

na potrzeby opisu transportu mechanicznego materiału odpadów na różnych systemach rusztów [6].

Podsumowanie

Zaproponowana w niniejszej pracy analogia : reaktor chemiczny – komora urządzenia do termicznego przekształcania odpadów z rusztem ruchomym daje możliwość wykorzystania równań transportu płynów na potrzeby opisu zjawisk transportu materiałów ziarnistych. Pojawia się jednak wtedy problematyka definiowania warunków modelowych do których należy:

- założenie, iż dyspersja jest następstwem uśredniania prędkości przepływu masy i stężeń na ruszcie, stanowi ona składnik powstały w wyniku uśredniania równania transportu masy,
- zawarte w równaniach transportu płynów współczynniki dyfuzji w kierunkach wzdłużnym i poprzecznym, w warunkach

przepływu masy odpadów, a nie płynów, na analizowanych systemach rusztów, zostały określone jako współczynniki dyspersji wzdłużnej i poprzecznej stanowiąc zasadniczy parametr charakteryzujący dynamikę rozprzestrzeniania się masy wzdłuż i w poprzek rusztu,

- wartości współczynników dyfuzji w płynach zależą głównie od takich wielkości, jak: lepkość i gęstość płynu, stężenie dyfundującego składnika, temperatura itd. W warunkach przepływu masy odpadów na ruszcie te wielkości są bez większego znaczenia, ponieważ w czasie transportu na ruszcie statystyczne ziarno jest poddane wpływowi głównie: prędkości rusztowin (prędkości obrotowej walców), kąta nachylenia rusztu, strumienia masy odpadów, gęstości porzecznej i nasypowej, składu granulometrycznego itd. Stąd potrzeba wprowadzenia tych parametrów jako zależności funkcyjnych w określaniu wartości dyspersji materiału odpadów na rusztach [6].

Mikrosfery – pozyskiwanie, właściwości, zastosowania

Microspheres – acquisition, properties, applications

inż. Agata WAJDA, dr inż. Michał KOZIOL



W KILKU SŁOWACH

Mikrosfery (określane również jako cenosfery lub mikrosfery glinokrzemianowe) stanowią coraz szerzej pozyskiwany i stosowany surowiec. W artykule przedstawiono warunki powstawania oraz metody pozyskiwania mikrosfer. Podjęto się również próby oszacowania masy mikrosfer powstających rocznie na świecie. W dalszej części artykułu przedstawiono ich właściwości oraz szeroko omówiono możliwości praktycznego ich wykorzystania.



SUMMARY

Microspheres (called also cenospheres or aluminosilicate microspheres) constitute raw material acquired and used on a wider and wider scale. The paper briefly presents conditions for formation and methods of acquisition of microspheres. Estimation of the mass of microspheres annually formed worldwide is also attempted. The following part of the paper presents properties and broadly discusses the possibilities of their practical application.

inż. Agata Wajda
dr inż. Michał Kozioł (Politechnika Śląska, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów)

Wstęp

Energetyka światowa, a w szczególności polska, w znacznym stopniu jest oparta na spalaniu paliw stałych, przede wszystkim węgla kamiennego oraz brunatnego. Jednymi z głównych rozwiązań technicznych instalacji do spalania węgla są paleniska pyłowe. Ubocznym skutkiem procesu spalania węgla są duże ilości wytwarzanych przez elektrownie i elektrociepłownie odpadów paleniskowych takich jak popioły oraz żużle. Pewną część z wymienionych odpadów jest z powodzeniem podawana procesom odzysku, np. popioły znajdują liczne zastosowania: w budownictwie, drogownictwie, górnictwie, a nawet w rolnictwie [1, 2]. Specyficzną frakcję popiołów stanowią mikrosfery (określane są one również pojęciem cenosfery lub mikrosferami glinokrzemianowymi). Są to

glinokrzemianowe ziarna wypełnione wewnątrz gazami, wyjątkowo cenne ze względu na swoje liczne i uniwersalne właściwości, dzięki którym znajdują zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie gospodarki. Mogą być z powodzeniem wykorzystywane w produkcji szeregu materiałów, a ich dodatek znacznie poprawia właściwości końcowego produktu [3, 4]. Obecnie obserwuje się wzrastające zainteresowanie pozyskiwaniem jak również wykorzystaniem mikrosfer. Rozpatrując właściwości i liczne możliwości wykorzystania mikrosfer, trzeba jednak pamiętać że stanowią one znikomą część odpadów paleniskowych.

Pozyskiwanie mikrosfer

Mikrosfery powstają podczas spalania węgla kamiennego w paleniskach pyłowych. W wyniku



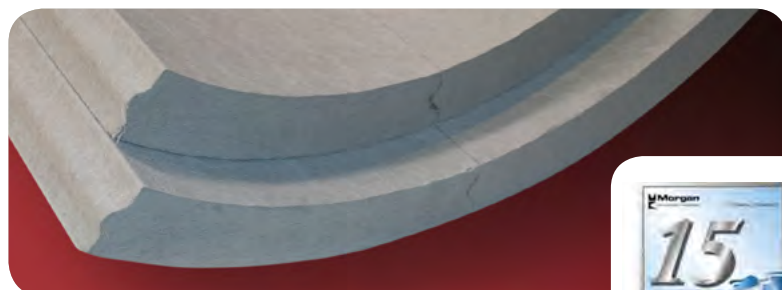
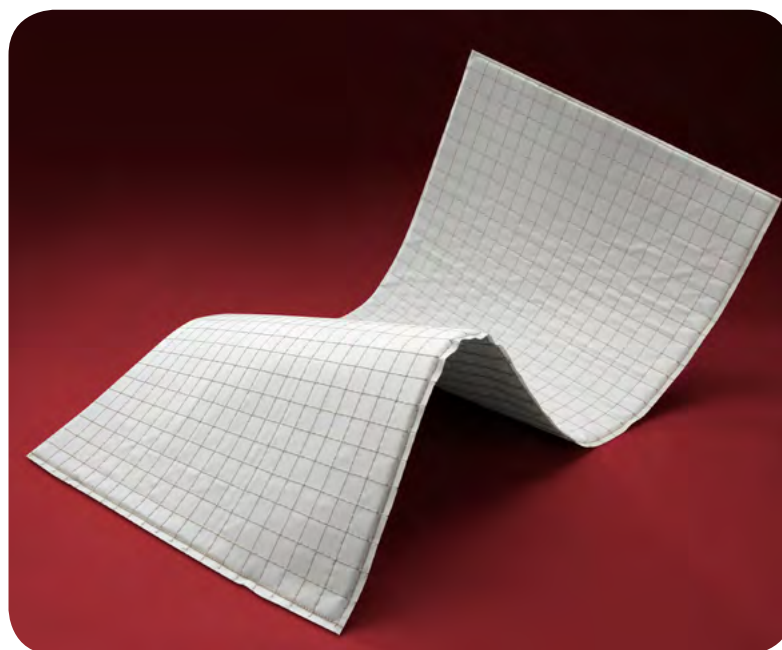
POREXTHERM
wiodący producent wysokowydajnych izolacji, dołączył do grona firm Morgan Advanced Materials w grupie Thermal Ceramics.

<http://www.porextherm.com/en/products.html>
<http://www.morganthermalceramics.com/products/microporous-insulation/porextherm>

Już od dziś materiały mikroporowate są dostępne w ofercie!

Thermal Ceramics Polska Sp. z o. o.
ul. Towarowa 9, 44-100 Gliwice

T: +48323053113
T: +48323053114
F: +48323053115
E : polska.tc@morganplc.com
W: www.morganthermalceramics.com



zachodzących przemian silnie zdyspergowana substancja mineralna wraz ze wzrostem temperatury, ulega topnieniu [2]. Po osiągnięciu temperatury około 1200°C cząstki mineralne zdolne do tworzenia fazy szklistej i mieszanin eutektycznych takie jak: glinokrzemiany, minerały ilaste, minerały z dużą zawartością SiO₂ (kwarc i skałki), pod wpływem sił napięcia powierzchniowego przyjmują kształt kulisty, a uwolnione we wcześniejszym etapie spalania gazy tworzą wewnątrz nowo powstałych ziaren sferycznych wnękę. W taki sposób powstałe już de facto mikrosfery potrzebują jeszcze tylko stabilizacji formy [7]. Ziarna znajdują się nadal w komorze spalania, w której panuje bardzo wysoka temperatura. Następujące dalej gwałtowne chłodzenie wychodzących z paleniska gazów odlotowych oraz popiołów, w tym mikrosfer, powoduje ich hartowanie, dzięki czemu wcześniej osiągnięty kształt kulisty wraz z uwięzionymi w ich środku gazami, zostaje bardzo szybko utrwalony. Schłodzone gazy odlotowe i popioły wędrują do filtrów, w których ziarna popiołu osiadają. W przypadku elektrofiltrów ziarna są strącane z elektrod i następnie wędrują do wspólnego zbiornika retencyjnego, skąd dalej są transportowane pneumatycznie, na przykład na mokre składowiska odpadów paleniskowych znajdujące się przy elektrociepłowniach, bądź elektrowniach [2, 8].

Istnieją dwie metody pozyskiwania mikrosfer z odpadów paleniskowych: mokra oraz sucha. Na skalę przemysłową, ze względu na łatwość realizacji procesu, wykorzystywana jest metoda mokra, bazująca na zjawisku sedymentacji pod wpływem sił grawitacji [11-15].

Ażeby prześledzić cały proces pozyskiwania mikrosfer metodą mokrą, należy zacząć od momentu, w którym popioły lotne po połączeniu z żużłami paleniskowymi zostają przesyłane przez elektrownie transportem hydraulicznym na mokre składowiska odpadów paleniskowych, zwane inaczej basenami osadczymi lub lagunami. Tam zachodzi sedymentacja cięższych frakcji - popiołu i żużla - na dno zbiornika wodnego, natomiast mikrosfery posiadające gęstość $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$ (mniejszą od gęstości wody) unoszą się na powierzchni wody tworząc duże skupiska. Kolejny etap to zebranie znajdujących się na powierzchni wody ziaren glinokrzemia-

nowych i poddanie ich obróbce mechanicznej. Przy użyciu odpowiedniej kombinacji studni przelewowych, kanałów i rur, są one transportowane do komór ociekowych, gdzie zachodzi odfiltrowanie wody i odseparowanie zanieczyszczeń naturalnych (na przykład gałęzi czy resztek roślin). Dalej mikrosfery wędrują do magazynu, w którym są poddawane obróbce termicznej, zachodzącej w suszarniach grawitacyjnych. Tam też surowiec jest poddawany segregacji ze względu na wartość ciężaru nasypowego oraz ostatecznemu oczyszczaniu. Dzięki powyższym procesom otrzymuje się oczyszczony i osuszony produkt o zawartości wilgotności < 1%, który jest następnie szczelnie pakowany [4, 13].

Informacje o suchej metodzie pozyskiwania mikrosfer pojawiają się jak na razie tylko w kontekście badań laboratoryjnych. Jest to efektywna, ale dosyć skomplikowana i kosztowna metoda, która póki co nie jest stosowana na skalę przemysłową [16]. Autorską instalację, pozwalającą otrzymać suchą metodą mikrosfery z popiołów lotnych ma zamiar wdrożyć polskie przedsiębiorstwo działające w tym obszarze, pozyskujące mikrosfery w Kazachstanie. Firma jako pierwsza na świecie postanowiła zbudować urządzenie stacjonarne, które z rurociągu odprowadzającej uboczne produkty spalania węgla kamiennego będzie oddzielać mikrosfery. Na temat szczegółów technologii zastosowanej w instalacji niewiele wiadomo, natomiast realizacja jest aktualnie w toku [12].

Zawartość mikrosfer w popiołach zależy od szeregu czynników. Najważniejszymi z nich są: właściwości spalnego węgla oraz zastosowana technologia spalania. W praktyce najbardziej efektywnym pod względem otrzymywanych ilości ziaren glinokrzemianowych jest proces energetycznego spalania węgla kamiennego w palenisku pyłowym, w którym występują odpowiednio wysokie temperatury [5, 9]. Rodzaj spalnego węgla ma duży wpływ na powstawanie mikrosfer. Podczas gdy w przypadku spalania węgla kamiennego otrzymuje się przede wszystkim popioły krzemionkowe, to w wyniku spalania węgla brunatnego praktycznie one nie powstają. Powstają natomiast popioły lotne z dużą zawartością tlenków wapnia w których mikrosfery nie występują [2, 8].

Dostępne dane dotyczące ilości powsta-

jących mikrosfer są dosyć fragmentaryczne i wskazują na dużą zmienność udziałów mikrosfer w popiołach pochodzących ze spalania węgla kamiennych. Stosunkowo wnikliwą analizę powyższego zagadnienia przeprowadzili badacze rosyjscy [5], którzy na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzili, że dla analizowanych elektrowni rosyjskich zawartość mikrosfer w popiołach zawiera się w przedziale udziałów masowych 0,07% - 3,35%, przy średniej wynoszącej 1,1%.

Bazując na przywołanych badaniach [5] podjęto się próby oszacowania ilości powstających mikrosfer na świecie. W tym celu przyjęto następujące założenia:

- ilość węgla kamiennego wykorzystywana rocznie na świecie: 6 900 mln Mg,
- średni udział substancji mineralnej w węglach: 20% (m.in. na podstawie [10]),
- wskaźnik wykorzystania węgla w paleniskach pyłowych: 0,5 [9],
- udziału palenisk z ciekłym odzuzłaniem spośród palenisk pyłowych: 0,5 [9].

Wyżej wymienione wielkości przyjęto z uwagi na warunki, które muszą zaistnieć, aby doszło do utworzenia się mikrosfer, to jest: spalanie węgla kamiennego w paleniskach pyłowych i stosowanie techniki ciekłego odzuzłania. Uwzględniając przedstawione wielkości otrzymano szacunkową masę rocznie powstających na świecie mikrosfer wynoszącą około 3,8 mln Mg.

Mikrosfery są pozyskiwane w wielu krajach, w tym najszerzej: w Rosji, USA, Kazachstanie, Australii, Indiach oraz Chinach. Krajowe firmy pozyskują lub próbują pozyskiwać mikrosfery w Kazachstanie i w Rosji. Znane są też działania zmierzające do odzysku mikrosfery w Polsce. Gotowy produkt krajowych podmiotów gospodarczych w większości jest eksportowany do krajów Europy Zachodniej [3, 4, 11-13].

Właściwości mikrosfer

W budowie mikrosfer można wyróżnić dwie części: gazową, wypełniającą wnętrze ziarna mikrosfery oraz stałą, stanowiącą jej powłokę zewnętrzną. Wnętrze mikrosfer wypełniają w większości gazy: CO₂ i N₂ oraz w znacznie mniejszych ilościach CO, O₂ oraz H₂O. Ścianki ziaren glinokrzemianowych posiadają amorficzną

budowę z nieznacznymi, krystalicznymi wtrąceniami. Dlatego też skład zewnętrznej części mikrosfer można podzielić na dwie fazy: szklistą oraz krystaliczną. Dominującą fazę szklistą stanowią przede wszystkim tlenki krzemu i glinu oraz w zdecydowanie mniejszym zakresie tlenki żelaza i wapnia. Faza krystaliczna natomiast złożona jest w większości z kwarcu i mullitu oraz w mniejszych ilościach z hematytu i magnetytu. Pozostałe związki, które mogą wystąpić w formie skryształizowanej w ścianie mikrosfer występują w śladowych ilościach. Na podstawie badań [3, 18] określono skład chemiczny fazy stałej mikrosfer, w którym dominuje SiO₂ (50% - 65%), następnie Al₂O₃ (19% - 42%) oraz Fe₂O₃ (0,7% - 6,5%). Pozostałe związki występujące w znikomych ilościach to: CaO, MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂, SO₃ i P₂O₅. Średnice ziaren glinokrzemianowych stanowiących 93% objętości mikrosfer, mieszczą się w przedziale 0,125 - 0,500 mm. Wśród nich największą objętościowo frakcję stanowią ziarna o średnicach zawierających się w przedziale od 0,250 - 0,300 mm. Najdrobniejsza frakcja, zwana pyłastą, stanowi mniej niż 1% objętości mikrosfer, natomiast ziarna o średnicach większych od 0,500 mm stanowią około 6% objętości mikrosfer. Analizując zawartość w mikrosferach metali ciężkich (m.in.: Cu, Ni, Pb, Zn, Cr) nie stwierdzono najczęściej przekroczenia dopuszczalnych wartości metali ciężkich dla gleby lub ziemi grupy C (zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. [19]).

Do najważniejszych właściwości mikrosfer, dzięki którym znajdują one liczne zastosowania, należą: duża wytrzymałość na czynniki chemiczne oraz działanie wysokich i niskich temperatur. Mikrosfery wykazują znaczną wytrzymałość na ścislenie oraz odporność na miażdżenie. Posiadają bardzo niewielką porowatość ścianek, przez co uzyskują kolejną pożądaną właściwość, jaką jest niska nasiąkliwość. Dzięki temu, iż prawie w ogóle nie wchłaniają wilgoci, wykazują dużą mrozoodporność (odporność na naprzemienne zamrażanie i rozmrażanie) nawet gdy wcześniej przebywały w warunkach wysokiej wilgotności. Ziarna glinokrzemianowe mają kształt sferyczny i są bardzo lekkie, ich gęstość nasypowa nie przekracza 0,45 g/cm³. Barwę szarą, jasnoszarą lub białą. Dzięki niskiemu współczynnikowi przewodzenia ciepła mają znakomite właściwo-



ści termoizolacyjne. Dodatkowo wraz ze wzrostem temperatury następują niewielkie zmiany wartości współczynnika przewodzenia ciepła, dzięki czemu mikro sfery można wykorzystywać w szerokim zakresie temperatur. Wspomniane już: niemal kulisty kształt oraz znikoma porowatość otwarta sprawiają, że mikro sfery posiadają stosunkowo niewielką powierzchnię właściwą. Do kolejnych cech ziaren glinokrzemianowych należą: zdolność tłumienia drgań, wysoka spiekalność oraz ognioodporność. Jedną z ważniejszych właściwości mikro sfer jest brak jakiegokolwiek szkodliwego oddziaływania na organizmy żywe, co właściwie jest podstawą do rozpatrywania użyteczności mikro sfer pod kątem wykorzystywania ich w obiektach przeznaczonych do przebywania ludzi oraz zastosowania w produktach do bezpośredniego kontaktu z nimi [17, 18].

Zastosowanie mikro sfer

Ze względu na swoje liczne poszukiwane właściwości, mikro sfery znajdują bardzo dużo zastosowań. Na szeroką skalę są wykorzystywane w przemyśle materiałów budowlanych jako wszelkiego rodzaju wypełniacze poprawiające parametry użytkowe produktów. Najczęściej celem ich stosowania jest zwiększenie termoizolacyjności i ognioodporności wyrobów. Materiały budowlane z dodatkiem mikro sfer, jak na przykład: płyty izolacyjne, lekkie betony czy kompozyty cementowe, poprawiają swoje właściwości ognioodporne i mogą spełniać funkcję izolacji przeciwpożarowej jako bariery które ograniczają rozprzestrzenianie się ognia. Mikro sfery cechujące się niewielką porowatością otwartą, stosowane jako wypełniacz zmniejszają również (w przeciwieństwie do innych stosowanych wypełniaczy) wartość tego parametru w kompozycie, zmniejszając jego nasiąkliwość. Dzięki zastosowaniu mikro sfer w produkcji materiałów, uzyskuje się również spadek ich gęstości pozornej [18, 20].

Dzięki zastosowaniu mikro sfer jako wypełniacza, kompozyt uzyskuje większą trwałość, przede wszystkim na obniżoną temperaturę. Właściwość ta powoduje, że produkty budowlane jak na przykład betony z dodatkiem mikro sfer mogą być wykorzystywane do prac w szerszych zakresach temperatur. Kolejnym przykładem

poprawy właściwości materiałów budowlanych jest zamiana typowych wypełniaczy takich jak: kreda czy włókno szklane na mikro sfery. Pozwala to uzyskiwać produkty nie tylko o zdecydowanie niższej gęstości ale również o wyższej sztywności, stabilności i gładkości powierzchni.

Mikro sfery będące dodatkiem do mas uszczelniających i kitów, chronią je przed spękaniami i pozwalają zmniejszyć zużycie kauczuku syntetycznego zastępując go częściowo. Kolejnym polepszającym właściwości użytkowe produktu zastosowaniem ziaren glinokrzemianowych jest wypełnianie pianek (w tym PVC), w przypadku których pomagają one uzyskać, tak ważną dla tych produktów, stabilność kształtów i wymiarów [4, 12, 13].

W budownictwie, oprócz wcześniej wymienionych zastosowań, mikro sfery są stosowane do produkcji: wylewek izolacyjnych (tak zwane ciepłe tynki), izolacyjnych prefabrykatów budowlanych, cementowych ociepleń stropów, tynków o podwyższonej izolacji cieplnej i akustycznej, różnego rodzaju płytek i kształtek izolacyjnych, izolacji o podwyższonej żar- i ognioodporności, mas i kitów uszczelniających, tworzyw termoutwardzalnych i termoplastycznych, izolacji zbiorników i basenów, lekkiego szamotu i lekkich tynków [4, 12 - 14, 17, 18, 20, 21].

Poza budownictwem, gdzie mikro sfery są wykorzystywane w największej skali, ziarna glinokrzemianowe są używane w wielu innych gałęziach gospodarki. Można do nich zaliczyć między innymi: górnictwo, energetykę, przemysł samochodowy, przemysł ceramiczny oraz tworzyw sztucznych. Mikro sfery mogą posłużyć do produkcji elementów nadwozia, opon, klocków hamulcowych, łodzi i kajaków, płuczek wiertniczych (w tym wykorzystywanych w eksploatacji złóż gazu łupkowego), powłok antykorozyjnych, mas lejnych, cegieł ognioodpornych, form odlewniczych, materiałów szlifierskich, izolacji kabli energetycznych.

Inne kierunki wykorzystania mikro sfer, choć w większości są na etapie badań, są bardzo obiecujące. Mikro sfery mogą bowiem być pomocne w unieszkodliwianiu bardzo niebezpiecznej grupy odpadów jaką są odpady radioaktywne. Ziarna glinokrzemianowe mogą bowiem tworzyć matrycę nieorganicznego sorbentu stosowanego do płynnych odpadów promieniotwórczych.

Mikro sfery mogą znaleźć również zastosowanie przy produkcji powłok statków kosmicznych, jako komponenty w medycynie oraz w tak odległej od niej dziedzinie jak produkcja przemysłowych detonatorów. Dodatek mikro sfer powoduje osiągnięcie wyższej wydajności wybuchu [4, 7, 12-14, 17, 18, 20-22].

Należy również zauważyć, że w przypadku większości wymienionych zastosowań, wykorzystanie mikro sfer oprócz poprawy właściwości wyrobów pozwala obniżyć koszty ich produkcji.

Wnioski

Mikro sfery są frakcją popiołów powstających w wyniku energetycznego spalania węgla kamiennego w paleniskach pyłowych. Rozpatrując budowę kulistych ziaren glinokrzemianowych można stwierdzić podział na gazowe wnętrza ziarna oraz ściankę złożoną głównie z glinokrzemianów.

Do podstawowych cech mikro sfer należą: termoizolacyjność, niska nasiąkliwość, wysoka mrozoodporność, odporność na czynniki agresywne, zdolność tłumienia drgań, ognioodporność oraz brak szkodliwego oddziaływania na organizmy żywe.

Aktualnie pozyskiwanie mikro sfer odbywa się z mokrych składowisk odpadów paleniskowych. Szacunkowa ilość mikro sfer powstających w energetyce światowej wynosi około 3,8 mln Mg/rok. Jednak pozyskiwany jest niewielki odsetek tej masy.

Wśród potencjalnych zastosowań mikro sfer można wymienić między innym produkcję: szerokiej gamy materiałów budowlanych (w tym izolacji: termicznych, akustycznych oraz przeciwpożarowych), kompozytów tworzyw sztucznych oraz sorbentów.



- INDUSTRIAL GAS FURNACES,
- LADLE PREHEATING UNITS,
- INCINERATORS AND THERMAL OXIDIZERS.

APGAZ Co. Ltd.,
INDUSTRIAL GAS TECHNOLOGIES
62-002 Suchy Las, ul. Sprzeczna 27 Poland
apgaz@apgaz.pl, +48 61 8720056

www.apgaz.pl



Kompleksowa
obsługa projektów
i przedsięwzięć w zakresie:

- Badań nieniszczących
- Badań niszczących
- Nadzoru NDT
- Nadzoru spawalniczego
- Dopuszczeń spawalniczych i certyfikacji
- Ekspertyz technicznych
- Szkoleń w zakresie NDT i spawalnictwa
- Obróbki cieplnej

Ultra NDT SKA
ul. Przemysłowa 15
89-600 Chojnice

tel.: +48 52 569 31 11
fax.: +48 52 396 42 08
e-mail: biuro@ultrandt.pl

www.ultrandt.pl

piece
PRZEMYSŁOWE
& kotły

pismo branżowe,
które warto znać

www.ppik.pl
www.industrialfurnaces.pl

portal branżowy,
w którym warto być