

Szko piankowe otrzymane na bazie popiołów lotnych ze spalania biomasy

DR INŻ. ANNA ZAWADA, DR INŻ. IWONA PRZERADA, DR INŻ. MAŁGORZATA LUBAS
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW,
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Wprowadzenie

Obecnie w budownictwie istnieje potrzeba poszukiwania i stosowania nowych materiałów o atrakcyjnych cechach użytkowych i korzystnych właściwościach termicznych, izolacyjnych i akustycznych. Przykładem takiego materiału może być termoizolacyjne szkło piankowe, które można stosować tam, gdzie wymagana jest doskonała izolacja cieplna i dźwiękochłonna, niepalność oraz występuje stałe nawilgocenie. Szkło piankowe ze względu na wysokie walory użytkowe, może być stosowane w budownictwie, przemyśle chłodniczym, chemicznym, okrętowym, energetyce jądrowej i wielu innych dziedzinach. Może stanowić alternatywę dla kruszyw drogowych jako składnik podłoża autostrad układanych na terenach podmokłych i grząskich, jak również być wykorzystane jako osłony dźwiękochłonne [1, 2].

Rozwój współczesnego przemysłu wiąże się nieodrodnie z produkcją coraz większej ilości odpadów. Poza znacznymi kosztami związanymi z ich składowaniem – powodują one degradację środowiska naturalnego, dlatego istotnym zadaniem naukowców oraz technologów stały się próby wykorzystania odpadów w różnych gałęziach przemysłu. Produkcja termoizolacyjnego szkła piankowego jest kosztowna m.in. ze względu na cenę surowców, dlatego warto poszukać źródeł pozyskiwania tańszego surowca, którym mogą być odpady przemysłowe. W przypadku spieniania szkła korzystne jest tworzenie piany charakteryzującej się małą różnicą rozmiarów pęcherzyków. Trwałość piany gwarantuje dopasowanie w przestrzeni czasowo-temperaturowej poziomu wartości takich parametrów, jak [1]:

- lepkość szkła,
- napięcie powierzchniowe,
- ciśnienie parcjale gazu.

Oprócz tych parametrów na proces spieniania szkła piankowego mają wpływ:

- skład ziarnowy proszku szklanego i czynnika spieniającego,
- warunki podgrzewania zestawu do spieniania,
- ilość i rodzaj dysocjującego środka spieniającego.

Czynnik spieniający nie powinien ulegać dysocjacji poniżej temperatury mięknięcia szkła, gdyż przedwczesne wydzielanie się fazy gazowej przed zlepianiem się ziaren proszku szklanego uniemożliwia przebieg procesu spieniania. Ciśnienie cząstkowe fazy gazowej powinno wzrastać stopniowo i w możliwie szerokim zakresie temperatur, gwarantującym przy spienianiu odpowiednią lepkość i napięcie powierzchniowe. Jeśli warunki te nie zostaną spełnione, faza

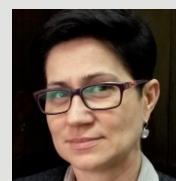
SŁOWA KLUCZOWE

szkło piankowe, popiół lotny, stłuczka szklana, proces spieniania

KEYWORDS

foam glass, fly ash, glass cullet, foaming process

dr inż. Anna Zawada



Adiunkt w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej i członek Stowarzyszenia Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów. Zainteresowania naukowe oscylują w obszarze szkła, dewitrykatów

oraz materiałów spiekanych na bazie drobnofrakcyjnych surowców odpadowych.

e-mail: zawada@wip.cz.pl

STRESZCZENIE

W pracy poddano ocenie możliwości spieniania popiołów lotnych powstałych przy spalaniu 100% biomasy oraz zestawów zawierających oprócz popiołu lotnego również stłuczkę szklaną ze szkła opakowaniowego. Wybrane zestawy poddano procesowi spieniania z wykorzystaniem dobranych eksperymentalnie, optymalnych parametrów temperatury. Otrzymane szkło piankowe zbadano pod kątem mikrostruktury i właściwości fizycznych. Przeprowadzone badania pozwoliły ocenić skłonność do spieniania zarówno samego popiołu lotnego, jak i przy współdziałaniu stłuczki szklanej. Stwierdzono, iż zasadniczy wpływ na tworzenie się porowatej struktury ma udział wprowadzonego odpadu amorficznego w postaci stłuczki szklanej oraz temperatura procesu. Obecność fazy amorficznej sprzyja wzrostowi udziału porów zamkniętych, a tym samym ma wpływ na istotne parametry fizyczne, tj. gęstość, porowatość i nasiąkliwość.

SUMMARY

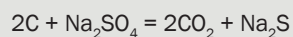
Foam glass obtained on the basis of fly ash from the combustion of biomass

The paper evaluates the possibility of foaming of fly ash resulting from the 100% of the biomass combustion, and kits containing fly ash and packaging glass cullet as well. The selected sets were subjected to the foaming process using experimentally the selected optimum temperature-time parameters. The resulting foam glass was tested for physical properties and microstructure. The study allowed to assess the foaming tendency of both the fly ash, and the material containing the glass cullet. It has been found that the packaging glass cullet and the process temperature have a significant influence on the porous structure formation. The amorphous phase favors the increase in the proportion of closed pores and thus affects the important physical parameters, i.e. the density, porosity, and water absorption.

gazowa może okazać się niewystarczająco prężna do spienienia masy szkła, lub może nastąpić rozerwanie się ścianek komórek.

Szko piankowe charakteryzuje się porowatą (komórkową) strukturą wewnętrzną, której powstanie jest zależne od doboru odpowiednich surowców oraz warunków ich wysokotemperaturowego przetworzenia. Czynnikiem, który umożliwia rozwinięcie powierzchni komórek jest niskie napięcie powierzchniowe. Jego wartość dla każdego szkła zmienia się w dużym zakresie – ze wzrostem temperatury maleje. Korzystny wpływ na tworzenie piany mają substancje obniżające napięcie powierzchniowe. Drugim czynnikiem wpływającym na szybkość tworzenia się piany jest lepkość szkła. Zależy ona od składu chemicznego i temperatury, której wahania w granicach 5–10°C wywołują już dostrzegalną zmianę lepkości. Powstała piana jest nietrwała do czasu utrwalenia, tj. podwyższenia lepkości. Oba te czynniki, czyli napięcie powierzchniowe i lepkość muszą działać jednocześnie, gdyż warunkiem prawidłowego spieniania szkła jest duża lepkość i niskie napięcie powierzchniowe [3].

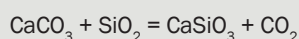
W skali przemysłowej szkło piankowe otrzymywane jest na bazie sproszkowanego szkła z udziałem węgla jako środka spieniającego. Zasada jest następująca: zastosowane szkło powinno zawierać w swoim składzie chemicznym wysoki udział SO_3 i należy je zmielić z węglem np. w postaci sadzy. Tak przygotowany proszek zasypuje się do form stalowych i podgrzewa w piecu. Przy lepkości około 10^9 – 10^8 Pas następuje spiekanie szkła, powodując zamknięcie drobno rozproszonych cząsteczek węgla. Powyżej temperatury 740°C węgiel reaguje z siarką zawartą w szkłe według wzoru:



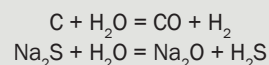
Siarczek pozostaje w strukturze szkła, a powstały gaz CO_2 powoduje tworzenie się struktury spienionej. Proces spieniania trwa dopóki lepkość szkła utrzyma się na poziomie 10^6 – 10^5 Pas. Najistotniejszą rolę w tym procesie odgrywa odpowiednio wysoka zawartość SO_3 . W szkłe zawartość tego tlenku rzadko osiąga poziom 0,6%, gdyż wyższe zawartości siarczanów w zestawie szklarskim prowadzą do niekorzystnego procesu powstawania tzw. gali. Aby podnieść zawartość SO_3 w szkłe, proces topienia powinien przebiegać w atmosferze utleniającej, w wysokim zakresie temperatur – powyżej 1500°C, ponieważ im wyższa temperatura topienia, tym większa rozpuszczalność siarki w stopie.

Wstępne rozdrobnienie szkła uzyskuje się na drodze frytowania, co czyni mniej energochłonnym kolejny etap – mielenie. Tak uzyskane rozdrobnione szkło miesza się z sadzą (albo z inną postacią surowca bogatego w węgiel np. węgiel drzewny, węgiel koloidalny, koksik, antracyt, grafit) w celu dalszego, wspólnego przemiatu, aż do uzyskania cząstek o wielkości poniżej 0,1 mm lub o powierzchni właściwej powyżej 6000 cm^2/g . Zawartość węgla w przemielonym zestawie wynosi ok. 0,2%. Taka koncentracja jest konieczna, aby zawarty w szkłe tlenek SO_3 przereagował w całości. Tworzenie się CO_2 powinno mieć swój początek na etapie procesu spiekania szkła. Chociaż reakcja ta rozpoczyna się w temperaturze 740°C, szkło ogrzewa się do temperatury wyższej – ok. 800°C, ponieważ do spienienia szkło musi osiągnąć wystarczająco niską lepkość. O postępie procesu spieniania (zachodzących reakcji) świadczy intensyfikacja barwy tworzącej się piany (z żółtej w kierunku ciemnobrązowej), co jest wynikiem powstawania Na_2S [3].

Czynnikiem spieniającym mogą być również węglany metali ziem alkalicznych, np. w przypadku CaCO_3 powstawanie gazu w momencie, gdy spienione szkło ma odpowiednio małą lepkość, odbywa się według następującej reakcji:



W porach, oprócz CO_2 , występują również takie gazy, jak: CO , H_2 , H_2S . Ostatni z nich – H_2S jest wyraźnie wyczuwalny (ostrzy zapach) w sytuacji otwarcia porów, np. podczas cięcia szkła piankowego [4]. Obecne w porach gazy tworzą się w trakcie następujących reakcji:



Dla prawidłowego przebiegu powyższych reakcji konieczna jest obecność wody, która jest zawarta w cząsteczkach wyjściowego proszku szklanego – fryty.

W końcowej fazie spieniania następuje zahamowanie wydzielania się gazów, objętość pęcherzy powiększa się w wyniku wzrostu temperatury, a mniejsze pęcherze łączą się w większe. Dla zahamowania procesu spieniania przeprowadza się stabilizację, która polega na szybkim ochłodzeniu powierzchni spienionych bloków i przetrzymaniu ich w obniżonej temperaturze ok. 600°C, w celu odprowadzenia ciepła z wnętrza bloków. Stabilizacja utworzonej piany wymaga odpowiednich parametrów procesu chłodzenia, prowadzącego do jej sztywnienia i jednocześnie odprężenia. Proces ten jest bardzo utrudniony z powodu niskiej przewodności cieplnej porowatego materiału, będącej na poziomie ok. 0,06 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Przewodność ta jest 20-krotnie niższa, aniżeli dla litego szkła. Skutkuje to prawie 20-krotnym wydłużeniem czasu odprężania, który jednak nie przekracza 12 godzin.

W celu rozszerzenia zakresu temperatur spieniania oraz poprawy jakości otrzymanego produktu, oprócz sadzy wprowadza się do zestawu dodatki: As_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 .

Także wprowadzenie CaSO_4 i BaSO_4 rozszerza zakres temperatur, w którym wydzielają się gazy oraz poprawia strukturę szkła piankowego. Jest to spowodowane tym, że BaSO_4 ma zdolność do wytwarzania drobnych pęcherzyków, natomiast CaSO_4 sprzyja powstawaniu większych porów. Obecność tych siarczanów zwiększa ponadto ilość SO_3 w zestawie, co ma istotne znaczenie, szczególnie w przypadku zastosowania szkła o małej jego zawartości.

Istotnym procesem jest dysocjacja termiczna czynnika spieniającego. Powinna ona zachodzić w temperaturze od 150–200°C wyższej od temperatury mięknięcia szkła. Dysocjacja w temperaturze niższej powoduje wydzielanie się fazy gazowej jeszcze przed spieceniem się proszku szklanego, co uniemożliwia spienienie zestawu.

Proces spieniania wydaje się być idealnym w produkcji materiałów izolacyjnych. Materiały otrzymywane tą metodą charakteryzuje niewielka gęstość pozorna, bardzo dobre właściwości termoizolacyjne oraz dobra izolacyjność akustyczna. Cenne pod tym względem jest szkło piankowe o porach zamkniętych, które wytwarza się w postaci granułów o różnych średnicach lub płyt o różnej wielkości.

Wykorzystując opisaną powyżej metodę spieniania szkła, próbuje się przeprowadzić w postaci piany również drobnofrakcyjne odpady nieorganiczno-niemetaliczne, tj. żużle, pyły oraz popioły lotne. Ponieważ odpady te, ze względu na skład chemiczny, dają się zwitryfikować, czyli przeprowadzić w postaci amorficznej [5, 6, 7], istnieją przypuszczenia, że również proces spieniania będzie jedną z metod utylizacji tych odpadów.

W pracy tej podjęto próbę spieniania popiołu lotnego powstałego przy spalaniu biomasy.

EKSPERYMENT

Materiały i synteza

Celem pracy była charakterystyka szkła piankowego otrzymanego na bazie popiołów lotnych ze spalania biomasy.

Surowcami do badań były: popiół ze spalania biomasy (rys. 1, tab. 1) oraz stłuczka szklana ze szkła opakowaniowego (rys. 2, tab. 2). W celu sporządzenia zestawów surowce rozdrobniono do uziarnienia



Rys. 1. Zmielony popiół lotny ze spalania biomasy.



Rys. 2. Zmielona stłuczka szkła opakowaniowego.

Tab. 1. Skład chemiczny popiołu lotnego ze spalania biomasy.

Skład tlenkowy popiołu lotnego [%]	
SiO ₂	44,15
CaO	20,98
R ₂ O(Na ₂ O + K ₂ O)	6,09
Al ₂ O ₃	8,27
MgO	3,77
Fe ₂ O ₃	3,78
P ₂ O ₅	2,77
MnO	0,72
TiO ₂	0,39
ZnO	0,11
BaO	0,08
Cr ₂ O ₃	0,02
SrO	0,05
ZrO ₂	0,02
CuO	0,02
Rb ₂ O	0,02
NiO	0,006
PbO	0,010
As ₂ O ₃	0,0002
SeO ₂	0,004
Cl	0,43
SO ₃	4,01
Straty prażenia	2,33

Tab. 2. Skład tlenkowy stłuczki szklanej ze szkła opakowaniowego.

Skład chemiczny szkła opakowaniowego [%]	
SiO ₂	71,18
Na ₂ O	12,3
CaO	9,53
MgO	2,65
Al ₂ O ₃	1,46
K ₂ O	2,05
SO ₃	0,15

Tab. 3. Zestawy do badań.

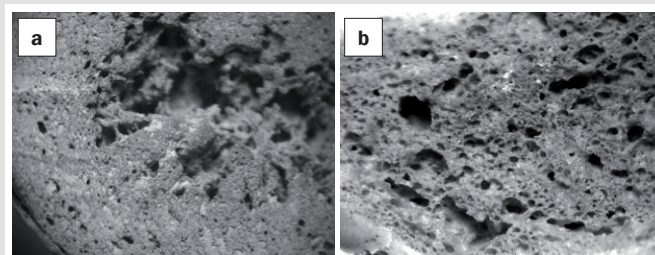
Surowiec	I Zestaw	II Zestaw
Popiół ze spalania biomasy	98%	49%
Stłuczka szklana ze szkła opakowaniowego	-	49%
Szkło wodne	2%	2%

Tab. 4. Charakterystyczne temperatury badanych zestawów surowcowych.

Charakterystyczna temperatura [° C]	Popiół lotny (100%)	Popiół lotny (50%) + stłuczka szklana (50%)
Początku spiekania	1139	701
Początku mięknięcia	1164	856
Kuli	1230	1149
Półkuli (topienia)	1234	1187
Rozpływu (płynięcia)	1238	1194

rozmiarach, w tym dużo drobnych, w całej objętości granul. Dodatek stłuczki szklanej spowodował znaczne ujednorodnienie poziomu porowatości na przekroju granuli (rys. 3b). Jej obecność w zestawie w temperaturze 1000°C przyczyniła się do obniżenia lepkości, prowadząc do zintensyfikowanego, równomiernego procesu tworzenia się struktury komórkowej.

Powyższe spostrzeżenia prowadzą do wniosku, że dla właściwego, bardziej efektywnego spienienia próbki zawierającej 100% popiołu lotnego należałoby proces spieniania prowadzić w wyższych temperaturach, ok. 1100°C. Przemawia za tym również różnorodny skład chemiczny popiołu (tab. 1), z którego wynika, że posiada on bardzo niski udział tlenków alkalicznych (topników) oraz SiO₂ przy dużej zawartości tlenków: CaO, Al₂O₃, co wskazuje na wyższy zakres temperatur istotnych przemian, takich jak spiekanie, mięknięcie, topnienie (tab. 4).



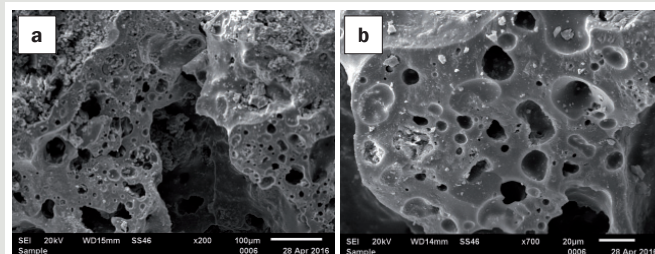
Rys. 3. Makrostruktura granul uformowanych z: a) popiołu lotnego z dodatkiem szkła wodnego, b) popiołu lotnego i stłuczki szklanej z dodatkiem szkła wodnego, po procesie spieniania.

poniżej 63 μm, a następnie zmieszano i przemielono w celu ujednorodnienia. Do zestawów (tab. 3) wprowadzono dodatkowo szkło wodne w ilości 2% w celu zapewnienia obecności H₂O, koniecznej do zajścia reakcji chemicznych na etapie tworzenia się piany.

Z tak przygotowanych mas uformowano granule o średnicy ok. 2 cm, które wysuszono i poddano obróbce w piecu elektrycznym w temperaturze 1000°C, dobranej na podstawie wyników badań otrzymanych z mikroskopu wysokotemperaturowego (tab. 4).

Wyniki badań

Przykładowe makrostruktury i mikrostruktury spienionych granul przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Jak można zaobserwować, obydwa zestawy poddane procesowi obróbki cieplnej uległy spienieniu. W przypadku zestawu popiołu lotnego z dodatkiem szkła wodnego (zestaw I), wewnątrz granul (rys. 3a) charakteryzowało się różną wielkością porów oraz ich nierównomiernym rozkładem w całej objętości – wewnątrz granul było silnie porowate w odróżnieniu od pozostałej części. Przedstawione na rysunku 4 mikrostruktury uwiadcniają obecność licznych porów zamkniętych o zróżnicowanych

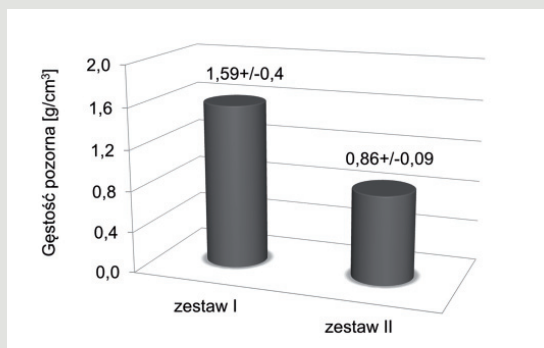


Rys. 4. a, b: Mikrostruktura granul uformowanych z popiołu lotnego z dodatkiem szkła wodnego po procesie spieniania – SEM.

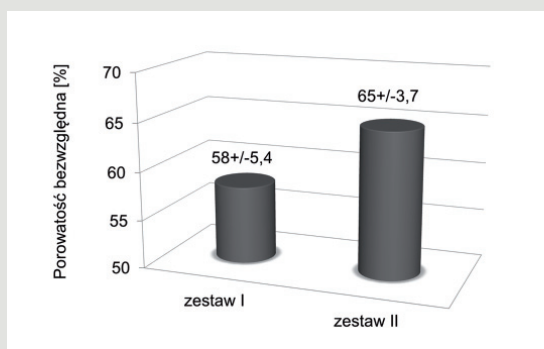
Właściwości fizyczne otrzymanych granul wyznaczono metodą ważenia hydrostatycznego, zgodnie z normą PN-70/B-12016 [8]. Podstawowym przyrządem pomiarowym stosowanym w tej metodzie jest waga hydrostatyczna, wyposażona w zestaw do oznaczania gęstości ciał stałych i cieczy. Badanie przeprowadzono w środowisku

wody destylowanej, która zapewniła wysoką czystość roztworu, dobre właściwości zwilżające oraz brak interakcji chemicznej z badanym materiałem. Wyniki badań gęstości pozornej, porowatości otwartej, porowatości bezwzględnej oraz nasiąkliwości zamieszczono na rysunkach 5–8.

Na podstawie otrzymanych wyników nasiąkliwości oraz porowatości otwartej można stwierdzić, że próbki zawierające dodatek stłuczki szklanej wykazują najniższą nasiąkliwość, wynikającą z równie niskiej porowatości otwartej.



Rys. 5. Gęstość pozorna materiału piankowego dla zestawu I i II.



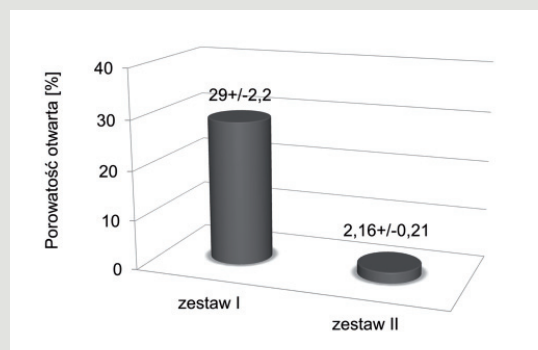
Rys. 6. Porowatość bezwzględna materiału piankowego dla zestawu I i II.

W celu identyfikacji charakteru otrzymanej struktury w badanych próbkach przeprowadzono badania i analizę rentgenowską (rys. 9).

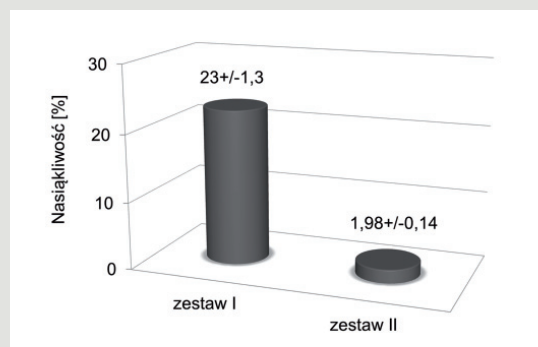
Na podstawie otrzymanych dyfrakcji można stwierdzić, że w materiale piankowym uzyskanym z popiołu lotnego, powstałego przy spalaniu biomasy, są obecne zarówno fazy krystaliczne, jak i faza amorficzna. Dyfraktogram dla granул z zestawu II (popiół lotny ze stłuczką szklaną), w zakresie kątów 20–40° wykazuje charakterystyczne podniesienie tła, świadczące o wysokim udziale fazy amorficznej w spienionym materiale.

PODSUMOWANIE

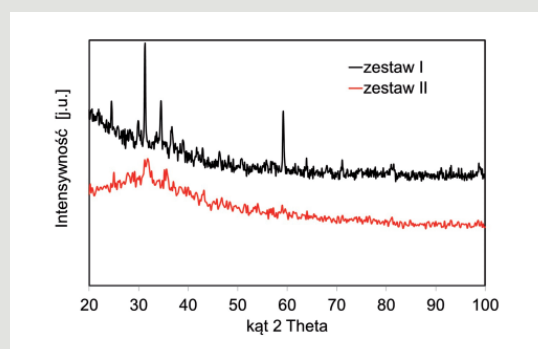
Proces spieniania w znacznym stopniu umożliwia przekształcenie trudnych do zagospodarowania (pod względem zmieniającego się w szerokim zakresie składu chemicznego) odpadów w wartościowe surowce do produkcji użytkowych materiałów izolacyjnych. Analiza składu chemicznego oraz temperatur charakterystycznych przemian popiołu lotnego, wskazuje na konieczność zastosowania wysokich temperatur spieniania (powyżej 1100 °C). Wprowadzenie do popiołu szkła wodnego pozwala na zajście koniecznych do spieniania reakcji, jednak dopiero dodatek stłuczki szklanej obniża znacząco temperaturę spieniania i intensyfikuje proces tworzenia się struktury komórkowej. Obecność stłuczki szklanej ma znaczący wpływ na ilość tworzących się porów zamkniętych, wielkość i równomierność ich rozmieszczenia w całej objętości. Wysoki udział



Rys. 7. Porowatość otwarta (względna) materiału piankowego dla zestawu I i II.



Rys. 8. Nasiąkliwość materiału piankowego dla zestawu I i II.



Rys. 9. Dyfraktogram rentgenowski dla granул po procesie spieniania: zestaw I – popiół lotny z dodatkiem szkła wodnego, zestaw II – popiół lotny i stłuczka szklana z dodatkiem szkła wodnego.

porów zamkniętych zasadniczo wpływa na obniżenie gęstości pozornej oraz nasiąkliwości.

LITERATURA

- [1] Stoch L., Czerwiński Z. et al. (1983), *Wykorzystanie odpadów przemysłowych i mineralnych do wytwarzania szkła piankowego*, Kraków
- [2] Majchrzak-Kucęba I. (2011), *Mikroporowate i mezoporowate materiały z popiołów lotnych*, Częstochowa
- [3] Noelle G. (1997), *Technik der Glasherstellung*, Stuttgart
- [4] Procyk B., Kucharski J., Stoch L., Fryt E. (1992), *Analiza gazów zawartych w porach szkła piankowego*, „Szkło i Ceramika”, nr 4, 15–17
- [5] Bieniarz P., Hohne D., Hessenkemper H., Zawada A. (2005), *Processing of Molten Solid Residues*, „Glass Science and Technology”, 78, 1, 23–28
- [6] Zawada A., Bieniarz P., Kolan C., Hessenkemper H. (2013), *Modelling selected properties of glasses based on slag from a waste incineration plant*, „Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology”, 54, 2, 72–76
- [7] Stoch L., Procyk B., Kucharski J. (1987), *Wykorzystanie odpadów przemysłowych do wytworzenia szkła piankowego*, Sulejów
- [8] PN-70/B-12016: Wyroby ceramiki budowlanej. Badania techniczne