f_c^{28} = 0,84 \div 1,10$ MPa; - $k = 1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s. 	Seitz, Hass, 1993
2	<i>cementowo-bentonitowo-wodna</i> z domieszką ługu posulfitowego	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość w stanie płynnym $1,26 \div 1,28$ g/cm³; - lepkość umowna $50 \div 60$ s; - gęstość po stwardnieniu $1,25 \div 1,29$ g/cm³; - $f_c^7 = 0,24$ MPa, $f_c^{35} = 0,33$ MPa, $f_c^{90} = 0,37$ MPa; - $k = 6,1 \cdot 10^{-9}$ m/s. 	Kledyński, Pisarczyk, 1992
3	<i>cementowo-bentonitowo-wodne</i> z wypełniaczami w postaci: <ul style="list-style-type: none"> • mielonego żużla wielkopieczowego; • popiołu lotnego; • mączki kwarcowej; stosowano cement hutniczy i portlandzki	<ul style="list-style-type: none"> - zastosowanie cementu hutniczego lub popiołu lotnego wydłuża czas wiązania zawiesiny oraz zwiększa jej lepkość; - odstęp dobowy wody zmniejsza się, gdy bentonit zostanie dobrze uwodniony lub cement zostanie częściowo zastąpiony mielonym żużlem wielkopieczowym; - dodatek mączki kwarcowej zwiększa wytrzymałość zawiesiny stwardniałej; - cechy wytrzymałościowe zawiesiny zależą od sposobu jej przygotowania (np. szybkości obrotowej mieszadła); - $k = 10^{-8} \div 10^{-11}$ m/s, przy czym zastąpienie części cementu mielonym żużlem lub zastosowanie cementu hutniczego powoduje zmniejszenie wsp. przepuszczalności hydraulicznej. 	Jefferis, 1981

4	<i>cementowo-bentonitowo-wodna</i> z dodatkiem piasku rzeczego	<ul style="list-style-type: none"> - wyraźny wpływ bentonitu na odstoje dobowe wody (od 0 do 19 %); - $f_c = 0,24 \div 0,89$ MPa; - zawiesiny nie są mrozoodporne i nie zmienia tego dodatek piasku. 	Kledyński, 1989
5	<i>cementowo-bentonitowo-wodna</i> z wypełniaczem z żużla wielkopieczowego, modyfikacja środkiem opóźniającym wiązanie; stosowano cement portlandzki	<ul style="list-style-type: none"> - $f_c^{28} = 0,42 \div 1,20$ MPa; - $k = 5 \cdot 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-9}$ m/s. 	Potulski, 1992
6	<i>cementowo-bentonitowo-wodne</i> bez domieszek chemicznych i z domieszkami	<ul style="list-style-type: none"> - $f_c^{28} = 0,02 \div 1,45$ MPa (przy stosunku zaczynu cementowego do zaczynu bentonitowego w granicach 0,1 ÷ 0,8); - Wytrzymałość zawiesiny zależy od wilgotności środowiska – przy wilgotności względnej powietrza 95 % wytrzymałość rośnie do 5 lat, w środowisku suchym szybko następuje wysychanie zawiesiny, skurcz i zniszczenie; - największe przyrosty wytrzymałości występują w okresie do 90 dni dojrzewania; - dodatek soli sodowych zwiększa wytrzymałość zawiesin stwardniałych. 	Rafalski, 1995
7	<i>bentonitowo-popiołowo-wodne</i> (popiół ze spalania węgla brunatnego)	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość 1,20 ÷ 1,40 g/cm³; - $f_c^{28} \approx 0$ MPa, $f_c^{60} = 0,12 \div 0,48$ MPa; - stosunkowo wolne wiązanie; - możliwość regulowania właściwości reologicznych przez dodatek środka dyspergującego. 	Rafalski, 1995
8	<i>bentonitowo-popiołowo-wodne</i> (popiół ze spalania węgla kamiennego)	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość zawiesin płynnych 1,62 ÷ 1,70 g/cm³; - lepkość umowna wzrasta ze wzrostem czasu mieszania; - $k = 0,56 \div 1,53 \cdot 10^{-7}$ m/s; - $f_c^{14} = 0,29 \div 0,59$ MPa, $f_c^{28} = 0,41 \div 0,66$ MPa, $f_c^{90} = 0,43 \div 0,74$ MPa. 	Kledyński, Jakubowska 1996
9	<i>bentonitowo-wapienno-wodne</i>	<ul style="list-style-type: none"> - stosunkowo długi czas wiązania; - $f_c^{60} = 0,24 \div 0,55$ MPa (przy stosunku zaczynu wapiennego do zaczynu bentonitowego w granicach 0,3 ÷ 0,5). 	Rafalski, 1995
10	<i>cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne</i>	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość 1,28 ÷ 1,29 g/cm³; - $f_c^{28} = 0,12 \div 0,70$ MPa. 	Rafalski, 1995
11	<i>cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne</i>	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość zawiesiny płynnej 1,23 ÷ 1,40 g/cm³; - lepkość umowna 32 ÷ 50 s; - odstój dobowy wody 0,2 ÷ 11 %; - gęstość zawiesiny stwardniałej po 28 dniach dojrzewania 1,25 ÷ 1,46 g/cm³; - $k = 2,4 \div 6000,0 \cdot 10^{-9}$ m/s; 	Kledyński, Kozyra, 1998

		<ul style="list-style-type: none"> - $f_c^{28} = 0,13 \div 0,48$ MPa, $f_c^{90} = 0,038 \div 2,11$ MPa. <p>Uwaga: zastosowany w badaniach plan statystyczny pozwolił na uzyskanie funkcyjnych zależności między właściwościami zawiesiny i jej składem</p>	
12	<i>cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne</i>	do opisu wyników badań właściwości reologicznych płynnych zawiesin wykorzystano model trójparametrowy Herschla i Bulkleya; parametry tego modelu związane funkcyjnie ze składem zawiesiny – oddzielnie dla krzywych przy wzrastających i malejących prędkościach ścinania	Wrzosek, 1999
13	<i>cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne</i> (popiół z fluidalnego spalania węgla kamiennego)	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość zawiesiny płynnej $1,22 \div 1,42$ g/cm³; - lepkość umowna $38 \div 76$ s; - odstęp dobowy wody $1,0 \div 3,0$ %; - $k_{10}^{28} = 6,7 \cdot 10^{-8}$ m/s \div $4,2 \cdot 10^{-9}$ m/s; - $f_c^{28} = 0,45 \div 4,11$ MPa. 	Kledyński, i inni, 2004
14	<i>cementowo-bentonitowo-popiołowo-wodne</i> (popiół z fluidalnego spalania węgla brunatnego)	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość zawiesiny płynnej $1,18 \div 1,315$ g/cm³; - lepkość umowna $44 \div 65$ s; - odstęp dobowy wody $0,0 \div 3,0$ %; - $k_{10}^{28} = 3,9 \cdot 10^{-7}$ m/s \div $1,8 \cdot 10^{-8}$ m/s; - $f_c^{28} = 0,15 \div 2,00$ MPa. 	Kledyński, i inni, 2004
15	<i>cementowo-popiołowo-wodne</i> (popiół z fluidalnego spalania węgla kamiennego)	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość zawiesiny płynnej $1,29 \div 1,535$ g/cm³; - lepkość umowna $32 \div 42$ s; - odstęp dobowy wody $2,0 \div 37,0$ %; - $k_{10}^{28} = 7,9 \cdot 10^{-7}$ m/s \div $2,7 \cdot 10^{-9}$ m/s; - $f_c^{28} = 0,62 \div 5,35$ MPa. 	Kledyński, i inni, 2004
16	<i>cementowo-popiołowo-wodne</i> (popiół z fluidalnego spalania węgla brunatnego)	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość zawiesiny płynnej $1,31 \div 1,44$ g/cm³; - lepkość umowna $33 \div 43$ s; - odstęp dobowy wody $4,0 \div 27,0$ %; - $k_{10}^{28} = 1,9 \cdot 10^{-7}$ m/s \div $1,13 \cdot 10^{-8}$ m/s; - $f_c^{28} = 0,76 \div 2,98$ MPa. 	Kledyński, i inni, 2004

3. Przepuszczalność hydrauliczna zawiesin twardniejących

Zawiesiny twardniejące są materiałami porowatymi. Możliwe jest więc przy opisie ruchu cieczy w ich strukturze, wykorzystanie teorii ośrodka porowatego, analogicznie do opisu zjawisk filtracyjnych w gruntach.

Ośrodek porowaty jest zbiorem nieruchomych, stykających się ze sobą cząstek stałych. Pomędzy tymi elementami występują wolne przestrzenie, w formie kanalików oraz szczelin, nazywane porami. W kanalikach może odbywać się ruch cieczy lub gazu nazywany *filtracją*. Szczególnym przypadkiem ruchu cieczy w ośrodku porowatym jest filtracja wód podziemnych (*Mitosek, 2001*). Rozróżnia się dwa typy złóż ośrodków gruntowych. *Złoże nasycone*, w którym pory wypełnione są całkowicie cieczą oraz *złoże nienasycone*, gdzie w nich występuje zarówno gaz jak i ciecz.

Woda wypełniająca grunt może być podzielona na dwie kategorie: *blonkowatą* i *wolną* (*Pisarczyk, 2005*). *Woda blonkowata* przywiera do ziaren gruntu wskutek przyciągania sił międzycząsteczkowych i może być uwolniona przez odparowanie. *Woda wolna* wypełnia pory gruntu i może poruszać się pod wpływem siły ciężkości oraz sił parcia. Na granicy między wodą a powietrzem występuje zjawisko podsiąkania kapilarnego. W strefie tej ciśnienie panujące w wodzie jest mniejsze od atmosferycznego. Powierzchnia rozdziału strefy kapilarnej i suchego gruntu jest trudna do określenia. Istnieje jednak możliwość zdefiniowania powierzchni, na której panuje ciśnienie atmosferyczne. Dzieli ona wodę wolną na strefę wody kapilarnej i wody grawitacyjnej.

Kolejną klasyfikacją wód jest podział na wody o *swobodnym zwierciadle* i *wody artezyjskie* (zwierciadło napięte) (*Pisarczyk, 2001*). Wody o *swobodnym zwierciadle* są ograniczone od dołu nieprzepuszczalnym gruntem. Wody *artezyjskie* ograniczone są od dołu i od góry warstwami nieprzepuszczalnego gruntu. Wody te znajdują się pod ciśnieniem większym od atmosferycznego.

Właściwości filtracyjne gruntu zależą od jego cech fizycznych takich jak porowatość, rodzaj, kształt i wielkość ziaren. Rozróżniamy kilka rodzajów porowatości: *powierzchniową, objętościową, efektywną* (Mitosek, 2001).

Porowatość powierzchniowa m_A jest wyrażana stosunkiem powierzchni porów A_p w przekroju gruntu do powierzchni całego przekroju A :

$$m_A = \frac{A_p}{A} = \frac{A_p}{A_p + A_z} \quad (1)$$

gdzie:

A_z – powierzchnia ziaren w danym przekroju.

Porowatość objętościowa m_o jest definiowana jako stosunek objętości porów V_p do całkowitej objętości ośrodka V (np. badanej próbki gruntu):

$$m_o = \frac{V_p}{V} \quad (2)$$

Porowatością efektywną ε nazywana jest wartość stosunku objętości cieczy V_c mogącej swobodnie (grawitacyjnie) opuścić dany ośrodek porowaty do jego objętości:

$$\varepsilon = \frac{V_c}{V} \quad (3)$$

Omawiając rodzaje porowatości należy przybliżyć również mikrostrukturę materiałów bardzo zbliżonych do zawiesin twardniejących, a mianowicie zaczynu cementowego, zaprawy lub betonu.

Pory w zaczynie cementowym powstają jako rezultat przyjętych proporcji składników głównych (głównie w/c), sposobu mieszania i zagęszczania oraz warunków dojrzewania betonu (Rusin, 2002).

Z opisu matrycy cementowej jako ciała porowatego można korzystać także w analizie porowatości zawiesin twardniejących.

Opis ten jest uzasadniony sposobem wytwarzania zawiesin (mieszanka składników mineralnych, wiążąca dzięki hydratacji spoiwa) oraz ich właściwościami (na pograniczu słabych zapraw cementowych i zwartych gruntów spoistych).

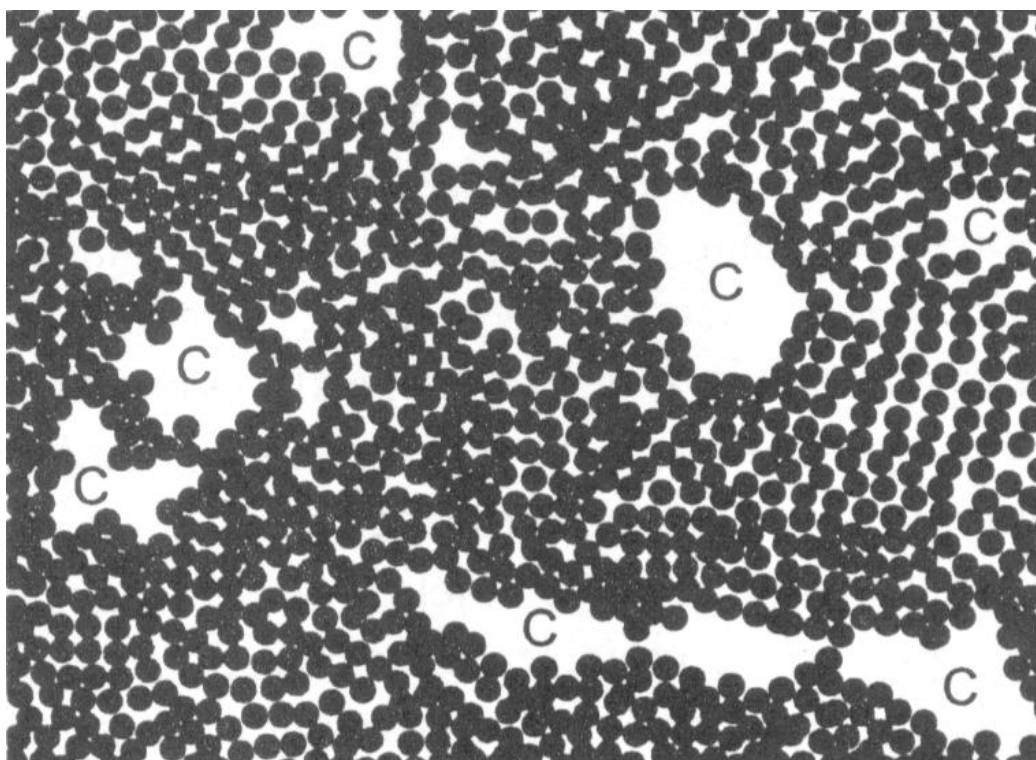
W stwardniałym zaczynie wyróżnia się *pory powietrzne*, największe, o średnicach ponad 10 μm . Powstają przypadkowo, wskutek niepełnego zagęszczenia mieszanki, lub celowo – wprowadzane przez stosowanie specjalnych środków napowietrzających. Pory powietrzne, łatwe do zaobserwowania przy użyciu prostych urządzeń optycznych lub nawet gołym okiem, mają najczęściej kształt sferyczny, obły i nie są ze sobą bezpośrednio połączone.

Kolejną grupą porów o dominującym wpływie na wiele właściwości materiału są pory kapilarne. Inna ich nazwa to mezopory lub makropory (*Aksielrud, Altszuler, 1987*). W typowych, dojrzałych zaczynach cementowych pory kapilarne mają wymiary zawierające się głównie w przedziale od 0,01 μm do 0,2 μm . Tworzą system połączonych ze sobą nieregularnie pustek o zróżnicowanych kształtach, przypadkowo rozmieszczonych w przestrzeni stwardniałego zaczynu cementowego. Cechą wspólną porów kapilarnych jest ich zdolność do transportu gazów i cieczy, głównie wody i rozpuszczonych w wodzie substancji. Część najmniejszych porów kapilarnych (0,01 – 0,05 μm) jest prawie zawsze wypełniona wodą, pozostała część (duże pory kapilarne 0,05 – 10 μm) może okresowo wodę oddawać (przez parowanie) i następnie pochłaniać (adsorpcja, ciśnienie kapilarne). Mezopory decydujące o transporcie cieczy lub gazów w strukturze zawiesiny twardniejącej muszą być ciągłe, posiadać odpowiednio duży i niewypełniony przekrój. Równie ważny jak sama średnica porów jest ich kształt. Pory nieciągłe, zawierające wodę zaadsorbowaną oraz o wąskim wejściu są nieistotne ze względu na przepuszczalność (*Neville, 2000*).

Grupę porów o najmniejszych wymiarach stanowią pory żelowe – mikropory (*Aksielrud, Altszuler, 1987*). Żelem nazywamy produkty hydratacji cementu, czyli roztwory koloidalne i w różnym stopniu

skryształizowane hydraty wraz z wewnętrznymi pustkami, wypełnionymi nie związaną chemicznie wodą. Pory żelowe mają wymiary od $0,0015\ \mu\text{m}$ do $0,004\ \mu\text{m}$. Woda w porach żelowych jest bardzo silnie adsorbowana, możliwa do usunięcia wyłącznie po wysuszeniu materiału w podwyższonej temperaturze, do około 150°C . Udział porów żelowych w przepływie cieczy jest minimalny, wpływają one natomiast na dyfuzję (*Kurdowski, Garbacik, 2005*).

Uproszczoną strukturę porów pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Uproszczony model mikrostruktury zaczynu cementowego (*Neville, 2000*). Czarne kropki oznaczają cząstki żelu, nie wypełnione szczeliny między nimi to pory żelowe (narysowane w przesadnym powiększeniu), przestrzenie oznaczone literą C to pory kapilarne.

Największy wpływ na przepuszczalność cieczy przez strukturę betonu (zawiesiny) mają ciągłe pory kapilarne (mezopory). Z badań wynika (*Kurdowski, 1991*), iż na kształtowanie się struktury tych porów szczególny wpływ ma stosunek wodno – spoiwowy w/s (w/c), ale także czas i stopień hydratacji cementu.

Ruch rozmaitych cieczy w betonie (zawiesinie) odbywa się nie tylko w formie przepływu przez ośrodek porowaty, ale także w postaci dyfuzji i sorpcji. Dopiero te trzy formy transportu składają się na właściwość użytkową materiału porowatego – *przenikalność*.

W ośrodku porowatym stykającym się ze źródłem wody zachodzi *podciąganie kapilarne*, to znaczy wnikanie wody do mezoporów pod wpływem napięcia powierzchniowego wody. Powstające ciśnienie kapilarne, które wywołuje ruch cieczy, jest określone wzorem Laplace'a:

$$P_k = \frac{2\gamma_i}{r_m} \quad (4)$$

gdzie:

γ_i – napięcie powierzchniowe cieczy (wody) [N/m];

r_m – promień menisku cieczy w kapilarze [m].

Promień menisku cieczy zależy od średnicy kapilary i kąta zwilżania Θ i można go wyznaczyć ze wzoru:

$$r_m = \frac{d_k}{2\cos\Theta} = \frac{r_k}{\cos\Theta} \quad (5)$$

gdzie:

r_k - promień kapilary [m];

d_k - średnica kapilary [m];

W przypadku dobrej zwilżalności, tj. gdy kąt zwilżania Θ jest bliski zeru, można w przybliżeniu przyjąć, że promień menisku jest równy promieniowi kapilary $r_m = r_k$ (Aksielrud, Altszuler, 1987).

Wtedy maksymalna wysokość wzniesienia cieczy w kapilarze wynosi:

$$h_{\max} = \rho \cdot g \cdot l \cdot \sin \lambda \quad (6)$$

gdzie:

ρ – gęstość cieczy [g/cm³];

g – przyspieszenie ziemskie [m/s²];

l – długość słupa cieczy w kapilarze [m];

λ – kąt nachylenia kapilary w stosunku do poziomu [°].

Kolejnym procesem, który wpływa na transport masy w ciele porowatym jest *absorpcja*. Objętość przestrzeni zajmowanej przez pory w betonie (zawieszynie) mierzona jest za pośrednictwem absorpcji, którą w technologii betonu określa się mianem *nasiąkliwości* (Neville, 2000). Nasiąkliwość jest mierzona w następujący sposób:

- próbki suszy się do stałej masy w temperaturze $105 \div 110$ °C;
- wysuszone próbki umieszcza się w naczyniu tak, aby ich podstawy nie stykały się z dnem naczynia;
- próbki zalewa się wodą do poziomu równego połowie wysokości próbek, temperatura wody $+18 \pm 2$ °C;
- po 24 godzinach dolewa się wody do poziomu o 10 mm wyższego od wysokości próbek i utrzymuje się ten poziom do końca nasycania;
- co 24 godziny próbki wyjmują się z wody i po wytarciu powierzchni waży się z dokładnością do 0,2 %, nasycenie trwa tak długo, aż dwa kolejne ważenia nie wykażą przyrostu masy.

W badaniu nasycenia stosuje się jednak różne sposoby postępowania, otrzymując w efekcie bardzo różniące się między sobą wyniki. Jedną z przyczyn zróżnicowania wartości absorpcji jest fakt, że w jednej ze skrajnych sytuacji suszenie w temperaturze pokojowej niecałkowicie usuwa wodę, a w drugiej zaś suszenie w wysokich temperaturach może spowodować usunięcie również części wody związanej.

Procesem, który dotyczy transportu na poziomie cząsteczek i jonów jest *dyfuzja*. Dyfuzja zachodzi wówczas, gdy transport gazu lub pary poprzez strukturę materiału jest efektem występowania gradientu stężeń, a nie różnicy ciśnień (Kurdowski, Garbacik, 2005). Ten proces zależy od współczynnika dyfuzji swobodnej D i jest określony pierwszym *prawem Ficka*:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

gdzie:

J – szybkość transportu masy [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$];

D – współczynnik dyfuzji [m^2/s];

dc/dx – gradient stężeń na odcinku dx , w kierunku dyfuzji [kg/m^4];

x – grubość próbki [m].

Znajomość współczynnika D może być pomocna do określenia struktury ciał o budowie kapilarno – porowatej i koloidalnej. W publikacjach zawierających tematykę ruchu masy w ciałach porowatych (*Aksielrud, Altszuler, 1987*) stwierdzono, iż dyfuzyjny ruch masy jest hamowany m.in. przez ścianki kapilar. Także bardzo mała ruchliwość wody w porach o średnicy mniejszej od 2 nm znacznie spowalnia proces dyfuzji. W celu pełnego opisu tego skomplikowanego, i nie do końca wyjaśnionego procesu wprowadzono tak zwany *efektywny współczynnik dyfuzji D_{ef}* . Efektywny współczynnik dyfuzji zależy od wielu czynników, z których najważniejsze to:

- porowatość ośrodka;
- zmiana lepkości na skutek oddziaływania na ciecz ścianek kapilar;
- krotność zmian średnicy kapilar;
- krętość drogi dyfuzji.

Analizując dyfuzję w kapilarach ciała porowatego lub koloidalnego, należy przyjąć model budowy tych ciał możliwie dobrze uwzględniający wszystkie specyficzne cechy ich struktury. W literaturze można znaleźć dwa podstawowe modele ciał porowatych – ciała porowate zbudowane z zespołu kul oraz ciała porowate będące zespołem kapilar (*Aksielrud, Altszuler, 1987*). Przedstawione modele przyjęto, wzorując się na hydraulice gruntów, gdzie odpowiednie modele mają nazwy – grunt fikcyjny i grunt idealny.

Przepuszczalność ośrodka porowatego, obejmując opisane wyżej procesy transportu masy, charakteryzuje w sposób praktycznie użyteczny techniczną właściwość. Możliwe miary przepuszczalności zdefiniowano na bazie opisu przepływu filtracyjnego przez ośrodek gruntowy.

Duża różnorodność co do kształtu i wielkości ziaren gruntu powoduje, że przy jego opisie konieczne jest określenie jednej, zastępczej średnicy dla całego ośrodka porowatego. W tym celu wprowadza się pojęcie *średnicy miarodajnej*, która charakteryzuje się tym, iż jednorodny ośrodek porowaty o tej średnicy ziaren ma właściwości filtracyjne gruntu rzeczywistego. W celu wyznaczenia średnicy miarodajnej konieczne jest uprzednie określenie uziarnienia gruntu. Rozkład wielkości ziaren w pewnej objętości gruntu jest ustalany na podstawie przesiewu (dla gruntów niespoistych) badanej próbki przez zestaw kalibrowanych sit. Wyniki przesiewu nanosi się na wykres, przedstawiający zależność procentowego składu masowego gruntu od średnicy ziaren d . Za miarodajną średnicę danego gruntu można przyjąć średnicę, dla której masa ziaren o średnicy równej i mniejszej od niej stanowi 10% masy próbki. Średnica miarodajna oznaczana jest symbolem d_{10} (Wiłun, 1982).

Prędkość cieczy przepływającej przez ośrodki porowate jest z reguły bardzo mała, w większości przypadków mniejsza od 1 mm/s (Pisarczyk, 2001). Niewielka prędkość przepływu oraz małe przekroje kanalików gruntu, w których płyn porusza się, powodują, że filtracja odbywa się najczęściej ruchem laminarnym. Badania wielu autorów wykazały, że granicą, do której ruch jest całkowicie laminarny i można stosować podany warunek liniowej zależności prędkości i oporów stanowi wartość liczby Reynoldsa (Mitosek, 2001):

$$\text{Re} = \frac{v \cdot d_{10}}{\nu} \leq 5 \quad (8)$$

gdzie:

v – prędkość filtracji [m/s];

d – miarodajna średnica ziaren [m];

ν – kinematyczny współczynnik lepkości [m²/s].

Z uwagi na złożony kształt i zmienne przekroje kanalików, określenie lokalnych prędkości rzeczywistych jest praktycznie niemożliwe. Z tego względu, w obliczeniach przyjmuje się uproszczony model przepływu, nazywany *przepływem filtracyjnym* (Mitosek, 2001). Przepływ filtracyjny

odbywa się w umownym obszarze filtracji, który – w odróżnieniu od rzeczywistego ośrodka porowatego – nie zawiera ziaren. W obszarze filtracji, płyn porusza się więc całym przekrojem poprzecznym A z fikcyjną prędkością, nazywaną *prędkością filtracji* v . Jeżeli wydatek rzeczywisty filtracji wynosi q , to:

$$v = \frac{q}{A} \quad (9)$$

W praktyce inżynierskiej miarą przepływu filtracyjnego nazywana jest *przepuszczalność hydrauliczna* wyrażona przez współczynnik proporcjonalności k (Garbulewski, 2000). Współczynnik k zwany współczynnikiem filtracji został określony przez *Henry Darcy'ego* w 1856 r. Określa on zależność między spadkiem hydraulicznym i , a prędkością przepływu wody v w gruncie:

$$v = k \cdot i \quad (10)$$

gdzie:

v – prędkość przepływu wody [m/s];

k – przepuszczalność hydrauliczna (współczynnik przepuszczalności hydraulicznej, współczynnik filtracji) [m/s] – stała Darcy'ego, równa jest prędkości przepływu wody v przy spadku hydraulicznym $i=1$;

i – gradient (spadek) hydrauliczny [-];

$$i = \frac{\Delta H}{L_i} \quad (11)$$

ΔH – przyrost naporu hydrodynamicznego [m];

L_i – długość drogi przepływu (próbki gruntu) [m].

Przekształcając wzór (10) otrzymujemy przepływ jednostkowy q :

$$q = k \cdot i \cdot A = k \cdot A \cdot \frac{\Delta H}{L_i} \quad (12)$$

gdzie:

q – przepływ jednostkowy [m³/s];

k – przepuszczalność hydrauliczna [m/s];

A – powierzchnia przekroju próbki gruntu prostopadła do kierunku przepływu [m^2].

Pozostałe oznaczenia jak we wzorze 10 i 11.

Przepuszczalność hydrauliczna k jest wielkością charakterystyczną dla danego ośrodka, tj. nie zależy od gradientu i , zależy natomiast od porowatości gruntu, jego uziarnienia oraz od temperatury wody (Pisarczyk, 2001). Zależność prędkości przepływu od temperatury wody tłumaczy się spadkiem lepkości wody ze wzrostem temperatury. Empiryczną zależność tej cechy od temperatury przedstawia równanie:

$$k = k_{10} = \frac{k_T}{0,7 + 0,03 \cdot T} \quad (13)$$

gdzie:

k_{10} – współczynnik filtracji odpowiadający temperaturze wody $+10^\circ\text{C}$ [m/s];

k_T – współczynnik filtracji przy danej temperaturze T [m/s];

T – temperatura przepływającej wody [$^\circ\text{C}$].

Przepuszczalność hydrauliczna, zgodnie z prawem $H.$ Darcy'ego, zależy także od właściwości przepływającej cieczy. W celu określenia przepływu niezależnego od właściwości cieczy należy wyznaczyć *przepuszczalność właściwą* ośrodka porowatego K (Garbulewski, 2003):

$$q = K \cdot \frac{\gamma}{\mu} \cdot \frac{\Delta H}{L_i} \cdot A = K \cdot \frac{\rho \cdot g}{\mu} \cdot \frac{\Delta H}{L_i} \cdot A \quad (14)$$

gdzie:

q – przepływ jednostkowy [m^3/s];

K – przepuszczalność właściwa gruntu [m^2];

$\gamma = \rho \cdot g$ – ciężar jednostkowy cieczy [N/m^3];

ρ – gęstość cieczy [g / m^3];

μ – dynamiczna lepkość cieczy [$N \cdot s/m^2$];

g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2];

A – powierzchnia przekroju próbki prostopadła do kierunku przepływu [m^2].

Pozostałe oznaczenia jak we wzorze 11.

Przepuszczalność właściwa K gruntu jest funkcją tylko właściwości ośrodka porowatego, a nie cieczy. Zależność pomiędzy przepuszczalnością hydrauliczną k i przepuszczalnością właściwą K można przedstawić w następującej postaci:

$$k = K \cdot \frac{\gamma}{\mu} = K \cdot \frac{\rho \cdot g}{\mu} = K \cdot \frac{g}{\nu} \quad (15)$$

gdzie:

ν – kinematyczny współczynnik lepkości ($\nu = \frac{\mu}{\rho}$) [m^2/s].

Pozostałe oznaczenia jak we wzorze 13.

W praktyce najczęściej określa się nie prędkość przepływającej wody, lecz jej objętość. Między objętością przepływu wody, współczynnikiem filtracji i spadkiem hydraulicznym istnieje zależność:

$$Q = \nu \cdot A \cdot t = k_T \cdot i \cdot A \cdot t \quad (16)$$

gdzie:

Q – objętość przepływu, [m^3];

t – czas, [s].

Pozostałe oznaczenia jak we wzorach (10, 12, 13).

Dysponując zmierzonymi doświadczalnie wartościami Q , t , A oraz spadkiem hydraulicznym i , można z równania (16) obliczyć przepuszczalność hydrauliczną w danej temperaturze:

$$k_T = \frac{Q}{A \cdot t \cdot i} \quad (17)$$

Tradycyjnie, w praktyce inżynierskiej stosuje się termin *przepuszczalność hydrauliczna* a nie *przepuszczalność* gruntu, ponieważ gęstość i lepkość wody w większości zagadnień geotechnicznych zmieniają się w stosunkowo niewielkim zakresie (temperatury wód gruntowych są zwykle stałe) (Garbulewski, 2003).

Inżynierowie budownictwa nazywają tradycyjnie współczynnik k w równaniu (10) współczynnikiem przepuszczalności lub współczynnikiem filtracji, natomiast geolodzy i hydrogeolodzy zwykle nazywają

współczynnik k *przepuszczalnością hydrauliczną*. Historycznie nazwa tego parametru nadana przez *H. Darcy'ego* brzmiała: *un coefficient dépendat de la perméabilité* – współczynnik zależny od przepuszczalności.

W dalszej części pracy będzie używana nazwa *przepuszczalność hydrauliczna*, która jest coraz częściej stosowana przez geotechników środowiskowych.

4. Charakterystyka popiołów fluidalnych

Kryteria oceny jakości popiołów lotnych i ich klasyfikacji zawarte są w normie EN 450: 2004. W dokumencie tym omówione zostały najważniejsze właściwości popiołów: skład chemiczny, zawartość substancji amorficznej i krystalicznych składników mineralnych, uziarnienie oraz zawartość nie spalonego węgla.

Popioły lotne można podzielić w następujący sposób:

- krzemionkowy popiół lotny z kotłów konwencjonalnych;
- wapniowy popiół lotny z kotłów konwencjonalnych;
- popiół lotny z kotłów fluidalnych.

Dwa pierwsze rodzaje popiołu zostały opisane dość szczegółowo w literaturze tematu (*Giergiczny Z., Giergiczny E., 2004; Havlica i inni, 2004; Enders, 1996; Bastian, 1980*).

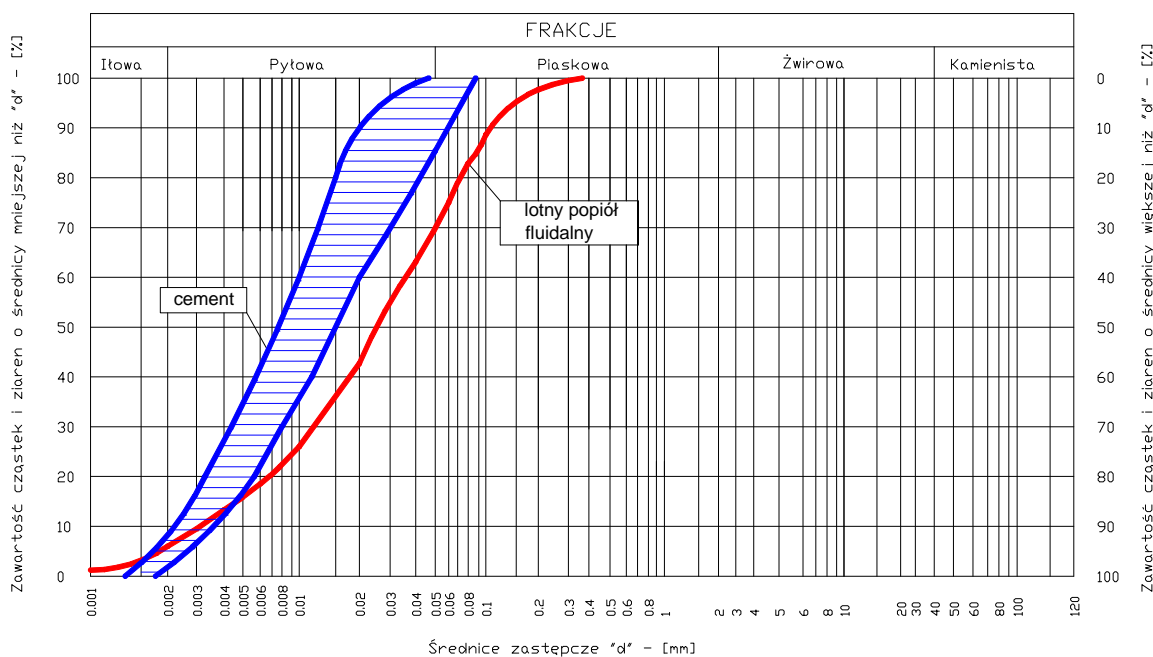
Ubocznym produktem spalania (UPS) w kotłach fluidalnych są popioły fluidalne. Proces spalania węgla (kamiennego lub brunatnego) w złożu fluidalnym przebiega w dość niskiej (w stosunku do konwencjonalnych kotłów pyłowych) temperaturze około 850°C i w obecności sorbentu (wapnia lub dolomitu), który wiąże tlenki siarki. Spaliny powstałe w tych warunkach zawierają bardzo mało tlenków azotu i tlenków siarki, a powstające produkty odpadowe stanowią mieszaninę produktów odsiarczania oraz popiołu z węgla. Inny niż w kotłach konwencjonalnych przebieg spalania powoduje, że produkty spalania, mimo stosowania tego samego rodzaju paliwa, mają odmienne właściwości (*Kabała, Listkiewicz, 2004; Gawlicki, Roszczyniański, 2003; Brylicki, Łagosz, 1999*). Właściwości te zależą od szeregu czynników, z których najważniejsze to:

- rodzaj spalanego węgla;
- rodzaj stosowanego sorbentu, jego właściwości i stosunek Ca/S w procesie;
- konstrukcja kotła i sposób prowadzenia procesu spalania;
- stopień utlenienia produktów odsiarczania gazów.

Podczas spalania paliw stałych w kotłach fluidalnych powstają dwa rodzaje odpadów stałych:

- odpady ze złoża fluidalnego (bed ash) o uziarnieniu od 0,3 do 5,6 mm, stanowiące 30 – 60 % odpadu;
- popioły lotne z odpylania strumienia gazów odlotowych (cyclon ash) o uziarnieniu od 1,0 do 300 μm , stanowiące 40 – 70 % odpadu.

Popioły ze złoża fluidalnego nazywane są również złożem drobnym i mogą być łączone z popiołami fluidalnymi otrzymywanymi z odpylania gazów odlotowych. Na rysunku 4 przedstawiono krzywą przesiewu lotnego popiołu fluidalnego, dla porównania przedstawiono również granice uziarnienia cementów powszechnego użytku.



Rys. 4. Uziarnienie lotnego popiołu fluidalnego i cementu

Na rysunku 4 widać wyraźnie drobniejsze uziarnienie cementu, w stosunku do popiołów fluidalnych, jednak przebieg wiązania popiołów powoduje, że ich dodatek może wpływać doszczelniająco na strukturę zaczynu cementowego.

Podstawowymi składnikami mineralnymi popiołu lotnego fluidalnego są kwarc, anhydryt, illit, tlenek wapnia, kalcyt i hematyt.

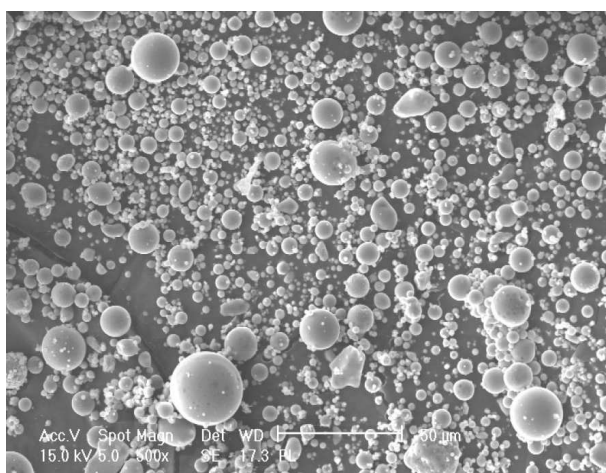
Cechami wyróżniającymi produkty spalania fluidalnego (*Jarema-Suchorowska, 2003, 2002*), w porównaniu do popiołów i żużli z palenisk tradycyjnych (konwencjonalnych), są:

- podwyższona zawartość związków wapnia, oznaczanych jako CaO, wynosząca dla popiołów ze spalania węgla kamiennego od kilku do prawie 30%, w tym wolny tlenek wapnia stanowi kilka procent;
- podwyższona ilość związków siarki, w postaci siarczanów, stanowiących kilkanaście procent masy; czasami towarzyszą im niewielkie ilości siarczynów;
- podwyższona wartość zmiany masy przy prażeniu, wynosząca od kilku do prawie 30%, wywołana obecnością węgla i nadmiarem sorbentu;
- odpowiednio niższa zawartość pozostałych składników charakterystycznych dla składu chemicznego popiołów i żużli ze spalania węgla;
- niższe stężenie naturalnych pierwiastków promieniotwórczych;
- odmienna budowa krystalograficzna – brak spieków i faz szklistych;
- niższa gęstość nasypowa i rozbudowana powierzchnia właściwa popiołu lotnego.

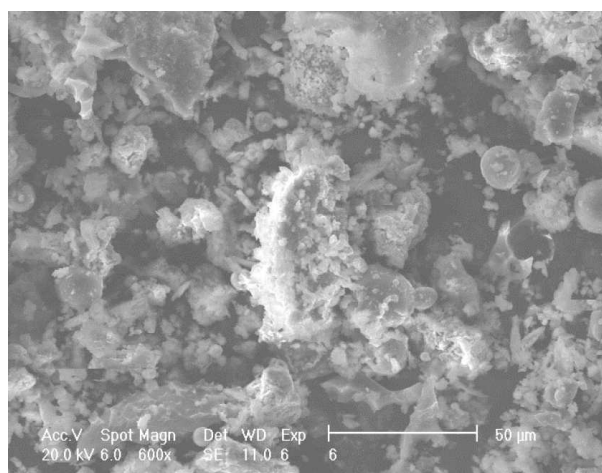
Na fotografiach 1 i 2 przedstawiono zdjęcia wykonane mikroskopem skaningowym (SEM) przedstawiające lotny popiół z kotła konwencjonalnego i fluidalnego. Widać wyraźną różnicę struktury obu odpadów.

Stosowanie lotnego popiołu fluidalnego jako dodatku do cementów oraz betonów zostało omówione w wielu publikacjach (*Giergiczny, 2005; Gawlicki, Roszczynialski, 2003; Garbacik, Skrzyczewski, 2002, Caldarone i inni, 1995*), jednak ze względu na odmienność właściwości materiału, wciąż są prowadzone badania dotyczące możliwości jego stosowania. Istotną trudnością jest znacząca zmienność właściwości tych popiołów,

zależna od warunków prowadzenia skojarzonych procesów spalania i odsiarczania.



Fot. 1. Zdjęcie mikroskopowe SEM krzemionkowego popiołu lotnego z konwencjonalnego kotła pyłowego (Giergiczny, Gawlicki, 2004)



Fot. 2. Zdjęcie mikroskopowe SEM popiołu lotnego z kotła fluidalnego (Giergiczny, Gawlicki, 2004)

Brak szkła i mullitu w popiołach fluidalnych spowodowany jest niższą temperaturą (około 850°C) panującą w paleniskach fluidalnych. Produkty odsiarczania występują zwykle w postaci anhydrytu. Zawartość siarczków jest śladowa i są to głównie FeS_2 i CaS . Duża zawartość reliktywów minerałów ilastych, które uległy dehydroksylacji ma duże znaczenie dla aktywności pucolanowej tych odpadów (Giergiczny, 2005; Gawlicki, Roszczyniański, 2003).

Reakcja pucolanowa powoduje powstawanie dodatkowych ilości faz C-S-H i C-S-H-A, wśród których przeważają formy żelowe. Fazy te wypełniają w zaczynach cementowych pory o dużych średnicach, zmieniając udział poszczególnych rodzajów porów w stwardniałym zaczynie cementowym. Zmniejsza się zawartość porów kapilarnych, niebezpiecznych z punktu widzenia wytrzymałości i trwałości betonów, na rzecz porów żelowych o bardzo małej średnicy, które nie stwarzają takich zagrożeń (Giergiczny, Gawlicki, 2004). Taka zmiana porowatości stwardniałego zaczynu cementowego znacznie utrudnia również wnikanie

cieczy do zaczynu, ograniczając tym samym dyfuzję jonów agresywnych (Kledyński, 2004).

Potwierdzeniem dużej aktywności pucolanowej popiołów fluidalnych jest także wytrzymałość zapraw cementowych, w których cement częściowo zastąpiono popiołami (Garbacik, Skrzyczewski, 2002; Brylicki, Łagosz, 1999). Wytrzymałość tych spoiw, zawierających 20 – 30 % popiołu, jest zbliżona lub wyższa od wytrzymałości zapraw z cementu bez dodatków, po 28 dniach dojrzewania.

Obecność w popiołach fluidalnych anhydrytu, kalcytu i nie związanego tlenku wapniowego wpływa korzystnie na ich właściwości wiążące.

W tabelicy 4 przedstawiono wymagania dotyczące składu chemicznego popiołów lotnych według normy EN 450-1:2004, natomiast w tabelicy 5 pokazano przykładowy skład chemiczny odpadów z fluidalnego spalania.

Tabela 4. Wymagania dotyczące składu chemicznego popiołów lotnych według normy EN 450-1:2004

Składnik popiołu	Zawartość składnika w popiele lotnym
1	2
Straty prażenia <ul style="list-style-type: none"> • kategoria A • kategoria B • kategoria C 	<ul style="list-style-type: none"> ≤ 5,0 % mas. • pomiędzy 2,0 % a 7,0 % mas. • pomiędzy 4,0 % a 9,0 % mas.
Chlorki	≤ 0,10 % mas.
SO ₃	≤ 3,0 % mas.
CaO wolny	≤ 2,5 % ¹⁾ mas.
CaO reaktywny	≤ 10 % mas.
SiO ₃ reaktywny	≥ 25 %
Sumaryczna zawartość tlenków: SiO ₃ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	≥ 70 %
Zawartość MgO	≤ 4,0 % mas.
Całkowita zawartość alkaliów w przeliczeniu Na ₂ O _{eq}	≤ 5,0 % mas.
Zawartość rozpuszczonych związków fosforu w przeliczeniu na P ₂ O ₅	≤ 100 mg/kg
¹⁾ Popiół lotny, w którym zawartość wolnego CaO jest większa niż 1,0 % masy, lecz nie większa niż 2,5 %, może być akceptowany pod warunkiem zachowania stałości objętości – próba Le Chateliera max. 10 mm	

Tablica 5. Składu chemicznego lotnego popiołu fluidalnego (*Kledyński i inni, 2004*)

Lp.	Oznaczenie	Zawartość po przeliczeniu na stan wyjściowy
		[% wag.]
1	2	3
1	SiO ₂	46,67
2	Fe ₂ O ₃	7,61
3	Al ₂ O ₃	23,55
4	BaO	0,10
5	TiO ₂	0,92
6	CaO	6,02
7	MgO	2,53
8	SO ₃	4,42
9	P ₂ O ₅	0,33
10	Na ₂ O	0,81
11	K ₂ O	2,40
12	straty prażenia	4,18
13	CaO reaktywne	2,93
14	chlorki	< 0,09

Porównując dane zawarte w tablicach 4 i 5 widać, iż wyraźnie jest przekroczona zawartość niezwiązanego CaO. Tlenki MgO i CaO są związkami niepożądanymi w popiele ze względu na możliwość wywołania destrukcyjnych zmian w betonie w wyniku zbyt późnej hydratacji, spowodowanej małą reaktywnością CaO i MgO powstałych w wysokich temperaturach. Czynnikiem dodatkowo opóźniającym hydratację tlenku wapnia mogą być szkliste otoczki pokrywające powierzchnie ziaren CaO i utrudniające dostęp wody do ich wnętrza. Hydratacja CaO i MgO zachodzi ze znaczną zmianą objętości i powoduje powstanie naprężeń rozciągających w nieplastycznym już zaczynie, które prowadzą do powstawania spękań, a nawet mogą doprowadzić do zniszczenia betonu (*Kurdowski, 1991*).

Kolejnym niepożądanym składnikiem w popiele są niespalone części węgla. Wartość strat prażenia podana w tablicy 5 klasyfikuje popiół w najwyższej kategorii – A. Jednak lotne popioły fluidalne wykazują wysokie straty prażenia, co może wpłynąć na zmniejszenie skuteczności działania domieszek chemicznych, w wyniku ich adsorpcji na ziarnach koksiku.

Wysoka zawartość niespalonego węgla w popiele nie pozwala również na uzyskanie betonu mrozoodpornego. Wprowadzenie do betonu wysokiej jakości popiołów lotnych, dzięki kulistemu kształtowi ich ziaren (popiół ze spalania konwencjonalnego), wydatnie poprawia urabialność mieszanki betonowej, co jest ważne, zwłaszcza w przypadku betonów pompowalnych, a także poprawia spoistość mieszanki betonowej oraz ogranicza tendencję do odsączania wody. W przypadku popiołu fluidalnego, którego ziarna mają odmienny kształt (fotografia 2) mamy do czynienia z efektem odwrotnym, tzn. brakiem urabialności i spoistości mieszanki betonowej.

Straty prażenia popiołów lotnych stanowią również miernik wpływu popiołów lotnych na ilość wody niezbędnej do uzyskania pożądanej konsystencji zapraw i betonów. Znaczna zawartość niespalonego węgla, obserwowana w popiołach gorszej jakości (zazwyczaj w popiołach o grubszym uziarnieniu), jest przyczyną zwiększenia ilości wody zarobowej, natomiast popioły drobne, zawierające niewielkie ilości niespalonego węgla, zmniejszają ilość wody zarobowej w betonie (*Giergiczny, 2005*).

Wśród wymagań normowych wymienionych w tabelicy 4, zwraca uwagę dość liberalne ustalenie dopuszczalnej granicy zawartości alkaliów ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) w popiołach lotnych. Norma *EN 450:2004* dopuszcza do zastosowania w betonach popioły lotne o zawartości $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} < 5,0\%$ całkowitej masy popiołu. Założenie, że taka zawartość alkaliów w popiele nie stanowi zagrożenia dla betonu, spowodowanego reakcją alkalia-krzemionka jest słuszne, gdyż występujące w krzemionkowych popiołach lotnych alkalia są bardzo trudno rozpuszczalne i w ograniczony sposób wpływają na zmianę składu cieczy w porach betonu. Stąd też wzrost zawartości popiołu w cemencie powoduje obniżenie stężenia alkaliów w fazie ciekłej, pomimo tego, że zawartość $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ w popiele jest znacznie większa niż w klinkierze portlandzkim. Ilość alkaliów, jaka może przejść z popiołu do roztworu, uzależniona jest głównie od rodzaju popiołu i warunków jego powstania. Niestety najwięcej alkaliów przechodzi do

roztworu z popiołów uzyskanych ze spalania w kotłach fluidalnych (*Giergiczyński, 2005*).

Podsumowując omówione wyżej wymagania co do składu chemicznego popiołów należy podkreślić niechęć w stosowaniu lotnych popiołów fluidalnych jako dodatku do cementów i do betonów. Podstawową wadą, która dominuje i umacnia wszystkich sceptycznie nastawionych, jest znaczne zwiększenie wodożądności mieszanki betonowej z popiołem fluidalnym oraz szybsza utrata urabialności w stosunku do mieszanki z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego ze spalania konwencjonalnego.

Negatywne właściwości popiołów fluidalnych nie potwierdzają się w zastosowaniu do zawiesin twardniejących. Zmieniają one wydatnie strukturę zawiesin wpływając na ich właściwości technologiczne i użytkowe (*Klędyński i inni, 2004*).

Duża wodożądność popiołu nie wpływa niekorzystnie na właściwości zawiesin twardniejących zarówno w stanie płynnym jak i po stwardnieniu, ze względu na przeważającą objętościowo ilość wody w zawiesinie.

Podobnie negatywny wpływ dodatku lotnego popiołu fluidalnego na urabialność mieszanki betonowej w zawiesinach ma marginalne znaczenie.

Wszystkie pozytywne cechy dodatku popiołu wymienione wyżej wpływają korzystnie na właściwości zawiesin twardniejących.

Wydaje się, że różnice w efektach dodawania popiołów fluidalnych do betonów i zawiesin twardniejących biorą się z dużej zawartości wody w zawiesinach oraz obecności koloidalnej fazy bentonitowej.

W dalszym ciągu są prowadzone badania nad możliwością i sposobem zastosowania lotnego popiołu fluidalnego w zawiesinach twardniejących wykorzystywanych jako materiał na przesłony przeciwfiltracyjne.

Ponieważ popiół fluidalny nie spełnia istotnych wymagań normy *PN – EN 450:2004*, aby zmienić jego właściwości i uzdatnić go do wykorzystania np. jako dodatek do betonów stosuje się m.in. aktywację mechaniczną (rozdrabnianie) (*Nowak i inni, 2000*).

Wiedza na temat rozdrabniania (mielenia) na obecnym etapie nauki nie jest pełna. Brak konkretnej uogólnionej teorii rozdrabniania spowodowany jest różnorodnością zjawisk wpływających na ten proces, gdyż teoria rozdrabniania wiąże się zarówno z fizyką jak i chemią ciała stałego, a także teorią pękania, wytrzymałością materiałów, krystalografią i wieloma innymi dziedzinami (*Nowak i inni, 2000*).

Cząstki materiału przeznaczonego do rozdrobnienia początkowo pozostają w stanie równowagi sił. Zarówno siły wiązań atomowych, jak i siły odpychające cząstki od siebie równoważą się aż do momentu, gdy do układu zostanie doprowadzona energia zewnętrzna, która objawiać się będzie wywołaniem stanu naprężeń. Proces rozdrabniania polega na zakłóceniu stanu równowagi występujących w układzie sił poprzez doprowadzenie do niego energii zewnętrznej.

Całkowita energia układu termodynamicznego składa się z energii kinetycznej E_k , energii potencjalnej E_p i energii wewnętrznej U .

W procesie rozdrabniania główną rolę odgrywa energia kinetyczna natomiast zmiany energii potencjalnej są pomijalne. Bilans energii zamknięty zostaje sumą energii kinetycznej przekazywanej podczas zderzeń do ziaren i zmiany ich energii wewnętrznej ΔU . Energia kinetyczna dostarczona do układu objawia się przyrostem energii wewnętrznej ziarna $\Delta U_{(p)}$, w której skład wchodzi zarówno przyrost potencjalnej energii wewnętrznej ziarna związanej z objętością $\Delta U_{(p)V}$, jak również przyrost potencjalnej energii wewnętrznej ziarna związanej z powierzchnią $\Delta U_{(p)A}$.

Rozdrabnianie materiału następuje tylko wtedy, gdy powierzchnia właściwa po procesie rozdrabniania jest większa od powierzchni właściwej występującej przed przeprowadzeniem procesu. Część dostarczonej do rozdrabnianego materiału energii, to energia objawiająca się w postaci potencjalnej energii wewnętrznej związanej z powierzchnią właściwą materiału przed rozdrobnieniem. Energia ta nie ma wpływu na rozdrabnianie materiału i jest bezpośrednio zależna od powierzchni właściwej próbki przed rozdrabnianiem (im większa powierzchnia właściwa przed procesem rozdrabniania, tym większa część energii dostarczanej do

układu nie ma wpływu na rozdrabnianie). Jest to tzw. energia progowa E_{pr} , którą trzeba dostarczyć do układu, aby można go było następnie rozdrobnić:

$$E_{pr} = \Delta U_{(p)V} + \Delta U_{(p)A_0} = \frac{\sigma_m^2}{2E} \cdot V + \alpha \cdot A_0 \quad (18)$$

gdzie:

E_{pr} – energia progowa powodująca inicjowanie procesu rozdrabniania [J];

$\Delta U_{(p)V}$ – zmiana energii wewnętrznej związanej z objętością [J];

$\Delta U_{(p)A}$ – zmiana energii wewnętrznej związanej z istniejącą powierzchnią właściwą [J];

σ_m – wytrzymałość na ściskanie [Pa];

E – moduł Younga [Pa];

V – całkowita objętość ośrodka (próbki) [m³];

A_0 – powierzchnia właściwa przed rozdrobieniem [m²/g];

α – energia jednostkowa zerwanych wiązań cząsteczek na powierzchni ziarna [J].

Energia dostarczana do układu podczas rozdrabniania nie wpływająca bezpośrednio na wzrost powierzchni właściwej, a mianowicie energia powodująca odkształcenia rozdrabnianego materiału, wiązana przez powierzchnię właściwą przed rozdrabnianiem nie pozostaje bez wpływu na właściwości materiału mielonego. Zmiany energetyczne w rozdrabnianym materiale powodować mogą zmniejszenie wymaganej energii cieplnej podczas reakcji, jak również obniżanie temperatury podczas reakcji. Energia doprowadzana do układu powoduje zmiany właściwości fizycznych i chemicznych materiału. Proces rozdrabniania powoduje obok zwiększania powierzchni właściwej oczyszczanie powierzchni z zaadsorbowanych na powierzchniach zanieczyszczeń, zatem uwalnia już istniejącą powierzchnię zewnętrzną czyniąc ją zdolną do reakcji ze związkami, które zostaną do niej celowo doprowadzone.

Umożliwia to skuteczniejsze wykorzystywanie powierzchni właściwej substancji.

Powodowanie zmian wielkości powierzchni właściwej, a także ingerencja w jej strukturę podczas rozdrabniania może powodować zmiany wartości i rozkładu ładunków powierzchniowych. W ziarnach mogą występować podczas rozdrabniania niejednorodności stanu naprężeń, co powodować może powstawanie nowych mikropęknięć. W efekcie przyczynić się to może do rozwinięcia powierzchni pęknięć już istniejących, co z kolei prowadzi do przyspieszenia procesu rozdrabniania.

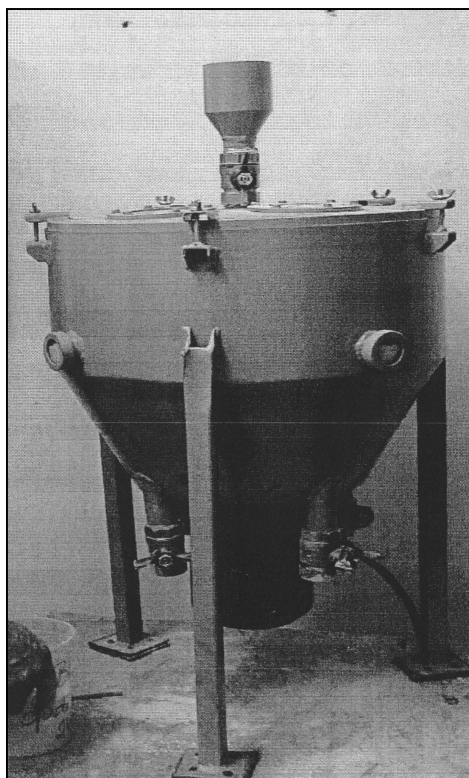
Niejednorodności kształtu i rozmiarów rozdrabnianego materiału mogą także przyczyniać się do powstawania lokalnych niejednorodności stanu naprężeń. Duże znaczenie w kwestii rozdrabniania ma występowanie w mielonych materiałach defektów strukturalnych, a także różnego rodzaju domieszek i zanieczyszczeń, które to przyczyniają się w znacznym stopniu do potęgowania procesu rozdrabniania.

Mechaniczna aktywacja polega na odpowiednim dostarczeniu energii mechanicznej do rozdrobnionego materiału tak, aby nie nastąpiło dalsze zmniejszenie rozmiarów ziaren, lecz zmiana ich wewnętrznej energii, struktury porów oraz powstanie aktywnych centrów na odświeżonej wskutek tarcia i zderzeń powierzchni ziaren.

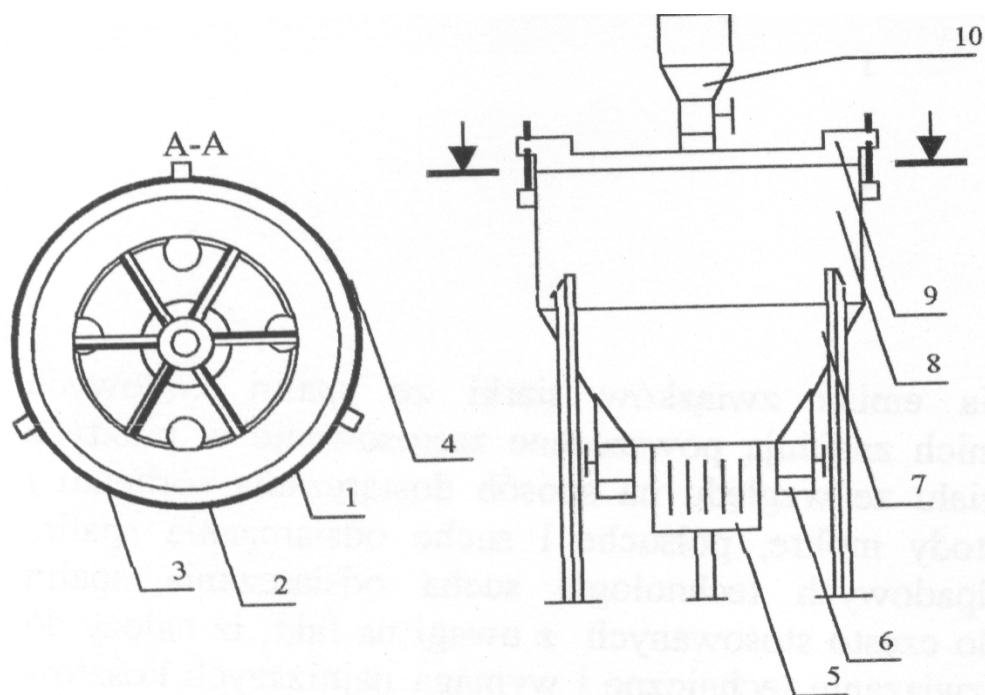
Aktywacja mechaniczna jest więc procesem fizycznym, nie wymagającym stosowania odczynników chemicznych, przeprowadzanym w aktywatorach mechanicznych (*Patent nr 180380*). Jest to zaleta tej technologii, gdyż nie wprowadza się do procesu aktywacji związków chemicznych, co wymagałoby uciążliwych badań ich długoterminowego wpływu na produkt aktywacji.

Wirnik aktywatora przekazując energię gęstemu aerozolowi cząstek drogą swobodnych zderzeń powoduje tworzenie się nowych i rozwój już istniejących defektów w strukturze popiołu oraz deaglomerację większych cząstek.

Do obróbki mechanicznej popiołu fluidalnego wykorzystano aktywator mechaniczny przedstawiony na fotografii 3 oraz na rysunku 5.



Fot. 3. Aktywator mechaniczny



Rys. 5. Aktywator mechaniczny

1 – łopatki wirnika, 2 – otwory wylotowe, 3 – osłona wirnika, 4 – obudowa, 5 – silnik, 6 – króćce wylotowe materiału aktywowanego z zaworami, 7 – komora materiału aktywowanego, 8 – komora aktywacji, 9 – pokrywa aktywatora, 10 – otwór wylotowy materiału do aktywacji z zaworem

5. Przedmiot, cel i teza pracy

Na właściwości zawiesziny twardniejącej wydatnie wpływają jej składniki oraz warunki wykonywania zarobu (węzeł technologiczny).

Jednym ze składników zawieszin twardniejących mogą być popioły lotne. Jest to materiał mineralny, wykazujący właściwości wiążące (rozdział 4), co powoduje, że popiół może być nie tylko wypełniaczem, ale i dodatkowym spoiwem.

Możliwość zastosowania popiołów z konwencjonalnego spalania w piecach pyłowych węgla kamiennego lub brunatnego, jako dodatku mineralnego lub dodatkowego spoiwa w betonach lub zawieszinach twardniejących została zbadana i potwierdzona w praktyce (*Bastian, 1980; Giergiczny, 2005; Giergiczny, Gawlicki, 2004*).

Aplikacja popiołów fluidalnych do betonów okazała się trudna ze względu na specyficzne właściwości tych odpadów (rozdział 4), a sam popiół jest traktowany jako nieprzydatny odpad. Odmienność cech i właściwości popiołów fluidalnych można wykorzystać w ich zastosowaniu do zawieszin twardniejących, które są – mimo wielu podobieństw – materiałem innym niż beton (rozdział 2.1).

Badania zawieszin twardniejących z dodatkiem popiołów ze spalania konwencjonalnego wykazały poprawę odporności zawieszin na korozję, w przypadku niektórych agresywności środowiska wodnego, przy kapilarno - dyfuzyjnym transporcie agresywnych substancji (*Kledyński, 2004*). Ma to szczególne znaczenie, gdy przesłony przeciwfiltracyjne służą do separacji wód podziemnych od źródeł zanieczyszczenia.

Analogiczne badania zawieszin z popiołami fluidalnymi są prowadzone dopiero od kilku lat.

Skomplikowana natura przemian chemicznych zachodzących w mineralnych materiałach wiążących oraz właściwości popiołów fluidalnych sprawiają, że ich dodatek do zawieszin wymaga głębszego rozpoznania. Szczególnym wyzwaniem i zarazem celem pracy jest wyznaczenie przepuszczalności hydraulicznej zawieszin twardniejących z popiołami fluidalnymi, które pracują w warunkach agresywności chemicznej

środowiska wodno-gruntowego, z czym mamy do czynienia w przesłonach przeciwfiltracyjnych wykonywanych w obiektach ochrony środowiska (składowiska odpadów, ochrona ujęć wód podziemnych przed zanieczyszczeniem itp.).

Przedmiotem pracy są badania przepuszczalności hydraulicznej zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołów fluidalnych.

Celem pracy jest:

- uzyskanie (zmierzenie) przepuszczalności hydraulicznej zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołów fluidalnych aktywowanych i nieaktywowanych mechanicznie, o różnych składach i właściwościach oraz w kontakcie z wybranymi roztworami chemicznymi, agresywnymi wobec spoiwa cementowego;
- określenie związków między przepuszczalnością hydrauliczną, a innymi właściwościami zawiesin;
- zbadanie wpływu struktury zawiesin (ciała porowatego) na ich przepuszczalność hydrauliczną.

Teza pracy brzmi:

Popioły ze spalania fluidalnego mogą być składnikiem zawiesin twardniejących o korzystnych i trwałych właściwościach użytkowych, zwłaszcza niskiej przepuszczalności hydraulicznej, niezbędnych w przesłonach przeciwfiltracyjnych wykonywanych z tego materiału w środowiskach agresywnych chemicznie.

6. Badania zawiesin twardniejących

6.1. Zakres badań

Badania zawiesiny twardniejącej zostały podzielone na dwie części:

- badania wstępne;
- badania właściwe.

W badaniach wstępnych poszukiwano receptur zawiesin twardniejących o właściwościach umożliwiających ich ewentualne praktyczne zastosowanie. Warunek ten doprowadził do ograniczeń składu zawiesin ze względu na ich właściwości w stanie płynnym (ograniczona lepkość i sedimentacja) oraz w stanie po stwardnieniu (wytrzymałość na ściskanie i współczynnik przepuszczalności hydraulicznej).

Badania wstępne zawiesiny w stanie płynnym obejmowały pomiar:

- gęstości objętościowej;
- lepkości umownej;
- odstoju dobowego wody.

Po wykonaniu badań parametrów zawiesin w stanie płynnym zostały wykonane próbki do badań właściwości zawiesiny stwardniającej. Badano przepuszczalność hydrauliczną k_{10} zawiesiny oraz wytrzymałość na ściskanie jednoosiowe f_c po 14, 28 i 60 dniach dojrzewania.

Wstępne badania przepuszczalności hydraulicznej z użyciem agresywnych mediów (Klędyński i inni, 2004) wykonane zostały dla próbek po 14 i 60 dniach dojrzewania. Próbki poddane zostały krótkotrwałej i długotrwałej ekspozycji na filtracyjne oddziaływanie roztworów agresywnych chemicznie (0,5 % roztwór HNO_3 , 1,0 % roztwór Na_2SO_4) i wody destylowanej.

W czasie ekspozycji krótkotrwałej, trwającej jeden dzień, wykonane zostały badania przepuszczalności hydraulicznej przy zmiennym skokowo początkowym gradiencie hydraulicznym (rozdział 6.2.3.). Wyniki tych badań przedstawiono w tabelicy 6.

Tablica 6. Wyniki badania współczynnika przepuszczalności hydraulicznej k_{10} [m/s] zawiesin poddanych krótkotrwałej filtracji (jednodniowa) agresywnymi roztworami, po 14 i 60 dniach dojrzewania (Kledyński i inni, 2004)

Lp.	Receptura	korozja ługująca		korozja siarczanowa		korozja kwasowa	
		po 14 dniach	po 60 dniach	po 14 dniach	po 60 dniach	po 14 dniach	po 60 dniach
1	2	3	4	5	6	7	8
1	PKN ¹⁾	$1,88 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	$1,90 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$8,33 \cdot 10^{-9}$
2	PKA ¹⁾	$1,32 \cdot 10^{-8}$	$1,44 \cdot 10^{-8}$	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$3,25 \cdot 10^{-9}$
3	PBN ¹⁾	$1,21 \cdot 10^{-8}$	$8,96 \cdot 10^{-9}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$8,80 \cdot 10^{-9}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$3,51 \cdot 10^{-9}$
4	PBA ¹⁾	$6,02 \cdot 10^{-9}$	$6,62 \cdot 10^{-9}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$	$7,23 \cdot 10^{-9}$	$3,10 \cdot 10^{-8}$	$6,55 \cdot 10^{-9}$

¹⁾ oznaczenia receptur:
 PKN – receptura z lotnym popiołem fluidalnym z węgla kamiennego, nieaktywowanym;
 PKA – receptura z lotnym popiołem fluidalnym z węgla kamiennego, aktywowanym;
 PBN – receptura z lotnym popiołem fluidalnym z węgla brunatnego, nieaktywowanym;
 PBA – receptura z lotnym popiołem fluidalnym z węgla brunatnego, aktywowanym.

Badanie podczas ekspozycji długotrwałej, trwającej 6 dni, miało wykazać odporność (lub jej brak) zawiesiny twardniejącej na działanie filtrującego, agresywnego medium. W badaniu wykorzystano metodę zmiennego, malejącego spadku hydraulicznego (rozdział 6.2.3).

Po analizie wyników został postawiony wniosek (Kledyński i inni, 2004), iż czas ekspozycji (1 lub 6 dni) był zbyt krótki, aby wywołać w zawieszynie zmiany korozyjne, mimo filtracyjnego transportu agresywnych cieczy.

Wstępne badania przepuszczalności hydraulicznej z użyciem agresywnych mediów wskazały jednak kierunek dalszych badań oraz pozwoliły lepiej dobrać czas ekspozycji zawiesin na agresję chemiczną, co zostało wykorzystane w niniejszej dysertacji.

Badania właściwe zawiesin twardniejących zostały wykonane na recepturach wytypowanych w badaniach wstępnych. W tej części badań, po powtórzeniu badań w zakresie realizowanym w badaniach wstępnych (powtórzenie na nowych zarobach zawiesiny), wykonano:

- badanie przepuszczalności hydraulicznej zawiesin o różnych składach, w dłuższym okresie trwania filtracji (160 dni) i przepuszczając przez próbki wodę wodociągową, destylowaną oraz dwa roztwory agresywne względem spoiw cementowych (roztwór kwasu azotowego i siarczanu sodu);

- badania struktury porowatości zawiesin.

6.2. Metody badań

6.2.1. Badania zawiesiny w stanie płynnym

Gęstość i lepkość umowną zawiesiny płynnej badano metodami opisanymi w normie *BN-90/1785-01*.

Gęstość objętościową ρ zawiesiny badano przy użyciu wagi *Barroida*. Pomiar ten polega na napełnieniu czystego naczynia wagi świeżo wymieszaną zawiesiną, a następnie przykryciu nakrywką i dociśnięciu jej aż do pełnego osadzenia. Następnie należy usunąć nadmiar zawiesiny, która powinna wypłynąć przez otworek przelewowy i wytrzeć naczynie z zewnątrz. Następnie ramię wagi umieszcza się w łożysku podstawy. I równowagę zawartość naczynia przez przesunięcie ciężarka wzdłuż ramienia do punktu, przy którym ramię wagi przyjmie poziome położenie wg wskazań poziomnicy. Odczyt na podziałce ramienia wskazany przez krawędź ciężarka od strony podparcia oznacza gęstość objętościową zawiesiny.

Niepewność pomiaru gęstości objętościowej zawiesiny oszacowano na $\Delta\rho = \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$.

Lepkość umowną L zawiesiny badano przy użyciu wiskozymetru wypływowego (*lejek Marsha*). Pomiar ten polega na przyknięciu palcem wylotu lejka, wlaniu przez sito świeżo wymieszanej zawiesiny aż lustro cieczy osiągnie poziom siatki. Następnie należy otworzyć wylot lejka i włączyć równocześnie stoper. Czas wypływu do cechowanego naczynie 1000 ml zawiesiny, mierzony w sekundach, jest umowną miarą lepkości.

Niepewność tego pomiaru oszacowano na $\Delta t = \pm 0,4 \text{ s}$.

Pomiar odstoju dobowego wody O_d polega na wlaniu zawiesiny do cylindra pomiarowego o określonej objętości (1 dm^3) i pozostawieniu go na dobę w bezruchu. Za odstój dobowy wody przyjmuje się procentowy udział objętości wody wydzielającej się samoistnie z 1 dm^3 zawiesiny w cylindrze pomiarowym.

Szacowana niepewność określenia odstoju wynosi 0,5 %.

6.2.2. Badania gęstości objętościowej i wytrzymałości na ściskanie zawiesiny po stwardnieniu

Gęstość objętościową stwardniałej zawiesiny określano na próbkach walcowych z form stalowych.

Po wyjęciu próbki z wody i jej powierzchniowym osuszeniu ważono ją i mierzono jej wymiary geometryczne (średnica i wysokość). Po obliczeniu objętości próbki, gęstość objętościową obliczano ze wzoru:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (19)$$

gdzie:

m – masa próbki, [g];

V – objętość próbki, [cm³].

Komponentami oznaczenia niepewności gęstości objętościowej są:

- niepewność pomiaru masy;
- niepewność wyznaczenia objętości próbki.

Masę próbek wyznaczono przez ważenie na wadze elektronicznej o niepewności pomiaru $\Delta m = \pm 0,05$ g.

Niepewność pomiaru średnicy i wysokości próbki oszacowano na $\Delta d = \Delta h = \pm 0,1$ cm.

Niepewność względna gęstości objętościowej $\Delta\rho/\rho$, badanej na próbkach $d = 8,0$ cm i $h \approx 8,0$ cm waha się w granicach od 5,0 do 8 % (*Polskie Centrum Badań i Certyfikacji, 1995*).

Badania wytrzymałości na ściskanie f_c wykonywano w prasie hydraulicznej ZD 20, na próbkach walcowych $d = h = 8,0$ cm.

Najpierw górną powierzchnię próbki (i w niektórych przypadkach dolną), jeżeli były nierówne, wyrównywano gipsem. Zabieg ten miał na celu dokładne dopasowanie powierzchni badanej próbki do głowic maszyny wytrzymałościowej.

Samo badanie wytrzymałości na ściskanie zawiesiny odbywało się według zasad adekwatnych do badania betonu, opisanych w normie *PN-EN 12390-Część 3*.

Ściskanie próbki odbywało się z przyrostem naprężeń 0,0026 – 0,0020 MPa/s, aż do zniszczenia próbki. Ścismano po 3 próbki w serii.

Wytrzymałość na ściskanie zawiesiny obliczano ze wzoru:

$$f_c = \frac{P_n}{A} \text{ [MPa]} \quad (20)$$

gdzie:

P_n – siła niszcząca, [N];

A – pole podstawy próbki, [m²].

Komponentami oszacowania niepewności wytrzymałości na ściskanie są:

- niepewność pomiaru siły;
- niepewność pomiaru pola przekroju próbki.

Niepewność wskazań siły na prasie hydraulicznej oszacowano na $\Delta P_n = \pm 0,05$ kN.

Niepewność pomiaru pola powierzchni podstawy próbki walcowej zależna jest od niepewności pomiaru średnicy próbki; niepewność tę oszacowano na $\Delta d = \pm 0,1$ cm.

Maksymalną niepewność względną wytrzymałości zawiesiny na ściskanie $\Delta f_c / f_c$ oszacowano na około 3,0%.

6.2.3. Badania przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej

Podstawy teoretyczne badania przepuszczalności hydraulicznej zawiesin twardniejących zostały szczegółowo opisane w rozdziale 3. Przegląd metod badawczych możliwych do wykorzystania w badaniach zawiesin został przedstawiony przez Garbulewskiego (*Garbulewski, 2003*).

Przepuszczalność hydrauliczna gruntów drobnoziarnistych i zawiesin twardniejących jest bardzo mała i w związku z tym czas potrzebny do uzyskania warunków równowagi dopływu i odpływu wody z próbki jest tak długi, że badanie w warunkach ustalonych jest rzadko stosowane. Powszechnie ogranicza się je do badań gruntów gruboziarnistych, łatwo przepuszczalnych.

W badaniach gruntów spoistych o małej przepuszczalności, stosowana jest natomiast metoda ze zmiennym gradientem, polegająca na określaniu w ustalonych momentach ($t_1, t_2, itd.$) wartości naporów hydrodynamicznych ($h_1, h_2 itd.$) wytwarzanych przez słup wody o powierzchni przekroju a , podczas przepływu przez próbkę o długości L_i i powierzchni przekroju poprzecznego A (Fratalocchi, Pasqualini, 1998).

Przepuszczalność hydrauliczna obliczana jest ze wzoru:

$$k_T = \frac{f L_i}{A \Delta t} \ln \frac{h_1}{h_2} \quad (21)$$

gdzie:

f – powierzchnia przekroju poprzecznego rurki zasilającej ($f = 3,8 \cdot 10^{-5} m^2$) [m^2];

L_i – długość (wysokość) badanej próbki [m];

A – pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki ($A = 0,044 m^2$) [m^2];

Δt – odstępy czasu [s];

$h_{1,2}$ – wartości naporów hydrodynamicznych na początku i na końcu okresu Δt [m].

Schemat badania pokazano na rysunku 6.

Zasadniczą zaletą tego typu badania jest możliwość pomierzenia małych objętości przepływającej wody i wymuszenia dużych naporów hydrodynamicznych.

W badaniach wykorzystano metodę badania przepuszczalności hydraulicznej przy zmiennym gradiencie (spadku) hydraulicznym.

Działanie na badaną próbkę medium filtrującego, jakim była woda lub agresywne roztwory wodne, odbywało się w sposób grawitacyjny.

Wykonywano dwa rodzaje pomiarów, ze względu na sposób przyłożenia gradientu początkowego:

- z rosnącym skokowo początkowym spadkiem hydraulicznym;
- z malejącym początkowym spadkiem hydraulicznym.

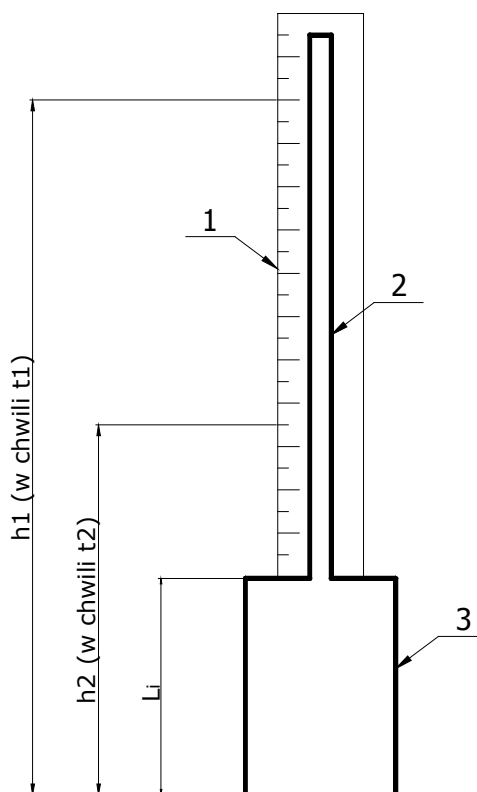
Spadek hydrauliczny i określano ze wzoru:

$$i = \frac{h}{L_i} \quad (22)$$

gdzie:

h – napór hydrodynamiczny, [m];

L_i – długość (wysokość) badanej próbki, [m].



Rys. 7. Schemat badania przepuszczalności hydraulicznej przy zmiennym spadku hydraulicznym

1 – skala pomiarowa; 2 – rurka z PVC; 3 – forma z próbką;
 h_1, h_2 – napory hydrauliczne w chwilach t_1, t_2

Badanie przepuszczalności hydraulicznej z rosnącym skokowo początkowym gradientem hydraulicznym polegało na skokowym podnoszeniu poziomu zwierciadła wody na określoną wysokość (przyrosty hydraulicznego spadku początkowego wynosiły kolejno: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 i 43,75) i odczycie gradientu końcowego po 30 minutach filtracji. Metoda badania przepuszczalności hydraulicznej z rosnącym skokowo początkowym gradientem hydraulicznym wykorzystywana była

do badania tzw. przepuszczalności hydraulicznej krótkotrwałej (*Kledyński i inni, 2004*).

Wyniki badań przy rosnącym skokowo początkowym gradientie przedstawiano na wykresach (przykład na rysunku 7) w układzie współrzędnych: spadek hydrauliczny – prędkość przepływu filtracyjnego.

Prędkość przepływu filtracyjnego v określano ze wzoru:

$$v = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (23)$$

gdzie:

v – prędkość filtracji [m/s];

V – objętość wody filtrującej w czasie t [m³];

A – pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki ($A = 0,044 \text{ m}^2$) [m²];

Δt – odstępy czasu [s].

$$V = f \cdot (h_1 - h_2) \quad (24)$$

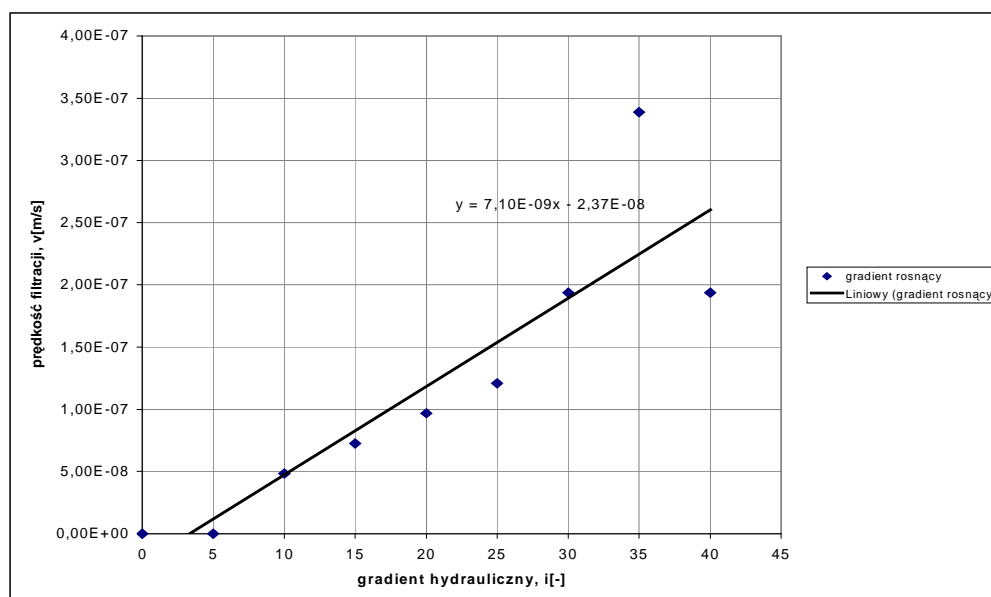
gdzie:

f – powierzchnia przekroju poprzecznego rurki zasilającej ($f = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$) [m²];

$h_{1,2}$ – wartości naporów hydrodynamicznych na początku i na końcu okresu Δt , [m].

Z wykresu wyznaczano spadek graniczny (gradient początkowy (*Wiłun, 1982*), poniżej którego nie występuje przepływ filtracyjny oraz wartość przepuszczalności hydraulicznej przy określonej temperaturze wody k_T (współczynnik kierunkowy prostej aproksymującej zależność prędkości filtracji od gradientu hydraulicznego). Miarodajną dla próbki wartość przepuszczalności hydraulicznej k_{10} określano ze wzoru (13).

Przeprowadzenie badania z malejącym początkowym gradientem hydraulicznym polegało na ustaleniu spadku początkowego i dokonywaniu pomiarów w określonych, kolejnych odstępach czasu t , w miarę opadania poziomu wody h w rurce zasilającej. Zakres stosowanych gradientów wynosił od 0 do 45.



Rys. 7. Prędkość filtracji w funkcji gradientu hydraulicznego - (metoda badania k_{10} przy rosnącym gradiencie hydraulicznym)

Wartość przepuszczalności hydraulicznej k_T przy danej temperaturze medium obliczano ze wzoru (21), natomiast miarodajną wartość k_{10} ze wzoru (13).

Komponentami oszacowania niepewności pomiaru przepuszczalności hydraulicznej są:

- niepewność pomiaru pola przekroju poprzecznego rurki pomiarowej;
- niepewność pomiaru wysokości próbki;
- niepewność pomiaru pola przekroju poprzecznego próbki;
- niepewność pomiaru czasu filtracji;
- niepewność pomiaru odczytu naporu hydrodynamicznego.

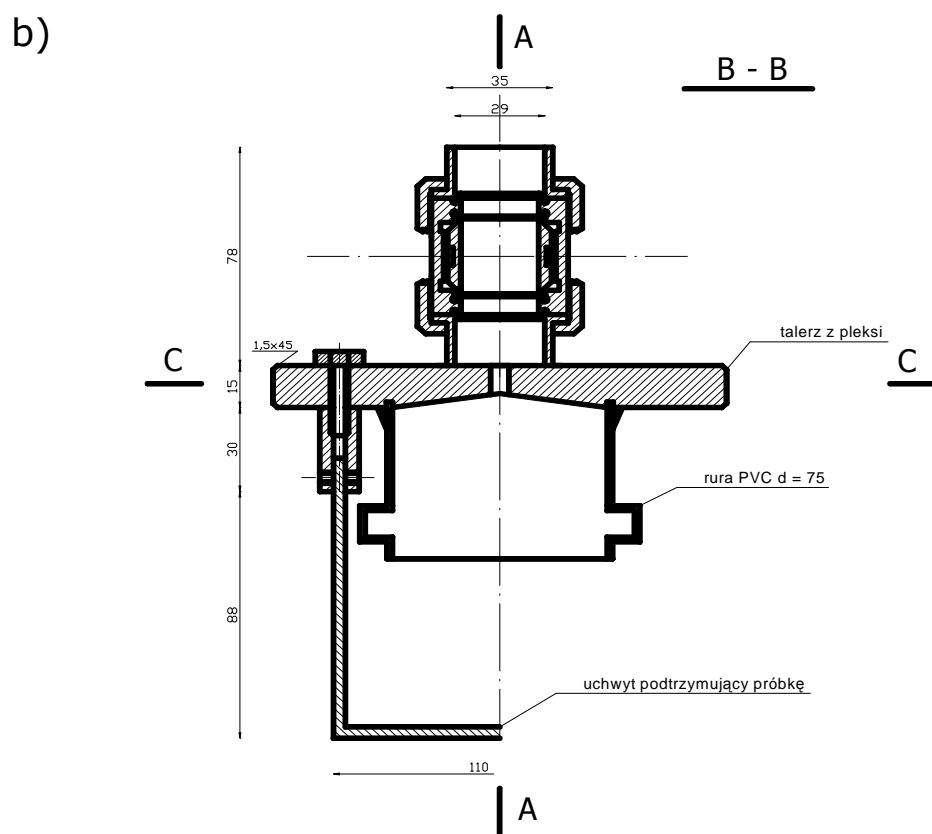
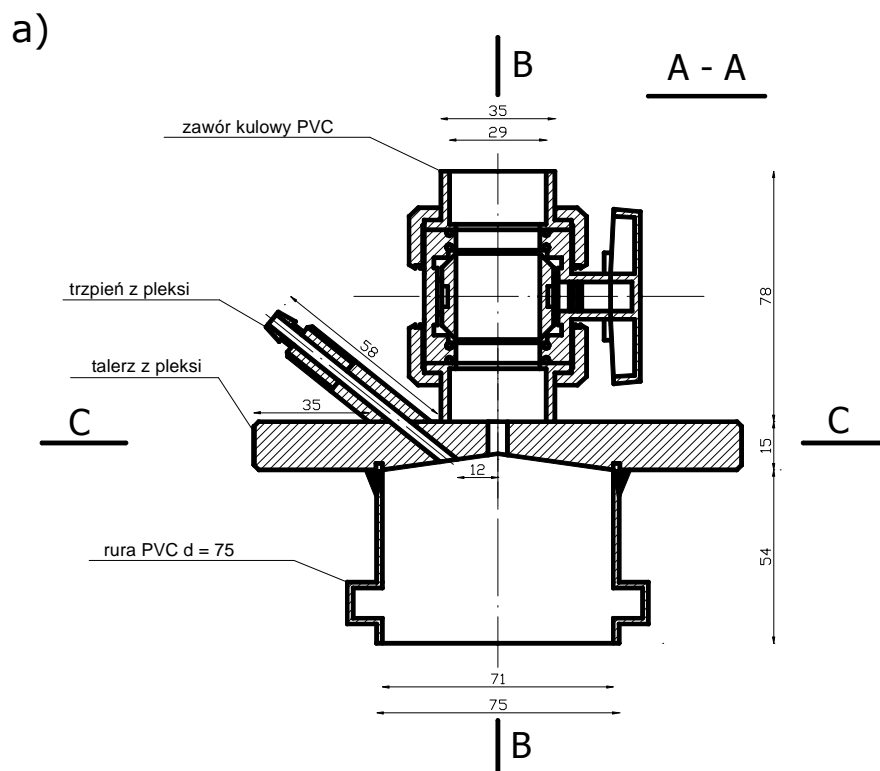
Niepewność pomiaru pola przekroju poprzecznego rurki pomiarowej zależy od dokładności pomiaru średnicy rurki ($\Delta d = \pm 0,0001$ m), oszacowano ją na $\Delta f = \pm 1,10 \cdot 10^{-6}$ m. Niepewność pomiaru wysokości próbki oszacowano na $\Delta L_i = \pm 0,001$ m. Niepewność pomiaru pola przekroju poprzecznego próbki zależy od dokładności pomiaru jej średnicy ($\Delta D = \pm 0,001$ m), niepewność tą oszacowano na $\Delta A = \pm 1,18 \cdot 10^{-4}$ m. Niepewność pomiaru czasu badania oszacowano na $\Delta T = \pm 1$ s. Niepewność

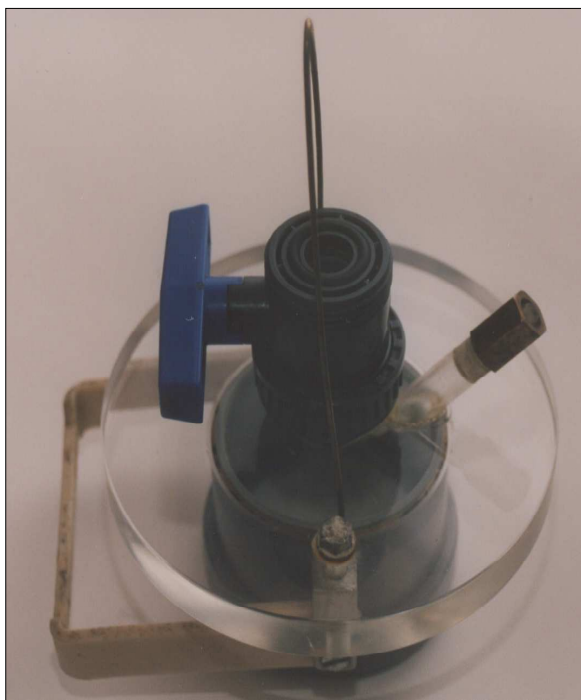
pomiaru odczytów naporów hydrodynamicznych oszacowano na $\Delta h = \pm 0,005$ m.

Ze względu na złożoność komponentów niepewności pomiarowych, w celu wyznaczenia niepewności względnej przepuszczalności hydraulicznej skorzystano z obliczenia jej przy pomocy różniczki zupełnej (*Plucińska, Pluciński, 2000*). Niepewność ma charakter błędu systematycznego maksymalnego. Maksymalną niepewność względną dla przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej $\Delta k_{10}/k_{10}$ oszacowano na około 15,0%.

W celu wykonania badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesin twardniejących zaprojektowano i skonstruowano specjalistyczną aparaturę pomiarową (*Kledyński i inni, 2004*). Tak nietypowa aparatura nie jest znormalizowana, ani ujęta w żadnych wytycznych. Przy tworzeniu oryginalnego aparatu opierano się jedynie na informacjach zawartych w literaturze, a także na doświadczeniach własnych. Aparat został wykonany z tworzyw sztucznych (pleksi i PVC), co ma zapobiec zniszczeniu go podczas badań z agresywnymi roztworami.

Aparat składa się z kołnierza wykonanego z pleksi, w którym umieszczony jest ciśnieniowy zawór kulowy z PVC. Zawór pełni funkcję zasilającą oraz odpowietrzającą. W celu skutecznego zamocowania próbki w górnym talerzu zamontowano uchylną obejmę, która zapobiega wysuwaniu się próbki z aparatu podczas działania ciśnienia słupa wody. Na rysunku 8 i fotografiach 4 i 5 przedstawiono oryginalną konstrukcję aparatu, natomiast rysunek 9 pokazuje formę na próbkę do badań. Forma, w której jest kształtowana próbka stanowi istotną część aparatury pomiarowej. W celu przeciwdziałania przeciekaniu filtrującej cieczy wzdłuż styku formy i stwardniałej zawiesiny, oprócz ryflowaniu na wewnętrznej powierzchni formy, wykonywano na niej (tuż przed zalaniem formy zawiesiną) pierścienie z plastycznego silikonu.





Fot. 4. Aparat do badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej (Kledyński i inni, 2004)



Fot. 5. Aparat do badań przepuszczalności hydraulicznej z próbką zawiesiny twardniejącej podczas badania (Kledyński i inni, 2004)

Przeprowadzenie badania z malejącym początkowym gradientem hydraulicznym polegało na umieszczeniu próbki w aparacie (rysunek 8) i zalaniu cieczą do poziomu wymuszającego gradient maksymalny równy 45. Nad każdą rurką pomiarową umieszczono plastikowy pojemnik połączony z nią na stałe elastycznym przewodem. Pojemnik dopełniano w miarę ubywania cieczy w taki sposób, aby nie dopuścić do zapowietrzenia rurki pomiarowej i ograniczyć do minimum zmiany gradientu w okresach między pomiarami przepuszczalności hydraulicznej.

Raz w tygodniu dokonywano sześciu pomiarów, rejestrując w odstępach półgodzinnych opadający poziom wody w rurce piezometrycznej. Ostatni odczyt wykonywano po kolejnej godzinie. Po zakończeniu serii odczytów uzupełniano ciecz w rurce pomiarowej (odpowietrzając ją) oraz pojemniku, ustalając gradient początkowy (maksymalny) na poziomie wyjściowym. W tym stanie pozostawiano próbki do dnia kolejnego badania, uzupełniając w miarę potrzeby poziom cieczy w pojemnikach.

Ekspozycja zawieszin na działanie filtracji trwała 160 dni. W dniu rozpoczęcia badań wiek próbek wynosił 65 dni. Zakres gradientów działających na próbki wynosił od około 20 do 45, przy czym gradienty niższe od 45 występowały tylko w dniach pomiarów przepuszczalności hydraulicznej (jeden raz w tygodniu) i trwały nie dłużej niż 4 godziny.

6.3. Przygotowanie próbek do badań

Po wyznaczeniu cech zawiesziny w stanie płynnym formowano próbki do badań po stwardnieniu. Próbki te były formowane w formach stalowych $d=h=80$ mm lub z PVC (rysunek 8).

Do związania próbki były przechowywane w formach pod okryciem z folii w pomieszczeniu laboratoryjnym. Po 3 – 4 dniach próbki były wyjmowane z form stalowych i zanurzane całkowicie w wodzie wodociągowej, w której dojrzewały do momentu badania. Próbki formowane w formach z tworzywa sztucznego i przeznaczone do badań

przepuszczalności hydraulicznej nie były wyjmowane z form, ale umieszczane w wodzie i tak przechowywane do momentu badania. Wszystkie próbki dojrzewały w temperaturze $+18^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$.

6.4. Receptury zawiesin w badaniach wstępnych

Do komponowania zawiesin wykorzystano następujące składniki:

- wodę wodociągową;
- bentonit sodowy Dywonit S (*AT-15-5508/2002*);
- cement CEM I 32,5R Ożarów (*PN-EN 197-1:2002*);
- nieaktywowany lotny popiół fluidalny z węgla kamiennego z Elektrociepłowni Katowice;
- aktywowany lotny popiół fluidalny z węgla kamiennego z Elektrociepłowni Katowice;
- nieaktywowany lotny popiół fluidalny z węgla brunatnego z Elektrowni Turów;
- aktywowany lotny popiół fluidalny z węgla brunatnego z Elektrowni Turów.

W celu uzyskania możliwie szerokiej informacji o wpływie składu zawiesin na przepuszczalność hydrauliczną oraz inne właściwości zarówno technologiczne, jak i użytkowe, skomponowano 32 receptury zawiesin twardniejących.

Składy receptur zostały przedstawione w tablicach 7 i 8 na dwa sposoby:

- zawartość suchych składników na 1000 dm^3 wody;
- zawartość składników w 1 m^3 zawiesiny.

Skład zawiesiny na 1000 dm^3 wody jest wygodną formą prezentacji podczas komponowania mieszaniny, natomiast przedstawienie składu na 1 m^3 zawiesiny jest bardzo pomocne z praktycznego punktu widzenia.

Receptury różniły się obecnością lub brakiem bentonitu oraz rodzajem popiołu (z węgla kamiennego lub brunatnego) i jego stanem (aktywowany lub nieaktywowany). Poza tym inne były stosunki w/s –

ilości wody zarobowej do zawartości spoiwa (cement i popiół) oraz stosunki c/p – zawartości popiołu do cementu. W tablicy 9 przedstawiono wskaźniki:

- w/p – stosunek wody do popiołu;
- w/c – stosunek wody do cementu;
- $w/(p+c)$ – stosunek wody do sumy popiołu i cementu;
- $w/(b+p+c)$ – stosunek wody do sumy bentonitu, popiołu i cementu;
- p/c – stosunek popiołu do cementu

dla receptur z dodatkiem bentonitu (receptury nr 1 ÷ 16). W tablicy 10 przedstawiono wartości tych parametrów dla receptur bez dodatku bentonitu (receptury 17 ÷ 32).

Tablica. 7. Składy receptur z aktywowanym i nieaktywowanym lotnym popiołem fluidalnym ze spalania węgla kamiennego

Lp.	Składnik	Receptura na 1000 dm ³ wody															
		1/PKN	2/PKA	3/PKN	4/PKA	5/PKN	6/PKA	7/PKN	8/PKA	17/PKN	18/PKA	19/PKN	20/PKA	21/PKN	22/PKA	23/PKN	24/PKA
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	Bentonit DYWONIT S, kg	40	40	40	40	40	40	40	40	0	0	0	0	0	0	0	0
3	Lotny popiół fluidalny z węgla kamiennego, kg	550	0	250	0	300	0	450	0	1000	0	417	0	606	0	513	0
4	Aktywowany lotny popiół fluidalny z węgla kamiennego, kg	0	550	0	250	0	300	0	450	0	1000	0	417	0	606	0	513
5	Cement CEM I 32,5R z cementowni Ożarów, kg	258	258	110	110	160	160	180	180	200	200	83	83	61	61	154	154
6	Suma suchych składników, kg	848	848	400	400	500	500	670	670	1200	1200	500	500	667	667	667	667
Lp.	Składnik	Receptura na m ³ zawiesiny twardniejącej															
		1/PKN	2/PKA	3/PKN	4/PKA	5/PKN	6/PKA	7/PKN	8/PKA	17/PKN	18/PKA	19/PKN	20/PKA	21/PKN	22/PKA	23/PKN	24/PKA
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	Woda wodociągowa, kg	768	768	871	879	850	857	808	805	691	698	860	865	804	804	810	810
3	Bentonit DYWONIT S, kg	31	31	35	35	34	34	32	32	0	0	0	0	0	0	0	0
4	Lotny popiół fluidalny z węgla kamiennego, kg	423	0	218	0	255	0	364	0	691	0	359	0	487	0	415	0
5	Aktywowany lotny popiół fluidalny z węgla kamiennego, kg	0	423	0	220	0	257	0	362	0	698	0	361	0	487	0	415
6	Cement CEM I 32,5R z cementowni Ożarów, kg	198	198	96	97	136	137	146	145	138	140	71	72	49	49	125	125

Tablica. 8. Składy receptur z aktywowanym i nieaktywowanym lotnym popiołem fluidalnym ze spalania węgla brunatnego

Lp.	Składnik	Receptura na 1000 dm ³ wody															
		9/PBN	10/PBA	11/PBN	12/PBA	13/PBN	14/PBA	15/PBN	16/PBA	25/PBN	26/PBA	27/PBN	28/PBA	29/PBN	30/PBA	31/PBN	32/PBA
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	Bentonit DYWONIT S, kg	30	30	30	30	30	30	30	30	0	0	0	0	0	0	0	0
3	Lotny popiół fluidalny z węgla brunatnego, kg	250	0	300	0	410	0	210	0	606	0	513	0	758	0	490	0
4	Aktywowany lotny popiół fluidalny z węgla brunatnego, kg	0	250	0	300	0	410	0	210	0	606	0	513	0	758	0	490
5	Cement CEM I 32,5R z cementowni Ożarów, kg	110	110	160	160	130	130	60	60	61	61	154	154	151	151	98	98
6	Suma suchych składników, kg	390	390	490	490	570	570	840	840	667	667	667	667	909	909	588	588
Lp.	Składnik	Receptura na m ³ zawiesiny twardniejącej															
		9/PBN	10/PBA	11/PBN	12/PBA	13/PBN	14/PBA	15/PBN	16/PBA	25/PBN	26/PBA	27/PBN	28/PBA	29/PBN	30/PBA	31/PBN	32/PBA
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	Woda wodociągowa, kg	885	881	859	859	838	834	908	908	807	807	816	816	754	754	825	834
3	Bentonit DYWONIT S, kg	27	26	26	26	25	25	27	27	0	0	0	0	0	0	0	0
4	Lotny popiół fluidalny z węgla brunatnego, kg	221	0	258	0	343	0	191	0	489	0	419	0	572	0	404	0
5	Aktywowany lotny popiół fluidalny z węgla brunatnego, kg	0	220	0	258	0	342	0	191	0	489	0	419	0	572	0	409
6	Cement CEM I 32,5R z cementowni Ożarów, kg	97	97	137	137	109	108	54	54	49	49	126	126	114	114	81	82

Tablica 9. Stosunki zawartości składników w recepturach z dodatkiem bentonitu (receptury 1-16)

Lp.	Receptura	Zależności				
		w/p	w/c	w/s	w/(b+p+c)	c/p
1	2	3	4	5	6	7
1	PKN ¹ i PKA ¹	1,82 - 4,00	3,88 - 9,09	1,24 - 2,50	1,18 - 2,50	0,40 - 0,53
2	PBN ¹ i PBA ¹	2,44 - 4,78	6,25 - 16,70	1,85 - 3,70	1,75 - 3,33	0,29 - 0,53

¹⁾ objaśnienia: jak w tablicy 6

Tablica 10. Stosunki zawartości składników w recepturach bez dodatku bentonitu (receptury 17-32)

Lp.	Receptura	Zależności				
		w/p	w/c	w/s	w/(b+p+c)	c/p
1	2	3	4	5	6	7
1	PKN ¹ i PKA ¹	1,00 - 2,40	5,00 - 16,39	0,83 - 2,00	-	0,10 - 0,30
2	PBN ¹ i PBA ¹	1,32 - 2,04	6,49 - 16,35	1,10 - 1,70	-	0,10 - 0,30

¹⁾ objaśnienia: jak w tablicy 6

6.5. Wyniki badań wstępnych

Zbadane właściwości zawieszin, o różnych recepturach zostały przedstawione w tablicy 11 i 12.

6.5.1. Wybór receptur do badań właściwych

Analiza wyników badań wstępnych (*Kledyński i inni, 2004*) polegała na zestawieniu zbadanych właściwości zawieszin w stanie płynnym (ρ , L , O_d) oraz po stwardnieniu (k_{10} , f_c) w funkcji parametrów charakteryzujących skład zawieszin (w/s , c/p , w/c , $w/(b+p+c)$, w/p) i wyznaczeniu zakresów dozowań składników, odpowiadających praktycznie użytecznym zawieszinom.

Przykład analizy pokazano na rysunkach 10-13.

Wytypowane do dalszych badań (właściwych) receptury zawieszin mieściły się w centrum wyznaczonych ograniczeń.

Tablica 11. Wyniki badań wstępnych dla receptur 1-24

Lp.	Oznaczenie		Receptura zawiesiny twardniejącej:							
			1/PKN	2/PKA	3/PKN	4/PKA	5/PKN	6/PKA	7/PKN	8/PKA
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
2	Gęstość objętościowa, g/cm ³		1,420	1,420	1,220	1,230	1,275	1,285	1,350	1,345
3	Lepkość umowna, s		76,0	54,0	40,0	38,0	40,0	38,0	46,0	43,0
4	Odstój dobowy wody, %		1,0	1,0	2,0	2,0	3,0	1,5	2,0	2,0
5	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	po 14 dniach	3,06	3,20	0,30	0,39	0,77	0,59	1,29	1,34
		po 28 dniach	4,05	5,22	0,48	0,40	1,21	0,92	1,54	2,16
		po 60 dniach	5,11	3,59	0,45	0,45	1,19	1,19	1,78	2,00
6	Współczynnik przepuszczalności hydraulicznej ⁽³⁾ k ₁₀ , m/s	po 14 dniach	6,73x10 ⁻⁹	5,59x10 ⁻⁹	7,95x10 ⁻⁸	8,74x10 ⁻⁸	5,05x10 ⁻⁸	4,73x10 ⁻⁸	1,60x10 ⁻⁸	1,04x10 ⁻⁷
		po 28 dniach	5,61x10 ⁻⁹	4,19x10 ⁻⁹	6,87x10 ⁻⁸	6,69x10 ⁻⁸	3,71x10 ⁻⁸	3,47x10 ⁻⁸	1,78x10 ⁻⁸	2,04x10 ⁻⁸
		po 60 dniach	4,57x10 ⁻⁹	3,71x10 ⁻⁹	6,13x10 ⁻⁸	1,43x10 ⁻⁷	2,79x10 ⁻⁸	3,31x10 ⁻⁸	1,86x10 ⁻⁸	2,27x10 ⁻⁸
Lp.	Oznaczenie		Receptura technologiczne zawiesiny twardniejącej:							
			17/PKN	18/PKA	19/PKN	20/PKA	21/PKN	22/PKA	23/PKN	24/PKA
1	2		11	12	13	14	15	16	17	18
2	Gęstość objętościowa, g/cm ³		1,520	1,535	1,290	1,298	1,340	1,340	1,350	1,350
3	Lepkość umowna, s		(1)	(2)	34,0	32,0	42,0	37,0	36,5	34,0
4	Odstój dobowy wody, %		2,0	2,0	30,0	37,0	13,0	17,0	18,0	22,0
5	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	po 14 dniach	3,82	5,39	1,19	1,30	0,59	0,75	2,31	2,87
		po 28 dniach	5,35	4,87	1,18	1,48	0,62	0,88	2,68	2,95
		po 60 dniach	6,05	6,29	1,42	1,78	0,86	1,33	3,09	3,57
6	Współczynnik przepuszczalności hydraulicznej ⁽³⁾ k ₁₀ , m/s	po 14 dniach	7,74x10 ⁻⁹	3,50x10 ⁻⁹	3,29x10 ⁻⁷	1,49x10 ⁻⁷	4,07x10 ⁻⁷	3,03x10 ⁻⁷	3,20x10 ⁻⁸	2,48x10 ⁻⁸
		po 28 dniach	7,88x10 ⁻⁷	2,73x10 ⁻⁹	3,04x10 ⁻⁷	1,66x10 ⁻⁷	3,39x10 ⁻⁷	2,37x10 ⁻⁷	4,77x10 ⁻⁸	2,80x10 ⁻⁸
		po 60 dniach	5,99x10 ⁻⁹	3,40x10 ⁻⁹	1,17x10 ⁻⁷	1,17x10 ⁻⁷	3,98x10 ⁻⁷	2,81x10 ⁻⁷	4,60x10 ⁻⁸	2,29x10 ⁻⁸

(1) – 9,5 cm – pomiaru dokonano wg PN-86/B-04360; (2) 11,3 cm – pomiaru dokonano wg PN-86/B-04360

(3) – przepuszczalność hydrauliczną wyznaczono przy skokowo rosnącym spadku hydraulicznym (rozdział 6.2.3)

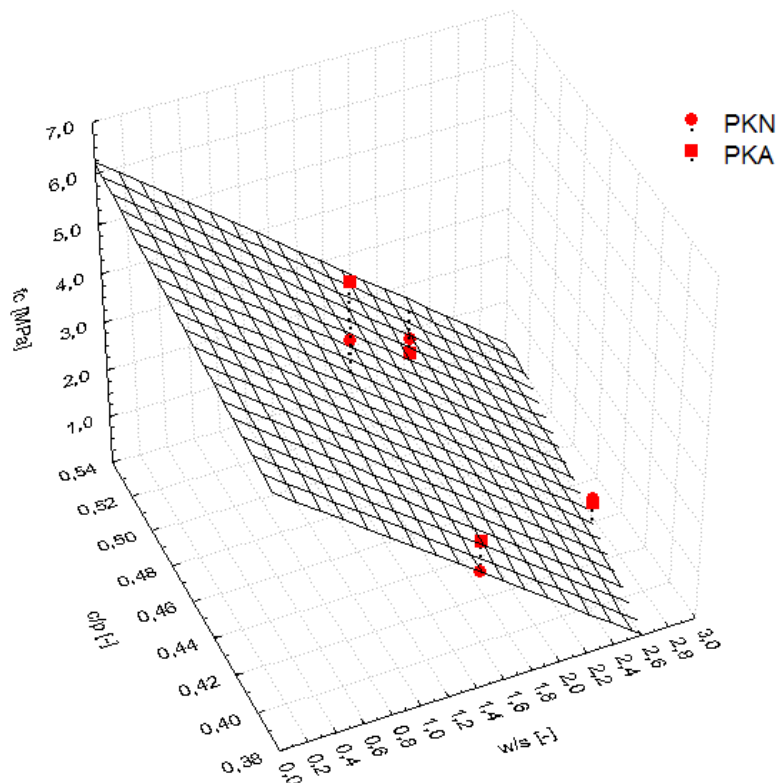
Tablica. 12. Wyniki badań wstępnych dla receptur 9-32

Lp.	Oznaczenie		Receptura technologiczne zawiesiny twardniejącej:							
			9/PBN	10/PBA	11/PBN	12/PBA	13/PBN	14/PKA	15/PBN	16/PBA
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
2	Gęstość objętościowa, g/cm ³		1,230	1,225	1,280	1,280	1,315	1,310	1,180	1,180
3	Lepkość umowna, s		50,0	60,0	48,0	65,0	60,0	65,0/600ml	44,0	64,0
4	Odstój dobowy wody, %		2,0	1,0	2,0	1,0	1,5	0,0	3,0	2,0
5	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	po 14 dniach	0,54	0,61	1,03	0,95	1,50	1,33	0,13	0,17
		po 28 dniach	0,65	0,65	1,38	1,53	1,53	1,66	0,17	0,19
		po 60 dniach	0,75	0,69	1,90	1,75	1,98	2,00	0,15	0,22
6	Współczynnik przepuszczalności hydraulicznej ⁽³⁾ k ₁₀ , m/s	po 14 dniach	1,11x10 ⁻⁷	1,37x10 ⁻⁷	2,80x10 ⁻⁸	2,80x10 ⁻⁸	5,68x10 ⁻⁸	3,41x10 ⁻⁸	4,96x10 ⁻⁷	2,99x10 ⁻⁷
		po 28 dniach	2,09x10 ⁻⁸	8,24x10 ⁻⁸	1,86x10 ⁻⁸	4,80x10 ⁻⁸	4,72x10 ⁻⁸	3,63x10 ⁻⁸	3,60x10 ⁻⁷	3,95x10 ⁻⁷
		po 60 dniach	6,75x10 ⁻⁸	6,95x10 ⁻⁸	2,99x10 ⁻⁸	2,42x10 ⁻⁸	6,06x10 ⁻⁸	4,16x10 ⁻⁸	3,30x10 ⁻⁷	2,83x10 ⁻⁷
Lp.	Oznaczenie		Receptura technologiczne zawiesiny twardniejącej:							
			25/PBN	26/PBA	27/PBN	28/PBA	29/PBN	30/PBA	31/PBN	32/PBA
1	2		11	12	13	14	15	16	17	18
2	Gęstość objętościowa, g/cm ³		1,345	1,345	1,360	1,360	1,440	1,440	1,310	1,325
3	Lepkość umowna, s		35,0	34,0	33,0	33,0	43,0	41,0	33,0	33,0
4	Odstój dobowy wody, %		15,0	13,0	23,0	21,0	7,0	4,0	27,0	25,0
5	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	po 14 dniach	0,75	0,82	2,66	2,55	2,75	2,47	1,59	1,58
		po 28 dniach	0,76	0,91	2,98	2,73	2,34	2,73	1,99	1,68
		po 60 dniach	0,96	0,88	3,23	3,10	2,83	3,30	2,01	1,89
6	Współczynnik przepuszczalności hydraulicznej ⁽³⁾ k ₁₀ , m/s	po 14 dniach	1,97x10 ⁻⁷	1,47x10 ⁻⁷	4,01x10 ⁻⁸	2,99x10 ⁻⁸	3,21x10 ⁻⁸	1,36x10 ⁻⁸	9,14x10 ⁻⁸	1,09x10 ⁻⁷
		po 28 dniach	1,86x10 ⁻⁷	1,44x10 ⁻⁷	2,75x10 ⁻⁸	3,36x10 ⁻⁸	1,13x10 ⁻⁸	1,52x10 ⁻⁸	1,01x10 ⁻⁷	7,52x10 ⁻⁸
		po 60 dniach	2,39x10 ⁻⁷	2,10x10 ⁻⁷	2,17x10 ⁻⁸	1,86x10 ⁻⁸	4,00x10 ⁻⁸	8,57x10 ⁻⁹	1,04x10 ⁻⁷	1,32x10 ⁻⁷

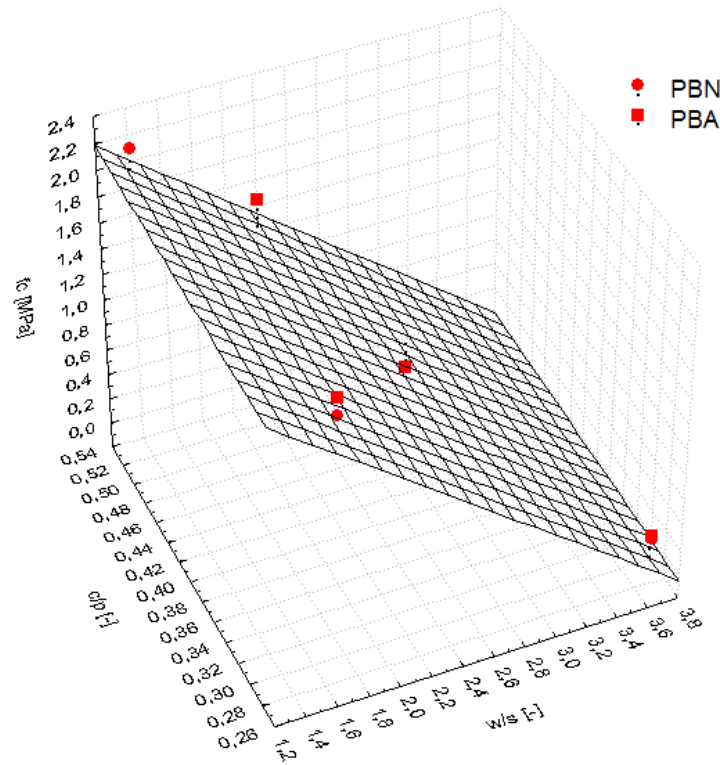
(3) – przepuszczalność hydrauliczną wyznaczono przy skokowo rosnącym spadku hydraulicznym (rozdział 6.2.3)

W tabelicy 13 przedstawiono receptury, natomiast w tabelicy 14 właściwości zawiesin w stanie płynnym, wyznaczonych do badań właściwych.

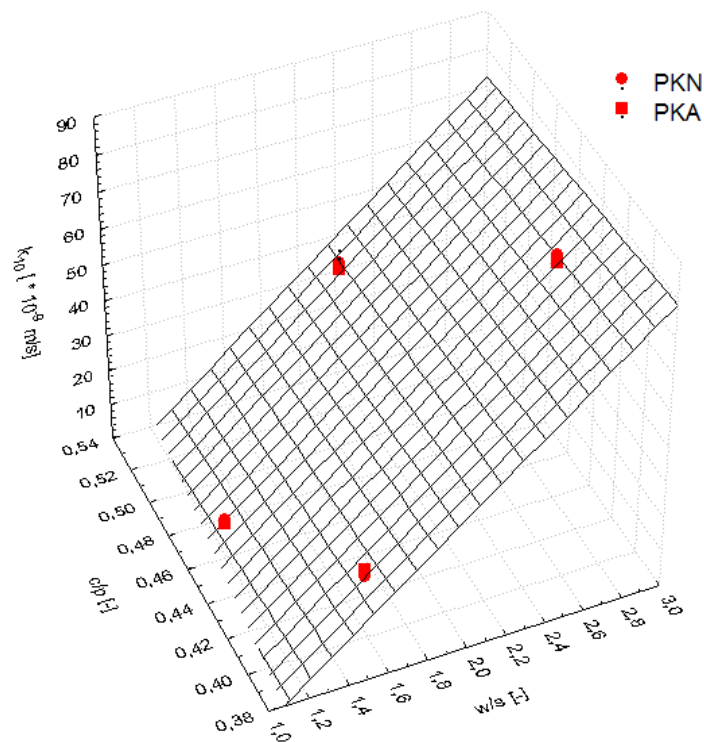
Recepty zawiesiny różnią się rodzajem popiołu (z węgla kamiennego oraz brunatnego) oraz jego stanem (nieaktywowany i aktywowany mechanicznie).



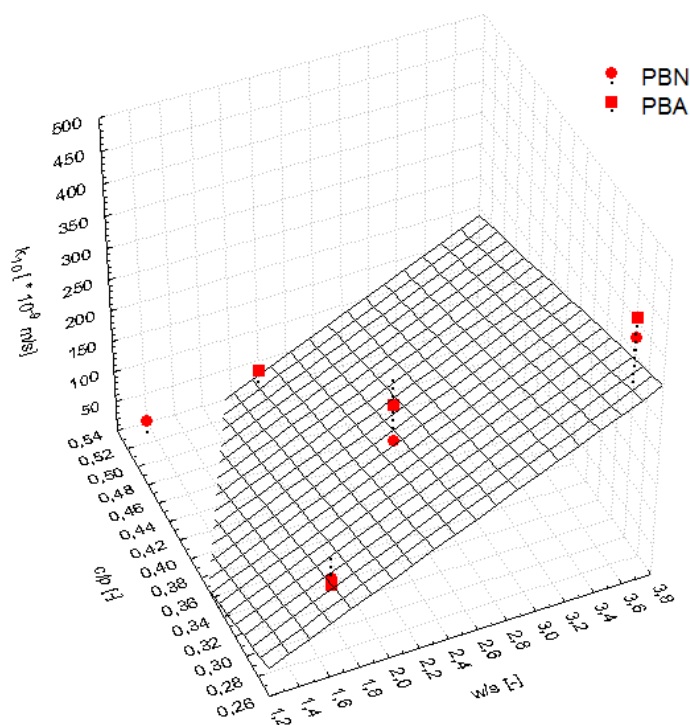
Rys. 10. Zależność wytrzymałości na ściskanie f_c [MPa] zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego od parametrów charakteryzujących ich skład, tj. wskaźników w/s oraz c/p oraz rodzaju popiołu fluidalnego (nieaktywowany - PKN i aktywowany - PKA) (Klędyński i inni, 2004)



Rys. 11. Zależność wytrzymałości na ścisnienie f_c [MPa] zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla brunatnego od parametrów charakteryzujących ich skład, tj. wskaźników w/s oraz c/p oraz rodzaju popiołu fluidalnego (nieaktywowany - PBN i aktywowany - PBA) (Klędyński i inni, 2004)



Rys. 12. Zależność współczynnika przepuszczalności hydraulicznej k_{10} [m/s] zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego od parametrów charakteryzujących ich skład, tj. wskaźników w/s oraz c/p oraz rodzaju popiołu fluidalnego (nieaktywowany - PKN i aktywowany - PKA) (Klędyński i inni, 2004)



Rys. 13. Zależność współczynnika przepuszczalności hydraulicznej k_{10} [m/s] zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla brunatnego od parametrów charakteryzujących ich skład, tj. wskaźników w/s oraz c/p oraz rodzaju popiołu fluidalnego (nieaktywowany - PBN i aktywowany - PBA) (Kledyński i inni, 2004)

Tablica 13. Receptury zawiesin twardniejących wytypowane do badań właściwych

Lp.	Składniki	PKN ¹⁾	PKA ¹⁾	PBN ¹⁾	PBA ¹⁾
1	2	3	4	5	6
1	woda wodociągowa, [dm ³]	1000	1000	1000	1000
2	bentonit Dywonit S [kg]	40	40	30	30
3	lotny popiół fluidalny z węgla kamiennego [kg]	323	0	0	0
4	aktywowany lotny popiół fluidalny z węgla kamiennego [kg]	0	323	0	0
5	lotny popiół fluidalny z węgla brunatnego [kg]	0	0	326	0
6	aktywowany lotny popiół fluidalny z węgla brunatnego [kg]	0	0	0	326
7	cement CEM I 32,5R [kg]	163	163	170	170

¹⁾Objaśnienia: jak w tablicy nr 6

Tablica 14. Parametry zawiesin twardniejących w stanie płynnym

Lp.	Parametry	PKN ¹⁾	PKA ¹⁾	PBN ¹⁾	PBA ¹⁾
1	2	3	4	5	6
1	Gęstość objętościowa [g/cm ³]	1,305	1,315	1,300	1,300
2	Lepkość umowna [s]	39,0	40,0	38,0	44,0
3	Odstój dobowy wody [%]	3,5	2,0	5,0	2,0

¹⁾Objaśnienia: jak w tablicy nr 6

6.5.2. Zestawienie niepewności statystycznych (przypadkowych) i ich porównanie z niepewnościami systematycznymi

Błędy statystyczne występują w każdym pomiarze i powodują rozrzut kolejnych odczytów danej wielkości. Wartość błędu przypadkowego zależy od liczby powtórzeń. Miarą błędu przypadkowego pojedynczego pomiaru jest m.in. odchylenie standardowe (*Plucińska, Pluciński, 2000*).

Odchylenia standardowe wyników powtórzeń badań poszczególnych właściwości odniesiono do wartości średnich (wskaźnik zmienności), wyrażono w procentach i zestawiono w tabelicy 15.

Tablica 15. Zestawienie niepewności systematycznych oraz przypadkowych (wskaźnik zmienności) badanych właściwości zawiesiny twardniejącej

Lp.	Rodzaj badania	Niepewności systematyczne	Niepewności przypadkowe
1	2	3	4
1	Gęstość objętościowa zawiesiny płynnej	1,0 [%]	0,2 [%]
2	Lepkość umowna	4,0 [%]	5,0 [%]
3	Odstój dobowy wody	0,5 [%]	5,0 [%]
4	Gęstość objętościowa zawiesiny po stwardnieniu	5,0 – 8 [%]	8,0 [%]
5	Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach twardnienia	3,0 [%]	10,0 [%]
6	Współczynnik przepuszczalności hydraulicznej	15,0 [%]	19,0 [%]

Z tablicy 15 wynika, że niepewności systematyczne są porównywalne z niepewnościami przypadkowym dla pomiarów lepkości umownej, gęstości objętościowej zawiesiny po stwardnieniu oraz dla współczynnika przepuszczalności hydraulicznej. Wpływ niepewności przypadkowych jest większy w pomiarach odstoju dobowego oraz wytrzymałości na ściskanie. Może to mieć związek z niejednorodnością badanego materiału. Wpływ niepewności systematycznych jest większy w pomiarze gęstości objętościowej zawiesiny płynnej, co wiąże się z niedoskonałością metody pomiarowej.

6.6. Badania właściwe

6.6.1. Sposób przeprowadzenia badań i ich wyniki

Na podstawie receptur zawiesin wyznaczonych do badań właściwych (tablica 13) zostały wykonane próbki zawiesiny twardniejącej (w sposób opisany w rozdziale 6.3) do badań po stwardnieniu.

Program badań właściwych obejmował określenie zmian przepuszczalności hydraulicznej zawiesin twardniejących w warunkach filtracyjnego transportu agresywnych cieczy. Przepuszczalność hydrauliczna materiału jest związana z jego mikrostrukturą i jej ewentualnymi zmianami na skutek oddziaływania agresywnych substancji. Poddanie zawiesin filtracyjnemu transportowi mediów agresywnych w stosunku do spoiwa cementowego pozwala także określić odporność korozyjną zawiesiny twardniejącej (lub jej brak) na określony rodzaj i intensywność agresywnej ekspozycji.

Badania przepuszczalności hydraulicznej z użyciem agresywnych mediów wykonano na podstawie doświadczeń zebranych podczas wcześniejszych badań (*Kledyński i inni, 2004*).

Śród typowych środowisk agresywnych wobec spoiwa cementowego wybrano trzy agresywności:

- *ługującą* - woda destylowana;
- *ogólnokwasową* - 0,5% roztwór HNO_3 ;
- *siarczanową* - 1,0% roztwór Na_2SO_4 .

Oprócz wymienionych roztworów chemicznych jako medium filtracyjne wykorzystywana była również woda wodociągowa – w celach porównawczych.

Badania właściwe przepuszczalności hydraulicznej z użyciem agresywnych mediów wykonano w sposób opisany w rozdziale 6.2.3, przy malejącym gradiencie hydraulicznym. Współczynnik przepuszczalności hydraulicznej określono raz w tygodniu, na podstawie odczytów naporów hydrodynamicznych (h), z sześciu okresów pomiarowych. Pierwszy pomiar wykonywano 30 minut po rozpoczęciu badań. Kolejne odczyty naporów hydrodynamicznych były dokonywane po kolejnych, 30 minutowych okresach pomiarowych. Ostatni, szósty pomiar był wykonany po 3 godzinach od rozpoczęcia badania. Po zakończeniu odczytów rurka piezometryczna i pojemnik plastikowy były odpowietrzane i napełniane odpowiednim medium filtracyjnym do ustalonego gradientu. W takim stanie próbki zawiesiny pozostawały do następnego cyklu pomiarowego.

Małe stężenia roztworów: kwasu azotowego (0,5 % masy) i siarczanu sodu (1,0 % masy) upoważniają do traktowania – w obliczeniach współczynnika przepuszczalności k_{10} – obydwu roztworów jak wody wodociągowej. Takie założenie jest słuszne, ponieważ brak jest wpływu lepkości i gęstości roztworów na przepuszczalność hydrauliczną zawiesin. Przepuszczalność hydrauliczną k_T obliczano ze wzoru (21) i przeliczano na wartość miarodajną k_{10} odpowiadającą temperaturze +10°C – wzór (13).

W załączniku I w tablicach Z.I.1 – Z.I.16 przedstawiono wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej uzyskane podczas badań właściwych.

6.6.2. Analiza uzyskanych wyników

Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesin twardniejących w warunkach filtracyjnego transportu agresywnych mediów przedstawiono w funkcji czasu na rysunkach 14 i 15 (zawiesiny z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego) oraz 16 i 17 (zawiesiny z dodatkiem popiołu z węgla brunatnego). Wykresy przedstawiają linie dopasowania (trendy) dla serii odpowiadających poszczególnym zawiesinom (recepturom) wyeksponowanym na filtrację wody wodociągowej, wody destylowanej, roztworu kwasu azotowego i roztworu siarczanu sodu.

Dla każdego terminu badania przepuszczalności hydraulicznej, wykorzystano cztery powtórzenia w cyklu pomiarowym, przy stopniowo malejącym spadku początkowym (odrzucono pierwszy i ostatni pomiar w serii). Wcześniej zbadano wpływ spadku hydraulicznego na wynik pomiaru przepuszczalności – w stosowanym zakresie spadków nie stwierdzono zależności między tymi wielkościami. Ponieważ po około 60 dniach badania próbka zawiesiny z aktywowanym popiołem z węgla kamiennego, poddana działaniu agresywności kwasowej, rozszczelniła się w strefie kontaktu z formą, badania nie kontynuowano. Na rysunku 15 wyniki

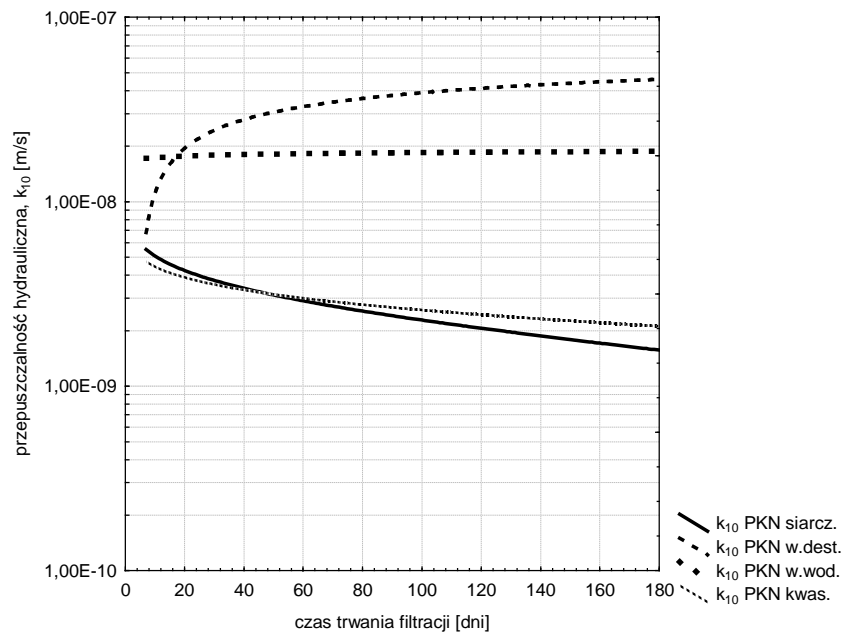
badania tej próbki pokazano w postaci punktów doświadczalnych i krzywej trendu ekstrapolowanej do końca analizowanego okresu.

Porównując wyniki badań długotrwałego, filtracyjnego oddziaływania cieczy agresywnych chemicznie wobec spoiw cementowych oraz wody wodociągowej na zawiesiny z lotnym popiołem fluidalnym można zauważyć różnice w zachowaniu się materiału zależnie od rodzaju agresywności i rodzaju wykorzystanego popiołu (kamienny i brunatny, nieaktywowany i aktywowany).

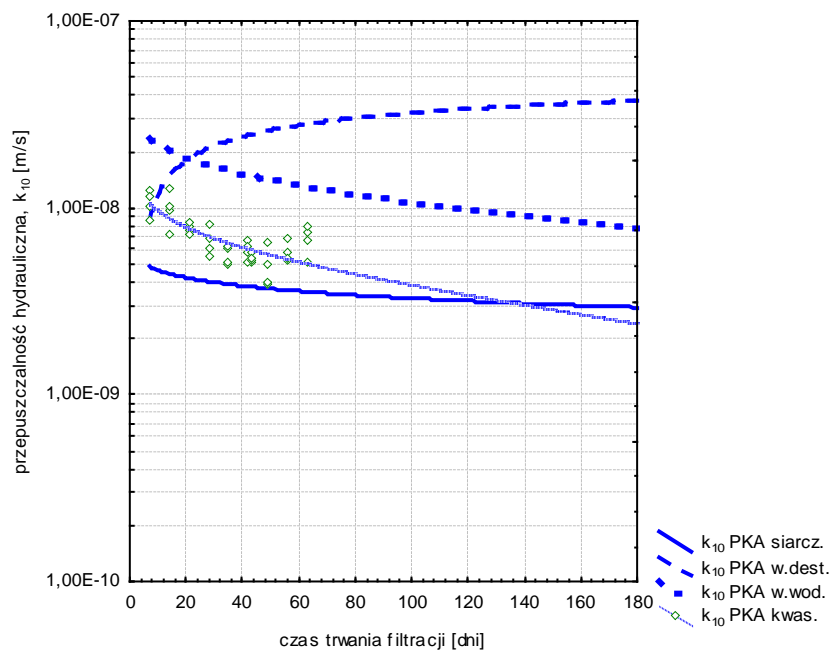
Woda destylowana powodowała rozszczelnienie materiału zawiesin z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego (PKN i PKA), wymywając niektóre ich składniki (najprawdopodobniej związki wapnia) (rysunki 14 i 15). Spowodowało to wzrost przepuszczalności hydraulicznej k_{10} od około $7,0 \cdot 10^{-9}$ m/s do około $4,5 \cdot 10^{-8}$ m/s w wypadku popiołu nieaktywowanego i od około $1,0 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $4,0 \cdot 10^{-8}$ m/s w wypadku popiołu aktywowanego. Różnice finalnych przepuszczalności zawiesin są mniejsze od niepewności pomiaru tej wielkości (około 15% wartości zmierzonej).

Zasadniczo inaczej zmieniały się przepuszczalności zawiesin poddanych działaniu agresywności kwasowej i siarczanowej – ich przepuszczalność spadała w czasie badań stabilizując się na poziomie około $(2 \div 3) \cdot 10^{-9}$ m/s. Większe różnice przepuszczalności hydraulicznej stwierdzono w początkowej fazie badań między zawiesiną z popiołem aktywowanym, przez którą filtrował roztwór kwasu azotowego i zawiesiną z popiołem nieaktywowanym, badanej z użyciem tego samego roztworu. Być może w ten sposób ujawnił się także efekt braku pełnej szczelności między formą i próbką zawiesiny z popiołem aktywowanym.

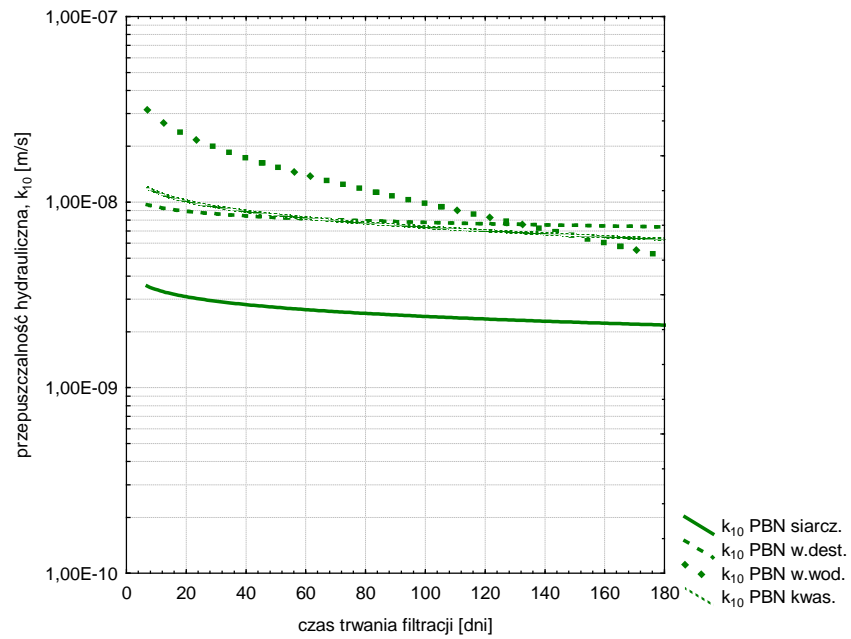
Charakterystyczne jest, iż wartości przepuszczalności hydraulicznej zawiesin poddanych agresji kwasowej i siarczanowej są do siebie zbliżone i zmieniają się w okresie badań bardzo podobnie (szczególnie w wypadku zawiesiny z popiołem nieaktywowanym). Dzieje się tak, mimo, że procesy doszczelnienia struktury materiału są pod względem przemian chemicznych w obu wypadkach inne.



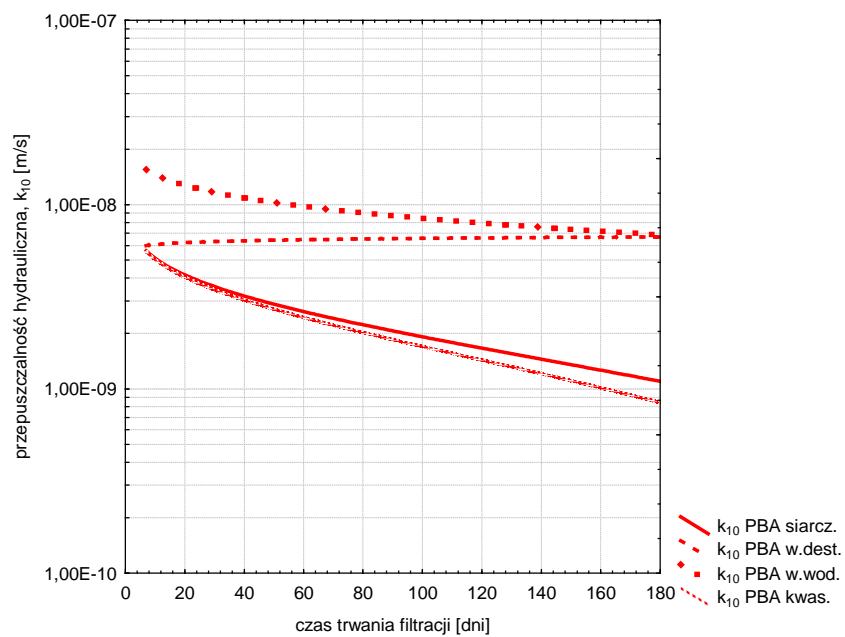
Rys. 14. Przepuszczalność hydrauliczna zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKN) w funkcji czasu i rodzaju filtrującej cieczy



Rys. 15. Przepuszczalność hydrauliczna zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego mechanicznie popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKA) w funkcji czasu i rodzaju filtrującej cieczy



Rys. 16. Przepuszczalność hydrauliczna zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN) w funkcji czasu i rodzaju filtrującej cieczy



Rys. 17. Przepuszczalność hydrauliczna zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego mechanicznie popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA) w funkcji czasu i rodzaju filtrującej cieczy

W wypadku agresywności siarczanowej powstają uwodnione kompleksowe sole siarczanowe (*Kledyński, 2004, 2002*), a w wypadku agresji kwasowej możliwe jest doszczelnienie bezpostaciowymi (żel) produktami rozkładu fazy C-S-H w środowisku kwaśnym (*Kledyński, 2000*).

Najintensywniejsze zmiany przepuszczalności hydraulicznej zawiesin dokonują się w każdym wypadku na początku okresu ekspozycji. Z upływem czasu następuje stabilizacja badanej wielkości.

W celu porównania zmian w zachowaniu się materiału wyeksponowanego na działanie różnych agresywnych cieczy wykonano również analogiczne badania zawiesin z wodą wodociągową stosowaną w praktyce jako ciecz zarobowa. Próbkę poddane długotrwałemu filtracyjnemu działaniu wody pitnej wykazują albo stabilne wartości przepuszczalności hydraulicznej (około $2,0 \cdot 10^{-8}$ m/s), w wypadku dodatku do zawiesiny popiołów nieaktywowanych, albo spadek przepuszczalności hydraulicznej od około $2,5 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $8,0 \cdot 10^{-9}$ m/s, w wypadku popiołów aktywowanych. Aktualnie trudno wyjaśnić przyczyny różnic w zachowaniu się zawiesin. W każdym razie przepuszczalność hydrauliczna zawiesin wobec wody wodociągowej nie pogarsza się z upływem czasu (w zakresie objętym badaniami), a uzyskane wartości są pośrednie względem przepuszczalności zawiesin wobec wody destylowanej z jednej strony i roztworów kwasu i soli siarczanowej z drugiej strony.

Analizując przepuszczalność hydrauliczną zawiesin twardniejących z dodatkiem popiołów fluidalnych z węgla brunatnego: nieaktywowanego (PBN) – rysunek 16 i aktywowanego (PBA) – rysunek 17, można zauważyć cały szereg podobieństw względem zawiesin z popiołami z węgla kamiennego i jedną zasadniczą różnicę. Dotyczy ona filtracji wody destylowanej. O ile w zawiesinach z popiołami z węgla kamiennego woda destylowana powodowała rozszczelnienie materiału i wzrost przepuszczalności hydraulicznej, o tyle w zawiesinach z dodatkiem popiołów z węgla brunatnego takie zmiany w zasadzie nie występują. W

wypadku dodatku popiołu nieaktywowanego występuje niewielki spadek przepuszczalności hydraulicznej od około $1,0 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $7,5 \cdot 10^{-9}$ m/s, a przy dodatku popiołu aktywowanego przepuszczalność jest praktycznie stała ($6 \div 7 \cdot 10^{-9}$ m/s).

Można zauważyć spadek przepuszczalności hydraulicznej zawiesin z dodatkiem popiołów z węgla brunatnego w wypadku działania roztworów kwasu azotowego i siarczanu sodu. W wypadku popiołu nieaktywowanego (rysunek 16) przy oddziaływaniu kwasu azotowego wartości przepuszczalności hydraulicznej k_{10} zmieniają się w granicach od około $1,5 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $6,5 \cdot 10^{-9}$ m/s, a przy działania siarczanu sodu od około $3,5 \cdot 10^{-9}$ m/s do około $1,5 \cdot 10^{-9}$ m/s. Większe zmiany przepuszczalności (doszczelnienie) zachodzą przy filtracji roztworów kwasu azotowego i siarczanu sodu przez zawiesiny z dodatkiem popiołu aktywowanego (rysunek 17). Wartości przepuszczalności hydraulicznej tych zawiesin były na początku badań do siebie bardzo zbliżone (około $5,5 \cdot 10^{-9}$ m/s). Przy końcu obniżyły się do około $1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s w wypadku filtracji roztworu siarczanu sodu i około $8,5 \cdot 10^{-10}$ m/s w wypadku filtracji roztworu kwasu azotowego.

Próbki zawiesin poddane działaniu wody wodociągowej wykazały tendencję do uszczelniania się pod wpływem filtracji. Zarówno w wypadku popiołu nieaktywowanego, jak i aktywowanego wystąpił spadek przepuszczalności hydraulicznej. Przy dodatku popiołu nieaktywowanego przepuszczalność zmniejszyła się od około $3,0 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $5,0 \cdot 10^{-9}$ m/s, a w wypadku popiołu aktywowanego od około $1,5 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $7,0 \cdot 10^{-9}$ m/s.

Analizując zachowanie się zawiesin zależnie od rodzaju dodanego popiołu (z węgla kamiennego lub brunatnego) należy przede wszystkim zwrócić uwagę na odmienne skutki filtracji wody destylowanej. Zdecydowane rozszczelnienie struktury zawiesiny z popiołem z węgla kamiennego (nieaktywowanego i aktywowanego) oraz praktyczną niezmienną przepuszczalności hydraulicznej zawiesin z dodatkiem popiołu z węgla brunatnego (nieaktywowanego i aktywowanego).

Pozostałe roztwory (kwasu i soli siarczanowej) działały na wszystkie zawiesiny – mimo różnic ilościowych – bardzo podobnie, niezależnie od rodzaju popiołu, czy jego aktywacji.

Wartości przepuszczalności hydraulicznej, jak również kierunek zmian tej wielkości, w wypadku działania wody wodociągowej są bardzo zbliżone w wypadku zawiesin PKA, PBN i PBA; zawiesina PKN wykazuje w odniesieniu do tego medium praktycznie stałą przepuszczalność.

7. Badania porowatości zawiesin twardniejących metodą porozymetrii rtęciowej

Na przepuszczalność hydrauliczną, która jest najważniejszą cechą zawiesiny twardniejącej jako materiału konstrukcyjnego przesłon przeciwfiltracyjnych wpływa wiele czynników. Należy jednak podkreślić, iż cecha przepuszczalności zawiesiny zależy przede wszystkim (bezpośrednio) od budowy strukturalnej. Struktura materiału wiąże się nieodzownie z porowatością i strukturą porów (*Kurdowski, Trybalska, 2004*).

7.1. Metoda pomiaru

Zawiesiny twardniejące są materiałami porowatymi, co zostało przedstawione w rozdziale 3. Pory zajmujące w materiale tę samą objętość względną mogą charakteryzować się zupełnie różną budową.

Jedną z metod pomiaru porowatości otwartej jest *porozymetria rtęciowa*. Metoda ta pozwala nie tylko na określenie objętości całkowitej zajętej przez pory otwarte, lecz także dostarcza informacji o tym, jaką objętość zajmują pory o określonej wielkości (tzw. *rozkład wielkości porów*). Porozymetria w połączeniu z badaniami mikroskopowymi struktury oraz z pomiarami gęstości pozwala na wyczerpujące określenie tak jakościowe jak i ilościowe struktury materiału porowatego.

W porozymetrii rtęciowej wykorzystywane jest zjawisko kapilarności. Jeżeli w naczyniu z cieczą zanurzona jest kapilara o promieniu r_k , to poziom cieczy w kapilarze zależy od napięcia powierzchniowego cieczy γ oraz kąta zwilżania materiału kapilary Θ cieczą znajdującą się w naczyniu. W przypadku kąta zwilżania większego od 90° poziom cieczy ustali się poniżej poziomu cieczy w naczyniu. Dla wyrównania poziomów cieczy należy więc w tym przypadku wywrzeć na ciecz ciśnienie P o wartości:

$$P = \frac{-2 \cdot \gamma_i \cdot \cos \Theta}{r_k} \quad (24)$$

gdzie:

r_k – promień kapilary [m];

γ - napięcie powierzchniowe cieczy [N/m];

Θ – kąt zwilżania materiału [$^\circ$].

Równanie to nosi nazwę *równania Washburna* i zostało opublikowane w 1921 roku wraz z propozycją wykorzystania go do określania rozkładu porowatości w materiałach. Jako cieczy niezwilżającej używa się rtęci, dla której kąt zwilżania w stosunku do większości materiałów jest znacznie większy od 90° (Aksielrud, Altszuler, 1987).

Próbka porowatego materiału umieszczona jest w naczyniu zwanym penetrometrem. Penetrometr zakończony jest otwartą kapilarą o znanej średnicy. Po całkowitym napełnieniu penetrometru rtęcią umieszcza się go w komorze wypełnionej cieczą, schemat penetrometru przedstawiono na rysunku 18. W komorze tej można podnosić ciśnienie za pomocą układu generacji ciśnienia i dokładnie mierzyć jego wartość. W miarę podnoszenia ciśnienia cieczy w komorze rtęć będzie wnikała w pory materiału próbki (kapilara jest otwarta, a więc rtęć jest "wciskana" w pory takim samym ciśnieniem, jakie panuje w komorze). Całkowita zmierzona objętość porowatości (objętość rtęci "wciśniętej" w pory) odniesiona do 1 g próbki nosi nazwę intruzji I [ml/g]. Mierząc przesuwanie się końca słupa rtęci w kapilarze penetrometru mierzymy objętość porów penetrowanych przy wzroście ciśnienia od P_{ki-1} do P_{ki} . Ponieważ ciśnieniom można przyporząkować promienie penetrowanych porów na podstawie prostego przekształcenia równania 24:

$$r_i = \frac{-2 \cdot \gamma_i \cdot \cos \Theta}{P_{ki}} \quad (25)$$

to tym samym mierzymy objętość porów o promieniach od r_{ki-1} do r_{ki} (jako odpowiadającym ciśnieniom P_{ki-1} do P_{ki}). Tak więc wykonanie szeregu

pomiarów dla kolejno narastających ciśnień umożliwia określenie objętości porów w funkcji ich średnicy, czyli pomiar rozkładu porowatości w badanej próbce.

7.2. Wyniki badań

Badania porozymetryczne zostały wykonane na próbkach zawiesiny twardniejącej, po ich ekspozycji na filtracyjne działanie cieczy agresywnych chemicznie wobec spoiwa cementowego (rozdział 6.6.1), a także – w celach porównawczych – na próbkach nieeksponowanych, po 28 dniach oraz po 660 dniach ich dojrzewania w wodzie pitnej. Próbki porównawcze pochodziły z tych samych zarobów co próbki poddane filtracji, ale nie przepuszczano przez nie żadnych cieczy.

Rozkłady wielkości porów badanych próbek zawiesiny twardniejącej zostały przedstawione w załączniku II na rysunkach Z.II.1 – Z.II.23.

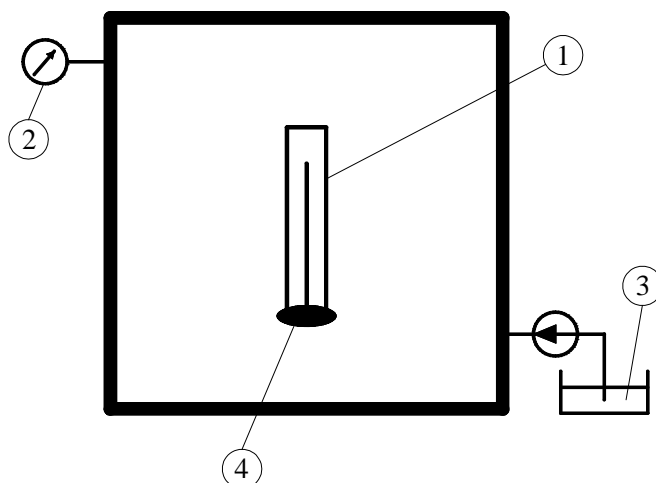
W tabelicy 16 zestawiono parametry charakteryzujące mikrostrukturę badanych próbek. Użyto następujących oznaczeń:

A_p – całkowita powierzchnia porowatości (suma powierzchni liczonych krokowo dla kolejnych punktów pomiarowych przy przyjęciu modelu porów cylindrycznych);

d_V – średnia średnica porów liczona z objętości. Jest to średnica porów penetrowanych w momencie przekroczenia połowy całkowitej objętości porów, inaczej mówiąc, połowa całkowitej objętości porów przypada na pory o średnicy większej od tej średnicy, a drugą połowę zajmują pory o średnicach mniejszych;

d_A – średnia średnica porów liczona z pola powierzchni (analogicznie jak dla objętości);

P_c – całkowita porowatość próbki.



Rys. 18. Schemat porozymetru
1 – penetrometr, 2 – manometr, 3 – zasilenie wysokociśnieniowe,
4 – układ pomiaru objętości

7.3. Analiza wyników badań porowatości

Analiza wyników objęła badanie wpływu:

- czasu dojrzewania zawiesin;
- rodzaju popiołu (z węgla kamiennego lub z węgla brunatnego);
- aktywacji mechanicznej popiołu oraz
- długotrwałej filtracji:
 - wody pitnej;
 - wody destylowanej;
 - roztworu siarczanu sodu;
 - kwasu azotowego

na strukturę porowatości zawiesin.

Powyższe wpływy szacowano na drodze analizy porównawczej odpowiednich wykresów rozkładu wielkości porów. Ponadto pogłębiając ilościowe analizy porowatości zawiesin (tablica 16) obliczono dodatkowo:

- d_{max} – maksymalny wymiar porów;
- objętość porów większych od umownie przyjętej średnicy $0,2 \mu\text{m}$;
- objętość porów o średnicach mniejszych od $0,2 \mu\text{m}$;
- udział porów większych w porowatości całkowitej;
- porowatość całkowitą.

Wyniki zestawiono w tablicy 17.

Tablica 16. Zestawienie parametrów charakteryzujących mikrostrukturę badanych zawiesin twardniejących

Lp.	Symbol	Ekspozycja na filtrację 1% roztworem Na ₂ SO ₄				Ekspozycja na filtrację wody destylowanej				Ekspozycja na filtrację 0,5 % roztworem HNO ₃			
		Ap [m ² /g]	d _v [μm]	d _A [μm]	P _c [%]	Ap [m ² /g]	d _v [μm]	d _A [μm]	P _c [%]	Ap [m ² /g]	d _v [μm]	d _A [μm]	P _c [%]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	PKN	141,5	0,145	0,010	72,9	157,6	0,422	0,009	78,7	-	-	-	-
2	PKA	131,0	0,235	0,011	75,7	177,0	0,213	0,008	76,2	151,2	0,183	0,008	72,4
3	PBN	124,0	0,156	0,010	71,7	180,3	0,165	0,008	76,1	145,8	0,075	0,010	70,9
4	PBA	111,3	0,126	0,012	72,3	158,5	0,169	0,009	75,8	148,1	0,158	0,010	73,8

Lp.	Symbol	Ekspozycja wodą wodociągową				Próbki po 28 dniach dojrzewania w wodzie				Próbki po 660 dniach dojrzewania w wodzie			
		Ap [m ² /g]	d _v [μm]	d _A [μm]	P _c [%]	Ap [m ² /g]	d _v [μm]	d _A [μm]	P _c [%]	Ap [m ² /g]	d _v [μm]	d _A [μm]	P _c [%]
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
1	PKN	182,5	0,168	0,007	75,3	105,9	0,583	0,009	76,9	189,6	0,093	0,009	74,3
2	PKA	136,4	0,086	0,011	72,3	104,5	0,375	0,012	76,0	184,4	0,195	0,008	76,4
3	PBN	153,6	0,079	0,009	72,1	104,2	0,559	0,010	76,1	169,1	0,082	0,009	73,4
4	PBA	161,3	0,009	0,034	76,7	111,7	0,499	0,010	77,3	143,5	0,093	0,012	74,6

Tablica 17. Wielkości charakteryzujące rozkłady wielkości porów

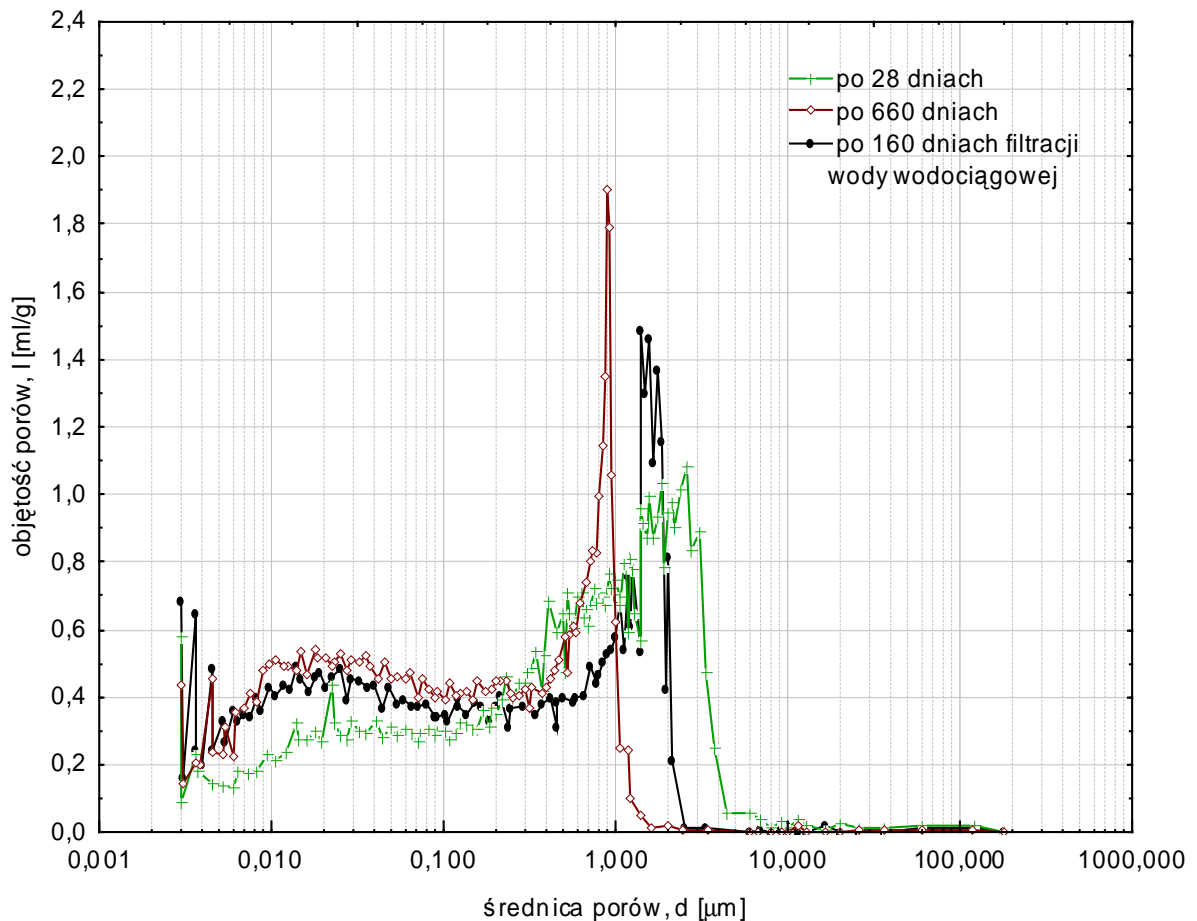
parametr	rodzaj zawiesiny - PKN					
	28 dni	filtr.w.wod.	660 dni	filtr. Na ₂ SO ₄	filtr. w.dest.	filtr. HNO ₃
d_{max} [μm]	4,5	2,5	1,5	1,0	4,5	nie badano - próbka uległa rozkładowi korozyjnemu
obj. porów d < 0,2μm	0,461	0,675	0,771	0,620	0,650	
obj. porów d > 0,2μm	0,92	0,63	0,48	0,51	0,91	
udział porów większych w por. całk.	0,66	0,48	0,38	0,45	0,58	
porowatość całkowita [-]	0,77	0,75	0,74	0,73	0,79	
parametr	PKA					
	28 dni	filtr. w.wod.	660 dni	filtr. Na ₂ SO ₄	filtr. w.dest.	filtr. HNO ₃
d_{max} [μm]	3,5	0,9	2,0	2,0	2,5	0,8
obj. porów d < 0,2μm	0,154	0,724	0,700	0,630	0,670	0,580
obj. porów d > 0,2μm	1,16	0,36	0,69	0,69	0,71	0,56
udział porów większych w por. całk.	0,88	0,33	0,50	0,52	0,51	0,49
porowatość całkowita [-]	0,76	0,72	0,76	0,76	0,76	0,72
parametr	PBN					
	28 dni	filtr. w.wod.	660 dni	filtr. Na ₂ SO ₄	filtr. w.dest.	filtr. HNO ₃
d_{max} [μm]	5,0	2,0	1,5	0,8	3,0	0,8
obj. porów d < 0,2μm	0,462	0,725	0,782	0,561	0,732	0,743
obj. porów d > 0,2μm	0,85	0,40	0,43	0,48	0,65	0,30
udział porów większych w por. całk.	0,65	0,36	0,36	0,46	0,47	0,29
porowatość całkowita [-]	0,76	0,72	0,73	0,72	0,76	0,74
parametr	PBA					
	28 dni	filtr. w.wod.	660 dni	filtr. Na ₂ SO ₄	filtr. w.dest.	filtr. HNO ₃
d_{max} [μm]	4,0	2,5	1,5	1,5	2,5	1,5
obj. porów d < 0,2μm	0,533	0,763	0,773	0,621	0,690	0,642
obj. porów d > 0,2μm	0,91	0,61	0,46	0,48	0,64	0,56
udział porów większych w por. całk.	0,63	0,44	0,37	0,44	0,48	0,47
porowatość całkowita [-]	0,77	0,77	0,75	0,72	0,76	0,74

7.3.1. Zawiesiny w kontakcie z wodą wodociągową

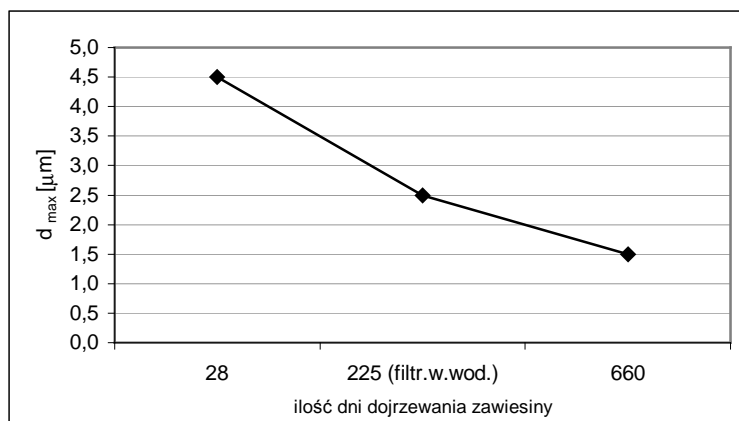
Na rysunku 19 pokazano rozkłady wielkości porów zawiesiny wykonanej z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego nieaktywowanego (oznaczenie zawiesiny – PKN) po 28 i 660 dniach dojrzewania w wodzie wodociągowej, w warunkach statycznych (brak przepływu) oraz tej samej zawiesiny, ale poddanej, począwszy od 65 dnia dojrzewania w wodzie, 160 dniowej filtracji wody wodociągowej.

Jak widać, zawiesina najmłodsza ma pory o największych średnicach (do około $5\ \mu\text{m}$) i objętość tych dużych porów (powyżej umownie przyjętej wielkości $0,2\ \mu\text{m}$) jest stosunkowo duża. Pory drobniejsze zajmują mniejszą objętość, niż w przypadku pozostałych próbek zawiesiny (po 225 i 660 dniach dojrzewania). Próbka zawiesiny dużo starszej (po 660 dniach dojrzewania w wodzie) ma mniej większych porów, a maksymalna ich wielkość nie przekracza $2\ \mu\text{m}$. Względem zawiesiny młodszej znacząco wzrosła objętość porów drobniejszych (poniżej $0,2\ \mu\text{m}$). Opisane relacje zilustrowano na rysunkach 20 – 23.

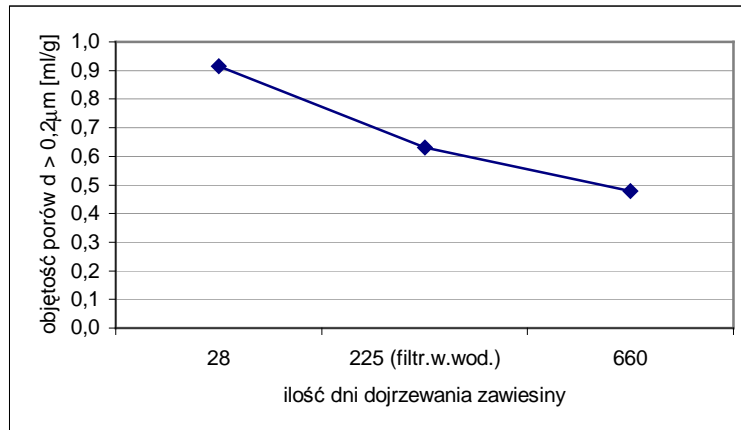
Opisane przeobrażenia struktury porowatości porów zawiesiny można wyjaśnić postępującą hydratacją spoiwa cementowego, a więc przyrostem fazy C-S-H, która wypełnia pory zmniejszając ich maksymalne wymiary (rysunek 20). Przyczynia się do zmniejszenia objętości porów większych (rysunek 21) i rozwoju mikroporowatości (wzrost objętości porów drobniejszych – rysunek 22). Wszystko to dzieje się przy niewielkim obniżaniu się porowatości całkowitej (rysunek 23), przez co spada udział porów dużych w strukturze porowatości zawiesiny.



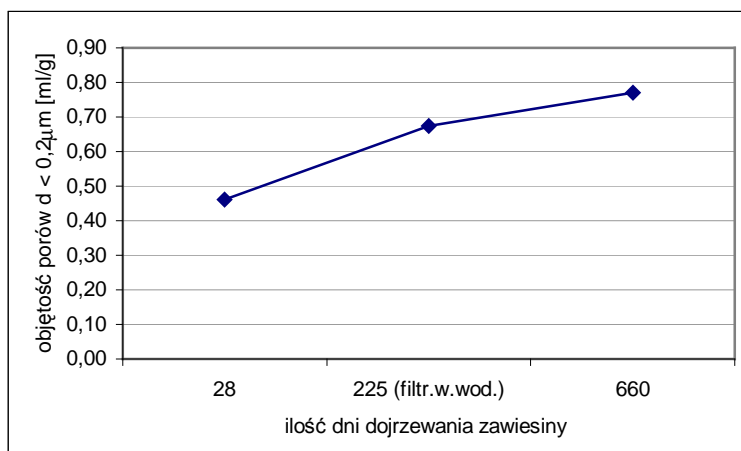
Rys. 19. Rozkłady wielkości porów zawiesiny wykonanej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKN) po 28 i 660 dniach dojrzewania w wodzie wodociągowej, oraz poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



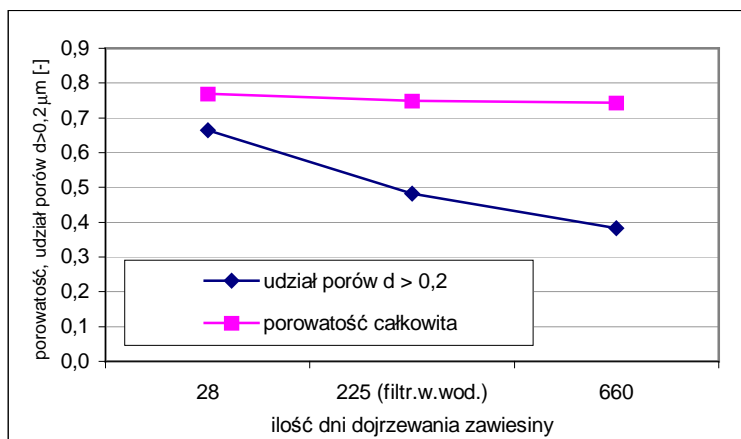
Rys. 20. Średnica największych porów dla zawiesin (PKN) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 21. Objętość porów większych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PKN) po 28 i 660 dniach dojrzwania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 22. Objętość porów mniejszych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PKN) po 28 i 660 dniach dojrzwania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



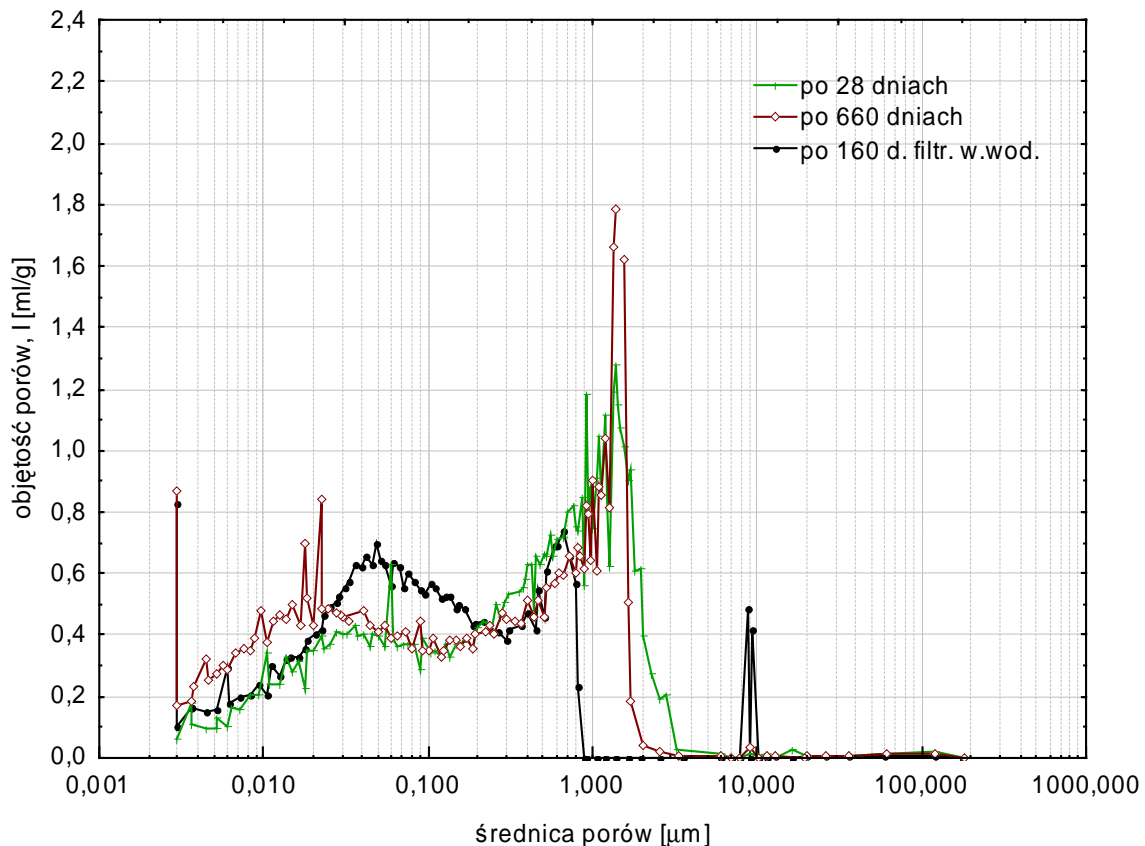
Rys. 23. Porowatość całkowita oraz udział porów większych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PKN) po 28 i 660 dniach dojrzwania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

Wykres rozkładu wielkości porów zawiesiny w wieku 225 dni dojrzewania układa się między wykresami dla zawiesiny młodej i dojrzałej (rysunek 19): maksymalna średnica porów wynosi około 3 μm , objętość większych porów jest pośrednia między objętościami porów o analogicznym zakresie średnic, a rozkład porów drobniejszych lokuje się między wykresami dla zawiesiny 28 dniowej i 660 dniowej. Oznacza to, że kilkumiesięczna filtracji wody wodociągowej przez próbkę zawiesiny PKN nie spowodowała w niej przemian strukturalnych, innych niż spodziewane w wyniku dojrzewania zawiesiny w wodzie, w warunkach statycznych.

Spostrzeżenie to znajduje potwierdzenie w wynikach pomiarów makroskopowej charakterystyki przepuszczalności zawiesiny – przepuszczalności hydraulicznej. Wielkość ta w ciągu blisko 6 miesięcy trwania filtracji ustabilizowała się na poziomie około $2,0 \cdot 10^{-8}$ m/s (rysunek 10).

Na rysunku 24 przedstawiono wykresy analogiczne do pokazanych na rysunku 19, ale dotyczące zawiesiny o symbolu PKA, tj. zawiesiny z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego, aktywowanego mechanicznie.

Porównanie wykresów dla zawiesiny po 28 i 660 dniach dojrzewania wskazuje na podobne przemiany, jak w zawiesinie PKN, ale różnice między rozkładami wielkości porów, wywołane dojrzewaniem materiału w wodzie, w warunkach braku jej przepływu, nie są tak duże, jak w zawiesinie z popiołem nieaktywowanym (rysunek 19).



Rys. 24. Rozkłady wielkości porów zawiesiny wykonanej z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKA) po 28 i 660 dniach dojrzewania w wodzie wodociągowej, oraz poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

Struktura porowatości zawiesiny PKA, poddanej filtracji wody wodociągowej, nie lokuje się zasadniczo między wykresami dla zawiesiny po 28 i 660 dniach dojrzewania, ale sama wyznacza granice dla pozostałych wykresów. Jest to spowodowane tym, że średnice porów w tej zawieszynie nie przekraczają wartości $1 \mu\text{m}$ (w zawieszynie PKN – $3 \mu\text{m}$), pory większe od $0,2 \mu\text{m}$ nie są zbyt liczne (intruzja nie jest niższa niż po 28 dniach dojrzewania), ale za to dużo jest porów drobniejszych (znacząco więcej niż w dojrzalszej zawieszynie 660 dniowej).

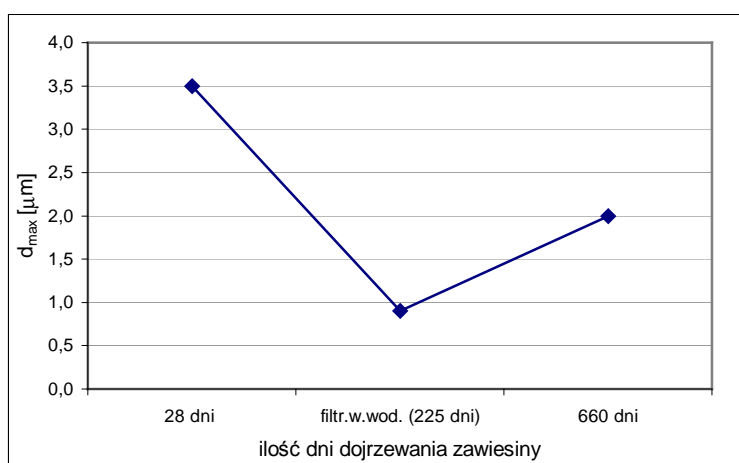
Różnice między zawieszynami PKN (rysunek 19) i PKA (rysunek 24) można próbować tłumaczyć wpływem aktywacji mechanicznej popiołu, przy czym wpływ ten jest słabo zauważalny i ogranicza się do zmniejszenia maksymalnych średnic porów i zmniejszenia objętości porów największych. Skutkuje to mniejszą przepuszczalnością hydrauliczną

zawiesiny, która po 160 dniach filtracji wody wodociągowej wyniosła $8,0 \cdot 10^{-9}$ m/s, przy początkowej wartości $2,5 \cdot 10^{-8}$ m/s (rysunek 11).

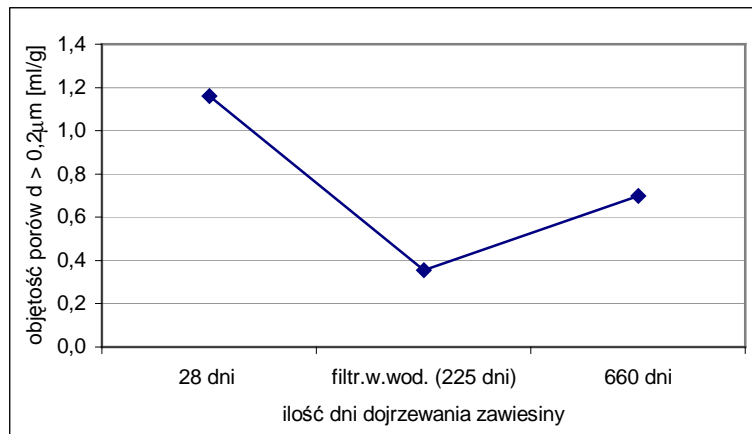
Zależności d_{max} , objętości porów większych i mniejszych od $0,2 \mu\text{m}$, udziału porów dużych i porowatości całkowitej od czasu dojrzewania zawiesiny PKA pokazano na rysunkach 25 - 28.

Analiza wykresów z rysunków 25 -28 wskazuje, że zależności na nich pokazane są zasadniczo podobne do tych z rysunków 20 - 13 tj. wykonanych dla zawiesiny PKN, a „niedopasowanie” zawiesiny 225 dniowej, poddanej filtracji, może być interpretowane jako jej „przedwczesna dojrzałość”. Gdyby bowiem zachować monotoniczne przebiegi zależności z rysunków 20 - 23 (dla PKN), i porównać je z parametrami zawiesiny 225 dniowej, to odpowiadałyby one zawieszynie starszej (ponad 660 dni). Można stąd wysnuć wniosek, że filtracja wody wodociągowej przyspieszyła przemiany strukturalne zawiesiny z popiołem aktywowanym względem zachodzących w próbkach dojrzewających w wodzie stojącej.

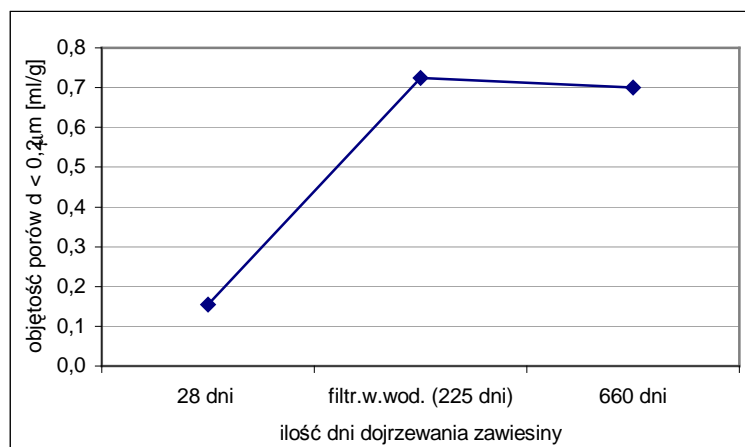
Potwierdzeniem tego wniosku może być porównanie wykresów z rysunków 19 i 24 (nałożenie PKN i PKA)



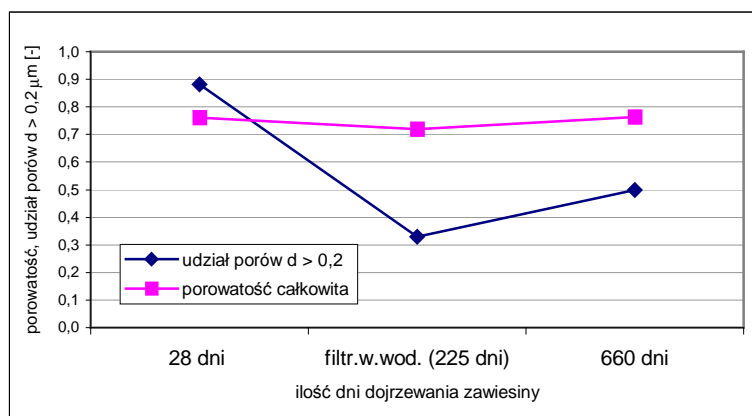
Rys. 25. Średnica największych porów dla zawiesin (PKA) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 26. Objętość porów większych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PKA) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

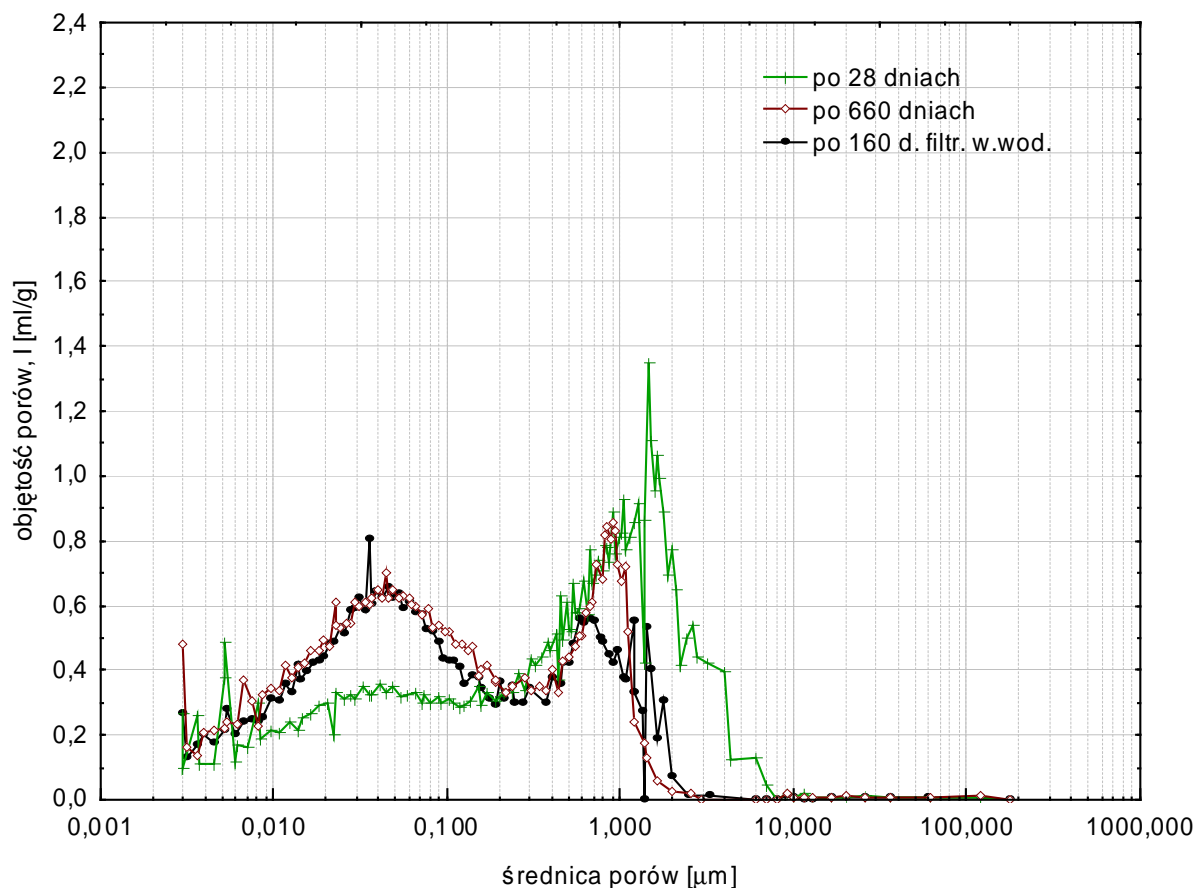


Rys. 27. Objętość porów mniejszych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PKA) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 28. Porowatość całkowita oraz udział porów większych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PKA) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

Na rysunku 29 przedstawiono wykresy rozkładu wielkości porów zawiesiny z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (oznaczenie zawiesiny – PBN) po 28 i 660 dniach dojrzewania w wodzie wodociągowej, w warunkach statycznych (brak przepływu) oraz tej samej zawiesiny, lecz poddanej, począwszy od 65 dnia dojrzewania w wodzie, 160 dniowej filtracji wody wodociągowej.



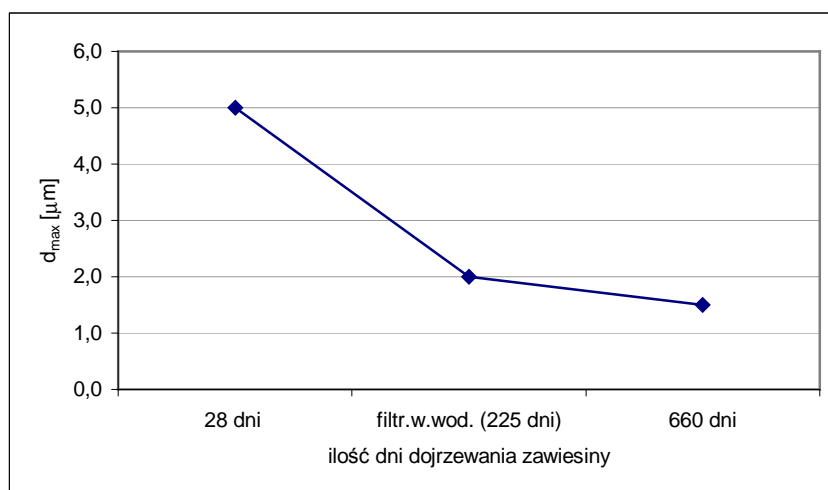
Rys. 29. Rozkłady wielkości porów zawiesiny wykonanej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN) po 28 i 660 dniach dojrzewania w wodzie wodociągowej, oraz poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

Porównanie wykresów dla zawiesiny po 28 i 660 dniach dojrzewania wskazuje na podobne przemiany, jak w zawiesinach z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego (PKN oraz PKA – rysunek 19 i 24). W próbkach po 28 dniach dojrzewania widać wyraźnie zdecydowanie mniejszą objętość porów małych ($d < 0,2 \mu\text{m}$), natomiast większą objętość porów większych ($d > 0,2 \mu\text{m}$).

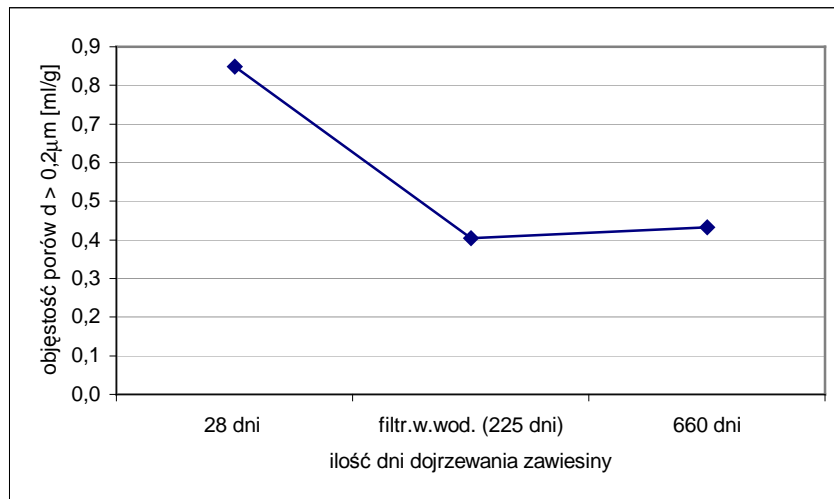
Struktura porowatości zawiesiny PBN, poddanej filtracji wody wodociągowej mieści się w granicach wyznaczonych przez rozkłady wielkości porów zawiesin po 28 i 660 dniach dojrzewania. W zakresie porów $d < 0,7 \mu\text{m}$ przebieg wykresu dla zawiesiny poddanej filtracji wody wodociągowej jest niemal identyczny jak dla zawiesiny po 660 dniach dojrzewania. W zakresie porów większych ($d > 0,7 \mu\text{m}$) przebiegi rozkładu wielkości porów rozchodzą się.

Objętość porów większych od $0,2 \mu\text{m}$ w zawieszynie poddanej filtracji wody wodociągowej przyjmuje wartości pośrednie w stosunku do zawiesin dojrzewających statycznie w wodzie wodociągowej po 28 i 660 dniach. Identyczną zależność można zauważyć obserwując wielkość maksymalnej średnicy porów – d_{max} .

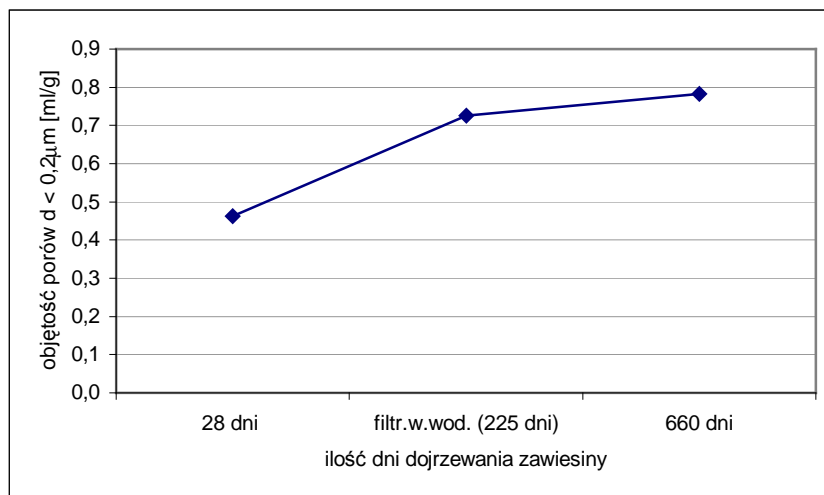
Opisane zależności (d_{max} , objętość porów większych i mniejszych od $0,2 \mu\text{m}$, udział porów dużych i porowatość całkowita w funkcji czasu dojrzewania) dla zawiesiny PBN zostały przedstawione na rysunkach 30 – 33.



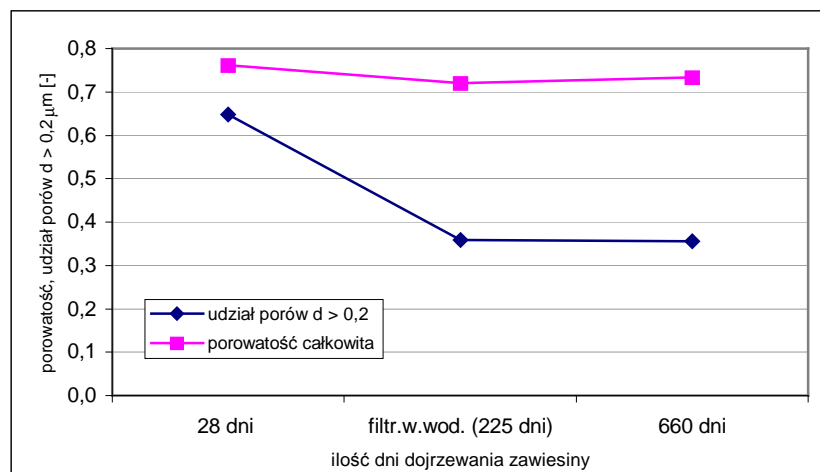
Rys. 30. Średnica największych porów dla zawiesin (PBN) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 31. Objętość porów większych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PBN) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 32. Objętość porów mniejszych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PBN) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 33. Porowatość całkowita oraz udział porów większych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PBN) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

Na rysunku 34 przedstawiono wykresy analogiczne do pokazanych na rysunku 29, ale dotyczące zawiesiny o symbolu PBA, tj. zawiesiny z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla brunatnego, aktywowanego mechanicznie.

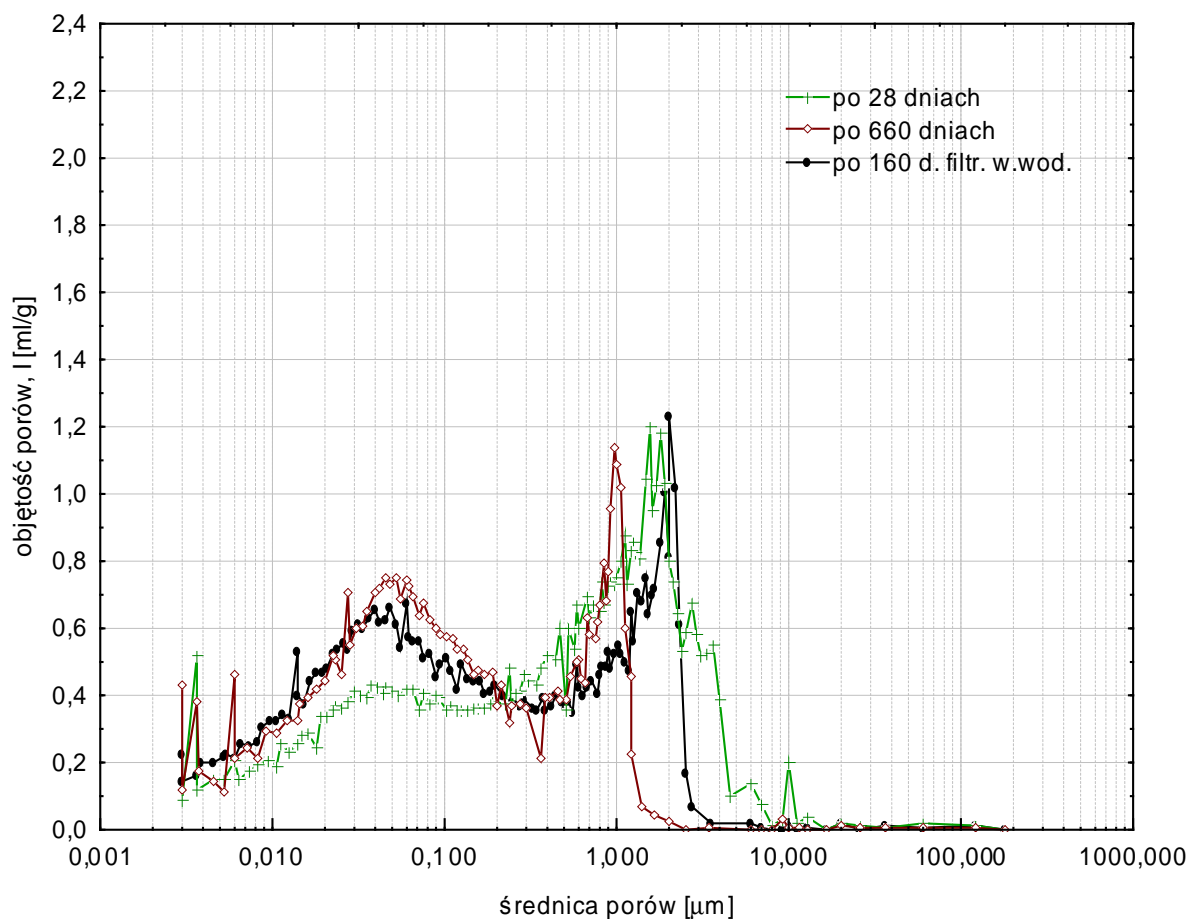
Porównanie wykresów dla zawiesiny po 28 i 660 dniach dojrzewania pokazuje identyczne zależności, co można tłumaczyć podobnymi przemianami, jak w zawieszynie PBN.

Struktura porowatości zawiesiny PBA, poddanej filtracji wody wodociągowej jest identyczna jak w zawieszynie po 660 dniach dojrzewania w zakresie porów małych (poniżej $0,03 \mu\text{m}$), natomiast w zakresie porów większych przebieg wielkości rozkładu porów przyjmuje wartości pośrednie w stosunku do zawiesin dojrzewających statycznie w wodzie wodociągowej.

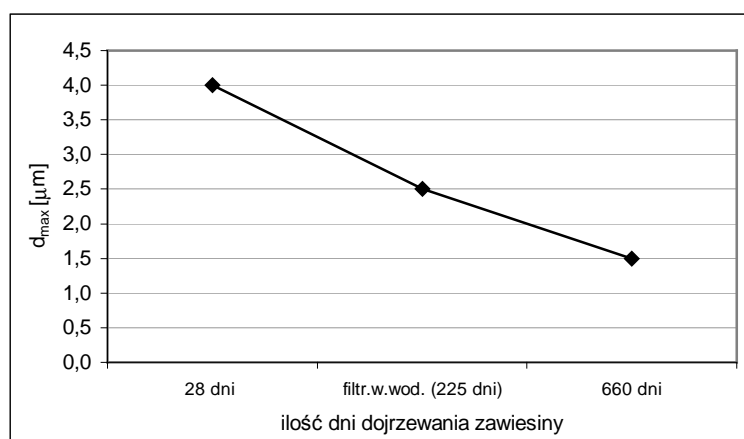
Analizując zawiesiny PBN (rysunek 29) i PBA (rysunek 34) bardzo trudno dostrzec istotne różnice między nimi. Można to wytłumaczyć znikomym wpływem aktywacji mechanicznej popiołu brunatnego.

Istotną różnicą charakteryzującą zawiesiny PBN i PBA jest wzrost objętości porów największych w zawieszynie PBA, przy minimalnych różnicach maksymalnego wymiaru porów, względem zawiesiny PBN.

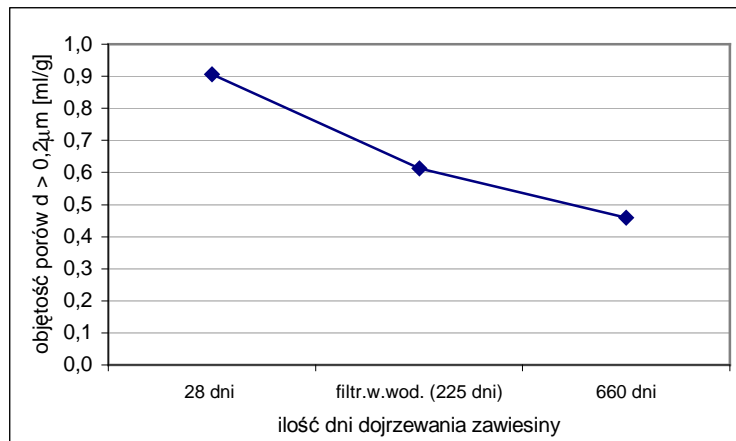
Zależności d_{max} , objętości porów większych i mniejszych od $0,2 \mu\text{m}$, udziału porów dużych i porowatości całkowitej od czasu dojrzewania zawiesiny PBA pokazano na rysunkach 35 - 38.



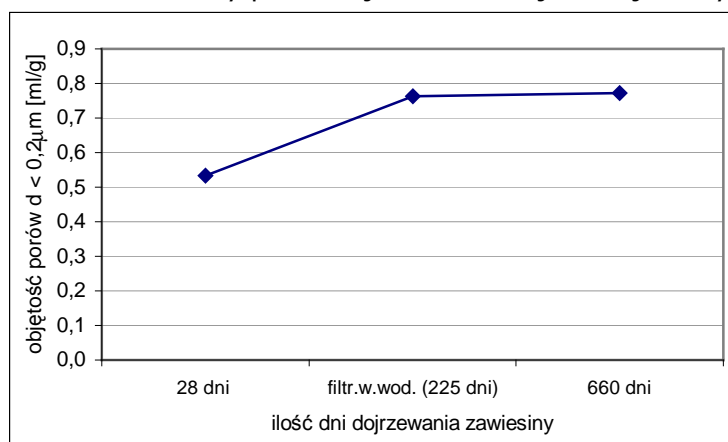
Rys. 34. Rozkłady wielkości porów zawiesiny wykonanej z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA) po 28 i 660 dniach dojrzewania w wodzie wodociągowej, oraz poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



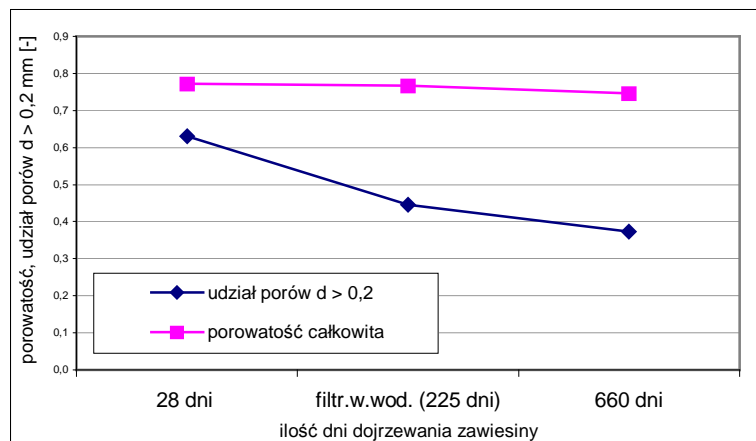
Rys. 35. Średnica największych porów dla zawiesin (PBA) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 36. Objętość porów większych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PBA) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 37. Objętość porów mniejszych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PBA) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej



Rys. 38. Porowatość całkowita oraz udział porów większych od $d = 0,2 \mu\text{m}$ zawiesin (PBA) po 28 i 660 dniach dojrzewania oraz dla zawiesiny poddanej 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

7.3.2. Zawiesiny w kontakcie z agresywnymi mediami

Zarówno woda destylowana, jak i roztwór siarczanu sodu oraz kwasu azotowego są cieczami agresywnymi wobec spoiwa cementowego, wywołując w nich przemiany korozyjne, odpowiednio: rozpuszczanie, tworzenie kompleksowych, wysokowodnionych soli siarczanowych oraz przemianę związków krystalicznych w bezpostaciowe żele.

Filtracja ułatwia kontakt agresywnych mediów z zawiesiną, w całej jej objętości. W materiale porowatym, przez który filtrują agresywne chemicznie ciecze, następują przemiany chemiczne i odbywa się ruch masy: filtrującego medium oraz produktów reakcji chemicznych. Jednym ze skutków tych skomplikowanych przemian są zmiany struktury porowatości zawiesin.

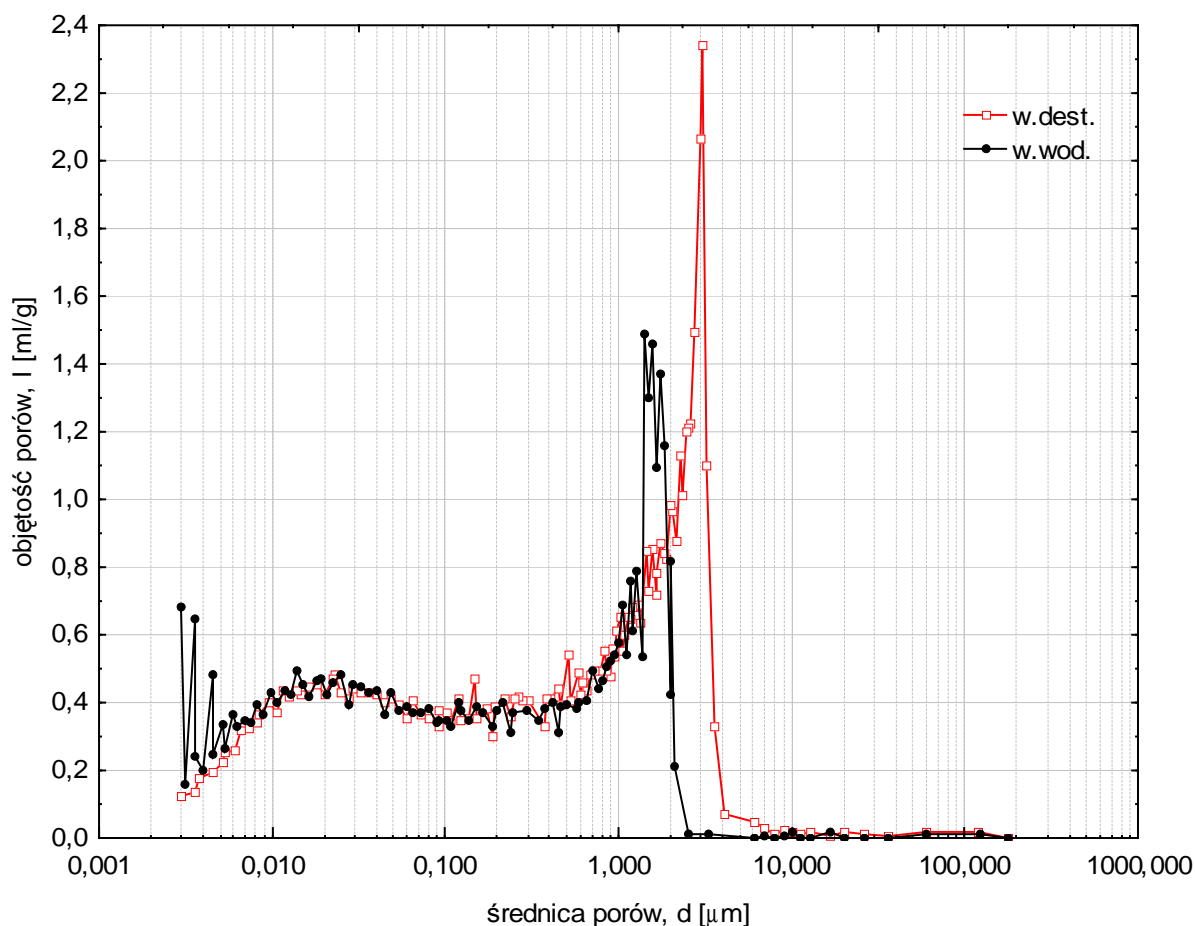
Poniżej przeanalizowano wpływ filtracji wyżej wymienionych cieczy na przemiany struktury porowatości zawiesin z dodatkiem nieaktywowanych i aktywowanych mechanicznie popiołów fluidalnych z węgla kamiennego i brunatnego. Wykorzystano metodę analizy porównawczej.

Za bazę do porównań przyjęto strukturę zawiesiny, przez którą filtrowała woda wodociągowa. Za takim rozwiązaniem przemawiają względy praktyczne (zawiesiny są zarabiane wodą pitną, często pracują w przesłonach kontaktujących się z wodami analogicznymi do zdatnych do picia, tj. nieagresywnych wobec spoiwa cementowego) oraz wyniki analizy wykresów z rysunków 19, 24, 29 i 34 (wykazano, że filtracja takiej wody co najwyżej przyspiesza procesy hydratacji spoiwa).

Na rysunku 39 pokazano rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKN), która w wieku 65 dni została poddana 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz wody destylowanej.

Długotrwały przepływ wody destylowanej wywołał w zawiesinie, względem próbki poddanej działaniu wody wodociągowej, zwiększenie maksymalnej wielkości porów i przyrost ich objętości, co wobec prawie

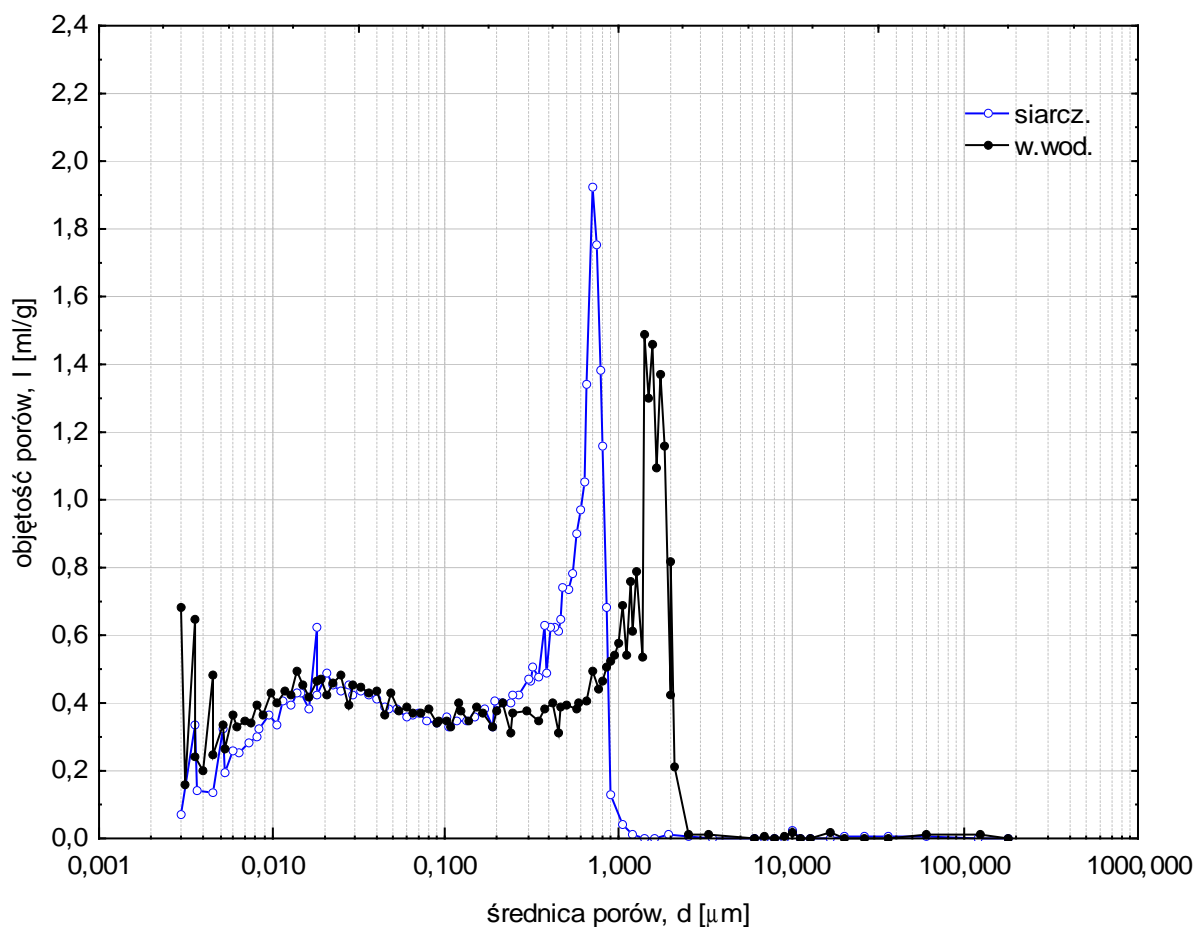
identycznych rozkładów wielkości porów drobniejszych (wykresy praktycznie pokrywają się w zakresie średnic poniżej $1\ \mu\text{m}$) oznacza wzrost porowatości całkowitej. Towarzyszy temu wzrost przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny (rysunek 14).



Rys. 39. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKN), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz wody destylowanej

Odmienne efekty można zaobserwować na rysunku 40, na którym zestawiono rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKN), która w wieku 65 dni została poddana 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz roztworu siarczanu sodu. W tym wypadku maksymalny wymiar porów zmniejszył się względem próbek zawiesiny, przez którą filtrowała woda wodociągowa i przybyło porów o średnicach w zakresie od $0,2\ \mu\text{m}$ do $1\ \mu\text{m}$. Pory drobniejsze praktycznie nie zmieniły swojej objętości, a całkowita porowatość spadła o 2,4%. Efekty te można wiązać z powstawaniem

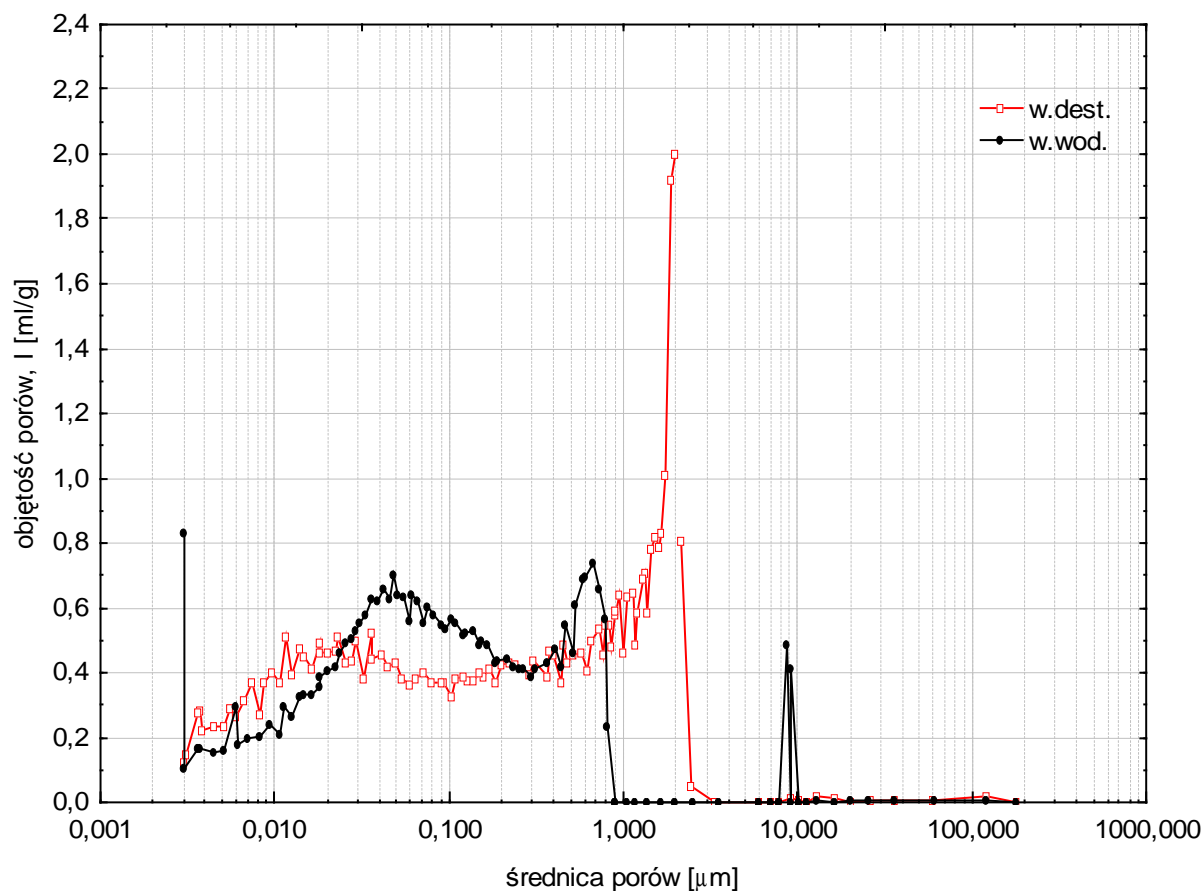
etryngitu (kompleksowa sól siarczanowa, wiążąca 32 cząsteczki wody), który wypełnił większe pory materiału i przez to obniżył przepuszczalność hydrauliczną zawiesiny (rysunek 14).



Rys. 40. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKN), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz siarczaniu sodu

Na rysunku 41 pokazano wykresy, analogiczne do tych z rysunku 39, przy czym dotyczą one zawiesiny z dodatkiem aktywowanego mechanicznie popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKA). Względem przemian w zawieszynie PKN poddanej 160 dniowej filtracji wody destylowanej, w zawieszynie PKA można zauważyć nie tylko przyrost maksymalnego wymiaru porów i znaczący przyrost ich objętości, ale także przebudowę struktury w zakresie porów drobnych (poniżej $0,2 \mu\text{m}$). W zawieszynie ługowanej wodą destylowaną przybyło porów najdrobniejszych (do $0,02 \mu\text{m}$) i jednocześnie ubyło porów w zakresie $0,02$ do $0,3 \mu\text{m}$.

Porowatość całkowita wzrosła o 3,9%, co znalazło odbicie we wzroście przepuszczalności hydraulicznej tej zawiesiny (rysunek 15).

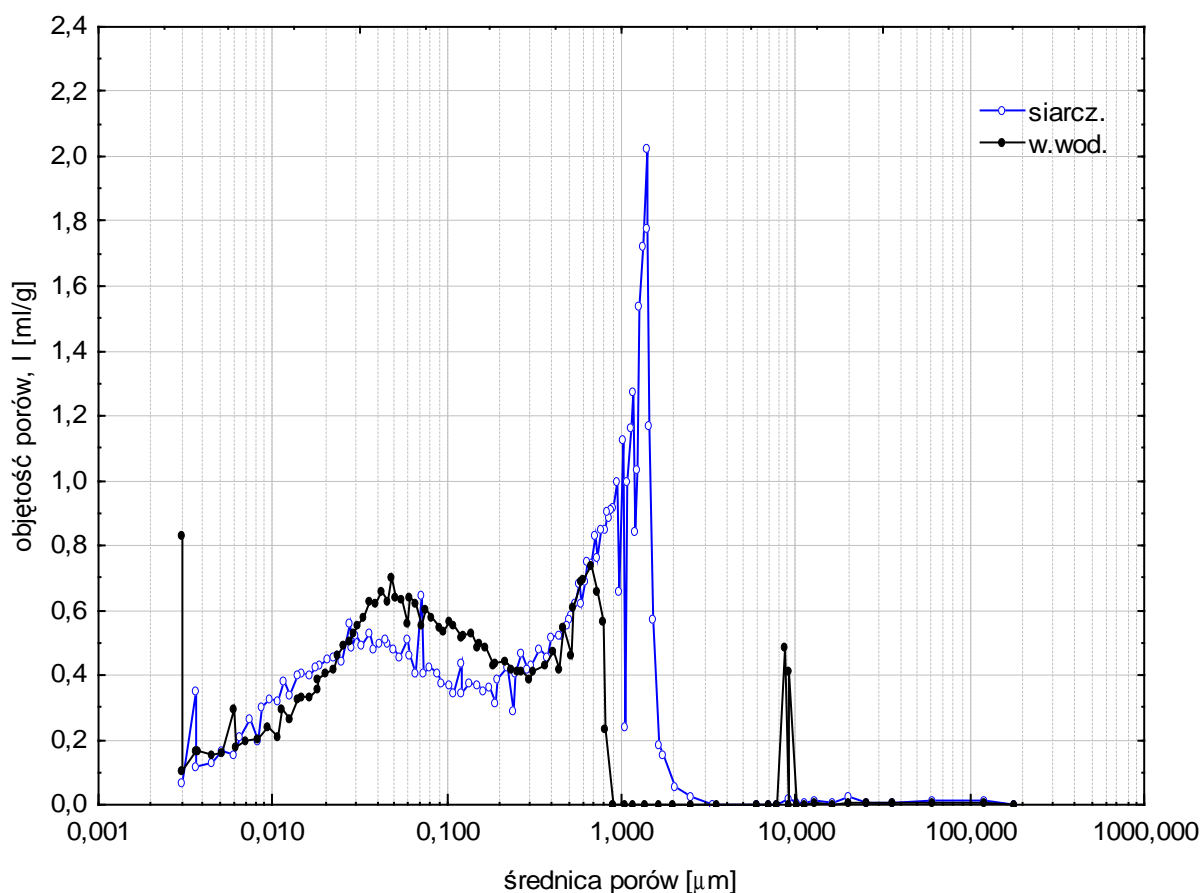


Rys. 41. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz wody destylowanej

Rysunek 42 przedstawia wykresy rozkładu wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego mechanicznie popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKA), która w wieku 65 dni została poddana 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz roztworu siarczanu sodu; rysunek odpowiada rysunkowi 40, a różnica sprowadza się do aktywacji popiołu.

Można zauważyć, że w zawieszynie (PKA) traktowanej filtracyjnie roztworem siarczanu sodu przybyło porów dużych (wzrost maksymalnego wymiaru i objętości porów największych) względem próbki porównawczej, traktowanej wodą pitną; porowatość całkowita wzrosła o 3,4%. Oznacza to zmianę względem procesów obserwowanych w zawieszynie PKN (rysunek 39), ale warto zauważyć, że próbka porównawcza zawieszyny PKA miała zdecydowanie mniej porów większych, przy niższej jednocześnie

wartości maksymalnego wymiaru porów, względem zawiesiny PKN. Pewnym novum jest spadek objętości porów w zakresie średnic od 0,03 μm do 0,2 μm , względem zawiesiny traktowanej wodą wodociągową (rysunek 42), co także różni zawiesinę PKA względem zawiesiny PKN, która w tym zakresie wielkości porów nie zmieniła swojej struktury po 160 dniowej filtracji roztworu siarczanu sodu (rysunek 40).

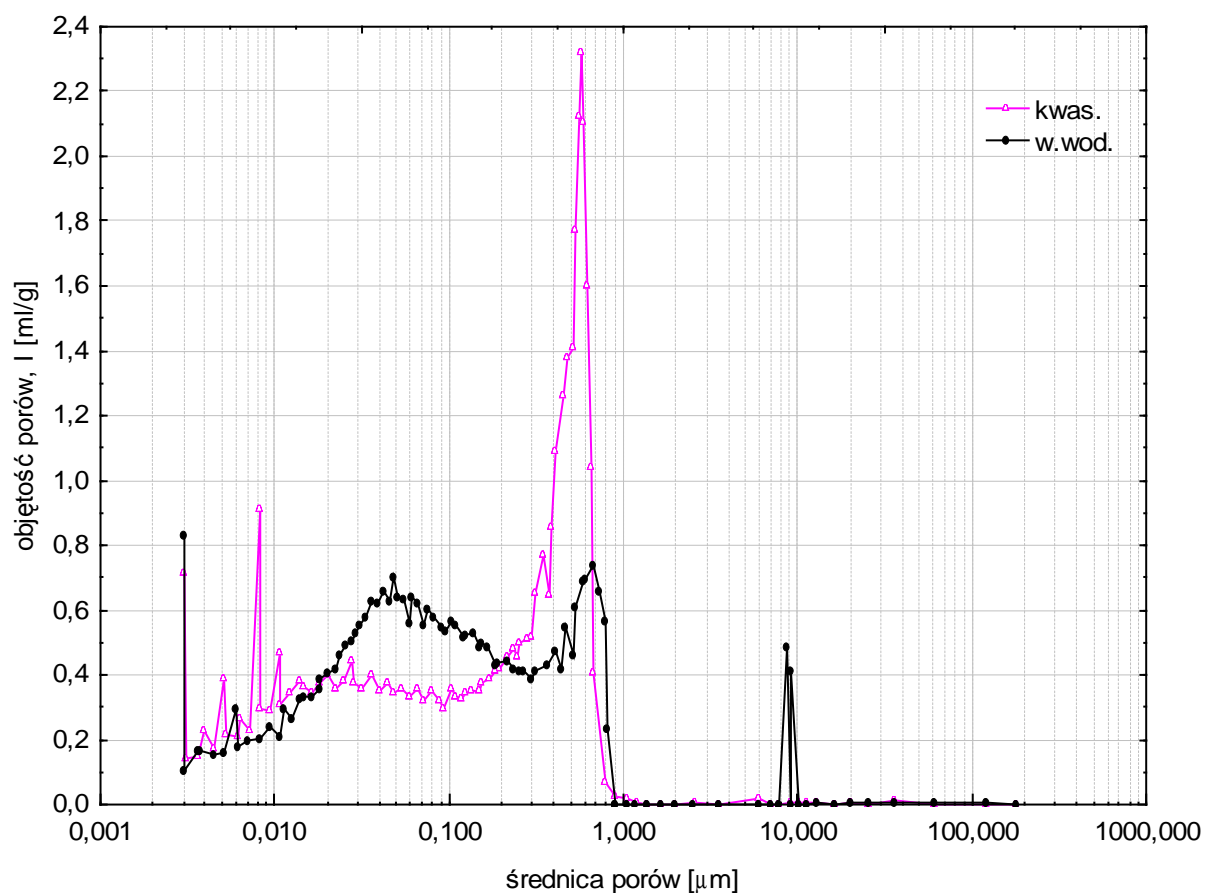


Rys. 42. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz siarczanu sodu

Zawiesina PKA w trakcie długotrwałych badań filtracji wykazała doszczelnianie swojej struktury zarówno przy traktowaniu wodą wodociągową, jak również przy działaniu roztworu siarczanu sodu (rysunek 11). Efekty te można wiązać z wpływem aktywacji mechanicznej popiołu.

Na rysunku 43 pokazano wykresy rozkładu wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego mechanicznie popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKA), która w wieku 65 dni została poddana 160

dniowej filtracji wody wodociągowej oraz roztworu kwasu azotowego. Zmiany w strukturze porowatości, wywołane działaniem roztworu kwasu, sprowadziły się do przyrostu objętości porów dużych (powyżej $0,2\ \mu\text{m}$) – przy praktycznie nie zmienionej maksymalnej średnicy porów ($0,9\ \mu\text{m}$) – i zmniejszenia objętości porów w zakresie od $0,02\ \mu\text{m}$ do $0,2\ \mu\text{m}$ oraz wzrostu objętości porów najdrobniejszych (poniżej $0,02\ \mu\text{m}$). Bilans tych przemian porowatości jest prawie zerowy, gdyż porowatość całkowita obu porównywanych zawiesin nie różni się więcej niż $0,1\%$.



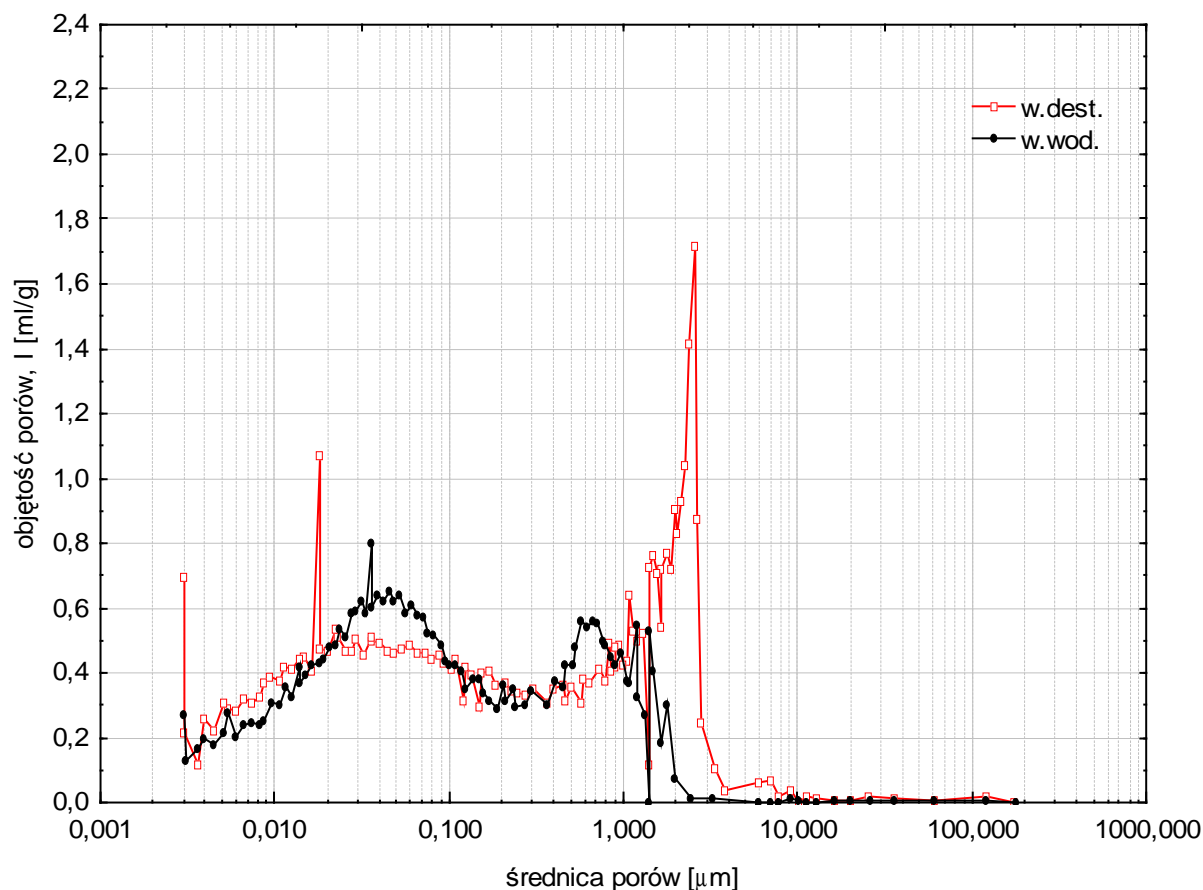
Rys. 43. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz kwasu azotowego

Niestety, ale wpływu agresywności kwaśnej na strukturę zawiesiny PKN oraz porównania tego wpływu względem efektów, jakie roztwór kwasu wywołał w zawiesinie PKA, nie można określić, gdyż próbka zawiesiny PKN uległa korozji w stopniu uniemożliwiającym jej badanie metodą porozymetrii rtęciowej.

Znana z literatury przedmiotu natura przemian korozyjnych spoiw cementowych pod wpływem agresywności ogólnokwasowej wskazuje, że po reakcji kwasu z wodorotlenkiem wapnia w zawieszynie (PKN), następuje rozkład fazy C-S-H, czego skutkiem jest powstawanie żelu (*Kledyński, 2000*). Penetracja porów żelowych w metodzie porozymetrii rtęciowej nie jest możliwa, za to jest możliwe jego wyciskanie z większych porów w samym badaniu porowatości (nie wpłynie on wówczas wydatnie na wyniki badań rozkładu porowatości), mimo że żel może kolmatować pory w zawieszynie. W ten sposób, mimo wzrostu objętości porów dużych (rysunek 24), możliwe jest wyjaśnienie doszczelniania się zawiesin PKN i PKA obserwowane w długotrwałych badaniach przepuszczalności hydraulicznej (rysunek 14 i 15).

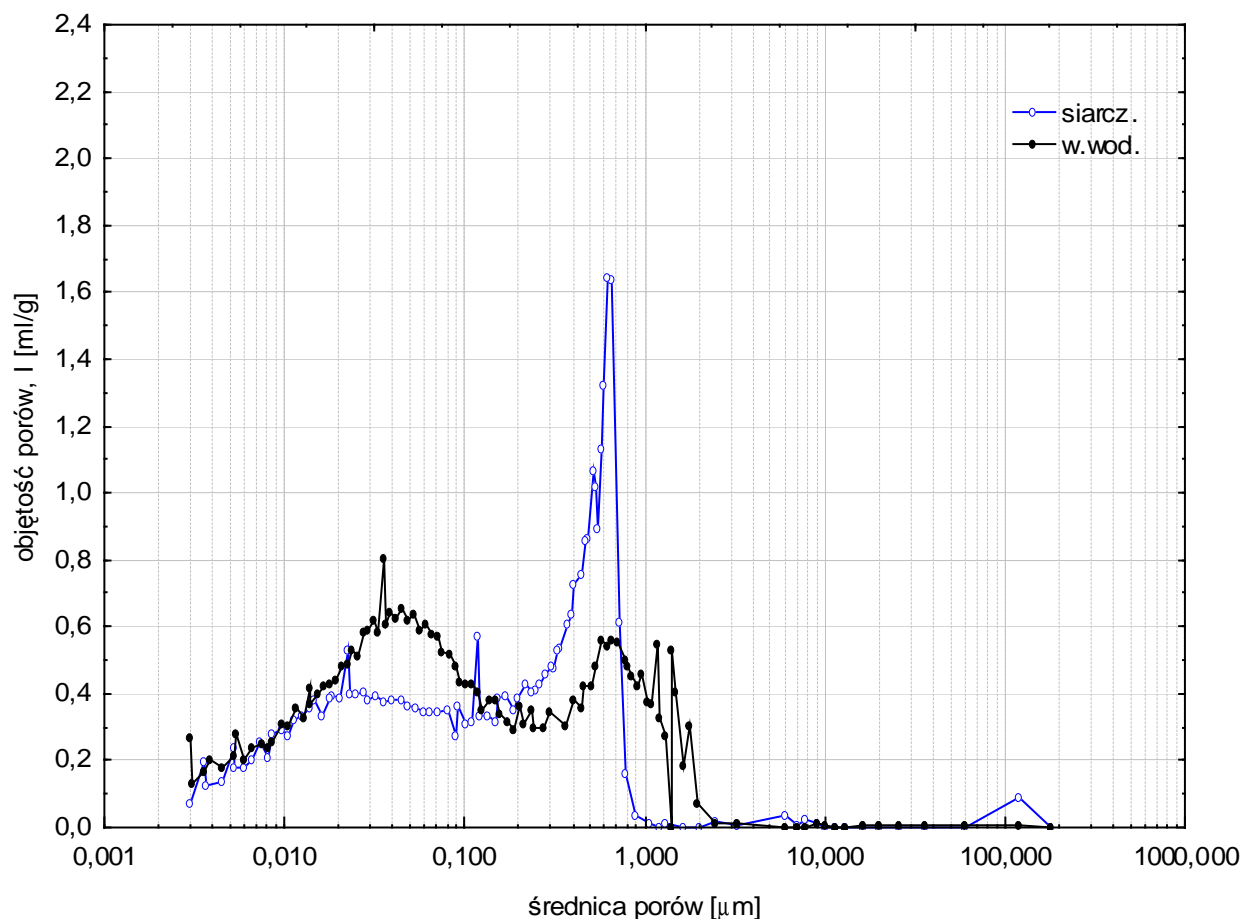
Analiza porównawcza wpływu długotrwałej filtracji wody destylowanej, roztworu siarczanu sodu i roztworu kwasu na strukturę porowatości zawiesin z dodatkiem popiołu (nieaktywowanego i aktywowanego mechanicznie) z węgla brunatnego została przeprowadzona analogicznie, jak dla zawiesin z węgla kamiennego, tj. za próbki bazowe uznano zawiesziny traktowane filtracyjnie wodą wodociągową.

Na rysunku 44 pokazano rozkłady wielkości porów zawiesziny z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN), poddanej filtracji wody wodociągowej i wody destylowanej. Silne działanie rozpuszczające wody destylowanej spowodowało wzrost maksymalnego wymiaru porów oraz wzrost objętości największych porów; całkowita porowatość wzrosła o 4%. Mimo tego opisane zmiany porowatości (wzrost) nie różnicowały znacząco przepuszczalności hydraulicznej porównywanych zawiesin (rysunek 16). Świadczy to o dobrej odporności zawiesziny PBN na destrukcyjne działanie wody destylowanej (odporność na agresywność ługującą).



Rys. 44. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz wody destylowanej

Rysunek 45 przedstawia porównanie rozkładów wielkości porów zawiesiny z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN), poddanej filtracji wody wodociągowej i roztworu siarczanu sodu. Agresywny roztwór doprowadził do obniżenia maksymalnego wymiaru porów, wzrostu objętości porów większych (powyżej $0,2 \mu\text{m}$) i spadku objętości porów w zakresie od $0,02 \mu\text{m}$ do $0,2 \mu\text{m}$. Porowatość całkowita zawiesiny, przez którą filtrował siarczan sodu okazała się niższa o $0,4\%$, względem zawiesiny, przez którą filtrowała woda wodociągowa. Zmiany rozkładu w zakresie porów większych zawiesiny PBN są analogiczne, jak w zawieszynie PKN. Wpływ pochodzenia popiołu (z węgla brunatnego lub kamiennego) ujawnił się w przemianach porowatości w zakresie porów o średnicach poniżej $0,2 \mu\text{m}$ (obniżenie objętości tych porów w zawieszynie PBN poddanej działaniu siarczanów, przy braku zmian w zawieszynie PKN).

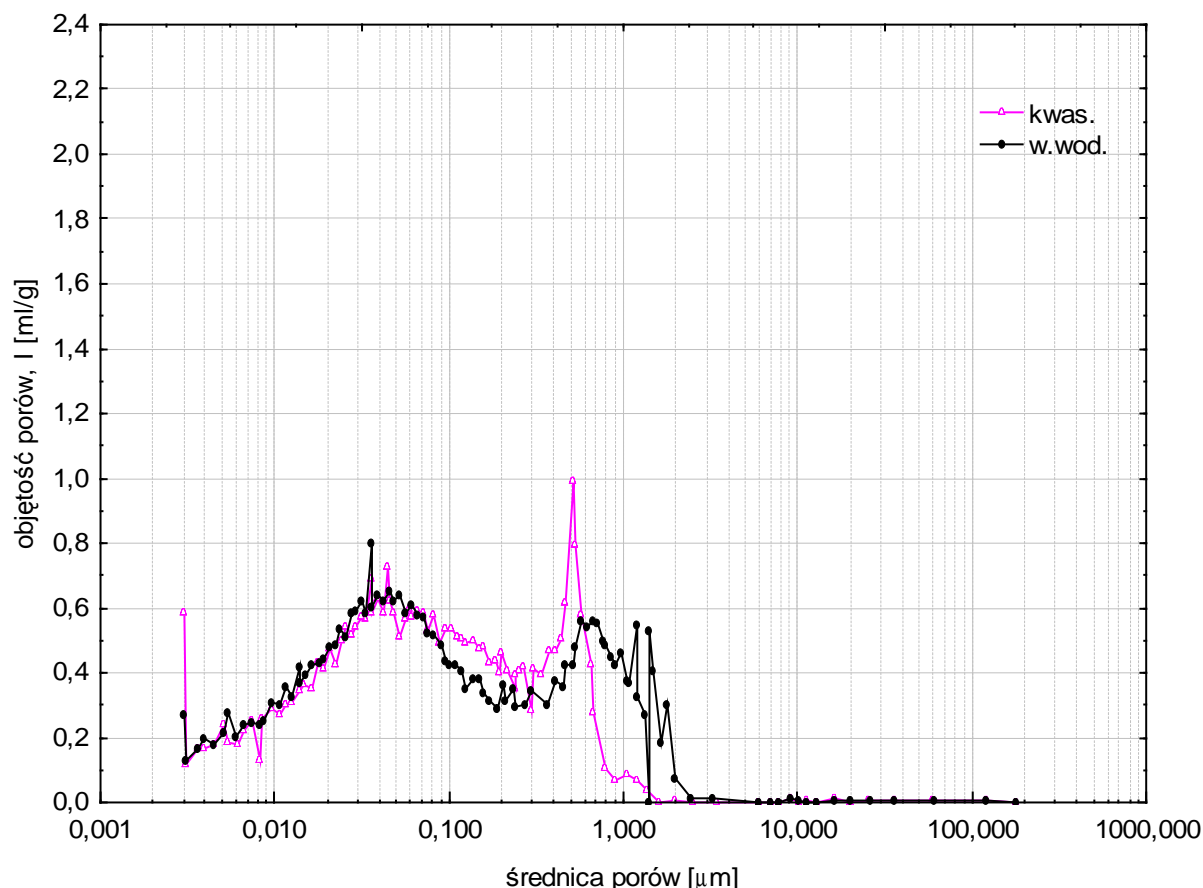


Rys. 45. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz siarczanu sodu

Przepuszczalności hydrauliczne zawiesiny PBN przy filtracji wody wodociągowej i roztworu siarczanu sodu były zróżnicowane od początku badań i w ich trakcie nieco się obniżały (rysunek 16). Doszczelnienie struktury zawiesiny PBN, wynikające z reakcji korozyjnych (tworzenie się wtórnego etryngitu), nie odbiło się znacząco na przepuszczalności hydraulicznej, co można uzasadnić stosunkowo szczelną strukturą zawiesiny porównawczej (mało porów dużych i stosunkowo niewielki maksymalny ich wymiar). Może to być także interpretowane jako dobra odporność zawiesiny PBN na działanie jonów siarczanowych.

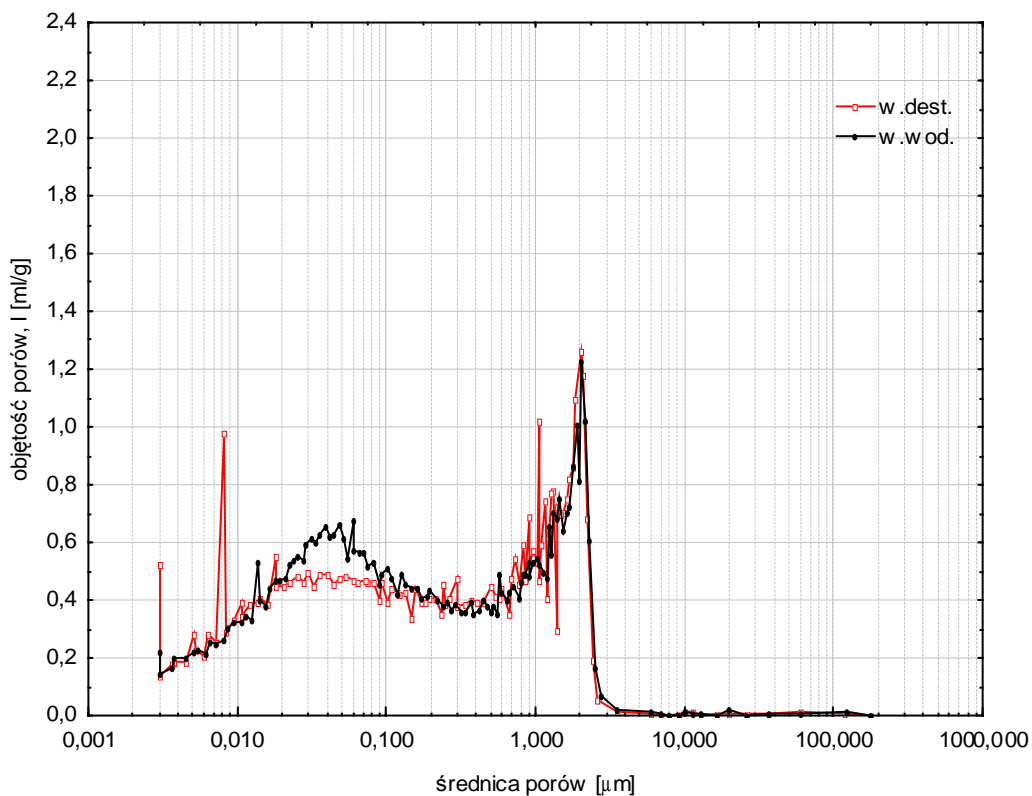
Na rysunku 46 pokazano porównanie rozkładów wielkości porów zawiesiny z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN), poddanej filtracji wody wodociągowej i roztworu kwasu azotowego. Oba wykresy, mimo lokalnych różnic, są do siebie mocno

zbliżone, co znajduje potwierdzenie także w pomiarach przepuszczalności hydraulicznej próbek zawiesiny PBN, poddanych działaniu filtracji wody pitnej i roztworu kwasu (rysunek 16). Świadczy to o wysokiej odporności zawiesiny PBN na działanie środowiska kwaśnego, zarówno struktury jej porowatości, jak i cech użytkowych.

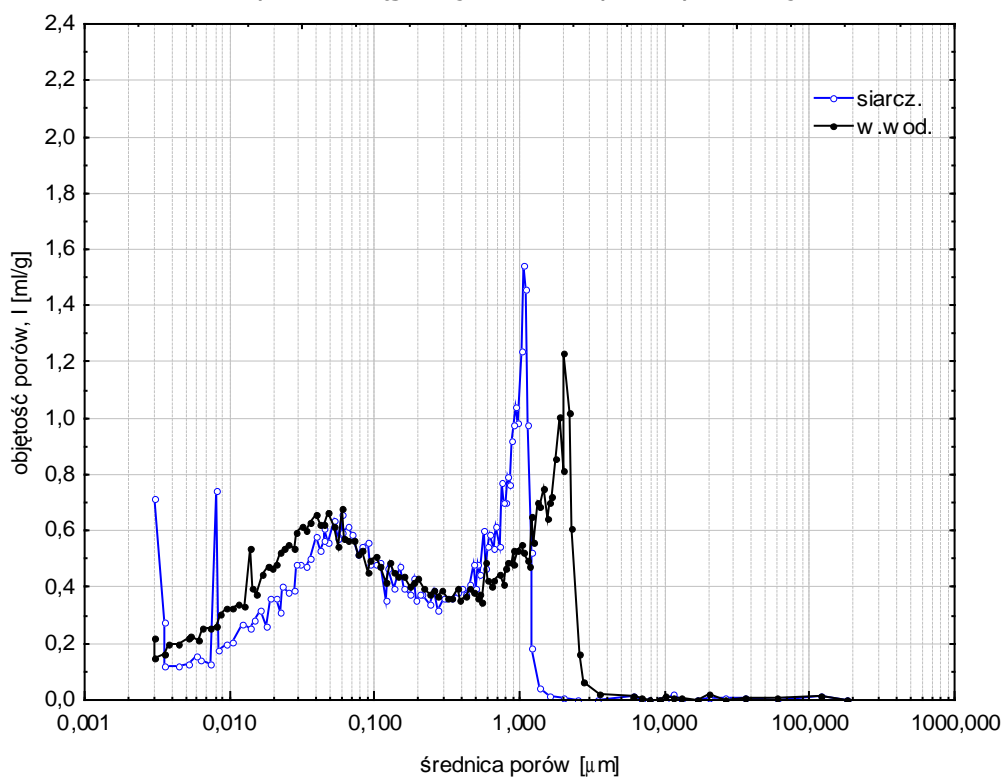


Rys. 46. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz kwasu azotowego

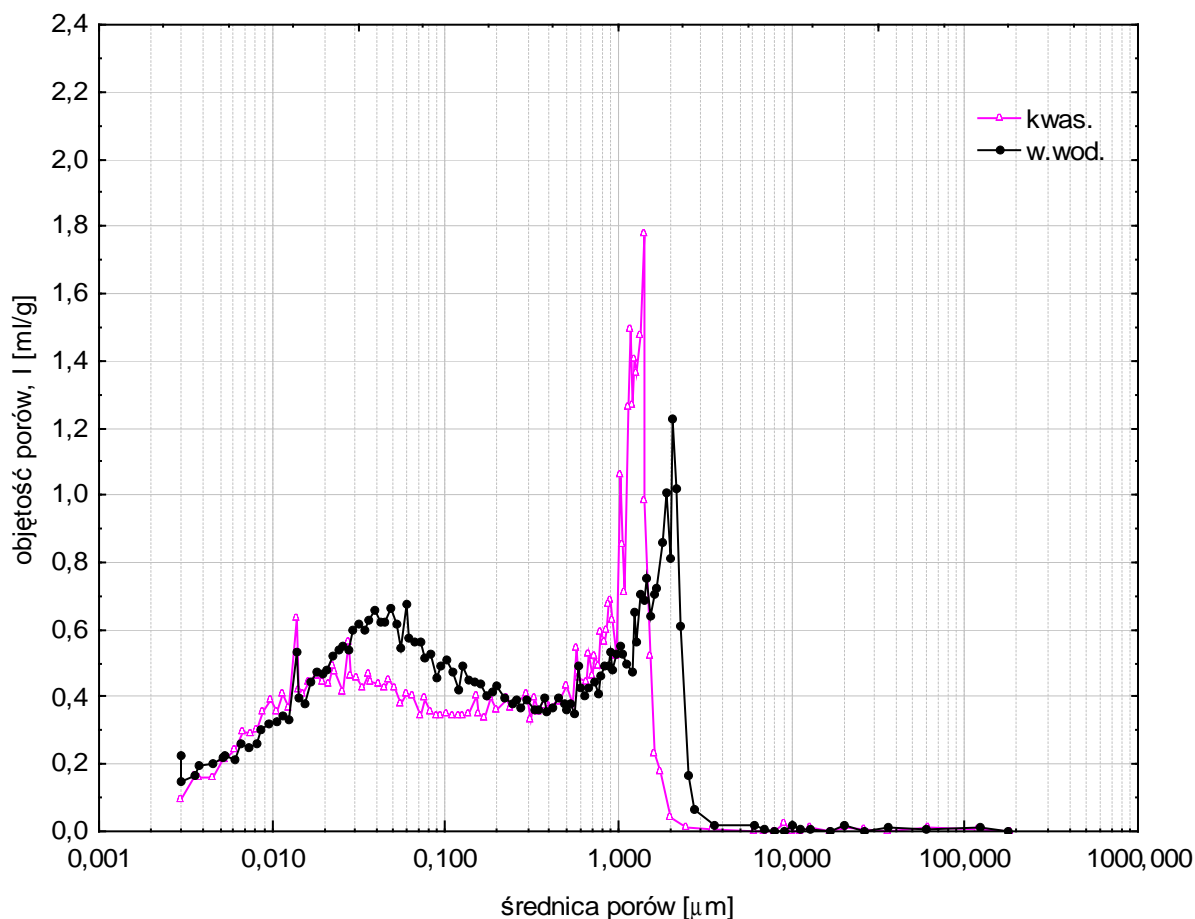
Analizę wpływu agresywnych cieczy na strukturę porowatości zawiesiny z dodatkiem aktywowanego mechanicznie popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA) przedstawiono, w porównaniu do próbek poddanych filtracji wody wodociągowej, na rysunkach 47, 48 i 49).



Rys. 47. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz wody destylowanej



Rys. 48. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz siarcznanu sodu



Rys. 49. Rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej oraz kwasu azotowego

Na wstępie warto przypomnieć różnicę w rozkładzie wielkości porów zawiesin PBN i PBA poddanych działaniu wody pitnej, tj. traktowanych w analizie jako porównawcze. Aktywacja popiołu sprawiła, że w zawieszynie PBA wzrosła objętość porów największych, przy minimalnych różnicach maksymalnego wymiaru porów, względem zawiesiny PBN.

Na rysunku 47 porównano rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA), poddanej filtracji wody wodociągowej i wody destylowanej. Wykresy są prawie identyczne, co znajduje także potwierdzenie w badaniach przepuszczalności hydraulicznej (rysunek 17), i świadczy o bardzo dobrej stabilności (odporności) struktury zawiesiny PBA na ługujące działanie środowiska agresywnego.

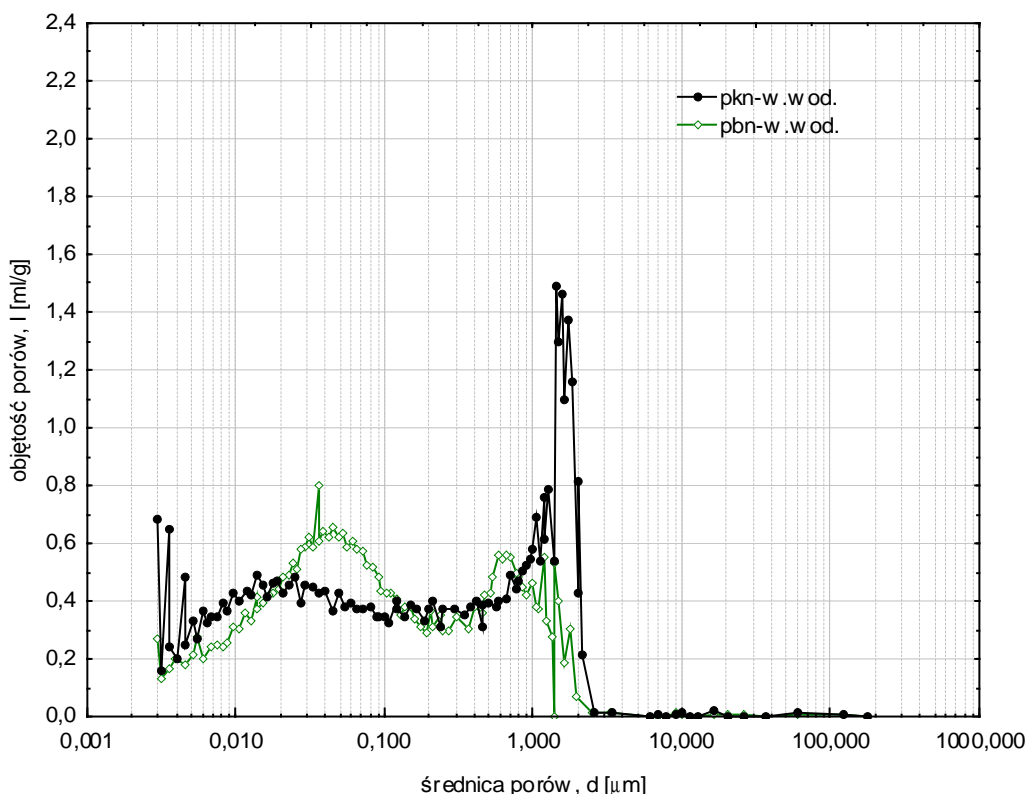
Rysunek 48 przedstawia rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA), poddanej filtracji wody wodociągowej i roztworu siarczanu sodu. Działanie 160 dniowej filtracji agresywnego roztworu spowodowało zmniejszenie maksymalnego wymiaru porów i niewielkie obniżenie objętości porów drobnych (poniżej $0,05 \mu\text{m}$); porowatość całkowita zmniejszyła się o 4,4%. Opisane zmiany struktury porowatości znalazły odzwierciedlenie w znaczącym obniżeniu (o rząd wielkości) przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny PBA (rysunek 17).

Na rysunku 49 pokazano rozkłady wielkości porów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBA), poddanej filtracji wody wodociągowej i roztworu kwasu azotowego. Przemiany struktury porowatości, wywołane działaniem filtracji roztworu kwasu, sprowadziły się do obniżenia maksymalnego wymiaru porów i niewielkiego obniżenia objętości porów w zakresie $0,02 \mu\text{m}$ do $0,2 \mu\text{m}$. Porowatość całkowita spadła o 2,9% względem zawiesiny poddanej filtracji wody wodociągowej.

Opisane zmiany wywołały znaczący spadek przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny PBA (rysunek 17).

Na rysunku 50 przedstawiono rozkłady wielkości porów zawiesin z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (PKN) i nieaktywowanego popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN), poddanych (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej. Średnica maksymalna największych porów (d_{max}) w porównywanych zawiesinach jest podobna i wynosi odpowiednio $2,5 \mu\text{m}$ dla (PKN) i $2,0 \mu\text{m}$ dla (PBN). Objętość porów małych (poniżej $0,2 \mu\text{m}$) jest większa w zawieszynie z dodatkiem popiołu z węgla brunatnego (PBN), jednak objętość porów o średnicy powyżej $0,2 \mu\text{m}$ oraz porowatość całkowita jest większa dla zawiesiny z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego (PKN) – tablica 17. Pory większe mają decydujący wpływ na przepuszczalność hydrauliczną, która wynosi odpowiednio: $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ dla zawiesiny (PKN) – rysunek 14 i $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ dla zawiesiny (PBN) – rysunek 16.

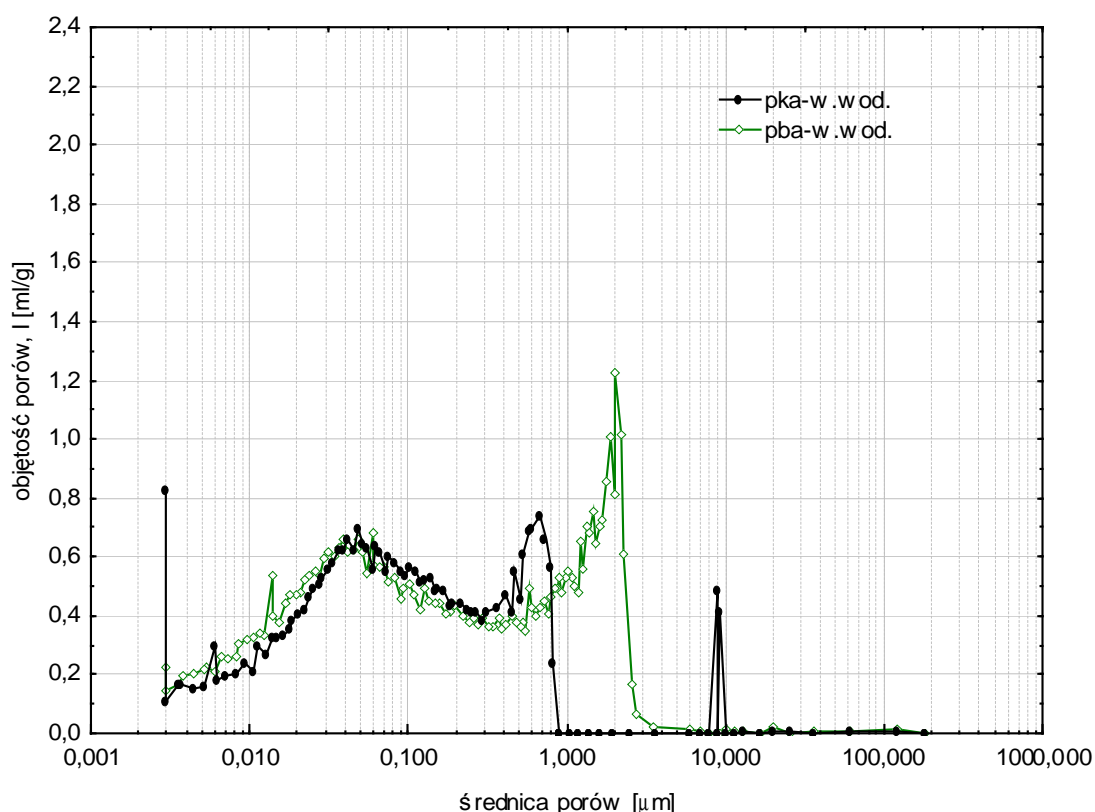
Szczelniejsza struktura porowatości zawiesiny (PBN) znajduje więc potwierdzenie w wynikach badań przepuszczalności hydraulicznej.



Rys. 50. Porównanie rozkładów wielkości porów zawiesin z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z kamienia (PKN) i brunatnego (PBN), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

Na rysunku 51 przedstawiono analogiczne wykresy, jak na rysunku 50 lecz dla zawiesin z dodatkiem aktywowanych popiołów fluidalnych z węgla kamiennego (PKA) i brunatnego (PBA). Wartość średnicy porów największych (d_{max}) jest zdecydowanie wyższa dla zawiesiny z dodatkiem aktywowanych popiołów z węgla brunatnego (PBA) i wynosi $2,5 \mu\text{m}$, natomiast w przypadku zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) wartość ta jest prawie trzykrotnie niższa i wynosi $0,9 \mu\text{m}$. Objętość porów małych (poniżej $0,2 \mu\text{m}$) jest porównywalna dla obydwu zawiesin, natomiast zdecydowanie większa jest objętość porów o średnicach powyżej $0,2 \mu\text{m}$ (prawie dwukrotnie) oraz porowatość całkowita w przypadku zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) – tablica 17. Relacje te nie przekładają się jednak na wartość przepuszczalności

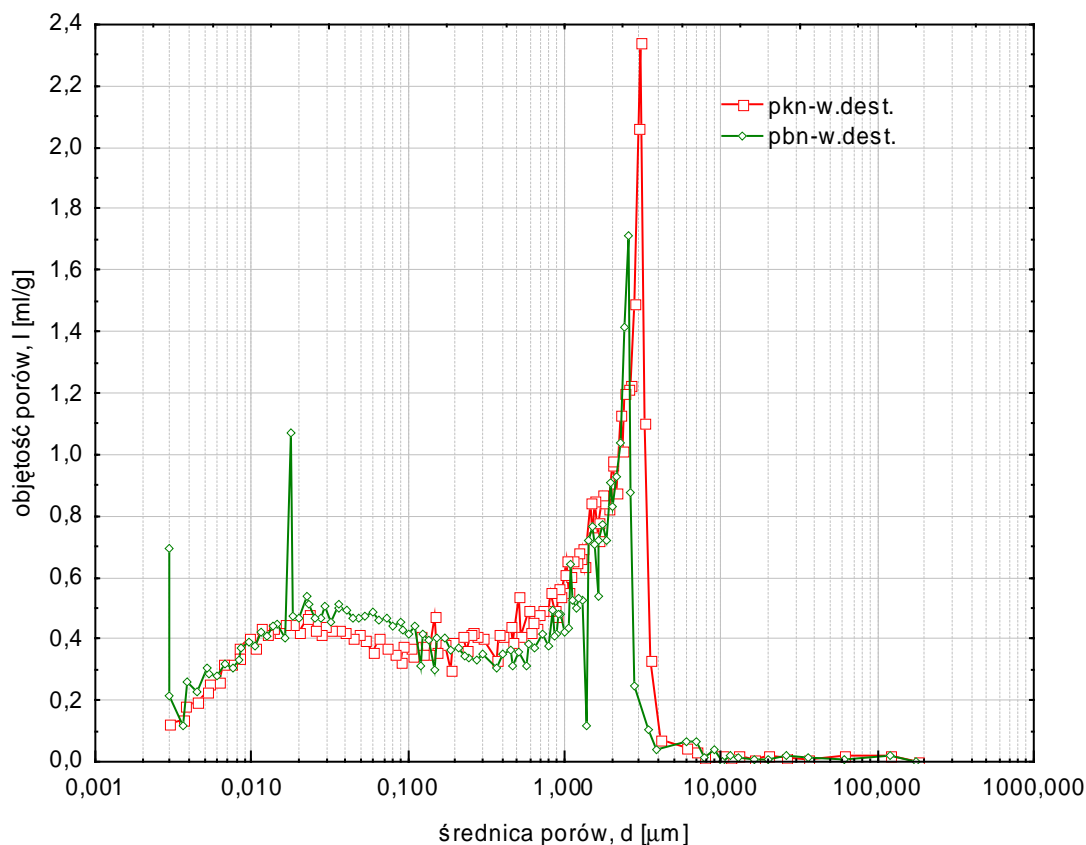
hydraulicznej, która jest porównywalna dla analizowanych zawiesin i wynosi odpowiednio: $8,0 \cdot 10^{-9}$ m/s dla (PKA) – rysunek 15 i $7,0 \cdot 10^{-9}$ m/s dla (PBA) – rysunek 17. Można to wytłumaczyć odmiennym wpływem procesu aktywacji na popiół z węgla kamiennego i brunatnego. Aktywacja poprawiła szczelność zawiesiny (PKN) nie zmieniając istotnie przepuszczalności zawiesiny (PBN).



Rys. 51. Porównanie rozkładów wielkości porów zawiesin z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z kamiennego (PKA) i brunatnego (PBA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody wodociągowej

Na rysunku 52 przedstawiono rozkłady wielkości porów zawiesin z dodatkiem nieaktywowanych popiołów fluidalnych z węgla kamiennego (PKN) i brunatnego (PBN), poddanych (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody destylowanej. Średnica maksymalna największych porów (d_{\max}) jest większa w przypadku zawiesiny PKN i wynosi $4,5 \mu\text{m}$ ($d_{\max} = 3,0 \mu\text{m}$ dla zawiesiny PBN). Objętość porów małych (poniżej $0,2 \mu\text{m}$) jest nieco większa w zawieszynie z dodatkiem popiołu z węgla brunatnego (PBN). Zdecydowanie wyższa jest objętość porów powyżej

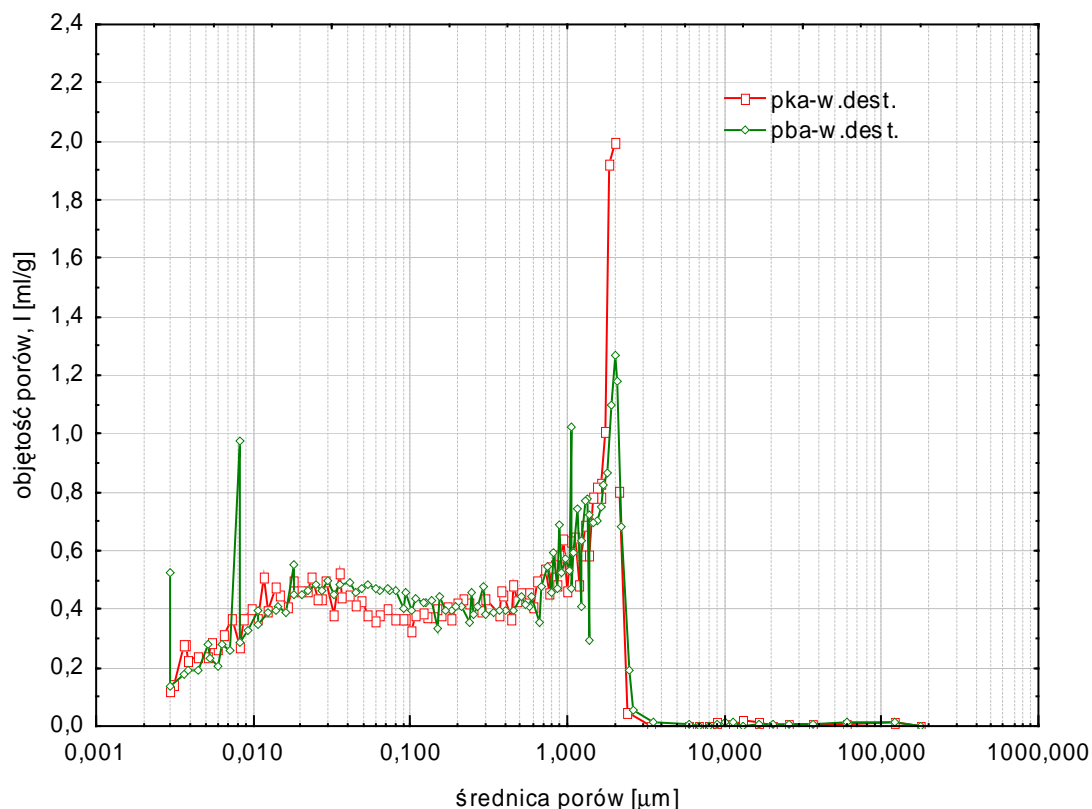
0,2 μm oraz porowatość całkowita w zawieszynie z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego (PKN) – tablica 17. Znajduje to odzwierciedlenie w zróżnicowaniu przepuszczalności hydraulicznej, która wynosi odpowiednio: $4,0 \cdot 10^{-8}$ m/s dla (PKN) – rysunek 14 i $7,5 \cdot 10^{-9}$ m/s (PBN) – rysunek 16.



Rys. 52. Porównanie rozkładów wielkości porów zawiesin z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z kamiennego (PKN) i brunatnego (PBN), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody destylowanej

Na rysunku 53 przedstawiono analogiczne wykresy jak na rysunku 52 lecz dla zawiesin z dodatkiem aktywowanych popiołów fluidalnych z węgla kamiennego (PKA) i brunatnego (PBA). Wartość największej średnicy porów (d_{max}) jest prawie identyczna dla obydwu analizowanych zawiesin i wynosi 2,5 μm . Także prawie jednakowe są wartości porowatości całkowitej i objętości porów małych (poniżej 0,2 μm) – tablica 17. Nieco wyższe dla objętości porów o średnicach powyżej 0,2 μm oraz większy ich udział w porowatości całkowitej odnotowano dla zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA).

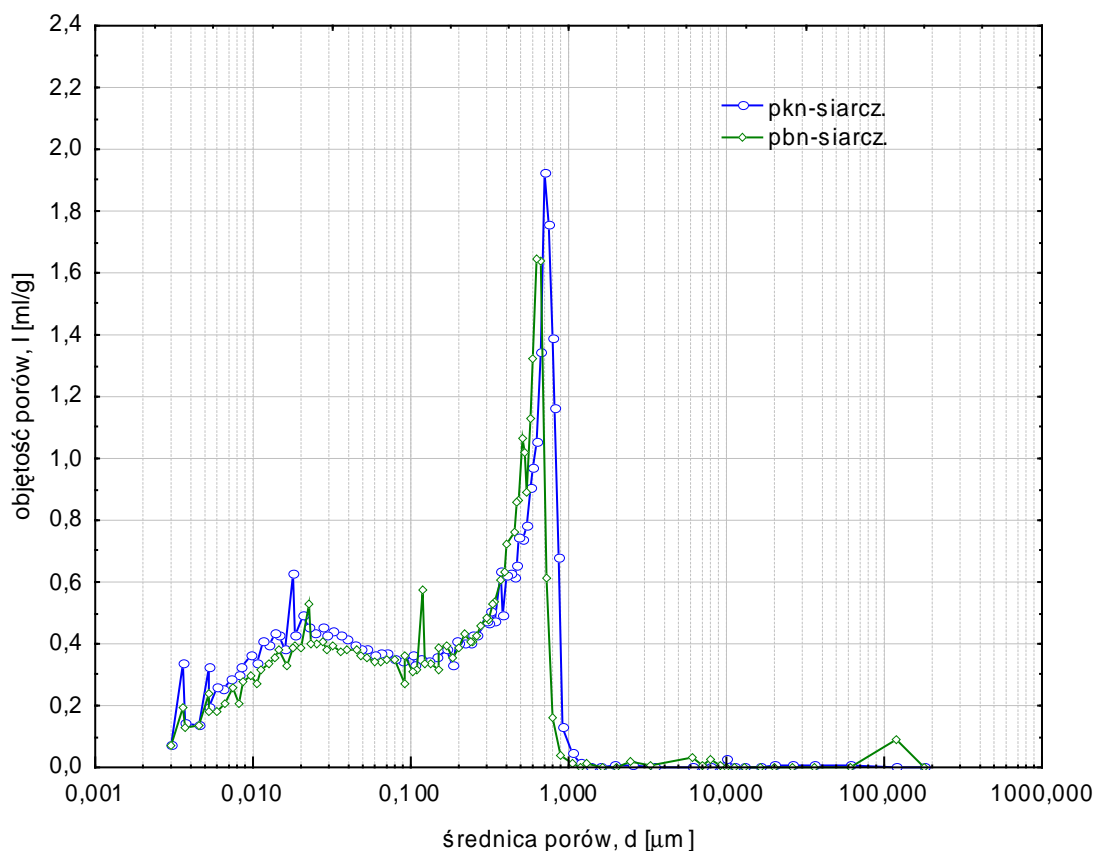
Te niewielkie różnice wpływają jednak znacząco na przepuszczalność hydrauliczną, która wynosi odpowiednio: dla zawiesiny (PKA) $k_{10} = 4,0 \cdot 10^{-8}$ m/s – rysunek 15, i dla zawiesiny (PBA) $k_{10} = 7,0 \cdot 10^{-9}$ m/s – rysunek 17.



Rys. 53. Porównanie rozkładów wielkości porów zawiesin z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z kamiennego (PKA) i brunatnego (PBA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji wody destylowanej

Na rysunku 54 przedstawiono rozkłady wielkości porów zawiesin z dodatkiem nieaktywowanych popiołów fluidalnych z węgla kamiennego (PKN) i brunatnego (PBN), poddanych (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji 1,0 % roztworu siarczanu sodu. Średnica maksymalna porów (d_{\max}) oraz porowatość całkowita jest porównywalna w obu zawiesinach ($d_{\max} = 1,0 \mu\text{m}$ dla zawiesiny PKN oraz $d_{\max} = 0,8 \mu\text{m}$ dla zawiesiny PBN). Objętość porów małych (poniżej $0,2 \mu\text{m}$) oraz dużych (powyżej $0,2 \mu\text{m}$) jest nieco większa w zawieszynie z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego (PKN) – tablica 17. Zbliżone przemiany strukturalne zawiesin (PKN i PBN) poddanych filtracji roztworu siarczanu sodu, potwierdzają się w analizie przepuszczalności hydraulicznej, która wynosi odpowiednio: $1,5 \cdot 10^{-9}$ m/s

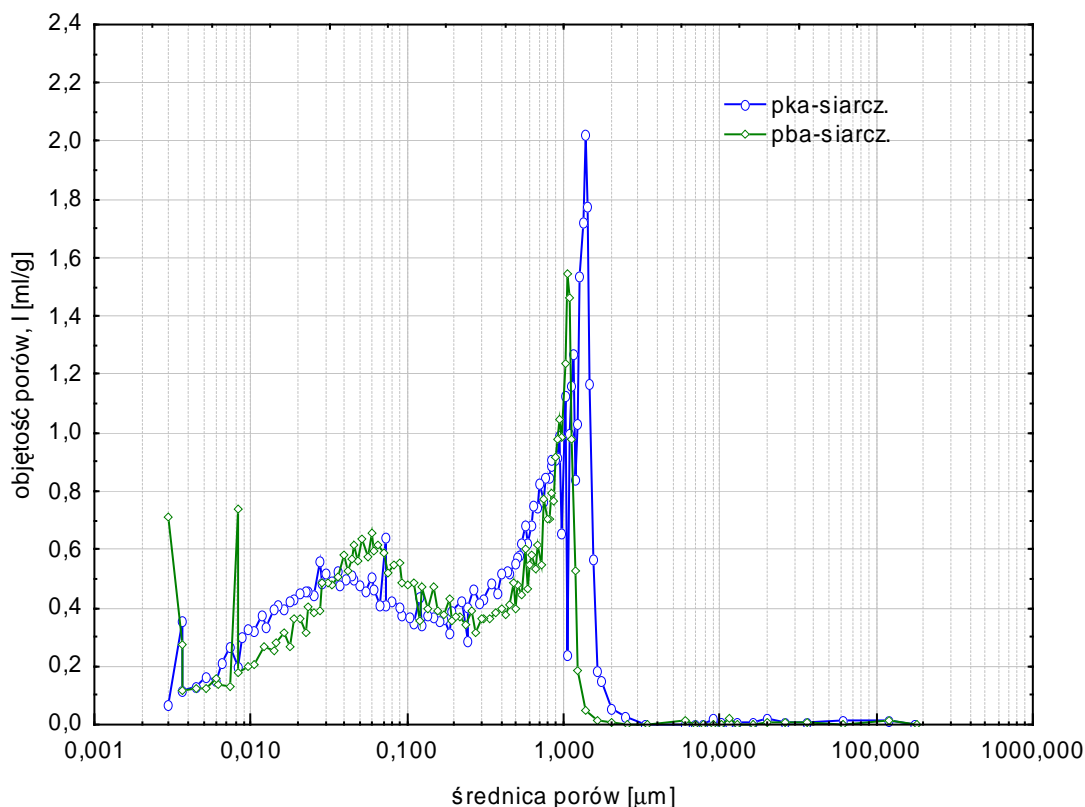
dla zawiesiny (PKN) – rysunek 14 i $2,0 \cdot 10^{-9}$ m/s dla zawiesiny (PBN) – rysunek 16.



Rys. 54. Porównanie rozkładów wielkości porów zawiesin z dodatkiem nieaktywowanego popiołu fluidalnego z kamiennego (PKN) i brunatnego (PBN), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji 1,0 % roztworu siarczanu sodu

Analogiczne wykresy jak na rysunku 54, lecz dla zawiesin z dodatkiem aktywowanych popiołów fluidalnych z węgla kamiennego (PKA) i brunatnego (PBA) przedstawiono na rysunku 55. Wartość średnicy porów największych (d_{max}) jest porównywalna (tablica 17) dla obydwu zawiesin. W zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) nieco wyższe są objętości porów poniżej i powyżej $0,2 \mu\text{m}$, udział porów dużych w porowatości całkowitej oraz porowatość całkowita.

Znajduje to potwierdzenie w wartościach przepuszczalności hydraulicznej, która wynosi odpowiednio: dla zawiesiny (PKA) - $k_{10} = 3,0 \cdot 10^{-9}$ m/s – rysunek 15 i dla zawiesiny (PBA) $k_{10} = 1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s – rysunek 17.

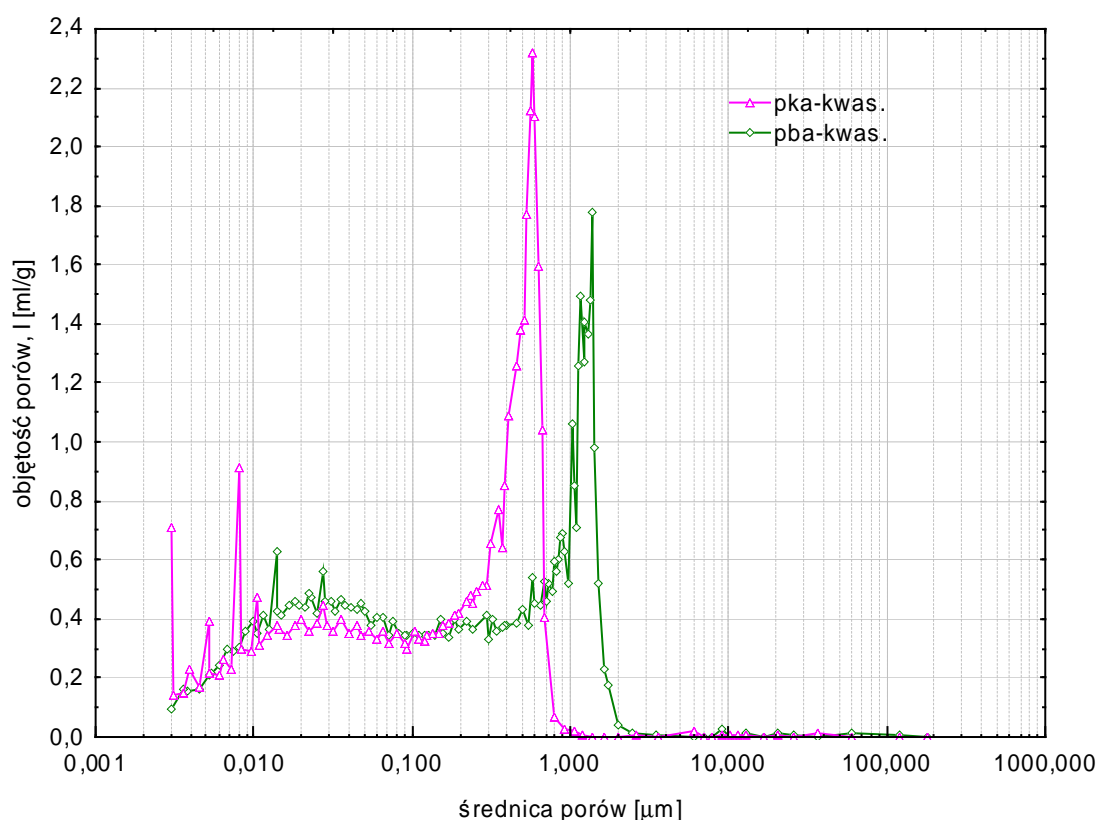


Rys. 55. Porównanie rozkładów wielkości porów zawiesin z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z kamiennego (PKA) i brunatnego (PBA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji 1,0 % roztworu siarczanu sodu

Brak rozkładu wielkości porów zawiesiny z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) poddanej filtracji 0,5 % roztworu kwasu azotowego – próbka zniszczona korozyjnie – uniemożliwił analizę porównawczą z zawiesiną poddaną takiemu oddziaływaniu.

Na rysunku 56 przedstawiono rozkłady wielkości porów zawiesin z dodatkiem aktywowanych popiołów fluidalnych z węgla kamiennego (PKA) i brunatnego (PBA) poddanych (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji 0,5 % roztworu kwasu azotowego. Wartość średnicy porów największych (d_{max}) jest prawie dwukrotnie większa w zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) – tablica 17. Nieco większa jest również objętość porów o średnicach powyżej 0,2 μm oraz porowatość całkowita tej zawiesiny. Identyczne objętości porów dużych (powyżej 0,2 μm) odnotowano dla obydwu analizowanych zawiesin (PKA i PBA). Minimalnie większy jest udział porów dużych w porowatości

całkowitej zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA). Fakt ten ma wpływ na wartości przepuszczalności hydraulicznej, która wynosi odpowiednio: dla zawiesiny (PKA) $k_{10} = 2,5 \cdot 10^{-9}$ m/s – rysunek 15 i dla zawiesiny (PBA) $k_{10} = 8,5 \cdot 10^{-10}$ m/s – rysunek 17.



Rys. 56. Porównanie rozkładów wielkości porów zawiesin z dodatkiem aktywowanego popiołu fluidalnego z kamiennego (PKA) i brunatnego (PBA), poddana (w wieku 65 dni) 160 dniowej filtracji 0,5 % roztworu kwasu azotowego

7.3.3. Wpływ filtracji wody i agresywnych mediów na przepuszczalność hydrauliczną zawiesin w świetle badań porowatości

Kolejnym etapem analizy było poszukiwanie ilościowych związków między współczynnikiem przepuszczalności hydraulicznej k_{10} badanych zawiesin a:

- pochodzeniem popiołu (z węgla kamiennego lub brunatnego);
- stanem aktywacji popiołu (popiół nieaktywowany lub aktywowany);

- czasem dojrzewania zawiesin;
- rodzaju filtrującego medium;
- parametrami porowatości zawiesin:
 - maksymalną średnicą porów;
 - objętością porów o średnicach mniejszych od $0,2 \mu\text{m}$;
 - objętością porów o średnicach większych od $0,2 \mu\text{m}$;
 - udziałem porów dużych – o średnicach powyżej $0,2 \mu\text{m}$ - w porowatości całkowitej;
 - porowatością całkowitą.

Wyżej wymienione parametry porowatości zawiesin przedstawiono w tablicy 17, a wartości przepuszczalności w tablicy 18.

Przeprowadzono analizę korelacyjną badanych wielkości. Poza oczywistymi związkami wynikającymi z wzajemnego, często matematycznego powiązania niektórych wielkości za istotne statystycznie (przy poziomie istotności poniżej 5 %) można uznać korelację przepuszczalności hydraulicznej k_{10} z maksymalną średnicą d_{max} (współczynnik korelacji 0,53) oraz korelację przepuszczalności hydraulicznej z porowatością całkowitą P_c zawiesin (współczynnik korelacji 0,60).

Tablica 18. Wyniki badania współczynnika przepuszczalności hydraulicznej k_{10} [m/s] zawiesin dojrzewających statycznie w wodzie wodociągowej (28 dni) oraz poddanych długotrwałej filtracji (160 dni) wody wodociągowej i agresywnych roztworów

Lp.	Rodzaj zawiesiny	Współczynnik przepuszczalności hydraulicznej k_{10} [m/s]					
		28 dni dojrz.	Filtracja wody wod.	660 dni dojrz.	Filtracja Na_2SO_4	Filtracja wody destylowanej	Filtracja HNO_3
1	2	3	4	5	6	7	8
1	PKN ¹⁾	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	brak pomiaru	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
2	PKA ¹⁾	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$	brak pomiaru	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
3	PBN ¹⁾	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	brak pomiaru	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$
4	PBA ¹⁾	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	brak pomiaru	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$

¹⁾ Określenia jak w tablicy 6

Stwierdzono także korelację wielkości P_c i d_{max} (współczynnik korelacji 0,82). Ponieważ porowatość całkowita jest standardowym wynikiem badania metodą porozymetrii rtęciowej, a wielkość d_{max} - jako ekstremalna charakterystyka rozkładu wielkości porów - obciążona znaczną niepewnością, dlatego w dalsze analizie ograniczono się do związku $k_{10}(P_c)$.

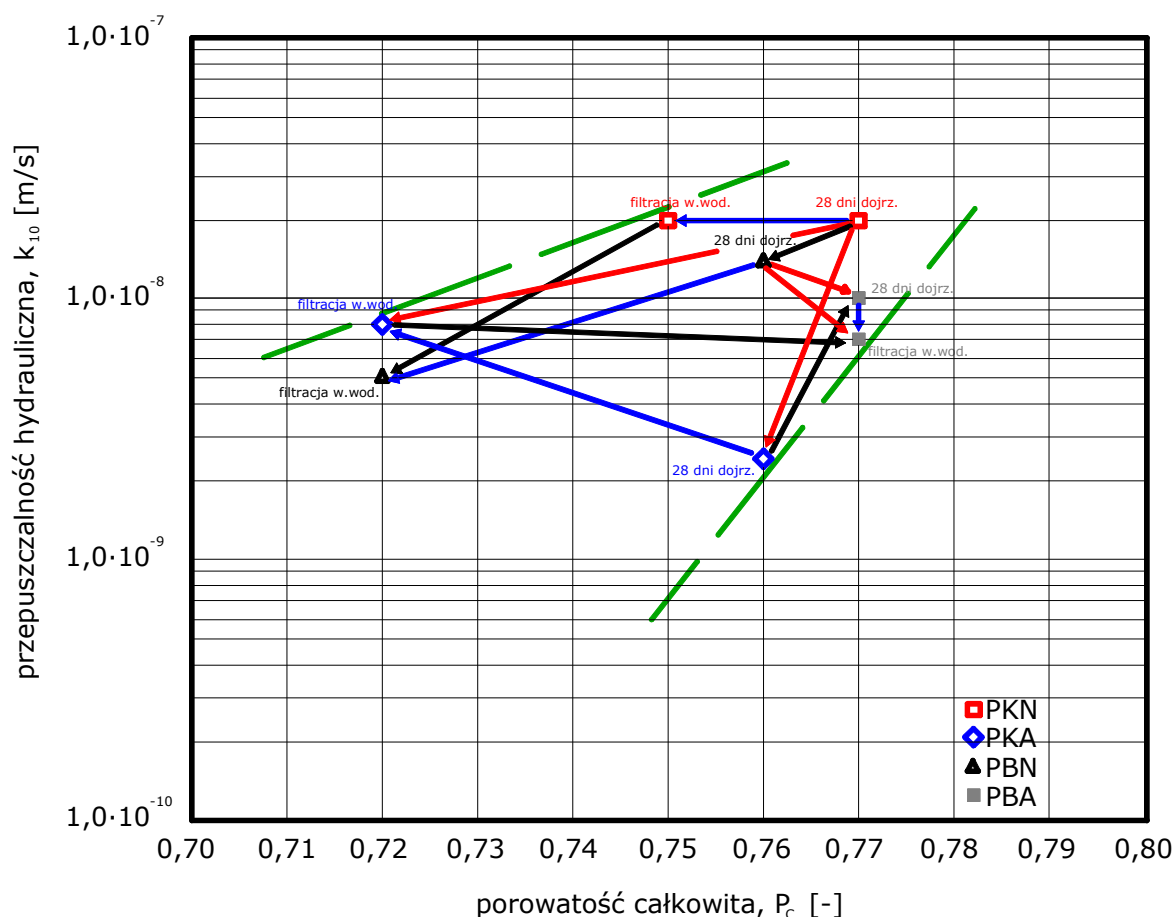
Na rysunku 57 przedstawiono wyniki badań zawiesin (PKN, PKA, PBN, PBA) kontaktujących się z wodą wodociągową - statycznie w czasie dojrzewania, filtracyjnie w badaniu przepuszczalności hydraulicznej; pokazano punkty doświadczalne (P_c , k_{10}). Wszystkie punkty układają się w zaznaczonym paśmie potwierdzając dodatnią korelację wielkości.

Analizowano wpływ wieku próbek, pochodzenia popiołu i stanu jego aktywacji. Kolorowymi strzałkami połączono punkty charakteryzujące się zmianą analizowanego czynnika.

Strzałki niebieskie ilustrują przejście od próbek młodszych do starszych. Starsze i poddane długotrwałej filtracji próbki zawiesiny z dodatkiem popiołu z węgla brunatnego doszczelniły się, natomiast próbki z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego nie poprawiły swojej przepuszczalności hydraulicznej.

Strzałki czerwone ilustrują przejście od próbek z popiołami fluidalnymi nieaktywowanymi do aktywowanych. Niezależnie od rodzaju węgla aktywacja popiołów doszczelniła zawiesiny.

Strzałki czarne ilustrują przejście od próbek zawiesin z popiołami fluidalnymi z węgla kamiennego do próbek zawiesin z popiołami z węgla brunatnego. Pochodzenie popiołu nie wpływa jednoznacznie na zmiany przepuszczalności hydraulicznej zawiesin.



Rys. 57. Wyniki badań zawieszin (PKN, PKA, PBN, PBA) kontaktujących się z wodą wodociągową – statycznie w czasie dojrzewania i filtracyjnie w badaniu przepuszczalności hydraulicznej.; pokazano punkty doświadczalne (P_c , k_{10})

Na rysunku 58 przedstawiono wyniki badań zawieszin (PKN, PKA, PBN, PBA) poddanych filtracji agresywnych mediów: wody destylowanej, 0,5 % roztworu kwasu azotowego. 1,0 % roztworu siarczanu sodu. Pokazano punkty doświadczalne (P_c , k_{10}), które mieszczą się w zaznaczonym paśmie potwierdzając dodatnią korelację analizowanych wielkości.

Analizowano wpływ pochodzenia popiołu i stanu jego aktywacji oraz rodzaju filtrującego medium na przepuszczalność hydrauliczną.

Kolorowymi strzałkami połączono punkty charakteryzujące się zmianą analizowanego czynnika.

Strzałki czerwone ilustrują przejście od próbek z popiołami nieaktywowanymi do aktywowanych. Aktywacja popiołu z węgla brunatnego powoduje doszczelnienie próbek zawieszin w każdym z

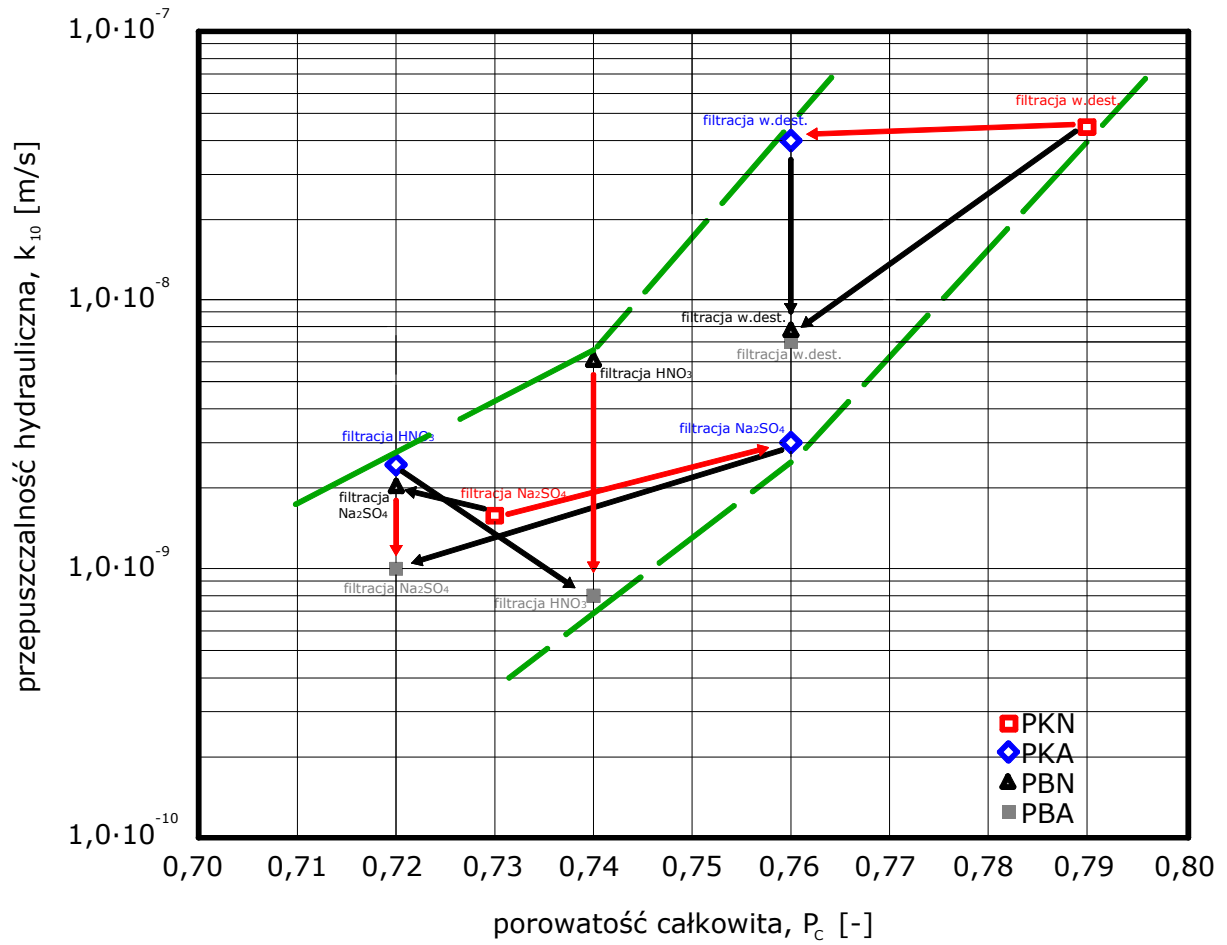
badanych rodzajów agresywności, natomiast aktywacja popiołu z węgla kamiennego nie wywołuje ukierunkowanych jednoznacznie zmian przepuszczalności.

Strzałki czarne ilustrują przejście od próbek zawiesin z popiołami z węgla kamiennego do próbek zawiesin z popiołami z węgla brunatnego. Zawiesiny z popiołami z węgla brunatnego są generalnie szczelniejsze od zawiesin z dodatkiem popiołów z węgla kamiennego, niezależnie od stanu aktywacji popiołu i rodzaju agresywności.

Z rysunku 58 wynika także, że pod względem przepuszczalności hydraulicznej w środowisku agresywnym ługującym (woda destylowana) lepiej zachowują się zawiesiny z dodatkiem popiołu z węgla brunatnego (niezależnie od stanu aktywacji).

W środowisku kwaśnym i siarczanów zawiesiny z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego doszczelniły się względem zawiesin z popiołem nieaktywowanym, czego nie można powiedzieć o zawiesinach z dodatkiem popiołu z węgla kamiennego.

Porównanie wykresów z rysunków 57 i 58 potwierdza, przy przyjęciu za poziom odniesienia właściwości zawiesin kontaktujących się z wodą wodociągową, że kontakt zawiesin z wodą destylowaną wywołuje wzrost ich porowatości całkowitej i przepuszczalności hydraulicznej, a filtracja roztworu kwasu azotowego i roztworu siarczanu sodu generalnie doszczelnia zawiesiny i zasadniczo zmniejsza ich porowatość.



Rys. 58. Wyniki badań zawiesin (PKN, PKA, PBN, PBA) poddanych filtracji agresywnych mediów: wody destylowanej, 0,5 % roztworu kwasu azotowego, 1,0 % roztworu siarczanu sodu; pokazano punkty doświadczalne (P_c, k_{10})

8. Wnioski

Przeprowadzona analiza wyników badań przepuszczalności hydraulicznej oraz porowatości zawiesin twardniejących nasuwa szereg wniosków, które można podzielić na jakościowe i ilościowe.

Wnioski o charakterze jakościowym

1. Proces długotrwałej filtracji wody wodociągowej spowodował doszczelnienie struktury zawiesiny twardniejącej z dodatkiem fluidalnego popiołu z węgla brunatnego.
2. W przypadku zawiesin twardniejących z dodatkiem fluidalnego popiołu z węgla kamiennego poddanych długotrwałej filtracji wody wodociągowej nie stwierdzono jednoznacznych zmiany strukturalnych, wpływających na przepuszczalność hydrauliczną k_{10} .
3. Aktywacja mechaniczna popiołów z węgla kamiennego i z węgla brunatnego wpłynęła na doszczelnienie struktury zawiesin twardniejących poddanych filtracji wody wodociągowej.
4. Aktywacja mechaniczna popiołu fluidalnego z węgla brunatnego powoduje doszczelnienie zawiesin poddanych filtracji roztworów agresywnych wobec spoiwa cementowego.
5. Aktywacja mechaniczna popiołu fluidalnego z węgla kamiennego nie powoduje istotnych, ukierunkowanych i jednoznacznych zmian przepuszczalności hydraulicznej w zawiesinach poddanych filtracji agresywnych roztworów.
6. Stwierdzono brak jednoznacznego, istotnego wpływu rodzaju dodatku popiołu (z węgla kamiennego lub brunatnego) na przepuszczalność hydrauliczną zawiesin twardniejących po 28 dniach dojrzewania oraz poddanych filtracji wody wodociągowej.
7. Zawiesiny z dodatkiem popiołów fluidalnych z węgla brunatnego poddane filtracji roztworów agresywnych wykazują szczelniejszą strukturę od zawiesin z dodatkiem popiołów z węgla kamiennego, niezależnie od stanu aktywacji i rodzaju agresywnego medium.

Wnioski o charakterze ilościowym

8. Proces długotrwałej filtracji wody wodociągowej odbywał się przy praktycznie stałej lub obniżającej się przepuszczalności hydraulicznej w przypadku wszystkich zawiesin (PKA, PBN i PBA; PKN). Wartości współczynnika k_{10} wyniosły: stała wartość około $2,0 \cdot 10^{-8}$ m/s dla (PKN), $2,5 \cdot 10^{-8} \div 8,0 \cdot 10^{-9}$ m/s (PKA), $3,0 \cdot 10^{-8} \div 5,0 \cdot 10^{-9}$ m/s (PBN), $1,5 \cdot 10^{-8} \div 7,0 \cdot 10^{-9}$ m/s (PBA).
9. Długotrwała filtracja wody destylowanej przez zawiesiny twardniejące z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla kamiennego (nieaktywowanego (PKN) i aktywowanego (PKA)) zdecydowanie rozszczełniała strukturę materiału. Wzrost współczynnika przepuszczalności hydraulicznej k_{10} był w przypadku dodatku popiołu nieaktywowanego (PKN) od około $7,0 \cdot 10^{-9}$ m/s do około $4,5 \cdot 10^{-8}$ m/s oraz od około $1,0 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $4,0 \cdot 10^{-8}$ m/s w przypadku dodatku popiołu aktywowanego (PKA). Rozszczełnienie struktury zawiesin jest spowodowane wymywaniem niektórych rozpuszczalnych związków wapnia.
10. Zawiesiny z dodatkiem popiołu fluidalnego z węgla brunatnego (PBN i PBA) poddane filtracji wody destylowanej wykazały spadek lub stałość przepuszczalności hydraulicznej. Świadczą o tym wartości współczynnika przepuszczalności, którego wartość spadła od około $1,0 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $7,5 \cdot 10^{-9}$ m/s w przypadku zawiesin (PBN), a przy dodatku popiołu aktywowanego (PBA) przepuszczalność była praktycznie stała ($6 \div 7 \cdot 10^{-9}$ m/s).
11. Roztwory kwasu azotowego i soli siarczanu sodu działały na wszystkie zawiesiny – mimo różnic ilościowych – bardzo podobnie, niezależnie od rodzaju (pochodzenie) popiołu, czy stanu jego aktywacji. Proces długotrwałej filtracji mediów doszczelnił strukturę wszystkich badanych zawiesin. Potwierdzają to wartości współczynnika przepuszczalności hydraulicznej, który miał praktycznie stałą wartość, na poziomie $2 \div 3 \cdot 10^{-9}$ m/s dla zawiesin

(PKN i PKA) poddanych filtracji roztworu kwasu azotowego lub wykazał spadek od około $1,5 \cdot 10^{-8}$ m/s do około $6,5 \cdot 10^{-9}$ m/s w przypadku zawiesin (PBN) i od około $5,5 \cdot 10^{-9}$ m/s do około $8,5 \cdot 10^{-10}$ m/s w przypadku zawiesin (PBA). Wartości współczynnika przepuszczalności hydraulicznej zawiesin poddanych filtracji roztworu siarczanu sodu były praktycznie stałe: $2 \div 3 \cdot 10^{-9}$ m/s dla zawiesin (PKN i PKA) oraz wykazały niewielki spadek od około $3,5 \cdot 10^{-9}$ m/s do około $1,5 \cdot 10^{-9}$ m/s w przypadku zawiesin (PBN) i od około $5,5 \cdot 10^{-9}$ m/s do około $1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s w przypadku zawiesin (PBA).

12. Należy podkreślić, iż badania potwierdziły tezę pracy, że popioły ze spalania fluidalnego mogą być składnikiem zawiesin twardniejących o korzystnych i trwałych właściwościach użytkowych, zwłaszcza niskiej przepuszczalności hydraulicznej, właściwości niezbędnych w przesłonach przeciwfiltracyjnych wykonywanych z tego materiału w środowisku wodno – gruntowym agresywnym chemicznie.

Literatura

- Aksielrud G.A., Altszuler M.A.: Ruch masy w ciałach porowatych. Wydawnictwa Naukowo – Techniczne. Warszawa, 1987;
- Albritton J., Jackson L., Bangert R.: Foundation grouting practices at corps of engineers dams. Technical Report, George Washington University, Washington, October, 1984;
- Aprobata Techniczna Instytutu Badawczego Dróg i Mostów AT/2002-15-5508/2002;
- Bastian S.: Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym. ARKADY. Warszawa, 1980;
- Bieberstein A., Saucke U.: The Karlsruhe cut-off wall testing unit (KTU) for monitoring in-situ permeability. Proc. of the conference: "Environmental Geotechnics (4th ICEG)", de Mello and Almeida (eds), Swets and Zeitlinger, Lisse, pp. 591-595, 2002;
- Bowen R.: Grouting in engineering practice. Applied Science and John Walley and Sons, New York, 1981;
- Brylicki W., Łagosz A.: Odpady z fluidalnego spalania paliw jako surowce hydrauliczno – pucolanowe do produkcji spoiw mineralnych. Cement – Wapno – Beton nr 1, s. 21-23, 1999;
- BN-90/1785-01. Płuczka wiertnicza. Metody badań w warunkach polowych;
- Caldarone M., Gruber K.: High Reactivity Metakaolin for High Performance Concrete. Proceedings Fifth International Conference: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee, Wisconsin, USA, 1995;
- Czarnecki L., Broniewski T., Henning O.: Chemia w budownictwie. ARKADY. Warszawa, 1994;
- Dąbek R., Kledyński Z., Ładyżyński K.: Badania kontrolne zawiesziny twardniejącej na budowie metra w Warszawie. Gospodarka Wodna nr 9, s. 179-181, 1989;
- Deere D.U.: Cement – bentonite grouting for dams. Proceeding of the Conference on Grouting in Geotechnical Engineering, New Orleans, 1982;
- EN 450-1:2004. Popiół lotny do betonu – Definicje, wymagania i kryteria zgodności;
- Enders M.: The CaO distribution to mineral phases in a high calcium fly ash from Eastern Germany. Cement Concrete Research, vol. 26, no. 2, pp. 243-251, 1996;
- Evans J., Dawson A., Opdyke S.: Slurry Walls for Groundwater Control: a Comparison of UK and US Practice. ASCE/PENNDOT Central PA Geotechnical Conf., May 13-15, 2002;
- Falaciński P.: Sprawozdanie z grantu dziekańskiego. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego. Warszawa, styczeń 2005;
- Falaciński P., Garbulewski K., Kledyński Z., Skutnik Z., Ziarkowska K.: Realizacja i badania kontrolne przesłony przeciwfiltracyjnej z zawiesziny twardniejącej z dodatkiem popiołów fluidalnych. Gospodarka Wodna, nr 4/2005, s. 156-162;
- Falaciński P., Garbulewski K., Kledyński Z., Skutnik Z., Ziarkowska K.: Fluidised fly-ash cement-bentonite cut-off walls in flood protection. Archives of Hydro-Engineering and Environmental Mechanics vol.52 (2005), No.1,pp. 7-20;
- Falaciński P., Garbulewski K., Kledyński Z., Skutnik Z., Ziarkowska K.: Badania barier hydraulicznych z zawieszin cementowo-bentonitowych z dodatkiem popiołów fluidalnych. Przegląd Naukowy, Inż. i Kształtowanie Środowiska SGGW, Rocznik XII, Zeszyt 2(29), Warszawa, 2004, s.202-215;

Falaciński P., Kledyński Z.: Przepuszczalność hydrauliczna zawiesin twardniejących z popiołami fluidalnymi wyeksponowanych na działanie agresywnych cieczy. Materiały II Kongresu Inżynierii Środowiska, tom 1. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol. 32, s. 1109-1117, Lublin 2005;

Fralocchi E., Pasqualini E.: Permeability over time of cement-bentonite slurry walls. Proc. of the III International Congress on Environmental Geotechnics, Lisbon, Portugal, 1998, vol. 2, pp. 509-514;

Garbacik A., Skrzyczewski E.: Ocena popiołów z kotłów fluidalnych jako dodatku mineralnego do cementu. IX Międzynarodowa Konferencja „Popioły z energetyki”. Ustroń, 2002, s. 233-248;

Garbulewski K.: Studium Badań właściwości filtracyjnych zawiesin twardniejących. Katedra Geoinżynierii, SGGW Warszawa. Warszawa, luty 2003;

Garbulewski K.: Dobór i badania gruntowych uszczelnień składowisk odpadów komunalnych. Wydawnictwo SGGW. Warszawa, 2000;

Gawlicki M., Roszczyński W.: Uboczne produkty spalania z kotłów fluidalnych jako składnik cementów portlandzkich. Cement – Wapno – Beton nr 5, 2003, s. 255-258;

Giergiczny Z.: Popioły lotne z dużą zawartością związków wapnia. Cement – Wapno – Beton nr 5, 2005, s. 271-282;

Giergiczny Z.: Trwałość betonu według wymagań normy PN-EN 206-1. Sympozjum Naukowo – Techniczne: „Beton w infrastrukturze wsi i miast”. Poznań, 2005, s. 31-43;

Giergiczny Z., Gawlicki M.: Popiół lotny do betonu – nowelizacja normy EN 450. Budownictwo, Technologie, Architektura, nr 3(31) / 2005, s. 34-37;

Giergiczny Z., Gawlicki M.: Popiół lotny jako aktywny składnik cementów i dodatek mineralny do betonu. Materiały z Konferencji Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność. s. 277-293. Wisła, 11-13.10.2004;

Giergiczny Z., Giergiczny E.: Odporność na agresję chemiczną cementu zawierającego wapniowy popiół lotny. Materiały XIV Konferencji Naukowo-Technicznej KONTRA 2004: „Trwałość budowli i ochrona przed korozją”. s. 92-99. Warszawa – Zakopane, 19-22.05.2004;

Gruener M.: Korozja i ochrona betonu. ARKADY. Warszawa, 1983;

Havlica J., Older I., Brandstetr J., Mikulikova R., Walther D.: Cementious materials based on fluidised bed coal combustions ashes. Advances in Cement Research, 2004, vol. 16, no. 2, pp. 61-67;

Instrukcja nr 337/95. Projektowanie przesłon izolacyjnych na składowiskach odpadów komunalnych. ITB, Warszawa 1995;

Iwanow W.D., Aleksandrowskij J.W.: Opyt primieninija glino – cementnych rastworow pri stroitelstwie sposobom stiena w gruntie. Osnowanija, fundamienty i miechanika gruntow, 2/1988;

Janček V., Greša J.: Zawiesina twardniejąca VUIS i jej zastosowanie w fundamentowaniu głębokim. Materiały na konferencję Ściany szczelinowe. Warszawa, 1981;

Jarema-Suchorowska S.: Możliwości zagospodarowania produktów spalania fluidalnego. Maszynopis. Gliwice, wrzesień 2003;

Jarema-Suchorowska S.: Możliwości zagospodarowania produktów spalania fluidalnego. Seminarium Naukowo-Techniczne. Łódź, 22 luty 2002;

Jefferis S.A.: Cut-off walls: methods, materials and specifications.. Proc. of the International Conference on Polluted and Marginal Land, London, pp. 117-125, 1990;

Jefferis S.A.: Bentonite-cement slurries for hydraulic cut-offs. Proc. of the 10th International Conference SMFE, Stockholm, pp. 435-440, 1981;

Kabała J., Listkiewicz J.: Wpływ stabilizacji składu chemicznego fizycznego i ilościowego ubocznych produktów spalania węgla i odsiarczania spalin z kotłów fluidalnych na możliwość ich gospodarczego wykorzystania. Konferencja: FLUIDALNE SPALANIE PALIW W ENERGETYCE. Złotniki Lubańskie, 22 - 24 kwietnia 2004;

Kledyński Z., 2004, Influence of Fly Ashes on Hardening Slurries Resistance to Sulphate Attack. Archives of Hydro – Engineering and Environmental Mechanics, Vol. 51 (2004), No. 2, pp. 119-133;

Kledyński Z.: Hardening slurries resistance to sulphate attack. Proceedings The 5th International Conference on Hydro – Science and Engineering. Warsaw University of Technology, faculty of Environmental Engineering. Warsaw, Poland, September 18-21, 2002, paper no 161;

Kledyński Z.: Odporność korozyjna zawiesin twardniejących w obiektach ochrony środowiska. Prace naukowe Inżynierii Środowiska, z. 33. Warszawa, 2000;

Kledyński Z.: Wykorzystanie statystycznego planowania doświadczeń w poszukiwaniu mrozoodpornej zawiesiny twardniejącej. Gospodarka Wodna nr 9, 1989, s. 181-184;

Kledyński Z., Falaciński P., Ziarkowska K.: Badania technologiczne, polowe i laboratoryjne zawiesiny twardniejącej z udziałem Flubetu w związku z realizacją próbnego odcinka przesłony przeciwfiltracyjnej w Mniszewie nad Wisłą. Opracowanie Instytutu Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej. Warszawa, styczeń 2004;

Kledyński Z., Falaciński P., Ziarkowska K., 2004, Aktywny dodatek do zawiesin twardniejących na przesłony przeciwfiltracyjne w obiektach ochrony środowiska. Projekt celowy Nr ROW-85-2002 (umowa nr U-85/P69/2002), Warszawa;

Kledyński Z., Falaciński P., Ziarkowska K.: Właściwości zawiesin twardniejących z dodatkiem różnych odpadów paleniskowych. X Seminarium Instytutu Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 2003;

Kledyński Z., Jakubowska A.: Badania wybranych właściwości niskowodnych zawiesin odpadów paleniskowych modyfikowanych bentonitem. Prace Naukowe Inżynierii Środowiska, zeszyt nr 21, s. 17-33. Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 1996;

Kledyński Z., Kozyra M.: Badania wybranych właściwości zawiesin twardniejących z dodatkiem odpadów paleniskowych. Prace Naukowe Inżynierii Środowiska, zeszyt nr 2, s. 6-28. Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 1998;

Kledyński Z., Kozyra M.: Properties of hardening slurries state of knowledge review of applications in Poland. Saunierung und Modernisierung von Wasserbauwerken, aktuelle Beispiele aus Deutschland, Polen, der Slowakei und Tschechien, Technische Universität Dresden. Dresdner Wasserbauliche Mitteilungen, Heft 10, Dresden 1997;

Kledyński Z., Machowska A.: Stan i perspektywy wykorzystania materiałów mineralnych w konstrukcjach przesłon przeciwfiltracyjnych. Materiały Budowlane 2/2005, s. 71-74, Warszawa;

Kledyński Z., Pisarczyk S.: Badania właściwości technicznych zawiesiny twardniejącej. Gospodarka Wodna nr 7, 1992, s. 165-168;

Kledyński Z., Ziarkowska K.: Wpływ wybranych agresywności środowiska wodnego na zawiesiny twardniejące z dodatkiem popiołów ze spalania fluidalnego. Materiały XIV Konferencji Naukowo-Technicznej KONTRA 2004: Trwałość budowli i ochrona przed korozją. s. 163-171. Warszawa – Zakopane, 19-22.05.2004;

Kłosiński B., Rafalski L.: Bearing capacity of steel piles embedded in hardening slurry. Proceeding of the XIIIth International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering. New Delhi, 1994;

Kłosiński B., Rafalski L.: Doświadczenia z zastosowań zawiesin twardniejących. Materiały VIII Krajowej Konferencji Mechaniki Gruntów i Fundamentowania. Wrocław, 1987;

Kłosiński B., Rafalski L.: Pale obudowy berlińskiej posadzone w zawieszynie twardniejącej. Kwartalnik Budownictwo Hydrotechniczne i Rurociągów Energetycznych Zrzeszenia Hydrobudowa-Energopol, nr 3/1986(7);

Kurdowski W.: Chemia cementu. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 1991;

Kurdowski W., Garbacik A.: Wykwity w betonie. Budownictwo, Technologie, Architektura, numer specjalny 2005, s. 45-47;

Kurdowski W., Trybalska B.: Skład fazowy zaczynu cementowego a właściwości betonu. Materiały z Konferencji Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność. s. 65-78. Wisła, 11-13.10.2004;

Li C.J., Hnwang C.L., Yao H.L., Lee H.J., Lee R.J.: A study of slag cement – bentonite slurry. Proceedings of the XII International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering. Rio de Janeiro, 1989;

Małolepszy J., Mróz R.: Wpływ korozji siarczanowej na trwałość zapraw wykonanych z cementów zawierających popioły fluidalne. Materiały z VII Sympozjum Naukowo-Technicznego: Reologia w technologii betonu. s. 17-30. Gliwice, czerwiec 2005;

Mitosek M.: Mechanika płynów w inżynierii i ochronie środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 2001;

Neville A.: Właściwości betonu. Polski Cement. Kraków, 2000;

Nowak W., Bis Z., Szymanek A., Radecki M.: Opracowanie koncepcji domielania sorbentu drobnego w Elektrowni Turów. Częstochowa, grudzień 2000;

Patent nr 180380, na wynalazek pt.: Sposób i urządzenie do otrzymywania materiałów wiążących z popiołów kotłów energetycznych, zwłaszcza z paleniskiem fluidalnym;

Peukert S.: Cementy powszechnego użytku i specjalne. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2000;

Piaskowski A.: Przyczynek do technologii zaczynów cementowo-gruntowych. Archiwum Hydrotechniki, Tom XI, Zeszyt 2, s. 179-197, 1964;

Pisarczyk S.: Mechanika gruntów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2005;

Pisarczyk S.: Gruntoznawstwo inżynierskie. PWN. Warszawa, 2001;

Plucińska A., Pluciński E.: Probabilistyka. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2000;

PN-86/B-04360. Spoiwa gipsowe. Metody badań. Oznaczanie cech fizycznych;

PN-EN 206-1:2003. Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność;

PN-EN 12390. Część 3: Badania betonu. Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badania;

PN-EN 197-1:2002. Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku;

PN-EN 450-1:2004. Popiół lotny do betonu Część 1. Definicje, wymagania i kryteria zgodności;

PN-EN 450-2:2004. Popiół lotny do betonu Część 2. Ocena zgodności;

Polskie Centrum Badań i Certyfikacji. Akredytacja laboratoriów badawczych – systemy zapewniania jakości w laboratoriach badawczych wg EN 45001. Materiały szkoleniowe, 1995;

Portier J.L.: Le comportement reel des coulis de bentonite – cement. Nouvelles applications. Annales de L'Institute Technique du Batiment et des Travaux Publics, Mars – Avril, 1984 (1934);

Potulski B.C.: My geotechnical experience in Western Australia. Materiały Jubileuszowej Sesji Naukowej Geotechnika w Inżynierii Lądowej i Wodnej. Gdańsk, 1994;

Potulski B.C.: Ścianka szczelinowa zapory zimnej na rzece Harris (Australia). Projektowanie składu mieszanki zawieszinowej. Inżynieria Morska i Geotechnika, nr 1/1992;

Rafalski L.: Właściwości i zastosowanie zawieszin twardniejących. Studia i materiały, zeszyt nr 43. Instytut Badawczy Dróg i Mostów. Warszawa, 1995;

Rafalski L.: Designing of composition of bentonite-cement slurry for cut-off walls constructed by the monophasic method. Archives of Hydroengineering and Environmental Mechanics, 3-4/1994;

Rusin Z.: Technologia betonów mrozoodpornych. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2002;

Sander J.: Zastosowanie materiałów SOLIDUR, DYWONIT i MIKRODUR produkcji Dyckerhoffa do naprawy, uszczelnienia i wzmacniania ziemnych i betonowych budowli hydrotechnicznych, referat promocyjny na sympozjum Hydrotechnika 99, Warszawa 1999;

Seitz J.M., Hass S.: Cut – off walls by hydrofraise by the one – stage method. Proceedings of Fifth International Conference on Piling and Deep Foundations. Bruges, 1994;

Seitz J.M., Hass S.: Gefräste Dichtwände im Einphasenverfahren. Bautechnik, Heft 8, 1993;

Sharma H.D., Lewis S.P.: Waste containment systems, waste stabilization and landfills. Design and evaluation. John Wiley and Sons, Inc. 1994;

Tedd P., Holton I.R., Butcher A.P., Wallace S., Daly P.J.: Investigation of the performance of cement-bentonite cu-off walls in aggressive ground at a disused gasworks site. Proc. Of the 1st International Containment Technology Conference. St.Petersburg, Florida, USA, pp. 125-132, 1997;

Thiel K., Kledyński Z.: Stabilizacja masywów skalnych w podłożu budowli hydrotechnicznych. Materiały pokonferencyjne. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa 2000;

Trauger R. J.: The use of sodium bentonite in landfill liners. Water Technology International, Century Press, London 1992;

Trietley A.C.: The Effects of Slag Addition on the Permeability of Cement-Bentonite. Honors thesis, Bucknell University, Department of Civil Engineering, 1996;

Valenta D.: Retardacia tuhnutia samotvrducnich suspenzi. Inženýrske Stavby, 9/1984;

Veracco T., Smith B.: The Effects of Slag Addition and Curing on the Permeability of Cement-Bentonite. research report, Bucknell University, Department of Civil Engineering, 1997;

Vyborny J., Svoboda L., Kondratowicz W.: Badania i zastosowanie zawieszin popiołowo – cementowych w Republice Czeskiej. Cement – Wapno – Beton nr 1, 1998, s. 8-10;

Weiss W., Welzien K.: Untersuchungen Weiterentwicklung selbsthartender Suspensionen. Bauplanung – Bautechnik, 3/1990;

Wiłun Z.: Zarys geotechniki. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności. Warszawa, 1982;

Witt K.J. Brauns J.: Zur Stabilität von Schmalwandsuspensionen im durchstromten kornigen Untergrund. Wasserwirtschaft, 12/1983;

Wrzosek I.: Właściwości reologiczne płynnych zawiesin cementowo – popiołowo – wodnych. Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Budownictwa Wodnego Politechniki Warszawskiej. Warszawa, 1999, praca dyplomowa;

ZAŁĄCZNIK I

Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesin (badania właściwe)

Tablica Z.I.1. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) – filtrat: woda wodociągowa

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	1,41 · 10 ⁻⁸	2,06 · 10 ⁻⁸	1,80 · 10 ⁻⁸	1,71 · 10 ⁻⁸
2	79	14	2,66 · 10 ⁻⁸	1,63 · 10 ⁻⁸	1,31 · 10 ⁻⁸	2,15 · 10 ⁻⁸
3	86	21	1,84 · 10 ⁻⁸	1,57 · 10 ⁻⁸	1,76 · 10 ⁻⁸	1,54 · 10 ⁻⁸
4	93	28	1,60 · 10 ⁻⁸	1,70 · 10 ⁻⁸	1,60 · 10 ⁻⁸	1,48 · 10 ⁻⁸
5	100	35	1,79 · 10 ⁻⁸	1,71 · 10 ⁻⁸	1,71 · 10 ⁻⁸	1,60 · 10 ⁻⁸
6	107	42	1,76 · 10 ⁻⁸	2,17 · 10 ⁻⁸	1,61 · 10 ⁻⁸	1,71 · 10 ⁻⁸
7	108	43	1,27 · 10 ⁻⁸	1,63 · 10 ⁻⁸	1,42 · 10 ⁻⁸	1,82 · 10 ⁻⁸
8	114	49	1,78 · 10 ⁻⁸	1,71 · 10 ⁻⁸	2,25 · 10 ⁻⁸	1,77 · 10 ⁻⁸
9	121	56	1,66 · 10 ⁻⁸	2,17 · 10 ⁻⁸	1,58 · 10 ⁻⁸	9,95 · 10 ⁻⁹
10	128	63	1,82 · 10 ⁻⁸	2,05 · 10 ⁻⁸	1,78 · 10 ⁻⁸	2,14 · 10 ⁻⁸
11	136	71	2,37 · 10 ⁻⁸	1,86 · 10 ⁻⁸	1,51 · 10 ⁻⁸	1,92 · 10 ⁻⁸
12	143	78	1,78 · 10 ⁻⁸	2,00 · 10 ⁻⁸	1,56 · 10 ⁻⁸	2,09 · 10 ⁻⁸
13	149	84	2,47 · 10 ⁻⁸	1,62 · 10 ⁻⁸	1,72 · 10 ⁻⁸	2,18 · 10 ⁻⁸
14	158	93	1,87 · 10 ⁻⁸	1,91 · 10 ⁻⁸	1,73 · 10 ⁻⁸	1,96 · 10 ⁻⁸
15	165	100	1,80 · 10 ⁻⁸	1,93 · 10 ⁻⁸	1,54 · 10 ⁻⁸	5,97 · 10 ⁻⁸
16	173	108	2,20 · 10 ⁻⁸	1,67 · 10 ⁻⁸	1,56 · 10 ⁻⁸	1,99 · 10 ⁻⁸
17	180	115	1,64 · 10 ⁻⁸	1,63 · 10 ⁻⁸	1,94 · 10 ⁻⁸	1,37 · 10 ⁻⁸
18	186	121	1,35 · 10 ⁻⁸	1,51 · 10 ⁻⁸	1,48 · 10 ⁻⁸	2,60 · 10 ⁻⁸
19	192	127	1,55 · 10 ⁻⁸	1,85 · 10 ⁻⁸	1,64 · 10 ⁻⁸	1,50 · 10 ⁻⁸
20	199	134	2,28 · 10 ⁻⁸	1,46 · 10 ⁻⁸	1,96 · 10 ⁻⁸	1,65 · 10 ⁻⁸
21	207	142	2,20 · 10 ⁻⁸	1,53 · 10 ⁻⁸	1,94 · 10 ⁻⁸	1,84 · 10 ⁻⁸
22	225	160	1,79 · 10 ⁻⁸	1,66 · 10 ⁻⁸	1,89 · 10 ⁻⁸	1,19 · 10 ⁻⁸

Tablica Z.I.2. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) – filtrat: woda wodociągowa

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	1,70 · 10 ⁻⁸	2,41 · 10 ⁻⁸	2,20 · 10 ⁻⁸	1,80 · 10 ⁻⁸
2	79	14	2,91 · 10 ⁻⁸	1,68 · 10 ⁻⁸	1,90 · 10 ⁻⁸	2,04 · 10 ⁻⁸
3	86	21	1,87 · 10 ⁻⁸	1,90 · 10 ⁻⁸	2,04 · 10 ⁻⁸	1,96 · 10 ⁻⁸
4	93	28	1,84 · 10 ⁻⁸	1,68 · 10 ⁻⁸	1,79 · 10 ⁻⁸	1,58 · 10 ⁻⁸
5	100	35	1,61 · 10 ⁻⁸	1,42 · 10 ⁻⁸	1,29 · 10 ⁻⁸	2,10 · 10 ⁻⁸
6	107	42	1,53 · 10 ⁻⁸	1,71 · 10 ⁻⁸	1,04 · 10 ⁻⁸	1,39 · 10 ⁻⁸
7	108	43	1,24 · 10 ⁻⁸	1,11 · 10 ⁻⁸	1,16 · 10 ⁻⁸	1,31 · 10 ⁻⁸
8	114	49	8,90 · 10 ⁻⁹	1,78 · 10 ⁻⁸	2,11 · 10 ⁻⁸	1,84 · 10 ⁻⁸
9	121	56	1,63 · 10 ⁻⁸	1,73 · 10 ⁻⁸	1,42 · 10 ⁻⁸	1,72 · 10 ⁻⁸
10	128	63	1,48 · 10 ⁻⁸	1,28 · 10 ⁻⁸	1,24 · 10 ⁻⁸	1,51 · 10 ⁻⁸
11	136	71	1,57 · 10 ⁻⁸	1,40 · 10 ⁻⁸	1,10 · 10 ⁻⁸	1,35 · 10 ⁻⁸
12	143	78	1,29 · 10 ⁻⁸	1,44 · 10 ⁻⁸	8,87 · 10 ⁻⁹	1,39 · 10 ⁻⁸
13	149	84	1,69 · 10 ⁻⁸	8,86 · 10 ⁻⁹	1,01 · 10 ⁻⁸	1,24 · 10 ⁻⁸
14	158	93	1,48 · 10 ⁻⁸	1,18 · 10 ⁻⁸	1,33 · 10 ⁻⁸	1,30 · 10 ⁻⁸
15	165	100	1,12 · 10 ⁻⁸	1,25 · 10 ⁻⁸	9,31 · 10 ⁻⁹	3,53 · 10 ⁻⁸
16	173	108	1,12 · 10 ⁻⁸	8,00 · 10 ⁻⁹	9,16 · 10 ⁻⁹	8,50 · 10 ⁻⁹
17	180	115	9,15 · 10 ⁻⁹	9,43 · 10 ⁻⁹	7,77 · 10 ⁻⁹	5,96 · 10 ⁻⁹
18	186	121	5,46 · 10 ⁻⁹	8,38 · 10 ⁻⁹	8,61 · 10 ⁻⁹	1,19 · 10 ⁻⁸
19	192	127	8,79 · 10 ⁻⁹	7,23 · 10 ⁻⁹	7,41 · 10 ⁻⁹	5,68 · 10 ⁻⁹
20	199	134	1,06 · 10 ⁻⁸	3,61 · 10 ⁻⁹	1,02 · 10 ⁻⁸	4,74 · 10 ⁻⁹
21	207	142	8,56 · 10 ⁻⁹	7,03 · 10 ⁻⁹	8,12 · 10 ⁻⁹	6,47 · 10 ⁻⁹
22	225	160	5,44 · 10 ⁻⁹	5,54 · 10 ⁻⁹	5,65 · 10 ⁻⁹	4,79 · 10 ⁻⁹

Tablica Z.I.3. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) – filtrat: woda wodociągowa

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	2,81 · 10 ⁻⁸	4,41 · 10 ⁻⁸	3,83 · 10 ⁻⁸	3,19 · 10 ⁻⁸
2	79	14	3,37 · 10 ⁻⁸	2,17 · 10 ⁻⁸	2,23 · 10 ⁻⁸	2,81 · 10 ⁻⁸
3	86	21	2,02 · 10 ⁻⁸	1,77 · 10 ⁻⁸	2,21 · 10 ⁻⁸	2,04 · 10 ⁻⁸
4	93	28	1,78 · 10 ⁻⁸	1,70 · 10 ⁻⁸	1,71 · 10 ⁻⁸	1,71 · 10 ⁻⁸
5	100	35	1,33 · 10 ⁻⁸	1,68 · 10 ⁻⁸	1,38 · 10 ⁻⁸	1,44 · 10 ⁻⁸
6	107	42	1,37 · 10 ⁻⁸	1,63 · 10 ⁻⁸	1,43 · 10 ⁻⁸	1,51 · 10 ⁻⁸
7	108	43	1,34 · 10 ⁻⁸	1,31 · 10 ⁻⁸	1,28 · 10 ⁻⁸	1,44 · 10 ⁻⁸
8	114	49	1,31 · 10 ⁻⁸	1,57 · 10 ⁻⁸	1,88 · 10 ⁻⁸	1,58 · 10 ⁻⁸
9	121	56	1,43 · 10 ⁻⁸	1,70 · 10 ⁻⁸	1,40 · 10 ⁻⁸	1,69 · 10 ⁻⁸
10	128	63	1,49 · 10 ⁻⁸	1,39 · 10 ⁻⁸	1,26 · 10 ⁻⁸	1,53 · 10 ⁻⁸
11	136	71	3,10 · 10 ⁻⁸	1,65 · 10 ⁻⁸	1,16 · 10 ⁻⁸	1,32 · 10 ⁻⁸
12	143	78	1,13 · 10 ⁻⁸	1,18 · 10 ⁻⁸	9,61 · 10 ⁻⁹	1,28 · 10 ⁻⁸
13	149	84	1,25 · 10 ⁻⁸	1,13 · 10 ⁻⁸	9,96 · 10 ⁻⁹	1,32 · 10 ⁻⁸
14	158	93	1,18 · 10 ⁻⁸	1,14 · 10 ⁻⁸	8,20 · 10 ⁻⁹	1,13 · 10 ⁻⁸
15	165	100	1,02 · 10 ⁻⁸	1,06 · 10 ⁻⁸	1,10 · 10 ⁻⁸	3,28 · 10 ⁻⁸
16	173	108	1,11 · 10 ⁻⁸	6,18 · 10 ⁻⁹	1,00 · 10 ⁻⁸	1,04 · 10 ⁻⁸
17	180	115	7,43 · 10 ⁻⁹	8,58 · 10 ⁻⁹	9,84 · 10 ⁻⁹	7,08 · 10 ⁻⁹
18	186	121	6,53 · 10 ⁻⁹	8,61 · 10 ⁻⁹	6,87 · 10 ⁻⁹	1,01 · 10 ⁻⁸
19	192	127	6,11 · 10 ⁻⁹	8,04 · 10 ⁻⁹	6,41 · 10 ⁻⁹	5,61 · 10 ⁻⁹
20	199	134	6,97 · 10 ⁻⁹	6,24 · 10 ⁻⁹	8,22 · 10 ⁻⁹	5,61 · 10 ⁻⁹
21	207	142	6,07 · 10 ⁻⁹	7,10 · 10 ⁻⁹	5,44 · 10 ⁻⁹	7,41 · 10 ⁻⁹
22	225	160	6,41 · 10 ⁻⁹	5,61 · 10 ⁻⁹	5,72 · 10 ⁻⁹	3,88 · 10 ⁻⁹

Tablica Z.I.4. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) – filtrat: woda wodociągowa

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	6,69 · 10 ⁻⁹	8,59 · 10 ⁻⁹	8,86 · 10 ⁻⁹	6,38 · 10 ⁻⁹
2	79	14	1,61 · 10 ⁻⁸	1,07 · 10 ⁻⁸	1,02 · 10 ⁻⁸	1,35 · 10 ⁻⁸
3	86	21	1,42 · 10 ⁻⁸	1,30 · 10 ⁻⁸	1,37 · 10 ⁻⁸	1,43 · 10 ⁻⁸
4	93	28	1,41 · 10 ⁻⁸	1,20 · 10 ⁻⁸	1,65 · 10 ⁻⁸	1,43 · 10 ⁻⁸
5	100	35	1,58 · 10 ⁻⁸	1,20 · 10 ⁻⁸	1,45 · 10 ⁻⁸	1,22 · 10 ⁻⁸
6	107	42	1,03 · 10 ⁻⁸	1,80 · 10 ⁻⁸	1,43 · 10 ⁻⁸	1,20 · 10 ⁻⁸
7	108	43	1,32 · 10 ⁻⁸	1,01 · 10 ⁻⁸	1,04 · 10 ⁻⁸	1,29 · 10 ⁻⁸
8	114	49	1,63 · 10 ⁻⁸	1,45 · 10 ⁻⁸	1,83 · 10 ⁻⁸	1,54 · 10 ⁻⁸
9	121	56	1,33 · 10 ⁻⁸	1,59 · 10 ⁻⁸	1,38 · 10 ⁻⁸	1,45 · 10 ⁻⁸
10	128	63	1,49 · 10 ⁻⁸	1,20 · 10 ⁻⁸	1,15 · 10 ⁻⁸	1,31 · 10 ⁻⁸
11	136	71	1,06 · 10 ⁻⁸	9,31 · 10 ⁻⁹	8,76 · 10 ⁻⁹	1,19 · 10 ⁻⁸
12	143	78	8,75 · 10 ⁻⁹	8,21 · 10 ⁻⁹	8,47 · 10 ⁻⁹	9,64 · 10 ⁻⁹
13	149	84	7,32 · 10 ⁻⁹	7,52 · 10 ⁻⁹	7,74 · 10 ⁻⁹	1,07 · 10 ⁻⁸
14	158	93	7,49 · 10 ⁻⁹	5,97 · 10 ⁻⁹	6,10 · 10 ⁻⁹	7,14 · 10 ⁻⁹
15	165	100	5,91 · 10 ⁻⁹	6,04 · 10 ⁻⁹	8,86 · 10 ⁻⁹	2,45 · 10 ⁻⁸
16	173	108	8,53 · 10 ⁻⁹	5,24 · 10 ⁻⁹	4,44 · 10 ⁻⁹	8,18 · 10 ⁻⁹
17	180	115	3,55 · 10 ⁻⁹	8,14 · 10 ⁻⁹	9,32 · 10 ⁻⁹	3,81 · 10 ⁻⁹
18	186	121	2,73 · 10 ⁻⁹	6,46 · 10 ⁻⁹	6,59 · 10 ⁻⁹	6,74 · 10 ⁻⁹
19	192	127	4,35 · 10 ⁻⁹	8,00 · 10 ⁻⁹	4,54 · 10 ⁻⁹	6,47 · 10 ⁻⁹
20	199	134	6,99 · 10 ⁻⁹	3,56 · 10 ⁻⁹	6,33 · 10 ⁻⁹	5,54 · 10 ⁻⁹
21	207	142	6,05 · 10 ⁻⁹	4,40 · 10 ⁻⁹	6,28 · 10 ⁻⁹	3,65 · 10 ⁻⁹
22	225	160	5,47 · 10 ⁻⁹	2,77 · 10 ⁻⁹	4,68 · 10 ⁻⁹	3,80 · 10 ⁻⁹

Tablica Z.I.5. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) – filtrat: woda destylowana

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	9,38 · 10 ⁻⁹	1,42 · 10 ⁻⁸	1,21 · 10 ⁻⁸	9,70 · 10 ⁻⁹
2	79	14	1,45 · 10 ⁻⁸	1,16 · 10 ⁻⁸	1,12 · 10 ⁻⁸	1,46 · 10 ⁻⁸
3	86	21	2,10 · 10 ⁻⁸	1,30 · 10 ⁻⁸	1,26 · 10 ⁻⁸	1,42 · 10 ⁻⁸
4	93	28	1,36 · 10 ⁻⁸	1,33 · 10 ⁻⁸	2,23 · 10 ⁻⁸	1,96 · 10 ⁻⁸
5	100	35	1,25 · 10 ⁻⁸	1,31 · 10 ⁻⁸	1,48 · 10 ⁻⁸	2,20 · 10 ⁻⁸
6	107	42	1,41 · 10 ⁻⁸	1,86 · 10 ⁻⁸	1,58 · 10 ⁻⁸	2,67 · 10 ⁻⁸
7	108	43	1,90 · 10 ⁻⁸	2,14 · 10 ⁻⁸	3,10 · 10 ⁻⁸	3,49 · 10 ⁻⁸
8	114	49	5,10 · 10 ⁻⁸	3,70 · 10 ⁻⁸	4,30 · 10 ⁻⁸	3,58 · 10 ⁻⁸
9	121	56	3,32 · 10 ⁻⁸	5,24 · 10 ⁻⁸	4,32 · 10 ⁻⁸	4,77 · 10 ⁻⁸
10	128	63	3,00 · 10 ⁻⁸	4,64 · 10 ⁻⁸	3,91 · 10 ⁻⁸	5,06 · 10 ⁻⁸
11	136	71	3,55 · 10 ⁻⁸	4,78 · 10 ⁻⁸	4,06 · 10 ⁻⁸	4,50 · 10 ⁻⁸
12	143	78	2,81 · 10 ⁻⁸	4,81 · 10 ⁻⁸	3,42 · 10 ⁻⁸	5,00 · 10 ⁻⁸
13	149	84	5,07 · 10 ⁻⁸	4,08 · 10 ⁻⁸	3,74 · 10 ⁻⁸	5,58 · 10 ⁻⁸
14	158	93	2,79 · 10 ⁻⁸	4,34 · 10 ⁻⁸	4,46 · 10 ⁻⁸	4,66 · 10 ⁻⁸
15	165	100	2,66 · 10 ⁻⁸	5,25 · 10 ⁻⁸	4,28 · 10 ⁻⁸	4,94 · 10 ⁻⁸
16	173	108	3,13 · 10 ⁻⁸	3,63 · 10 ⁻⁸	4,29 · 10 ⁻⁸	4,58 · 10 ⁻⁸
17	180	115	2,27 · 10 ⁻⁸	2,90 · 10 ⁻⁸	4,49 · 10 ⁻⁸	3,03 · 10 ⁻⁸
18	186	121	1,58 · 10 ⁻⁸	2,20 · 10 ⁻⁸	3,69 · 10 ⁻⁸	4,76 · 10 ⁻⁸
19	192	127	2,80 · 10 ⁻⁸	4,53 · 10 ⁻⁸	3,93 · 10 ⁻⁸	4,05 · 10 ⁻⁸
20	199	134	3,15 · 10 ⁻⁸	3,42 · 10 ⁻⁸	5,34 · 10 ⁻⁸	3,77 · 10 ⁻⁸
21	207	142	3,61 · 10 ⁻⁸	4,25 · 10 ⁻⁸	4,97 · 10 ⁻⁸	4,76 · 10 ⁻⁸
22	225	160	4,79 · 10 ⁻⁸	4,31 · 10 ⁻⁸	4,86 · 10 ⁻⁸	3,68 · 10 ⁻⁸

Tablica Z.I.6. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) – filtrat: woda destylowana

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	7,60 · 10 ⁻⁹	1,23 · 10 ⁻⁸	7,25 · 10 ⁻⁹	1,12 · 10 ⁻⁸
2	79	14	1,66 · 10 ⁻⁸	1,01 · 10 ⁻⁸	1,14 · 10 ⁻⁸	2,11 · 10 ⁻⁸
3	86	21	1,19 · 10 ⁻⁸	1,05 · 10 ⁻⁸	1,60 · 10 ⁻⁸	2,13 · 10 ⁻⁸
4	93	28	1,21 · 10 ⁻⁸	1,08 · 10 ⁻⁸	1,32 · 10 ⁻⁸	1,58 · 10 ⁻⁸
5	100	35	1,26 · 10 ⁻⁸	1,41 · 10 ⁻⁸	1,38 · 10 ⁻⁸	2,43 · 10 ⁻⁸
6	107	42	1,49 · 10 ⁻⁸	1,95 · 10 ⁻⁸	1,69 · 10 ⁻⁸	2,57 · 10 ⁻⁸
7	108	43	1,52 · 10 ⁻⁸	1,61 · 10 ⁻⁸	2,34 · 10 ⁻⁸	2,56 · 10 ⁻⁸
8	114	49	4,01 · 10 ⁻⁸	3,78 · 10 ⁻⁸	4,68 · 10 ⁻⁸	3,70 · 10 ⁻⁸
9	121	56	2,40 · 10 ⁻⁸	3,59 · 10 ⁻⁸	3,49 · 10 ⁻⁸	3,85 · 10 ⁻⁸
10	128	63	2,48 · 10 ⁻⁸	3,92 · 10 ⁻⁸	3,55 · 10 ⁻⁸	4,23 · 10 ⁻⁸
11	136	71	3,61 · 10 ⁻⁸	4,65 · 10 ⁻⁸	3,72 · 10 ⁻⁸	4,18 · 10 ⁻⁸
12	143	78	2,21 · 10 ⁻⁸	3,87 · 10 ⁻⁸	3,05 · 10 ⁻⁸	4,56 · 10 ⁻⁸
13	149	84	3,45 · 10 ⁻⁸	5,66 · 10 ⁻⁸	3,34 · 10 ⁻⁸	5,15 · 10 ⁻⁸
14	158	93	2,38 · 10 ⁻⁸	2,19 · 10 ⁻⁸	3,64 · 10 ⁻⁸	3,91 · 10 ⁻⁸
15	165	100	1,90 · 10 ⁻⁸	3,07 · 10 ⁻⁸	3,56 · 10 ⁻⁸	3,87 · 10 ⁻⁸
16	173	108	2,30 · 10 ⁻⁸	2,30 · 10 ⁻⁸	3,65 · 10 ⁻⁸	3,78 · 10 ⁻⁸
17	180	115	1,73 · 10 ⁻⁸	1,84 · 10 ⁻⁸	3,34 · 10 ⁻⁸	2,32 · 10 ⁻⁸
18	186	121	1,26 · 10 ⁻⁸	1,83 · 10 ⁻⁸	1,95 · 10 ⁻⁸	4,06 · 10 ⁻⁸
19	192	127	2,08 · 10 ⁻⁸	2,56 · 10 ⁻⁸	3,16 · 10 ⁻⁸	3,00 · 10 ⁻⁸
20	199	134	2,58 · 10 ⁻⁸	2,61 · 10 ⁻⁸	4,22 · 10 ⁻⁸	3,34 · 10 ⁻⁸
21	207	142	3,28 · 10 ⁻⁸	3,82 · 10 ⁻⁸	4,53 · 10 ⁻⁸	3,89 · 10 ⁻⁸
22	225	160	4,33 · 10 ⁻⁸	3,97 · 10 ⁻⁸	4,23 · 10 ⁻⁸	3,47 · 10 ⁻⁸

Tablica Z.I.7. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) – filtrat: woda destylowana

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	4,10 · 10 ⁻⁹	6,69 · 10 ⁻⁹	5,99 · 10 ⁻⁹	4,36 · 10 ⁻⁹
2	79	14	8,24 · 10 ⁻⁹	5,06 · 10 ⁻⁹	6,89 · 10 ⁻⁹	6,18 · 10 ⁻⁹
3	86	21	8,51 · 10 ⁻⁹	6,11 · 10 ⁻⁹	8,96 · 10 ⁻⁹	7,38 · 10 ⁻⁹
4	93	28	9,27 · 10 ⁻⁹	7,82 · 10 ⁻⁹	8,95 · 10 ⁻⁹	7,37 · 10 ⁻⁹
5	100	35	7,64 · 10 ⁻⁹	6,97 · 10 ⁻⁹	8,05 · 10 ⁻⁹	7,35 · 10 ⁻⁹
6	107	42	7,40 · 10 ⁻⁹	1,02 · 10 ⁻⁸	6,12 · 10 ⁻⁹	8,07 · 10 ⁻⁹
7	108	43	5,79 · 10 ⁻⁹	5,91 · 10 ⁻⁹	6,04 · 10 ⁻⁹	5,28 · 10 ⁻⁹
8	114	49	8,86 · 10 ⁻⁹	8,31 · 10 ⁻⁹	9,46 · 10 ⁻⁹	7,99 · 10 ⁻⁹
9	121	56	1,50 · 10 ⁻⁸	1,78 · 10 ⁻⁸	2,21 · 10 ⁻⁸	2,63 · 10 ⁻⁸
10	128	63	1,65 · 10 ⁻⁸	1,76 · 10 ⁻⁸	2,71 · 10 ⁻⁸	3,12 · 10 ⁻⁸
11	136	71	1,72 · 10 ⁻⁸	1,57 · 10 ⁻⁸	1,86 · 10 ⁻⁸	2,53 · 10 ⁻⁸
12	143	78	7,18 · 10 ⁻⁹	8,21 · 10 ⁻⁹	5,90 · 10 ⁻⁹	8,67 · 10 ⁻⁹
13	149	84	7,39 · 10 ⁻⁹	5,89 · 10 ⁻⁹	5,15 · 10 ⁻⁹	7,91 · 10 ⁻⁹
14	158	93	5,76 · 10 ⁻⁹	7,58 · 10 ⁻⁹	6,04 · 10 ⁻⁹	7,07 · 10 ⁻⁹
15	165	100	4,10 · 10 ⁻⁹	6,69 · 10 ⁻⁹	5,12 · 10 ⁻⁹	6,24 · 10 ⁻⁹
16	173	108	5,91 · 10 ⁻⁹	4,30 · 10 ⁻⁹	4,36 · 10 ⁻⁹	5,33 · 10 ⁻⁹
17	180	115	4,40 · 10 ⁻⁹	3,57 · 10 ⁻⁹	5,44 · 10 ⁻⁹	3,68 · 10 ⁻⁹
18	186	121	2,69 · 10 ⁻⁹	4,54 · 10 ⁻⁹	5,54 · 10 ⁻⁹	5,64 · 10 ⁻⁹
19	192	127	5,98 · 10 ⁻⁹	3,47 · 10 ⁻⁹	5,29 · 10 ⁻⁹	3,58 · 10 ⁻⁹
20	199	134	5,11 · 10 ⁻⁹	3,45 · 10 ⁻⁹	5,26 · 10 ⁻⁹	4,46 · 10 ⁻⁹
21	207	142	6,02 · 10 ⁻⁹	3,50 · 10 ⁻⁹	5,32 · 10 ⁻⁹	4,51 · 10 ⁻⁹
22	225	160	4,54 · 10 ⁻⁹	4,61 · 10 ⁻⁹	4,68 · 10 ⁻⁹	4,76 · 10 ⁻⁹

Tablica Z.I.8. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) – filtrat: woda destylowana

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	3,29 · 10 ⁻⁹	5,86 · 10 ⁻⁹	5,12 · 10 ⁻⁹	4,34 · 10 ⁻⁹
2	79	14	2,72 · 10 ⁻⁹	6,44 · 10 ⁻⁹	5,63 · 10 ⁻⁹	7,67 · 10 ⁻⁹
3	86	21	5,54 · 10 ⁻⁹	6,60 · 10 ⁻⁹	4,81 · 10 ⁻⁹	5,87 · 10 ⁻⁹
4	93	28	5,54 · 10 ⁻⁹	6,60 · 10 ⁻⁹	4,81 · 10 ⁻⁹	5,87 · 10 ⁻⁹
5	100	35	5,74 · 10 ⁻⁹	5,85 · 10 ⁻⁹	5,97 · 10 ⁻⁹	4,05 · 10 ⁻⁹
6	107	42	5,76 · 10 ⁻⁹	7,58 · 10 ⁻⁹	6,04 · 10 ⁻⁹	7,07 · 10 ⁻⁹
7	108	43	5,81 · 10 ⁻⁹	6,79 · 10 ⁻⁹	6,96 · 10 ⁻⁹	6,23 · 10 ⁻⁹
8	114	49	5,81 · 10 ⁻⁹	6,79 · 10 ⁻⁹	5,20 · 10 ⁻⁹	6,19 · 10 ⁻⁹
9	121	56	6,05 · 10 ⁻⁹	6,18 · 10 ⁻⁹	5,41 · 10 ⁻⁹	6,44 · 10 ⁻⁹
10	128	63	6,24 · 10 ⁻⁹	6,37 · 10 ⁻⁹	6,51 · 10 ⁻⁹	4,74 · 10 ⁻⁹
11	136	71	6,39 · 10 ⁻⁹	6,55 · 10 ⁻⁹	7,57 · 10 ⁻⁹	6,04 · 10 ⁻⁹
12	143	78	6,57 · 10 ⁻⁹	7,59 · 10 ⁻⁹	6,06 · 10 ⁻⁹	7,99 · 10 ⁻⁹
13	149	84	6,65 · 10 ⁻⁹	7,67 · 10 ⁻⁹	5,24 · 10 ⁻⁹	7,14 · 10 ⁻⁹
14	158	93	6,81 · 10 ⁻⁹	4,34 · 10 ⁻⁹	5,29 · 10 ⁻⁹	6,30 · 10 ⁻⁹
15	165	100	7,21 · 10 ⁻⁹	5,53 · 10 ⁻⁹	7,55 · 10 ⁻⁹	5,79 · 10 ⁻⁹
16	173	108	7,34 · 10 ⁻⁹	5,63 · 10 ⁻⁹	6,71 · 10 ⁻⁹	4,89 · 10 ⁻⁹
17	180	115	7,42 · 10 ⁻⁹	6,77 · 10 ⁻⁹	5,19 · 10 ⁻⁹	6,18 · 10 ⁻⁹
18	186	121	7,60 · 10 ⁻⁹	8,70 · 10 ⁻⁹	6,25 · 10 ⁻⁹	7,85 · 10 ⁻⁹
19	192	127	8,04 · 10 ⁻⁹	8,29 · 10 ⁻⁹	5,96 · 10 ⁻⁹	6,99 · 10 ⁻⁹
20	199	134	8,20 · 10 ⁻⁹	9,31 · 10 ⁻⁹	6,09 · 10 ⁻⁹	8,04 · 10 ⁻⁹
21	207	142	8,95 · 10 ⁻⁹	5,85 · 10 ⁻⁹	5,98 · 10 ⁻⁹	8,78 · 10 ⁻⁹
22	225	160	1,01 · 10 ⁻⁸	6,92 · 10 ⁻⁹	7,99 · 10 ⁻⁹	9,15 · 10 ⁻⁹

Tablica Z.I.9. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) – filtrat: siarczan sodu – Na₂SO₄

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	9,27 · 10 ⁻⁹	1,05 · 10 ⁻⁸	1,09 · 10 ⁻⁸	8,45 · 10 ⁻⁹
2	79	14	4,05 · 10 ⁻⁹	2,46 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹	3,34 · 10 ⁻⁹
3	86	21	3,33 · 10 ⁻⁹	1,68 · 10 ⁻⁹	2,54 · 10 ⁻⁹	3,42 · 10 ⁻⁹
4	93	28	2,41 · 10 ⁻⁹	2,43 · 10 ⁻⁹	3,28 · 10 ⁻⁹	1,65 · 10 ⁻⁹
5	100	35	3,31 · 10 ⁻⁹	2,51 · 10 ⁻⁹	2,53 · 10 ⁻⁹	3,41 · 10 ⁻⁹
6	107	42	2,42 · 10 ⁻⁹	3,26 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹
7	108	43	2,43 · 10 ⁻⁹	2,45 · 10 ⁻⁹	2,47 · 10 ⁻⁹	3,33 · 10 ⁻⁹
8	114	49	1,55 · 10 ⁻⁹	1,56 · 10 ⁻⁹	3,15 · 10 ⁻⁹	2,39 · 10 ⁻⁹
9	121	56	2,42 · 10 ⁻⁹	3,26 · 10 ⁻⁹	2,47 · 10 ⁻⁹	2,49 · 10 ⁻⁹
10	128	63	2,38 · 10 ⁻⁹	2,40 · 10 ⁻⁹	2,42 · 10 ⁻⁹	2,44 · 10 ⁻⁹
11	136	71	1,51 · 10 ⁻⁹	3,82 · 10 ⁻⁹	1,55 · 10 ⁻⁹	2,33 · 10 ⁻⁹
12	143	78	1,55 · 10 ⁻⁹	3,91 · 10 ⁻⁹	1,58 · 10 ⁻⁹	2,39 · 10 ⁻⁹
13	149	84	2,38 · 10 ⁻⁹	2,40 · 10 ⁻⁹	1,61 · 10 ⁻⁹	4,07 · 10 ⁻⁹
14	158	93	3,23 · 10 ⁻⁹	2,45 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	3,31 · 10 ⁻⁹
15	165	100	2,42 · 10 ⁻⁹	3,27 · 10 ⁻⁹	1,65 · 10 ⁻⁹	2,80 · 10 ⁻⁹
16	173	108	3,36 · 10 ⁻⁹	5,12 · 10 ⁻⁹	3,46 · 10 ⁻⁹	2,63 · 10 ⁻⁹
17	180	115	2,70 · 10 ⁻⁹	2,72 · 10 ⁻⁹	1,83 · 10 ⁻⁹	2,76 · 10 ⁻⁹
18	186	121	8,83 · 10 ⁻¹⁰	2,66 · 10 ⁻⁹	1,79 · 10 ⁻⁹	2,70 · 10 ⁻⁹
19	192	127	2,54 · 10 ⁻⁹	2,56 · 10 ⁻⁹	1,72 · 10 ⁻⁹	1,73 · 10 ⁻⁹
20	199	134	2,53 · 10 ⁻⁹	1,70 · 10 ⁻⁹	2,56 · 10 ⁻⁹	2,59 · 10 ⁻⁹
21	207	142	2,54 · 10 ⁻⁹	2,56 · 10 ⁻⁹	1,72 · 10 ⁻⁹	2,60 · 10 ⁻⁹
22	225	160	3,45 · 10 ⁻⁹	1,74 · 10 ⁻⁹	3,52 · 10 ⁻⁹	2,67 · 10 ⁻⁹

Tablica Z.I.10. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) – filtrat: siarczan sodu – Na₂SO₄

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	7,60 · 10 ⁻⁹	8,70 · 10 ⁻⁹	9,89 · 10 ⁻⁹	6,48 · 10 ⁻⁹
2	79	14	2,46 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹	2,50 · 10 ⁻⁹	3,37 · 10 ⁻⁹
3	86	21	1,68 · 10 ⁻⁹	4,25 · 10 ⁻⁹	3,44 · 10 ⁻⁹	3,49 · 10 ⁻⁹
4	93	28	3,23 · 10 ⁻⁹	3,27 · 10 ⁻⁹	2,47 · 10 ⁻⁹	3,33 · 10 ⁻⁹
5	100	35	4,16 · 10 ⁻⁹	1,68 · 10 ⁻⁹	2,54 · 10 ⁻⁹	3,42 · 10 ⁻⁹
6	107	42	3,24 · 10 ⁻⁹	4,10 · 10 ⁻⁹	2,49 · 10 ⁻⁹	3,35 · 10 ⁻⁹
7	108	43	3,29 · 10 ⁻⁹	2,50 · 10 ⁻⁹	3,36 · 10 ⁻⁹	3,40 · 10 ⁻⁹
8	114	49	3,91 · 10 ⁻⁹	3,97 · 10 ⁻⁹	4,03 · 10 ⁻⁹	3,26 · 10 ⁻⁹
9	121	56	3,28 · 10 ⁻⁹	3,32 · 10 ⁻⁹	4,21 · 10 ⁻⁹	3,42 · 10 ⁻⁹
10	128	63	3,19 · 10 ⁻⁹	3,23 · 10 ⁻⁹	2,45 · 10 ⁻⁹	4,96 · 10 ⁻⁹
11	136	71	3,81 · 10 ⁻⁹	3,87 · 10 ⁻⁹	2,35 · 10 ⁻⁹	4,76 · 10 ⁻⁹
12	143	78	2,41 · 10 ⁻⁹	4,06 · 10 ⁻⁹	2,47 · 10 ⁻⁹	3,33 · 10 ⁻⁹
13	149	84	2,39 · 10 ⁻⁹	4,03 · 10 ⁻⁹	3,27 · 10 ⁻⁹	4,98 · 10 ⁻⁹
14	158	93	2,45 · 10 ⁻⁹	3,30 · 10 ⁻⁹	4,19 · 10 ⁻⁹	3,39 · 10 ⁻⁹
15	165	100	3,26 · 10 ⁻⁹	3,29 · 10 ⁻⁹	3,33 · 10 ⁻⁹	3,71 · 10 ⁻⁹
16	173	108	3,34 · 10 ⁻⁹	3,38 · 10 ⁻⁹	2,56 · 10 ⁻⁹	4,32 · 10 ⁻⁹
17	180	115	2,73 · 10 ⁻⁹	3,68 · 10 ⁻⁹	3,73 · 10 ⁻⁹	2,83 · 10 ⁻⁹
18	186	121	2,69 · 10 ⁻⁹	3,62 · 10 ⁻⁹	3,66 · 10 ⁻⁹	3,71 · 10 ⁻⁹
19	192	127	3,43 · 10 ⁻⁹	2,60 · 10 ⁻⁹	2,63 · 10 ⁻⁹	4,43 · 10 ⁻⁹
20	199	134	1,17 · 10 ⁻⁸	1,84 · 10 ⁻⁹	2,77 · 10 ⁻⁹	2,80 · 10 ⁻⁹
21	207	142	3,41 · 10 ⁻⁹	2,59 · 10 ⁻⁹	3,48 · 10 ⁻⁹	2,64 · 10 ⁻⁹
22	225	160	3,76 · 10 ⁻⁹	3,81 · 10 ⁻⁹	1,93 · 10 ⁻⁹	2,91 · 10 ⁻⁹

Tablica Z.I.11. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) – filtrat: siarczan sodu – Na₂SO₄

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	4,10 · 10 ⁻⁹	6,69 · 10 ⁻⁹	5,12 · 10 ⁻⁹	4,34 · 10 ⁻⁹
2	79	14	4,87 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹	2,50 · 10 ⁻⁹
3	86	21	1,75 · 10 ⁻⁹	2,64 · 10 ⁻⁹	2,67 · 10 ⁻⁹	1,79 · 10 ⁻⁹
4	93	28	2,45 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹	2,50 · 10 ⁻⁹
5	100	35	3,38 · 10 ⁻⁹	8,52 · 10 ⁻¹⁰	2,57 · 10 ⁻⁹	2,59 · 10 ⁻⁹
6	107	42	1,61 · 10 ⁻⁹	3,26 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	1,65 · 10 ⁻⁹
7	108	43	3,25 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	1,65 · 10 ⁻⁹	2,49 · 10 ⁻⁹
8	114	49	3,25 · 10 ⁻⁹	3,29 · 10 ⁻⁹	2,50 · 10 ⁻⁹	3,37 · 10 ⁻⁹
9	121	56	3,25 · 10 ⁻⁹	2,46 · 10 ⁻⁹	1,65 · 10 ⁻⁹	2,50 · 10 ⁻⁹
10	128	63	3,19 · 10 ⁻⁹	2,42 · 10 ⁻⁹	2,44 · 10 ⁻⁹	3,29 · 10 ⁻⁹
11	136	71	3,87 · 10 ⁻⁹	4,72 · 10 ⁻⁹	3,19 · 10 ⁻⁹	4,05 · 10 ⁻⁹
12	143	78	2,39 · 10 ⁻⁹	3,23 · 10 ⁻⁹	2,44 · 10 ⁻⁹	3,29 · 10 ⁻⁹
13	149	84	3,18 · 10 ⁻⁹	2,41 · 10 ⁻⁹	1,62 · 10 ⁻⁹	2,45 · 10 ⁻⁹
14	158	93	2,44 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	2,47 · 10 ⁻⁹	3,33 · 10 ⁻⁹
15	165	100	2,45 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹	2,24 · 10 ⁻⁹
16	173	108	2,50 · 10 ⁻⁹	1,68 · 10 ⁻⁹	1,69 · 10 ⁻⁹	2,55 · 10 ⁻⁹
17	180	115	2,72 · 10 ⁻⁹	1,83 · 10 ⁻⁹	1,84 · 10 ⁻⁹	1,85 · 10 ⁻⁹
18	186	121	9,22 · 10 ⁻¹⁰	1,85 · 10 ⁻⁹	1,86 · 10 ⁻⁹	2,82 · 10 ⁻⁹
19	192	127	2,55 · 10 ⁻⁹	2,57 · 10 ⁻⁹	8,62 · 10 ⁻¹⁰	1,73 · 10 ⁻⁹
20	199	134	8,61 · 10 ⁻⁹	1,75 · 10 ⁻⁹	2,65 · 10 ⁻⁹	1,78 · 10 ⁻⁹
21	207	142	2,53 · 10 ⁻⁹	1,70 · 10 ⁻⁹	2,57 · 10 ⁻⁹	2,59 · 10 ⁻⁹
22	225	160	2,73 · 10 ⁻⁹	1,84 · 10 ⁻⁹	2,77 · 10 ⁻⁹	2,80 · 10 ⁻⁹

Tablica Z.I.12. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) – filtrat: siarczan sodu – Na₂SO₄

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Trzeci pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Czwarty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]	Piąty pomiar w serii-k ₁₀ [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	6,61 · 10 ⁻⁹	9,35 · 10 ⁻⁹	8,78 · 10 ⁻⁹	7,23 · 10 ⁻⁹
2	79	14	5,76 · 10 ⁻⁹	2,50 · 10 ⁻⁹	3,37 · 10 ⁻⁹	4,28 · 10 ⁻⁹
3	86	21	2,57 · 10 ⁻⁹	3,46 · 10 ⁻⁹	2,63 · 10 ⁻⁹	3,54 · 10 ⁻⁹
4	93	28	2,45 · 10 ⁻⁹	3,29 · 10 ⁻⁹	3,33 · 10 ⁻⁹	2,53 · 10 ⁻⁹
5	100	35	1,67 · 10 ⁻⁹	3,36 · 10 ⁻⁹	3,40 · 10 ⁻⁹	1,72 · 10 ⁻⁹
6	107	42	3,25 · 10 ⁻⁹	2,46 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹	3,34 · 10 ⁻⁹
7	108	43	3,27 · 10 ⁻⁹	1,65 · 10 ⁻⁹	2,49 · 10 ⁻⁹	2,51 · 10 ⁻⁹
8	114	49	2,32 · 10 ⁻⁹	2,34 · 10 ⁻⁹	3,16 · 10 ⁻⁹	2,39 · 10 ⁻⁹
9	121	56	2,45 · 10 ⁻⁹	2,47 · 10 ⁻⁹	3,33 · 10 ⁻⁹	1,68 · 10 ⁻⁹
10	128	63	3,22 · 10 ⁻⁹	3,26 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	3,32 · 10 ⁻⁹
11	136	71	2,27 · 10 ⁻⁹	1,53 · 10 ⁻⁹	3,08 · 10 ⁻⁹	2,33 · 10 ⁻⁹
12	143	78	1,58 · 10 ⁻⁹	2,39 · 10 ⁻⁹	1,61 · 10 ⁻⁹	3,24 · 10 ⁻⁹
13	149	84	2,39 · 10 ⁻⁹	2,41 · 10 ⁻⁹	1,62 · 10 ⁻⁹	2,45 · 10 ⁻⁹
14	158	93	2,45 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹	1,67 · 10 ⁻⁹
15	165	100	3,26 · 10 ⁻⁹	1,64 · 10 ⁻⁹	2,48 · 10 ⁻⁹	2,24 · 10 ⁻⁹
16	173	108	1,66 · 10 ⁻⁹	1,67 · 10 ⁻⁹	2,53 · 10 ⁻⁹	1,70 · 10 ⁻⁹
17	180	115	1,80 · 10 ⁻⁹	1,81 · 10 ⁻⁹	1,82 · 10 ⁻⁹	1,83 · 10 ⁻⁹
18	186	121	1,78 · 10 ⁻⁹	2,69 · 10 ⁻⁹	1,80 · 10 ⁻⁹	1,81 · 10 ⁻⁹
19	192	127	8,52 · 10 ⁻¹⁰	2,57 · 10 ⁻⁹	1,73 · 10 ⁻⁹	1,74 · 10 ⁻⁹
20	199	134	2,56 · 10 ⁻⁹	1,72 · 10 ⁻⁹	1,73 · 10 ⁻⁹	1,74 · 10 ⁻⁹
21	207	142	2,54 · 10 ⁻⁹	8,52 · 10 ⁻⁹	2,57 · 10 ⁻⁹	1,73 · 10 ⁻⁹
22	225	160	1,79 · 10 ⁻⁹	1,80 · 10 ⁻⁹	9,05 · 10 ⁻¹⁰	9,08 · 10 ⁻¹⁰

Tablica Z.I.13. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) – filtrat: kwas azotowy – HNO_3

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Trzeci pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Czwarty pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Piąty pomiar w serii- k_{10} [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	$4,96 \cdot 10^{-9}$	$6,75 \cdot 10^{-9}$	$6,04 \cdot 10^{-9}$	$6,18 \cdot 10^{-9}$
2	79	14	$4,90 \cdot 10^{-9}$	$3,31 \cdot 10^{-9}$	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$3,38 \cdot 10^{-9}$
3	86	21	$4,17 \cdot 10^{-9}$	$2,53 \cdot 10^{-9}$	$3,41 \cdot 10^{-9}$	$2,59 \cdot 10^{-9}$
4	93	28	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$2,42 \cdot 10^{-9}$	$3,27 \cdot 10^{-9}$	$2,47 \cdot 10^{-9}$
5	100	35	$3,33 \cdot 10^{-9}$	$1,68 \cdot 10^{-9}$	$3,39 \cdot 10^{-9}$	$2,57 \cdot 10^{-9}$
6	107	42	$3,25 \cdot 10^{-9}$	$3,28 \cdot 10^{-9}$	$1,66 \cdot 10^{-9}$	$3,34 \cdot 10^{-9}$
7	108	43	$3,27 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$	$2,49 \cdot 10^{-9}$	$2,51 \cdot 10^{-9}$
8	114	49	$3,91 \cdot 10^{-9}$	$3,17 \cdot 10^{-9}$	$3,21 \cdot 10^{-9}$	$1,62 \cdot 10^{-9}$
9	121	56	$3,27 \cdot 10^{-9}$	$2,47 \cdot 10^{-9}$	$3,33 \cdot 10^{-9}$	$3,37 \cdot 10^{-9}$
10	128	63	$3,19 \cdot 10^{-9}$	$2,42 \cdot 10^{-9}$	$3,26 \cdot 10^{-9}$	$4,13 \cdot 10^{-9}$
11	136	71	$3,80 \cdot 10^{-9}$	$3,86 \cdot 10^{-9}$	$2,34 \cdot 10^{-9}$	$3,95 \cdot 10^{-9}$
12	143	78	$3,13 \cdot 10^{-9}$	$4,77 \cdot 10^{-9}$	$2,42 \cdot 10^{-9}$	$5,72 \cdot 10^{-9}$
13	149	84	$4,83 \cdot 10^{-9}$	$4,92 \cdot 10^{-9}$	$3,33 \cdot 10^{-9}$	$5,07 \cdot 10^{-9}$
14	158	93	$4,06 \cdot 10^{-9}$	$3,29 \cdot 10^{-9}$	$3,33 \cdot 10^{-9}$	$4,22 \cdot 10^{-9}$
15	165	100	$3,27 \cdot 10^{-9}$	$3,30 \cdot 10^{-9}$	$3,34 \cdot 10^{-9}$	$3,43 \cdot 10^{-9}$
16	173	108	$3,49 \cdot 10^{-9}$	$3,53 \cdot 10^{-9}$	$2,68 \cdot 10^{-9}$	$3,61 \cdot 10^{-9}$
17	180	115	$3,50 \cdot 10^{-9}$	$2,65 \cdot 10^{-9}$	$2,67 \cdot 10^{-9}$	$2,70 \cdot 10^{-9}$
18	186	121	$3,59 \cdot 10^{-9}$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	$1,82 \cdot 10^{-9}$	$2,75 \cdot 10^{-9}$
19	192	127	$1,69 \cdot 10^{-9}$	$8,47 \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$
20	199	134	$8,45 \cdot 10^{-9}$	$8,47 \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-9}$	$8,55 \cdot 10^{-10}$
21	207	142	$1,69 \cdot 10^{-9}$	$8,50 \cdot 10^{-10}$	$8,52 \cdot 10^{-10}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$
22	225	160	$1,76 \cdot 10^{-9}$	$8,86 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$	$1,79 \cdot 10^{-9}$

Tablica Z.I.14. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) – filtrat: kwas azotowy – HNO_3

Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Trzeci pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Czwarty pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Piąty pomiar w serii- k_{10} [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	$8,49 \cdot 10^{-9}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$
2	79	14	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$9,64 \cdot 10^{-9}$	$7,23 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-8}$
3	86	21	$7,67 \cdot 10^{-9}$	$7,88 \cdot 10^{-9}$	$7,19 \cdot 10^{-9}$	$8,31 \cdot 10^{-9}$
4	93	28	$6,85 \cdot 10^{-9}$	$6,14 \cdot 10^{-9}$	$8,09 \cdot 10^{-9}$	$5,53 \cdot 10^{-9}$
5	100	35	$5,03 \cdot 10^{-9}$	$5,12 \cdot 10^{-9}$	$6,09 \cdot 10^{-9}$	$6,22 \cdot 10^{-9}$
6	107	42	$5,77 \cdot 10^{-9}$	$6,75 \cdot 10^{-9}$	$5,17 \cdot 10^{-9}$	$6,16 \cdot 10^{-9}$
7	108	43	$5,86 \cdot 10^{-9}$	$5,12 \cdot 10^{-9}$	$5,22 \cdot 10^{-9}$	$5,32 \cdot 10^{-9}$
8	114	49	$3,92 \cdot 10^{-9}$	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$6,49 \cdot 10^{-9}$	$4,97 \cdot 10^{-9}$
9	121	56	$5,84 \cdot 10^{-9}$	$6,83 \cdot 10^{-9}$	$5,24 \cdot 10^{-9}$	$5,34 \cdot 10^{-9}$
10	128	63	$7,37 \cdot 10^{-9}$	$6,72 \cdot 10^{-9}$	$5,15 \cdot 10^{-9}$	$7,91 \cdot 10^{-9}$
11	136	71	próbka rozszczelniona			
12	143	78				
13	149	84				
14	158	93				
15	165	100				
16	173	108				
17	180	115				
18	186	121				
19	192	127				
20	199	134				
21	207	142				
22	225	160				

Tablica Z.I.15. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) – filtrat: kwas azotowy – HNO_3

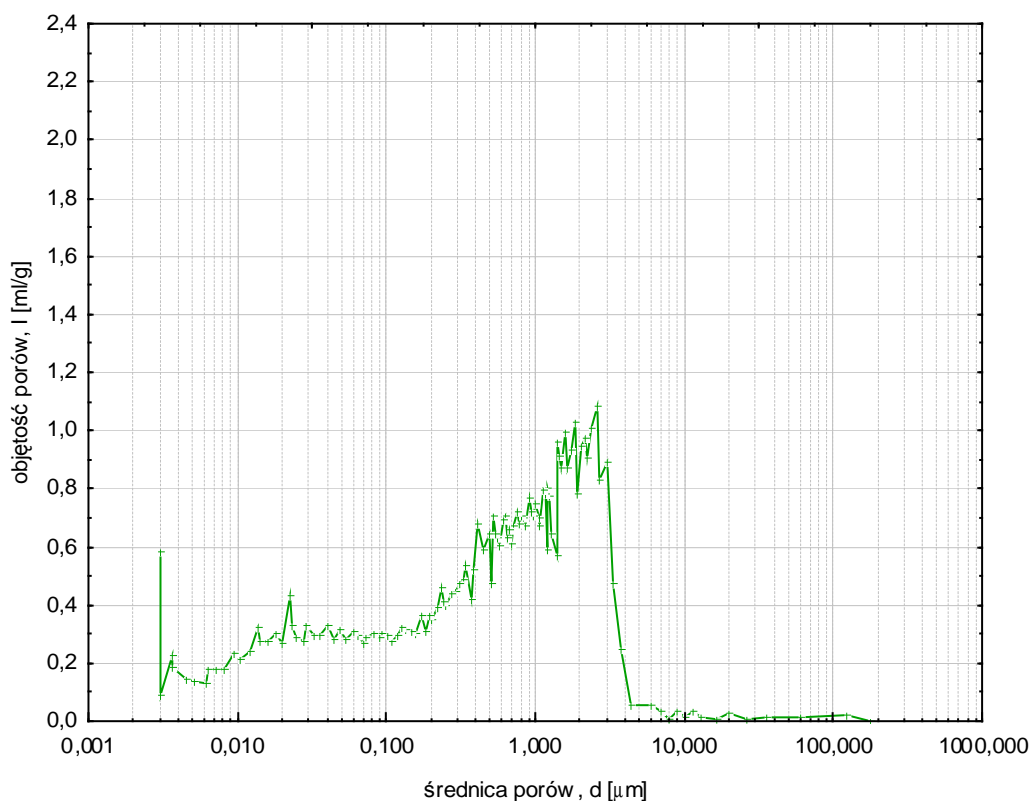
Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Trzeci pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Czwarty pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Piąty pomiar w serii- k_{10} [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	$1,87 \cdot 10^{-8}$	$1,80 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^{-8}$
2	79	14	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$8,28 \cdot 10^{-9}$	$8,53 \cdot 10^{-9}$	$9,80 \cdot 10^{-9}$
3	86	21	$2,80 \cdot 10^{-8}$	$1,84 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$
4	93	28	$2,84 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,62 \cdot 10^{-8}$
5	100	35	$2,00 \cdot 10^{-8}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$1,75 \cdot 10^{-8}$	$1,50 \cdot 10^{-8}$
6	107	42	$2,44 \cdot 10^{-8}$	$2,01 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$
7	108	43	$3,29 \cdot 10^{-9}$	$5,02 \cdot 10^{-9}$	$5,11 \cdot 10^{-9}$	$4,33 \cdot 10^{-9}$
8	114	49	$4,84 \cdot 10^{-9}$	$4,93 \cdot 10^{-9}$	$5,02 \cdot 10^{-9}$	$5,12 \cdot 10^{-9}$
9	121	56	$9,47 \cdot 10^{-9}$	$8,89 \cdot 10^{-9}$	$7,32 \cdot 10^{-9}$	$8,48 \cdot 10^{-9}$
10	128	63	$8,22 \cdot 10^{-9}$	$7,62 \cdot 10^{-9}$	$6,95 \cdot 10^{-9}$	$7,14 \cdot 10^{-9}$
11	136	71	$1,10 \cdot 10^{-8}$	$8,19 \cdot 10^{-9}$	$7,59 \cdot 10^{-9}$	$6,06 \cdot 10^{-9}$
12	143	78	$1,07 \cdot 10^{-8}$	$1,03 \cdot 10^{-8}$	$6,20 \cdot 10^{-9}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$
13	149	84	$1,19 \cdot 10^{-8}$	$7,91 \cdot 10^{-9}$	$5,40 \cdot 10^{-9}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$
14	158	93	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$9,01 \cdot 10^{-9}$	$7,42 \cdot 10^{-9}$	$8,59 \cdot 10^{-9}$
15	165	100	$1,33 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \cdot 10^{-8}$	$9,07 \cdot 10^{-9}$
16	173	108	$1,21 \cdot 10^{-8}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$9,34 \cdot 10^{-9}$	$7,70 \cdot 10^{-9}$
17	180	115	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$8,86 \cdot 10^{-9}$
18	186	121	$1,84 \cdot 10^{-8}$	$2,64 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$
19	192	127	$2,15 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-8}$
20	199	134	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$
21	207	142	$1,51 \cdot 10^{-8}$	$9,82 \cdot 10^{-9}$	$1,22 \cdot 10^{-8}$	$8,45 \cdot 10^{-9}$
22	225	160	$9,16 \cdot 10^{-9}$	$9,46 \cdot 10^{-9}$	$7,58 \cdot 10^{-9}$	$1,46 \cdot 10^{-8}$

Tablica Z.I.16. Wyniki badań przepuszczalności hydraulicznej zawiesiny twardniejącej z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) – filtrat: kwas azotowy – HNO_3

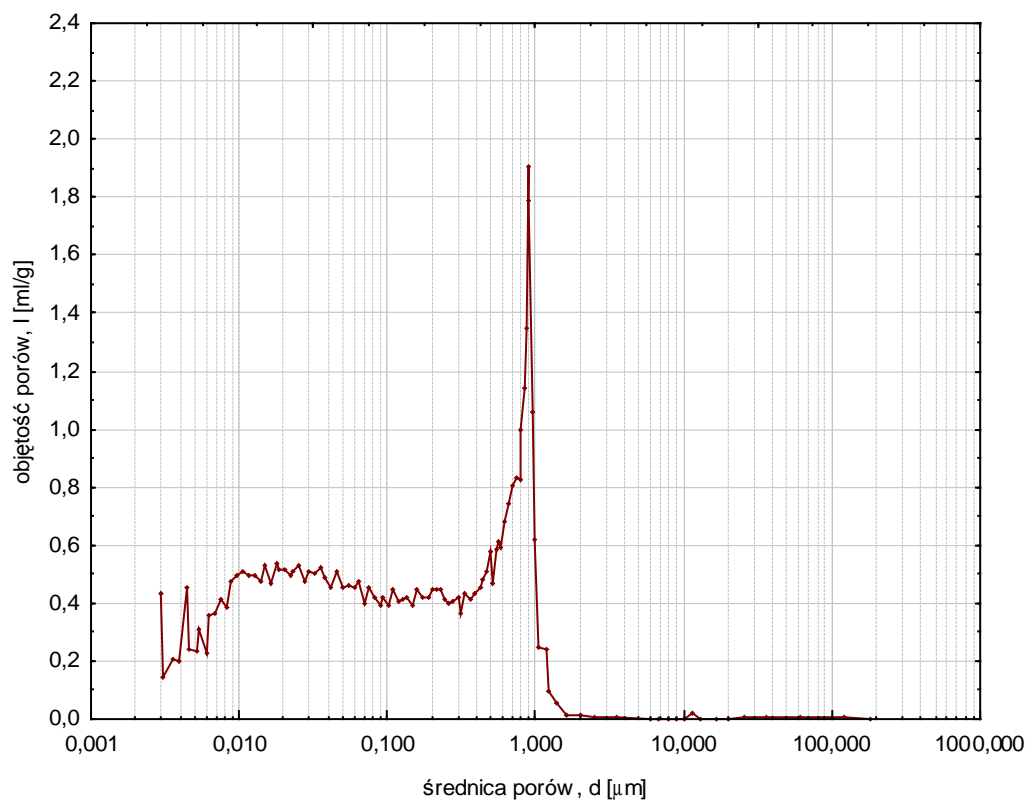
Lp.	Ilość dni dojrzewania próbki	Ilość dni trwania filtracji	Drugi pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Trzeci pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Czwarty pomiar w serii- k_{10} [m/s]	Piąty pomiar w serii- k_{10} [m/s]
1	2	3	4	5	6	7
1	72	7	$6,69 \cdot 10^{-9}$	$8,59 \cdot 10^{-9}$	$8,86 \cdot 10^{-9}$	$6,38 \cdot 10^{-9}$
2	79	14	$4,21 \cdot 10^{-9}$	$2,56 \cdot 10^{-9}$	$5,19 \cdot 10^{-9}$	$3,51 \cdot 10^{-9}$
3	86	21	$2,55 \cdot 10^{-9}$	$4,30 \cdot 10^{-9}$	$3,49 \cdot 10^{-9}$	$4,42 \cdot 10^{-9}$
4	93	28	$2,45 \cdot 10^{-9}$	$8,22 \cdot 10^{-10}$	$2,48 \cdot 10^{-9}$	$8,32 \cdot 10^{-10}$
5	100	35	$1,70 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$
6	107	42	$1,64 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$	$1,66 \cdot 10^{-9}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$
7	108	43	$2,60 \cdot 10^{-9}$	$3,50 \cdot 10^{-9}$	$3,55 \cdot 10^{-9}$	$4,50 \cdot 10^{-9}$
8	114	49	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$3,23 \cdot 10^{-9}$	$4,91 \cdot 10^{-9}$	$2,49 \cdot 10^{-9}$
9	121	56	$2,52 \cdot 10^{-9}$	$4,25 \cdot 10^{-9}$	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$4,34 \cdot 10^{-9}$
10	128	63	$2,49 \cdot 10^{-9}$	$3,36 \cdot 10^{-9}$	$2,55 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$
11	136	71	$4,58 \cdot 10^{-9}$	$1,55 \cdot 10^{-9}$	$2,33 \cdot 10^{-9}$	$1,57 \cdot 10^{-9}$
12	143	78	$2,34 \cdot 10^{-9}$	$3,95 \cdot 10^{-9}$	$1,60 \cdot 10^{-9}$	$2,42 \cdot 10^{-9}$
13	149	84	$1,60 \cdot 10^{-9}$	$1,61 \cdot 10^{-9}$	$1,62 \cdot 10^{-9}$	$1,63 \cdot 10^{-9}$
14	158	93	$1,66 \cdot 10^{-9}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$	$1,68 \cdot 10^{-9}$	$1,69 \cdot 10^{-9}$
15	165	100	$1,62 \cdot 10^{-9}$	$2,45 \cdot 10^{-9}$	$2,47 \cdot 10^{-9}$	$1,39 \cdot 10^{-9}$
16	173	108	$1,66 \cdot 10^{-9}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$	$8,39 \cdot 10^{-10}$	$8,42 \cdot 10^{-10}$
17	180	115	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$1,74 \cdot 10^{-9}$	$1,75 \cdot 10^{-9}$	$8,81 \cdot 10^{-10}$
18	186	121	$1,80 \cdot 10^{-9}$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	$9,11 \cdot 10^{-10}$	$9,14 \cdot 10^{-10}$
19	192	127	$1,70 \cdot 10^{-9}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$	$8,60 \cdot 10^{-10}$	$8,62 \cdot 10^{-10}$
20	199	134	$8,55 \cdot 10^{-10}$	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$1,74 \cdot 10^{-9}$
21	207	142	$3,40 \cdot 10^{-9}$	$8,57 \cdot 10^{-10}$	$8,60 \cdot 10^{-10}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$
22	225	160	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$1,74 \cdot 10^{-9}$	$8,72 \cdot 10^{-10}$	$8,75 \cdot 10^{-10}$

ZAŁĄCZNIK II

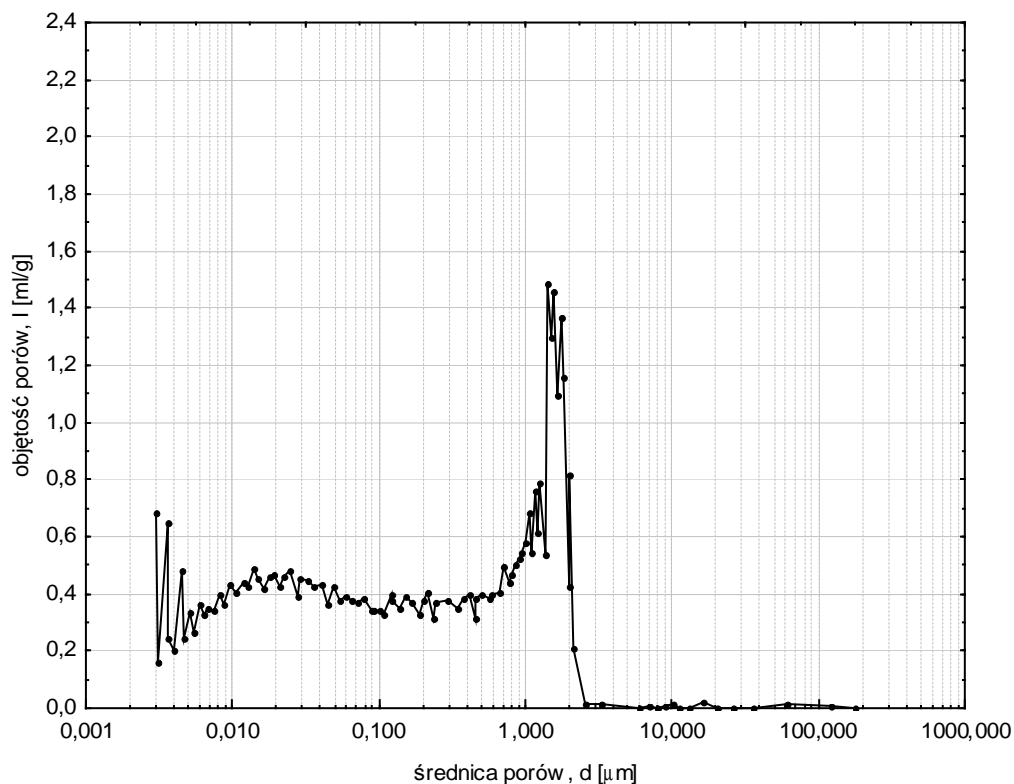
Wykresy rozkładów wielkości porów zawiesin



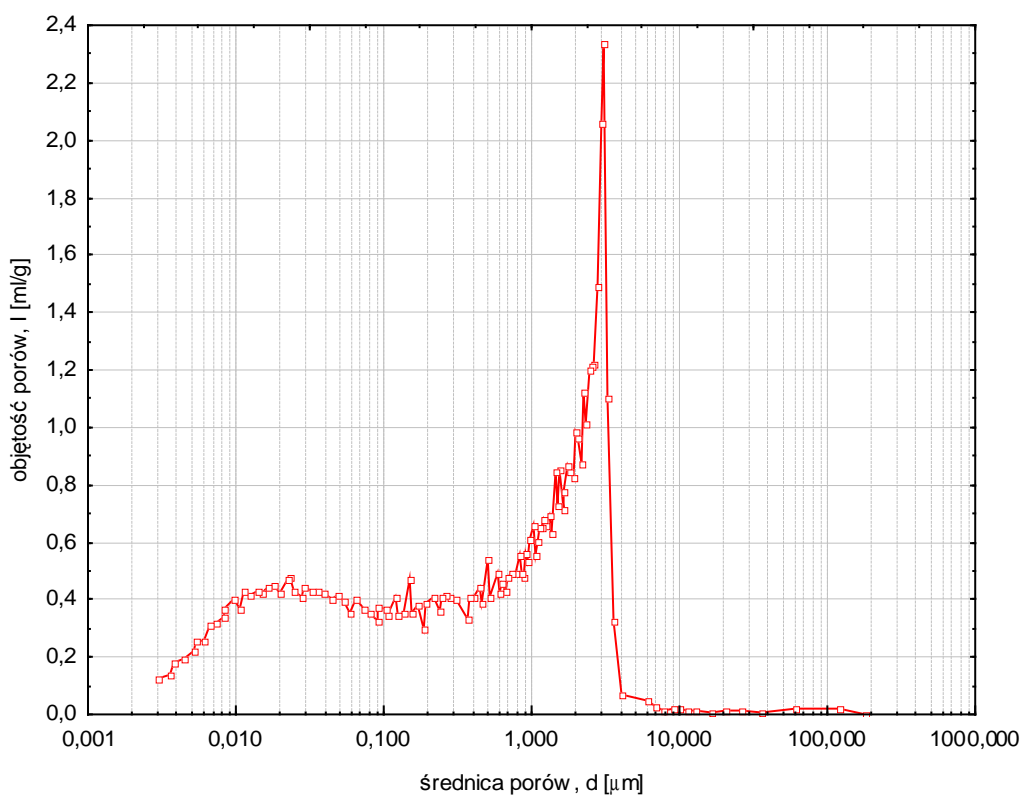
Rys. Z.II.1. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) po 28 dniach dojrzewania



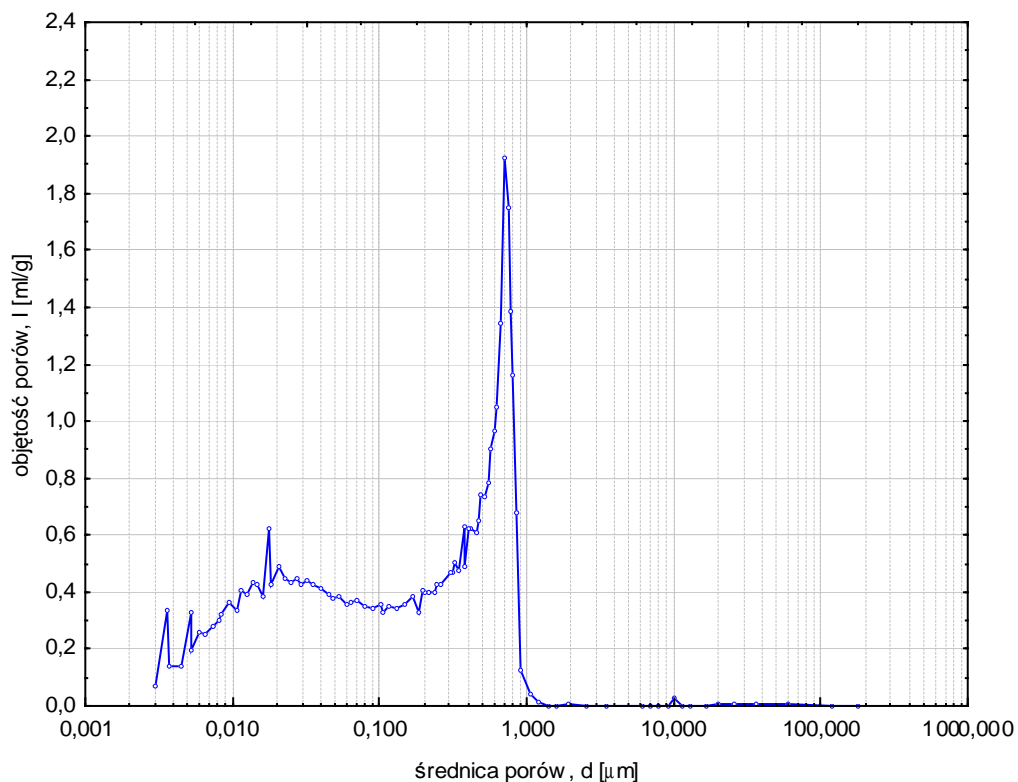
Rys. Z.II.2. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) po 660 dniach dojrzewania



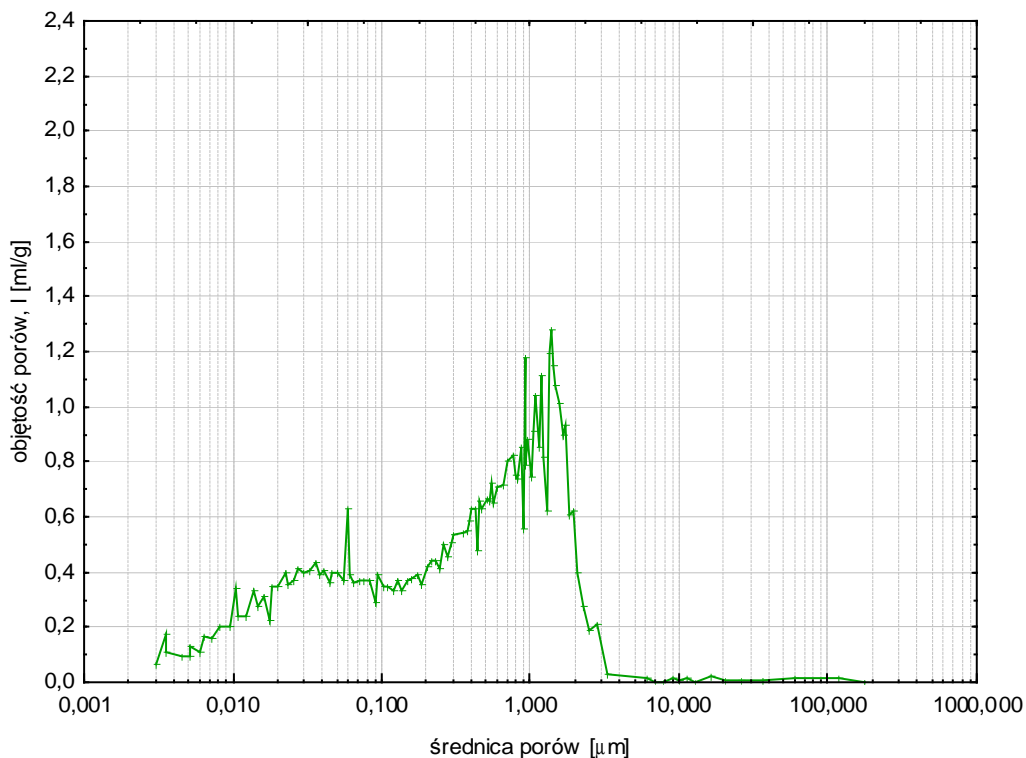
Rys. Z.II.3. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) po ekspozycji na filtrację wody wodociągowej



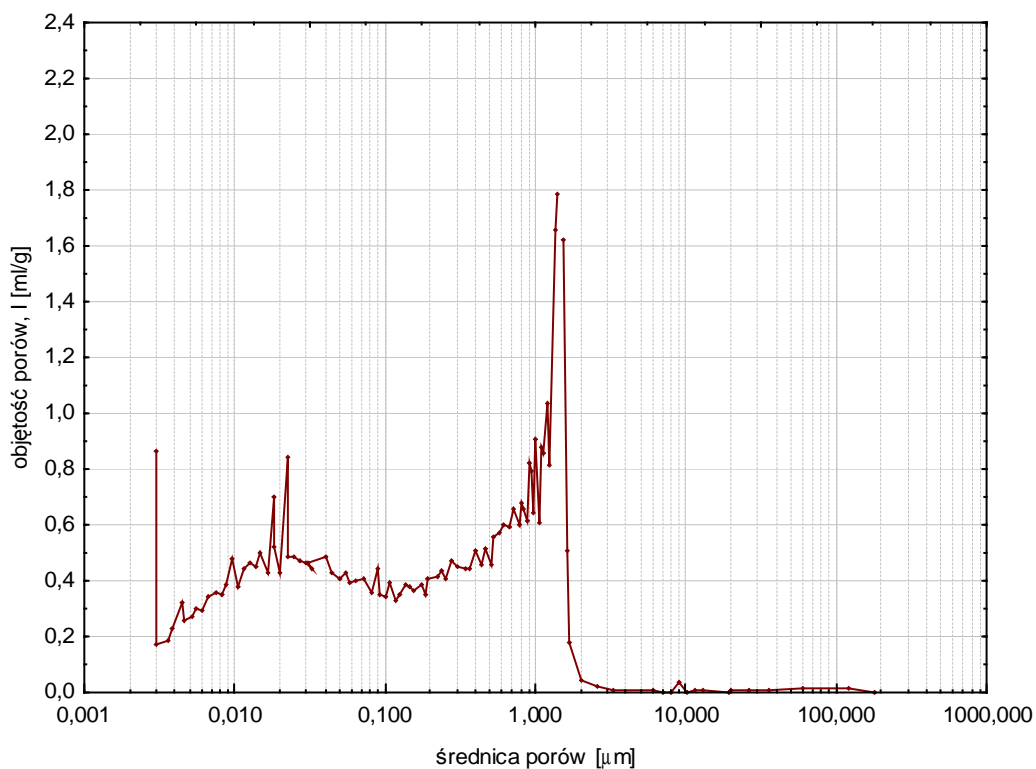
Rys. Z.II.4. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) po ekspozycji na filtrację wody destylowanej



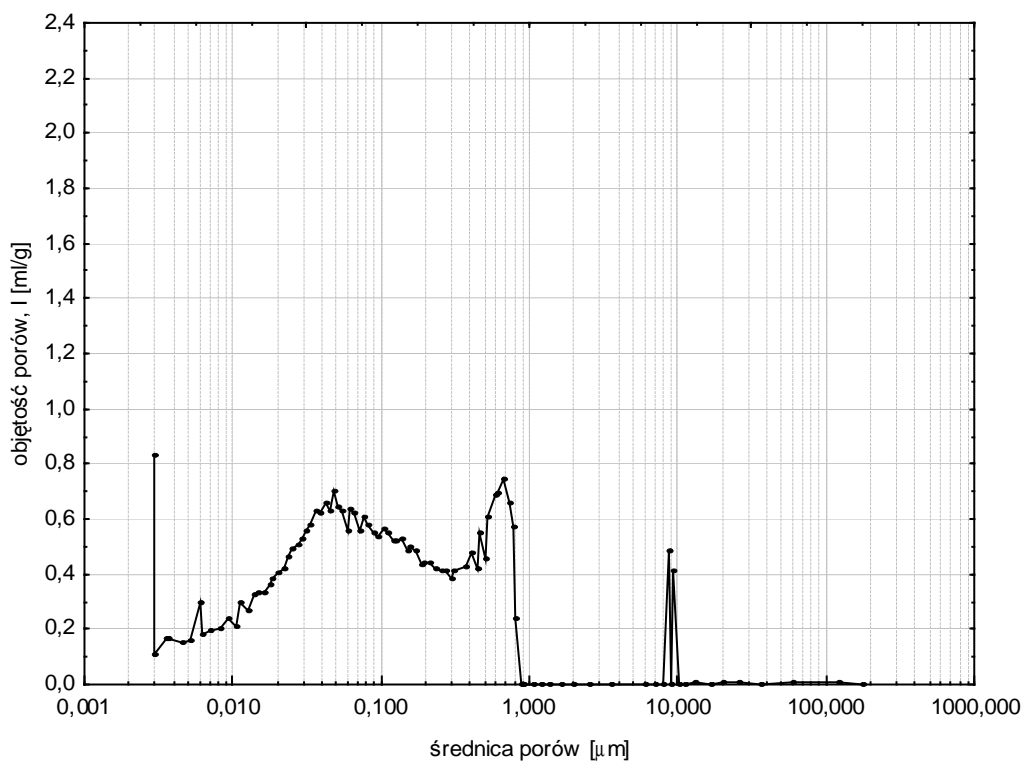
Rys. Z.II.5. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKN) po ekspozycji na filtrację 1,0 % roztworu Na_2SO_4



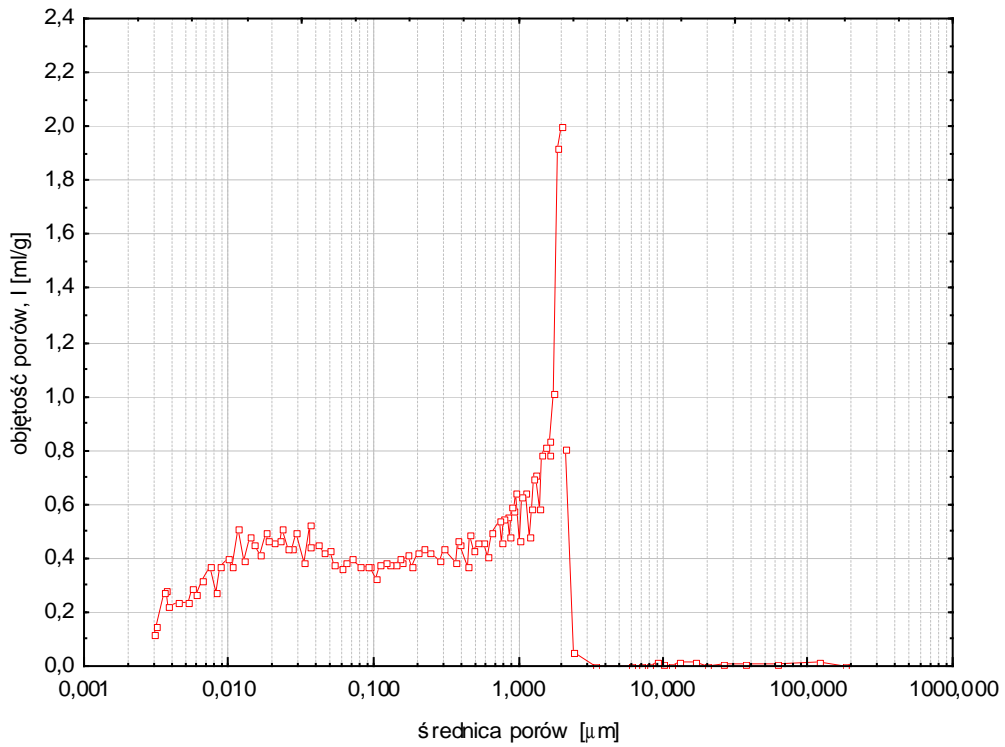
Rys. Z.II.6. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) po 28 dniach dojrzewania



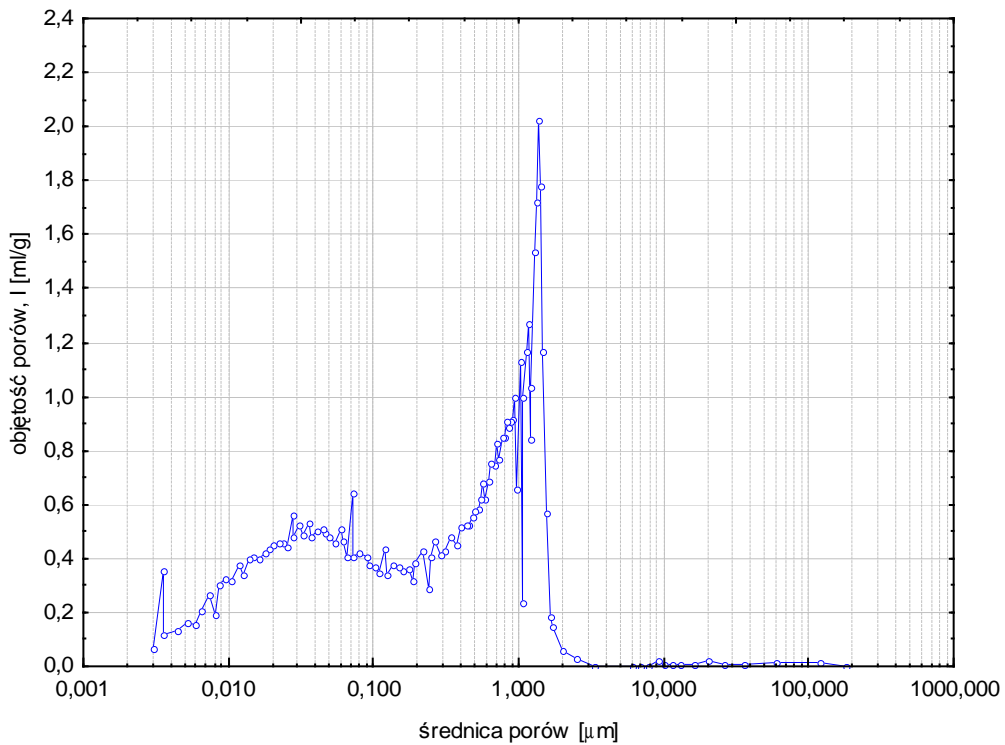
Rys. Z.II.7. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) po 660 dniach dojrzewania



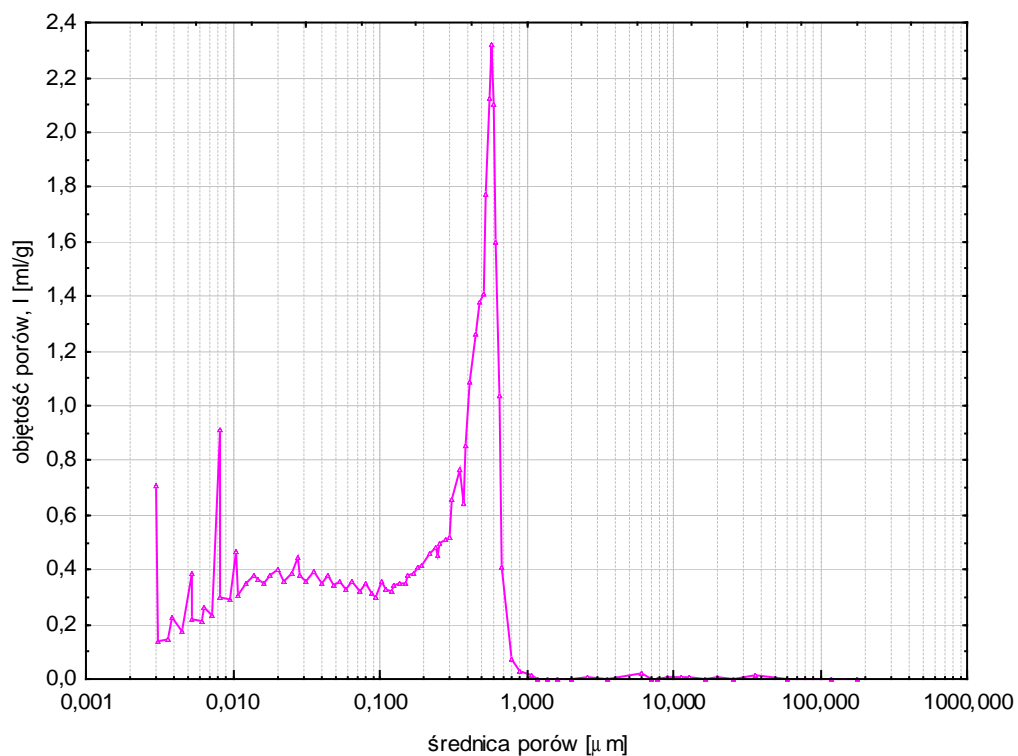
Rys. Z.II.8. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) po ekspozycji na filtrację wody wodociągowej



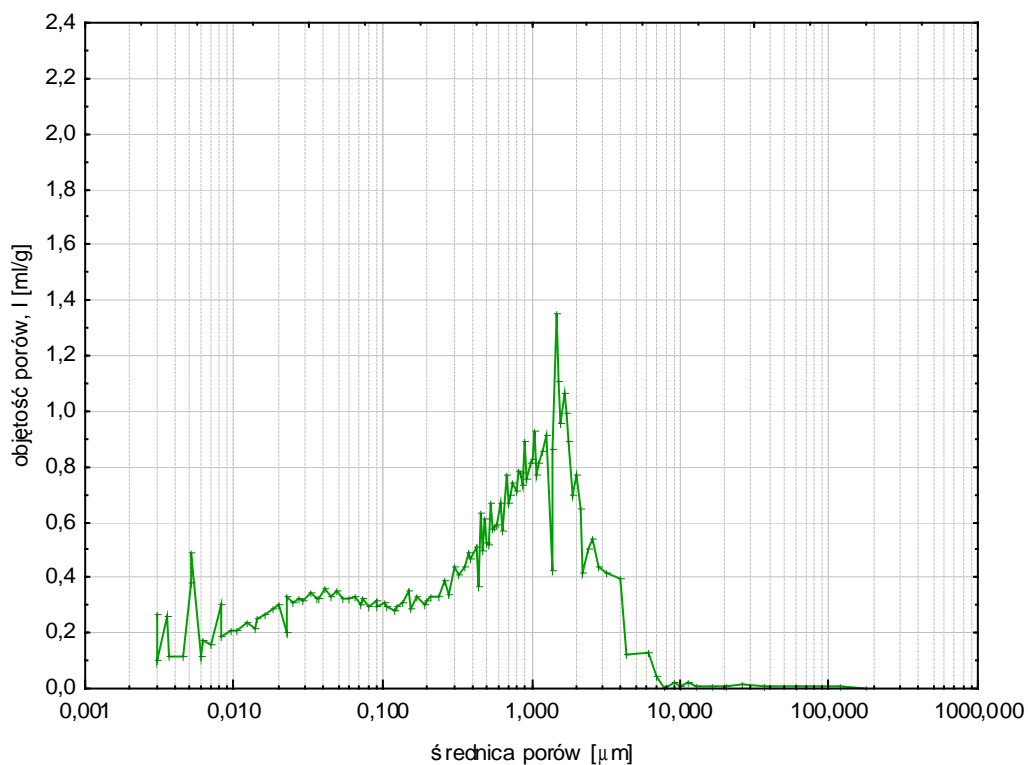
Rys. Z.II.9. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) po ekspozycji na filtrację wody destylowanej



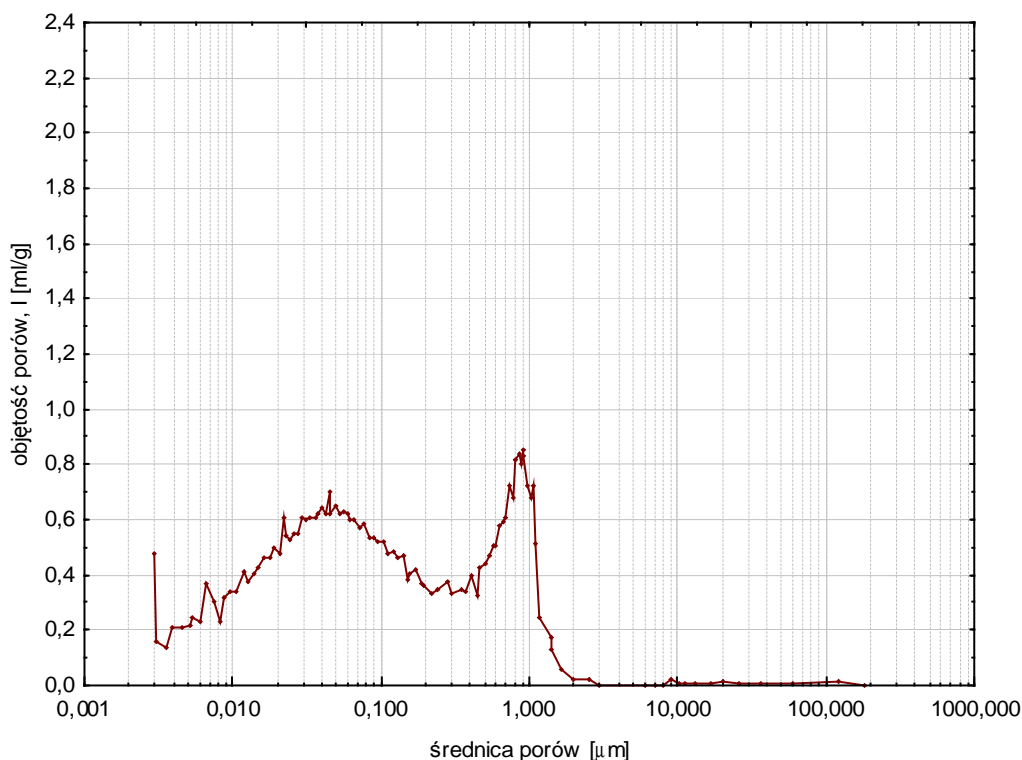
Rys. Z.II.10. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) po ekspozycji na filtrację 1,0 % roztworu Na₂SO₄



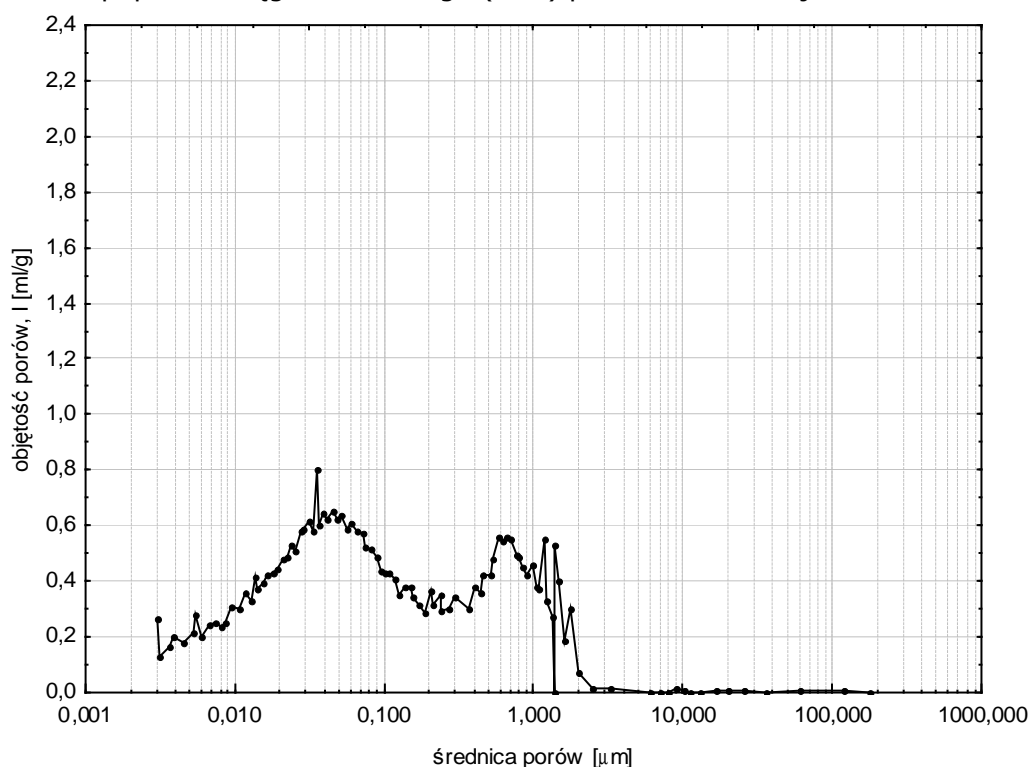
Rys. Z.II.11. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla kamiennego (PKA) po ekspozycji na filtrację 0,5 % roztworu HNO₃



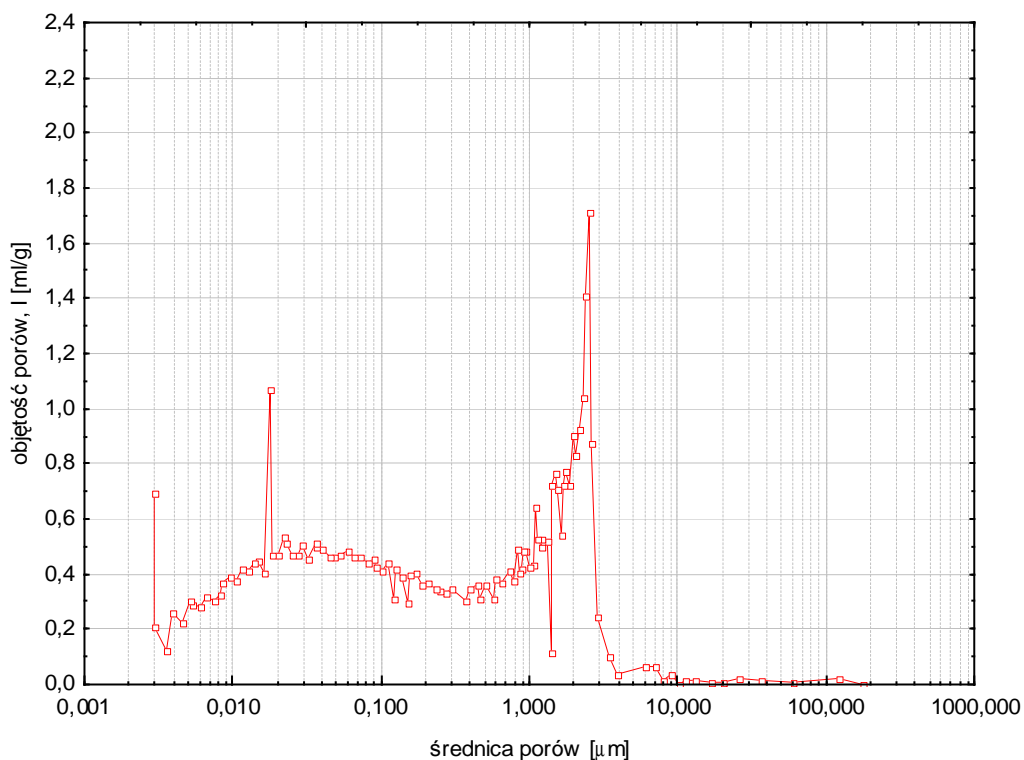
Rys. Z.II.12. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) po 28 dniach dojrzewania



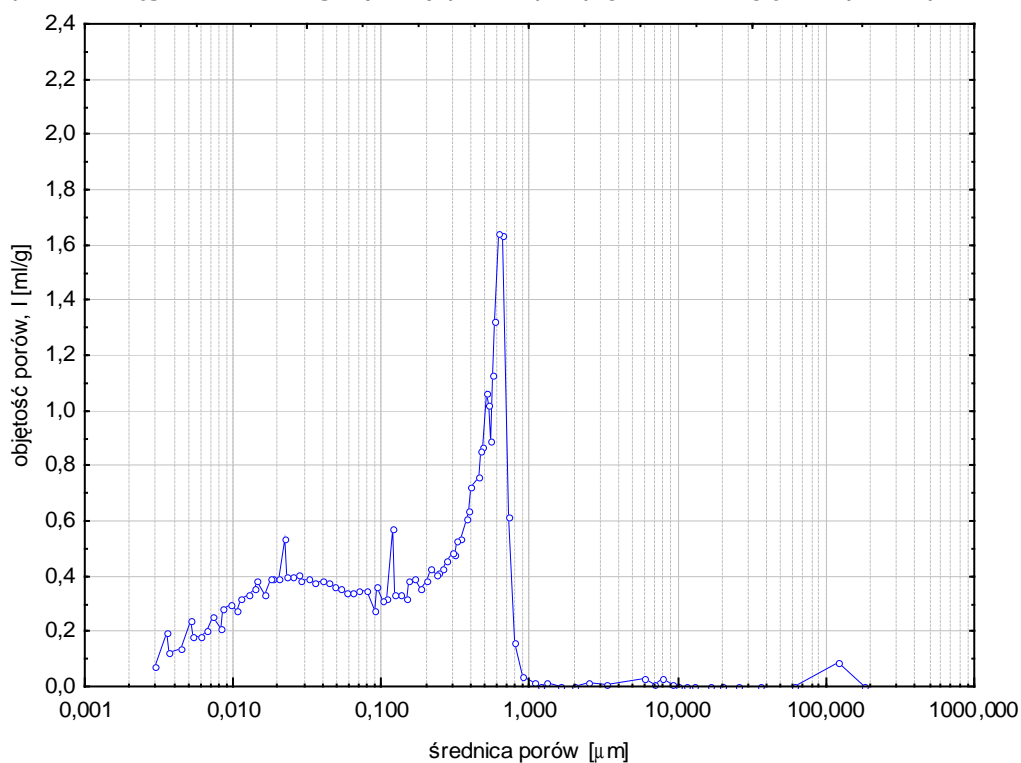
Rys. Z.II.13. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) po 660 dniach dojrzewania



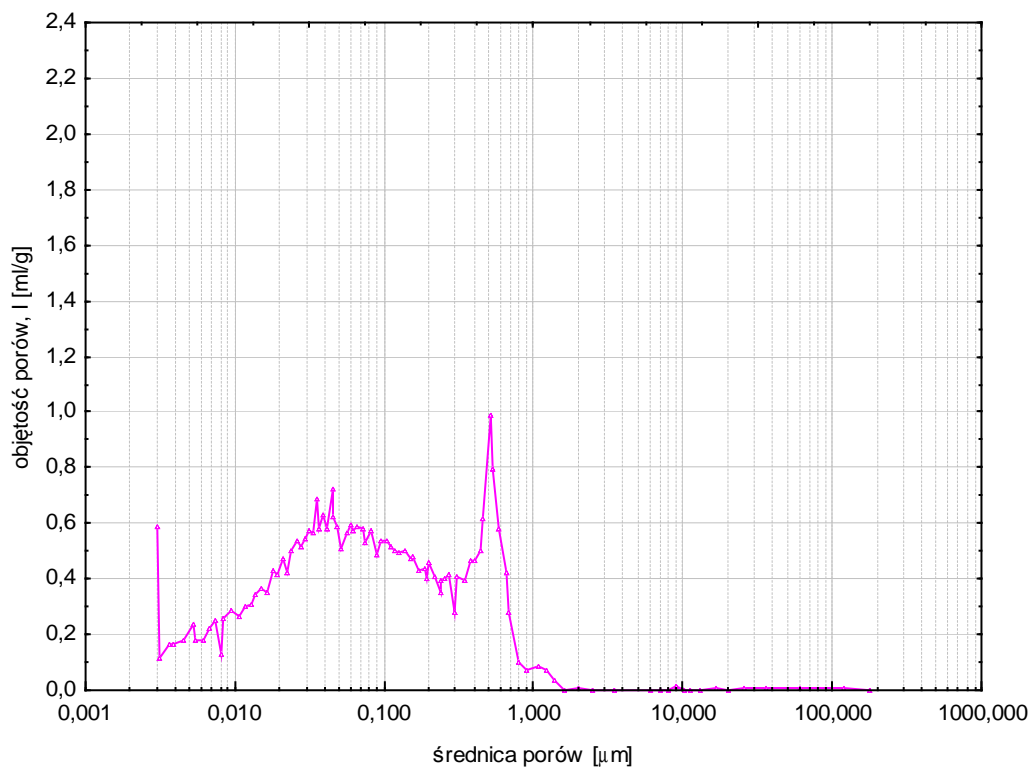
Rys. Z.II.14. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) po ekspozycji na filtrację wody wodociągowej



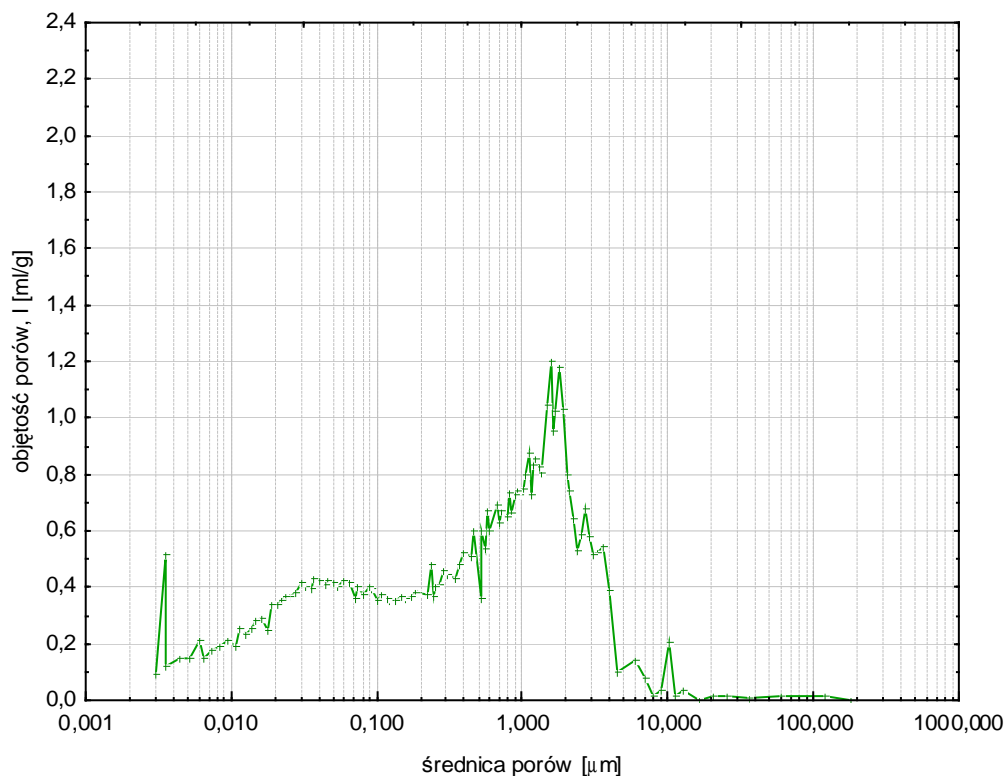
Rys. Z.II.15. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) po ekspozycji na filtrację wody destylowanej



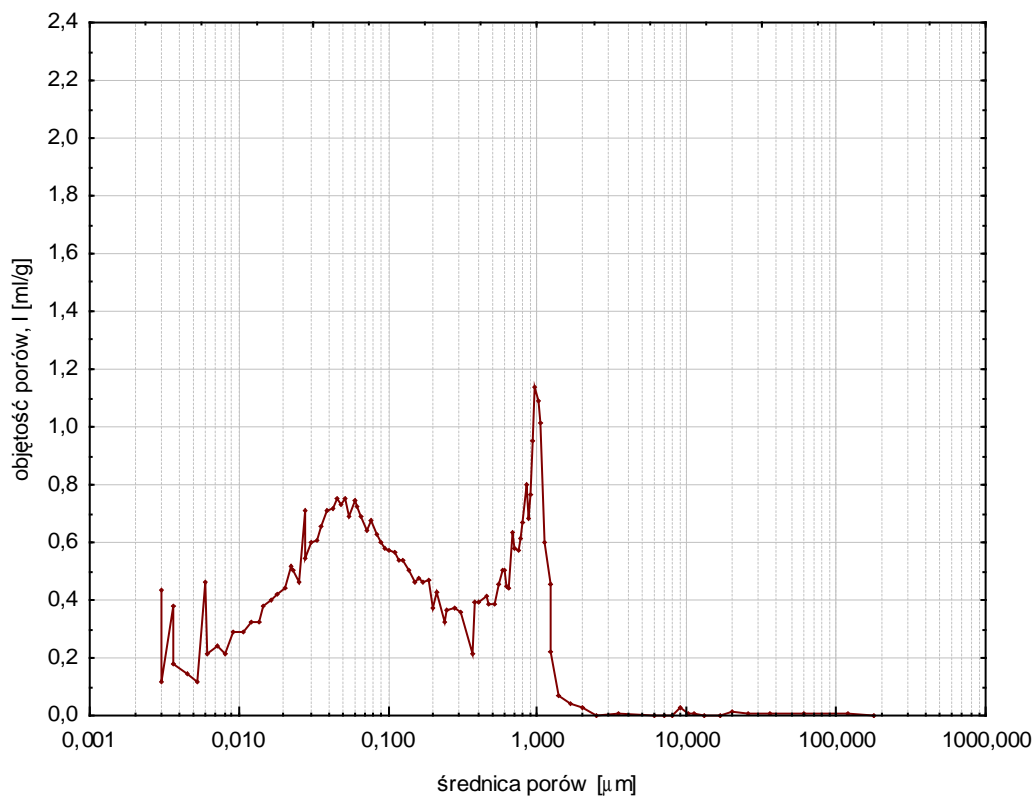
Rys. Z.II.16. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) po ekspozycji na filtrację 1,0 % roztworu Na_2SO_4



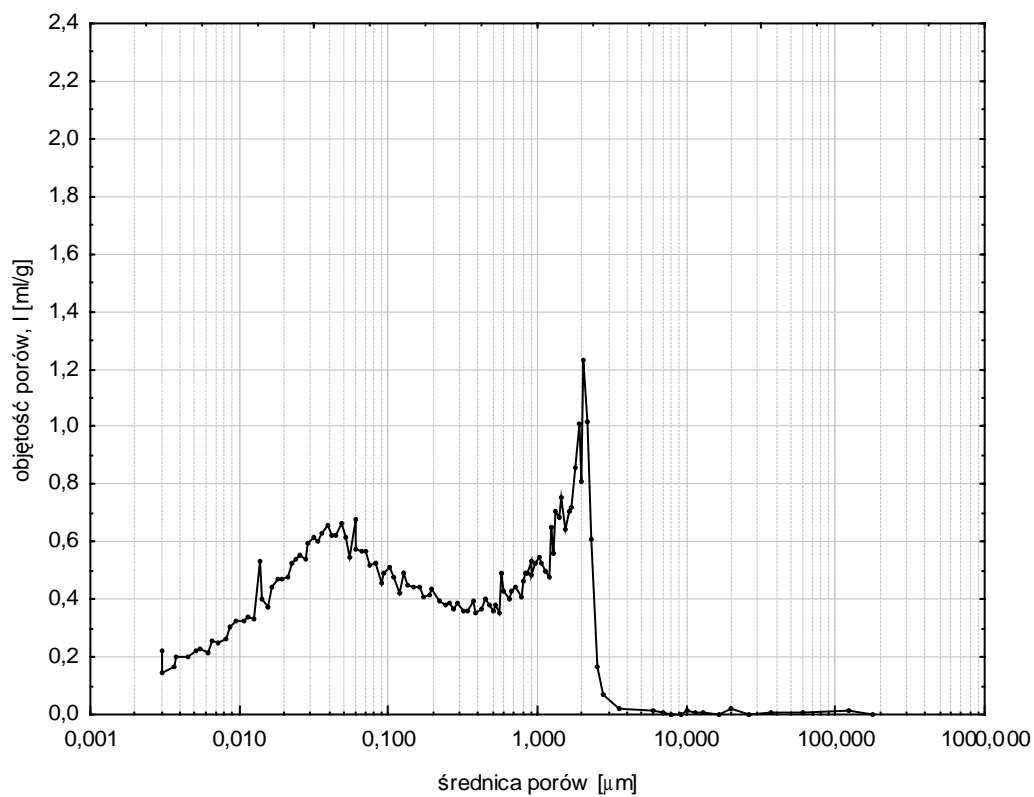
Rys. Z.II.17. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem nieaktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBN) po ekspozycji na filtrację 0,5 % roztworu HNO₃



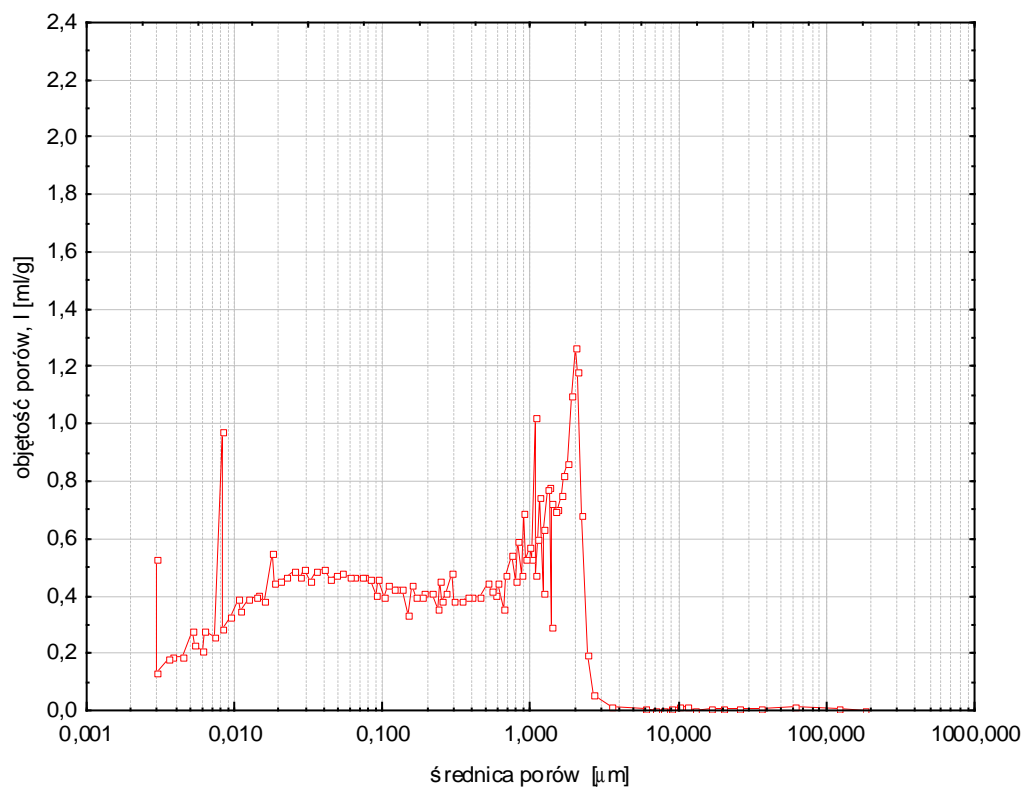
Rys. Z.II.18. Rozkład wielkości porów w zawieszynie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) po 28 dniach dojrzewania



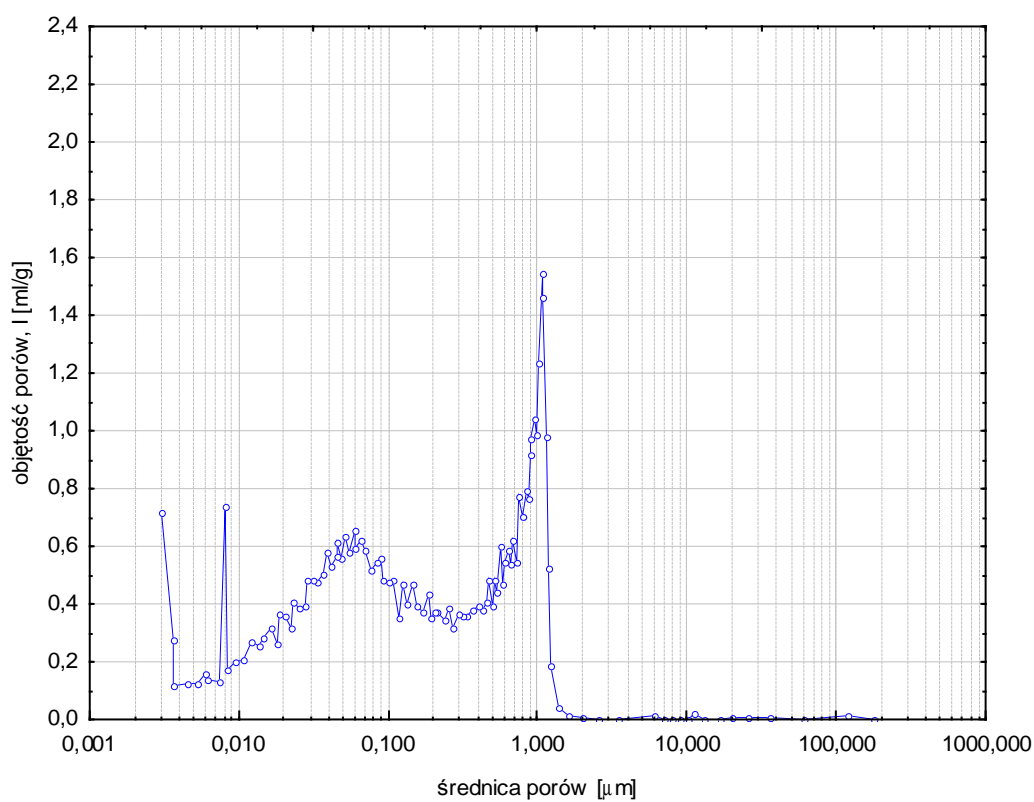
Rys. Z.II.19. Rozkład wielkości porów w zawiesinie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) po 660 dniach dojrzewania



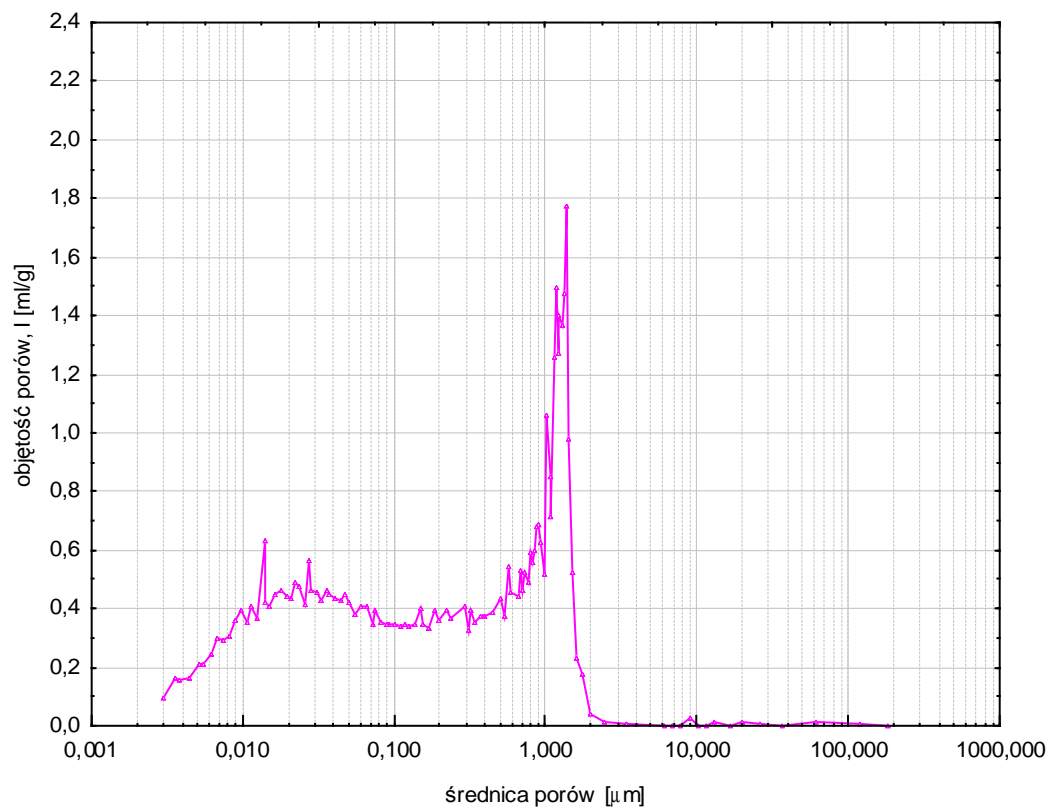
Rys. Z.II.20. Rozkład wielkości porów w zawiesinie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) po ekspozycji na filtrację wody wodociągowej



Rys. Z.II.21. Rozkład wielkości porów w zawiesinie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) po ekspozycji na filtrację wody destylowanej



Rys. Z.II.22. Rozkład wielkości porów w zawiesinie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) po ekspozycji na filtrację 1,0 % roztworu Na₂SO₄



Rys. Z.II.23. Rozkład wielkości porów w zawiesinie z dodatkiem aktywowanego popiołu z węgla brunatnego (PBA) po ekspozycji na filtrację 0,5 % roztworu HNO₃