

Vlastnosti úžitkových zložiek v hnedouhoľnom popolčeku - Fyzikálne a chemické vlastnosti mikrosfér

Přijato: 21.3.2005, recenzováno: 25.5.2005

Eigenschaften der Nutzungskomponenten in der Braunkohlenasche – physikalische und chemische Eigenschaften der Mikrosphären

Im Beitrag sind grundlegende Informationen über Eigenschaften der Nutzbestandteile in der Asche – im festen Abfall aus der Verbrennung der Braunkohle in Granulationskesseln der Wärmekraftwerke angeführt. Eine der bedeutenden physikalischen Eigenschaften ist die Morphologie.

In der Braunkohlenasche – in festem Abfall von Granulationskessel – können folgende Nutzbestandteile identifiziert werden:

- Reste der nicht verbrannten Kohle
- mineralische Neubildung ähnlich dem Mineral des Magnetits
- anorganische Teilchen der Asche
- **Mikrosphären** – Cenosphären (leichte Mikrosphären) und Plerosphären (schwere Mikrosphären).

Der Gehalt an Resten der nicht verbrannten, teilweise verkokten Braunkohle ist niedrig, er weicht von 0,5 bis 1-2, selten 3-4 % des Glühverlustes. Die Separierung dieser nicht verbrannten Kohle ist praktisch bedeutungslos, weil diese Asche sich direkt – ohne Aufbereitung – im Bauwesen und in der Produktion von Baumaterialien verwenden lässt, wo nach EN 206-1 der Glühverlust auf 3 – 5 % begrenzt ist.

Der Gehalt an Gesamteisen in der Braunkohlenasche weicht zwischen 2-6 bis 11 % des Gewichtsanteiles. Der Anteil der Mineralneubildung von Magnetit beträgt in manchen Fällen nur 20 %. Nach der Magnetscheidung mit niedriger Intensität ist ein Magnetitprodukt mit dem Gehalt vom 30 bis 44 % Fe zu gewinnen, also die Gewinnung des Fe-Bestandteiles ist im Falle der Asche aus ENO Nováky von geringerer Bedeutung.

Der Gehalt an Mikrosphären in der überprüften Braunkohlenasche bewegt sich zwischen 4-6 bis 10 Gewichtsprozenten. In

diesem Fall ist geeignet über Gewinnung nachzudenken, falls es Interesse von der Industrie besteht. **Die Mikrosphären sind zurzeit marktattraktive Komponente** mit denjenigen Eigenschaften, die sie zur Nutzung in manchen Industriegebieten prädestinieren. Die Mikrosphären haben Kugel- oder Ovalform.

Eigenschaften und Möglichkeiten der Nutzung einer der Aschenkomponenten – **Mikrosphären** – sind in folgenden Beiträgen präsentiert.

Properties of utility components in the lignite ash - physical and chemical properties of microspheres

In this report there are basic information on properties of utility components in the ash – a solid waste of burning lignite in granulating boilers of heating plants. One of significant physical properties is the morphology.

In the lignite ash – waste from the granulating boiler – there is possible to identify the following utility components:

- rests of unburned coal,
- new mineral formation close to the mineral magnetite,
- inorganic ash particles,
- **microspheres** – cenospheres (light microspheres) and plerospheres (heavy microspheres).

The content of unburned, particularly overcoked lignite coal is low, it is from 0.5-1-2- seldom 3-4 % annealing loss. Separation of this unburned matter is of no practical significance because this ash can be used directly– without any modification– in building industry and in production of building materials where EN 206–1 limits the content of annealing loss to 3 – 5 %.

The content of total iron in the lignite ash is between 2-6-11 % Fe. The share of the new mineral formation magnetite is only 20 % in many cases. After low intensity magnetic separation it is possible to obtain magnetic

product with the content of Fe from 30 to 44 % so obtaining the Fe component is of less practical importance in case of the ash from ENO Nováky.

The content of microspheres in the tested lignite ash is between 4-6 to 10 % weight. In this case it is suitable to consider extracting them because there is a demand for them in the industry. *The microspheres are an attractive good on the market* with properties which predestinate them for utilization in a lot of fields of industry. The microspheres have a characteristic ball or oval form.

The properties and possibilities of using the one ash component – *the microspheres* are presented in the following reports.

Свойства потребительных компонентов буроугольной золы – Физические и химические свойства микросфер

В статье приведены основные информации о свойствах потребительных компонентов в летучей золе – твердом отбросе сгорания бурого угля в грануляционных котлах тепловых электростанций. Одним из значительных физических свойств является морфология.

В буроугольной золе – отбросе из грануляционного котла – можно идентифицировать наличие следующих потребительных компонентов:

- остатки несгоренного угля
- минеральное новообразование, близкое минералу магнетит
- неорганические частицы золы
- микросферы – ценосферы (легкие микросферы) и плеросферы (тяжелые микросферы).

Содержание остатков несгоренного, частично прококсованного бурого угля низкое, колеблется между 0,5 – 1 – 2, изредка 3 – 4 % потери от угарания. Сепарация этого нагара не имеет практического значения, насколько можно такую золу непосредственно – без какого-либо обогащения – использовать в строительстве и в продукции строительных минералов, где стандарт ЭН-206-1 ставит лимит потери от угарания на 3 – 5 %.

Содержание общего железа в буроугольной золе колеблется в пределах 2 – 6 – 11% Fe. Доля минерального новообразования – магнетита – в многих случаях представляет только 20 %. После

магнитной сепарации низкой интенсивности можно получить магнетический продукт с содержанием Fe с 30 по 44 %, т.е. получение компонента Fe имеет в случае золы из электростанции Новаки (Словакия) меньшее практическое значение.

Содержание микросфер в изучаемой буроугольной золе колеблется от 4 – 6 до 10 % массовых. В данном случае пригодится учитывать возможность их получения, насколько существует интерес со стороны промышленности. Микросферы актуально являются на рынке атактивным компонентом со свойствами, которые определяют их к использованию в многих областях промышленности. Микросферы имеют характеристическую шаровую или овальную форму.

Свойства и возможности использования одного из компонентов летучей золы – микросфер – представлены в последующих статьях.

Vlastnosti úžitkových zložiek v hnedouhoľnom popolčeku – Fyzikálne a chemické vlastnosti mikrosfér

V príspevku sú uvedené základné informácie o vlastnostiach úžitkových zložiek

v popolčeku - tuhom odpade zo spaľovania **hnedeého uhlia** v granulačných kotloch tepelných elektrární. Jednou z významných fyzikálnych vlastností je **morfológia**.

V hnedouhoľnom popolčeku - odpade z granulačného kotla - je možné identifikovať prítomnosť nasledovných úžitkových zložiek:

- zvyšky nespáleného uhlia,
- minerálny novotvar blízky minerálu magnetitu,
- anorganické častice popolčeka,
- **mikrosféry** – cenosféry (mikrosféry ľahké) a plerosféry (mikrosféry ťažké).

Obsah zvyškov nespáleného, čiastočne prekoksovaného hnedeého uhlia je nízky, pohybuje sa od 0,5-1- 2- zriedka 3-4 % s.ž. (straty žiháním). Separácia tohoto nedopalú nemá praktický význam, nakoľko tento popolček je možné priamo – bez akejkolvek úpravy – použiť v stavebníctve a vo výrobe stavebných materiálov, kde EN 206 – 1 limituje obsah s.ž. na 3 – 5 %.

Obsah celkového železa v hnedouhoľnom popolčeku sa pohybuje v rozsahu 2-6-11 %

Fe. Podiel minerálneho novotvaru magnetitu je v mnohých prípadoch iba 20 %. Po nízkointenzitnom magnetickom rozdrúžovaní je možné získať magnetický produkt s obsahom od 30 do 44 % Fe, teda získavanie Fe zložky má v prípade popolčeka z ENO Nováky menší praktický význam.

Obsah mikrosfér v testovanom hnedouhoľnom popolčeku sa pohybuje od 4-6 do 10 % hmotnostných. V tomto prípade je

vhodné uvažovať o ich získavaní, nakoľko je o ne záujem zo strany priemyslu. **Mikrosféry sú v súčasnosti trhovo atraktívnou zložkou** s vlastnosťami, ktoré ich predurčujú na zúžitkovanie v mnohých priemyselných oblastiach. Mikrosféry majú charakteristický guľový alebo oválny tvar.

Vlastnosti a možnosti zúžitkovania jednej zložky popolčeka – **mikrosfér** sú prezentované v nasledovných príspevkoch.

Úvod

Na Slovensku i v Českej republike je značná časť energie vyrábaná v tepelných elektrárnach, ktoré spaľujú hnedé a čierne uhlie v rôznych spaľovacích zariadeniach. Počas spaľovania uhlia v kotloch (v našom prípade v granulačných) vzniká tuhý odpad – popolček, ktorý obsahuje anorganické častice a zvyšky nespáleného uhlia. Fyzikálne, chemické a mineralogické vlastnosti popolčeka závisia od chemického zloženia a vlastností spaľovaného uhlia, podmienok spaľovania, atmosféry, v ktorej dochádza ku spaľovaniu, konštrukcie spaľovacieho priestoru a procesu riadenia spaľovania, pričom dominantný vplyv na morfológické vlastnosti má teplota spaľovania uhlia.

Čierne uhlie spaľované vo výtavných kotloch má teplotu spaľovania medzi 1 400 až 1 550 °C, často až 1 600 °C. Pri tejto teplote sú takmer všetky *popoloviny* natavené alebo roztavené, preto po vychladnutí popolčeka prevláda guľový tvar častíc a sklená fáza.

Teplota spaľovania hnedého uhlia v granulačných kotloch sa udržiava v rozsahu 1 100 až 1 300 °C. Hnedouhoľný popolček obsahuje značne pórovité častice, u ktorých prevláda komôrková stavba. S teplotou horenia súvisí polykomponentnosť popolčeka, ktoré sa počas spaľovania uhlia natavujú až roztavujú, pričom sa jednotlivé častice navzájom zlepujú až spekajú. Častice popolčeka si väčšinou zachovávajú obrisy pôvodného uhoľného zrna, ale zrno je zaoblené v dôsledku natavenia. Guľový tvar sa vyskytuje iba zriedka a to iba u častíc mikrometrových rozmerov.

Fluidný popol z čierneho i hnedého uhlia má morfológiu pôvodného uhoľného zrna. Len zriedka sa vyskytujú častice, ktoré majú zaoblený tvar. Výskyt sklenej fázy je v porovnaní s čiernouhoľným a hnedouhoľným popolčekom z výtavných a granulačných kotlov výrazne nižší a závisí od prítomnosti nízkotaviteľných zložiek v popole, ktorých bod tavenia je v rozsahu teplôt vo fluidnom kotli, t.j. 800 – 850 °C. V procese fluidného spaľovania mikrosféry nevznikajú.

1. Morfológia popolčeka

Morfológia/tvar častíc je jednou zo základných charakteristických fyzikálnych vlastností. Stárková (1983) zatriedila základné tvary častíc popolčeka z rôznych druhov spaľovacích zariadení. Významné sú jej zistenia, že niektoré guľové častice sú pokryté buď kryštálmi, alebo mikročasticami vznikajúcimi kondenzáciou pár ešte v zóne spaľovania. Tieto častice bývajú obohatené niektorými škodlivými a toxickými prvkami. Medzi škodliviny prítomné v popolčekoch patrí arzén, selén, kadmium, meď,

ortuť, olovo. K ďalším prvkom, ktoré majú nežiadúce vlastnosti patria germánum, berýlium, bór, vanád. Najnebezpečnejšie sú útvary veľkosti $10^{-1} - 10^{-3} \mu\text{m}$, pozorovateľné na hladkých povrchoch guľových častíc popolčeka. Vznikajú buď kondenzáciou pár tých zlúčenín, ktoré sa odparili v zóne spaľovania alebo vznikli chemickou reakciou. Sú to sulfáty alebo oxidy rôznych kovov. Pri nižších teplotách sa na hladkých povrchoch tuhých častíc vyzrážali zo spalín. Typickým príkladom je vyzrážanie pár As.

Pri spaľovaní uhlia s vyšším obsahom síry, pri poklese teploty spalín pod ich rosný bod, dochádza k vzniku zlepcov kryštálov CaSO_4 , ktoré dosahujú až milimetrové rozmery.

Množstvo sklenej (amorfnej) fázy závisí od druhu spaľovaného uhlia, jemnosti mletia, od spaľovacieho priestoru a umiestnenia horákov, dráhy horenia, teploty spaľovania, bodu topenia popola a rýchlosti ochladzovania popolčeka.

Z morfológického hľadiska je možné v popolčeku rozlíšiť častice zvyškov paliva a anorganické častice popolčeka. Častice zvyškov nespáleného uhlia, čiastočne premenené na koks majú prevažne nepravidelný hranatý tvar pôvodných uhoľných zŕn.

Fischer et al. (1978), in: Stárková (1983) identifikoval v popolčekoch 11, Stárková (1983) 9 morfológických skupín častíc. Častice prekoksovaného uhlia sú podľa nej komorového typu, s komôrkami viditeľnými v makro - i mikropohľade. Na povrchu týchto veľkých častíc sú zachytené minerálne častice mikrometrových rozmerov. Na povrchu guľových častíc ulpieva menej minerálnych submikroskopických častíc ako na časticiach iného tvaru. Niektoré častice sú duté, ale ich výskyt býva často malý. Guľové častice vznikajú dokonalým spálením práškového uhlia pri teplotách, ktoré sú dostatočne vysoké, aby mohla vzniknúť tavenina a po jej stuhnutí sklovité častice. Autorka uvádza ukážky povrchov filtrov so zachytenými časticami. Napríklad odber z Liběchova tvorilo 60 % častíc, ktoré vznikli ako produkty spaľovania uhlia a to 40 % guľovité častice, 20 % prekoksované uhlie a zlepenice z minerálnych zložiek. Až 35 % tvorili silikátové častice, ktorých pôvod je aj v pôde, 5% častíc bolo rastlinného pôvodu (peľové zrníčka).

Vo všetkých vzorkách imisií boli nájdené na povrchoch membránových ultrafiltroch guľové submikrónové častice veľkosti $0,1 - 1 \mu\text{m}$, ktoré Stárková definuje ako koncentrácie znečistenia ovzdušia danej oblasti na pozadí. Ďalej popisuje morfológiu častíc, typických pre spaľovanie práškového uhlia. Prevažná väčšina z nich má základný guľový tvar, ktorý vzniká zo zŕn uhlia (v plameni kotla) následnou kondenzáciou pár buď ako samostatná častica alebo na povrchu častíc, ktoré majú väčšie rozmery. Základnou minerálnou zložkou týchto častíc sú silikáty, alumosilikáty, alumosilikáty Fe, niekedy magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) alebo TiO_2 .

V granulačných kúreniskách môže dochádzať k vzniku korodovaných častíc, pozostávajúcich z navzájom pretavených cenosfér (ľahkých mikrosfér).

V popolčekoch z výtavných kotlov vďaka pôsobeniu vysokej teploty sú identifikovateľné kryštalické formy SiO_2 (cristobalit).

Podiel cenosfér a častíc zvyškového koksu je v hrubozrnnejších triedach najvyšší, zatiaľ čo podiel masívnych guľových častíc sa zvyšuje v jemnozrnnejších triedach. (Fischer et al., 1979)

Popolčekové častice z granulačných i výtavných kúrenísk sú často pokryté veľmi jemnozrnými povlakmi, tvorenými kryštalickými časticami s veľkosťou zŕn od $0,01$ do $0,5 \mu\text{m}$. Tieto častice sú tvorené predovšetkým sulfátmi (CaSO_4 , K_2SO_4) a alkalickými chloridmi.

Merná hmotnosť / hustota popolčiekov je 2,0 až 2,7 g.cm⁻³, zatiaľ čo hustota cenosfér je výrazne nižšia - 0,3 – 0,7 a viac.

Stárková uvádza základný poznatok, že medzi jednotlivými druhmi popolčiekov pri stálom režime kotla nie je rozdiel vo vzhľade častíc (v morfológii), iba v ich veľkosti.

1.1 Merania morfológie popolčiekov rastrovacím elektrónovým mikroskopom

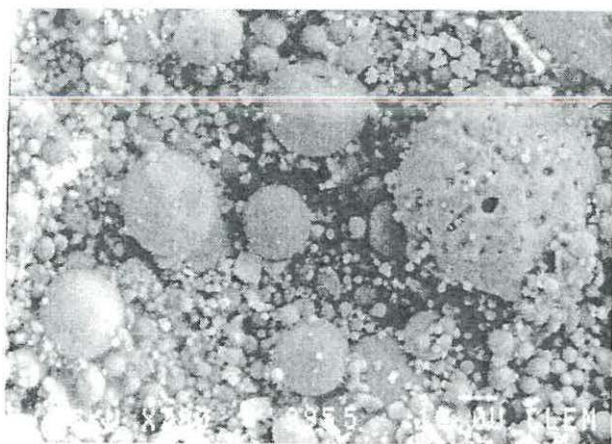
Výskum morfologických vlastností jednotlivých úžitkových zložiek v popolčekom bol realizovaný na rastrovacom elektrónovom mikroskope JSM 35 CF a analyzátore Link AN 10.000, ktorého činnosť zabezpečuje Katedra náuky o kovoch a tvárnenia Hutníckej fakulty TU v Košiciach (zobrazenie pomocou sekundárnych elektrónov). Pre merania boli vybraté vzorky získané nižšie popísaným úpravníckym spracovaním popolčiekov.

Náš výskum čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov teplárne TEKO v Košiciach demonštrujú postupy stanovenia morfologických a chemických vlastností. Obdobný výskum bol realizovaný s fluidným čiernouhoľným popolčekom zo závodu Energetika Trinec a hnedouhoľným popolčekom z ENO Nováky.

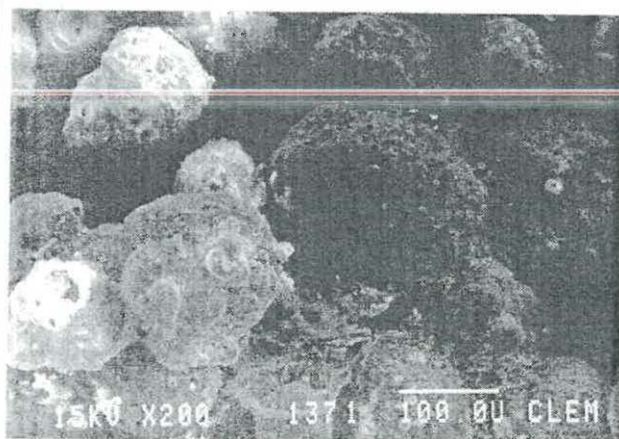
Na nasledujúcich obrázkoch sú snímky morfológie troch charakteristických druhov popolčiekov: z výtavného kotla (TEKO Košice (obr. 1), granulačného (ENO Nováky, (obr. 2) a fluidného (Energetika Trinec (obr. 3).

Pre čiernouhoľný popolček z výtavného kotla je charakteristický guľový tvar častíc.

Pre hnedouhoľný popolček z granulačného kotla je charakteristický zaoblený tvar častíc s pórami po vyhorení paliva.



Obr. 1 Morfológia čiernouhoľného popolčeka z výtavného kotla – TEKO Košice (zväčšenie 780x)



Obr. 2 Morfológia hnedouhoľného popolčeka z granulačného kotla – ENO Nováky (zväčšenie 200x)

Pre popol z fluidného kotla je charakteristický pôvodný tvar zrn, takmer nezmenený v porovnaní s tvarom uhlia pred spaľovaním.



Obr. 3 Morfológia čiernouhoľného popola z fluidného kotla zo závodu Energetika Třinec (200 násobné zväčšenie)



Obr. 4 Fluidný popol z teplárne v Handlovej

Fluidný popol z teplárne v Handlovej vzniká počas spaľovania hnedého handlovského uhlia pri teplotách vyšších ako 850°C (okolo 900 °C). Dôsledkom pôsobenia tejto teploty je prítomnosť častíc, ktorých jednotlivé plôšky boli natavené až čiastočne roztavené. V spaľovanom hnedom uhlí je anorganická zložka zastúpená chemickými prvkami, z ktorých niektoré majú vlastnosti nízkoteplotných eutektík, teda mäknú a tavia sa pri nižších teplotách.

Z porovnania morfológie popolčiek z čierneho a hnedého uhlia je vidieť, že častice z hnedého uhlia majú zrná drsné, pórovité, v popolčekoch z čierneho uhlia výrazne prevládajú hladké častice s guľovou stavbou. Tieto poznatky významnou mierou podmieňujú výber možností ich použitia, najmä v stavebníctve.

Poznámka: Z práškových preparátov boli pripravené vzorky vhodné pre **elektrónmikroskopické pozorovania** tak, že malé množstvo prášku bolo nanosené na špeciálnu lepiacu pásku stabilnú vo vákuu a na povrch bola naparená tenká vrstva zlata na dosiahnutie dobrej vodivosti. Na „sypaných“ vzorkách nanesených na lepiacu pásku bola zdokumentovaná **morfológia neporušených častíc**. Ďalej boli zdokumentované detaily z jednotlivých častíc pri väčších zväčšeniach. Na fotografiách je v dolnej časti uvedené urýchľovacie napätie v kV, zväčšenie, číslo snímky a úsečka, ktorou je vyznačená veľkosť v mikrometroch.

Príprava vzoriek a experimentálna metodika:

Pre prípravu vzoriek študovaných metódami elektrónovej mikroskopie boli zvolené rozdrúzovacie metódy:

- ✓ rozplavovanie v metylalkohole (mikrosféry),
- ✓ flotácia zvyškov nespáleného uhlia,
- ✓ mokré nízkointenzitné magnetické rozdrúzovanie (magnetický produkt).

Cieľom úpravy popolčiek bola separácia produktov, ktoré patria medzi charakteristické úžitkové zložky.

Elektrónnomikroskopické pozorovania a EDX analýzy boli uskutočnené na produktoch získaných z hnedouhoľných popolčiekov. Sú to:

1. mikrosféry,
2. magnetitový koncentrát,
3. zušľachtený popolček – odpad po magnetickom rozdzružovaní.

V príspevku sú podrobnejšie prezentované *charakteristické vlastnosti mikrosfér, ich morfológia a obsahy chemických prvkov.*

1.1.1 Mikrosféry

Pre popolčeky je charakteristická prítomnosť dutých guľových až guľovitých častíc, ktoré bývajú označované ako cenosféry (cenospheres). Cenosféry vznikajú počas spaľovania uhoľných častíc pôsobením uvoľňovanej plynnej zložky. Predpokladá sa, že plyny (CO_x , H_2O a iné) vzniknú hlavne pri termickej disociácii karbonátov a ílových minerálov. Tvorbu cenosfér ovplyvňuje minerálne zloženie spaľovaného uhlia, podmienky spaľovania (teplota a jej gradient) a jemnosť mletia. Optimálna teplota pre tvorbu cenosfér je udávaná v rozsahu 1200 až 1500°C. Pri teplotách pod 1 000°C majú tvoriace sa plyny dosť času na to, aby (z taveniny) unikli. Podiel mikrosfér v popolčekom sa pohybuje okolo 2–5–8 a viac %. Okrem cenosfér boli v popolčekom identifikované tzv. plerosféry. Jedná sa o cenosféry obsahujúce vo svojom vnútri ďalšie častice, ktoré môžu byť masívne alebo duté. Pre cenosféry a plerosféry sa často používa spoločný názov - mikrosféry, niekedy v spojení „mikrosféry ľahké“ (cenosféry) alebo „mikrosféry ťažké“ (plerosféry).

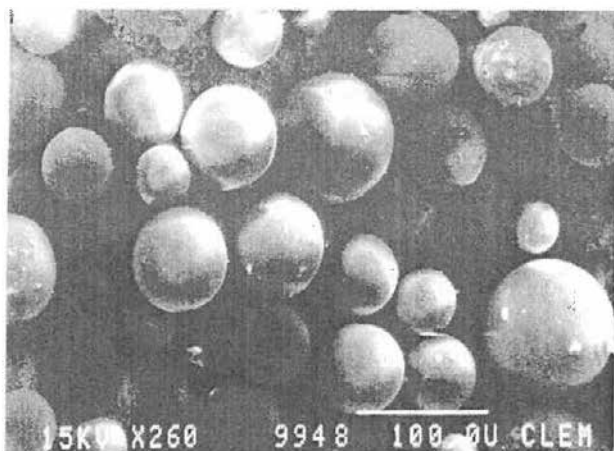
Mikrosféry vznikajú len v určitých miestach kúreniska a za určitých podmienok, čím je možné vysvetliť rozdielne zloženie mikrosfér a popolčeka.

Mikrosféry boli z popolčiekov získavané na odkaliskách ako „na hladine vody plávajúce častice“. Prečistené rozplavovaním v metylalkohole (hustota 0,788) (v deliacom lieviku) sa získali dve zložky:

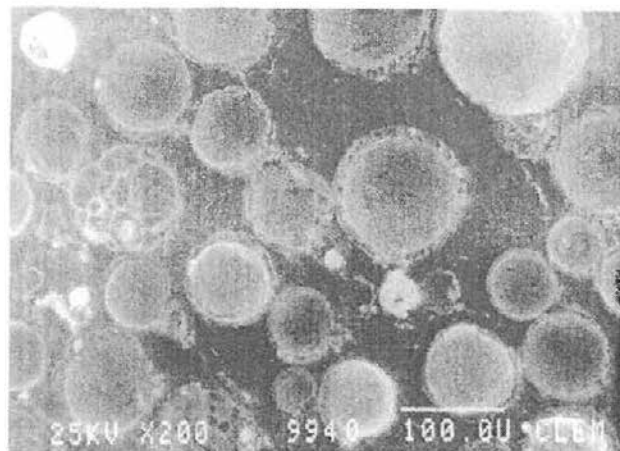
- ✓ ľahšia – plávajúca na hladine – mikrosféry,
- ✓ ťažšia, ktorá klesla na dno lievika – tvorená prevažne mikrosférami ťažšími ako hustota rozplavovacej kvapaliny (metanolu) a zvyškami nespáleného, často prekoksovaného uhlia - nedopalom.

Pozoruhodná je charakteristická vlastnosť mikrosfér – guľový tvar. Vo väčšine prípadov sú duté alebo pórovité, čo je demonštrované na snímkach *nábrusov*. Z práškových preparátov boli dvomi spôsobmi pripravené vzorky vhodné pre pozorovania elektrónovým mikroskopom.

Na obr. 5 je kompozícia mikrosfér z čiernouhoľného popolčeka TEKŮ Košice pri 400 násobnom zväčšení. Zo snímku je možné zistiť, že mikrosféry majú takmer ideálne guľový tvar a ich povrch je vo väčšine prípadov ideálne hladký.

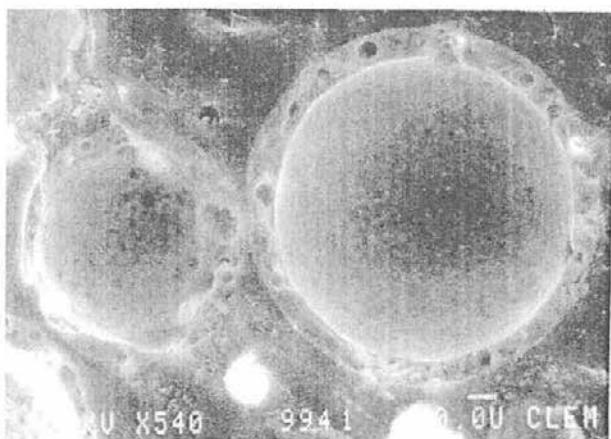


Obr. 5 Kompozícia mikrosfér z čiernouhoľného popolčeka z výtavného kotla z TEKO Košice (260 násobné zväčšenie)



Obr. 6 Nábrus zhotovený z mikrosfér popolčeka z TEKO Košice, o.z. Košice

Na nábruse zhotovenom z mikrosfér popolčeka z TEKO Košice, o.z. Košice je zreteľne vidieť, že mikrosféry sú väčšinou duté s pórovitou škrupinou. Snímky obr. 7, 8 a 9 pochádzajú z toho istého miesta pri progresívnom zväčšení. Snímka obr. 6 bola snímaná pri zväčšení 200x.



Obr. 7 Nábrus zhotovený z mikrosfér popolčeka z TEKO Košice, o.z. Košice (Snímka nasnímaná pri zväčšení 540x)



Obr. 8 Nábrus zhotovený z mikrosfér popolčeka z TEKO Košice, o.z. Košice (Snímka nasnímaná pri zväčšení 1300x)

Najmä na obr. 7 a 8 je vidieť, že škrupiny častíc sú značne pórovité, vnútro mikrosfér je tiež pórovité, čo vysvetľuje ich nízku hustotu – od 0,3 a viac g.cm^{-3} .

1.1.2 Mikrosféry z hnedouhoľného popolčeka

Mikrosféry je možné získať z čiernouhoľných popolčekom z výtavných kotlov, ako aj z hnedouhoľných popolčekom z granulačných kotlov.

Morfológia mikrosfér získaných z hnedouhoľného popolčeka ENO Nováky je prezentovaná na obr. 9.

Z porovnania obidvoch druhov mikrosfér je vidieť, že mikrosféry z hnedouhoľného popolčeka majú síce oválny tvar, ale ich povrch nie je hladký. Vysvetlenie je v podmienkach vzniku: spaľovanie čierneho uhlia prebiehalo pri teplotách 1 400 – 1 600 °C, spaľovanie hnedého uhlia pri teplotách 1 100 – 1 300 °C, kedy časť popolovín neprešla fázou úplného roztavenia ako je to u čiernouhoľných mikrosfér. Pri nižšej teplote počas spaľovania hnedého uhlia mali plyny CO_x , NO_x , prípadne H_2O lepšie podmienky na „únik“ z objemu mikrosfér, čoho dôkazom je prítomnosť väčších pórov.



Obr. 9 Morfológia mikrosfér získaných z hnedouhoľného popolčeka ENO Nováky

Aj hnedouhoľné mikrosféry boli získané rozplavovaním v metylalkohole a sú ľahším produktom rozplavovania. Rozmer najmenších je pod 1 μm , najväčšie častice dosahujú 100 – 500 μm . Na nábruse je vidieť, že mikrosféry majú oválny tvar a ich póry sú značne väčšie ako v čiernouhoľných mikrosférach. Existuje u nich nižšia miera izometrického zaoblenia častíc, pozorovateľný je ich porézny povrch.

1.2 Obsahy chemických prvkov v popolčekoch zistené meraniami elektrónovým mikroskopom

Merania boli vykonané na vzorkách hnedouhoľného popolčeka z granulačných kotlov ENO Nováky.

Podobne ako pri morfológických meraniach, aj pri určovaní chemických vlastností boli z jednotlivých práškov/popolčekov pripravené dva druhy vzoriek. Prvá vzorka bola pripravovaná podľa receptúry uvedenej v predchádzajúcej časti. Ďalšia časť popolčeka bola rozmiešaná s epoxidom a po jeho dokonalom zatuhnutí boli vzorky mechanicky vybrúsené na jemných brusných papieroch. Na povrch bol nakoniec naparený uhlík, opäť kvôli dobrej vodivosti. Uvedená príprava vzoriek bola nevyhnutná pre pozorovanie a fotografovanie profilov častíc na elektrónovom rastrovacom mikroskope. Kvalitatívne prvkové analýzy jednotlivých častíc v popolčekoch boli vykonané analyzátorom AN10000 Link pripojeným k elektrónovému mikroskopu. Bola použitá metóda energiovo-disperznej analýzy (EDX) charakteristického rentgenového žiarenia, ktoré je generované z oblasti dopadu elektrónového zväzku na vzorku.

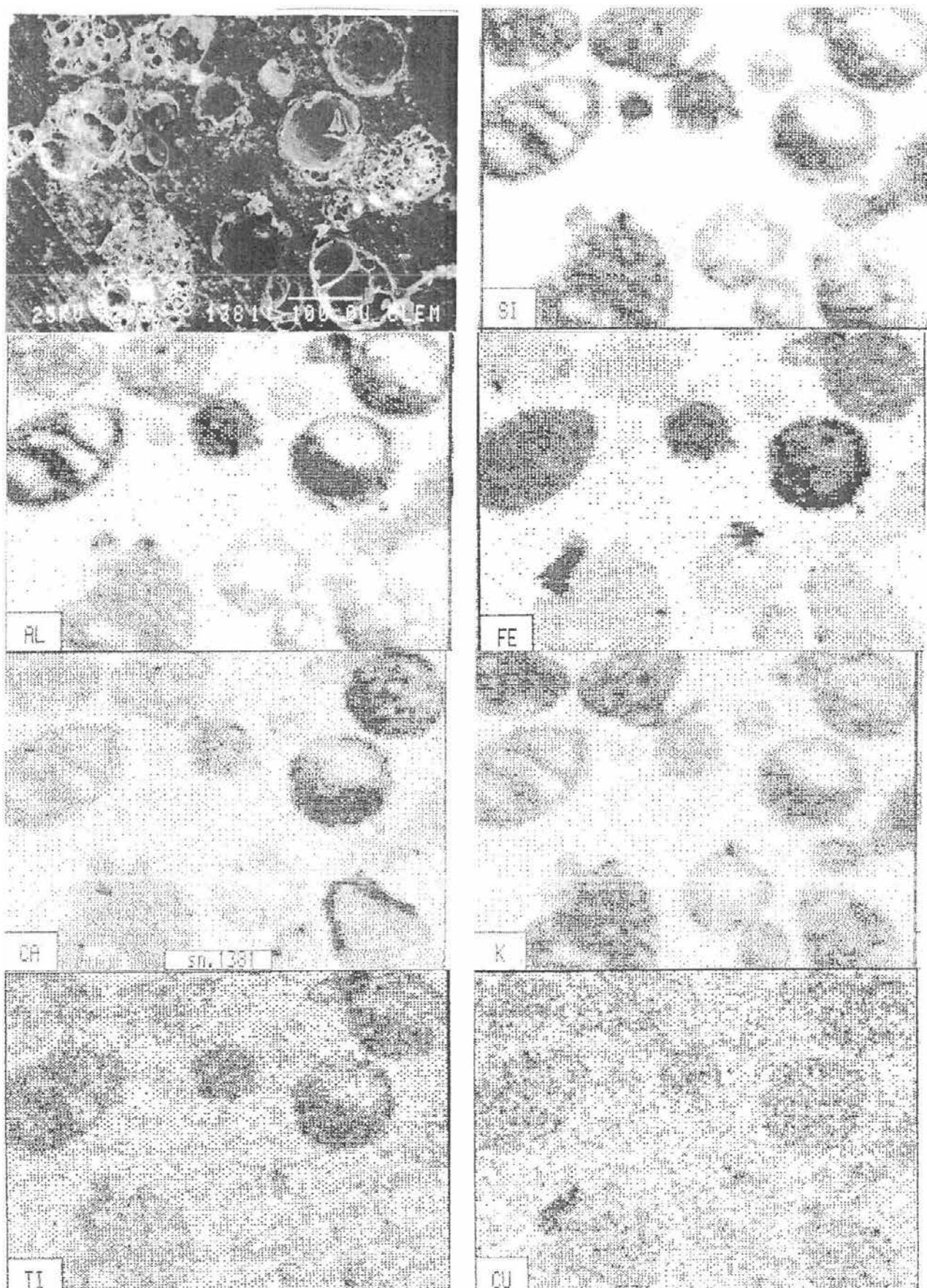
V částicích boli zistené prvky Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Cu v rôznom zastúpení. Presnejšia kvantitatívna analýza je možná len na vybrúsenom hladkom a rovnom povrchu vzoriek (nakol'ko u sypaných, hlavne sférických častíc dochádza k značnému rozptylu). Využívajú sa vopred pripravené štandardy s použitím programového vybavenia analyzátora, ktoré umožňuje urobiť korekcie na atómové číslo prvkov vo vzorke, absorpciu a fluorescenciu rtg. žiarenia (program ZAF4).

Z vhodne zvolených oblastí vzoriek bola nasnímaná *digitálna mapa distribúcie chemických prvkov* (metodikou energiovo-disperznej mikroanalýzy – EDX), na ktorej sú oblasti zvýšenej koncentrácie sledovaných prvkov. Z máp distribúcie chemických prvkov možno usudzovať na kvalitatívne rozloženie prvkov, ako aj na rovnomernosť ich zastúpenia v jednotlivých časticiach, nachádzajúcich sa v práškovom popolčeku. Miesta, z ktorých boli nasnímané digitálne mapy, boli fotograficky zdokumentované. Na každej mape je uvedené označenie vzorky a číslo fotografickej snímky miesta, z ktorého bola nasnímaná mapa. Na každom fotografickom snímku je vyznačené zväčšenie, biela čiara je merítkom, údaj o rozmere je pod bielou čiarou (10 mikrometrov alebo 100 mikrometrov). Podľa mierky v rohu snímky (biela čiara v rohu s udaným rozmerom) možno stanoviť rozmery nasnímaných častíc popolčeka.

Doplňkovou informáciou o vlastnostiach mikrosfér z hnedouhoľného popolčeka sú mapy distribúcie chemických prvkov. V hnedouhoľnom popolčeku sú najfrekvencovanejšie prvky: Si, Al, Fe, Ca, K, Ti, Cu. Mapy distribúcie jednotlivých chemických prvkov sú zhotovené na ploche kompozície z obr. 9. Z plochy nábrusu na snímke č. 1381 boli nasnímané mapy distribúcie tých chemických prvkov, ktorých obsah je vyšší ako 0,2-0,5 %.

Mapy distribúcie sú informáciou o výskyte chemických prvkov v jednotlivých časticiach mikrosfér- cenosfér. Hustota bodov na jednotlivých mapách vyjadruje iba kvalitatívne zastúpenie prvku, ale neposkytuje informácie o kvantite identifikovaného prvku. V mikrosférach má najvyššie zastúpenie Si, nasleduje Al, Fe, Ca, K, Ti, vzácne Cu.

Mapy distribúcie chemických prvkov sú dôkazom o *polykomponentnosti mikrosfér*. Z nich je možné zistiť, že takmer každá častica obsahuje všetky identifikované chemické prvky.



Obr. 10 Kompozícia dutých častíc – mikrosfér – nábrus z hnedouhoľného popolčeka
a mapy distribúcie 7. najfrekvencovanejších chemických prvkov

Záver

Fyzikálne, najmä morfológické vlastnosti spolu s chemickými vlastnosťami rozhodujú o výbere spôsobov zúžitkovania mikrosfér, cenosfér i plerosfér.

V nasledujúcej časti sú podrobnejšie prezentované ďalšie charakteristické vlastnosti mikrosfér a ich využiteľnosť v rôznych priemyselných oblastiach.

Literatúra

11. Bažantová Š.: 1984 Soudobé směry racionálního využívání popílků. Ústředí VTEI – úsek TEI, Praha. 78 str.
12. 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.
13. 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,
14. Hyncar, J. 1985: Zastosowanie popiołów elektrowniowych do produkcji tworzyw sztucznych .Chemik 5/1985, Poland, str. 125-8.
15. Hyncar, J., Kovačevski, V. 1987: Letuščaja zola v kačestve napolnitéla dla plastičeskich mas. „Plastičeskije massy“ no. 12, 1987, Rolland, str. 42-44
16. Hyncar, J. 1988: Zastosowanie popiołów elektrowniowych do wytwarzania materialow pomocniczych dla hutnictwa stali i odlewnictwa żeliva i staliwa. Hutnik 5/1988, str. 159-164
17. Kolářová K., Novák A.: Využití elektrérenského popílku se zaměřením na mikrosféry. Zborník referátov zo seminára „Popílky jako ekologický problém“, Praha 2000, str. 9-15.
18. Michalíková F., Floreková Ľ., 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.
19. Stárková, B. 1983: Morfológie popílku z elektrárny Mělník III. a elektrárny Prunéřov. Výskumný ústav vzduchotechniky, Praha – Malešice.
20. 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