

Andrzej Baliński<sup>1</sup>

## Zastosowanie popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego jako osnowy ziarnowej mas formierskich utwardzanych chemicznie

Piasek kwarcowy ( $\text{SiO}_2$ ) o określonym składzie granulometrycznym i posiadający dopuszczalne ilości zanieczyszczeń związkami chemicznymi mającymi wpływ na jego ognioodporność oraz wartość wskaźnika pH jest jednym z podstawowych surowców stosowanych przy wytwarzaniu form i rdzeni odlewniczych stosowanych w produkcji odlewów ze stopów żelaza i metali nieżelaznych. Jako lepsze osnowy ziarnowej stosuje się materiały takie jak bentonit, a w przypadku mas wiązanych chemicznie lub termicznie spoiwa nieorganiczne (np. uwodniony krzemian sodu) oraz organiczne (np. żywice syntetyczne). Główne wymagania technologiczne stawiane masom formierskim otrzymywanym z tych materiałów, to posiadanie odpowiednich właściwości wytrzymałościowych oraz filtracyjnych, determinowanych wartością współczynnika przepuszczalności (równanie 1), zwanego przepuszczalnością P [1].

$$P = \frac{V \cdot h}{F \cdot p \cdot \tau}, \frac{m^2}{Pa \cdot s} \quad (1)$$

gdzie V jest objętością powietrza przepływającego przez kształtkę walcową o wymiarach  $\phi$  50 x 50 mm, wykonaną z badanej masy formierskiej w  $m^3$ , h jest wysokością kształtki walcowej w m, F jest powierzchnią przekroju poprzecznego kształtki walcowej w  $m^2$ , p jest ciśnieniem powietrza pod kształtką walcową w Pa,  $\tau$  jest czasem przepływu powietrza o objętości V przez kształtkę walcową w sekundach.

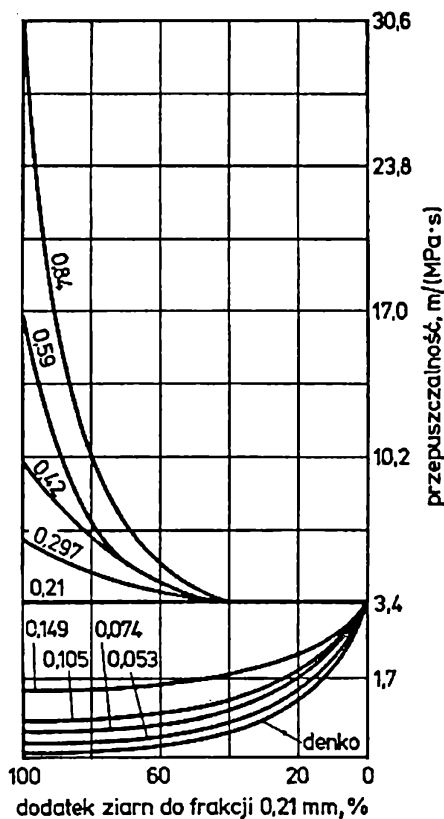
Przepuszczalność masy formierskiej jest to jej zdolność do odprowadzania gazów powstałych w procesie odlewania metalu. Na wartość tego parametru szczególnie wpływa wielkość, kształt oraz jednorodność elementów osnowy ziarnowej mas formierskich. Przepuszczalność tak rozumianego układu wzrasta z kwadratem średniej wielkości ziarna osnowy, zgodnie z zależnością (2) [1]

<sup>1</sup> Dr hab. inż. prof. Akademii Pedagogicznej w Krakowie oraz doc. dr hab. inż. w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie.

$$P = c \cdot d_L^2 \quad (2)$$

gdzie  $d_L$  jest średnią wielkością ziarna osnowy, określoną na podstawie liczby ziarnistości w mm,  $c$  jest stałą.

Na wartość przepuszczalności ma także istotny wpływ jednorodność osnowy ziarnowej (rys. 1) [1].



Rys. 1. Wpływ jednorodności osnowy ziarnowej na jej właściwości filtracyjne płynów (przepuszczalność)

dział do układu w celu uzyskania założonych wartości jego wytrzymałości mechanicznej i tym mniejsza jest efektywność wykorzystania spoiwa.

Badania zastosowania popiołu lotnego jako osnowy mas formierskich, przeprowadzone w Polsce, dotyczyły zarówno popiołów lotnych pochodzących z elektrowni polskich, jak i pracujących w USA [2–6].

Z przebiegu tych krzywych wynika, że zmniejszenie właściwości filtracyjnych (przepuszczalności) układu składającego się z ziaren o jednakowych średnicach jest spowodowane wzrostem ilości frakcji ziarnowej o mniejszych średnicach. Wprowadzenie do układu ceramicznego ziaren o średnicach większych zwiększa przepuszczalność dopiero po przekroczeniu pewnej wartości ich udziału w całym badanym układzie ceramicznym. Przyjmuje się, że w przypadku mas formierskich z lepiszczem bentonitowym, ich przepuszczalność  $P$  powinna mieć minimalną wartość około  $90 [10^{-8} \cdot \text{m}^2 / \text{Pa} \cdot \text{s}]$ , natomiast w przypadku mas ze spoiwami organicznymi, charakteryzującymi się dużą ilością wydzielanych gazów w procesie odlewania, około  $200 [10^{-8} \cdot \text{m}^2 / \text{Pa} \cdot \text{s}]$ .

Odrębnym zagadnieniem jest wpływ powierzchni właściwej układu ziarnowego mas formierskich na zużycie materiałów wiążących ten układ (lepiszcz, spoiw i utwardzacz). Im większa jest wartość tej powierzchni oraz im większa jest ilość makro- i mikropęknięć, tym więcej spoiwa lub lepiszcza trzeba wprowadzić

W wyniku tych prac badawczych, dotyczących zastosowania niepreparowanych popiołów lotnych, określono wpływ ilości różnego rodzaju popiołu lotnego wprowadzonego do kwarcowej osnowy mas z lepszczem bentonitowym, na właściwości technologiczne tych mas. Przeprowadzono również badania możliwości zastąpienia bentonitu popiołem lotnym wykazującym właściwości adhezyjno-kohezyjne.

Jeden z rodzajów popiołu lotnego wykorzystano również jako zamiennik kwarcowej osnowy ziarnowej, zastosowanej w masach formierskich wiązanych chemicznie. Układem wiążącym zastosowanym w tego rodzaju masach był uwodniony krzemian sodu oraz dioctan glikolu etylenowego. Wyniki badań wskazują na duże możliwości zastosowania odpowiednich klas popiołu lotnego w produkcji form i rdzeni. Jednakże, ze względu na znaczne pogorszenie się właściwości filtracyjnych mas formierskich, istnieje konieczność odpowiedniej preparatyki popiołu lotnego w celu uzyskania osnowy ziarnowej o korzystniejszym składzie granulometrycznym.

Z tego powodu kolejną serię badań nad możliwością zastosowania popiołów lotnych do osnowy wykonano dla wydzielonych frakcji popiołów lotnych (0,2–0,4 mm) poddanych uprzednio procesowi aglomeracji ciśnieniowej.

### Aglomeracja popiołu lotnego

Granulacja przy pomocy granulatorów talerzowych i/lub bębnowych jest jedną z tańszych metod scalania materiałów sypkich [7–9]. Jej podstawowymi wadami są przede wszystkim ograniczone możliwości sterowania uziarnieniem otrzymywanego granulatu oraz szeroki rozrzut wymiarów otrzymywanych granul, jak i dość często niski stopień zagęszczenia [8]. Zwiększenie stopnia upakowania materiału można osiągnąć stosując scalanie pod ciśnieniem (brykietowanie). Można je realizować w prasach stemplowych lub walcowych z zastosowaniem walców o różnej geometrii [8, 10]. Aglomerację ciśnieniową zastosowano dla popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego w palenisku pyłowym, o składzie chemicznym  $\text{SiO}_2$  – 81,66%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6,69%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 4,37%;  $\text{CaO}$  – 4,29%;  $\text{SO}_3$  – 0,287%. W składzie fazowym, obok fazy amorficznej zidentyfikowano kwarc, mullit i hematyt (rys. 2).

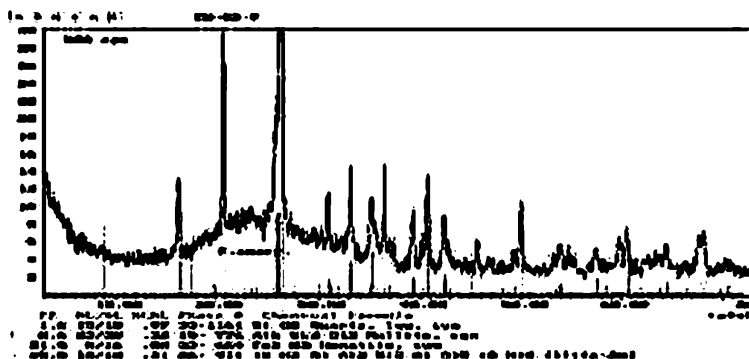
Jako spoiwo aglomeratu zastosowano rozcieńczony wodą (1:3) uwodniony krzemian sodu o module krzemianowym  $M=2,0$ , gęstości  $\rho=1,504 \text{ g/cm}^3$  oraz czasie żelowania w wyniku oddziaływania chemicznego z dioctanem glikolu etylenowego  $\tau_k=90 \text{ min}$ .

Brykietowanie popiołu lotnego prowadzono na laboratoryjnej prasie walcowej LPW 450 wyposażonej w gładkie pierścienie formujące przy szczelinie między walcami wynoszącej 3 mm i prędkości obwodowej walców równej 0,1 m/s [11].

Średnia wartość nacisku jednostkowego w czasie pierwszego prasowania dla kolejnych prób wynosiła około 50 MPa, zaś w czasie drugiego przejścia wartość nacisku jednostkowego była znacznie wyższa i wynosiła około 90 MPa.

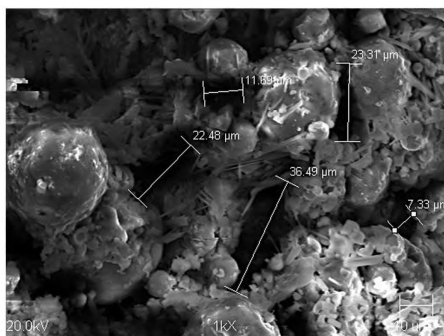
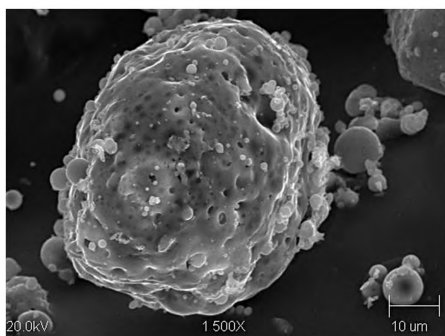
Wypraski po scaleniu sezonowano przez 24 godziny dla uzyskania odpowiedniej wytrzymałości. Dla otrzymania scalonego materiału o wymiarach w przedziale 0,2–0,4 mm, otrzymane wypraski zostały poddane procesowi rozdrabniania przy wykorzystaniu trzech laboratoryjnych urządzeń rozdrabniających, a mianowicie kruszarki młotkowej, dezintegratora palcowego i młyna walcowego.

Przeprowadzono badania fizykochemiczne i teksturalne popiołu lotnego wyjściowego i otrzymanego z niego aglomeratu ciśnieniowego.



Rys. 2. Rentgenogram badanego popiołu lotnego

Procentowy udział ziaren popiołu lotnego wyjściowego i aglomeratu ciśnieniowego popiołu lotnego o wielkości ziaren 0,2–0,4 mm, określony za pomocą aparatu IPS-U (Infrared Particle Sizer), wynosi odpowiednio:  $D_{10} = 15,3$  i  $161,7$ ;  $D_{50}$  (mediana) =  $40,2$  i  $205,0$ ;  $D_{90} = 123,0$  i  $207,7$ ;  $S_{cum} [m^2/g] = 0,0634$  i  $0,0134$ . Wartości gęstości popiołu lotnego wyjściowego i aglomeratu ciśnieniowego popiołu lotnego, określone za pomocą aparatu AccuPyc 1330V.01 firmy Micrometrics ( $d_{He}$ ) oraz aparatu skonstruowanego na Wydziale Paliw i Energii AGH [20] ( $d_{Hg}$ ) wynoszą odpowiednio:  $d_{Hg} [g/cm^3] = 0,8339$  i  $1,4680$ ;  $d_{He} [g/cm^3] = 3,0275$  i  $2,3842$ . Powierzchnia właściwa  $S_{BET}$  wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu jako adsorbatu w zakresie jego ciśnień względnych,  $p/p_0$ , wynoszącym 0,6–0,20, w temperaturze ciekłego azotu, za pomocą aparatu ASAP 2010 V4,00 G firmy Micrometrics, wynosi dla popiołu lotnego wyjściowego i aglomeratu ciśnieniowego popiołu lotnego odpowiednio:  $S_{BET} [m^2/g] = 4,759$  i  $3,391$ , natomiast porowatość ogólna  $E [cm^3/g] = 0,869$  i  $0,263$ .



**Rys. 3.** Ziarno wyjściowego popiołu lotnego. **Rys. 4.** Aglomerat popiołu lotnego. Mikroskop skaningowy, powiększenie 1500 x      Mikroskop skaningowy, powiększenie 1000 x

Dodatkowo, dla popiołu lotnego wyjściowego oraz otrzymanych aglomeratów wykonano zdjęcia mikroskopowe ich powierzchni, a także wzdłużnych oraz poprzecznych przekrojów na skaningowym mikroskopie elektronowym JEOL 5500 LV pracującym w zakresie powiększeń od 18x do 300 000x, przy maksymalnej rozdzielczości 4 nm, wyposażonym w system EDS (spektrometria energii dyspersyjnej) firmy IXRF (USA) do mikroanalizy rentgenowskiej (rys. 3, 4).

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). Inaczej mówiąc, obecne w popiele „małe” pory w procesie grudkowania są zamykane przez lepisczce – szkło wodne, z wytworzeniem porowatości makro, zaś scalanie pod ciśnieniem powoduje powstawanie wtórnych, małych porów, których obecność w ciałach porowatych determinuje wielkość powierzchni właściwej [12].

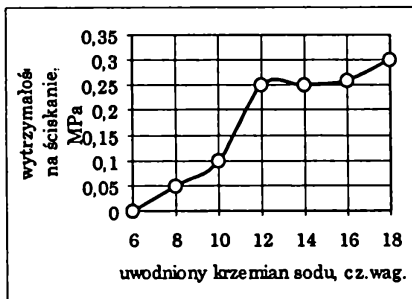
### Próby zastosowania popiołu lotnego jako osnowy mas formierskich

Agglomerat ciśnieniowy popiołu lotnego o wielkości ziaren 0,2–0,4 mm zastosowano jako osnowę mas formierskich do produkcji rdzeni i form wytwarzanych w procesie utwardzania uwodnionego krzemianu sodu (jako spoiwa) bezwodnikiem kwasu węglowego („Proces CO<sub>2</sub>”). Spoiwo wprowadzano w skład masy formierskiej w ilości od 6% wag. do 18% wag., co 2% wag. Próbkę masy formierskiej o wymiarach  $\phi 50 \times 50$  mm wykonano w sposób standardowy, z zastosowaniem automatycznego urządzenia zagęszczającego typ LUA. Wydajność przepływu gazowego utwardzacza (CO<sub>2</sub>) była stała i wynosiła 30 l/min, a czas utwardzania wynosił 60 sekund. Wytrzymałość na ściskanie uzyskanych próbek mas formierskich określono za pomocą apa-

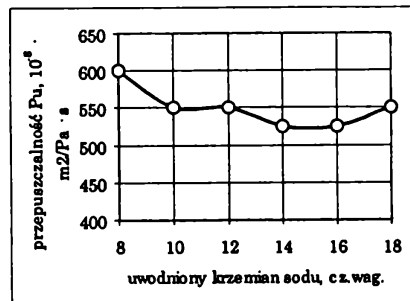
ratu LRuE-2e, natomiast ich zdolność do filtracji gazu (przepuszczalność) za pomocą aparatu LPiR-2e. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie oraz przepuszczalności uzyskanych próbek przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunkach 5 i 6.

Uwodniony krzemian sodu [cz.wag.]	$R_c^*$	$P^*$
6	0	0
8	0,05	600
10	0,1	550
12	0,25	550
14	0,25	525
16	0,26	525
18	0,30	550

Tabela 1. Wytrzymałość na ściskanie oraz przepuszczalność mas formierskich wykonanych w układzie „aglomerat popiołu lotnego – uwodniony krzemian sodu R145”S”/M1,0” utwardzanych  $CO_2$



Rys. 5. Wpływ dodatku uwodnionego krzemianu sodu utwardzonego  $CO_2$  na wytrzymałość na ściskanie próbek mas formierskich wykonanych z zastosowaniem aglomeratu ciśnieniowego popiołu lotnego



Rys. 6. Wpływ dodatku uwodnionego krzemianu sodu utwardzonego  $CO_2$  na przepuszczalność próbek mas formierskich wykonanych z zastosowaniem aglomeratu ciśnieniowego popiołu lotnego

## Wnioski

1. Zastosowanie procesu aglomeracji ciśnieniowej popiołu lotnego powstałego ze spalania węgla kamiennego umożliwia uzyskanie osnowy ziarnowej mas formierskich o założonej wielkości ziarna.

2. Gęstość uzyskanych aglomeratów  $d_{Hg}$  oraz  $d_{He}$  zwiększa się o około 20%, powierzchnia właściwa  $S_{BET}$  zmniejsza się o około 30%, natomiast porowatość ogólna

E zmniejsza się o około 70% w porównaniu do analogicznych parametrów popiołu lotnego nie poddanego procesowi aglomeracji.

3. Z uwagi na stosunkowo niewielkie zmniejszenie wartości powierzchni właściwej aglomeratu ciśnieniowego (o około 30%) w porównaniu do popiołu lotnego nie poddanego procesowi aglomeracji, uzyskanie mas formierskich z osnową w postaci popiołu lotnego aglomerowanego ciśnieniowo wymaga zastosowania zwiększonej ilości spoiwa (12 cz.wag.) w postaci uwodnionego krzemianu sodu, w celu uzyskania poprawnych technologicznie właściwości wytrzymałościowych.

4. Przepuszczalność próbek mas formierskich wykonanych z udziałem aglomerowanego ciśnieniowo popiołu lotnego jest bardzo dobra. Współczynnik przepuszczalności  $P_u$  dla całego badanego zakresu wynosi od około 500 do około 600 [ $10^{-8} \text{ m}^2 / \text{Pa} \cdot \text{s}$ ].

(Przeprowadzone badania zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr 3 T08B 063 27, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego).

## Podziękowanie

Autor pragnie wyrazić podziękowanie Pani Dr Ewie Wiśła-Walsh z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, za współpracę podczas realizacji badań opisanych w niniejszym artykule.

## Bibliografia

- [1] Lewandowski L., *Masy formierskie i rdzeniowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991
- [2] <http://www.cpmash.com> (02.10.2002)
- [3] Sobczak J., Sobczak N., Przysaś G., *Zastosowanie materiałów odpadowych w odlewnictwie na przykładzie popiołów lotnych*, Instytut Odlewnictwa, Kraków 1999
- [4] Sobczak J., Baliński A., Darlak P., Szolc M., *Fly ash for synthesis of foundry sands in mould and core production*, Report for Energy Industries of Ohio, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2002
- [5] <http://wwri.nrcce.wvu.edu/FinalReports/CBRCE/CBRCE42pdf> (01.10.2002)
- [6] Baliński A., Sobczak N., Radziwiłł W., Nowak R., *Badania oddziaływania ciekłego stopu aluminium z popiołem lotnym, jako osnową ziarnową mas formierskich*, International Conference, Podbanske (Slovakia) 2006
- [7] Gazarek M., Premur V., *Pelletising of Fine Industrial Solid Wastes: A Contribution to the Protection of the Environment*, XVII International Mineral Processing Congress, Sydney, 23–28 May, 1993, pp. 1473–1477

- [8] Pietch W., *Size Enlargement by Agglomeration*, Wiley, New York 1991
- [9] Baykal G., Doven A.G., *Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results*, Resources, Conservation and Recycling 30 (2000), pp. 59–77
- [10] Guigon P., Simon O., *Roll press design—influence of force feed systems on compaction*, Powder Technology 130 (2003), pp. 41–48
- [11] Hryniewicz M., *Metoda doboru pras walcowych oraz założeń do ich modernizacji lub konstrukcji*. Rozprawy monografie, Wydawnictwa AGH, Kraków 1997
- [12] Kielski A., Wisła E., Wodnicka K., *Badania krajowych surowców węglanowych pod kątem ich przydatności do wytwarzania sorbentów do odsiarczania spalin*, „Materiały Ogniowale” 1996, 48, 3, s. 103–109

## Utilization of the fly-ash from pit-coal combustion as grain of the chemically-hardened moulding sands

### Abstract

The article presents the physicochemical, structural and textural proprieties of the fly-ash and the fly-ash after the pressure agglomeration. The obtained agglomerate was used as grain of moulding sands with the hydrated sodium silicate as a binder hardened by gaseous CO<sub>2</sub>. It is ascertained that it is possible to obtain suchlike moulding sands with suitable technological properties (compression strength and permeability).

Key words: fly-ash, agglomeration, moulding sands, strength, permeability