

Joanna PACIOREK-SADOWSKA, Bogusław CZUPRYŃSKI, Joanna LISZKOWSKA, Marcin BOROWICZ

e-mail: sadowska@ukw.edu.pl

Katedra Chemii, Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz

## Wykorzystanie ubocznego produktu spalania węgla kamiennego w produkcji tworzyw poliuretanowych

### Wstęp

Spalanie paliw kopalnych dla uzyskania energii powoduje powstanie ditlenku węgla – gazu cieplarnianego, który zwiększa globalne ocieplenie i przyczynia się do zmiany klimatu. Zmniejszenie ilości produkowanego ditlenku węgla można m.in. osiągnąć przez poprawienie sprawności energetycznej budynków, a najprostszym i najbardziej opłacalnym sposobem rozpoczęcia tego procesu jest zastosowanie izolacji [Prociak, 2014].

Sztywne pianki poliuretanowe charakteryzują się najlepszymi właściwościami termoizolacyjnymi wśród materiałów komercyjnie dostępnych. Początkowa wartość współczynnika przewodzenia ciepła tych pianek, mierzona w średniej temperaturze 10°C, wynosi od 0,018 do 0,025 W/mK i jest najmniejsza w porównaniu z wartościami tego parametru dla innych znanych materiałów termoizolacyjnych [Czupryński, 2004; Paciorek-Sadowska, 2011].

Mikrosfery glinokrzemianowe powstają jako uboczny produkt procesu spalania węgla kamiennego w klasycznych paleniskach, w elektrowniach lub elektrociepłowniach. Stanowią frakcję ziarnową popiołów lotnych. Wnętrze mikrosfer zwykle wypełnione jest gazami powstającymi w procesie spalania węgla, głównie CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> [Kolay i in., 2001; Vassilev, 2004 Hirajima i in., 2010;].

Celem pracy jest zastosowanie mikrosfer jako napelniacza do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. W pracy wykonano szereg badań w celu ustalenia optymalnej ilości napelniacza w recepturze piankowej oraz wpływu mikrosfer na właściwości fizyko-mechaniczne otrzymanych pianek.

### Badania doświadczalne

#### Materiały

Do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIR zastosowano:

- polieter o nazwie handlowej *Rokopol RF-55* (produkt oksypropylenowania sorbitolu o  $L_{OH} = 495$  mg KOH/g), produkcji Zakładów Chemicznych Rokita S.A. w Brzegu Dolnym,
- *Ongromat CR 30-20*, techniczny poliizocyjanian produkcji węgierskiej, którego głównym składnikiem jest 4,4-diizocyjanian difenylometanu. Gęstość *Ongromatu CR 30-20* w temperaturze 25°C wynosiła 1,23 g/cm<sup>3</sup>, a lepkość 200 mPas. Zawartość grup –NCO wynosiła 31%.

**Katalizator** w procesie otrzymywania pianek stanowiły:

- bezwodny octan potasu (*POCH Gliwice*) stosowany w postaci 33% roztworu w glikolu dietylenowym (katalizator 12),
- DABCO (trietylenodiamina, produkcji firmy *Hulls*, Niemcy), stosowany jako 33% roztwór w glikolu dipropylenowym.

**Stabilizator struktury pianek** stanowił polisiloksanopolioksyalkilenowy środek powierzchniowo-czynny *Silicone L-6900* (firmy *Witco*, Szwecja).

**Napelniacz do sztywnych pianek PUR-PIR** wykorzystany w badaniach był mikrosferą - produktem odpadowym z procesu spalania węgla kamiennego (*ZUMiR Koźnice*, Polska). Właściwości stosowanej mikrosfery przedstawiono w tab. 1.

#### Sposób otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIR

Pianki otrzymano w skali laboratoryjnej metodą jednostopniową, z układu dwuskładnikowego A i B w stosunku równoważnikowym

Tab. 1. Właściwości stosowanej mikrosfery

Właściwości mikrosfery	
Ciężar nasypowy w stanie suchym [kg/m <sup>3</sup> ]	400 ± 30
Gęstość względna [kg/m <sup>3</sup> ]	690 ± 50
Przewodnictwo cieplne [W/m <sup>2</sup> K]	0,07 ± 0,03
Temperatura topnienia [°C]	1495 ± 10

Tab. 2. Receptura pianki odniesienia

Nazwa pianki	Poliol	Silikon L 6900	DABCO	Katalizator 12	Woda	MDI
	( <i>Rokopol 551</i> )					( <i>Ongromat 30-20</i> )
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
<b>A0</b>	66,8	5,4	3,2	8	3,15	250,6

grup –NCO do –OH równym 3:1, według receptury pianki odniesienia przedstawionej w tab. 2.

**Składnik A** otrzymano w wyniku dokładnego wymieszania (szybkość obrotów mieszadła -1800 obr/min., czas mieszania 10 sekund) odpowiednich ilości *Rokopolu RF-551*, napelniaczy, katalizatorów, środka powierzchniowo-czynnego.

**Składnik B** stanowił *Ongromat CR 30-20*.

Składniki A i B mieszano (1800 obr./min., czas mieszania wynosił 10 sekund) w odpowiednim stosunku masowym i wlewano do metalowej formy prostopadłościennej, gdzie ulegały spienieniu. Wykonano po pięć spieniń każdego z układów. Otrzymano piankę odniesienia A0 oraz pianki, w których napelniaczem była mikrosfera. Modyfikowane mikrosferą pianki oznaczono symbolami od A20 do A25. Zawartość mikrosfer zwiększano od 20% mas. do 25% mas. Otrzymane pianki po wyjęciu z formy termostатовano w ciągu 4 h w temp. 120°C.

#### Metodyka przeprowadzonych badań

W trakcie syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych monitorowano przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej, mierząc za pomocą stopera odpowiednie czasy technologiczne:

- Czas startu – czas mierzony stoperem od chwili zmieszania wszystkich komponentów do momentu osiągnięcia tzw. *stanu kremowego*. Uwidacznia się to poprzez rozpoczęcie wzrostu objętości pianki.
- Czas wzrostu – czas mierzony stoperem od chwili zmieszania wszystkich komponentów pianki do momentu uzyskania przez piankę maksymalnej objętości.
- Czas żelowania – czas mierzony stoperem od chwili zmieszania wszystkich komponentów pianki, do momentu, gdy swobodna powierzchnia pianki przestanie przyklejać się do czystej bagietki szklanej.

Wybrane właściwości fizyko-mechaniczne otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR oznaczono zgodnie z przyjętymi normami. Przedstawiono je w tab. 3.

### Wyniki badań i dyskusja

Wyniki przeprowadzonych badań sztywnych pianek PUR-PIR przedstawiono w tab. 4.

Tab. 3. Przeprowadzone badania otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR

Rodzaj badania	Wg normy	Jednostka
Gęstość pozorną	ISO 845:1988	kg/m <sup>3</sup>
Wytrzymałość na ściskanie zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki	ISO 844:1993	kPa
Kruchość	ASTM C-421-61	%
Ubytek masy po 48 h termostataowania w 120°C	PN-ISO 4590:1994	%
Zmiana wymiarów liniowych po 48 h termostataowania w 120 °C	ISO 1923:1981	%
Zmiana objętości po 48 h termostataowania w 120 °C	ISO 1923:1981	%
Retencja	ASTM D3014-73	%

Tab. 4. Przeprowadzone badania otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR

Symbol pianki	Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	Indeks tlenowy [%]	Współczynnik przewodzenia ciepła [mW/mK]	Chłonność wody [%]	Retencja [%]	Kruchość [%]	Wytrzymałość na ściskanie [kPa]	Zmiana wymiarów liniowych [%]	Ubytek masy [%]	Zmiany objętości [%]
A0	33,4	23,9	33,9	1,3	67	36,2	176	0	0	0
A20	46,9	25,9	31,4	1	95	3,0	382	0	0	0
A21	48,0	26,3	30,6	0,6	95	3,0	394	0	0	0
A22	49,4	26,8	31,2	0,4	95	3,4	420	0	0	0
A23	50,1	27,0	31,8	0,9	96	2,6	433	0	0	0
A24	51,9	27,1	30,0	0,5	98	2,0	445	0	0	0
A25	52,3	27,4	30,0	0,4	98	2,1	460	0	0	0

Struktura matrycy poliuretanu ma zasadniczy wpływ na właściwości mechaniczne i trwałość komórek tworzywa piankowego. Dokonując zmian w recepturze do otrzymywania pianek można wpływać na pewne cechy produktu końcowego.

Zastosowane w kompozycji piankowej mikrosfery jako napełniacz w znaczący sposób wpłynęły na właściwości mechaniczne sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych.

**Parametry spieniania.** W trakcie syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych monitorowano przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej, mierząc przy pomocy stopera odpowiednie czasy technologiczne: czas startu, czas wzrostu, czas żelowania. Stwierdzono, że modyfikacja sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych mikrosferami nie ma wpływu na zmianę wartości parametrów spieniania. Zarówno czas startu, czas wzrostu jak i czas żelowania dla wszystkich otrzymanych pianek wynoszą odpowiednio 15, 35 i 38 s.

**Wytrzymałość na ściskanie** badana w kierunku prostopadłym, otrzymanych pianek znacznie wzrosła po zastosowaniu do ich produkcji napełniacza. Wartość jej wzrastała wraz ze zwiększaniem ilości mikrosfer zastosowanych do otrzymania pianek od 176 kPa dla pianki wzorcowej A0 do 460 kPa dla pianki A25, zawierającej 25% mikrosfer.

**Badanie kruchości** otrzymanych pianek pozwoliło stwierdzić, że mikrosfera dodana do pianek powoduje znaczne obniżenie ich kruchości. Dla pianki odniesienia wynosi ona 36,2%. Wraz ze zwiększaniem ilości napełniacza w piankach wartość kruchości zmniejszyła się od 3,0% dla pianki A1 – zawierającej 20% mas. mikrosfery do 2,1% dla pianki A25 – zawierającej 25% mas. wykorzystanego napełniacza.

**Test na stabilność wymiarów liniowych,** objętości i ubytku masy przeprowadzono po 48 godzinach termostataowania w temperaturze 120°C. Czas termostataowania wynosił 48 godzin, ponieważ najbardziej charakterystyczne zmiany objętości zachodzą w piance poliuretanowej w pierwszych 24 do 72 godzinach ich starzenia. Na podstawie otrzymanych wyników badań starzeniowych można stwierdzić, że nie istnieje ścisła zależność pomiędzy stabilnością wymiarów, ubytkiem masy i zmianą objętości pianek, a wykorzystanym napełniaczem.

**Palność materiału polimerowego** określano za pomocą testu *Butlera* (tzw. test pionowy) oraz metodą indeksu tlenowego. Retencja wyznaczona w teście pionowym dla pianki odniesienia – A0 wynosi 67,3%. Natomiast po zastosowaniu napełniacza, retencja wzrosła do powyżej 95 % dla pozostałych pianek. Wyniki badania retencji otrzymanych pianek PUR-PIR potwierdzają wyniki badań indeksu tlenowego. Indeks tlenowy dla pianki odniesienia A0 wynosi 23,9%. Zmodyfikowanie receptury piankowej napełniaczem w postaci mikrosfer pozwoliło podwyższyć wartość tego parametru do powyżej 27%.

**Kruchość.** Wraz ze wzrostem ilości mikrosfery w piankach, zmniejszała się kruchość wszystkich badanych pianek PUR-PIR. Kruchość pianki A0 wynosi 36%. Zastosowanie mikrosfery w recepturze piankowej pozwoliło obniżyć ten parametr poniżej 3%.

**Współczynnik przewodzenia ciepła** po zastosowaniu mikrosfer w kompozycji PUR-PIR obniżył się o około 12% (Tab. 4).

## Podsumowanie i wnioski

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe z wykorzystaniem odpadowych mikrosfer otrzymano metodą jednostopniową, przy stosunku równoważnikowym grup izocyjanianowych (NCO) do wodorotlenowych (OH) 3:1. W recepturze wykorzystano chemiczną metodę spieniania.

Stwierdzono, że zastosowanie napełniacza nie ma wpływu na wartość czasów przetwórczych otrzymanych pianek.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono znaczne zmniejszenie kruchości i chłonności wody pianek wyprodukowanych z dodatkiem napełniacza.

Stosując w recepturze piankowej napełniacz o specyficznych właściwościach otrzymano nowe, sztywne pianki PUR-PIR o znacznej odporności na spalanie i o zadowalających właściwościach fizykochemicznych.

## LITERATURA

- Czupryński B. 2004. *Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów*. Wyd. Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz
- Hirajima T., Petr H.T.B.M., Oosako Y., Nonaka M., Sasaki K., Ando T., 2010. Recovery of cenospheres from coal fly ash using a dry separation process: Separation estimation and potential application. *Int. J. Mineral Proc.*, **95**, 8–24. DOI: 10.1016/j.minpro.2010.03.004
- Kolay P.K., Singh D.N., 2001. Physical, chemical, mineralogical, and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon. *Cement Concrete Res.* 539–542. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00457-4
- Paciorek-Sadowska J., 2011. *Badania nad wpływem pochodnych kwasu borowego i N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*, Wyd. Uniw. Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz (ISBN: 9788370967666)
- Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J., 2014. *Materiały polimerowe*. PWN, Warszawa
- Vassilev S.V., Menendez R., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M.R., 2004. Phase mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates. *Fuel* **83**, 585-603. DOI: 10.1016/j.fuel.2003.10.003