

# Morfologia, wielkość i gęstość mikrosfer z polskich i zagranicznych elektrowni

## Morphology, size and density of cenospheres from Polish and foreign power plants



Dr inż. Ewa Strzałkowska\*)



Dr hab. inż. Katarzyna Stanienda-Pilecki\*)

**Treść:** W pracy zamieszczono wyniki szczegółowych obserwacji mikroskopowych mikrosfer, dostępnych na rynku krajowym, jak i zagranicznym, przeprowadzonych pod kątem analizy kształtu, wielkości i grubości ścianek. Badania wykazały, że mimo iż mikrosfery zalicza się do materiałów równoziarnistych to próbki pochodzące z różnych elektrowni mogą wykazywać znaczne różnice w uziarnieniu. Większość mikrosfer cechuje się dużą sferycznością, jednak wraz ze wzrostem średnicy maleje ich sferyczność. Istotną cechą jakościową badanych mikrosfer jest ich niska gęstość objętościowa, dzięki czemu mikrosfery te mogą być stosowane do produkcji szerokiej gamy materiałów budowlanych, w tym i konstrukcyjnych, jako lekki wypełniacz do produkcji tworzyw sztucznych, czy betonów lekkich.

**Abstract:** This paper presents the results of detailed microscopic observations of cenospheres, available in Poland as well as abroad. The observations were performed for shape, size and thickness of shells analysis. The survey shows that although cenospheres are classified as materials of equal size of grains, the samples coming from different power plants can characterize with various grain size. Most of the cenospheres are characterized with almost perfect sphericity, but as the diameter grows, the spherical shape becomes less regular. A significant quality feature of researched cenospheres is their low volume density, which allows using these cenospheres for producing various building materials including construction materials, light aggregate for plastics production and light concretes.

### Słowa kluczowe:

popioły lotne, mikrosfery, morfologia, grubość ścianek

### Keywords:

fly ashes, cenospheres, morphology, shell thickness

## 1. Wprowadzenie

Mikrosfery nazywane w literaturze także cenosferami (Łączny, Wałek 2011) to sferyczne, wypełnione gazami cząstki popiołów lotnych. Ich udział w popiołach jest niewielki, maksymalnie 5%. Powstawanie mikrosfer zależy jest m.in. od czasu i temperatury spalania, atmosfery panującej w kotle, a także od wielkości cząstek oraz składu chemicznego i petrograficznego spalanego węgla. Niezbędnym czynnikiem warunkującym formowanie mikrosfer jest wydzielenie się gazów. Obecne wewnątrz cząstek mineralnych gazy, głównie  $N_2$  i  $CO_2$  (Li 2012, Łączny, Wałek 2011), w wysokiej temperaturze zaczynają wytwarzać ciśnienie rozprężające cząsteczkę od wewnątrz, w wyniku czego dochodzi do jej ekspansji. Ścianki mikrosfer zbudowane są głównie z fazy amorficznej, z wtrąceniami krystalicznymi kwarcu, mullitu, rzadziej hematytu, magnetytu, czy kalcytu (Haustein, Quant

2011, Strzałkowska 2017). Grubość ścianek mikrosfer, waha się w przedziale od 1  $\mu m$  do 30  $\mu m$  i stanowi z reguły 2% -10%, a nawet 16% ich średnicy (Acar, Atalay 2016, Pichór, Petri 2003, Joseph i in. 2013). Według (Acara, Atalaya 2016) średnica cząstek znajduje się w przedziale od 5 do 500  $\mu m$ , przy czym większość stanowią cząstki o średnicy od 20 do 250  $\mu m$ . Vassilev i inni (2004) podają, że średnica mikrosfer może osiągać nawet 1000  $\mu m$ . Kolay i Bhusal (2014) z kolei korelują średnicę cząstek z ich gęstością. Z ich badań wynika, że 80% cząstek, o gęstości mniejszej niż 0,857g/cm<sup>3</sup>, ma średnicę od 50 do 150  $\mu m$ . Ngu i in. (2007) zauważyli tendencję zwiększania się stosunku  $SiO_2/Al_2O_3$  wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstek, co związane jest z temperaturą spalania. Ze wzrostem temperatury maleje wartość stosunku  $SiO_2/Al_2O_3$ , a rośnie udział cząstek o większych rozmiarach.

Chociaż większość mikrosfer jest sferyczna, zdarzają się także mikrosfery o nieregularnym kształcie. Joseph i inni (2013) dzielą mikrosfery na dwie grupy: o kształtach sferycznych, z pierścieniową strukturą oraz o kształtach nieregularnych i strukturze sieci. Z kolei Fomenko i in. (2011), jako główne

\* Politechnika Śląska, WGiG, Gliwice

kryterium podziału przyjęli grubość powłoki i na tej podstawie wyróżnili:

- mikrosfery z cienką i ciągłą powłoką,
- mikrosfery z grubą i porowatą powłoką,
- mikrosfery z porowatą powłoką i urzeźbioną powierzchnią,
- mikrosfery z cienką lub porowatą powłoką, zawierające kryształity mullitu,
- mikrosfery o strukturze siateczkowej, które są charakterystyczne tylko dla wąskich frakcji popiołów lotnych.

Według Muszera (2007) jedynie formy zbudowane ze stopu krzemionkowego cechują się idealną sferycznością.

Mikrosfery zawierające uwieszone wewnątrz drobniejsze osobniki zwane są plerosferami (Żyrkowski i in. 2016). Według Goodarżiego i Sanei (2009) cząstki te, ze względu na ich masę, są skuteczniej usuwane przez elektrofiltry niż pojedyncze cząstki sferyczne.

Barwa mikrosfer może zmieniać się od białej, poprzez szarą, żółtą do brązowej. Różne zabarwienie może wynikać z różnego udziału  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ale także może pochodzić od pierwiastków śladowych, takich jak Fe, Ti lub Cu obecnych w fazie szklistej (Żyrkowski i in. 2016).

Ze względu na specyficzne właściwości mikrosfery znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki, w tym jako lekki wypełniacz mineralny do zapraw i betonów, do produkcji farb i powłok lakierniczych, w przemyśle wiertniczym, a także farmaceutycznym (Pichór 2005, Suryavanshi, Swamy 2002). Zbliżona do perlitów struktura szklista oraz wysoka ogniotrwałość kwalifikują ten surowiec do wykorzystania w produkcji materiałów termoizolacyjnych (Kapuściński, Strzałkowska 2008). Ze względu na niską gęstość, sferyczny kształt i niewielkie rozmiary cenosfery dają się łatwo sfluidyzować, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie jako innowacyjny materiał złoża fluidalnego (Berkowicz i in. 2016).

Mimo że materiał ten znany jest już od dawna, aby mógł być stosowany jako dobry zamiennik niektórych surowców, konieczne jest szczegółowe poznanie, nie tylko jego składu chemicznego czy fazowego, ale także jego cech fizycznych i morfologicznych. Ponieważ dostępne źródła zbyt pobieżnie traktują ten temat, w ramach niniejszego artykułu zamieszczono wyniki szczegółowych obserwacji mikroskopowych mikrosfer dostępnych na rynku krajowym, jak i zagranicznym, przeprowadzonych pod kątem analizy kształtu, wielkości i grubości ścianek oraz podano ewentualne możliwości i kierunki ich zastosowań.

## 2. Metodyka badań

Badaniom mikroskopowym poddane zostały próbki mikrosfer pochodzących ze zbiorników osadczycy dwóch elektrowni krajowych (Dolna Odra i Opole) i dwóch elektrowni zagranicznych (Kazachstan i Chiny). Mikrosfery separowano grawitacyjnie na mokro. Po wysuszeniu, aby zapewnić reprezentatywność próbek, w stosunku do całości materiału z którego zostały pobrane, zastosowano metodę kwartowania. Tak przygotowaną próbkę umieszczono na szkiełku podstawowym i zatopiono balsamem kanadyjskim. Obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym przeprowadzono za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, typu Axioskop firmy Carl Zeiss. Dla dokładniejszej identyfikacji faz mineralnych badania prowadzono na próbkach niezmielonych oraz zmielonych. W celu uszczegółowienia danych o wielkości mikrosfer, grubości ich powłok oraz ustalenia udziału ilościowego cząstek sferycznych i nieregularnych, przeprowadzono analizę planimetryczną. Obserwacje mikroskopowe oraz fotografie wykonano przy powiększeniach 100x, 200x i 400x. Analizę planimetryczną wykonano przy powiększeniu 200x. W ramach analizy planimetrycznej dokonano zliczeń mikrosfer, o wielkości w przedziale:  $<100 \mu\text{m}$ , od 100 do  $<200 \mu\text{m}$ , 200 do  $<300 \mu\text{m}$ , 300 do  $<400 \mu\text{m}$  i  $\geq 400 \mu\text{m}$ .

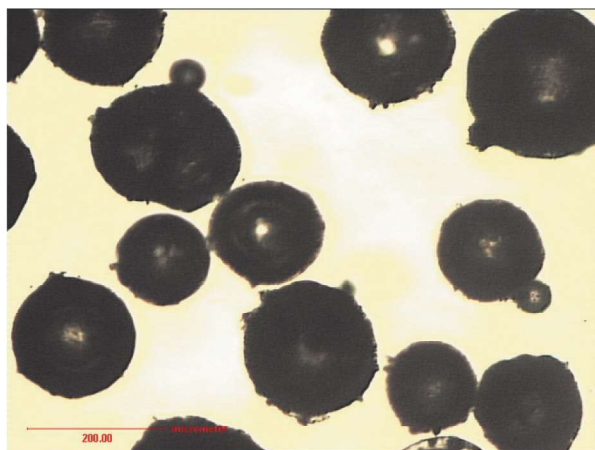
Dla uszczegółowienia wyników, badania poszerzono o obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym, przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Axioskop firmy Zeiss, prowadzone przy powiększeniach 100x, 200x oraz 500x z obiektywem suchym. Grubość ścianek i stopień porowatości oznaczono także przy wykorzystaniu mikroskopu skaningowego ze zmienną próżnią SEM SU3500 firmy Hitachi.

Dodatkowo oznaczono w cylindrze gęstość objętościową próbek w stanie luźnym i w stanie zagęszczonym zgodnie z normą PN-B-04481: 1988.

## 3. Wyniki badań

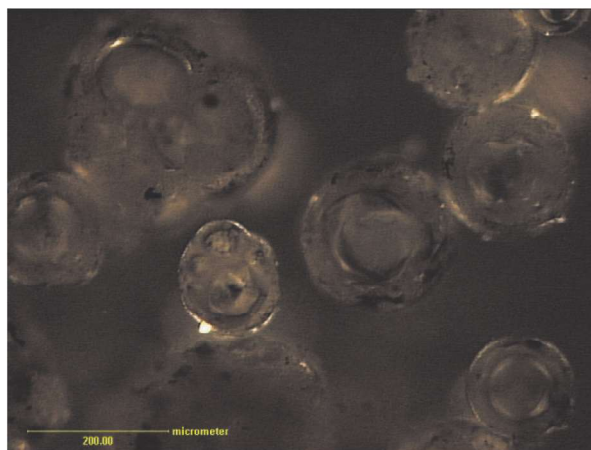
### Próbka 1 - Mikrosfery z Elektrowni Opole

Próbka wykazuje zróżnicowanie pod względem wielkości mikrosfer, których średnica waha się od  $50 \mu\text{m}$  do  $400 \mu\text{m}$  (rys. 1 - rys. 5, rys. 28, tabela 1). Wśród mikrosfer z Elektrowni Opole dominuje materiał o wielkości od 120 do  $200 \mu\text{m}$ . Większość mikrosfer posiada idealnie kulisty kształt (rys. 3 - rys. 5). Grubość powłok waha się w zakresie



Rys. 1. Mikrosfery i konglomeraty mikrosfer (Opole). Światło przechodzące, 1N, pow. 100x

Fig. 1. Cenospheres and cenospheres aggregates (Opole). Transmitted light, 1N, magn. 100x



Rys. 2. Mikrosfery i plerosfery (Opole). Światło przechodzące, XN, pow. 100x

Fig. 2. Cenospheres and plerospheres (Opole). Transmitted light, XN, magn. 100x

4 – 20  $\mu\text{m}$  (rys. 3, 4, 5, 7). Ścianki mikrosfer są w różnym stopniu przezroczyste, niektóre o lekko brunatnawym zabarwieniu, wskazującym na domieszki związków żelaza. Często

w ściankach dostrzega się liczne pory. W badanej próbce zidentyfikowano także ziarna kwarcu o szarych barwach interferencyjnych I rzędu (rys. 6).



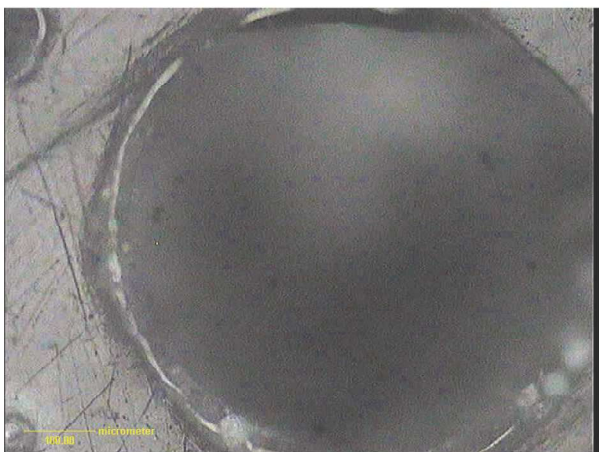
Rys. 3. Zróżnicowanie wielkości cząstek (Opole). Światło odbite, 1N, pow. 200x

Fig. 3. Microscopic view of grain variability of the cenospheres (Opole), Reflected light, 1N, magn. 200x



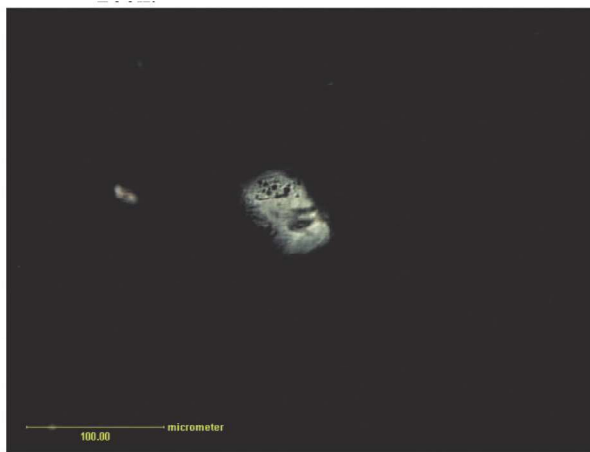
Rys. 4. Mikrosfera o sferycznym kształcie i porowatej ściance (Opole). Światło odbite, 1N, pow. 200x

Fig. 4. Cenosphere spherical in shape and porous shell (Opole). Reflected light, 1N, magn. 200x



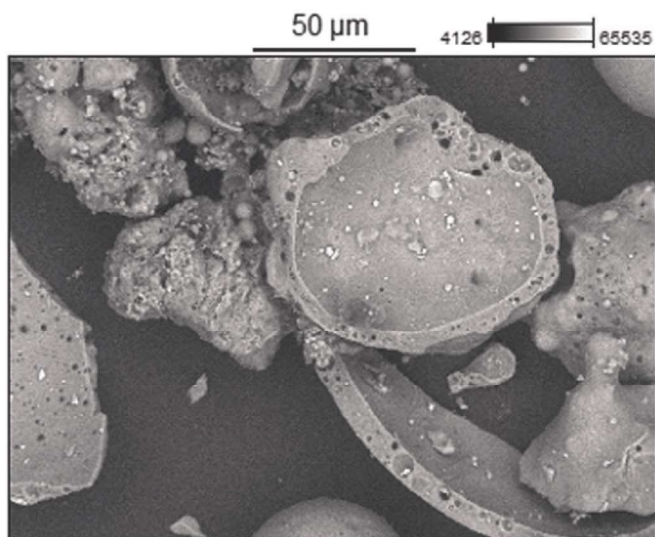
Rys. 5. Mikrosfera o idealnie sferycznym kształcie (Opole). Światło odbite, 1N, pow. 100x

Fig. 5. Cenosphere perfectly spherical in shape (Opole). Reflected light, 1N, magn. 100x



Rys. 6. Kwarc w próbce mikrosfer (Opole). Światło przechodzące, XN, pow. 200x

Fig. 6. Quartz in cenosphere (Opole). Transmitted light, XN, magn. 200x



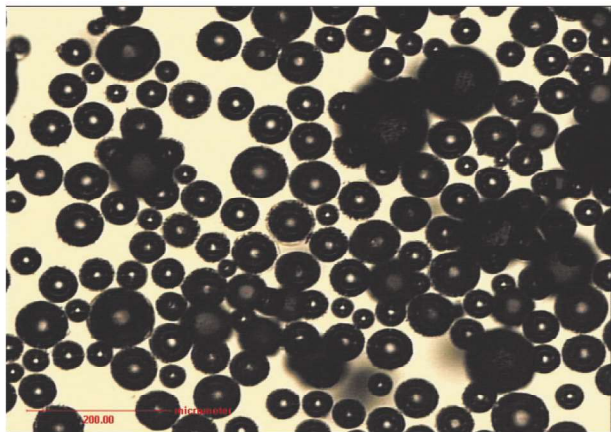
Rys. 7. Obraz SEM mikrosfer (Opole)

Fig. 7. SEM image of the cenospheres (Opole)

## Próbka 2 - Mikrosfery z Elektrowni Dolna Odra

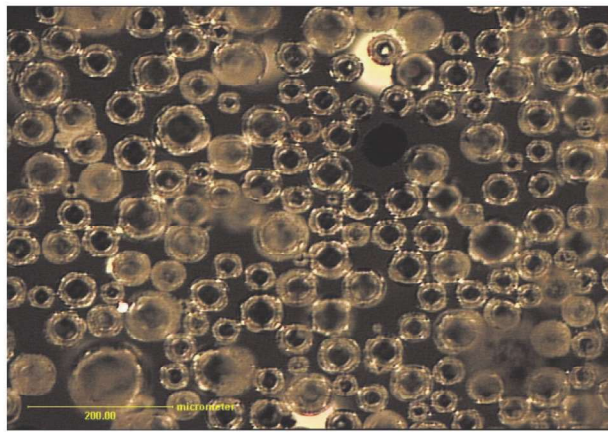
Próbka wykazuje mniejsze zróżnicowanie pod względem wielkości mikrosfer, niż materiał próbki z Elektrowni Opole (rys. 8, 9 i 29) (tabela 1). Wielkość mikrosfer waha się w przedziale od 5 do 160  $\mu\text{m}$ . Dominują mikrosfery o idealnym, kulistym kształcie (rys. 8, 9, 11, 12, 14), których średnica nie przekracza 60  $\mu\text{m}$ , a grubość powłoki z reguły wynosi poniżej 5  $\mu\text{m}$  (rys. 11). W ściankach mikrosfer często zauważyć można pory zamknięte, o różnych rozmiarach, prawdopodobnie wypełnione gazami (rys. 10 - 12). Szczegółowe badania mikrosfer, przy użyciu mikroskopu skaningowego, pozwoliły stwierdzić, że na powierzchni części mikrosfer zauważalne są także pory otwarte, których obecność jest istotna z punktu widzenia chłonności tego materiału (rys. 14).

Mikrosfery zbudowane są głównie z izotropowej fazy amorficznej. Ze składników krystalicznych obecny w próbce jest kwarc, o szarych barwach interferencyjnych I rzędu i minerały węglanowe o barwach pastelowych IV rzędu (rys. 13).



Rys. 8. Mikrosfery (Dolna Odra). Światło przechodzące, 1N, pow. 100x

Fig. 8. Cenospheres (Dolna Odra). Transmitted light, 1N, magn. 100x



Rys. 9. Mikrosfery (Dolna Odra). Światło przechodzące, XN, pow. 100x

Fig. 9. Cenospheres (Dolna Odra). Transmitted light, XN, magn. 100x



Rys. 10. Widoczne pory w ściance mikrosfery (Dolna Odra). Światło odbite, 1N, pow. 500x

Fig. 10. Visible pores in cenosphere shell (Dolna Odra). Reflected light, 1N, magn. 500x



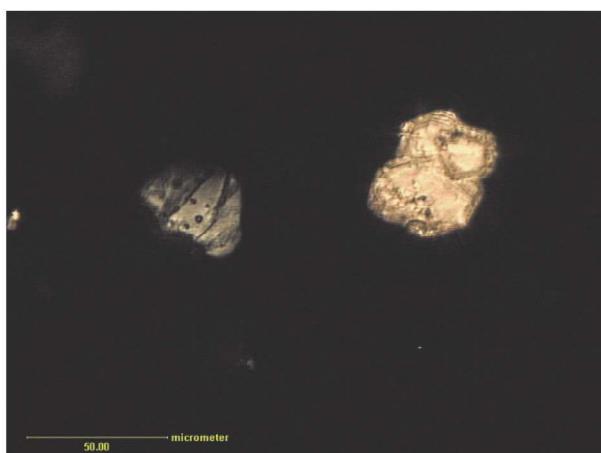
Rys. 11. Mikrosfery o sferycznych kształtach i różnej grubości ścianek (Dolna Odra), Światło odbite, 1N, pow. 200x

Fig. 11. Cenospheres spherical in shape and different thickness of shell (Dolna Odra). Reflected light, 1N, magn. 200x



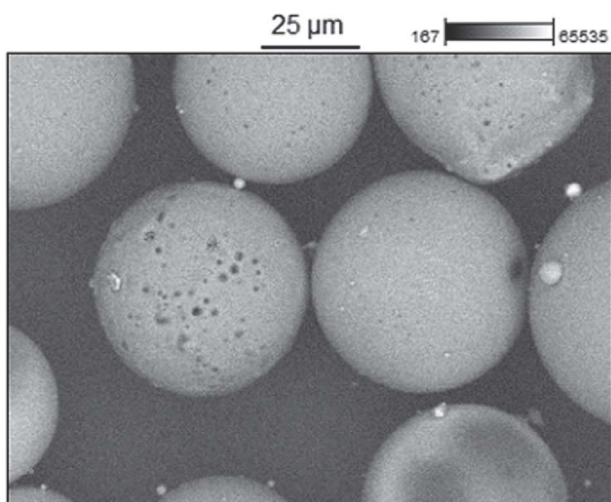
Rys. 12. Mikrosfery o porowatych ściankach (Dolna Odra). Światło odbite, 1N, pow. 200x

Fig. 12. Cenospheres with porous shells (Dolna Odra). Reflected light, 1N, magn. 200x



Rys. 13. Kwarc i węgiel w próbce mikrosfer (Dolna Odra). Światło przechodzące, XN, pow. 400x

Fig. 13. Quartz and carbonate in cenosphere sample (Dolna Odra). Transmitted light, XN, magn. 400x

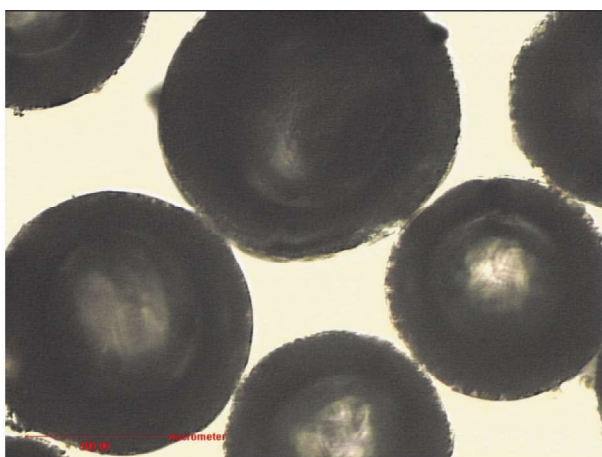


Rys 14. Obraz SEM mikrosfer (Dolna Odra)  
Fig.14. SEM image of the cenospheres (Dolna Odra)

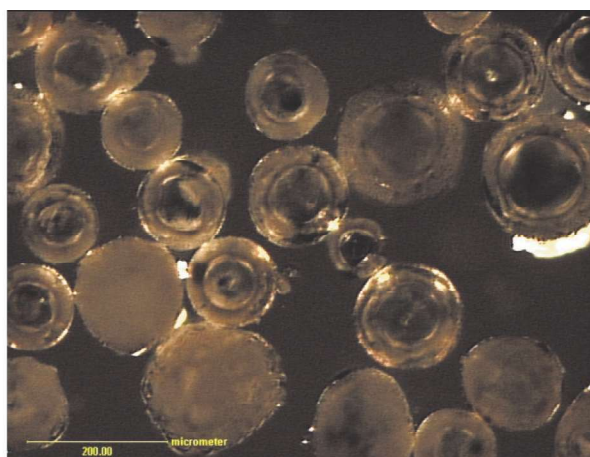
### Próbka 3 - Mikrosfery z Elektrowni w Chinach

Próbka wykazuje zróżnicowanie pod względem wielkości mikrosfer, podobnie jak materiał z Elektrowni Opole. W próbce z Chin przewagę stanowią mikrosfery o idealnym, kulistym kształcie (rys. 15 - 17 i 29. ). Średnica mikrosfer waha się od 10 do 400  $\mu\text{m}$  (tabela 1, rys. 28). Dominują mikrosfery o wielkości 160 - 200  $\mu\text{m}$ . Grubość powłoki mikrosfer najczęściej wynosi ok. 4  $\mu\text{m}$ , sporadycznie przekracza 20  $\mu\text{m}$  i może być zmienna nawet w ramach jednej cząstki (rys. 18). Niektóre mikrosfery są wzbogacone w związki żelaza, na co wskazuje ich lekko brunatna barwa (rys. 16).

Mikrosfery, podobnie jak materiał próbek z Elektrowni Opole i Dolna Odra, zbudowane są głównie z fazy amorficznej. Wśród składników krystalicznych zidentyfikowano węglany o pastelowych barwach interferencyjnych IV rzędu i bardzo drobne, ostrokrawędziste okruchy kwarcu (rys. 19). Dostyc dużo obserwowano w tej próbce ziaren nieprzeźroczystych, często o brunatnym lub czarnym zabarwieniu, ostrokrawędzistych, rzadziej zaokrąglonych (rys. 20).



Rys. 15. Mikrosfery (Chiny). Światło przechodzące, 1N, pow. 200x  
Fig. 15. Cenospheres (China). Transmitted light, 1N, magn. 200x



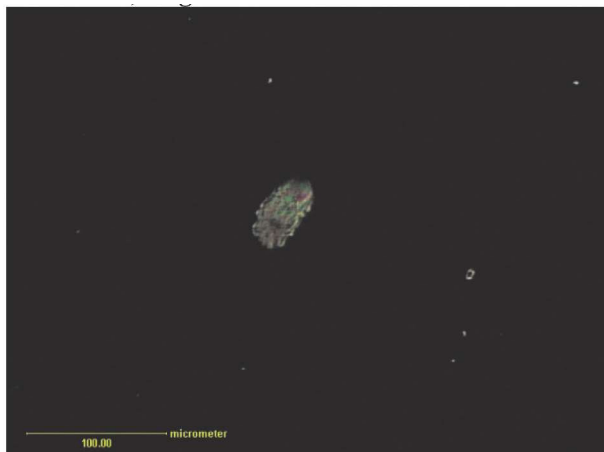
Rys.16. Mikrosfery (Chiny). Światło przechodzące, XN, pow. 100x  
Fig. 16. Cenospheres (China). Transmitted light, XN, magn. 100x



Rys. 17. Mikrosfera o sferycznym kształcie i zmiennej grubości ścianki (Chiny). Światło odbite, 1N, pow. 200x  
Fig. 17. Cenosphere spherical in shape and variable thickness of shell (China). Reflected light, 1N, magn. 200x

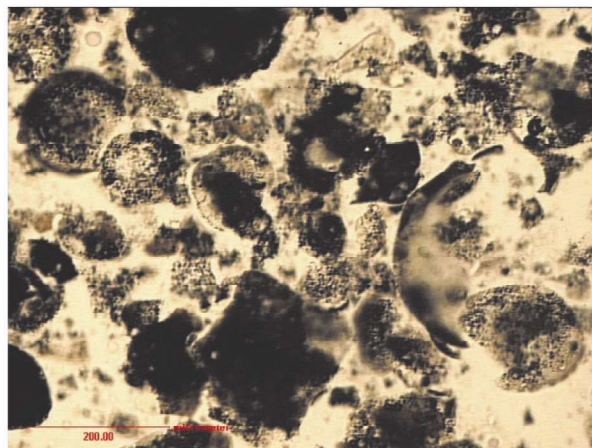


Rys. 18. Zmienna grubość ścianek mikrosfer (Chiny). Światło odbite, 1N, pow. 200x  
Fig. 18. Cenospheres spherical in shape characterized by variable shell thickness (China). Reflected light, 1N, magn. 200x



Rys. 19. Węglany i drobne okruchy kwarcu w próbce mikrosfer (Chiny). Światło przechodzące, XN, pow. 200x

Fig. 19. Carbonates and small quartz grains in cenosphere sample (China). Transmitted light, XN, magn. 200x



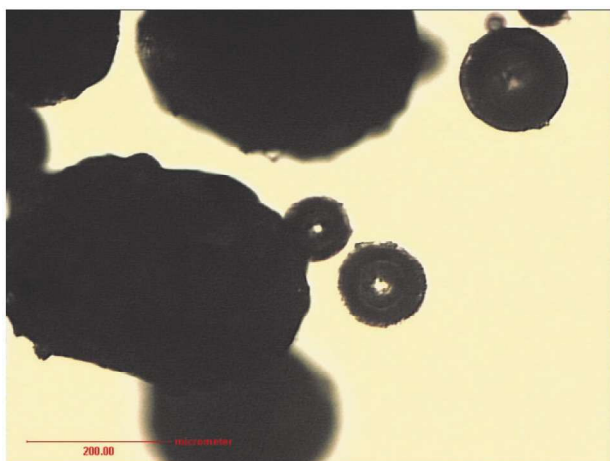
Rys. 20. Nieprzeźroczyste składniki w próbce mikrosfer (Chiny). Światło przechodzące, XN, pow. 100x

Fig. 20. Opaque components in cenosphere material (China). Transmitted light, 1N, magn. 100x

#### Próbka 4 - Mikrosfery z Elektrowni w Kazachstanie

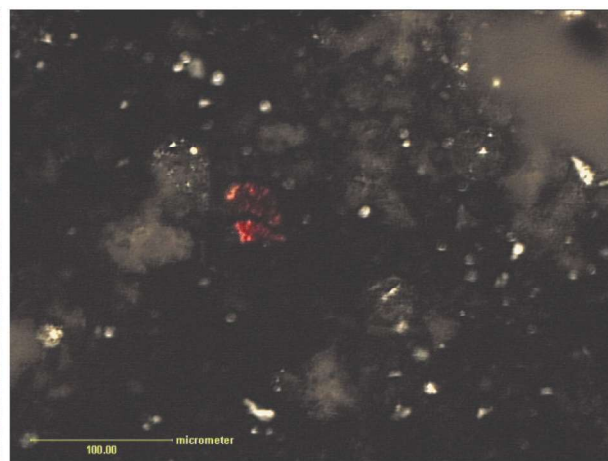
Próbka z Kazachstanu wykazuje znaczne zróżnicowanie pod względem wielkości mikrosfer (rys. 21 - 27). Występują tu, w przeciwieństwie do poprzednich próbek, mikrosfery reprezentujące wszystkie analizowane klasy ziarnowe (tabela 1, rys. 28). Częsteczki o wielkości poniżej 100  $\mu\text{m}$  obserwowano sporadycznie. Dominuje materiał o uziarnieniu ok. 300  $\mu\text{m}$ . Na podstawie obserwacji makroskopowych stwierdzono obecność pojedynczych cząstek i konglomeratów, o wielkości nawet powyżej 5 mm (rys. 26). Zatem, średnice mikrosfer są zdecydowanie

większe niż w pozostałych próbkach, mniejsza jest też ich sferyczność (rys. 29). Mikrosfery o nieregularnym kształcie stanowią w tej próbce aż 54 % (tabela 1). Wśród cząstek nieregularnych często obserwowano plerosfery, czyli większe mikrosfery wypełnione drobniejszymi ziarnami kulistymi (rys. 25). Ich średnica zwykle przekracza 300  $\mu\text{m}$ . Struktura plerosfer jest silnie gąbczasta, a grubość ścianek mieści się w przedziale 2 – 4  $\mu\text{m}$  (rys. 25). Wśród składników krystalicznych stwierdzono, podobnie jak w poprzednich próbkach, obecność kwarcu, węglanów i hematytu, wykazującego charakterystyczne czerwone refleksy wewnątrz (rys. 22).



Rys. 21. Mikrosfery, (Kazachstan). Światło przechodzące, XN, pow. 100x

Fig. 21. Cenospheres (Kazakhstan). Transmitted light, 1N, magn. 100x



Rys. 22. Hematyt w zmielonej próbce mikrosfer (Kazachstan). Światło przechodzące, XN, pow. 200x

Fig. 22. Hematite in cenosphere sample (Kazakhstan). Transmitted light, XN, magn. 200x



Rys. 23. Mikrosfera o idealnie sferycznym kształcie (Kazachstan). Światło odbite, 1N, pow. 100x

Fig. 23. Cenosphere perfectly spherical in shape (Kazakhstan). Reflected light, 1N, magn. 100x



Rys. 24. Mikrosfera o idealnie sferycznym kształcie (Kazachstan). Światło odbite, 1N, pow. 200x

Fig. 24. Cenosphere perfectly spherical in shape (Kazakhstan). Reflected light, 1N, magn. 200x



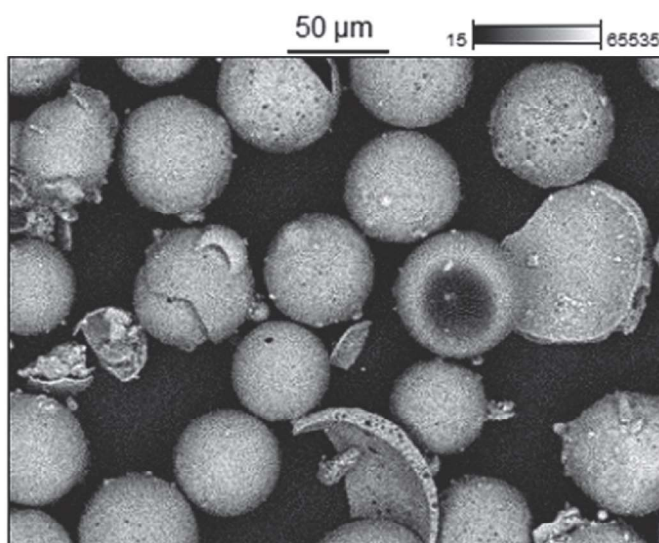
Rys. 25. Plerosfera (Kazachstan). Światło odbite, 1N, pow. 200x

Fig. 25. Plerosphere (Kazakhstan). Reflected light, 1N, magn. 200x



Rys. 26. Mikrosfery (Kazachstan)

Fig. 26. Cenospheres (Kazakhstan)

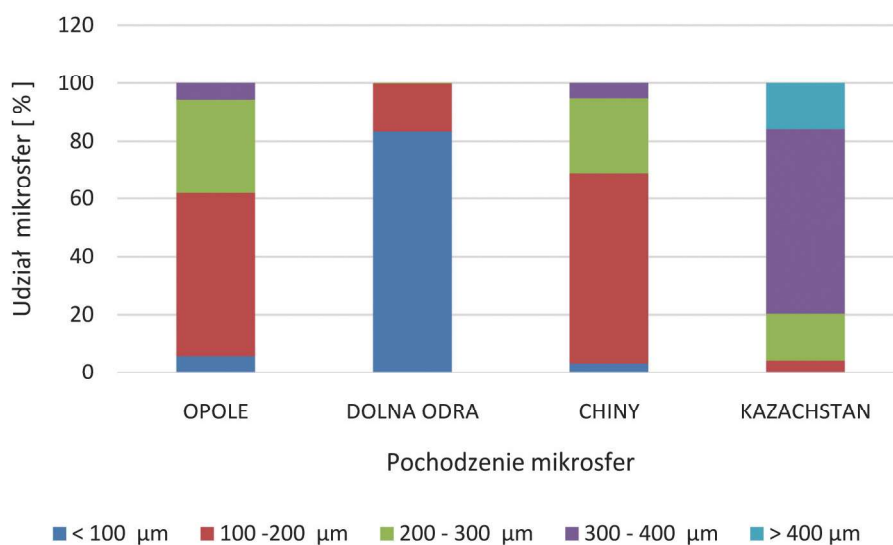


Rys. 27. Obraz SEM mikrosfer (Kazachstan)

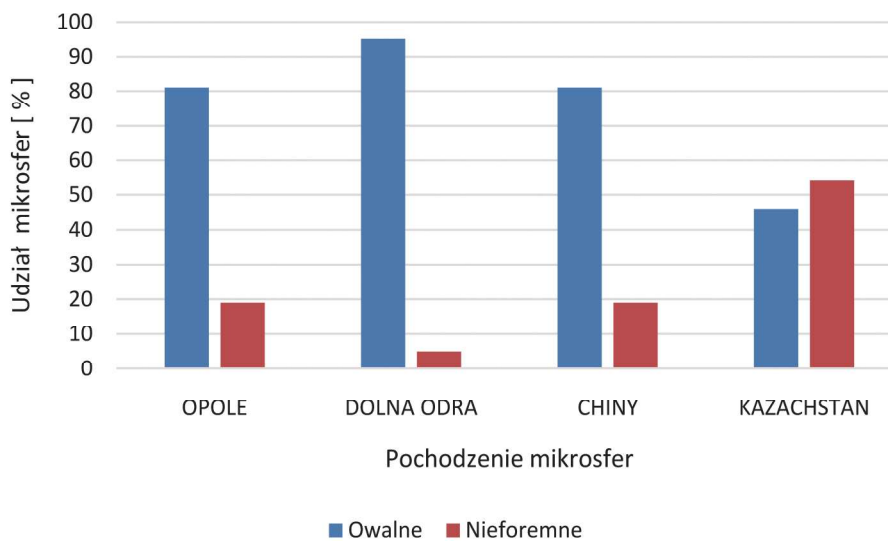
Fig. 27. SEM image of the cenospheres (Kazakhstan)

**Tabela 1. Wyniki analizy planimetrycznej próbek mikrosfer**  
**Table 1. Results of planimetric analysis of cenospheres**

Pochodzenie mikrosfer	OPOLE	DOLNA ODRA	CHINY	KAZACHSTAN
Wielkość mikrosfer [µm]	Udział [%]			
< 100	5,6	83,2	3,2	0,3
100 - 200	56,3	16,6	65,6	3,8
200 - 300	32,5	0,2	26,1	16,2
300 - 400	5,6	-	5,1	63,7
> 400	-	-	-	16
Suma %	100	100	100	100
Udział mikrosfer owalnych	81	95	81	46
Udział mikrosfer o kształcie nieforemnym	19	5	19	54
Suma %	100	100	100	100



**Rys. 28. Graficzne przedstawienie wyników analizy planimetrycznej próbek – wielkość mikrosfer**  
**Fig. 28. Graphic image of the planimetric analysis results of samples - size of cenospheres**



**Rys. 29. Graficzne przedstawienie wyników analizy planimetrycznej próbek - morfologia mikrosfer**  
**Fig. 29. Graphic image of the planimetric analysis results of samples - morphology of cenospheres**



#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały obecność w badanych próbkach mikrosfer o średnicy od kilku do kilkuset  $\mu\text{m}$ . Wyniki analizy planimetrycznej wskazują, że najdrobniejszym uziarnieniem charakteryzowały się mikrosfery z Elektrowni Dolna Odra, rzadko przekraczając wielkość 60  $\mu\text{m}$ . Większa była także ich sferyczność. Należy zatem sądzić, że materiał ten będzie bardziej stały, jeśli chodzi o własności pucolanowe i reologiczne, niż pozostałe próbki. Studia literaturowe w tym zakresie wykazały, że im drobniejsze cząstki, tym bardziej rośnie udział fazy szklistej (Giergiczny 2002). Reaktywność tej próbki będzie większa ze względu na obecność większej ilości amorficznej krzemionki.

Mikrosfery z Kazachstanu osiągały zdecydowanie większe rozmiary. Około 80% cząstek miało średnicę powyżej 300  $\mu\text{m}$ . W większości były to plerosfery, czyli cząstki o gąbczastej strukturze. Prawdopodobnie cząstki te powstały z lepkiego stopu, o dużym udziale fazy gazowej (Ramsden, Shibaoka 1982). Obecność w tej próbce związków żelaza, występującego w postaci hematytu, może negatywnie wpływać na przebieg reakcji pucolanowej, gdyż gromadząc się na powierzchni cząstek może utrudniać dostęp do fazy szklistej mikrosfer.

Uziarnienie mikrosfer z Opola i Chin było zbliżone. W obu próbkach stwierdzono podwyższoną zawartość mikrosfer, o średnicy 100–200  $\mu\text{m}$ . Wielkość cząstek zależy od ciśnienia gazów w nich uwieczonych, naprężenia powierzchniowego powstających mikrosfer i ich lepkości.

Grubość ścianek mikrosfer zawierała się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, co zwykle stanowiło od 2 do 12% ich średnicy. Z reguły dla cząstek większych ten stosunek był mniejszy i nie przekraczał 5%. Prawdopodobnie wzrost wielkości mikrosfer, kompensowany był zmniejszeniem grubości ich ścianek, w wyniku czego dochodziło do zmniejszenia siły napięcia powierzchniowego formujących się mikrosfer. Warunkiem, aby nie doszło do rozerwania cząstek, jest odpowiednia lepkość ich ścianek, ta z kolei zależy od ich składu chemicznego. Najmniejsze zróżnicowanie grubości ścianek odnotowano w próbce z Dolnej Odry.

Zaobserwowano, że na porowatość ścianek wpływ miała nie wielkość mikrosfer, ale ich grubość. Często duże mikrosfery o cienkich ściankach charakteryzowały się niską porowatością, co sugeruje niską ich nasiąkliwość, niezwykle pożądaną dla materiałów budowlanych. Natomiast mikrosfery o grubszych ściankach, wykazywały zdecydowanie większą porowatość.

Analizując morfologię mikrosfer wykazano w przypadku materiału z Opola, Dolnej Odry i Chin przewagę cząstek idealnie kulistych nad formami nieregularnymi. Najwięcej form nieregularnych odnotowano w próbce mikrosfer z Kazachstanu (tabela 1, rys. 29). Należy zatem stwierdzić, że wraz ze wzrostem średnicy maleje sferyczność cząstek. Większość form nieregularnych to cząstki o strukturze gąbczastej tzw. plerosfery. Na ogół były to cząstki dużych rozmiarów i średnicy powyżej 300  $\mu\text{m}$ .

Charakterystyczną cechą wszystkich badanych próbek, wynikającą z ich budowy, jest niska gęstość objętościowa: najniższa dla próbki z Kazachstanu – 0,35  $\text{g/cm}^3$  (0,40  $\text{g/cm}^3$  w stanie zagęszczonym), najwyższa dla próbki Dolna Odra – 0,42  $\text{g/cm}^3$  (0,44  $\text{g/cm}^3$  w stanie zagęszczonym), co potwierdza występowanie zależności pomiędzy gęstością objętościową a rozmiarem cząstek.

#### 5. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

Mimo że mikrosfery zalicza się do materiałów równoziarnistych, to próbki pochodzące z różnych elektrowni mogą wykazywać znaczne różnice w uziarnieniu. Szczególnie duże średnice w rozmiarach cząstek odnotowano w próbce z Kazachstanu. Wskazuje to na konieczność każdorazowego badania tego materiału przed jego ewentualnym wykorzystaniem przemysłowym.

Większość mikrosfer cechuje się dużą sferycznością, jednak wraz ze wzrostem średnicy maleje ich sferyczność.

Z punktu widzenia przydatności mikrosfer jako materiałów budowlanych, materiał z Elektrowni Dolna Odra będzie prawdopodobnie charakteryzował się lepszą aktywnością pucolanową, w porównaniu do mikrosfer z innych elektrowni. Wskazuje na to duży udział, w tym materiale, najdrobniejszych cząstek o wysokiej sferyczności.

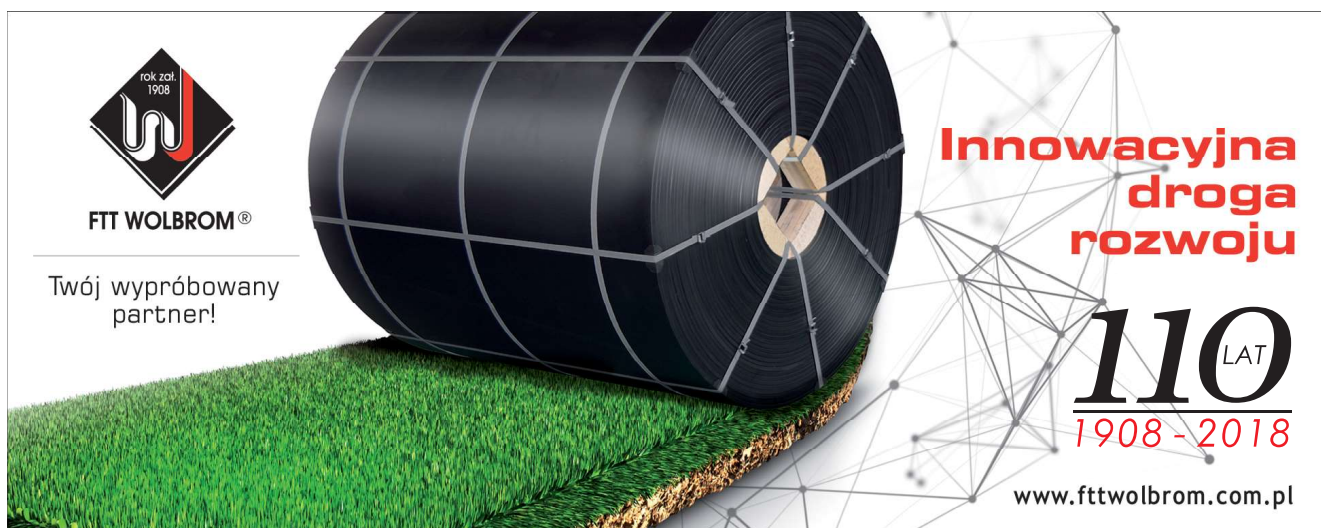
Jedną z istotniejszych cech mikrosfer jest ich niska gęstość objętościowa, dzięki czemu mikrosfery te mogą być stosowane do produkcji szerokiej gamy materiałów budowlanych. Ze względu na skalę zapotrzebowania istotną cechą także jest ich niski koszt pozyskiwania.


#### Literatura

- ACAR I., ATALAY M.U. 2016 - Recovery potentials of cenospheres from bituminous fly ashes. *Fuel*, 180, 97 - 105.
- BERKOWICZ G., BRADŁO D., ŻUKOWSKI W. 2016 - Cenospheres as an innovative fluidised bed material. *Czasopismo Techniczne. Chemia*, 113 (1), 3 - 10.
- FOMENKO E.V., ANSHITS N.N., PANKOWA M.V., SOLOVYOV L.A., ANSHITS A.G. 2011 - Fly Ash Cenospheres: Composition, Morphology, Structure and Helium Permeability. *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Denver, CO, USA, May 9 - 12.
- GIERGICZNY Z. 2002 - Popiół lotny aktywnym składnikiem cementu. IV Sympozjum Naukowo-Techniczne Górażdże S.A. *Reologia w Technologii Betonu*. Gliwice.
- GOODARZI F., SANEI H. 2009 - Plerosphere and its role in reduction of emitted fine fly ash particles from pulverized coal - fired power plants. *Fuel*, 88 (2), 382 - 386.
- HAUSTEIN E., QUANT, B. 2011 - Charakterystyka wybranych właściwości mikrosfer - frakcji popiołu lotnego - ubocznego produktu spalania węgla kamiennego. *Mineral Resources Management („Gospodarka Surowcami Mineralnymi“)*, 27 (3), 95 - 111.
- JOSEPH. K. V., FINJIN F., JOYSON CH., DAS P., HEBBAR G. 2013 - Fly ash cenosphere waste formation in coal fired power plants and its application as a structural material - A review. *International Journal of Engineering Research & Technology*, vol. 2 (8).
- KAPUŚCIŃSKI T., STRZAŁKOWSKA E. 2008 - Cenospheres from fly ashes of Łaziska Power Plant. *Mineralogia - Special Papers*; 32 (83).
- KOLAY P. K., BHUSAL S. 2014 - Recovery of hollow spherical particles with two different densities from coal fly ash and their characterization. *Fuel*, 117, 118 - 124.
- LI Y. 2012 - Ash cenosphere formation, fragmentation and its contribution to particulate matter emission during solid fuels combustion. *Praca doktorska*. Curtin University.
- ŁĄCZNY M.J., WAŁEK, T. 2011 - Modelowanie procesu powstawania cenosfer w kotłach pyłowych. *Popioły z energetyki*, Zakopane, 191 - 203.
- MUSZER A. 2007 - Charakterystyka sfer i minerałów akcesorycznych z wybranych utworów fanerozoicznych i antropogenicznych, *Fundacja Ostoja*, Wrocław.
- NGU L., WU H., ZHANG D. 2007 - Characterization of Ash Cenospheres in Fly Ash from Australian Power Station. *Energy Fuels*, 21 (6), 3437 - 3445.
- PICHÓR W. 2005 - Kierunki wykorzystania w budownictwie mikrosfer powstających jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego. „*Materiały Ceramiczne*”, 4, 160 - 165.

- PICHÓR W., PETRI M. 2003 - Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego. „Ceramika”, 80, 705 - 710.
- RAMSDEN A.R., SHIBAOKA M. 1982 - Characterization and analysis of individual fly-ash particles from coal-fired power stations by a combination of optical microscopy, electron microscopy and quantitative electron micro-probe analysis. Atmospheric Environment 16 (9), 2191 - 2206.
- STRZALKOWSKA E. 2017 - Wybrane właściwości mikrosfer z popiołów lotnych. „Przeгляд Górnicy”, 73 (11), 37 - 43.
- SURYAVANSHI A.K., SWAMY R.N. 2002 - Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers. Cement and Concrete Research, 32, 1783 - 1789.
- VASSILEV S.V, MENENDEZ R., BORREGO A. G., DIAZ-SOMOANO M., MARTINEZ-TARAZONA M.R. 2004 - Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates. Fuel, vol. 83, 11 - 12, 1563 - 1583.
- ŻYRKOWSKI M., RUI COSTA N., SANTOS F.L., WITKOWSKI K. 2016 - Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit. Fuel, 174, 49 - 53.

Artykuł wpłynął do redakcji - lipiec 2018  
Artykuł akceptowano do druku 10.11.2018



  
FTT WOLBROM®

Twój wypróbowany partner!

**Innowacyjna  
droga  
rozwoju**

**110** LAT  
1908-2018

[www.fttwolbrom.com.pl](http://www.fttwolbrom.com.pl)