

Doc. Ing. Františka Michalíková, CSc., TU fakulta BERG, Katedra Mineralurgie a environmentálních technologií, Košice

Vlastnosti úžitkových zložiek v hnedouhoľnom popolčeku - Charakteristické vlastnosti mikrosfér a ich využitelnost'

Přijato: 21.3.2005, recenzováno: 25.5.2005

Eigenschaften der Nutzungskomponenten in der Braunkohlenasche - Charakteristische Eigenschaften von Mikrosphären und deren Nutzbarkeit

Die Mikrosphären sind eine der Nutzkomponenten in den Aschen aus der Verbrennung der Steinkohle in Schmelzkesseln und der Braunkohle in Granulationskesseln. In den letzten Jahren steigt das Interesse an industrieller Nutzung wesentlich. Der Grund dafür sind physikalische und chemische Eigenschaften. Die bedeutendsten davon sind Morphologie, Kernigkeit, Größe der Oberfläche, Dichte, Gasinhalt im Inneren der Teilchen, ausgezeichnete Wärmeisolations- und Lärmisolationseigenschaften und der Mindestschüttwinkel.

Properties of utility components in the lignite ash - Characteristic properties of microspheres and utilization of them

The microspheres are one of the utility components of ash of black coal burning in fusion boilers and lignite burning in granulating boilers. The demand for their industrial use has risen a lot recently. The reason is their physical and chemical properties. The most important physical properties are morphology, granularity, surface size, density, gas content within the particles, excellent thermal insulating and noise insulating properties and minimal repose angle.

Свойства потребительных компонентов бурогоугольной золы - Характеристические свойства микросфер и их использование

Микросферы являются одним из потребительных компонентов в летучей золе после сгорания каменного угля в вытопных котлах и бурого угля в грануляционных котлах. В последних годах резко повышается интерес к их промышленному использованию, из-за их физических и химических свойств. К самым значительным физическим свойствам относятся морфология, гранулометрический состав, площадь поверхности, удельная масса, содержание газов внутри частиц, отличные термоизоляционные и звуко-изоляционные свойства и минимальный угол сыпания.

Vlastnosti úžitkových zložiek v hnedouhoľnom popolčeku - Charakteristické vlastnosti mikrosfér a ich využitelnost'

Mikrosféry sú jednou z úžitkových zložiek v popolčekoch zo spaľovania čierneho uhlia vo výtavných kotloch a z hnedého uhlia v granulačných kotloch. V posledných rokoch výrazne stúpa záujem o ich priemyselné využitie. Dôvodom sú ich fyzikálne a chemické vlastnosti. Najvýznamnejšie fyzikálne vlastnosti sú morfológia, zrnitosť, veľkosť povrchu, hustota, obsah plynov vo vnútri častíc, výborné tepelno-izolačné a zvukovo-izolačné vlastnosti a minimálny sypaný uhol.

1. Získavanie mikrosfér z popolčeka

V súčasnosti sa vo väčšine tepelných elektrární ČR i SR vykonáva hydraulický spôsob dopravy popolčeka a jeho skládkovanie na úložisku/odkalisku. V priebehu naplavovania dochádza k oddeleniu mikrosfér od ostatných frakcií popolčeka. Uvoľnené mikrosféry na úložisku vyplávajú na vodnú hladinu, kde vytvárajú vrstvu o hrúbke až niekoľko cm. Táto vrstva je sfúkavaná vetrom na okraj nádrže, vplyvom poveternostných podmienok rýchle presychá a je zdrojom prašnosti. Ak sa mikrosféry

dostanú s vratnou vodou späť do recipientu, sú zdrojom znečistenia povrchových vôd. V súčasnosti sú mikrosféry jednoduchými mechanizačnými prostriedkami zbierané z hladiny do kontajnerov a dopravované na miesto ďalšieho spracovania. Postup je nasledovný: Mikrosféry sú rozprestreté na betónovej ploche vo vrstve cca 3 cm. Vrstva je prehrabávaná, dosušanie sa vykonáva v zásobníkoch. Tento postup má mnohé nevýhody. Preto boli v rokoch 1997 - 98 uskutočnené skúšky sušenia pomocou plameňa. Na ich základe bola postavená v Českej republike rotačná sušička, ktorá sa osvedčila. Pri sušení dôjde zároveň k vypáleniu nečistôt organického pôvodu – nedopalu, takže výsledný produkt má vysokú čistotu, resp. homogenitu. Potom sú mikrosféry triedené na sitách, na zrnitosťné triedy v rozsahu 0 - 500 μm .

2. Vlastnosti mikrosfér

Mikrosféry vďaka svojim fyzikálnym a chemickým vlastnostiam majú široké uplatnenie a sú veľmi perspektívnym materiálom v mnohých priemyselných odvetviach, i v oblasti kozmického výskumu.

Mikrosféry sú produkty, ktoré je možné od popolčiekov oddeliť použitím gravitačných metód. Sú charakteristické guľovou stavbou častíc, vo vnútri ktorých sa nachádzajú oxidy uhlíka a dusíka. Táto zvláštna stavba rozhoduje o ich nízkej hustote - okolo 350-500 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a nízkom súčiniteli tepelnej vodivosti - okolo 0,1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

V nasledujúcej tabuľke (tab. 1) uvádza Hycnar (1987) ich charakteristické vlastnosti.

Tab. 1 Charakteristické vlastnosti mikrosfér

Obsah chemických prvkov [hmot.%]	Mikrosféry ľahké	Mikrosféry ťažké
Kremík ako SiO_2	49,0–81,0	54 – 55
Hliník ako Al_2O_3	16,0–30,0	25 – 31
Železo ako Fe_2O_3	4,0–10,0	0,5– 18
Vápnik ako CaO	0,2–4,5	1,5– 9
Horčík ako MgO	1,1–1,6	1,5– 7
Sodík ako Na_2O	0,3–1,8	0,8– 2,8
Draslík ako K_2O	0,2–4,2	0,2– 3,5
Obsah plynu, ktorý vyplňa častice ľahkých mikrosfér [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]		
CO_2	0,17 – 0,31	neobsahujú
N_2	0,03 – 0,13	neobsahujú
Fyzikálne vlastnosti		
Sypná hmotnosť [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	250,0–400,0	700 – 1100
Tepelná vodivosť [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	0,07–0,10	0,16 – 0,20
Obsah zrnitosťnej triedy		
0 – 60 μm [% hmotnostné]	5,0 –20,0	60,0 – 90,0
60 – 400 μm [% hmotnostné]	80,0–95,0	10,0 – 40,0

Kolářová a Novák (1999) uvádzejú obsah ťažkých kovov v mikrosférach a popolčekoch (tab. 2) a obsah chemických prvkov v popolčekoch a mikrosférach (tab. 3).

Poznámka: Autori Kolářová a Novák síce neuvádzajú, že sa jedná o čiernouhoľný popolček zo spaľovania vo výtavných kotloch, svedčia však o tom prezentované vlastnosti popolčeka a mikrosfér.

Tab. 2 Obsah ťažkých kovov v popolčeku a mikrosférach

Chemické zloženie	Obsah [hmot. %]	
	Mikrosféry	Popolček
SiO ₂	87,0 - 93	50,4 - 55,3
Al ₂ O ₃	8,0 - 11	22,2 - 32,5
CaO	0,5 - 0	0,9 - 4,2
SO ₃ / SO ₂	0,8 - 11	0,2 - 0,9
Fe ₂ O	0,6 - 1	6,2 - 17,4
Mn ₃ O ₄	-	0,03 - 0,06
MgO	0,3 - 0	1,0 - 1,7
Na ₂ O	-	0,15 - 0,7
K ₂ O	3,2 - 3	0,8 - 1,6
P ₂ O ₂	-	0,1 - 0,5
TiO ₂	0,1 - 1	0,7 - 3,2
Cl	< 0	

Tab. 3 Chemické zloženie popolčeka a mikrosfér

Chemický prvok	Obsah [ppm = mg/kg]	
	Mikrosféry	Popolček
Pb	80	43-78
Cd	20	8-20
Cu	-	70-180
Zn	-	100-186
Cr	120	87-170
Ni	62	100-116
Co	14	21-69
Be	-	16-32
As	9,5	10-190
Th	-	14-18,5
Ra	-	4,3
U	-	3,0-9,6
B	330	-

Ďalšie fyzikálne vlastnosti mikrosfér sú v tabuľke (Tab.č. 4). Údaje je potrebné ešte doplniť o ich významnú vlastnosť: chovanie suchých mikrosfér je podobné ako chovanie kvapaliny - minimálny sypný uhol, dobrá tekutosť. Sklovitý obal tvoria oxidy kremíka a hliníka. Hrúbka stien je 2 - 5 μm. Sú chemicky inertné, netoxické, nehorľavé a nerozpustné vo vode a v organických rozpúšťadlách. Majú vynikajúce tepelné a zvukovo-izolačné vlastnosti, nízku hustotu. Odolávajú teplotám do 1 250 °C.

Tab. 4 Fyzikálne vlastnosti mikrosfér - stredné hodnoty

Parameter	Hodnota
Hustota "obalu" mikrosfér [kg.m^{-3}]	2 100 – 2 500
Sypná hmotnosť suchý stav [kg.m^{-3}]	340 – 350
Teplná vodivosť [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	0,08 – 0,14
Tvrdosť podľa Mohsovej stupnice	5 – 6
Teplota tavenia [$^{\circ}\text{C}$]	1 386
Teplota mäknutia [$^{\circ}\text{C}$]	1 000 – 1 210
Vnútorný tlak [bar]	0,2
pH vodného výluhu	6,3 - 6,5
Farba	svetlo sivá

Významnou vlastnosťou, ktorá charakterizuje mikrosféry je veľkosť ich povrchu. Merania vykonané na Katedre mineralurgie a environmentálnych technológií prístrojom Areametrom opakovane potvrdili, že veľkosť povrchu čiernouhoľných mikrosfér je nižšia v porovnaní s veľkosťou povrchu hnedouhoľných mikrosfér. Tento rozdiel spôsobuje takmer ideálne hladký povrch čiernouhoľných mikrosfér. Povrch hnedouhoľných mikrosfér je značne členitý. Dôkazom sú snímky morfológie mikrosfér uvedené v I. časti príspevku. Vnútorný povrch mikrosfér je možné zmerať iba po ich deštrukcii.

V tab. 5 sú veľkosti povrchov mikrosfér popolčeka ENO Nováky (hnedouhoľných), TEKO Košice (čiernouhoľných) a z elektrárne Skawina v Poľsku (čiernouhoľných). Hustota ťažkých mikrosfér (plerosfér) získaných separáciou popolčeka z teplárne TEKO Košice je $1,61 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tab. 5 Veľkosti povrchov mikrosfér z hnedo a čiernouhoľného popolčeka [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]

Mikrosféry hnedouhoľné	ENO Nováky	ľahké	9,4356
		ťažké	7,6109
		celé	10,6536
Mikrosféry čiernouhoľné	TEKO, Košice	I.výsypka	4,5295
		II.výsypka	0,9614
		III. výsypka	2,6952
		prečistené	0,6433
	Skawina, Poľsko		0,7027

Prečistkou mikrosfér z TEKO v metylalkohole boli oddelené ľahké častice nedopalu – zvyškov nespáleného uhlia, ktoré v procese spaľovania prekoksovalo a jeho hustota sa pohybuje v rozsahu $+0,8 \text{ g.cm}^{-3}$.

Mikrosféry zo skládky v Skawini neobsahujú nedopal.

Mikrosféry je potrebné dokonale vysušiť. Pri obsahu vody vyššom ako 0,5 % hmotnostných už nie sú v sypkom stave. (Mikrosféry z čiernouhoľného popolčeka majú malý povrch a sú hydrofilné.)

3. Využitie mikrosfér

Záujem o popolčeky, najmä o jednu z ich zložiek – mikrosféry - vyplýva i z toho, že sa jedná o prístupnú, lacnú a hromadnú surovinu s dobrými úžitkovými vlastnosťami, často takými, ktoré nepôsobia škodlivo na človeka a životné prostredie.

Použitie popolčekov v hutníckych procesoch je známe takmer 50 rokov (Hycnar). Praktické spôsoby využívania sú málo publikované, nakoľko jednotlivé výrobné si upravujú pomocné materiály podľa vlastných potrieb.

V hutníctve sú popolčeky a mikrosféry používané:

- ✓ na výrobu zateplujúcich vrstiev a zmesí exotermických a termo-izolačných vložiek používaných pri odlievaní ocele,
- ✓ ako zásypové a vložkové hmoty pre odlievanie ocele,
- ✓ ako **cenosférové zmesi** – zmes popolčekov a ľahkých mikrosfér zo spaľovania čierneho uhlia s grafitovým prachom (11 – 25 % hmotnostných),
- ✓ ako zásypové zmesi izolačné: **mikrosféry s koksovým prachom**,
- ✓ ako **tepelno-izolačné dosky** – hmota zložená z 85 a viac hmotnostných % mikrosfér, s 3 – 15 % formaldehydovej alebo močovínovej živice,
- ✓ **exotermické zmesi pripravené z magnetitového prachu a mikrosfér**, ktoré priniesli kvalitatívny efekt spočívajúci v zabrzdzení a v predĺžení doby metalotermickej reakcie.

Popolčeky v širokom rozsahu využíva koncern fy FORD Motor Co. Používanie mikrosfér ako plnidla v plastových hmotách znižuje spotrebu plastu a zlepšuje termodynamické vlastnosti výrobkov (Hycnar, 1985).

Používanie mikrosfér umožnilo zvýšiť ohňovzdornosť vinylových hmôt navrstvovaných na polyesterové tkaniny. Takto pripravené izolačné hmoty slúžia na obalovanie elektrických káblov vysokého napätia, na zníženie prestupu tepla v prípade požiaru. Vyrobená izolácia je ľahká a odolná voči pôsobeniu ohňa aj pri teplote 1000°C, čo vyplýva z faktu, že praskajúce častice mikrosfér pri vysokých teplotách uvoľňujú plynný NO_x a CO_x, ktoré brzdia procesy oxidácie. Analogickým spôsobom sú vyrábané ochranné tkaniny na pokrývanie celých káblových kanálov, ochranných odevov (pre pracovníkov v oceliarniach, pre zvaračov a pod.), tepelných a protipožiarnych závesov (Hycnar, 1985).

Mikrosféry sú využívané aj v kozmickom výskume, zhotovujú sa z nich tepelno-izolačné hmoty.

Na báze vinylovej živice a mikrosfér sa vyrábajú tuhé a tekuté kompozície na protihlukové zariadenia pre stroje. Napr. vyplnenie plášťov drvičov ľahkou kompozíciou živice a mikrosfér znížilo hlučnosť z 95 – 100 dB na 90 dB.

Mikrosféry boli s úspechom použité na tvorbu udusávacích a utesňovacích hmôt.

Mikrosféry sa používajú pri výrobe farieb, lakov, zvukovo-izolačných hmôt (Hycnar, 1985, 1988; Stárková, Bažantová). Jedným z príkladov termoi-izolačných hmôt môže byť kompozícia zložená z 9 - 20 objemových % mikrosfér a z chlóranej gumy, chlórovaného parafínu, oxidu titanu, alkoholov, benzínu v takom pomere, aby sa získal tixotropný stav (Stárková, 1983).

Skúšky prezentované Hycnarom (1985, 1988) preukázali, že mikrosféry je možné použiť na výrobu zvukovoizolačných hmôt v automobilovom priemysle. Hmoty s obsahom okolo 70 % objemových mikrosfér a gumový prach, strojový olej a bitumén, ktorých výsledná hustota je od 1100 do 1590 kg.m⁻³ preukázali veľkú rýchlosť tlmenia

vibrácií, dosahujúcich od 13,5 do 22 dB.s⁻¹ (požiadavky podľa fy Fiat dosahujú minimálne 5,8 dB.s⁻¹).

V minulých rokoch sa najviac rozšírilo použitie mikrosfér vo funkcii plniva. Príkladom sú nasledovné materiály:

Epoxidové hmoty

V USA je vyrábaná tzv. syntaktická pena používaná na výrobu hlbinných nosníkov, určených pre prácu v morských hĺbkach. Látka je zložená zo 70 objemových % mikrosfér, viazaných s 30 objemovými % epoxidovej živice. Syntaktická pena bola použitá i na výrobu nástrojov, nábytku, elektrotechnických a zvukovo-izolačných hmôt. Mikrosférovo – epoxidové hmoty boli použité v ponorkách.

Polyuretánové hmoty

Použitie mikrosfér vo výrobe tvrdých spenených polyuretánových hmôt znižuje náklady na výrobu a zvyšuje ich kvalitu.

Amínové materiály

sú vyrábané z mikrosfér viazaných furanovou živicom. V závislosti od teploty vytvrdzovania (200, 175 a 150 °C) sa získavajú hmoty s vysokou pevnosťou v tlaku, ťahu i ohybe.

Polyesterová živica

Zmiešaná s mikrosférami sa používa na vytváranie zložitých ornamentov pri dokončovacích prácach v interiéri budov.

Popolčky a z nich oddelené frakcie určitej zrnitosti, *najmä mikrosféry*, patria v zahraničí medzi stále častejšie používané plniva do plastových hmôt. Používanie mikrosfér jednoznačne zvyšuje ohňovzdornosť výrobkov na báze plastov (Hycnar, 1985, 1987).

Poznámka: Testy ohňovzdornosti boli vykonávané na 10 cm hrubej vrstve mikrosfér nanesených na polyesterové tkaniny. Počas 10 minútového pôsobenia autogénového plameňa zvaracieho agregátu (teplota 1 600 °C) na opačnej strane vrstvy stúpila teplota na 90 °C. Mikrosféry pôsobením plameňa praskajú, z nich uvoľnené plyny brzdia proces horenia.

Záver

Mikrosféry sú jednou z úžitkových zložiek, ktoré obsahujú popolčky zo spaľovania uhlia v tepelných elektrárňach a teplárňach. Majú unikátne vlastnosti a ich použitie v priemysle umožňuje vytvárať nové hmoty s výbornými tepelno-izolačnými a zvukovo-izolačnými vlastnosťami a s nízkou hmotnosťou. Znalosť fyzikálnych - najmä morfológických - a chemických vlastností mikrosfér je podmienkou pre optimálny výber ich zúžitkovania.

Pre objektívne rozhodovanie o spôsobe využitia popolčeka a jednotlivých úžitkových zložiek – aj mikrosfér - z určitej elektrárne alebo teplárne je potrebné

dôkladne poznať ich vlastností, overiť technológie na ich získavanie a následne ekonomicky vyhodnotiť náklady na ich separovateľnosť.

Literatúra

1. Bažantová Š.: 1984 Soudobé směry racionálního využívání popílků. Ústředí VTEI – úsek TEI, Praha. 78 str.
2. Fečko P., Kušnierová M., Lyčková B., Čablík V., Farkašová A. 2003: Popílky. VŠB TU Ostrava, HGF, Institut environmentálního inženýrství. ISBN 80-248-0327-5, 187 str.
3. Fischer, G.L., Natush, D.F.S. 1979: Size dependence of physical and chemical properties on coal fly ash. In: Karr, c.(ed.): Analytical methods for coal and coal products. Vol.III. Academic press, Inc., New York, s. 489-541,
4. Hycnar, J. 1985: Zastosowanie popiółow elektrowiannych do produkcji tworzyw sztucznych .Chemik 5/1985, Poland, str. 125-8.
5. Hycnar, J., Kovačevski, V. 1987: Letuščaja zola v kačestve napolniteľa dľa plastičeskich mas. „Plastičeskije massy“ no. 12, 1987, Rolland, str. 42-44
6. Hycnar, J. 1988: Zastosowanie popiółow elektrowiannych do wytwarzania materiałow pomocniczych dla hutnictwa stali i odlewnictwa żeliva i staliwa. Hutnik 5/1988, str. 159-164
7. Kolářová K., Novák A.: Využití elektrérenského popílku se zaměřením na mikrosféry. Zborník referátov zo seminára „Popílky jako ekologický problém“, Praha 2000, str. 9-15.
8. Michalíková F., Floreková L., Benková M. 2003: Vlastnosti energetického odpadu – popola. Využitie technológií na jeho environmentálne nakladanie. *Monografia*, 228 strán, ISBN 80-8087-054-7 TU Fakulta BERG, Košice, Tlačiareň Krivda.
9. Stárková, B. 1983: Morfológie popílku z elektrárny Mělník III. a elektrárny Prunéřov. Výskumný ústav vzduchotechniky, Praha – Malešice.
10. Stehlíková, B., Malindžáková, M. 2005: Aspekty ekonomického zhodnotenia popolčekov – odpadu z energetiky. Zborník konferencie „Integrované systémy nakladania s odpadmi“, Košice, str.111-115, ISBN 80-232-0250-2

Práca bola vykonaná v rámci riešenia grantového projektu č. 1/0124/03