

Beata Malczewska, Stanisław Czaban, Robert Głowski, Robert Świerzko, Tadeusz Kiwacz, Jerzy Sobota

## Badania wpływu preparatu upłynniającego na właściwości reologiczne mieszaniny popiołowo-wodnej

Procesy energetycznego spalania paliw są głównym sposobem pozyskiwania energii w Polsce, a jednocześnie są jednym z głównych źródeł antropogenicznej emisji zanieczyszczeń. Nieorganiczne pozostałości ze spalania węgla (CCP – coal combustion products) to głównie popiół lotny, popiół, szlaka oraz odpady z odsiarczania spalin [1]. Popioły lotne, będące jednym z głównych odpadów w procesie spalania węgla, stanowią jednocześnie cenny surowiec. Obecnie znajdują one zastosowanie w przemyśle cementowym i budownictwie, w szczególności jako dodatek do zapraw i betonów konstrukcyjnych. Popioły lotne wykorzystywane są także w geotechnice, na przykład przy budowie wałów przeciwpowodziowych czy stabilizowaniu gruntów, w budownictwie drogowym do wykonywania podbudów oraz w górnictwie do wypełniania pustek [2–4]. Z innych możliwych kierunków zastosowania popiołów lotnych wymienić należy także produkcję zeolitów, wykorzystanie jako adsorbentów przy oczyszczaniu gazów spalinowych czy też użycie w procesach usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych ze ścieków [5]. Niemniej jednak ilość powstających popiołów lotnych wciąż przewyższa zapotrzebowanie na ten materiał jako surowiec, w związku z czym znaczna ich część wciąż lokowana jest na składowiskach, które nie zawsze znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie elektrociepłowni.

Charakter i właściwości danego popiołu lotnego zależą od rodzaju paleniska, składu chemicznego, stopnia rozdrobnienia, temperatury spalania oraz rodzaju urządzeń do wychwytywania popiołów ze spalin [6]. Jakość odpadów paleniskowych jest najczęściej analizowana na podstawie zawartości składników podstawowych i pierwiastków śladowych, tj. określenia rodzaju i ilości substancji o charakterze toksycznym oraz zawartości pierwiastków naturalnie

promieniotwórczych, natomiast tylko sporadycznie analizowana jest charakterystyka reologiczna mieszaniny popiołów (hydromieszaniny) [7]. Charakterystyka ta ma istotne znaczenie w przypadku transportu mieszanin wysokozagęszczonych w instalacjach rurowych. W przypadku płynnych układów wielofazowych do opisu ich lepkości stosowane są analizy reologiczne. Lepkość jest właściwością substancji przejawiającą się w powstawaniu sił oporu (sił tarcia wewnętrznego) przeciw przemieszczeniom wewnętrznym zachodzącym pod wpływem działania sił zewnętrznych. Parametr ten stanowi istotny element dający informację o oporach przepływu. W przypadku cieczy nienewtonowskich określenie lepkości polega na wyznaczeniu krzywych płynięcia oraz dopasowaniu odpowiedniego modelu reologicznego. Transport hydrauliczny mieszanin wielofazowych, takich jak popiół z wodą, często ma charakter płynięcia, który jest charakterystyczny w przypadku cieczy nienewtonowskiej. Stąd pełna ocena właściwości fizykochemicznych mieszaniny, w tym ocena reologiczna, pozwala zarówno na optymalne zaprojektowanie, jak również modernizację istniejących systemów transportowych [8]. W sytuacji, gdy średnica rurociągu i rodzaj materiału rur transportowych zwykle pozostają stałe, wówczas parametry reologiczne mieszaniny popiołowo-wodnej zmieniają się w zależności od rodzaju popiołu oraz jego zawartości w mieszaninie [4].

W ostatnich latach zaobserwowano istotny postęp w technologii betonu dzięki zastosowaniu dodatków mineralnych i domieszek chemicznych, które wpływają na właściwości reologiczne zaczynów cementowych i mieszanek betonowych, zwiększając ich upłynnienie [9]. Stosowanie tych domieszek ma zapewnić poprawę i przedłużenie upłynnienia wytwarzanych mieszanin popiołowo-wodnych, a co za tym idzie – ułatwić transport hydrauliczny takich mieszanin. W pracy przedstawiono wyniki badań skuteczności działania domieszki otrzymanej z modyfikowanych polikarboksylatów na cechy reologiczne mieszaniny popiołowo-wodnej.

### Część doświadczalna

Celem badań było określenie wpływu domieszki upłynniającej na właściwości reologiczne mieszaniny popiołu i wody technologicznej pochodzącej z wybranej elektrowni. Badany popiół pochodził ze spalania węgla brunatnego w kotle energetycznym z paleniskiem niskoemisyjnym. W badaniach określono skład chemiczny wody technologicznej i popiołu, a także przeanalizowano właściwości

Dr inż. B. Malczewska, prof. dr hab. inż. S. Czaban, dr inż. R. Głowski: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Zakład Inżynierii Wodnej i Hydrotransportu, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław

*beata.malczewska@up.wroc.pl, stanislaw.czaban@up.wroc.pl, robert.głowski@up.wroc.pl*

Mgr inż. R. Świerzko: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Zakład Mechaniki i Konstrukcji Inżynierskich, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław

*robert.swierzko@up.wroc.pl*  
T. Kiwacz: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Laboratorium Geotechniczne, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, *tadeusz.kiwacz@up.wroc.pl*

Prof. dr hab. inż. J. Sobota: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Zakład Mechaniki i Wytrzymałości Materiałów, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław  
*jerzy.sobota@up.wroc.pl*

reologiczne hydromieszanki popiołowo-wodnej oraz oddziaływanie domieszki upłynniającej Pantarhit® TB 100 (FM) na cechy reologiczne analizowanej hydromieszanki.

Podstawowy skład chemiczny popiołu określono metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Wykonana analiza składu chemicznego próbek badanego popiołu wykazała, że pod tym względem jego skład nie odbiegał od wartości typowych w przypadku tego typu materiałów (tab. 1).

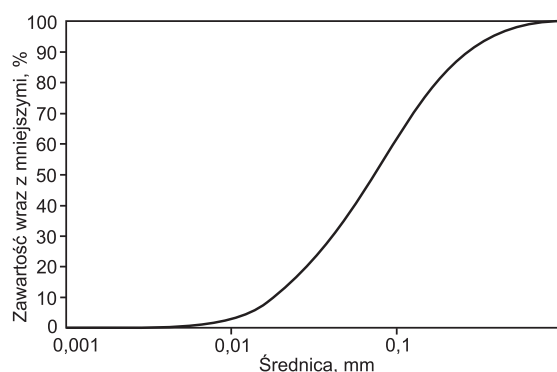
Tabela 1. Skład chemiczny popiołu  
Table 1. Fly ash chemical composition

Wskaźnik, jednostka	Zawartość
Wapń (Ca), %	12,38
Tlenek wapnia (CaO), %	17,33
Tlenek magnezu (MgO), %	1,18
Tlenek żelaza (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %	6,38
Tlenek potasu (K <sub>2</sub> O), %	0,05
Tlenek sodu (Na <sub>2</sub> O), %	0,5
Sód, mgNa/kg	366
Potas, mgK/kg	354
Mangan, mgMn/kg	240
Cynk, mgZn/kg	126
Ołów, mgPb/kg	71
Miedź, mgCu/kg	42
Nikiel, mgNi/kg	55
Węgiel (C), %	0,88

Podstawowymi składnikami chemicznymi przeważającą większości popiołów lotnych w Polsce są tlenki krzemu, glinu, żelaza, wapnia, magnezu, sodu i potasu oraz niespalony węgiel [6]. Przed podjęciem decyzji o wykorzystaniu popiołów należy zwrócić uwagę na duże wahania zawartości tlenków krzemu, wapnia i glinu (SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) w próbkach pobieranych z różnych etapów eksploatacji elektrowni [2]. W przypadku analizowanej serii badawczej próbki popiołu miały stosunkowo dużą zawartość wapnia (12,38%), a udział tlenków wapnia i magnezu wynosił odpowiednio 17,33% i 1,18%, co pozwala analizowany popiół zaliczyć do grupy popiołów wapiennych. Ponadto popioły charakteryzują się zasadowym odczynem, wysoką zawartością fosforu oraz metali alkalicznych. Pozostałe składniki nawozowe popiołów, takie jak węgiel i azot występują w małych ilościach, co również potwierdzają dane zawarte w tabeli 1.

W badaniach określono również skład ziarnowy popiołu, ponieważ wpływa on na właściwości reologiczne mieszanin popiołowo-wodnych. Do tego celu wykorzystano laserowy przyrząd pomiarowy Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.). Otrzymaną krzywą uziarnienia popiołu przedstawia rysunek 1.

Skład granulometryczny odpadów paleniskowych zależy od rodzaju węgla i typu kotła, przy czym w odpadach z kotłów rusztowych przeważają frakcje żwirowe, natomiast z kotłów pyłowych – piaskowe i pyłowe [10, 11]. Przeciętna średnica ziarna zawiera się w przedziale od 5 μm do 20 μm [12], co potwierdziły wyznaczone wartości średnic charakterystycznych składu ziarnowego popiołu ( $d_{10}=11\ \mu\text{m}$ ,  $d_{50}=70\ \mu\text{m}$ ,  $d_{60}=92\ \mu\text{m}$ ,  $d_{90}=280\ \mu\text{m}$ ).



Rys. 1. Skład ziarnowy popiołu  
Fig. 1. Fly ash granulometry

Wykonano również badania powierzchni właściwej cząstek badanych popiołów, której wartość (określona zgodnie z normą PN-88/B-04481) wynosiła 15,612 m<sup>2</sup>/g. Wartość powierzchni właściwej cząstek badanych popiołów była zbliżona do wartości określonych w przypadku bardzo drobnego piasku [13]. Według innych doniesień literaturowych powierzchnia właściwa lotnych popiołów wapiennych powstających podczas spalania węgla brunatnych w kotłach pyłowych wynosi od 0,26 m<sup>2</sup>/g do 0,31 m<sup>2</sup>/g [2].

Oznaczony skład chemiczny wody technologicznej porównano z obowiązującymi wartościami określonymi w następujących aktach prawnych:

- rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. nr 137 poz. 984),

- rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2009 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. nr 61 poz. 417),

- rozporządzenie Ministra Środowiska z 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz. U. nr 162 poz. 1008).

Łącznie wykonano oznaczenia wartości 32 wskaźników fizyczno-chemicznych próbek wody technologicznej. Z zestawionych w tabeli 2 przykładowych wartości wskaźników (najczęściej spotykanych w literaturze) wynika, że

Tabela 2. Skład fizyczno-chemiczny wody technologicznej  
Table 2. Physico-chemical composition of technological water

Wskaźnik, jednostka	Wartość
pH	7,9
Przewodność właściwa, μS/cm	646
Tlen rozpuszczony, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	9,0
BZT <sub>5</sub> , gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	2,7
ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	13,5
Azot ogólny Kjeldahla, gNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /m <sup>3</sup>	5,45
Fosfor ogólny, gP/m <sup>3</sup>	0,73
Wapń, gCa/m <sup>3</sup>	128,2
Magnez, gMg/m <sup>3</sup>	21,8
Siarczany, gSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup>	166,2
Chlorki, gCl <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	43,0
Twardość ogólna, val/m <sup>3</sup>	6,1
Mętność, NTU	4,5
Barwa, gPt/m <sup>3</sup>	20

skład analizowanej wody mieścił się w przedziale odpowiadającym stosunkowo wysokiej jakości wód wg klasyfikacji zawartej w odpowiednich rozporządzeniach.

Skuteczność działania domieszki otrzymanej z zmodyfikowanych polikarboksylatów na cechy reologiczne mieszanin popiołowo-wodnych badano z wykorzystaniem preparatu Pantarhit® TB 100 (FM) – upłynniacza wykonanego zgodnie z normą PN-EN 934-2:2002. Jego stosowanie umożliwia znaczne ograniczenie ilości wody zarobowej lub poprawę konsystencji mieszaniny bez zmiany stosunku wodno-spoiwowego. Jest to jednorodna ciecz o barwie brązowej, gęstości  $1,07 \text{ g/cm}^3$ , zawartości suchej masy 30% i  $\text{pH}=6,5$ , rozpuszczalna w wodzie. Według instrukcji wytwórcy tego preparatu, optymalny zakres jego stosowania w masach betonowych wynosi  $0,2\pm 2,2\%$  masy składnika suchego (cementu) [14]. Zastosowanie tego preparatu, jako dodatku do mieszanin popiołowo-wodnych, ma zapewnić poprawę i przedłużenie upłynnienia wytwarzanych mieszanin, a co za tym idzie – ułatwić ich transport hydrauliczny.

### Badania cech reologicznych

Zakres wykonanych laboratoryjnych badań reologicznych obejmował:

- pomiar lepkości wody technologicznej za pomocą wiskozymetru Hoepplera, którego zasada działania opiera się na określeniu czasu, jaki potrzebuje spadająca kulka do przebycia określonej drogi w ustawionej pod odpowiednim kątem rurce wypełnionej badanym płynem,

- wyznaczanie krzywych płynięcia, które umożliwiają rozpoznanie charakteru płynięcia, a następnie określenie parametrów reologicznych mieszanin popiołowo-wodnych z dodatkiem preparatu upłynniającego Pantarhit® TB 100 (FM), wykonano za pomocą wiskozymetru rotacyjnego firmy HAAKE, złożonego z dwóch współosiowych cylindrów – nieruchomego zewnętrznego, stanowiącego zarazem pojemnik na badaną próbkę mieszaniny i wewnętrznego ruchomego cylindra pomiarowego.

Najpierw preparat Pantarhit® TB 100 (FM) zmieszano z wodą, a następnie do tak przygotowanej mieszaniny dodawano stopniowo popiół. W trakcie dodawania popiołu powstająca mieszanina popiołowo-wodna była cały czas intensywnie mieszana. Po upływie około 2÷3 min zaobserwowano całkowite wchłonięcie wody przez popiół. Aby zaobserwować zmiany właściwości reologicznych mieszaniny w czasie, krzywe płynięcia mierzono z zadanyim krokiem czasowym równym 0,5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min i 240 min od momentu przygotowania (zarobienia) mieszaniny. W trakcie pomiarów mierzono również (termometrem rtęciowym) temperaturę mieszaniny oraz pobierano jej próbki celem wyznaczenia zawartości suchej masy. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

Pomiary wiskozymetryczne wykonywano w przyjętych przedziałach czasu począwszy od momentu zarobienia mieszaniny. Pomiędzy pomiarami obserwowano zjawisko sedymentacji grubszych frakcji fazy stałej (popiołu) na dnie naczynia. Analizowana woda technologiczna miała cechy cieczy Newtonskich, których lepkość nie jest zależna od szybkości ścinania. Uzyskana z pomiarów wartość dynamicznego współczynnika lepkości wody technologicznej w temperaturze  $17,5^\circ\text{C}$  wynosiła  $1,22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . W celach porównawczych określono także wartość dynamicznego współczynnika lepkości wody pochodzącej z sieci wodociągowej MPWiK SA we Wrocławiu, która w temperaturze  $16,6^\circ\text{C}$  wynosiła  $1,40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

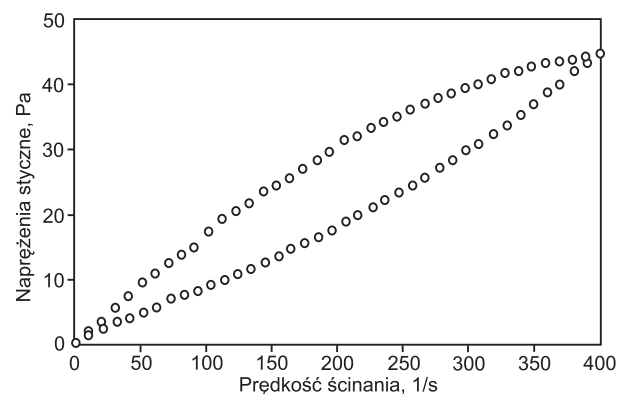
Tabela 3. Charakterystyka próbek mieszaniny popiołowo-wodnej z dodatkiem preparatu Pantarhit® TB 100 (FM)

Table 3. Characteristics of ash-water mixture samples with Pantarhit® TB 100 (FM)

Stosunek wagowy popiół/woda/ /Pantarhit® TB 100 %	Sucha masa %	Temperatura °C	Gęstość $\text{g/cm}^3$
0,9/1,0/0,5	0,504	21,6	1,492
0,9/1,0/1,0	0,497	21,6	1,482
0,9/1,0/2,0	0,506	23,2	1,495
0,9/1,0/3,0	0,505	23,2	1,493
1,3/1,0/1,0	0,596	22,9	1,639
1,3/1,0/2,0	0,596	22,7	1,639
1,3/1,0/3,0	0,592	22,7	1,632
1,3/1,0/4,0	0,588	23,2	1,625

### Interpretacja wyników

Krzywa płynięcia jest funkcyjną zależnością naprężeń ścinających od zadanej prędkości ścinania. Pomiary krzywych płynięcia przeprowadzono badając osiem próbek mieszaniny o założonych proporcjach wagowych popiołu, wody i preparatu Pantarhit® TB 100 (FM) (tab. 3). Na rysunku 2 przedstawiono przykładowy wykres obrazujący pseudokrzywą płynięcia analizowanej mieszaniny popiołowo-wodnej (0,9/1,0/1,0).



Rys 2. Przykład pseudokrzywej płynięcia mieszaniny popiół/woda/Pantarhit® TB 100 (FM) (0,9/1,0/1%;  $t=90 \text{ min}$ )

Fig. 2. Example of pseudo-flow curve of ash/water/Pantarhit® TB 100 (FM) mixture (0,9/1,0/1%;  $t=90 \text{ min}$ )

W przypadku próbek o większej zawartości fazy stałej (mieszaniny o proporcjach popiół/woda odpowiednio 0,9/1,0 i 1,3/1,0) w miarę upływu czasu zaobserwowano powolny proces zmiany konsystencji z płynnej lub gęstej pasy w ciało *quasi*-stałe [15]. Na etapie przygotowania mieszaniny konieczne było jej ciągle mieszanie ze względu na obserwowane zjawisko chwilowego całkowitego wchłaniania wody przez popiół po około 2÷3 min od wprowadzenia całej masy popiołu do mieszaniny, natomiast podczas dalszego mieszania badana mieszanina ponownie ulegała upłynnieniu. Podczas wykonywania pomiarów zaobserwowano stosunkowo szybką sedymentację grubszych frakcji fazy stałej, na skutek czego następowało wydzielanie na powierzchni osadu warstwy wody nadosadowej. Stwierdzono, że dodatek preparatu Pantarhit® TB 100 (FM) przyspieszał proces sedymentacji grubszych frakcji popiołu.



Wyznaczenie krzywych płynięcia było możliwe w pełnym zakresie czasu (0÷240 min) tylko w przypadku mieszanin o mniejszych wartościach proporcji wagowej popiół/woda (nie więcej niż 0,9/1,0) [15]. W przypadku próbek mieszanin o stosunku wagowym popiół/woda równym 0,9/1,0 z 2% dodatkiem preparatu upłynniającego pomiar krzywych płynięcia był możliwy w całym zakresie analizowanych czasów, ale po upływie około 90 min zaobserwowano zagęszczenie mieszaniny, tj. zmianę jej konsystencji z upłynnionej w pastę. Zwiększenie dodatku upłynniającego do 3% nie spowodowało zmian w konsystencji mieszaniny w porównaniu z próbką z dodatkiem 2%, natomiast próbka z dodatkiem 1% przeszła w stan *quasi-stały* po około 60 min od momentu jej zarobienia. W przypadku mieszanin popiołowo-wodnych o proporcji popiół/woda równej 1,3/1,0 z dodatkiem preparatu Pantarhit® TB 100 (FM) w ilości 2% i o proporcji 1,3/1,0 z dodatkiem tego upłynniacza w ilości 3%, zaobserwowano wydłużenie czasu przejścia z konsystencji płynnej w konsystencję pasty, odpowiednio po 60÷90 min i 90÷120 min. Po przekroczeniu tego czasu badane mieszaniny zmieniły strukturę i przeszły w stan *quasi-stały*, co uniemożliwiało wykonanie pomiaru krzywych płynięcia. Zwiększenie zawartości dodatku upłynniającego, w przypadku mieszaniny popiołowo-wodnej o proporcjach 1,3/1,0, do wartości 4% nie powodowało żadnych widocznych zmian w zachowaniu mieszaniny w porównaniu z mieszaninami z dodatkiem upłynniacza w ilościach 2% i 3%

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, domieszki zawierające polikarboksylanty zwiększają upłynnienie mieszanin, które utrzymuje się w dłuższym czasie niż w przypadku stosowania domieszek tradycyjnych, co wiąże się ze zmniejszeniem ilości zhydratyzowanych faz w początkowym etapie hydratacji mieszaniny popiołowo-wodnej [9]. Analiza wykonanych pomiarów wykazała jednoznacznie, że badane mieszaniny miały cechy tiksotropowe. Zaobserwowano również, że ich lepkość zależała od czasu działania sił ścinających. Zjawisko tiksotropii jest cechą niestabilności substancji, wiążącą się z powstawaniem i niszczeniem ich struktury wewnętrznej. Przyjmuje się, że siłami odpowiedzialnymi za powstawanie struktur wewnętrznych są siły van der Waalsa, siły wiązania wodorowego, siły hydrofobowe oraz siły elektrostatyczne. Autorzy prac [16, 17] zaproponowali modele, w których właściwości reologiczne opisali za pomocą równań stanu i równania szybkości, natomiast autorzy prac [18, 19] zaproponowali wprowadzenie fenomenologicznego parametru strukturalnego i opracowali tzw. teorię pojedynczej struktury substancji tiksotropowych. Na podstawie modeli zawartych w pracach [16, 17] opracowali oni równania konstytutywne, które posłużyły do opisu tiksotropowego zachowania substancji.

W wykonanym eksperymencie do opisu krzywych płynięcia zastosowano cztery najczęściej stosowane modele reologiczne, natomiast do analizy wyników wybrano dwa modele dwuparametrowe (model potęgowy Ostwalda de Waele'a oraz model Bingham) oraz jeden model trójparametrowy (model Herschela-Bulkleya). Model potęgowy Ostwalda de Waele'a opisany jest zależnością:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

w której:

$\tau$  – naprężenia styczne, Pa

$k$  – współczynnik konsystencji, Pa·s<sup>n</sup>

$\dot{\gamma}$  – prędkość ścinania, 1/s

$n$  – wskaźnik płynięcia

Model dwuparametrowy Bingham opisuje natomiast następująca formuła:

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \quad (2)$$

w której:

$\tau_0$  – próg płynięcia, Pa

$\eta$  – lepkość plastyczna, Pa·s

Model trójparametrowy Herschela-Bulkleya jest często stosowany do opisu mieszanin dwufazowych, gdzie występuje wyraźny próg płynięcia (po przekroczeniu którego następuje początek płynięcia mieszaniny):

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Ze względu na cechy tiksotropowe mieszanin, parametry reologiczne analizowanych modeli wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów w przypadku krzywej wznoszącej i krzywej opadającej. Do oceny doboru modeli reologicznych, służących aproksymacji krzywych płynięcia, zastosowano średni błąd kwadratowy. Wyznaczone wartości parametrów reologicznych w przypadku mieszaniny o stosunku wagowym popiołu do wody równym 1,3/1,0 z dodatkiem preparatu Pantarhit® TB 100 (FM) w ilości 2% przedstawiono w tabeli 4. W celach porównawczych w tabeli 5 przedstawiono wyznaczone wartości parametrów reologicznych mieszaniny bez dodatku upłynniacza. Szczegółowy opis i analiza otrzymanych wyników w przypadku mieszaniny o stosunku wagowym popiołu do wody równej 1,3/1,0 bez dodatku upłynniacza zawarta jest w pracy [8].

Z przeprowadzonej analizy statystycznej [20] i porównania z danymi literaturowymi [21] wynika, że badane mieszaniny dobrze opisywał jednowymiarowy model Newtona, mimo że według innych doniesień literaturowych charakter takich mieszanin można opisać modelami nienewtonowskimi, takimi jak model Masona [22] czy Bingham [9] bądź też Herschela-Bulkleya, przy czym kiedy próg płynięcia  $\tau_0=0$ , wówczas model trójparametrowy Herschela-Bulkleya upraszcza się do dwuparametrowego modelu Ostwalda de Waele'a [20]. Zjawisko takie obserwuje się przy upraszczaniu struktury wewnętrznej mieszaniny wraz ze zmniejszaniem się zawartości jej suchej masy.

W praktyce inżynierskiej dodatek środków upłynniających zmienia w bardzo istotny sposób konsystencję betonów [23], zapraw cementowych [24] oraz zaczynów [25, 26], w tym także mieszanin o znacznej zawartości popiołów lotnych [27]. Pozwala to na zmniejszenie ilości wody zarobowej lub poprawę konsystencji mieszaniny bez zmiany współczynnika wodno-spoiwowego, przy czym środek upłynniający dodawany jest zwykle w ilościach 1÷2% w stosunku do masy spoiwa.

Znając parametry modelu reologicznego, przy znanym strumieniu objętości danej mieszaniny i średnicy rurociągu, można obliczyć średnią prędkość przepływu mieszaniny oraz straty liniowe. Wyznaczenie liniowych strat energii w trakcie przepływu cieczy przez rurociągi prostosiowy o przekroju kołowym o stałej średnicy są równoważne stracie ciśnienia [25]. Obliczenie współczynnika oporów liniowych polega na wykorzystaniu przekształconego wzoru Darcy-Weisbacha. Przekształcenie to zakłada zależność między prędkością deformacji a naprężeniami stycznymi. Szczegółowy przykład obliczeniowy w przypadku popiołów bez dodatku środka upłynniającego został podany w pracy [13]. W przypadku analizowanych mieszanin dodatek środka upłynniającego poprawiał właściwości reologiczne mieszaniny popiołu w ograniczonym

Tabela 4. Parametry reologiczne hydromieszaniny o stosunku wagowym popiół/woda równym 1,3/1,0 z dodatkiem 2% środka upłynniającego Pantarhit® TB 100 (FM)

Table 4. Rheological parameters of hydromixture at ash/water ratio of 1.3/1.0 with 2% Pantarhit® TB 100 (FM)

Czas min	Model							
	Newtona	Binghama		Ostwalda		Herschela-Bulkleya		
	$\eta$ Pa·s	$\tau_0$ Pa	$\eta$ Pa·s	k Pa·s <sup>n</sup>	n	$\tau_0$ Pa	k Pa·s <sup>n</sup>	n
część wznosząca								
0	0,5362	12,72	0,4708	12,9141	0,3805	0,04	12,7639	0,3826
5	0,5327	98,90	0,1485	1,0184	0,8822	0,04	1,0190	0,8820
15	0,5659	302,52	0,0000	1,0802	0,8799	1,90	1,1671	0,500
30	0,5399	9,96	0,4900	16,8584	0,3273	1,20	9,0849	0,4427
60	0,6874	7,36	0,6395	0,5656	1,0402	0,01	0,5629	1,0412
90	0,9315	26,30	0,7496	16,6211	0,4170	0,01	16,3504	0,4204
część opadająca								
0	0,4482	0,00	0,4685	1,0611	0,8328	2,50	0,2230	1,1229
5	0,4482	2,00	0,5707	0,9828	0,8475	1,30	1,1216	0,8175
15	0,4912	0,00	0,5124	1,6483	0,7653	2,80	0,3453	1,0566
30	0,4552	0,00	0,6272	0,9472	0,8558	0,30	0,9700	0,8503
60	0,5409	0,00	0,5457	0,8229	0,9191	0,50	0,8504	0,9114
90	0,7976	6,56	0,7492	4,7880	0,6348	0,60	0,4576	1,1027

Tabela 5. Parametry reologiczne mieszaniny o stosunku wagowym popiół/woda równym 1,3/1,0 bez dodatku środka upłynniającego [13]

Table 5. Rheological parameters of mixture at ash/water ratio of 1.3/1.0 without admixture [13]

Czas min	Model							
	Newtona	Binghama		Ostwalda		Herschela-Bulkleya		
	$\eta$ Pa·s	$\tau_0$ Pa	$\eta$ Pa·s	k Pa·s <sup>n</sup>	n	$\tau_0$ Pa	k Pa·s <sup>n</sup>	n
część wznosząca								
0	0,5319	14,84	0,4695	1,3310	0,8338	0,00	1,3310	0,8338
5	0,5897	21,00	0,5015	1,6979	0,8084	0,30	1,6749	0,8105
15	0,5473	0,00	0,5799	0,1764	1,2449	0,45	0,1405	1,2540
30	0,5319	13,78	0,4899	0,2122	1,1897	0,50	0,0880	1,3555
60	0,8179	20,16	0,6996	1,4741	0,8865	0,00	1,4741	0,8895
część opadająca								
0	0,5907	37,13	0,4071	9,9236	0,4778	27,00	1,1232	0,8363
5	0,6121	38,16	0,4237	11,4064	0,4577	32,50	0,7639	0,9048
15	0,6121	38,16	0,4237	11,4064	0,4577	32,60	0,7418	0,9101
30	0,6220	38,09	0,4341	10,9768	0,4679	36,60	0,4917	0,9810
60	0,5874	58,45	0,2974	31,3999	0,2583	33,50	3,5747	0,6059

zakresie. Wzrost dawki środka upłynniającego Pantarhit® TB 100 (FM) nie wpływał znacząco na lepkość mieszaniny, a wzrostowi prędkości ścinania nie towarzyszył spadek lepkości. Istotne znaczenie miała również temperatura transportowanej mieszaniny oraz zawartość glinianu trójwapieniowego (C3A), jak również zawartość wolnego tlenku wapnia (CaO) [24]. Dlatego też w dalszym etapie badań planowane jest określenie korelacji pomiędzy tymi parametrami.

## Wnioski

◆ Przy stosowaniu preparatu upłynniającego Pantarhit® TB 100 (FM), szczególnie w ilościach przekraczających 2% masy popiołu, zauważono tendencję do sedymentacji cząstek stałych. Zjawisko to jest bardzo niekorzystne w przypadku hydraulicznego transportu popiołów, gdyż powoduje znaczny wzrost strat energii przy transporcie takiej mieszaniny.

◆ Zwiększenie dodatku preparatu upłynniającego do 3%, przy proporcji popiół/woda równej 0,9/1,0, nie spowodowało zmian w zachowaniu mieszaniny popiołowo-wodnej pod względem jej konsystencji w porównaniu z dodatkiem preparatu w ilości 2%.

◆ Przeprowadzone badania wykazały, że badane mieszaniny popiołowo-wodne charakteryzowały się strukturą tiksotropową.

◆ Wyniki przeprowadzonych badań mogą stanowić podstawę do obliczeń liniowych strat energii w trakcie przepływu mieszanin popiołowo-wodnych przez rurociąg o przekroju kołowym.

*Badania zostały wsparte finansowo ze środków projektu N N523 755340 NCN.*

## LITERATURA

1. B.A. WINCZASZEK: Analiza możliwości zastosowania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych w procesach oczyszczania ścieków. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2006.
2. T. BARAN, W. DROŻDŻ, P. PICHNIARCZYK: Zastosowanie popiołów lotnych wapiennych do produkcji cementu i betonu. *Cement Wapno Beton* 2012, nr 1, ss. 50–57.
3. R.S. BLISSETT, N.A. ROWSON: A review of the multicomponent utilisation of coal fly ash. *Fuel* 2012, Vol. 97, pp. 1–23.
4. F. PLEWA, M. POPCZYK: Badanie parametrów reologicznych hydromieszanin wytwarzanych na bazie odpadów energetycznych. *Polityka Energetyczna* 2008, vol. 11, nr 1, ss. 375–384.
5. M. AHMARUZZAMAN: A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010, No. 36, pp. 327–363.
6. J. FILIPIAK: Popiół lotny w budownictwie. Badania wytrzymałościowe gruntów stabilizowanych mieszanką popiołowo-cementową. *Rocznik Ochrony Środowiska* 2011, vol. 13, ss. 1043–1054.
7. E. HAUSTEIN, B. QUANT: Charakterystyka wybranych właściwości mikrosfer – frakcji popiołu lotnego – ubocznego produktu spalania węgla kamiennego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2011, vol. 27, nr 3, ss. 95–111.
8. B. MALCZEWSKA, S. CZABAN, R. GŁOWSKI, R. ŚWIERZKO, T. KIWACZ, J. SOBOTA: Badania liniowych strat ciśnienia podczas przepływu mieszaniny dwufazowej w rurociągu na przykładzie mieszaniny popiołowo-wodnej. *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 2, ss. 69–72.
9. A. JANOWSKA-REKAS: Badania skuteczności działania domieszek polikarboksyłanowych w zaczynach cementowych. *Roczniki Inżynierii Budowlanej* 2012, nr 12, ss. 31–64.
10. M. OCHOWIAK, L. BRONIAK, PRESS: Właściwości reologiczne wodnych zawiesin krzemionek. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2010, vol. 49, nr 2, ss. 89–90.
11. M. ŻYGADŁO, M. WOŹNIAK: Obserwacje zmian właściwości popiołów powęglowych w procesach wietrzeniowych. *Energetyka i ekologia* 2009, ss. 771–775.
12. K. GALOS, A. ULIASZ-BOCHEŃCZYK: Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2005, vol. 21, nr 1, ss. 23–42.
13. J. KASZUBKIEWICZ, D. KAWAŁKO, P. JEZERSKI: Wybrane właściwości wodne mieszaniny glebowej. *Acta Agrophysica* 2011, vol. 17, nr 1, ss. 65–75.
14. Ha-Be Betonchemie GmbH & Co. KG. Dane techniczne producenta środka upłynniającego.
15. B. MALCZEWSKA, S. CZABAN, R. GŁOWSKI, R. ŚWIERZKO, T. KIWACZ, J. SOBOTA: Rheological characteristic of ash slurry originated from power plant. *Polish Journal of Environmental Studies* 2012, Vol. 21, No. 5a, pp. 292–296.
16. S. HAHN, T. REE, H. EVRINH: Flow mechanism of thixotropic substances. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1959, No. 51, pp. 856–857.
17. F. MOORE: The rheology of ceramic slips and bodies. *Transactions of the British Ceramic Society* 1959, No. 58, pp. 470–492.
18. D.C.H. CHENG: Characterization of thixotropy revisited. *Rheology Acta* 2003, No. 42, pp. 372–382.
19. D.C.H. CHENG, F. EVANS: Phenomenological characterization of the rheological behavior of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *British Journal of Applied Physics* 1965, No. 16, pp. 1599–1617.
20. S. CZABAN: Wyznaczanie parametrów hydrotransportu rurokowe reostabilnych mieszanin dwufazowych. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej nr 60, Wrocław 1987.
21. J. FERGUSON, Z. KEMBŁOWSKI: Reologia stosowana płynów. Wydawnictwo MARCUS, Łódź 1995.
22. A. ULIASZ-BOCHEŃCZYK: Wpływ dodatków mineralnych i domieszki ADDIMENT IH 1 na własności świeżych mieszanin stosowanych w górnictwie podziemnym do uszczelniania i wypełniania pustek. Wydawnictwa AGH, Górnictwo 2, Kraków 1999.
23. A. KAPELKO: The possibility of adjusting concrete mixtures' fluidity by means of superplasticizer SNF. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 2006, No. 6, pp. 37–53.
24. A. PAPO, L. PIANI: Effect of various superplasticizers on the rheological properties of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* 2004, No. 34, pp. 2097–2101.
25. J. BJÖRNSTRÖM, S. CHANDRA: Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. *Materials and Structures* 2003, No. 36, pp. 685–692.
26. S. STRYCZEK: Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne* 2011, nr 36, ss. 60–62.
27. S. GRZESZCZYK, K. FRONT: Effect of superplasticizers on the rheological properties of fly ash suspensions containing activators of the pozzolanic reaction. *Cement and Concrete Research* 2000, No. 30, pp. 1263–1266.

**Malczewska, B., Czaban, S., Głowski, R., Świerzko, R., Kiwacz, T., Sobota, J. Influence of Admixture on Rheological Properties of Ash-Water Mixture. *Ochrona Środowiska* 2014, Vol. 36, No. 3, pp. 65–70.**

**Abstract:** Rheological parameters of ash-water mixture with Pantarhit® TB 100 (FM) added were determined as a function of ash content in the hydromixture. While applying the admixture, particularly at doses exceeding 2% of ash content, a tendency of particulate matter to sediment was noted. This is a highly unfavorable phenomenon in case of hydraulic transport of ash, causing significant increase of energy losses upon transport of such a mixture. It was demonstrated that an increase of the admixture amount

to 3%, at the ash/water ratio of 0.9/1.0, did not impact the mixture behavior in terms of its texture, compared to Pantarhit® TB 100 (FM) at 2%. In case of non-newtonian liquids, viscosity determination consists in measuring flow curves and selection of the appropriate rheological model. In the experiment, the two two-parameter models (Ostwald de Waele power-law model and Bingham model) and one three-parameter model (Herschel-Bulkley model) were applied to describe the flow curves. The tested ash-water mixture was demonstrated to possess thixotropic structure.

**Keywords:** Hydrotransport, rheology, viscosity, shear stress.