

Sylwia Dąbroś, Andrzej Baliński

Przemiany fazowe i temperaturowe odpadowego popiołu lotnego

Popiół lotny jest produktem wytwarzanym w procesach spalania węgla i najczęściej pozyskuje się go w elektrowniach spalających węgiel kamienny i brunatny, wychwytyjąc popiół z gazów spalinowych przy pomocy filtrów odpylających. Produkty Spalania Węgla oznaczane są skrótem CCP (*Coal Combustion Products*), natomiast w Polsce stosowane jest nazewnictwo UPS (*Uboczne Produkty Spalania*).

Popiół lotny ma bardzo zbliżone właściwości do popiołów wulkanicznych używanych do produkcji najwcześniej znanych cementów hydraulicznych (około 2300 lat temu), pozyskiwanych pierwotnie niedaleko małego włoskiego miasteczka Pozzuoli (od którego pochodzi nazwa pyłu – pucolana), w pobliżu wulkanu Wezuwiusz. Na bazie popiołów pochodzących z Wezuwiusza starożytni Rzymianie zbudowali jedno z najbardziej znanych obiektów, jak Koloseum i Panteon, a także akwedukt Pont du Gard na południu dzisiejszej Francji. Pucolaną nazywano mocno rozdrobniony materiał, zawierający dużą ilość aktywnej krzemionki zdolnej do reagowania z wapnem i innymi alkaliom, tworząc związek charakteryzujący się właściwościami cementowymi [1].

Uboczne produkty spalania węgla w energetyce, do których należą popioły lotne, są cennym surowcem dla wielu gałęzi przemysłu. Do najważniejszych odbiorców popiołów lotnych należą: budownictwo, drogownictwo, rolnictwo, ogrodnictwo, przemysł ceramiczny.

Popiół lotny jest także składnikiem wyrobów ceramicznych wykorzystywanych w budownictwie, do których należą: cegły pełne, cegły kratówki, dziurawki oraz pustaki szczelinowe. Materiały te mogą zawierać w swoim składzie, oprócz gliny, duże ilości popiołów, nawet do 90%. Znane są dwie metody produkcji wyrobów ceramicznych z użyciem popiołów: metoda plastycznego formowania i metoda półsuchego formowania. Przemysł materiałów budowlanych wykorzystuje obecnie około 55% wytwarzanych popiołów lotnych.

Popiół lotny stosowany jako dodatek do betonów może spełniać następujące funkcje: stanowi zamiennik części cementu, pełni rolę wypełniacza oraz poprawia niektóre właściwości mieszanek betonowych. Około 10% cementu portlandzkiego można zastąpić 20% popiołu lotnego, praktycznie bez wpływu na wytrzymałość

i czas wiązania. Zastępowanie większej ilości cementu w betonie zwykłym z re- guły wiąże się z wydłużeniem jego czasu wiązania i powolniejszym narastaniem wytrzymałości.

W rolnictwie nawożenie gleb popiołem lotnym z węgla brunatnego poprawia ich właściwości fizyczne, zwiększając ich chłonność wody, zmniejsza gęstość oraz alkalizuje gleby kwaśne. Popioły ze względu na zawartość wapnia, magnezu i potasu oraz innych mikroelementów są korzystne dla rozwoju roślin leśnych.

Ogrodnictwo natomiast wykorzystuje popioły ze względu na ich właściwości szybkiej absorpcji wody. Popioły lotne cechuje bowiem duża chłonność oraz zdolność zatrzymywania wody i oddawania jej podczas suszy. Dzięki tym właściwościom popiół lotny, stosowany w odpowiedniej ilości, nadaje się również jako materiał na podłoża kortów tenisowych, czy też boisk piłkarskich.

Popioły lotne cieszą się też dużym zainteresowaniem jako napełniacze do tworzyw sztucznych i farb. W znaczący sposób zmniejsza to koszt tego rodzaju wyrobów, a także poprawia ich właściwości mechaniczne oraz zmniejsza palność.

Norma Polska dopuszcza stosowanie popiołów do robót ziemnych związanych z budownictwem drogowym oraz z budową składowisk odpadów, gdzie przeznaczone są zarówno do budowy podłoża, jak i obwałowań. Do budowy wałów przeciwpowodziowych stosuje się mieszankę cementowo-popiołową. Mieszanka ta przede wszystkim poprawia własności wytrzymałościowe wałów, a powstała w ten sposób konstrukcję cechuje bardzo dobra stateczność. Dodatkowo nowa technologia budowy wałów z wykorzystaniem popiołów jest tańsza od tradycyjnej.

Mieszanki iniekcyjne na bazie popiołów lotnych stanowią alternatywę dla mieszanek z piasku i cementu. Produkt iniekcyjny na bazie popiołu lotnego o niższej gęstości niż mieszanka cementu i piasku ma duże znaczenie, ponieważ masa właściwa mieszanki iniekcyjnej jest ważnym czynnikiem technologicznym.

W górnictwie wykorzystuje się popioły do wypełniania pustek poeksploatacyjnych oraz gaszenia hałd, gdzie używa się pulpy popiołowo-wodnej o zawartości 70% popiołów. W drogownictwie, gdzie bardzo często grunty są nawodnione i nie zapewniają wystarczającej nośności dla budowy nasypów bądź warstw, przystępuje się do stabilizacji istniejącego podłoża cementem lub wapnem oraz popiołami lotnymi i innymi ubocznymi produktami spalania. Wykonane dotychczas nasypy z popiołów lotnych potwierdzają ich wysoką jakość.

Obecnie proponuje się nowe rozwiązania technologiczno-materiałowe bazujące na układzie stop aluminium – wybrane frakcje popiołu lotnego. Kombinacja metalu i ceramiki łączy w sobie zalety obu materiałów, pozwala na osiągnięcie właściwości eksploatacyjnych przewyższających nawet najlepsze rodzaje żeliwa. Metalowe materiały kompozytowe na bazie stopów metali lekkich stanowią obecnie jedną z najbardziej obiecujących i rozwijających się grup materiałów konstrukcyjnych. Podstawową korzyścią płynącą z zastosowania ich jako innowacyjnych materiałów nowej generacji może być znaczne obniżenie masy konstrukcji przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych właściwości mechanicznych i bezpieczeństwa eksploatacji. Nowe rozwiązania mają zastąpić tradycyjne żeliwne tarcze i bębny hamulcowe, a także tarcze sprzęgłowe [2].

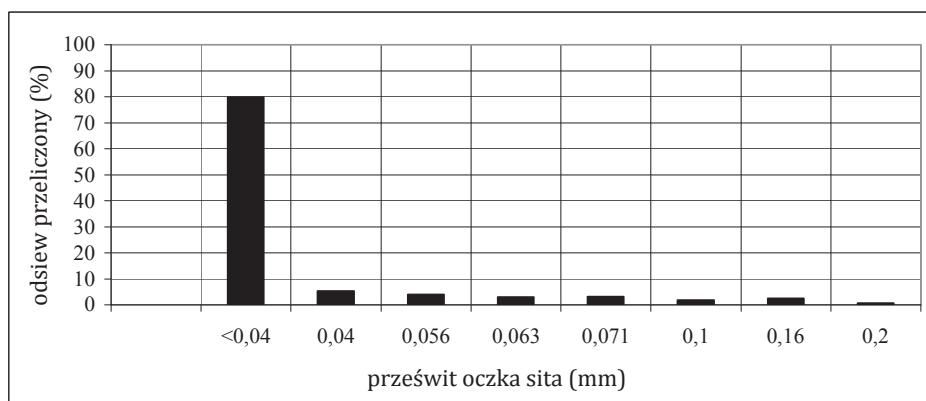
Charakterystyka fizykochemiczna badanego popiołu lotnego

Wyniki badań składu chemicznego badanego popiołu lotnego „A” w porównaniu z uśrednionym składem chemicznym występującym w krajowych popiołach lotnych powstających ze spalania węgla kamiennego (bez odsiarczania spalin) przedstawia tabela 1.

Tab. 1. Średni skład chemiczny badanego popiołu lotnego „A” w porównaniu ze składem krajowych popiołów lotnych [3]

Składnik	Popiół lotny „A” (%)	Krajowe popioły lotne (%)
SiO ₂	46,37	42,24 ÷ 53,60
Fe ₂ O ₃	11,17	5,4 ÷ 9,57
Al ₂ O ₃	25,78	18,94 ÷ 30,72
CaO	4,45	0,52 ÷ 6,52
MgO	2,24	–
SO ₃	0,64	–
Straty prażenia	5,48	–

Popiół lotny „A” charakteryzuje się zatem stosunkowo dużą zawartością SiO₂ i Al₂O₃ oraz średnią zawartością CaO (tab. 1), co powinno zapewniać stosunkowo dużą jego ognioodporność. Przeprowadzono analizę uziarnienia popiołu lotnego „A”. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 1 oraz w tabeli 2.

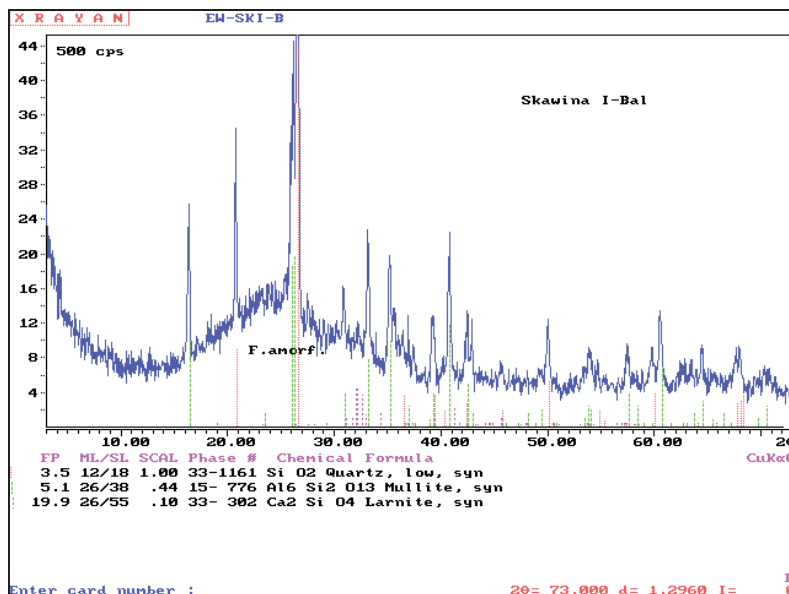


Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren popiołu lotnego „A” [3]

Tab. 2. Analiza składu ziarnowego popiołu lotnego „A” [3]

Wymiar oczka sita (mm)	Pozostałość ziaren na sicie (%)
<0,04	79,8
0,04	5,3
0,056	4,0
0,063	3,0
0,071	3,1
0,1	1,8
0,16	2,4
0,2	0,6

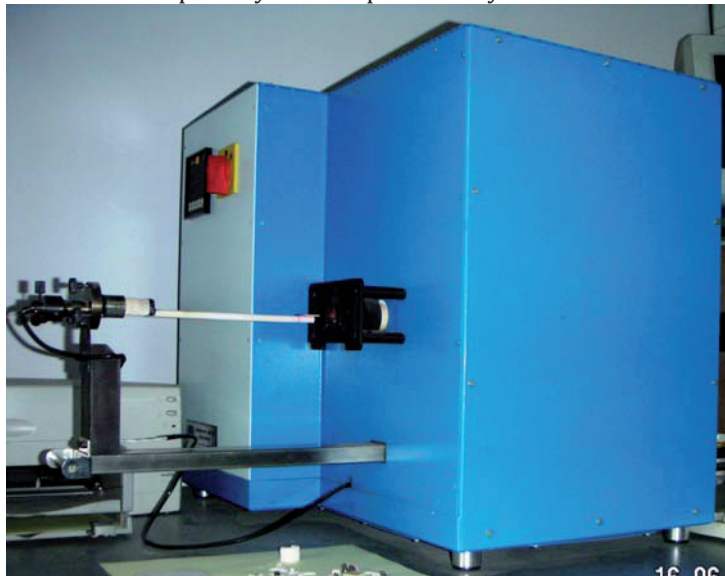
Skład fazowy popiołu lotnego „A” określono metodą rentgenograficzną za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego typu PHILIPS APD X-Pert PW3020 przy zastosowaniu promieniowania $\text{CuK}\alpha$ monochromatyzowanego refleksyjnym monochromatorem grafitowym (rys. 2).

**Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski popiołu lotnego „A” [3]**

Jak widać, badany popiół lotny „A” jest typowym popiołem otrzymywanym w czasie spalania węgla kamiennego w palenisku pyłowym. Charakteryzuje się on obecnością dużej ilości fazy amorficznej (szkliwa) oraz typowymi dla takich palenisk i węgla kamiennych fazami krystalicznymi, a mianowicie kwarcem oraz mullitem. Dodatkowo, w badanym popiole lotnym występuje larnit (krzemian dwuwapniowy), związek charakterystyczny dla klinkieru i żużli hutniczych.

Przemiany fazowe i temperaturowe popiołu lotnego

W celu określenia charakterystycznych temperatur przemian fazowych i temperaturowych popiołu lotnego „A” zastosowano urządzenie PR-25/1750 (rys. 3), nazwane także mikroskopem wysokotemperaturowym.



Rys. 3. Mikroskop wysokotemperaturowy PR-25/1750

Urządzenie to jest skomputeryzowanym stanowiskiem pomiarowo-badawczym do automatycznego określania charakterystycznych punktów topliwości materiałów oraz pewnych parametrów dotyczących fazy ciekłej materiałów (kąąt zwilżania). Dzięki zastosowaniu elementów grzewczych Super Kanthal 1900 6/12 urządzenie umożliwia prowadzenie procesów technologicznych w temperaturach do 1750°C. Piec wyposażony jest w reaktor w postaci poziomej rury ceramicznej typu PUROX o średnicy wewnętrznej $\phi 32$ mm posiadającej wielowarstwową izolację termiczną wykonaną z włókna ceramicznego. Regulację mocy grzewczej pieca zapewnia sterownik typu RTM-940. Parametry układu grzewczego są każdorazowo dostosowywane do wartości wprowadzonych przez operatora podczas uruchamiania programu. Zastosowanie dwóch termoelementów PtRh40-PtRh20 (regulacyjnego i pomiarowego) umożliwia utrzymanie zadanej temperatury z dokładnością 1K. Długość strefy, w której temperatura nie różni się od temperatury zadanej więcej niż o 5K, wynosi 40 mm. Obraz pomiarowy zapewnia czarno-biała kamera wizyjna CCD typ K-15 o czułości 0,8 lx na sensorze. Do pomiarów zastosowano obiektywy Meteor typ 8m/38 z zoomem i dodatkową soczewką $f = 0,45$ m.

Zastosowany w urządzeniu program służy do wyznaczania charakterystycznych przemian fazowych popiołów, zgodnie z normą PN-82/G-04535 („Oznaczenie charakterystycznych temperatur topliwości popiołów”) [3]. Program ten za pośrednictwem regulatora kontroluje temperaturę próbki. Obraz z kamery wizyjnej jest przesyłany do komputera.

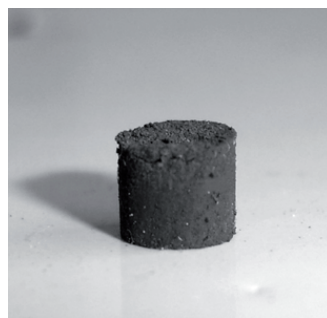
Pomiar temperatur topliwości popiołów odbywa się przez analizę zmian kształtu próbki. Obraz próbki jest przekazywany z kamery do komputera i w nim rejestrowany. Ciąg obrazów próbki jest poddany analizie w programie i na podstawie tej analizy wyznacza się punkty charakterystyczne, tzn. temperatury m.in. topnienia i płynięcia.

Właściwy pomiar odbywa się w dwu etapach: rejestracji i pomiaru. Rejestracja jest procesem gromadzenia uszeregowanych wraz ze wzrostem temperatury obrazów próbki z jednoczesnym programowym sterowaniem temperaturą w piecu. Pomiar jest procesem programowym dokonującym analizy uprzednio zgromadzonych obrazów próbki i określającym wartości temperatury w momentach istotnych zmian fizycznych w próbce.

Z popiołu lotnego zwilżonego wodą (rys. 4) wykonano próbkę o wymiarach $\phi 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ (rys. 5).

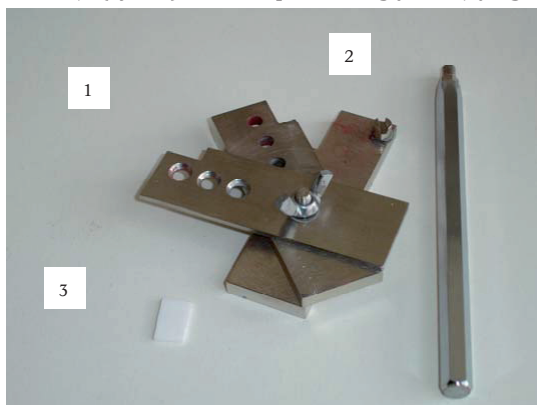


Rys. 4. Popiół lotny zwilżony wodą



Rys. 5. Próbkę ze sprasowanego popiołu lotnego

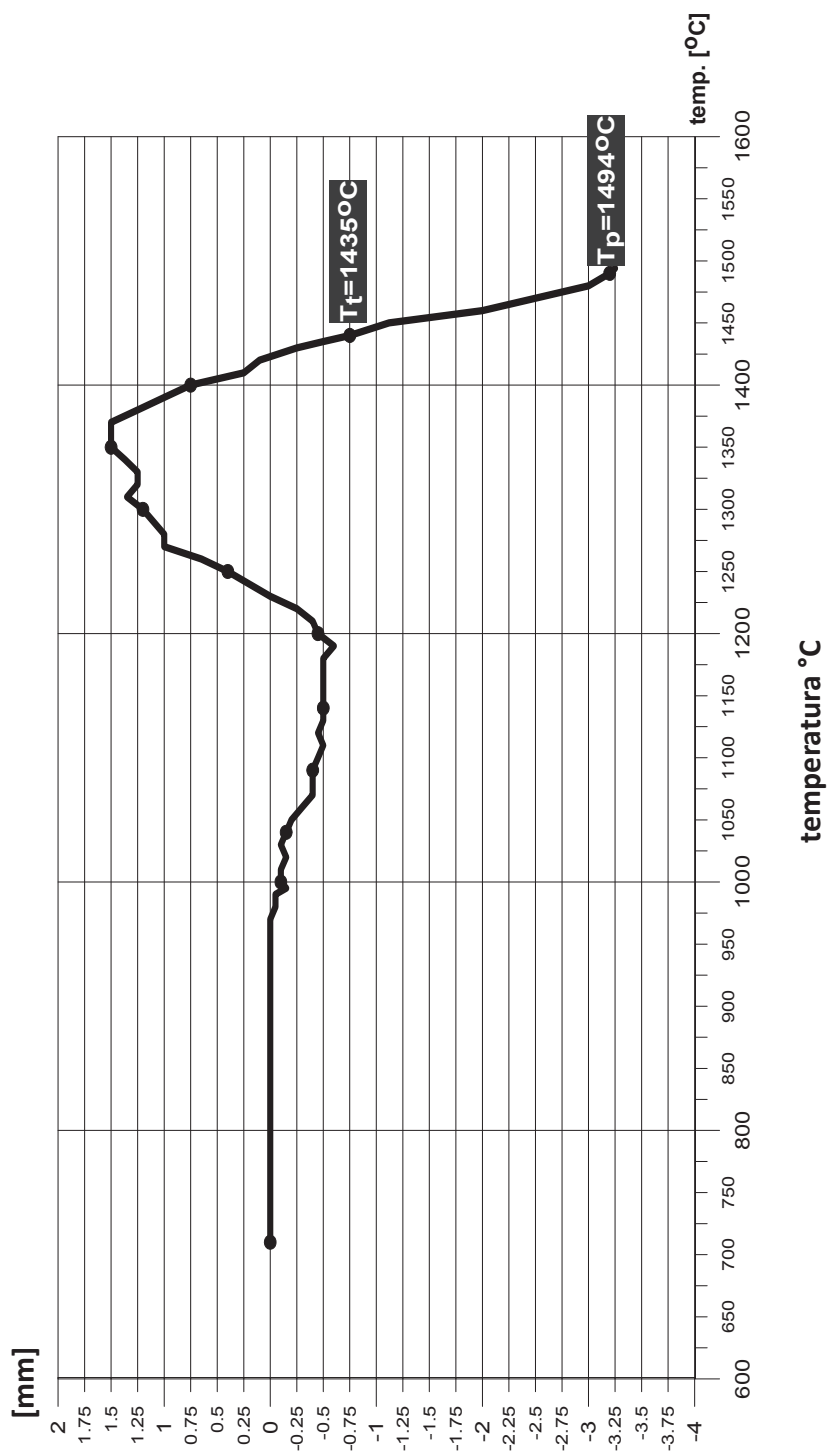
Zgodnie z wymogami normy, próbki popiołu lotnego przeznaczone do badań wysokotemperaturowych wykonuje się z zastosowaniem foremki o specjalnej konstrukcji (rys. 6) oraz trzpienia zagęszczającego (rys. 7).



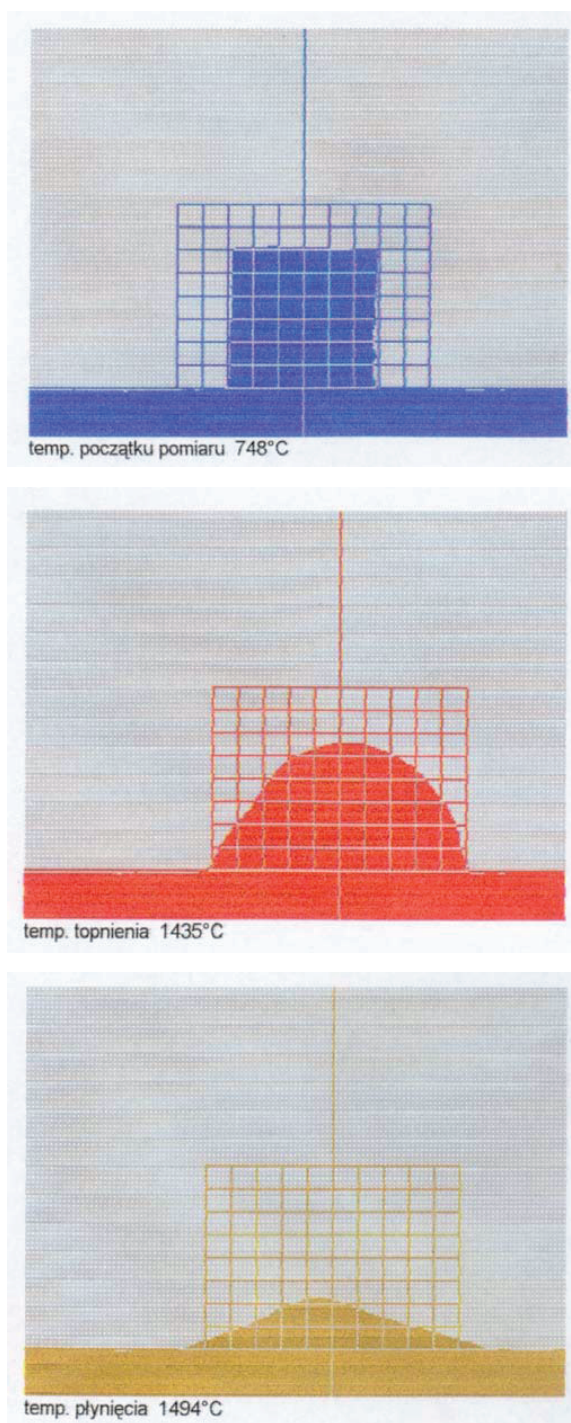
Rys. 6. Foremka rozłożona (1), ubijak (2), płytka z Al_2O_3 (3)



Rys. 7. Foremka złożona do przygotowania próbek popiołu lotnego



Rys. 8. Zmiana wysokości h próbki popiołu lotnego „A” w wyniku zachodzących w nim przemian fazowych i temperaturowych



Rys. 9. Zmiany kształtu próbki popiołu lotnego „A” w temperaturach jego topnienia i płynięcia

Z komory grzewczej mikroskopu wysokotemperaturowego wysunięto zespół załadowniczy aż do momentu ukazania się stolika umieszczonego na końcu rurki ceramicznej. Przygotowaną wcześniej próbkę popiołu lotnego, wysuszoną w temperaturze 105°C umieszczono na alundowej płytce podłożowej o wymiarach 18×2×0,8 mm z materiału ceramicznego Al₂O₃ odpornego na działanie wysokich temperatur. Wprowadzono zespół załadowniczy z próbką do komory grzewczej mikroskopu wysokotemperaturowego. Ustalono położenie zespołu załadowniczego w stosunku do głowicy mikroskopu wysokotemperaturowego oraz przeprowadzono procedurę nagrzewania komory grzewczej mikroskopu wysokotemperaturowego. W dalszej części badań kontrola temperatury próbki, obserwacja i pomiar charakterystycznych wartości temperatury popiołu lotnego odbywa się za pośrednictwem programu *TEMPAT73*. Obraz próbki po przetworzeniu przez program może zostać wzbogacony o elementy graficzne, takie jak: siatka, podziałka, wykres rozwinięcia itp. W komputerze można również gromadzić całe ciągi obrazów próbki w trakcie jej nagrzewania, obrazy wybrane indywidualnie, a także wykresy przebiegu zmian kształtu próbki.

Obraz próbki jest przekazywany z kamery do komputera i w nim rejestrowany. W oknie kamery jest prezentowany bieżący obraz aktualizowany co 3 sekundy, natomiast w tym przypadku zastosowano rejestrację obrazu co 1,5°C.

Podczas poddawania próbki popiołu lotnego działaniu temperatury, operator ma możliwość wprowadzenia zmiennych parametrów przebiegu zmian temperatury w piecu. W przeprowadzonych badaniach zastosowano prędkość grzania próbki wynoszącą 10°C/minutę.

Na rysunku 8 przedstawiono charakterystykę zmian wysokości próbki badanego popiołu lotnego, natomiast rysunek 9 ukazuje zmiany kształtu badanej próbki z zaznaczeniem temperatury topnienia i temperatury płynięcia.

Przemianom fazowym popiołu lotnego występującym w zakresie temperatury ok. 1230-1420°C towarzyszy wzrost wysokości próbki o około 30%, w porównaniu do wysokości próbki popiołu lotnego określonej w temperaturze początku pomiaru (748°C). Wyznaczona temperatura topnienia badanego popiołu lotnego wynosi – 1435°C, natomiast temperatura jego płynięcia 1494°C.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że badany popiół lotny „A” nie wykazuje zmian kształtu (wysokości) do temperatury ok. 1200°C. Przemiany fazowe popiołu lotnego występujące w zakresie temperatury ok. 1230-1420°C charakteryzują się wzrostem wysokości próbki popiołu lotnego o ok. 30%, w porównaniu do wysokości próbki popiołu lotnego określonej w temperaturze początku pomiaru (748°C). Wyznaczona podczas przeprowadzonego doświadczenia temperatura topnienia popiołu lotnego wynosi 1435°C, natomiast temperatura jego płynięcia – 1494°C. Popiół lotny posiadający taką charakterystykę przemian fazowych i temperaturowych może stanowić osnowę ziarnową dla odlewów z tworzyw metalowych, których temperatura zalewania nie przekracza 1200-1230°C. Do tych stopów odlewniczych należą stopy metali nieżelaznych na osnowie np. aluminium, miedzi, cynku, cynu, ołowiu.

Bibliografia

- [1] Baliński A., Projekt badawczy własny, Innowacyjna koncepcja opracowania mas formierskich w ekologicznym aspekcie utylizacji popiołów lotnych (dwustopniowy recykling), nr projektu: 3 T08B 063 27
- [2] Baliński A., *Popiół lotny jako osnowa mas formierskich wytwarzanych z zastosowaniem wybranych technologii*, Technological Engineering, nr 1, t. IV, 2007
- [3] Baliński A., *Charakterystyki teksturalne popiołu lotnego oraz mas formierskich na osnowie popiołu lotnego*, Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji, vol. 27, nr 1, s. 17–25, 2007

Phasic and temperature transformations of the fly-ash**Abstract**

In the paper were introduced results of the chemical, granulometric and phasic composition, of the chosen kind of the fly-ash, being characterized with the comparatively large content of the SiO_2 and Al_2O_3 and the average content of the CaO , comparatively to analogous chemical compounds in the fly-ashes. Qualified values of the characteristic temperatures of the phasic and temperature transformations were executed. Ascertained, that the geometry of the sample of the investigated kind of the fly-ash does not change under of the temperature carrying out to about 1200°C . Such fly-ash can be functional ceramic material of the mouldung sands for casting metals, whose pouring temperature does not exceed 1200°C .