

## BADANIA I MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ MIKROSFER Z POPIOŁÓW LOTNYCH

### THE RESEARCH RESULTS AND APPLICATION POSSIBILITIES OF FLY ASH MICROSPHERES

**Michał Łach**

**Janusz Mikula**

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Mechaniczny

Instytut Inżynierii Materiałowej

Al. Jana Pawła II 37

31-864 Kraków

e-mail: mlach@pk.edu.pl

**Abstract:** The paper presents a short description of aluminosilicate materials which are microspheres derived from fly ash from coal combustion in power stations. The most important properties of such materials, the conditions of their formation, methods of obtaining and selected areas of application are discussed. The microspheres that were tested came from the Power Plant Skawina. Analysis of particle size and wall thickness of the microspheres and the analysis of the chemical composition have been carried out. This article also presents preliminary results of the alkaline activation of the microspheres in order to obtain a fraction within the zeolite. Alkali activation was carried out in several variants, using aqueous solutions of sodium hydroxide and the obtained results allow to determine the suitability of the microspheres to obtain zeolites in their substrate. Observations with the scanning electron microscope showed the existence of significant quantities of specific forms of zeolites, after alkaline activation processes of microspheres.

**Keywords:** fly ashes, microspheres, insulation materials, alkali activation.

#### Wprowadzenie

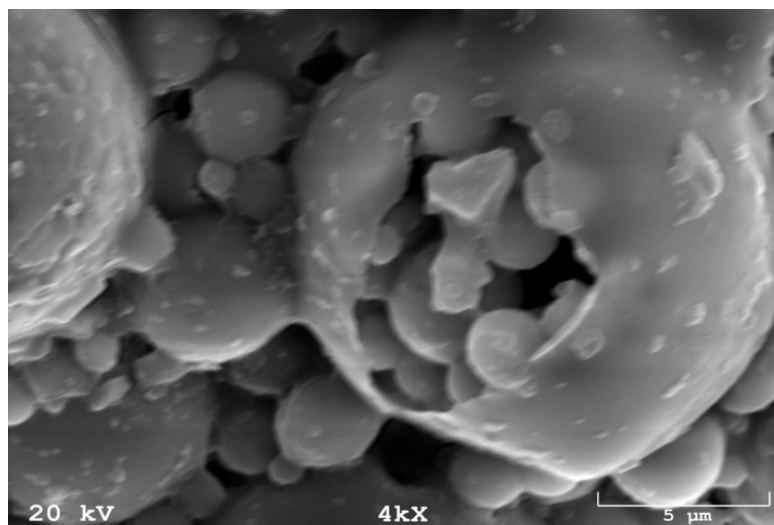
Mikrosfery to drobna frakcja popiołów lotnych, składająca się z glinokrzemianów, powstała z konwencjonalnego spalania węgla kamiennych. Materiały te charakteryzują się małą gęstością oraz niskim współczynnikiem przewodności cieplnej. Materiał ich ścianek może składać się zarówno z faz amorficznych, jak i krystalicznych, a grubość ścianek waha się od około 2 do 30  $\mu\text{m}$  [1]. Mikrosfery stanowią frakcję popiołów lotnych o gęstości pozornej mniejszej niż  $1,0 \text{ g/cm}^3$ . Cząstki te wypełnione są dwutlenkiem węgla lub azotem, gazami powstającymi w procesie spalania węgla [5]. Rozmiary mikrosfer zależą od lepkości i napięcia powierzchniowego stopionego szkła krzemowego a także od szybkości zmian temperatury i dyfuzji gazów w ziarnach glinokrzemianowych [2]. W literaturze pojawia się różne nazewnictwo tego rodzaju materiałów. W Polsce najczęściej używane jest sformułowanie „mikrosfery”. Jak podaje [6], w mieszaninach jakimi są popioły lotne można znaleźć różne rodzaje cząstek np. cenosfery – puste, drażone cząstki; plerosfery – cząstki wypełnione mniejszymi skupiskami cząstek zwanych mikrosferami oraz nieprzeźroczystych kul magnetytu, które związane są z zawartością pirytu w źródłach węgla. Na rysunku 1

przedstawiono przykład plerosfery wypełnionej mikrosferami.

W chwili obecnej można zauważyć wzrastające zainteresowanie pozyskiwaniem i wykorzystaniem mikrosfer. Podstawowe cechy mikrosfer to: termoizolacyjność, niska nasiąkliwość, wysoka mrozoodporność, odporność na czynniki agresywne, zdolność tłumienia drgań, ognioodporność oraz brak szkodliwego oddziaływania na organizmy żywe. Jako potencjalne zastosowania mikrosfer należy wymienić: produkcję szerokiej gamy materiałów budowlanych (izolacje termiczne, akustyczne, przeciwpożarowe), wytwarzanie kompozytów tworzyw sztucznych a także produkcję sorbentów [8]. Materiały te są bardzo dobrym surowcem izolacyjnym i wypełniającym i wykorzystywane są w zaawansowanych technologiach kompozytowych (specjalne mieszanki gumowe, materiały ogniotrwałe, izolacje itp.). Mikrosfery glinokrzemianowe wykorzystywane mogą być również jako napelniacze w produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych [4]. Mikrosfery występujące w popiołach lotnych ze spalania węgla mogą znaleźć również wykorzystanie jako jeden z surowców do produkcji spienionych geopolimerów. Pianki geopolimerowe mają dobre właściwości izolacyjne i mogą pracować w temperaturach do  $1000^\circ\text{C}$ . Posiadają one unikalne właściwości związane z wytry-

małością mechaniczną i bezpieczeństwem przeciwpożarowym. Biorąc pod uwagę niewielki ciężar tych mate-

riałów mogą one znaleźć wiele zastosowań przemysłowych, jak również w budownictwie [3, 7].



Rys. 1. Plerosfera wypełniona mikrosferami [źródło – badania własne].

## Metody i wyniki badań

Celem pracy była ocena właściwości mikrosfer z popiołów lotnych powstających w procesie spalania węgla w Elektrociepłowni Skawina. Dokonano oceny gęstości mikrosfer oraz grubości ich ścianek. Przeprowadzono również badania wstępne potwierdzające możliwości otrzymywania zeolitów syntetycznych z tego rodzaju materiału. Przedstawiono morfologię otrzymanych produkttów oraz ich skład chemiczny.

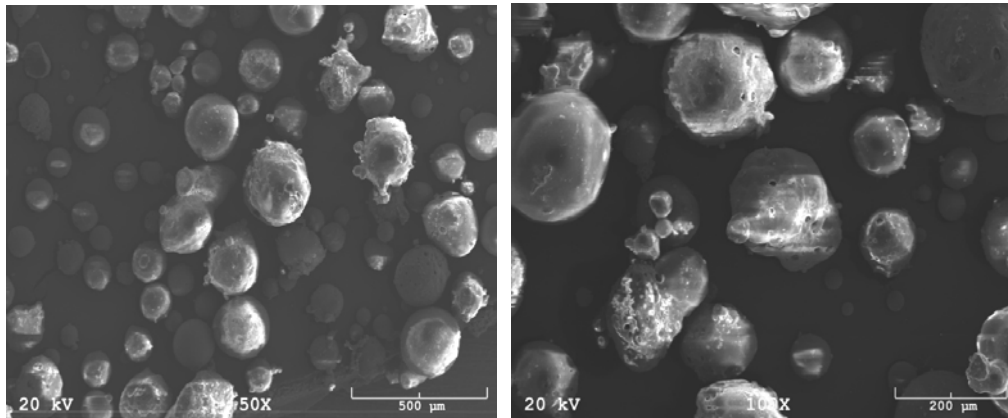
Morfologia przedstawionych dalej próbek przereagowanych materiałów i materiałów wyjściowych została zbadana z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego JEOL JSM-820 wyposażonego w system analizy składu chemicznego opartego na dyspersji promieniowania rentgenowskiego EDS. Próbkki zostały wcześniej odpowiednio przygotowane. Niewielkie ilości materiałów wysuszono do stałej masy a następnie umieszczono na podłożu węglowym zapewniającym odprowadzenie ładunku z próbkki. Materiały napyłono ciekłą warstwą złota przy użyciu napyłarki JEOL JEE-4X. Przekroje mikrosfer uzyskano w ten sposób, że mikrosfery wymieszano z żywicą i po jej utwardzeniu zeszlifowano powierzchnię i następnie polerowano przy użyciu płócien i past polerskich. Gęstość materiałów oznaczono przy użyciu piknomietru helowego Pycnomatic ATC.

Alkaliczną hydrotermalną aktywację przeprowadzono w ten sposób, że odpowiednio odmierzoną ilość surowca przeznaczonego do syntezy mieszano z wodnym roztworem wodorotlenku sodu (o czystości > 98%) o stężeniach 2,5M (próbka S2), 5M (próbka S5) i 10M (próbka S10).

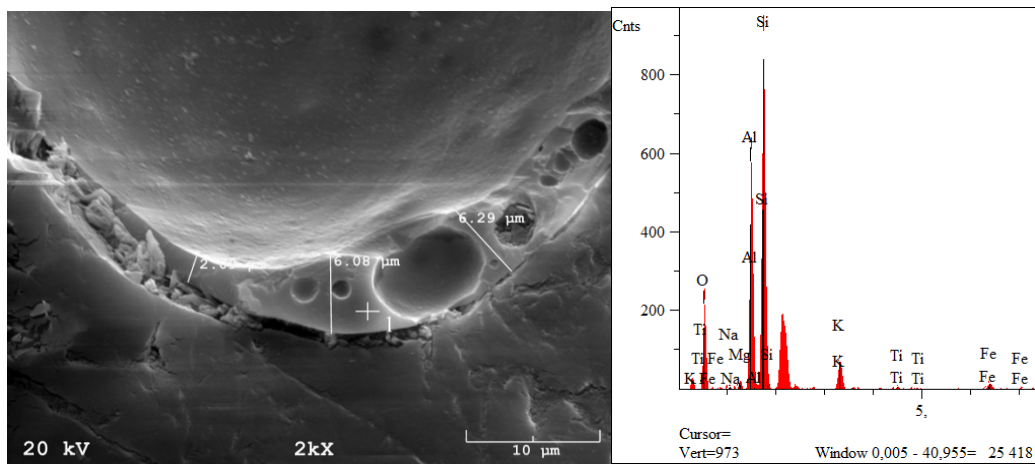
Próbki umieszczono w naczyniu poliero-pylenowym, dokładnie wymieszano i szczelnie zamknięto. Naczynia umieszczono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 90°C przez okres 24 godzin. Po procesie zeolityzacji próbki przefiltrowywano w celu usunięcia pozostałego po aktywacji roztworu. Następnie próbki przemywano kilkukrotnie wodą destylowaną, tak aby uzyskać pH około 10. Procesy filtracji oraz przepłukiwania prowadzono przy wykorzystaniu bibuły filtracyjnej do analizy jakościowej z czystej celulozy i puchu bawełnianego o czasie filtracji 10 s. Końcowym etapem syntezy było suszenie próbek w temperaturze 105°C przez 6 godzin.

Na rysunku 2 przedstawiono morfologię ziaren mikrosfer z popiołów lotnych. Widoczna jest szorstka i porowata powierzchnia, a także zlepianie (przyczepianie) się mikrosfer o mniejszych rozmiarach do powierzchni większych cząstek. Wielkość cząstek jest zróżnicowana, maksymalne rozmiary średnic nie przekraczają 300 μm. Średnia gęstość badanych mikrosfer wyznaczona przy użyciu piknomietru helowego wyniosła 0,67 g/cm<sup>3</sup>.

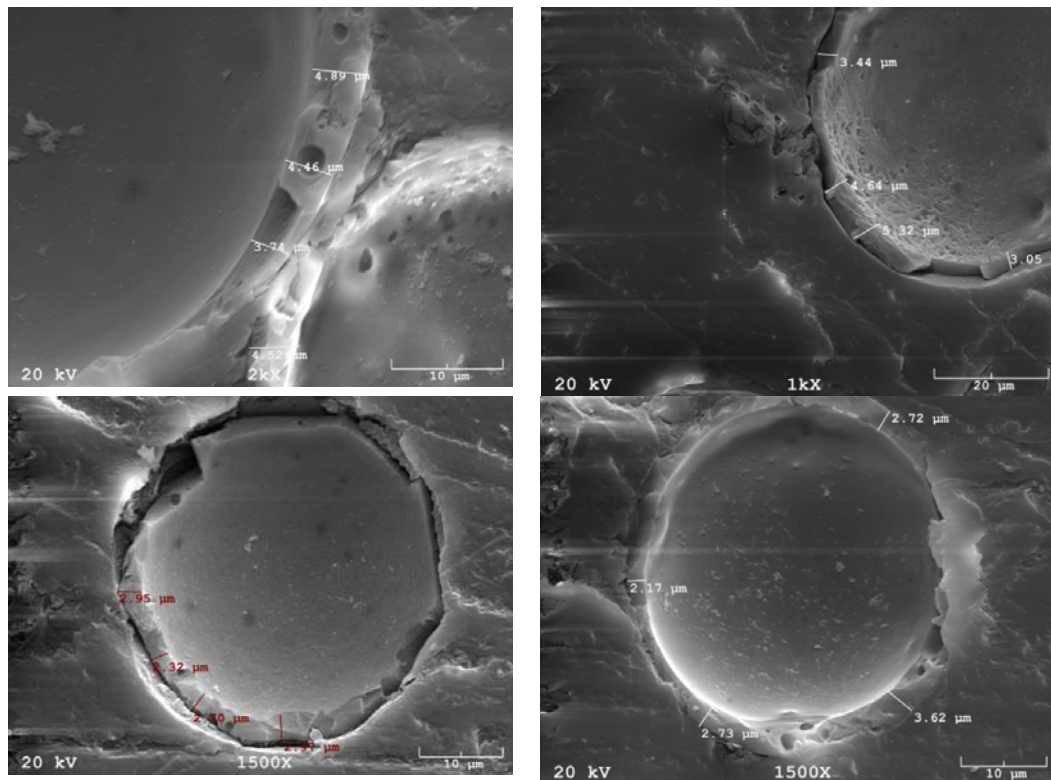
Na rysunku 3 przedstawiono przekrój mikrosfery oraz analizę w mikroobszarze widma pierwiastków wchodzących w skład mikrosfery. Na rysunku zaznaczono wymiary przekroju ścianki mikrosfery, które wynoszą od 2 do 6 μm. Pierwiastki, z których zbudowana jest mikrosfera to głównie krzem, aluminium, tlen, niewielkie ilości potasu i żelaza. Na rysunku 4 przedstawiono przekrój dla czterech różnych cząstek mikrosfer o zróżnicowanych wymiarach i zaznaczono wartości grubości ich ścianek. Średnia grubość ścianek w tym przypadku to około 3-4 μm.



Rys. 2. Morfologia cząstek mikrosfer z popiołu lotnego z Elektrowni Skawina.



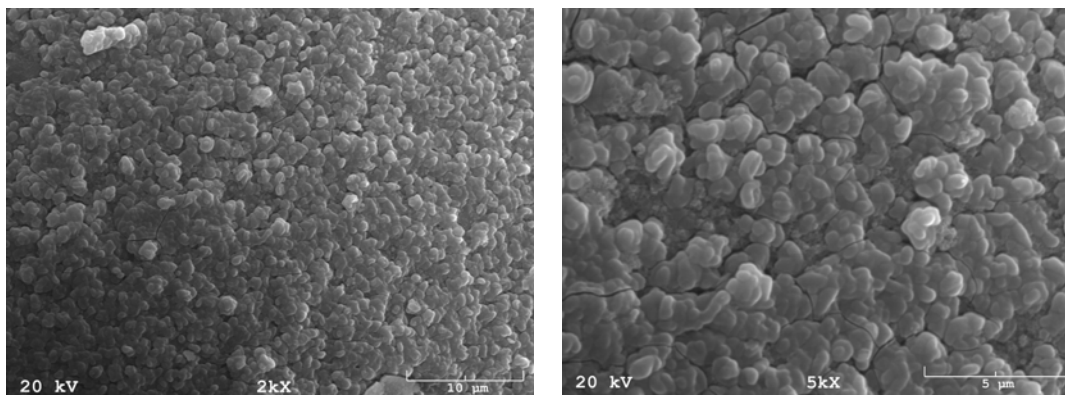
Rys. 3. Przekrój mikrosfery oraz jej skład pierwiastkowy (widma pierwiastków).



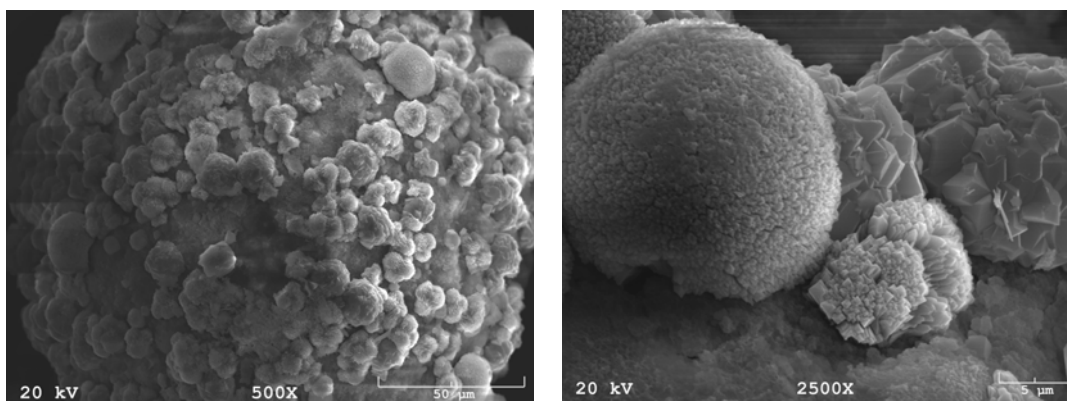
Rys. 4. Przelomy mikrosfer w osnowie żywicznej z zaznaczonymi grubościami ścianek (grubości od 2 do 5 µm).

Na rysunkach 5-7 przedstawiono wygląd materiałów – mikrosfer poddanych procesom alkalicznej aktywacji mającej na celu syntezę zeolitów. Alkaliczną aktywację prowadzono w trzech wariantach stężeń

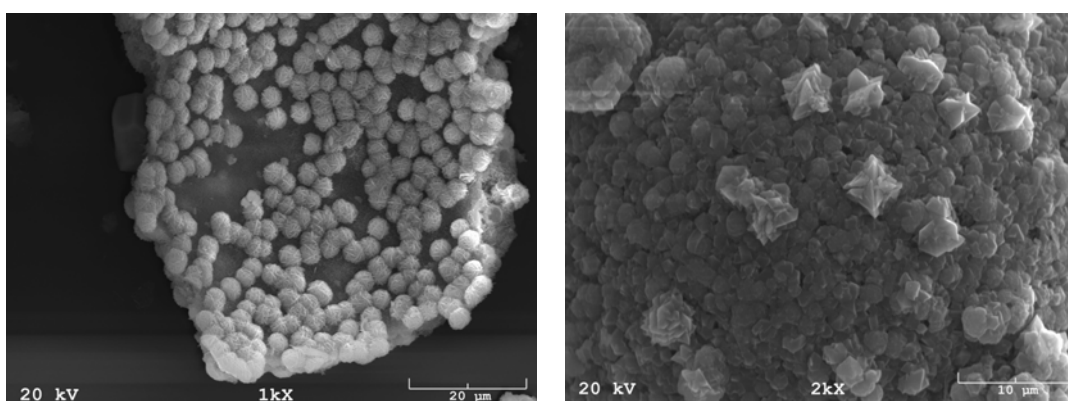
wodorotlenku sodu: 2,5M, 5M i 10M. Dla próbek aktywowanych w stężeniach 5 i 10M widoczne są charakterystyczne kryształy na powierzchni mikrosfer.



Rys. 5. Morfologia powierzchni mikrosfer po hydrotermalnej alkalicznej aktywacji w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 2,5M.



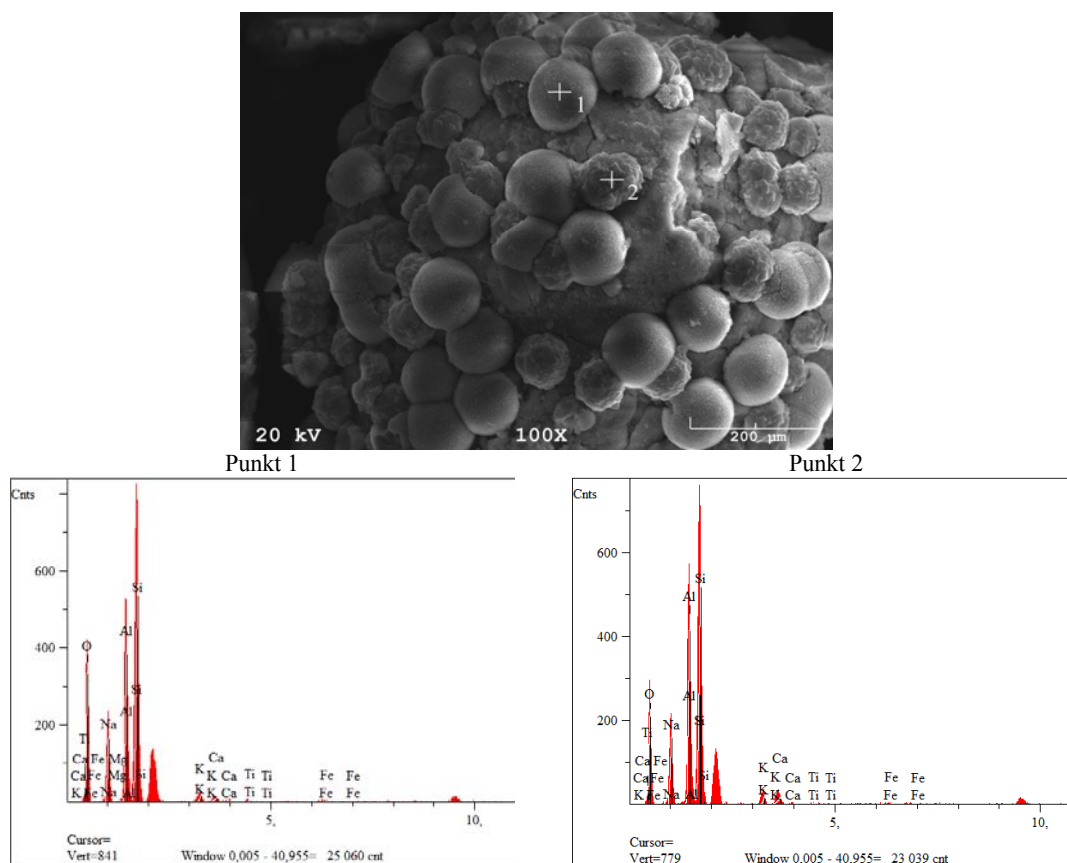
Rys. 6. Morfologia powierzchni mikrosfer po hydrotermalnej alkalicznej aktywacji w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 5M.



Rys. 7. Morfologia powierzchni mikrosfer po hydrotermalnej alkalicznej aktywacji w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 10M.

Na rysunku 8 przedstawiono punktowe analizy składu chemicznego mikrosfer poddanych alkalicznej aktywacji roztworem 5M. Przedstawione widma pierwiastków potwierdzają występowanie w przereagowanym materiale sodu. Jego wbudowanie się w strukturę materiału oraz

kształt i wygląd otrzymanych materiałów świadczą o wytworzeniu się form zeolitowych. Dla jakościowego potwierdzenia otrzymania syntetycznych zeolitów konieczne jest przeprowadzenie analizy fazowej XRD.



Rys. 8. Morfologia ziaren i skład chemiczny w mikroobszarach dla mikrosfer po hydrotermalnej alkalicznej aktywacji w roztworze wodorotlenku sodu o stężeniu 5M.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania oraz analiza literatury pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- mikrosfery występujące w popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennego są atrakcyjnym materiałem wykorzystywanym jako dodatek, wypełniacz w tworzywach sztucznych i kompozytach. Mikrosfery bardzo często wykorzystywane są również w materiałach izolacyjnych;

- możliwe jest otrzymywanie zeolitów z mikrosfer poprzez alkaliczną aktywację wodnym roztworem wodorotlenku sodu. Stężenie roztworu alkalicznego nie powinno być mniejsze niż 5M;

- gęstość badanych mikrosfer wynosi około  $0,67 \text{ g/cm}^3$ , co czyni je bardzo lekkim wypełniaczem poprawiającym właściwości izolacyjne. Grubość ścianek mikrosfer waha się w granicach od 2 do 6 mikrometrów.

## Literatura

1. Haustein, E., Quant, B., Charakterystyka wybranych właściwości mikrosfer – frakcji popiołu lotnego – ubocznego produktu spalania węgla kamiennego, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2011, Tom 27, Zeszyt 3, s. 95-111.
2. Hycnar, J., Mikrosfery – ich występowanie, własności i zastosowanie, *Energetyka*, 1979, 9, s. 342-346
3. Liefke, E., Industrial applications of foamed inorganic polymers, *Geopolymere '99 Proceedings*, 1999, s. 189-200.
4. Paciorek-Sadowska, J., Czupryński, B., Liszkowska, J., Borowicz, M., Wykorzystanie ubocznego produktu spalania węgla kamiennego w produkcji tworzyw poliuretanowych, *Inż. Ap. Chem.*, 2014, 53, 2, s. 099-100.
5. Pichór, W., Petri, M., Właściwości mikrosfer pozyskanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Ceramika*, 2003, t.80. s. 705-710.
6. Punshan, T., Seaman, J.C., Sajwan, K.S., The Production and Use of Coal Combustion Products; in *Chemistry of Trace Elements in Fly Ash*, Springer, 2003.
7. Skvara, F., Sulc, R., Tisler, Z., Skricik, P., Smilauer, V., Zlamalova Cilova Z., Preparation and properties of fly as-based geopolymer foams, *Ceramics-Silikaty*, 2014, 58(3), s. 188-197.
8. Wajda, A., Kozioł, M., Mikrosfery – pozyskiwanie, właściwości, zastosowania. *Inżynieria Środowiska, Piece Przemysłowe & Kotły*, 2015, 15-18.