

RECYKLING ODPADOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH POWSTAJĄCYCH ZE SPALANIA WĘGLA KAMIENNEGO, W ASPEKCIE WYTWARZANIA MAS FORMIERSKICH

RECYCLING OF WASTE FLY ASH FORMED DURING COMBUSTION OF HARD COAL FOR USE IN MOULDING MIXTURES MANUFACTURE

Andrzej Baliński

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Artykuł stanowi zestawienie ważniejszych wyników badań przeprowadzonych w związku z realizacją projektu badawczego własnego, dotyczącego możliwości zastosowania krajowych popiołów lotnych powstających ze spalania węgla kamiennego, jako osnowy ziarnowej mas formierskich oraz fazy zbrojącej odlewanych kompozytów stopu aluminium (kompozyty ALFA). Przedstawiono skład chemiczny krajowego popiołu lotnego, charakteryzującego się największą stabilnością składu chemicznego (zawartość głównych związków chemicznych – % wag.: $\text{SiO}_2 = 81,66\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,69\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,37\%$, $\text{CaO} = 4,29\%$, $\text{MgO} = 1,58\%$), jego skład fazowy (kwarc, mullit, larnit) oraz charakterystyczne wartości temperatury związane z przemianami fazowymi (temperatura topnienia = 1435°C , temperatura płynięcia = 1494°C , stabilność wymiarowa do temperatury 1230°C). Omówiono badania wpływu zastosowania procesów odmywania i separacji magnetycznej popiołu lotnego na zmiany wartości jego gęstości helowej, powierzchni właściwej, składu chemicznego oraz fazowego. Proces odmywania powoduje istotne zmniejszenie zawartości sodu (o około 20% wag.), a także wapnia (o około 14% wag.) i magnezu (o około 11% wag.), usuniętych głównie z fazy szklistej. Zastosowanie tego procesu powoduje również spadek wartości gęstości rzeczywistej oraz powierzchni właściwej popiołu lotnego. Separacja magnetyczna popiołu lotnego powoduje usunięcie części magnetycznych w ilości około 26% w przeliczeniu na Fe_2O_3 . Towarzyszy temu spadek zawartości glinu, sodu, potasu i wapnia. Procesowi usuwania fazy magnetycznej towarzyszy spadek gęstości rzeczywistej i powierzchni właściwej. Przedstawiono wyniki badań dotyczących aglomeracji popiołu lotnego z zastosowaniem granulatora talerzowego oraz ciśnieniowego. Stwierdzono, że obydwie metody aglomeracji nie umożliwiają uzyskania lekkiego materiału. Uzyskane aglomeraty posiadają strukturę porowatą, jednakże wyraźnie większymi porami charakteryzują się aglomeraty uzyskane w procesie granulacji talerzowej. Badany popiół lotny zastosowano jako osnowę ziarnową do wytwarzania mas formierskich zgodnie z procesem Shawa, procesem termoutwardzalnym (ze szkłem wodnym jako spoiwem) oraz procesem CO_2 . Określono podstawowe właściwości technologiczne uzyskanych mas formierskich, ich odporność termiczną oraz wytrzymałość resztkową. Stwierdzono przydatność tego rodzaju mas formierskich do wytwarzania form

i rdzeni dla odlewów wykonywanych ze stopów metali o temperaturze zalewania nie przekraczającej około 1000°C. Przeprowadzono analizę wpływu zastosowania masy formierskiej z udziałem popiołu lotnego jako osnowy ziarnowej, na skład chemiczny i morfologię granicznej warstwy odlewu ze stopu aluminium. Nie stwierdzono wpływu popiołu lotnego jako osnowy ziarnowej masy formierskiej, na zmianę mikrostruktury oraz morfologii odlewu. Badania możliwości zastosowania popiołu lotnego jako fazy zbrojącej kompozytów ALFA, poprzedzono badaniami właściwości fizykochemicznych osnowy ziarnowej w postaci popiołów lotnych, zużytej w procesie odlewania. Stwierdzono, że pomimo wysokiej reaktywności ciekłego Al i jego stopów w kontakcie z badanym materiałem nie zaobserwowano ich wzajemnego oddziaływania. Po zastosowaniu obróbki cieplnej wytworzonego kompozytu z zastosowaniem popiołu lotnego jako fazy zbrojącej wprowadzonej w ilości 5% wag. oraz materiału wyjściowego w postaci próbek ze stopu aluminium, wytrzymałość R_{P02} oraz R_m kompozytu wzrasta o około 10%, w porównaniu do analogicznych wartości materiału wyjściowego. Wartość A_5 kompozytu maleje o około 60%, natomiast wartość HBW 5/250 wzrasta o około 55%, w porównaniu do analogicznych wartości materiału wyjściowego.

Słowa kluczowe: popiół lotny, aglomeracja, masa formierska, kompozyt

Abstract

The article is a compilation of the most important results obtained during execution of own research project regarding the possibility of using fly ash formed during combustion of hard coal as a base granular material in moulding mixtures and as a reinforcing phase in cast aluminium alloy-based composite materials (ALFA composites). The chemical composition of the domestic fly ash, characterised by the greatest stability of composition (the content of the main chemical compounds is the following – wt. %: $SiO_2 = 81,66\%$, $Al_2O_3 = 6,69\%$, $Fe_2O_3 = 4,37\%$, $CaO = 4,29\%$, $MgO = 1,57\%$), was determined together with the composition of respective phases (quartz, mullite, larnite) and some typical phase transformation-related values of temperature (melting point = 1435°C, flow temperature = 1494°C, dimensional stability up to 1230°C). The effect of washing process and magnetic separation of fly ash on changes in the value of its helium density, specific surface, and chemical and phase composition was discussed. The process of washing decreases significantly the content of sodium (by about 20 wt. %), calcium (by about 14 wt. %) and magnesium (by about 11 wt. %), removed mainly from the glassy phase. Applied effectively, this process also causes a decrease in the value of the fly ash true density and specific surface. Magnetic separation of fly ash removes the magnetic particles in an amount of about 26% in conversion to Fe_2O_3 . A decrease in the content of aluminium, sodium, potassium and calcium usually accompanies this effect. The removal of magnetic phase is accompanied by a drop in the value of true density and specific surface. The article presents the results of investigations regarding the fly ash agglomeration behaviour when conducting the process in a disc granulator and in a pressure granulator. It has been stated that neither of these two methods of agglomeration enables obtaining a truly compact and solid material. The obtained agglomerates are characterised by a porous structure, the agglomerates produced in disc granulators having definitely larger pores. The examined fly ash was used as a base granular material for the manufacture of moulding mixtures used in the Shaw Process, in the process of thermo-setting mixtures (with sodium silicate as a binder), and in mixtures for the CO_2 process. The basic technological properties of the manufactured moulding mixtures were determined along with their thermal resistance and residual strength. The applicability of these mixtures in production of

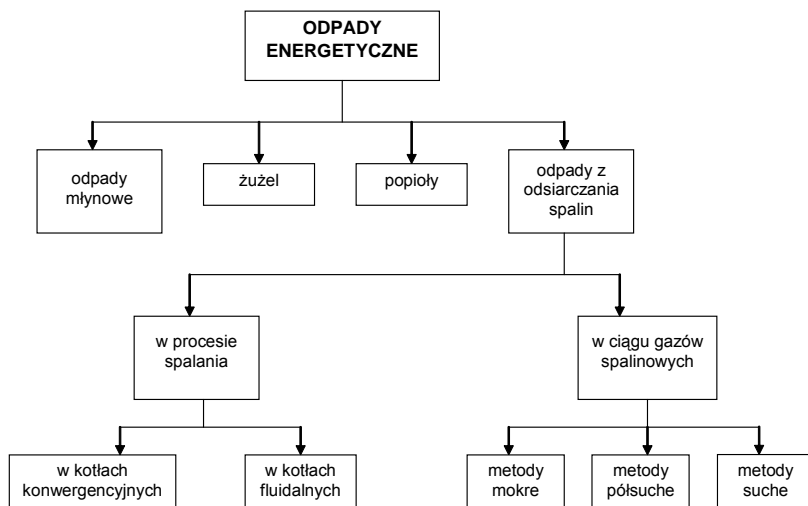
foundry moulds and cores for elements cast from metal alloys at temperatures of up to about 1000°C was stated. The effect of the fly ash-based moulding mixture on the chemical composition and morphology of a phase boundary in aluminium alloy casting was analysed. The fly ash used as a base material in foundry mixture was observed to have no effect on changes in casting microstructure and morphology. Investigations of the possibility to use fly ash as a reinforcing phase in ALFA composites were preceded by investigations of the physico-chemical properties of fly ash used as a base material in foundry mixtures after pouring of these mixtures with molten metal. In spite of high reactivity of molten aluminium and its alloys in contact with the examined material, no interaction has been observed to take place. After a heat treatment of the ready, fly ash-containing, composite, where the said fly ash was acting as a reinforcing phase and was introduced in an amount of 5 wt. %, as well as a heat treatment of the base material, i.e. aluminium alloy samples, it was observed that the yield strength $R_{p0.2}$ and tensile strength R_m of the composite increased by about 10%, compared to analogical values obtained for the base, fly ash-free, aluminium alloy. The value of the composite elongation A_5 decreased by about 60%, while the value of HBW 5/250 raised by about 55%, compared to analogical values obtained for the base material.

Keywords: fly ash, agglomeration, moulding mixture, composite

Wstęp

Spalanie węgla kamiennych i brunatnych prowadzi do powstania zanieczyszczeń gazowych i stałych. W pierwszym przypadku tworzą się tlenki S, N, C (CO_2 , CO), a także węglowodory i ich pochodne. Odpady stałe powstające w wyniku energetycznego przetwarzania węgla są określane mianem paleniskowych, energetycznych lub elektrownianych. Ich właściwości fizyczne a także skład mineralny i chemiczny pozostają w ścisłym związku z charakterem procesów technologicznych prowadzących do wytwarzania energii elektrycznej (typ kotła, warunki spalania, sposób przygotowania węgla, metoda przemieszczania powstających odpadów). Zależne są też one od rodzaju spalanego węgla, jego typu a nawet wieku. Głównie wynikają one z ilości a także charakteru obecnej w nim substancji mineralnej. Ich ostateczny skład i forma są efektem wzajemnych oddziaływań i powiązań, które zachodzą pomiędzy substancją organiczną węgla a obecną w nim substancją mineralną. Zanieczyszczenia mogą poza tym reagować między sobą czy też składnikami atmosfery dając w efekcie zanieczyszczenia wtórne.

Do produktów energetycznego przetwarzania węgla zalicza się m.in. popioły lotne (rys. 1). Są one jednym z najważniejszych odmian mineralnych surowców odpadowych, zarówno w Polsce jak i w świecie. Stanowią one grupę odpadów wytwarzaną w bardzo dużych ilościach i w znacznej części składowanych. Stają się przez to poważnym problemem środowiskowym. Od lat podejmowane są próby ich praktycznego wykorzystania. Mają one charakter wielokierunkowy i dotyczą licznych dziedzin gospodarki oraz różnych technologii. Najczęściej jednak, z uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne, stanowią substytut surowców mineralnych. Główną rolę w tym zakresie odgrywa przemysł materiałów budowlanych, który wykorzystuje obecnie około 55% wytwarzanych popiołów lotnych.



Rys. 1. Usytuowanie popiołów lotnych w schemacie klasyfikacyjnym odpadów energetycznych
 Fig. 1. The place occupied by fly ash in a general classification scheme of the waste from power industry

W odniesieniu do odpadów energetycznych (w tym również popiołów lotnych) używa się terminu „uboczne produkty spalania” (UPS). Stanowi to odpowiednik stosowanego w publikacjach międzynarodowych terminu *coal combustion products* (CCP). Z punktu widzenia „Ustawy o odpadach” są one traktowane jako odpady (popioły lotne w „Katalogu odpadów” posiadają numer 10 01 02).

Charakterystyka podstawowych właściwości fizykochemicznych badanego popiołu lotnego

W wyniku przeprowadzonej analizy podstawowych właściwości fizykochemicznych krajowych popiołów lotnych [1–4], można stwierdzić, że:

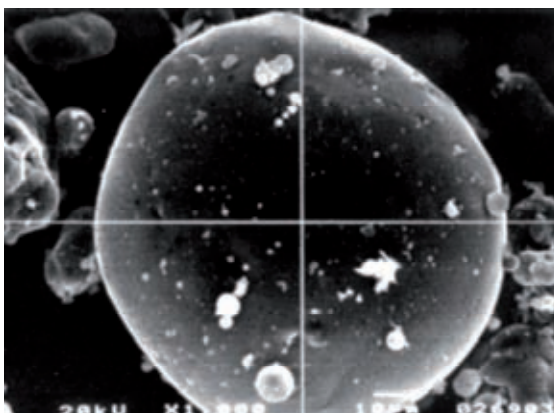
1. różnice w zawartości głównych składników, czyli SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz CaO wynoszą, w przypadku popiołów uzyskanych bez odsiarczania spalin, odpowiednio około 15%, 15%, 20% i 60%, natomiast w przypadku popiołów uzyskanych w procesie odsiarczania spalin około 23%, 30%, 25% i 15%,
2. największy udział ziaren występuje dla frakcji ziarnowej do 60 μm . Różnice w wielkości ziaren poszczególnych klas ziarnistości polskich popiołów lotnych powstających w procesie spalania węgla kamiennego bez odsiarczania spalin wynoszą od około 35% do około 60%, natomiast w przypadku odsiarczania spalin od około 35% do około 70%.

Na rysunku 2 przedstawiono mikrofotografię ziarna typowego popiołu lotnego.

Do badań zastosowano popiół lotny ze spalania węgla kamiennego (rys. 3), o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1.

Rys. 2. Ziarno kuliste popiołu lotnego o powierzchni zeszkłonej, wypełnione substancją bezpostaciową

Fig. 2. A spherical grain of fly ash filled with amorphous matter under a glassified surface



Rys. 3. Zdjęcie skaningowe ziarna popiołu lotnego (powiększenie 700x)

Fig. 3. Scanning image of the fly ash grain (magn. 700x)

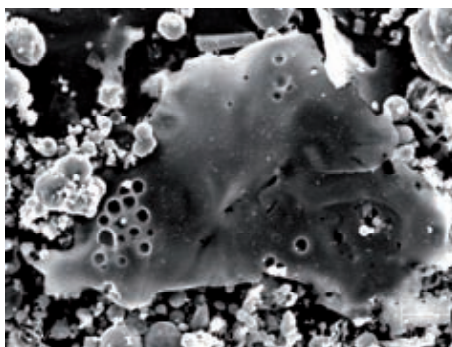


Tabela 1. Skład chemiczny popiołu lotnego przeznaczonego do badań (% wag.)

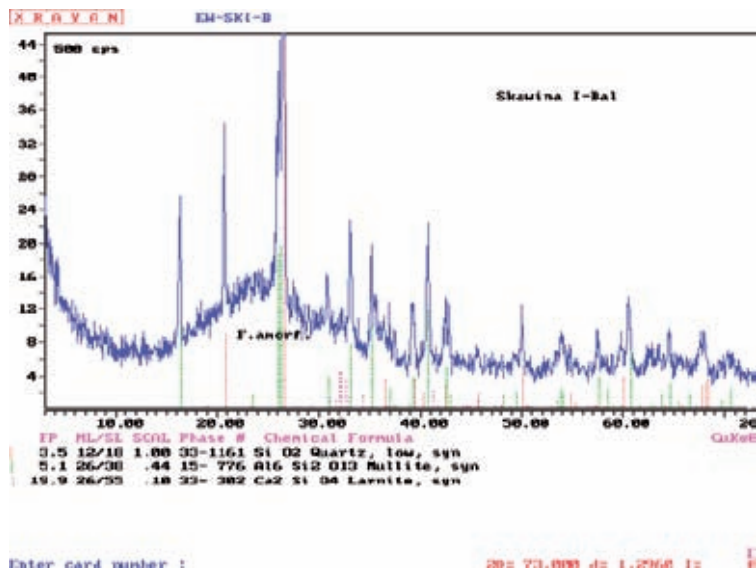
Table 1. Chemical composition of the examined fly ash (wt. %)

SiO ₂	81,66	ZnO	0,0103
Al ₂ O ₃	6,690	CrO ₃	0,0115
Fe ₂ O ₃	4,374	CdO	3,214E-05
CaO	4,293	PbO	0,0081
MgO	1,577	As ₂ O ₅	0,0010
Na ₂ O	0,2110	P ₂ O ₅	0,2552
K ₂ O	0,4015	SO ₃	0,2790

Skład fazowy jednego z krajowych popiołów lotnych „S-1” określono metodą rentgenograficzną za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego typu PHILIPS APD X-Pert PW3020 przy zastosowaniu promieniowania CuK α , monochromatyzowanego refleksyjnym monochromatorem grafitowym.

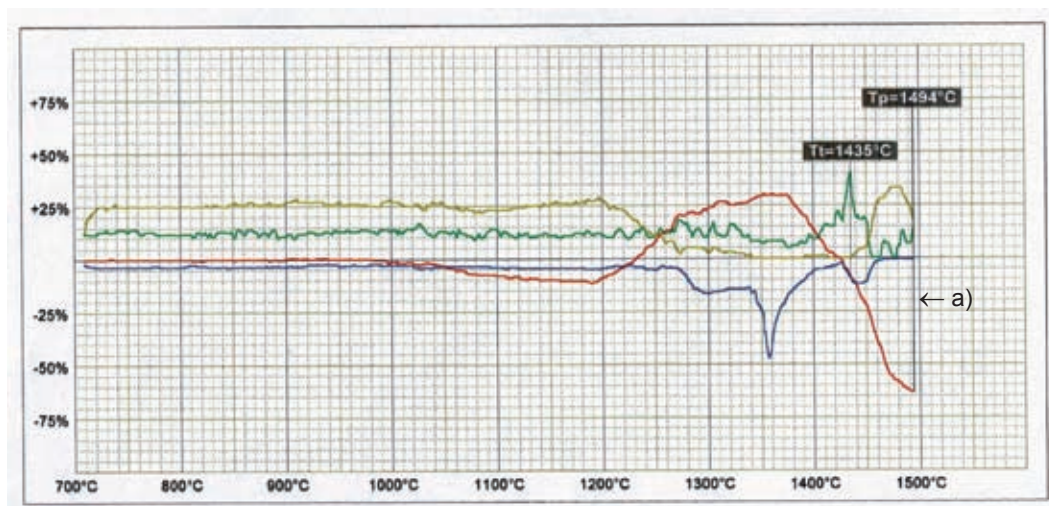
Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego „S-1” przedstawiono na rysunku 4. Na rysunku 5 przedstawiono charakterystykę zmian wysokości próbki badanego popiołu lotnego, natomiast rysunek 6 ukazuje zmiany kształtu badanej próbki w temperaturze jego topnienia i płynięcia. Przemianom fazowym popiołu lotnego występującym w zakresie

temperatury od około 1230°C do około 1420°C, towarzyszy wzrost jego objętości o około 30%, w porównaniu do objętości próbki popiołu lotnego określonej w temperaturze początku pomiaru (748°C).



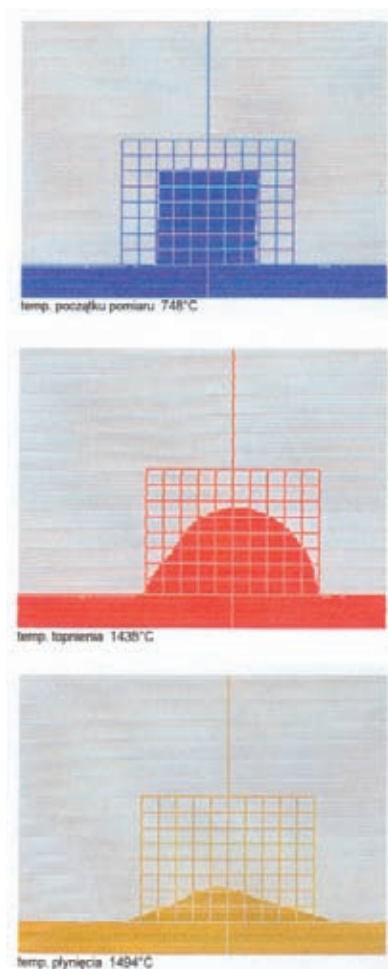
Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego „S-1”

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the „S-1” fly ash



Rys. 5. Przemiany fazowe i temperaturowe popiołu lotnego „S-1”. Linia a przedstawia zmianę wysokości badanej próbki

Fig. 5. Phase and thermal transformations proceeding in the „S-1” fly ash. The „a” line indicates changes in the height of the examined sample

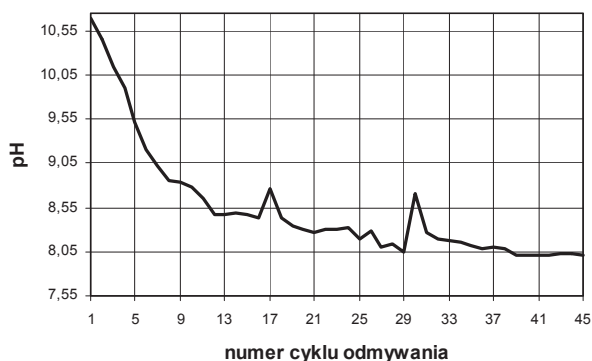


Rys. 6. Zmiany kształtu próbki popiołu lotnego „S-1” w temperaturach topnienia i płynięcia

Fig. 6. Changes in the „S-1” fly ash sample configuration at the temperatures of melting and flow

Istotnym czynnikiem, decydującym o możliwości wykorzystania popiołów lotnych jako osnowy ziarnowej mas formierskich jest stabilność ich składu chemicznego, mineralogicznego oraz wynikających z nich właściwości fizykochemicznych. W celu określenia wpływu modyfikacji popiołów lotnych, mającej na celu ograniczenie niepożądanych – z punktu widzenia ich zastosowania jako osnowy ziarnowej mas formierskich – składników, przeprowadzono proces ich odmywania oraz separacji magnetycznej [5]. Wyniki zmian wartości pH przedstawiono na rysunku 7.

Skład chemiczny popiołu lotnego po zastosowaniu procesu odmywania i demagnetyzacji przedstawia tabela 2. Skład fazowy badanych popiołów lotnych i ich pochodnych określono metodą rentgenograficzną przy zastosowaniu promieniowania $\text{CuK}\alpha$ monochromatyzowanego refleksyjnym monochromatorem grafitowym. Na kolejnych rysunkach (8, 9), przedstawiono uzyskane dyfraktogramy popiołu lotnego.



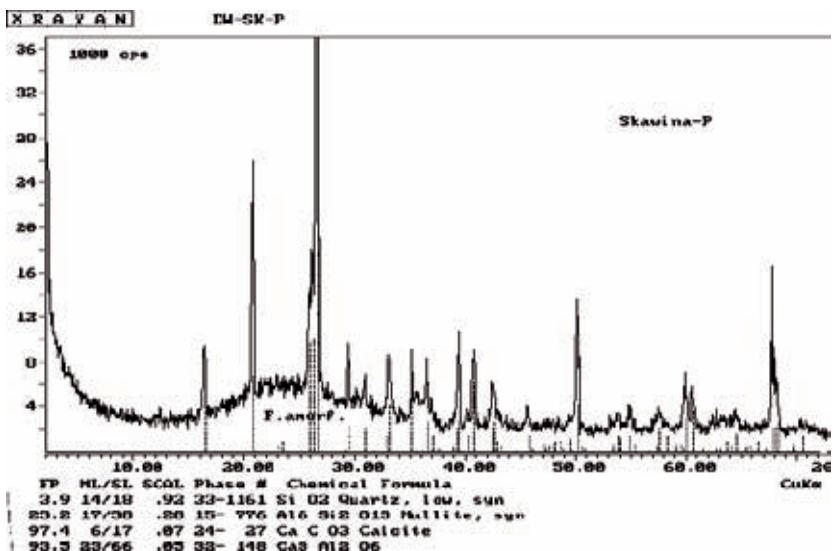
Rys. 7. Zmiana pH wody po 45 cyklach odmywania popiołu lotnego

Fig. 7. Changes in the water pH value after 45 cycles of fly ash washing

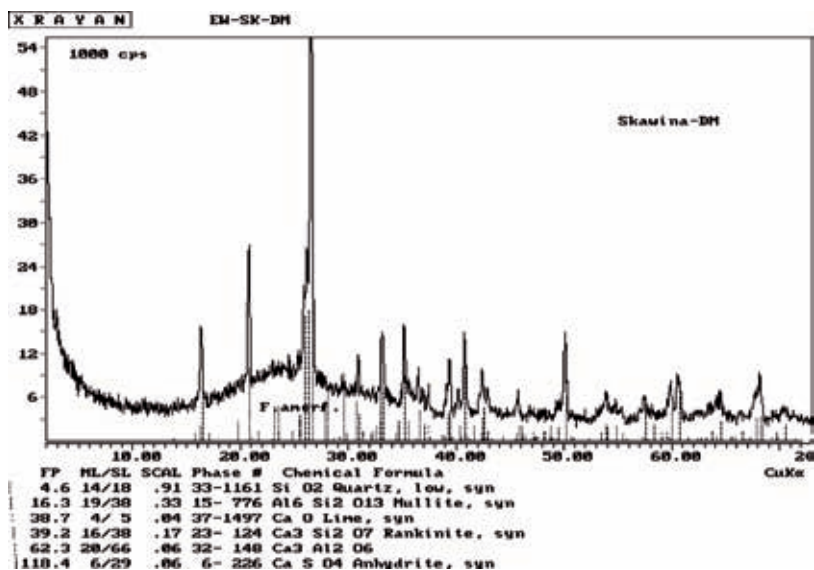
Tabela 2. Skład chemiczny popiołu lotnego po jego odmyciu i demagnetyzacji

Table 2. Chemical composition of fly ash after washing and demagnetisation

Pierwiastek	Popiół lotny odmyty, % wag.	Popiół lotny zdemagnetyzowany, % wag.
SiO ₂	78,5	79,2
Al ₂ O ₃	5,862	6,764
Fe ₂ O ₃	5,354	3,247
CaO	3,707	3,625
MgO	1,408	1,309
Na ₂ O	0,1678	0,2055
K ₂ O	0,2833	0,3724
ZnO	0,0311	0,0104
CrO ₃	0,0099	0,0111
CdO	1,8E-05	1,54E-05
PbO	0,0008	0,00149
As ₂ O ₅	<0,0010	<0,0010
P ₂ O ₅	0,2297	0,2646
SO ₃	0,2207	0,2265



Rys. 8. Rentgenogram badanego popiołu lotnego po jego odmyciu
Fig. 8. A radiograph of the examined fly ash after washing



Rys. 9. Rentgenogram badanego popiołu lotnego po jego demagnetyzacji
Fig. 9. A radiograph of the examined fly ash after demagnetisation

Przeprowadzono badania wpływu zastosowanych procesów na zmiany wartości gęstości helowej oraz powierzchni właściwej. W tabeli 3 zamieszczono wartości gęstości helowych oraz wartości powierzchni właściwej S_{BET} wyznaczone z niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu wykonanych w temperaturze 77,3 K, z zastosowaniem azotu jako adsorbentu w zakresie jego ciśnień względnych, p/p_0 , wynoszącym 0,6÷0,20.

Tabela 3. Wartości gęstości helowej d_{He} oraz powierzchni właściwych S_{BET} badanych popiołów lotnych

Table 3. Helium density values d_{He} and specific surfaces S_{BET} of the examined fly ash

Popiół lotny	d_{He} , m ³ /g	S_{BET} , m ² /g
przeznaczony do badań	3,0275	4,077
po odmyciu	2,2527	2,263
po demagnetyzacji	2,2438	3,112

Otrzymane wyniki potwierdzają badanie składu fazowego. Określona faza może być obecna w popiele, ale w ilości nie wykrywalnej i/lub w postaci zbyt słabo wykrystalizowanej. W składzie fazowym popiołu wyjściowego, obok fazy amorficznej dominuje kwarc i mullit (przekryształizowane szkliwo) jako główne składniki oraz hematyt i pochodne glinokrzemianu illitu.

Aglomeracja popiołów lotnych

Aglomeracja przy pomocy granulatorów talerzowych i/lub bębnowych jest jedną z tańszych metod scalania materiałów sypkich. W celu wybrania najkorzystniejszej techniki scalania (aglomeracji), zarówno w aspekcie ekonomiki, jak i parametrów teksturalnych otrzymywanych aglomeratów (wielkość uziarnienia, porowatość i wielkość powierzchni właściwej), badany popiół „S-1” poddano zarówno procesowi granulacji, jak i brykietowania [6, 7]. Granulację badanego popiołu wykonano w granulatorze talerzowym z wysoką burtą, natomiast brykietowanie przeprowadzono z zastosowaniem laboratoryjnej prasy walcowej.

W celu sprawdzenia rozkładu uziarnienia dla oczekiwanej frakcji 0,2÷0,4 mm, wykonano badanie składu ziarnowego, a otrzymane wyniki umieszczono w tabeli 4, wraz z analogicznymi danymi dla popiołu wyjściowego. Badanie to umożliwiło również obliczenie powierzchni geometrycznej badanych materiałów (S_{cum}). Jest to powierzchnia geometryczna, przy założeniu kulistych kształtów ziaren i współczynnika kształtu równym 1,00.

Wartości gęstości helowych oraz gęstości rтсiowych badanych materiałów podano w tabeli 5.

Tabela 4. Wyniki badań uziarnienia popiołu wyjściowego i granulatu o frakcji 0,2÷0,4 mm

Table 4. The results of the examinations of the grain size distribution in base fly ash and in granulate of 0,2÷0,4 mm fraction

Udział ziaren, % wag.	Popiół wyjściowy	Granulat ciśnieniowy 0,2÷0,4 mm
D10	15,3	161,7
D50 – mediana	40,2	205
D90	123	207,7
D – moda	19,3	207
$S_{cum.}$, m ² /g	0,0634	0,0134

Tabela 5. Wartości gęstości i porowatości ogólnej badanych próbek popiołu lotnego

Table 5. The values of density and general porosity in the examined samples of fly ash

Badany materiał	d_{Hg} , g/cm ³	d_{He} , g/cm ³	E, cm ³ /g
Popiół lotny wyjściowy	0,8339	3,0275	0,869
Granulacja ciśnieniowa popiołu lotnego	1,468	2,3842	0,263
Granulacja talerzowa popiołu lotnego	1,298	2,0858	0,291

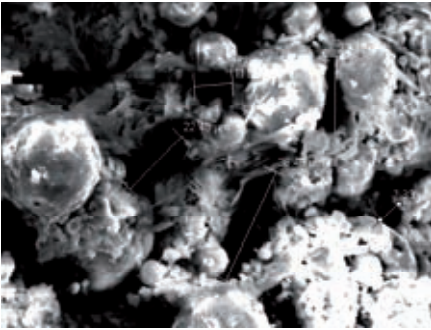
Dla pełniejszego scharakteryzowania tekstury (rozumianej jako wielkość powierzchni, porowatość ogólna, rozkład objętości porów w funkcji ich promieni) wyznaczono z niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu powierzchnie właściwe S_{BET} omawianych próbek.

Obliczone z równania Brunaura, Emetta i Tellera [8] wartości powierzchni właściwych S_{BET} wraz z wartościami powierzchni skumulowanych $S_{cum.}$ zamieszczono w tabeli 6.

Tabela 6. Wartości powierzchni właściwych S_{BET} i $S_{cum.}$ badanych próbekTable 6. The specific surface values S_{BET} and $S_{cum.}$ obtained in the examined samples

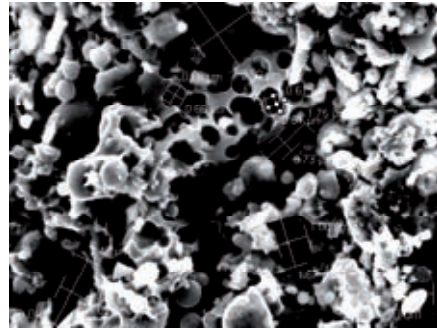
Badany materiał	$S_{cum.}$, m ² /g	S_{BET} , m ² /g
Popiół wyjściowy	0,0634	4,759
Granulacja ciśnieniowa popiołu lotnego	0,0134	3,391
Granulacja talerzowa popiołu lotnego	n.b.	1,615

Na podstawie powyższych obserwacji można stwierdzić, że aglomeracja ciśnieniowa, w przypadku materiału takiego jak popiół lotny, powoduje stosunkowo niewielkie zmiany powierzchni właściwej przy spadku porowatości ogólnej w wyniku powstawania porowatości wtórnej (międzyziarnowej). Zdjęcia mikroskopowe, wraz z mierzonymi wielkościami porów powstałych w wyniku stosowania obydwu sposobów aglomeracji przedstawiają rysunki 10 i 11.



Rys. 10. SEM (2500x) – aglomerat talerzowy popiołu lotnego

Fig. 10. SEM (2500x) – fly ash agglomerate from the disc granulator



Rys. 11. SEM (2500x) – aglomerat ciśnieniowy popiołu lotnego

Fig. 11. SEM (2500x) – fly ash agglomerate from the pressure granulator

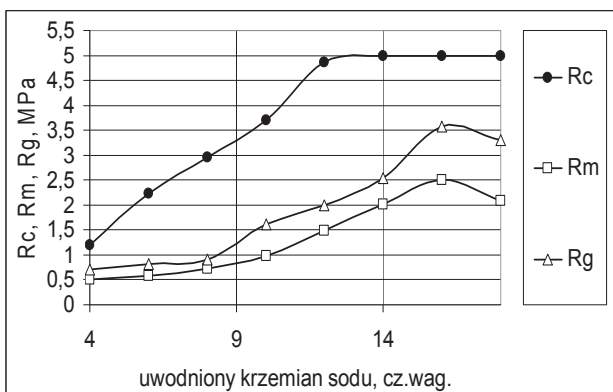
Jak widać na przedstawionych zdjęciach, obydwa sposoby aglomeracji nie prowadzą do wytworzenia litego materiału. Uzyskane aglomeraty mają strukturę porowatą, jednakże wyraźnie większymi porami charakteryzują się aglomeraty uzyskane w procesie granulacji talerzowej.

Masy formierskie wykonane z zastosowaniem popiołów lotnych jako osnowy ziarnowej

Opracowano technologię wytwarzania tego rodzaju mas formierskich ze spoiwem w postaci modyfikowanego chemicznie morfoaktywnymi, organofunkcyjnymi dodatkami uwodnionego krzemianu sodu, zgodnie z procesem termicznym oraz metodą ich utwardzania za pomocą CO_2 [9], a także z zastosowaniem metody *Shawa*.

Proces termicznego utwardzania próbek (w 300°C) z masy formierskiej zawierającej jako osnowę ziarnową nie aglomerowany popiół lotny, umożliwił uzyskanie przepuszczalności wynoszącej do $10 [10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}]$.

Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych próbek mas formierskich przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12 Wartości wytrzymałości na ściszenie R_c , rozciąganie R_m oraz zginanie R_g próbek mas formierskich utwardzanych termicznie

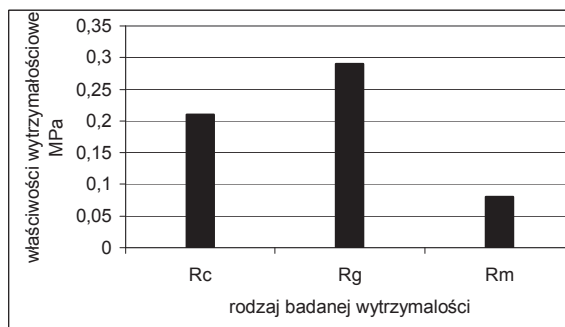
Fig. 12. Values of compression strength R_c , tensile strength R_m and bending strength R_g in the thermally hardened moulding mixtures

Przepuszczalność próbek wykonanych wg technologii *Shawa* wynosiła 50 do 60 [$10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$].

Na rysunku 13 przedstawiono wartości wytrzymałości próbek wykonanych według technologii *Shawa*.

Rys. 13. Wytrzymałość na ściskanie R_c , rozciąganie R_m i zginanie R_g próbek mas formierskich wykonanych wg technologii *Shawa*

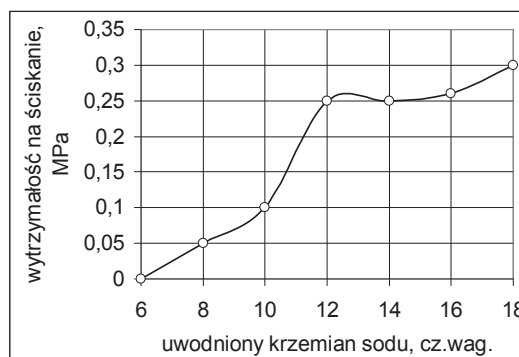
Fig. 13. Values of compression strength R_c , tensile strength R_m and bending strength R_g obtained in the *Shaw* moulding mixture samples



Po utwardzeniu próbek wykonanych z masy formierskiej utwardzanej z zastosowaniem „Procesu CO_2 ”, przeprowadzono badania ich wytrzymałości na ściskanie oraz przepuszczalności. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 14, 15.

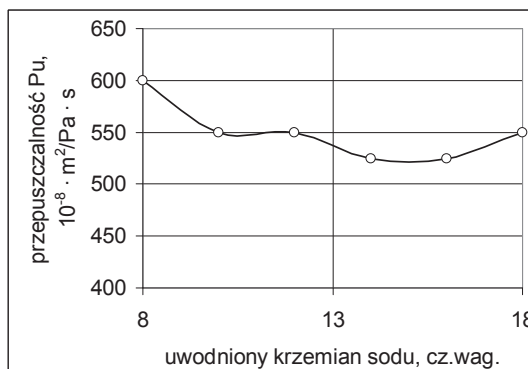
Rys. 14. Wytrzymałość na ściskanie próbek mas formierskich wykonanych według „Procesu CO_2 ”

Fig. 14. Values of compression strength in the CO_2 hardened moulding mixtures

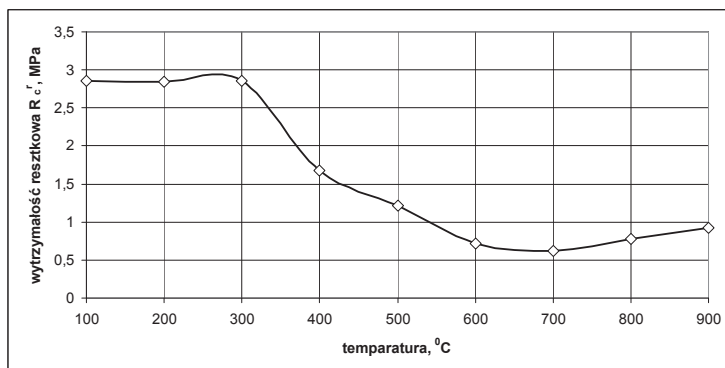


Rys. 15. Przepuszczalność próbek mas formierskich wykonanych według „Procesu CO_2 ”

Fig. 15. Permeability of the CO_2 hardened moulding mixtures



Badania wytrzymałości resztkowej masy formierskiej, określanej z wykorzystaniem próbek poddanych działaniu określonej temperatury przez czas wynoszący 30 minut, a następnie ochłodzonych do temperatury otoczenia, przeprowadzono z zastosowaniem masy formierskiej utwardzanej termicznie, z udziałem spoiwa w postaci uwodnionego krzemianu sodu modyfikowanego chemicznie morfoaktywnymi, organofunkcyjnymi dodatkami, wprowadzonego w ilości 8 cz.wag. w stosunku do osnowy ziarnowej (popiołu lotnego). Wyniki badań wytrzymałości resztkowej próbek badanych mas przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Zmiany wytrzymałości resztkowej masy formierskiej wykonanej z udziałem osnowy ziarnowej w postaci popiołu lotnego oraz uwodnionego krzemianu sodu R145"S"/MC1,0 w ilości 8 cz.wag. w stosunku do osnowy ziarnowej (popiołu lotnego)

Fig. 16. Changes in the residual strength of moulding mixture where the base material is fly ash and R145"S"/MC1,0 hydrated sodium silicate in an amount of 8 parts by weight respective of the granular base material (fly ash)

W celu określenia charakterystycznych temperatur przemian fazowych i temperaturowych badanych mas formierskich utwardzanych termicznie, zawierających 8 cz.wag. uwodnionego krzemianu sodu modyfikowanego chemicznie i masy wykonanej zgodnie z metodą *Shawa*, zastosowano mikroskop wysokotemperaturowy, przy prędkości grzania próbek wynoszącej 10°C/minutę oraz rejestracji obrazu co 1,5°C.

W wyniku przeprowadzonych badań możliwości zastosowania popiołu lotnego jako osnowy ziarnowej mas formierskich, można stwierdzić, że stosowanie mas formierskich wykonanych z udziałem nie aglomerowanego popiołu lotnego jako osnowy ziarnowej oraz spoiw krzemianowych, jest możliwe (w aspekcie ich przepuszczalności) pod warunkiem zastosowania utwardzania termicznego w temperaturze zapewniającej, zarówno utwardzanie spoiwa krzemianowego, jak i usunięcia z niego niskotemperaturowej fazy ciekłej. Zawartość spoiwa w postaci uwodnionego krzemianu sodu, w masach formierskich utwardzanych termicznie oraz z zastosowaniem CO₂ powinna wynosić (w aspekcie ich właściwości wytrzymałościowych oraz wytrzymałości resztkowej) 8÷12 cz.wag. w stosunku do osnowy ziarnowej (popiołu lotnego). Zastosowanie popiołu lotnego jako osnowy ziarnowej w metodzie *Shawa* jest w pełni uzasadnione technologicznie.

Charakterystyka, zarówno zmian wytrzymałości resztkowej, jak i przemian fazowych oraz temperaturowych mas formierskich utwardzanych termicznie oraz wykonanych według metody *Shawa*, wskazują na możliwość ich zastosowania w wytwarzaniu form i rdzeni dla stopów o temperaturze zalewania nie przekraczającej około 1000°C.

Aglomeracja ciśnieniowa popiołu lotnego umożliwia uzyskanie mas formierskich z jego udziałem jako osnowy ziarnowej. Masy, w których zastosowano jako spoiwo uwodniony krzemian sodu, charakteryzują się bardzo dobrą przepuszczalnością, osiągającą wartość od około 500 do około 600 [$10^{-8} \cdot \text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$]. Umożliwia to wykorzystanie tak spreparowanej osnowy ziarnowej np. w metodzie utwardzania z zastosowaniem CO_2 , w której odpowiednie właściwości filtracyjne gazu (CO_2) przez masę formierską odgrywają zasadniczą rolę.

Odlewy ze stopu aluminium wykonane z zastosowaniem rdzeni wykonanych z masy formierskiej, zawierającej popiół lotny jako osnowę ziarnową

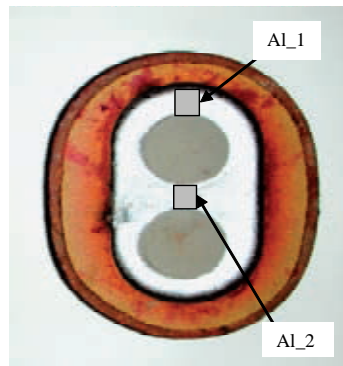
Z zastosowaniem rdzeni, sporządzonych z masy formierskiej, w której osnową ziarnową był nie aglomerowany popiół lotny „S-1”, natomiast spoiwem modyfikowany chemicznie uwodniony krzemian sodu R145”S”/MC1,0 o module $M = 2,1$ i gęstości $1,45 \text{ g/cm}^3$ w ilości 6% wag. w stosunku do popiołu lotnego, wykonano serię odlewów stosowanych w technologicznej próbie oceny skłonności mas rdzeniowych do ich usuwania z odlewu [10]. Odlewy wykonano ze stopu aluminium składzie – % wag.: Zn–6,0; Mg–2,0; Cu–1,6; Mn–0,5; Cr – 0,2; Al - reszta (AlZn6Mg2Cu1,5Cr), zalewanego w temperaturze 720°C. Po usunięciu rdzeni z badanych odlewów, stwierdzono że jakość odtwarzanej przez rdzenie powierzchni odlewu jest bardzo dobra (rys. 17). Usuniętą z odlewów masę rdzeniową przeznaczono do dalszych badań związanych z recyklingiem masy odpadowej popiołu lotnego.



Rys. 17. Powierzchnia odlewu próbnego ze stopu AlZn6Mg2Cu1,5Cr odtworzona przez rdzeń wykonany z masy rdzeniowej, zawierającej popiół lotny jako osnowę ziarnową oraz spoiwo w postaci uwodnionego krzemianu sodu utwardzone termicznie

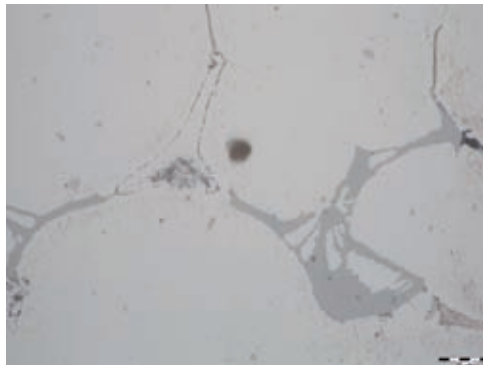
Fig. 17. The internal surface of pilot casting poured from AlZn6Mg2Cu1,5Cr alloy, reproduced by a core made from the core mixture containing fly ash as a base material and binder in the form of thermally hardened hydrated sodium silicate

W celu określenia wpływu zastosowanej masy formierskiej z udziałem popiołu lotnego jako osnowy ziarnowej, na skład chemiczny i morfologię granicznej warstwy odlewu, z uzyskanego odlewu próbnego wycięto próbki do badań metalograficznych oraz morfologii badanego mikroobszaru (rys. 18). Uzyskano wyniki badań w postaci mikrofotografii i opisanych widm EDS (rys. 19-20).



Rys. 18. Miejsca pobrania próbek z odlewu próbnego do badań metalograficznych oraz morfologii badanego mikroobszaru

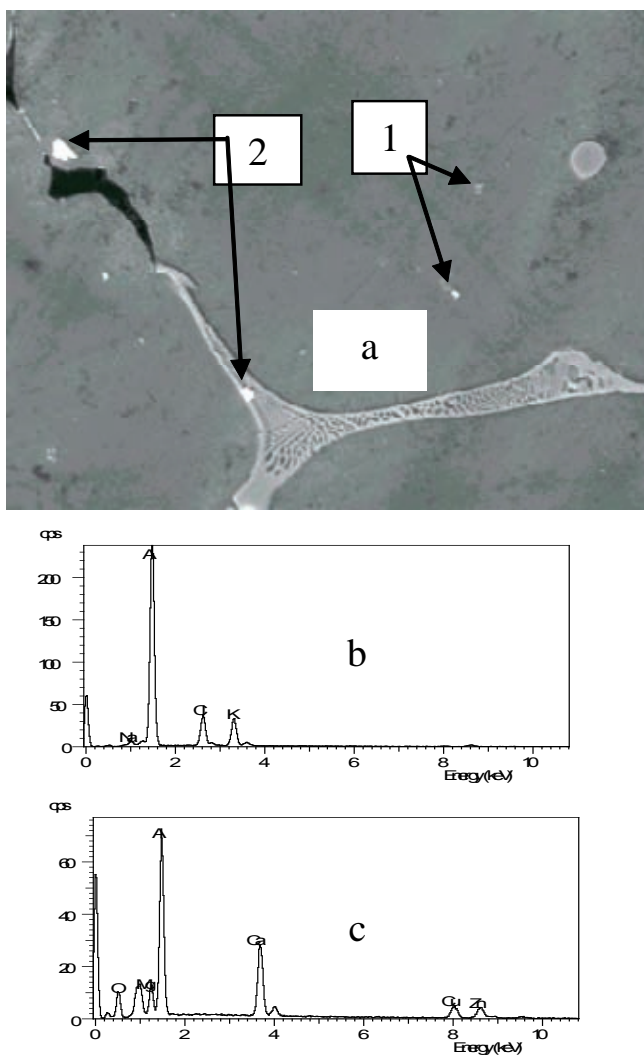
Fig. 18. Spots where samples were taken from pilot casting for the metallographic and morphology examinations in selected microregions



Rys. 19. Mikrostruktura odlewu próbnego w obszarze Al_1. Zgląd trawiony 1% HF, pow. 500x

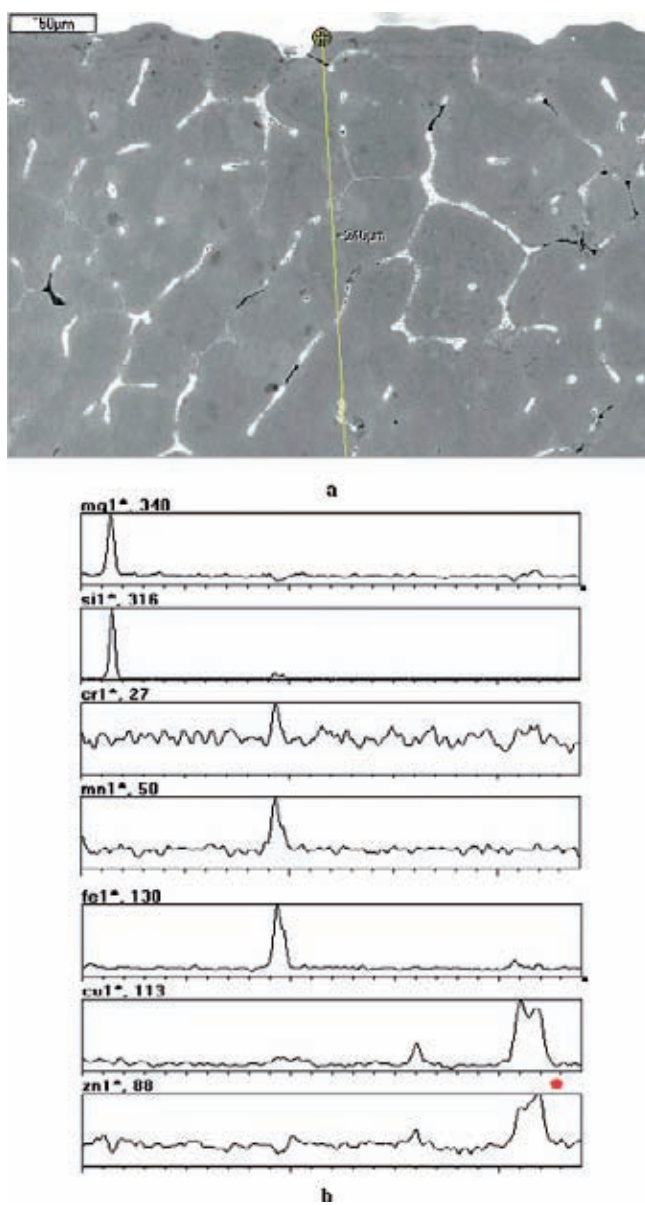
Fig. 19. Microstructure of pilot casting in Al_1 region. Polished section etched with 1% HF, magn. 500x

Analiza rozkładu stężenia wybranych składników stopu, z którego wykonano odlew próbny, nie wykazała obecności wykrywalnej mikrosegregacji w strefie peryferyjnej przekroju odlewu próbnego, sąsiadującej z formą (rys. 21-23). Mikrosegregacja składników do cieczy resztkowej podczas krzepnięcia stopu, wytworzyła skład fazowy złożonych eutektyk na granicach ziaren. Obserwowana mikrostruktura jest charakterystyczna dla stopu Al-Zn6Mg2Cu1,5Cr. W związku z powyższym można stwierdzić, że popiół lotny jako osnowa ziarnowa mas formierskich, nie wpływa na zmianę mikrostruktury oraz morfologii odlewu próbnego wykonanego ze stopu aluminium.



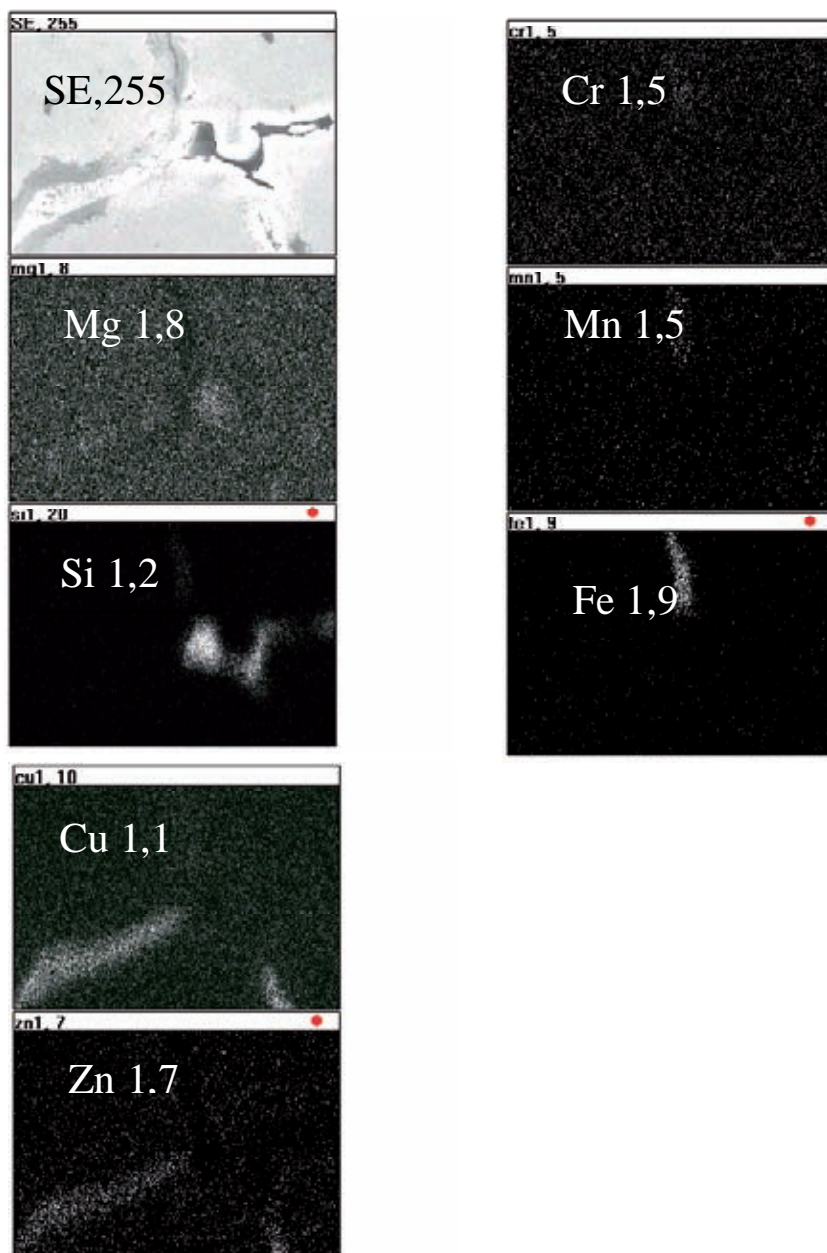
Rys. 20. Próbkę z obszaru Al₁: a – morfologia badanego mikroobszaru (pow. 2400x), b – widmo EDS punkty 1, c – widmo EDS punkty 2

Fig. 20. Sample from Al₁ region: a – morphology of the examined microregion (magn. 2400x), b – EDS spectrum, point 1, c – EDS spectrum, point 2



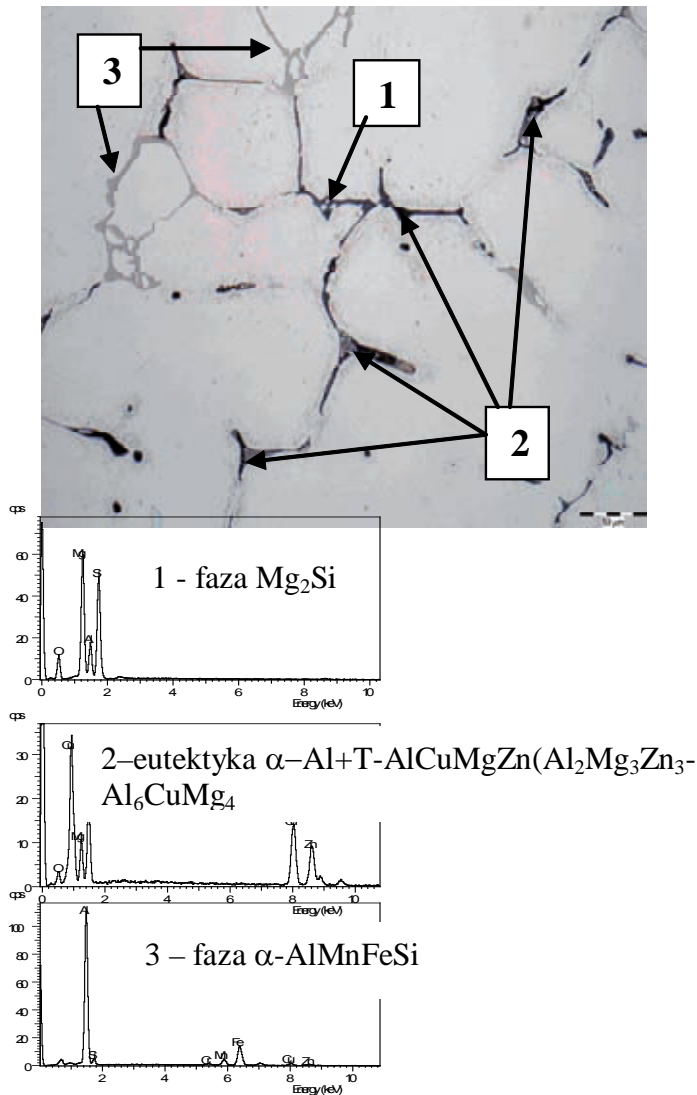
Rys. 21. Próbkę z obszaru Al_2: a – morfologia badanego mikroobszaru (pow. 500x), b – rozkład liniowy pierwiastków w mikroobszarze a

Fig. 21. Sample from Al_2 region: a – morphology of the examined microregion (magn. 500x), b – the linear distribution of elements in microregion a



Rys. 22. Próbkę z obszaru Al_2. Morfologia badanego mikroobszaru (pow. 500x) oraz rozkład powierzchniowy wybranych pierwiastków

Fig. 22. Sample from Al_2 region. Morphology of the examined microregion (magn. 500x) and surface distribution of selected elements



Rys. 23. Identyfikacja faz międzymetalicznych występujących w badanym stopie

Rys. 23. Identification of intermetallic phases present in the examined alloy

Właściwości fizykochemiczne osnowy ziarnowej w postaci popiołów lotnych, zużytej w procesie odlewania

Do badań wykorzystano dwa podłoża ceramiczne [11]:

1. **A** - „popiół lotny „S-1” – uwodniony krzemian sodu R145”S”/M1,0 – dioctan glikolu etylenowego”
2. **B** - „popiół lotny „S-1” – krzemian etylu”.

Jako stop odlewniczy zastosowano stop AlZn6Mg2Cu1,5Cr. Zwilżalność podłoży ceramicznych **A** i **B** przez ciekły stop określano na podstawie pomiarów kąta zwilżania (θ) metodą kropli leżącej. Badania przeprowadzono w temperaturze 700°C w ciągu 15 min w warunkach próżni dynamicznej wytwarzanej za pomocą pompy turbomolekularnej. Stosowano procedurę wspólnego nagrzewania badanej pary materiałów (podłoże ceramiczne i stop Al) do temperatury badań z szybkością grzania ok. 10°C/min.

W badaniach zastosowano dodatkowo spektrometr kwadrupolowy do analizy gazów resztkowych w komorze próżniowej.

Wyniki porównawcze dla podłoża **A** i **B** (bez wstępnej obróbki termicznej) przedstawiono odpowiednio na rysunkach 24a i 24b, natomiast rysunek 24c ilustruje dane dla podłoża **B** po jego wstępnym wypaleniu na powietrzu, w temperaturze 700°C, bezpośrednio przed jego włożeniem do komory próżniowej.

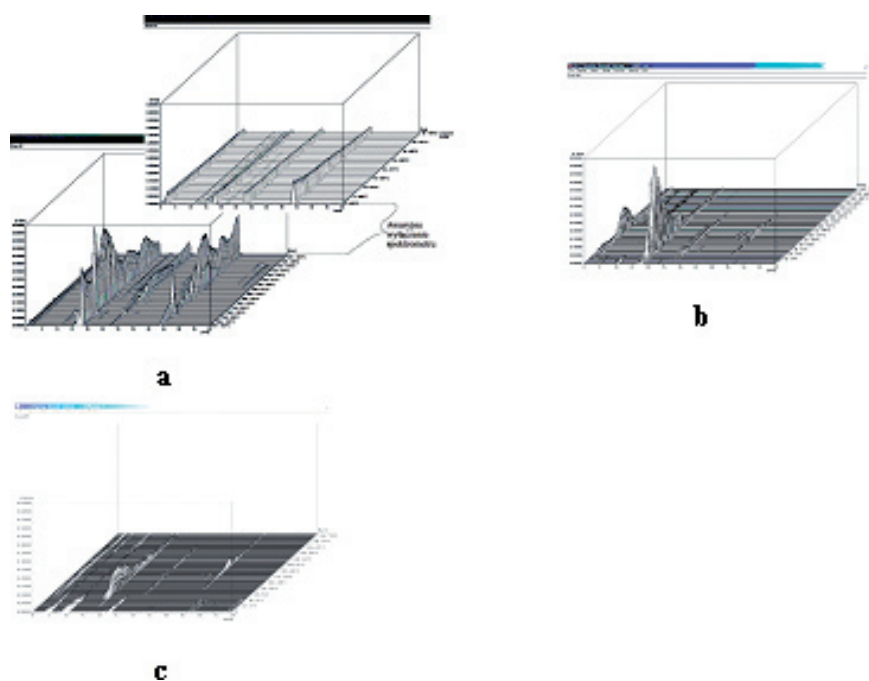
Podłoża **A** charakteryzują się znacznie większą wydzielalnością gazów, przy czym proces wydzielania gazów staje się intensywny już w znacznie niższych temperaturach, w procesie nagrzewania podłoży do wymaganej temperatury 700°C. Przejawia się to między innymi w gwałtownym pogorszeniu próżni w temperaturze ok. 270°C (25 minuta grzania) i wzroście ciśnienia powyżej poziomu dopuszczalnego dla pracy spektrometru kwadrupolowego. Porównanie intensywności występowania mas atomowych wykazuje, że podczas nagrzewania podłoża wydziela się głównie wodór, para wodna, CO oraz węglowodory.

Przy stosowanej szybkości nagrzewania ok. 10°C/min, największa ilość gazów wydziela się podczas grzania w zakresie 100÷250°C i proces ten wyraźnie słabnie w temperaturze ok. 580°C, osiągając stan równowagi w temperaturze ok. 650°C.

W przypadku podłoża **B** wstępnie wypalonego w 700°C, proces wydzielania gazów jest znacznie zredukowany, a głównym składnikiem jest para wodna (rys. 24c, 25).

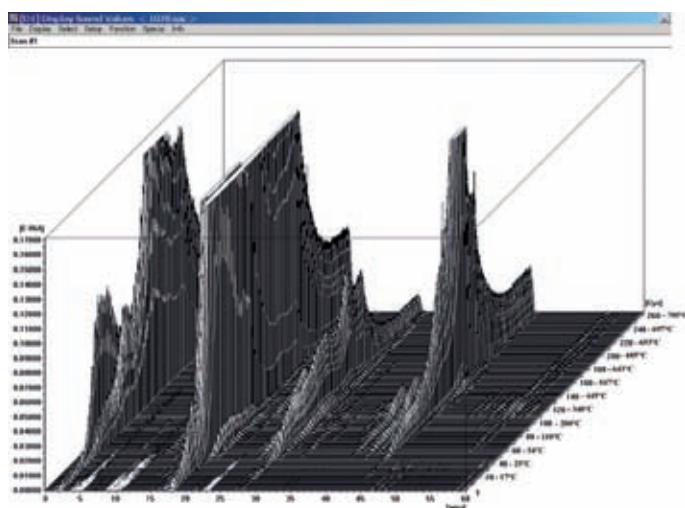
Przedstawione wyniki analizy zachowania się podłoży podczas wygrzewania pozwalają wyjaśnić rozbieżności w wynikach badań kinetyki ich zwilżania przez wybrany stop Al-Si. Pomimo, że zastosowano identyczną procedurę badań, w tym wielkość próbek oraz szybkość nagrzewania, w przypadku podłoży **A** poziom próżni uzyskanej w temperaturze badań jest o jeden rząd niższy w porównaniu do podłoży **B**. W temperaturze 700°C, w ciągu 15 minut badań ciśnienie w komorze zmienia się w przypadku podłoża **A** od $1,34 \times 10^{-4}$ hPa do $3,78 \times 10^{-5}$ hPa, natomiast w przypadku podłoża **B** od $6,56 \times 10^{-5}$ do $2,87 \times 10^{-5}$ hPa. Dla porównania, wstępne wypalenie podłoża **B** na powietrzu w temperaturze 700°C, a następnie jego wygrzewanie w próżni (w tej samej temperaturze w ciągu 15 minut) i natychmiastowe umieszczenie próbki metalu na tak przygotowanym podłożu, bezpośrednio w komorze próżniowej bez jej otwierania (brak kontaktu próbki z powietrzem), pozwala uzyskać „najlepszą” próżnię w teście zwilżalności. Ciśnienie w komorze wynosiło od $4,78 \times 10^{-7}$ hPa (początek testu w 700°C) do $4,65 \times 10^{-7}$ hPa (koniec testu).

Obecność w komorze badawczej gazów utleniających (głównie par H₂O oraz O₂ i CO) powoduje, że próbka stopu aluminium ulega utlenianiu podczas nagrzewania do temperatury badań i dalszego jej wygrzewania w 700°C. Analiza danych gazów resztkowych w komorze wykazuje, że po osiągnięciu temperatury zbliżonej do temperatury topnienia badanego stopu następuje zmniejszenie ilości pary wodnej kosztem zwiększenia udziału wodoru (rys. 26).



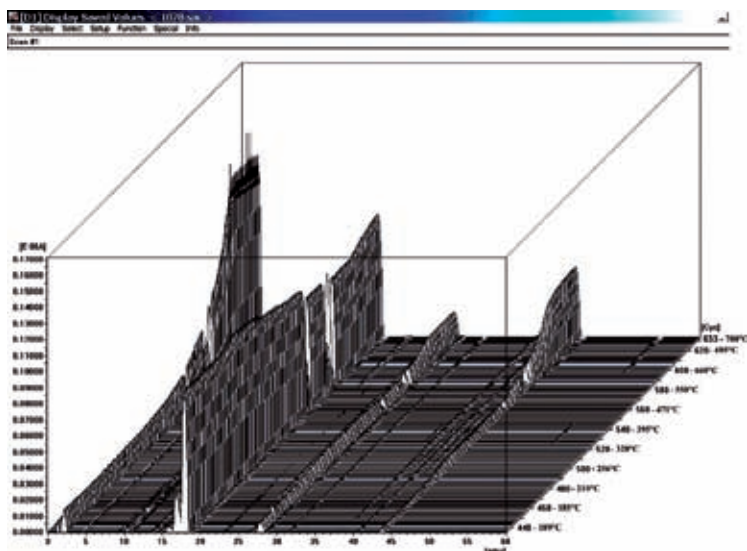
Rys. 24. Zmiana intensywności mas atomowych jonów składników wydzielających się z układu:
a) A, b) B, c) B w funkcji cyklu (czasu) działania temperatury do 700°C

Fig. 24. Changes in the atomic mass intensity of ions of the constituents precipitating from systems:
a) A, b) B, c) B in function of the temperature cycle (time) effect of up to 700°C



Rys. 25. Widok powiększonej części rysunku 24c

Fig. 25. View of an enlarged fragment of figure 24c



Rys. 26. Zmiana intensywności mas atomowych jonów składników wydzielających się z układu: **B** w funkcji cyklu (czasu) działania temperatury do 700°C, podczas pomiaru kąta zwilżania

Rys. 26. Changes in the atomic mass intensity of ions of the constituents precipitating from system **B** in function of the temperature cycle (time) effect of up to 700°C during the wetting angle measurement

Sugeruje to, że istotne znaczenie w tym procesie odgrywa reakcja aluminium z parami wody ($2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$). Reakcja ta jest główną przyczyną powstawania na powierzchni kropli metalu powłoki tlenkowej. Ponieważ powłoka ta jest ciągła i zwarta, stanowi naturalną barierę przed bezpośrednim kontaktem ciekłego stopu z podłożem. Wyjaśnia to, że pomimo wysokiej reaktywności ciekłego Al i jego stopów w kontakcie z materiałami zawierającymi SiO_2 , mullit i kaolin, nie stwierdzono oddziaływania kropli z badanymi podłożami. Przedstawiony sposób ich wykonania i preparatyki zapewnia uzyskanie względnej stabilności chemicznej, która w rozpatrywanym aspekcie badań pozwala na zastosowanie takich materiałów jako materiału form i rdzeni dla odlewów ze stopów aluminium.

Przeprowadzone badania wskazują, że wstępna obróbka termiczna (wygrzewanie) badanych układów materiałów ceramicznych, w temperaturze do około 250°C, w znacznym stopniu zmniejsza ilość wydzielających się gazów podczas nagrzewania tych układów do temperatury 700°C. Należy również stwierdzić, że w wyniku zachodzących reakcji Al z parą wodną oraz braku stabilności podłoża ceramicznego, możliwe jest określenie jedynie pozornych wartości kątów zwilżania w badanych układach. Zatem, badane układy „(A,B) – stop AlZn6Mg2Cu1,5Cr ”, charakteryzują się względną stabilnością chemiczną i mogą być zastosowane jako materiał do wytwarzania form i rdzeni dla stopów aluminium.

Popiół lotny jako faza zbrojąca kompozytów ALFA

Zużyta masa formierska stanowiła fazę zbrojącą kompozytu ALFA (nazwa polska, zaproponowana przez prof. Jerzego J. Sobczaka z Instytutu Odlewnictwa), w którym ma-

trycą był stop aluminium AK9 (AlSi9Mg). Fazę zbrojącą w ilości 5% wag. wprowadzono do ciekłego stopu aluminium o temperaturze 720°C. Standardowe próbki do badań wytrzymałościowych oraz pomiaru twardości wykonano w formie metalowej i oznaczono następująco:

1. AK9 – próbka wykonana ze stopu AK9,
2. AK9/T – próbka wykonana ze stopu AK9 oraz poddana procesowi przesycania w temperaturze 540°C przez 8 godzin i starzenia w temperaturze 245°C przez 3 godziny,
3. AK9/FA5 – próbka wykonana z kompozytu,
4. AK9/FA5/T – próbka wykonana z kompozytu oraz poddana procesowi przesycania w temperaturze 540°C przez 8 godzin i starzenia w temperaturze 245°C przez 3 godziny.

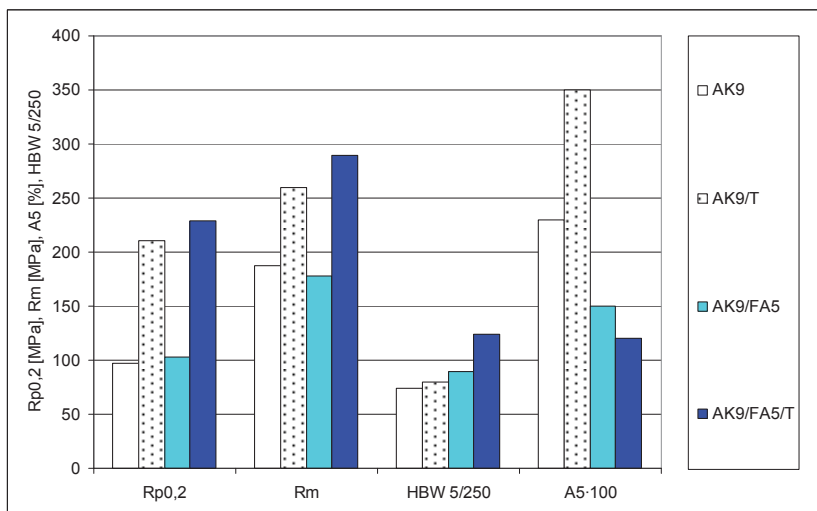
Średnie wyniki z przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 7 oraz na rysunku 27.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że materiał wyjściowy próbek (stop aluminium) oraz wytworzony kompozyt, nie poddane obróbce cieplnej, charakteryzują się zbliżonymi wartościami $R_{p0.2}$, R_m , HBW 5/250. Wartość A_5 jest w przypadku kompozytu mniejsza od analogicznej wartości dla materiału wyjściowego o około 35%. Po zastosowaniu obróbki cieplnej materiału wyjściowego próbek (stopu aluminium) oraz wytworzonego kompozytu, $R_{p0.2}$ i R_m kompozytu wzrasta o około 10% w porównaniu do analogicznych wartości materiału wyjściowego. Wartość A_5 kompozytu maleje o około 60%, natomiast wartość HBW 5/250 wzrasta o około 55%, w porównaniu do analogicznych wartości materiału wyjściowego.

Tabela 7. Właściwości mechaniczne oraz twardość badanych materiałów

Table 7. Mechanical properties and hardness of the examined materials

Oznaczenie próbek	$R_{p0.2}$, MPa	R_m , MPa	A_5 , %	HBW 5/250
AK9	97,4	187,5	2,3	74,0
AK9/T	210,2	260,0	3,5	79,9
AK9/FA5	103,0	177,6	1,5	89,4
AK9/FA5/T	229,0	289,0	1,2	124,5



Rys. 27. Właściwości mechaniczne oraz twardość próbek materiału wyjściowego przed (AK9) i po obróbce termicznej (AK9/T) oraz kompozytu wytworzonego z zastosowaniem materiału wyjściowego i zużytej masy formierskiej z osnową w postaci popiołu lotnego jako fazy zbrojącej, przed (AK9/FA5) i po obróbce termicznej (AK9/FA5/T)

Fig. 27. Mechanical properties and hardness of the base material samples (aluminium alloy of the following chemical composition before (AK9) and after (AK9/T) the heat treatment and of composite fabricated from the base material and fly ash-based waste moulding mixture used as a reinforcing phase before (AK9/FA5) and after (AK9/FA5/T) the heat treatment

Podziękowania

Przedstawione wyniki badań uzyskano w ramach realizacji projektu badawczego własnego nr 3 T08B 063 27 pt.: „Innowacyjna koncepcja opracowania mas formierskich w ekologicznym aspekcie utylizacji popiołów lotnych (dwustopniowy recykling), finansowanego przez MNiSzW. Autor pragnie również podziękować za pomoc w przeprowadzeniu badań dr Ewie Wiśła-Walsh z Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica oraz prof. dr hab. inż. Jerzemu J. Sobczakowi, doc. dr hab. inż. Natalii Sobczak, dr inż. Małgorzacie Warmuzek, mgr inż. Wojciechowi Leśniewskiemu, mgr inż. Krzysztofowi Hübnerowi, mgr inż. Pawłowi Darłakowi i inż. Maciejowi Szolcowi z Instytutu Odlewnictwa w Krakowie.

Literatura

1. Purgert R., Baliński A., Sobczak J., Darłak P.: Using fly ash-based foundry composition for molds and cores (FASAND) to pour iron castings, *Odlewnictwo – Nauka i Praktyka*, 2006, nr 2, s. 3-17
2. Purgert R., Baliński A., Sobczak J., Darłak P., Szolc M., Sobczak N.: Fly ash for synthesis of new foundry sands (FASAND), *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji Politechniki Poznańskiej*, 2006, vol. 26, nr 1, s.123-131

3. Baliński A., Izdebska-Szanda I.: The Economical and Ecological Aspects of Using the Modified Water-glass and Fly Ash as an Additive to Green Sands, Conferenc Proceedings, 46 Foundry Conference, Portorož, 2006, s. 39 (CD)
4. Baliński A., Darlak P., Purgert R., Sobczak J.: Application of fly ash to moulds and cores making, Międzynarodowa Konferencja Defektoskopii, Sozopol, 2006, nr 3, s. 277-287
5. Baliński A.: The Effect of wash cleaning and demagnetization process on the fly ash physico-chemical properties, Archives of Foundry Engineering, 2007, vol. 7, no 2, pp. 125-128
6. Baliński A., Wisła-Walsh E.: An effect of the fly ash agglomeration technique on the texture of the fabricated agglomerates, Journal of Materials Processing Technology (lista filadelfijska 0924-0136), (przyjęty do druku w 2007)
7. Baliński A.: Charakterystyki teksturalne popiołu lotnego oraz mas formierskich na osnowie popiołu lotnego, Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji Politechniki Poznańskiej, 2007, vol. 27, nr 1, s. 17-25
8. Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: Nauka o procesach ceramicznych, PWN, Warszawa, 1992
9. Baliński A.: Popiół lotny jako osnowa mas formierskich wytwarzanych z zastosowaniem wybranych technologii, Technological Engineering, 2007, nr 1, t. IV, s. 98-100, ISSN 1336-5967
10. Baliński A.: Physico-chemical characteristic of aluminium alloy castings manufactured with cores containing fly ash as a base material, Archives of Foundry Engineering, 2008, vol. 8, Issue 2, pp. 5-8, ISSN 1897-3310
11. Baliński A., Sobczak N., Radziwiłł W., Nowak R.: Badania oddziaływania ciekłego stopu aluminium z popiołem lotnym jako osnową mas formierskich, Archiwum Odlewnictwa, 2006, t. 6, nr 18, s. 379-384

Recenzent: prof. dr hab. inż. Zbigniew Górny