

ELŻBIETA HAUSTEIN\*, BERNARD QUANT\*\*

## **Charakterystyka wybranych właściwości mikrosfer – frakcji popiołu lotnego – ubocznego produktu spalania węgla kamiennego**

### **Wprowadzenie**

Odpady paleniskowe stanowią dominujący strumień odpadów wytwarzanych w sektorze energetycznym. Są trzecim pod względem ilości wytwarzania masowym odpadem w przemyśle. Odpady te na podstawie Rozporządzenia Ministerstwa Środowiska z 2001 r. według katalogu odpadów klasyfikowane są w grupie 10 jako odpady nieorganiczne powstałe z procesów termicznych. Istotną rolę w ich gospodarczym wykorzystaniu odgrywają m.in. popioły lotne. Według danych ECOBA (*European Coal Combustion Products Association*) w 2008 r. poziom ich zagospodarowania w krajach Unii Europejskiej (EU 15) wyniósł 47,3% (ok. 17,7 mln Mg). W przypadku USA – według danych ACAA (*American Coal Ash Association*) – wyniósł 41,6% (ok. 30,1 mln Mg) w stosunku do ogólnej masy wytworzonych odpadów (136,1 mln Mg). W Polsce poziom zagospodarowania odpadów o kodach: 10 01 02 – popioły lotne z węgla, 10 01 17 – popioły lotne ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 16 w 2008 r., przekroczył wartość 90% (GUS 2008).

Odpady paleniskowe – przede wszystkim popiół lotny – znajdują szerokie zastosowanie, m.in.: w przemyśle cementowym (Kozłowska 1997; Koprowski i in. 2001; Kou i in. 2007), drogownictwie (Eskioglou, Oikonomu 2008), budownictwie i rolnictwie (Koter i in. 1983; Cieccko, Nowak 1993; Góra 1994), górnictwie podziemnym (Brożyna 1994; Pilarski, Plewa

---

\* Mgr inż., Katedra Konstrukcji Betonowych i Technologii Betonu, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Politechnika Gdańska, Gdańsk; e-mail: elzbieta.haustein@wilis.pg.gda.pl

\*\* Dr hab. inż., Katedra Technologii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Politechnika Gdańska, Gdańsk

1999; Plewa i in. 2006, 2010), przy budowie stawów osadowych, stabilizacji gruntów (Lim i in. 2002; Pan i in. 2003), oraz w zaawansowanych technologiach ceramicznych (Brylska i in. 2001; Jones i in. 2009). Według danych PU UPS (2011), wykorzystanie popiołów lotnych (kod 10 01 02, 10 01 17) wyniosło w 2008 r. w przemyśle materiałów budowlanych – 910,2 tys. Mg (26,1%), w produkcji cementów – 505,9 tys. Mg (14,5%), w drogownictwie – 92,0 tys. Mg (2,6%), w górnictwie – 719,8 tys. Mg (20,7%) oraz inne – 926,0 tys. Mg (26,6%) w stosunku do ich ogólnej wytworzonej masy, szacowanej na poziomie 3 483,6 tys. Mg.

W ogólnej masie wybranych odpadów paleniskowych, na szczególną uwagę zasługuje drobna frakcja popiołów lotnych, określana mianem mikrosfer, oznaczana w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. kodem 10 01 81. Ten rodzaj odpadu mineralnego, zgodnie z cytowanym rozporządzeniem, został ujęty w katalogu krajowym jako odpad paleniskowy, a dodatkowo – na podstawie rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 1998 – znalazł się na liście odpadów zalecanych do wykorzystania na cele przemysłowe (kod 10 01 14).

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych przez autorów, ukierunkowanych na przybliżenie wybranych właściwości mikrosfer krajowych. Określono ich skład granulometryczny, skład chemiczny oraz mineralny. Przedstawiono również wyniki obserwacji mikroskopowych.

## 1. Charakterystyka mikrosfer

Literatura przedmiotu (Kolay, Singh 2001; McBride, Shukla 2002; Dorozhzhin i in. 2008) bogata jest w doniesienia określające właściwości mikrosfer wraz ze sposobami ich zagospodarowywania. Dotychczasowy stan wiedzy na ich temat pozwala na pewne uogólnienia. Mikrosfery zalicza się do lekkiej frakcji glinokrzemianów, występujących w popiołach lotnych i żużlach paleniskowych, powstałych z konwencjonalnego spalania węgla kamiennych. Charakteryzują się przede wszystkim mniejszą gęstością oraz niższym współczynnikiem przewodności cieplnej (Rosik-Dulewska 2007).

Raask (1968), Wandell (1996), Lilkov i in. (1999a, b), Blanco i in. (2000), Kolay i in. (2001) podają, że dzięki kształtowi zbliżonemu do kuli oraz znikomej porowatości otwartej, ziarna mikrosfer posiadają niewielką powierzchnię właściwą. Średnia grubość ich ścianek z reguły waha się od 2 do 30  $\mu\text{m}$  i stanowi 5–10% ich średnicy (Raask 1968; Sokol i in. 2000; Kolay i in. 2001). Ze względu na bardzo krótki czas przebywania cząstek paliwa spalanego w strefie wysokich temperatur ( $> 1000^\circ\text{C}$ ), powstałe produkty spalania mogą być na różnych etapach przemian fazowych. Z tego względu, materiał ścianek mikrosfer może składać się zarówno z faz amorficznych, jak i krystalicznych (Dorozhzhin i in. 2008).

Wielkość cząstek sferycznych z reguły waha się od 20 do 300  $\mu\text{m}$  (Sarkar i in. 2008). Jak wykazały badania Hycnara (1979) ich rozmiar zależy od lepkości i napięcia powierzchniowego stopionego szkła krzemianowego oraz od szybkości zmian temperatury i dyfuzji



gazów w szkielecie ziaren glinokrzemianowych. Ngu i in. (2007) podają, że rozmiar mikrosfer ściśle jest powiązany z stosunkiem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wysoka wartość tego wskaźnika sprzyja powstawaniu mikrosfer o małych rozmiarach i spada wraz ze wzrostem ich średnicy. Autorzy sugerują, że powstawaniu drobnych mikrosfer sprzyja niska temperatura spiekania. Wzrost temperatury przyczynia się do spadku stosunku tlenków ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), powodując tym samym powstawanie mikrosfer o dużych średnicach.

Wydzielanie gazu z substancji mineralnych w wysokich temperaturach jest niezbędnym czynnikiem warunkującym powstawanie mikrosfer. Dlatego też znajomość składu atmosfery gazowej wnętrza mikrosfer może charakteryzować procesy, które występują podczas ich tworzenia. Fisher i in. (1976), Berry i in. (1986), Wandell (1996), Sarkar i in. (2008) podają, że mikrosfery wypełnione są głównie  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2$ . W mniejszej ilości występują  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Według Dorozhzhina i in. (2008), Novoselova i in. (2008) źródłem generowania wymienionych gazów w „kropli” stopionego popiołu jest suma złożonych procesów m.in.: parowania wody, spiekania i topnienia części mineralnej, krystalizacji składników szkła, rozkładu węglanów oraz dehydroksylacji minerałów ilastych, wraz z syntezą krzemianów. Fenelonov i in. (2010) dodają, że zgazowane produkty transformacji chemicznej w zamkniętej objętościowo powłoce pęcznieją pod wpływem wzrostu ciśnienia wewnętrznego. W przypadku  $\text{CO}_2$ , jego obecność jest wynikiem oddziaływania substancji węglistej na substancje krzemianowe, gdzie zasadniczą rolę w procesie utleniania węgla odgrywa obecność tlenków żelaza. Raask (1968) i Hycnar (1979) zwrócili uwagę, że aby powstała odpowiednia ilość tego gazu, potrzebna do powstania cząstki o wymiarach „pustego” ziarna kulistego, ilość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powinna kształtować się na poziomie od 5 do 8%. Doniesień tych z kolei nie potwierdzają badania Ngu i in. (2007), Fisher i in. (1976), Vassilev i Vassileva (1996) sugerując, że zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 5\%$  nie musi być koniecznym warunkiem determinującym tworzenie mikrosfer. Według autorów źródło generowania gazu w kropli stopionego popiołu formującego mikrosfery może wynikać z innych mechanizmów, takich jak wytwarzanie gazów wynikających choćby z rozkładu węglanów czy odparowania wody porowej. Z kolei obecność  $\text{N}_2$  w mikrosferach Raask (1968) tłumaczy tym, że azot uwolniony zostaje ze związków azotu w trakcie spalania węgla i substancji mineralnych.

Skład chemiczny fazy stałej mikrosfer z konwencjonalnego spalania węgla kamiennego, zmienia się w stosunkowo wąskich zakresach (Dorozhzhin i in. 2005, 2008; Ngu i in. 2007; Vassilev i in. 2004). Opierając się na przeglądzie literatury, w tabeli 1 przedstawiono przykładowe wyniki badań, pochodzące z trzech różnych krajów. Przedstawione dane potwierdzają obecność głównie tlenków krzemu i glinu oraz – w mniejszych ilościach – tlenków żelaza i wapnia. Zaobserwowane różnice w składzie mikrosfer są wynikiem zmiennej jakości spalanych węgla, zróżnicowania rodzaju i konstrukcji palenisk (w tym parametrów spalania) oraz różnym poziomem skuteczności działania urządzeń odpylających, w tym separacji zanieczyszczeń (Pichór 2005).

W Polsce nieliczne elektrownie (np. Stalowa Wola, Dolna Odra, Opole) pozyskują mikrosfery z popiołów lotnych i żużli paleniskowych (Pichór 2005). W większości przypadków podlegają one składowaniu łącznie z całym strumieniem powstających odpadów



TABELA 1

Skład chemiczny mikrosfer – przegląd danych literaturowych) [% masy]  
(Dorozhzhin i in. 2005, 2008; Ngu i in. 2007; Vassilev i in. 2004)

TABLE 1

The chemical composition [wt.%] of the cenospheres – a review of the literature data  
(Dorozhzhin i in. 2005, 2008; Ngu i in. 2007; Vassilev i in. 2004)

Rodzaj tlenku	Australia	Hiszpania	Rosja
	zawartość [% masy]		
SiO <sub>2</sub>	51,6–58,1	50,1–56,4	55,0–68,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,8–36,7	29,9–33,4	19,0–40,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73–5,1	2,2–5,5	1,2–5,8
CaO	0,19–0,88	0,7–10,9	0,7–5,2
MgO	0,22–0,87	1,6–2,6	0,3–3,8
SO <sub>3</sub>	p.p.w.	0,3–0,6	p.p.w.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04–0,84	0,1–0,3	p.p.w.
K <sub>2</sub> O	1,7–3,5	2,4–3,0	1,7–5,0
Na <sub>2</sub> O	0,23–0,31	0,6–1,0	0,14–1,0
TiO <sub>2</sub>	0,85–1,5	0,7–0,8	0,5–1,0
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,48–1,58	1,68–1,69	2,89–1,70

p.p.w. – poniżej progu wykrycia

paleniskowych (Rosik-Dulewska 2007). Różnica w gęstości cząsteczek sferycznych od pozostałych cząstek składników odpadów paleniskowych wykorzystywana jest w procesie ich separacji. Wykazują mniejszą gęstość objętościową w stosunku do wody (< 1,0 g/cm<sup>3</sup>). Na tej podstawie mikrosfery mogą być skutecznie oddzielane przez flotację w środowisku wodnym, z powierzchni lagun lub bezpośrednio z basenów osadniczych, do których popioły i żużle zrzucają się hydraulicznie (Kolay i in. 2001; Ngu i in. 2007). Ten typ technologii pozwala już na początkowym etapie usuwać mikrosfery zdeformowane, uszkodzone, pęknięte czy przełamane z nieciągłą otoczką.

Obecność mikrosfer w strumieniu odpadów paleniskowych uwarunkowana jest szeregiem czynników związanych m.in.: ze składem chemicznym powstałych popiołów czy żużli, temperaturą spalania węgla oraz sposobami rozwiązania układów odpopielania. Z kolei jakość mikrosfer zależy od stopnia i ilości zanieczyszczeń obecnych w cząstkach popiołu, żużla, niespalonych części węgla czy mazutu itp. (Pichór, Petri 2003). Ich zawartość w popiołach lotnych i żużlach ze spalania różnych gatunków węgla może się zmieniać w dość szerokim zakresie – od 0,01 do 35,6% wag. (Vassilev i in. 2004; Ngu i in. 2007; Anshits i in. 2010). Biorąc jednak pod uwagę ogólną ilość spalanego węgla techniką konwencjonalną w skali danego kraju, rocznie może powstawać od kilku do kilkudziesięciu tysięcy ton mikrosfer (Danilin, Drozhzhin 2008).

Pomimo wpisania mikrosfer do rejestru Katalogu Odpadów, ich ilość nie jest uwzględniana w statystyce krajowej. W odróżnieniu od stowarzyszeń typu: ECOBA i ACCA, polska statystyka zajmująca się kompleksowo odpadami paleniskowymi nie przedstawia ogólnie dostępnych danych związanych z ilością, stopniem i kierunkiem ich zagospodarowywania.

Wyjątkowe właściwości mikrosfer, zarówno fizyczne jak i chemiczne, a więc: niska gęstość (0,2–0,8 g/cm<sup>3</sup>), wysoka wytrzymałość mechaniczna (210–350 kg/cm<sup>2</sup>), niski współczynnik przewodzenia ciepła (0,1–0,2 W/ m·K), duża odporność na agresywne czynniki chemiczne, a także wysoka stabilność termiczna (1000–1450°C) sprawiają, że mogą być one nowoczesnym materiałem stosowanym w różnych gałęziach przemysłu (Blanco i in. 2000; Drozhzhin i in. 2005; Hirajima i in. 2010; Felonov i in. 2010). Mikrosfery są szeroko stosowane za granicą do wytwarzania różnych materiałów termoizolacyjnych, pełnią rolę dodatku lub wypełniacza do ciepłochronnych zapraw murarskich i tynkarskich, mas szpachlowych i kitów uszczelniających, a także elementów budowlanych o polepszonych właściwościach cieplnych (Blanco i in. 2000; Gupta i in. 2004; Rajczyk, Giergiczny 2005; Mondal i in. 2009). W ostatnich latach pojawiło się wiele publikacji, informujących o możliwościach zastosowania konkretnych frakcji mikrosfer jako zamienników drogich lub deficytowych materiałów analogowych. Przykładem może być ich syntetyczne wykorzystanie jako sorbentów w chromatografii cieczowej makrocząsteczek, jako środka kontrastowego USG do badań klinicznych, a także jako sorbentów produktów naftowych (Novoselova i in. 2008; Anshits i in. 2010).

## 2. Materiał i metody badań

W badaniach wykorzystano mikrosfery krajowe pozyskane bezpośrednio z basenów osadniczych, ulokowanych na terenie Elektrowni „Opole”, gdzie metodą hydrauliczną zrzucają się żużle paleniskowe. W ciągu 2008 r. na terenie elektrowni powstało około 638 tys. Mg popiołu lotnego (z czego 542 tys. Mg spełnia wymagania wg normy EN-450-1) oraz 221 tys. Mg żużla. Stanowi to odpowiednio 19,3% oraz 6,7% spalanej ilości węgla. Na podstawie danych uzyskanych od wytwórcy, szacunkowa sprzedaż mikrosfer w 2008 r. utrzymała się na poziomie około 51 ton, co w stosunku do ogólnej ilości żużli paleniskowych stanowi 0,02% ich masy.

Morfologię ziaren i skład chemiczny w mikroobszarach głównych składników mineralnych badanych mikrosfer oznaczono za pomocą mikroskopu skaningowego Philips XL30 (SEM), wyposażonego w system analizy składu chemicznego opartego na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS. Zastosowano napięcie przyspieszające 15 kV. Analizując mikrosfery zwrócono uwagę na typowe i charakterystyczne formy morfologiczne w nich obecne. Badano ziarna o rzędzie wielkości wyrażonym w mikrometrach. Tak przeprowadzona analiza pozwoliła na ustalenie cech morfologicznych mikrosfer.

Analizę wybranych rozpuszczalnych metali ciężkich (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Cd) oraz straty prażenia w mikrosferach wykonano zgodnie z obowiązującymi procedurami zawartymi

w Polskich Normach (Zestaw Norm Polskich 1999). W zmineralizowanych próbkach, przy zastosowaniu silnie utleniającej mieszaniny kwasów ( $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  w stosunku 3 : 1) stężenia wybranych pierwiastków śladowych oznaczano za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej (typu Vario 6, firmy Analytik Jena AG). W celu weryfikacji uzyskanych wyników wykonywano analizę certyfikowanych materiałów odniesienia, charakteryzujących się znaną wartością analizowanych pierwiastków. Uzyskane wyniki kształtowały się na poziomie zbliżonym do poziomu podanego przez producenta atestowanego materiału.

Analizę dystrybucji składu ziarnowego mikrosfer przeprowadzono za pomocą analizatora Mastersizer 2000 firmy *Malvern Instruments*, z przystawką dyspergującą Hydro 2000 MU, wykorzystując w tym celu metodę dyfrakcji laserowej. Pomiar prowadzono w zakresie średnic ekwiwalentnych cząstek od 0,02 do 2000  $\mu\text{m}$ . W charakterze cieczy dyspergującej użyto izopropanolu, o gęstości 0,7810  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Pomiar prowadzono w stałej temperaturze z uwzględnieniem lepkości i gęstości cieczy w tej temperaturze. W celu uniknięcia zbijania się cząstek mikrosfer w aglomeraty, w trakcie trwania badań próby poddawano mieszanii mieszadłem magnetycznym z prędkością 1500 obr./min, co – zgodnie z instrukcją obsługi granulometru laserowego – miało zapewnić ujednorodnienie występowania cząstek w całej objętości próbki. Jednostka optyczna analizowała rozproszenie światła na cząstce, a następnie bazując na teorii Mie oraz modelu Fraunhofera obliczała wielkość cząstki na podstawie światła na niej rozproszonego. Wyniki pomiarów zaprezentowano w postaci histogramu, pozwalającego ocenić rozkład uziarnienia mikrosfer. Uzyskane wyniki umożliwiły wyznaczenie procentowego udziału poszczególnych frakcji w stosunku do całkowitej masy mikrosfer.

Identyfikację składu mineralnego mikrosfer określono opierając się na wynikach analizy chemicznej i badaniach składu fazowego. Dyfraktogramy badanej próbki zarejestrowano przy użyciu dyfraktometru Philips X'Pert z lampą miedzianą, stosując monochromatyzację wiązki ugiętej za pomocą monochromatora grafitowego. Zastosowano promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ , goniometr pionowy, licznikową rejestrację kąta i położenia refleksu. Warunki pracy lampy rentgenowskiej wynosiły: napięcie – 34 kV, prąd anodowy – 30 mA. Rejestrowany zakres kątowy  $2\theta$  wynosił od  $10^\circ$  do  $90^\circ$ . Dyfraktogramy rejestrowano z krokiem  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ , z czasem zliczania pojedynczego impulsu równego 2 sekundy w każdym punkcie pomiarowym. Na potrzeby badań, do rejestracji przygotowano preparaty proszkowe, przez ucieranie ręczne w moździerz agatowym. Do interpretacji dyfraktogramu rentgenowskiego wykorzystano karty ICDD zawarte w bazie danych, stanowiących element oprogramowania dyfraktogramu.

Analizę termiczną mikrosfer przeprowadzono, wykorzystując techniki: termogravimetrię (TG), termogravimetrię różniczkową (DTG) oraz skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Badania wykonano przy wykorzystaniu termowagi (firmy Netzsch TG 209), którą – w celu identyfikacji produktów gazowych – sprzężono ze spektrometrem masowym (firmy Bruker IFS 66). Badania TG i DTG wykonano w tyglach ceramicznych z pokrywką. Pomiar prowadzono w zakresie temperatur 20–1000°C, przy stałej szybkości wzrostu temperatury wynoszącej 15°C/min w atmosferze argonu. Rejestracje termogramu mikrosfer metodą



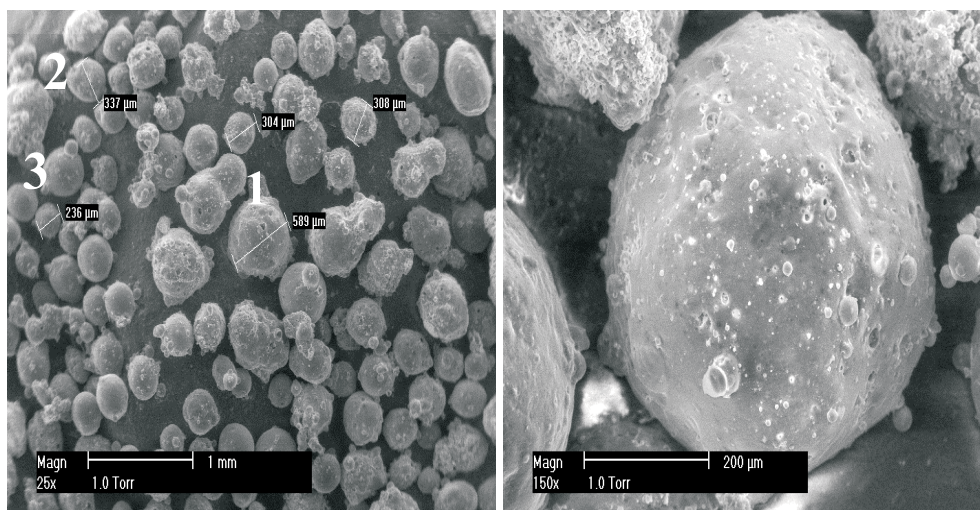
DSC, wykonano w zakresie temperatur 35–1000°C, przy stałej szybkości wzrostu temperatury (15°C/min) oraz stałym przepływie argonu równym 20 ml/min.

### 3. Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1a i 1b oraz w tabeli 2 przedstawiono ogólny obraz morfologii badanych mikrosfer, w połączeniu z punktową analizą rentgenograficzną w wyznaczonych mikroobszarach.

Jak widać na rysunku 1a, ziarna mikrosfer są niehomogeniczne, wyraźnie wyodrębnione, o bardzo zróżnicowanej morfologii i w szerokim przedziale wielkości, o przewadze średnic >250 µm. Określone wymiary pokrywają się z charakterystyką rozkładu cząstek, przedstawionych na histogramie (rys. 3). W większości przypadków ich zewnętrzna powierzchnia jest szorstka i porowata. Widoczne ziarna mikrosfer tworzą luźną strukturę, przy jednoczesnym upakowaniu cząstek. Pomiędzy dużymi okrągłymi ziarnami oraz wokół nich widoczne są ziarna mniejsze. Widoczne pojedyncze ziarna mikrosfer o mniejszych rozmiarach, mają zwartą gładką powierzchnię ścianek i zamknięte pory. Z kolei duże cząstki posiadają nieregularne kształty oraz strukturę powierzchniowo zdeformowaną, z widocznymi otwartymi porami.

Ich podstawową wadą morfologiczną jest obecność (zlepienie) mniejszych mikrosfer na powierzchni większych. Jest to lepiej widoczne przy większym powiększeniu (rys. 1b). Przyczynę widocznej deformacji analizowanych cząstek sferycznych należy upatrywać



Rys. 1. SEM. Obrazy mikroskopowe struktury ziaren mikrosfer  
a – widok ogólny (powiększ. 25 razy) b – pojedyncze ziarno (powiększ. 150 razy) (aut. E. Haustein)

Fig. 1. SEM. Images of microscopic grain structure of the cenospheres  
a – general view (magnification 25 times) b – single grain (magnification 150 times) (aut. E. Haustein)

TABELA 2

Wyniki badań składu chemicznego powierzchni ścianek mikrosfer [% masy]

TABLE 2

Chemical composition (major elements) of the wall surface of the cenospheres, by electron microprobe analyses [wt.%]

Rodzaj tlenku	Średnica ziaren			Wartość min-max	Średnia
	nr 1 – 236 μm	nr 2 – 337 μm	nr 3 – 589 μm		
	zawartość [% masy] <sup>1</sup>				
SiO <sub>2</sub>	52,69	53,10	50,99	50,99–53,10	52,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,54	30,37	31,36	27,54–31,36	29,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,24	5,68	4,94	4,94–6,24	5,62
CaO	3,42	2,84	3,67	2,84–3,67	3,31
MgO	3,55	2,52	2,35	2,35–3,55	2,81
K <sub>2</sub> O	3,84	3,42	4,60	3,42–4,63	3,95
Na <sub>2</sub> O	1,39	1,02	0,82	0,82–1,39	1,08
TiO <sub>2</sub>	1,33	1,05	1,27	1,05–1,33	1,22
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,913	1,748	1,626	1,626–1,913	1,756

<sup>1</sup> – zawartość określona w przeliczeniu na masę analizowanej mikropróbki

w ich usunięciu ze strefy wysokiej temperatury, w połączeniu z gwałtownym chłodzeniem w strumieniu powietrza, co skutkuje przerwaniem procesu kształtowania ich struktur.

Przeprowadzona analiza punktowa ziaren mikrosfer (rys. 1a; punkt 1–3) wykazała, że powierzchnia ich ścianek zbudowana jest głównie z pierwiastków, takich jak: krzem i glin oraz w mniejszych ilościach: żelazo, potas, wapń, magnez i sód (tab. 2).

W świetle interpretacji tlenkowej, ich skład chemiczny wynosi średnio: SiO<sub>2</sub> – 52,26%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 29,76%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,62%, K<sub>2</sub>O – 3,95%, CaO – 3,31%, MgO – 2,81%, Na<sub>2</sub>O – 1,08% oraz TiO<sub>2</sub> – 1,22%. Dominacja tych składników wynika z rozkładu minerałów ilastych, pirytu i kalcytu, stanowiących składniki nieorganiczne spalanego węgla kamiennego. Suma trzech głównych tlenków (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kształtuje się na poziomie bliskim 90%.

Uzyskane wyniki wskazują, iż badane mikrosfery – na podstawie zawartości SiO<sub>2</sub> (>40%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<30%), CaO (<10%) oraz SO<sub>3</sub> (<4%) – zaliczyć można według klasyfikacji przyjętej dla polskich popiołów lotnych (BN-6722-09) do klasy odpadów krzemionkowych (F).

Biorąc pod uwagę rozmiar średnic cząstek sferycznych, stosunek ilościowy dwóch głównych tlenków (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem ich średnic. Ich wartość kształtuje się na poziomie: dla ziaren < 250 μm – 1,913 oraz dla ziaren > 500 μm



– 1,626. Wraz ze wzrostem rozmiarów ziaren mikrosfer spada ilość tlenków:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (o 20,8%),  $\text{MgO}$  (o 33,8%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (o 41,0%), a rośnie ilość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (o 12,2%). Przeprowadzona analiza składu chemicznego szkieletu sferycznego cząstek mikrosferycznych nie wykazuje zasadniczych różnic w zawartości składników mineralnych, w tym wskaźnika  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , w stosunku do danych literaturowych (tab. 1).

Straty prażenia w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  w ogólnej masie analizowanych mikrosfer kształtują się na poziomie 0,8–1% masy. Gęstość nasypowa w stanie luźnym cząstek sferycznych wynosi –  $0,391 \text{ g/cm}^3$ , w stanie zagęszczonym –  $0,417 \text{ g/cm}^3$ . Odczyn wyciągu wodnego sporządzonego w oparciu o badaną mikrosferę, kształtuje się na poziomie – 9,7. Uzyskany odczyn alkaliczny wynika z obecności tlenków wapnia, magnezu oraz sodu, w mikrosferach.

Ogólną zawartość wybranych metali ciężkich z podziałem na trzy główne frakcje ziarnowe przedstawiono w tabeli 3.

Przeprowadzona analiza składu chemicznego mikrosfer wykazała, że zawartość poszczególnych mikroelementów nie przekracza 0,03% całkowitej masy. W obrębie wyszczególnionych frakcji ich zawartość rośnie ze wzrostem rozmiarów cząstek sferycznych. Dotyczy to wszystkich oznaczanych metali (Cu, Ni, Pb, Zn i Cr), z wyjątkiem kadmu (Cd), którego zawartość procentowa nie ulega zmianie, niezależnie od rozmiaru ziaren mikrosfer.

TABELA 3

Ogólna zawartość wybranych metali ciężkich w różnych frakcjach mikrosfer [% wag./ppm]

TABLE 3

The general contents of selected heavy metals in different grain fractions of cenospheres [% wt./ppm]

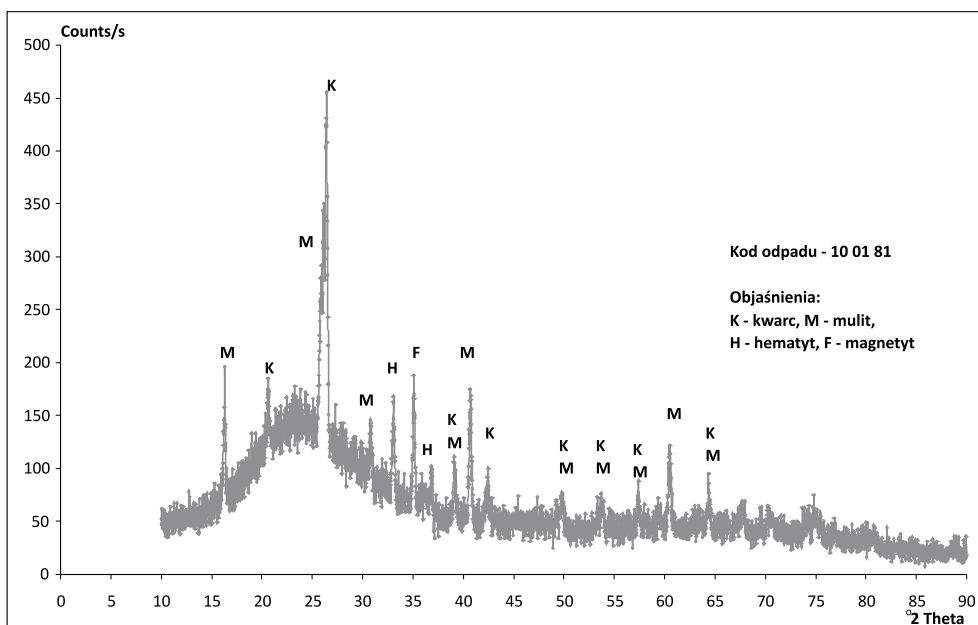
Rodzaj metalu [% wag./ppm]	Rodzaj frakcji, mm			Średnia	Dopuszczalne wartości metali ciężkich w gruntach lub ziemi [mg/kg s.m.] według Dz.U.165, poz.1359	
	< 0,125	0,125–0,500	> 0,500		Grupa A	Grupa C
Miedź (Cu)	0,012 120	0,012 120	0,013 130	0,012 120	30	200–300
Nikiel (Ni)	0,012 120	0,013 130	0,014 140	0,013 130	35	300–500
Ołów (Pb)	0,004 40	0,004 60	0,006 60	0,005 50	50	600–1 000
Cynk (Zn)	0,014 140	0,017 170	0,018 180	0,016 160	100	1 000–3 000
Chrom (Cr)	0,020 200	0,025 250	0,029 290	0,025 250	50	500–800
Kadm (Cd)	< 0,0001 < 1			< 0,0001 < 1	1	6–20

Największą zmianę zawartości, związaną z stopniem rozdrobnienia mikrosfer, stwierdzono w przypadku chromu (o 45,0%), w drugiej kolejności cynku (o 28,6%) oraz niklu (o 16,7%).

Z punktu widzenia ochrony środowiska, składowanie odpadów przemysłowych może stanowić poważne źródło zagrożeń zdrowotnych, związanych z wtórną emisją poprzez wynoszenie przez wiatr lub poprzez wymywanie rozpuszczalnych form metali ciężkich wewnątrznie migrujących do wód gruntowych lub powierzchniowych. Biorąc pod uwagę rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 165, poz. 1359), która dopuszcza określone ilości pierwiastków śladowych na terenach przemysłowych (grupa C) można stwierdzić, że koncentracja metali ciężkich w mikrosferach stanowiących odpad energetyczny jest poniżej dopuszczalnych stężeń przewidzianych w tym rozporządzeniu (tab. 3).

Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram, na podstawie którego określono skład mineralny mikrosfer.

Skład fazowy mikrosfer jest bardzo zróżnicowany, nawet w obrębie pojedynczych ziaren. Ziarna mikrosfer zbudowane są z matrycy szklistej, w której zatopione są minerały krystaliczne skupione głównie na/w ich powierzchni zewnętrznej. Różna intensywność pików na dyfraktogramie wskazuje na różnice w udziale ilościowym poszczególnych faz.



Rys. 2. Dyfraktogram mikrosfer z spalania konwencjonalnego węgla kamiennych  
K – kwarc, M – mulit, H – hematyt, F – magnetyt

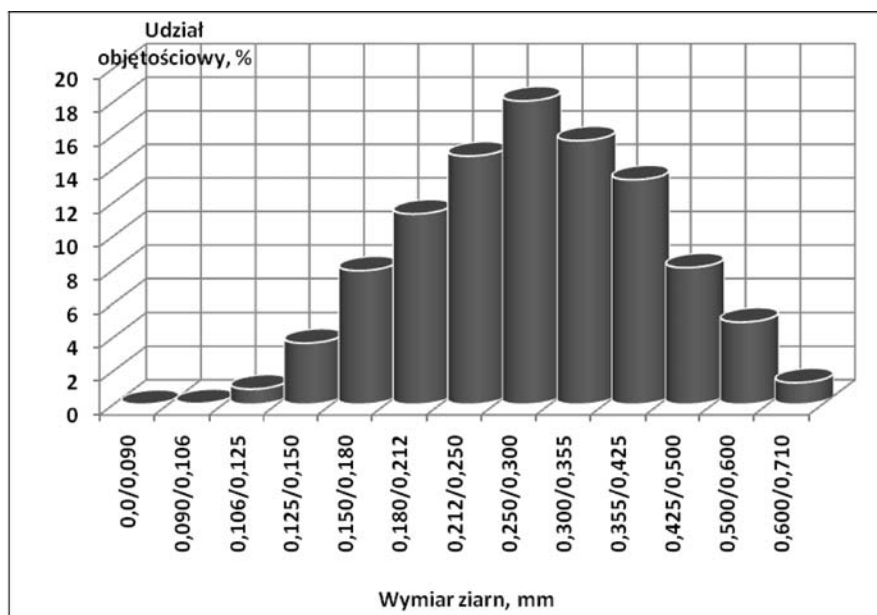
Fig. 2. The X-ray diffraction mineralogy of cenospheres  
K – quartz, M – mullite, H – hematite, F – magnetite

Dominującym składnikiem fazowym jest przede wszystkim glinokrzemianowa faza amorficzna. Na dyfraktogramie badanej próbki stwierdzono obecność licznych intensywnych pików w pozycjach np.:  $\sim 17 \text{ \AA}$ ,  $\sim 26 \text{ \AA}$ ,  $\sim 31 \text{ \AA}$ ,  $\sim 54 \text{ \AA}$  wskazujących na częściowo wykrytą fazę mulitu ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), która stanowi główny składnik mineralny mikrosfer. Wyraźnie zaznaczone refleksy, m.in. w pozycjach:  $\sim 21 \text{ \AA}$ ,  $\sim 27 \text{ \AA}$ ,  $\sim 3 \text{ \AA}$ , potwierdzają, że drugą istotną fazą mineralną są wtrącenia kwarcu ( $\text{SiO}_2$ ), którego poziom jest zdecydowanie niższy, w stosunku do poziomu mulitu. Pozostałe, rozmyte i mało intensywne piki wskazują na obecność niewielkich ilości wytrąceń innych faz krystalicznych, głównie tlenków żelaza – hematytu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Skład granulometryczny badanych mikrosfer (rys. 3) przedstawiono w postaci histogramu rozkładu udziałów objętościowych, poszczególnych frakcji ziarnowych. Wyznaczono procentowy udział poszczególnych frakcji w stosunku do całkowitej objętości próbki mikrosfer. Określono parametry charakterystyczne rozkładu, poprzez wyznaczenie średnic mikrosfer:  $d_{0,1}$ ,  $d_{0,5}$  oraz  $d_{0,9}$ , odpowiadających 10, 50 i 90% objętości zbioru cząstek.

Największą zawartość (18,05%) stwierdzono dla mikrosfer odpowiadających średnicy ziaren w przedziale od 0,250 do 0,300 mm. W przypadku ziaren minimalnych (od 0,090 do 0,106 mm), ich zawartość kształtuje się na niskim poziomie – 0,91%. Udział objętościowy w przypadku ziaren największych (od 0,600 do 0,710 mm), obecnych w badanych mikrosferach, wynosi 1,29%.

Udział procentowy pylistych frakcji ziarnowych ( $< 0,125 \text{ mm}$ ) badanych mikrosfer nie przekracza 1% objętości ogólnej. W przypadku cząstek o rozmiarach (od 0,125 do



Rys. 3. Graficzny rozkład uziarnienia mikrosfer [% obj.]

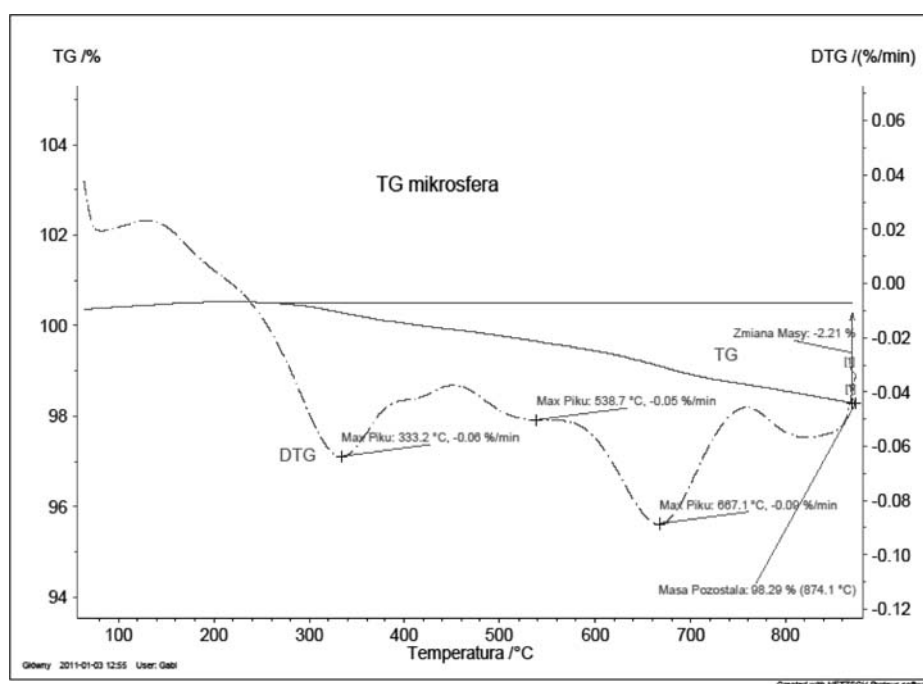
Fig. 3. The particle size distribution of cenospheres [% by volume]

0,500 mm) stanowią one ponad 93,8% objętości frakcji generalnej. Zaś dla frakcji ziaren mikrosfer > 0,500 mm, ich udział wynosi 6,2%. Zaobserwowana zmienność uziarnienia mikrosfer jest wynikiem segregacji w czasie ich sedimentacji w zbiornikach odstożnikowych.

Dla średnic  $d_{0,1}$  określających wielkość, dla której 10% objętości próbki złożone jest z frakcji mniejszych, zaś 90% z cząstek większych, średnia wartość statystyczna wynosi 171,675  $\mu\text{m}$ . W przypadku mediany ( $d_{0,5}$ ) uzyskana wartość badanych mikrosfer wynosi 280,568  $\mu\text{m}$ . W przypadku  $d_{0,9}$ , określającego wielkość ziaren, dla której 90% objętości badanej próbki złożone jest z mniejszych, a 10% z większych, średnia wartość statystyczna badanych cząstek wynosi 458,923  $\mu\text{m}$ . Średnia obliczona powierzchnia właściwa badanych ziaren mikrosfer wynosi 229  $\text{cm}^2/\text{kg}$ .

Widoczna przewaga ziaren sferycznych o frakcjach ziarnowych w przedziale od 0,250 do 0,300 mm, nie powinna mieć żadnego wpływu na ich gospodarcze wykorzystanie. Stosując podziały przyjęte w gruntoznawstwie (zgodnie z PN-EN ISO 14688-1), mikrosfery można przyrównać do piasków pylistych. Nie istnieją żadne doniesienia sugerujące, że ziarna mikrosfer o rozmiarach w tym zakresie (0,250–0,300 mm) są mniej przydatne lub mogą być przyczyną pogarszania właściwości mechanicznych.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów termogravimetrycznych mikrosfer. Podczas badań rejestrowano zmiany ubytku masy badanej próbki (krzywa TG) oraz szybkość



Rys. 4. Charakterystyka rozkładu termicznego mikrosfer – krzywa TG/DTG

Fig. 4. The characteristics of thermal decomposition of the cenospheres – curve of TG/DTG

tych zmian (krzywa  $DTG = d(TG)/dt$ ) w funkcji temperatury wraz z sygnałem pochodzącym ze spektrometru masowego wskazującego na uwalnianie produktów gazowych.

Z wykresu wynika, że ze wzrostem temperatury ma miejsce ubytek masy. Początek ubytku masy (0,06%) na pochodnej krzywej TG (DTG) widoczny jest przy temperaturze 333,2°C. Utrata masy odpowiada usunięciu pozostałości zaadsorbowanej wody z otwartych porów badanych mikrosfer. Dalsze ogrzewanie powoduje kolejny ubytek masy (0,05%) w temperaturze 538,7°C. Wywołany efekt jest wynikiem spalania zaadsorbowanych na powierzchni ścianek pozostałości organicznych pochodzących z miazgi węglowej. Największa utrata masy (0,09%), odnotowana w temperaturze 667,1°C, spowodowana jest rozkładem kalcytu ( $CaCO_3$ ). Końcowy ubytek masy badanych mikrosfer (2,21%) w temperaturze 874,1°C jest sumą procesów, któremu towarzyszy m.in. degradacja ścianek spowodowana uwalnianiem produktów gazowych z ich wnętrza (głównie  $CO_2$ ) w zakresie temperatur 600–700°C.

### Podsumowanie

W świetle obowiązujących przepisów i rozporządzeń, wykorzystywanie gospodarcze opadów paleniskowych daje pozytywne efekty ekonomiczne i techniczne. Uzyskane w tej dziedzinie osiągnięcia przyczyniają się tym samym do wzrostu stopnia ich zagospodarowania. Jednym z proponowanych kierunków jest rozfrakcjonowanie strumienia odpadów paleniskowych na różne grupy, które tym samym łatwiej będą mogły znaleźć wykorzystanie w różnych dziedzinach gospodarki. Jedną z takich grup są mikrosfery. Zauważalny jest wzrost zainteresowania tym materiałem. Dla szerszego rozpropagowania brak jest jednak powszechnie i szeroko dostępnych informacji o charakterze źródłowym.

Przedstawione wyniki badań stanowią etap wstępny, mający na celu scharakteryzowanie mikrosfer pod kątem przybliżenia informacji o ich właściwościach, z dalszą możliwością ich wykorzystania w materiałach budowlanych. W świetle uzyskanych wyników, pod względem składu chemicznego oraz mineralogicznego, mikrosfery można porównać do popiołów lotnych powstających ze spalania konwencjonalnego węgla kamiennych. Ze względu na dążenie do zminimalizowania negatywnego oddziaływania odpadów paleniskowych na środowisko, usunięcie mikrosfer ze składowisk lub bezpośrednio z powierzchni wód nadosadowych, może skutkować pewnym stopniem redukcji frakcji pylistych w ich ogólnej masie. Należy oczekiwać, że w miarę poszerzania obszaru badań nad mikrosferami przybędzie doświadczeń i obserwacji, które uściślą, a nawet być może zmienią dotychczasowy pogląd. Zalety mikrosfer dostrzeżono w licznych publikacjach zagranicznych. Mikrosfery mają znaczenie przemysłowe i mogą znaleźć różne zastosowanie ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak sferyczność, wtrącenia gazowe, niski stosunek masy do objętości, wysoka absorpcja energii, ochrona przed zakłóceniami elektromagnetycznymi, odporność na agresywne oddziaływanie niektórych kwasów, w tym odporność na wysoką temperaturę. Aktualne ich wykorzystanie związane jest przede wszystkim



z wytwarzaniem lekkich wypełniaczy polimerów, materiałów ogniotrwałych oraz farb i powłok lakierniczych.

Praca naukowa finansowana ze środków KBN w latach 2010–2012 jako projekt badawczy

#### LITERATURA

- American Coal Ash Association (ACAA), [www.ACAA-USA.org](http://www.ACAA-USA.org)
- Anshits N.N., Mikhailova O.A., Salanov A.N., Anshits A.G., 2010 – Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia). *Fuel* 89, s.1849–1862.
- Berry E., Hemmings R., Leidner J., 1986 – Investigation of some new spherical fillers. *Plastics Compounding*, 9 (7), s. 12–22.
- Blanco F., Garcia P., Mateos P., Atala J., 2000 – Characteristics and properties of lightweight concrete manufactured with cenospheres. *Cement and Concrete Research* 30, s. 1715–1722.
- Brożyna M., 1994 – Doświadczenia w lokowaniu odpadów paleniskowych w kopalniach węgla kamiennego. *Materiały Konferencyjne „Zagospodarowanie odpadów paleniskowych i odpadów z odsiarczania spalin” Świnoujście*, s. 113–116.
- Brylska E., Dyczek J., Gawlicki M., Roszczyński W., 2001 – Wykorzystanie odpadów elektrownianych w przemyśle materiałów budowlanych. *Materiały Konferencyjne „Popioły z energetyki”*, wyd. BIG, Międzyzdroje, Szczecin, s. 191–200.
- BN-79/6722-09. Popioły lotne i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym. Podział, nazwy i określenia. Polski Komitet Normalizacyjny.
- Ciećko Z., Nowak G., 1993 – Właściwości fizykochemiczne gleb w warunkach stosowania popiołów z węgla kamiennego. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.*, 409, s. 97–102.
- Danilin L.D., Drozhzhin V.S., 2008 – Hollow aluminosilicate microspheres as a promising carrier for sorbents for LRW deactivation. *Proceedings of the International Conference “Nuclear Energy for New Europe”*, Portorož, Slovenia, 8–11 September 2008, s. 609.1–609.7.
- Drozhzhin V.S., Shpirt M.Y., Danilin L.D., Kuvaev M.D., Pikulin I.V., Potemkin G.A., Redyushev S.A., 2008 – Formation processes and main properties of hollow aluminosilicate microspheres in fly ash from thermal power stations. *Solid Fuel Chemistry*, vol. 42, no.2, s. 107–119.
- Drozhzhin V.S., Pikulin I.V., Kuvaev M.D., Redyushev S.A., Shpirt M.Y., 2005 – Technical monitoring of microspheres from fly ashes of electric power stations in the Russian Federation. *Proc. of “World of Coal Ash” Conference*, Lexington, Kentucky, USA, 11–14 April 2005, ss.8.
- Eskioglu P., Oikonomou N., 2008 – Protection of environment by the use of fly ash in road construction. *Global NEST Journal*, vol. 10 (1), s. 108–113.
- European Coal Combustion Products Association (ECOBA), [www.ecoba.org](http://www.ecoba.org)
- Fenelonov V.B., Mel’gunov M.S., Parmon V.N., 2010 – The properties of cenospheres and the mechanism of their formation during high-temperature coal combustion at thermal power plants. *KONA, Power and Particle Journal*, 28, s. 189–208.
- Fisher G.L., Chang D.P.Y., Brummer M., 1976 – Fly ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structures and the mystery of the spheres. *Science* 192, s. 553–555.
- Góra E., 1994 – Rolnicze wykorzystanie popiołów elektrownianych. *Ochrona Powietrza*, 5, s. 130–132.
- Gupta N., Woldesenbet E., Mensah P., 2004 – Compression properties of syntactic foams: effect of cenosphere radius ratio and specimen aspect ratio. *Composites, part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, no. 1, s. 103–111.
- GUS 2008. Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2009.



- Hirajima T., Petrus H.T.B.M., Oosako Y., Nonaka M., Sasaki K., Ando T., 2010 – Recovery of cenospheres from coal fly ash using a dry separation process: Separation estimation and potential application. *International Journal of Mineral Processing*, 95, s.18–24.
- Hycnar J., 1979 – Mikrosfery – ich występowanie, własności i zastosowanie. *Energetyka* 9, s. 342–346.
- Jones M.R., McCarthy M.J., Zheng L., Robi T.L., Groppo J., 2009 – Experiences of processing fly ashes recovered from United Kingdom, stockpiles and lagoons, their characteristics and potential end uses. *World of Coal Ash (WOCA), Conference – May 4–7, Lexington, KY, USA 2009*, pp. 24.
- Kolay P.K., Singh D.N., 2001 – Physical, chemical, mineralogical, and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon. *Cement and Concrete Research* 31, s. 539–542.
- Koprowski G., Wąż S., Kosmala J., 2001 – Popioły z energetyki jako wartościowy dodatek do produkcji cementów i betonów. *Materiały Konferencyjne „Popioły z energetyki”*, BIG Szczecin, Międzyzdroje, s. 135–144.
- Koter M., Czaplą J., Nowak G., 1983 – Wartość nawozowa popiołu z węgla kamiennego. *Roczniki Gleboznawcze*, 4, s. 153–160.
- Kou S.C., Poom Ch.S., Chan D., 2007 – Influence of fly ash as cement replacement on the properties of recycled aggregate concrete. *J. Mat. in Civ. Engrg.*, vol. 19, 9, s. 709–717.
- Kozłowska B., 1997 – Przegląd metod gospodarczego wykorzystania odpadów paleniskowych i produktów odsiarczania spalin. *Materiały II Forum Gospodarki Odpadami*, Poznań PZITS, s. 307–330.
- Lilkov V., Djabarov N., Bechev G., Kolev K., 1999a – Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part I: Physical and mechanical properties. *Cement and Concrete Research* 29, s. 1635–1640.
- Lilkov V., Djabarov N., Bechev G., Petrov O., 1999b – Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part II: Hydration products. *Cement and Concrete Research* 29, s. 1641–1646.
- Lim S., Jeon W., Lee J., Lee K., Kim N., 2002 – Engineering properties of water/wastewater -treatment sludge modified by hydrated lime, fly ash and loess. *Water Res.* 36 (17), s. 4177–4184.
- McBride S.P., Shukla A., 2002 – Processing and characterization of a lightweight concrete using cenospheres. *Journal of Materials Science* 37, s. 4217–4225.
- Mondal D.P., Das S., Ramakrishnan N., Bhasker K.U., 2009 – Cenosphere filled aluminum syntactic foam made through stir-casting technique. *Composites, part A: Applied Science and Manufacturing* 40, s. 279–288.
- Ngu L., Wu H., Zhang D., 2007 – Characterization of ash cenospheres in fly ash from Australian power stations. *Energy & Fuels* 21, s. 3437–3445.
- Novoselova L.Yu., Sirotkina E.E., Pogadaeva N.I., Russkikh I.V., 2008 – Aluminosilicate microspheres in fly ashes from thermal plants and their use for the removal of petroleum and phenol from water. *Solid Fuel Chemistry*, vol. 42, no.3, s. 177–182.
- Pan S.C., Tseng D.H., Lee C.C., Lee C., 2003 – Influence of fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. *Cement Concrete Res.* 33, s. 1749–1754.
- Pichór W., Petri M., 2003 – Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego. *Ceramika*, vol. 80, s. 705–710.
- Pichór W., 2005 – Kierunki wykorzystania w budownictwie mikrosfer powstających jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego. *Materiały Ceramiczne*, 4, s. 160–165.
- Pilarski J., Plewa F., 1999 – Lokowanie odpadów energetycznych w wyrobiskach poeksploatacyjnych. *Materiały IV Szkoły Geomechaniki, Gliwice-Ustroń 1999*, s. 283–296.
- PU UPS. Polska Unia Ubocznych Produktów Spalania, [www.ups2011](http://www.ups2011)
- PN-EN ISO 14688-1: 2005. *Badania geotechniczne – Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów – Część 1: Oznaczanie i opis.*
- Plewa F., Stozik G., Jendruś R., 2006 – Możliwości zagospodarowania odpadów drobnofrakcyjnych z energetyki w procesie doszczelniania gruzowiska zawałowego w warunkach kopalni. *Polityka Energetyczna*, t. 9, z. specjalny. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, s. 457–466.
- Plewa F., Popczyk M., Pierzyna P., 2010 – Wykorzystanie UPS z kotłów fluidalnych do likwidacji szybów w górnictwie węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna*, t. 13, z. 2. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, s. 377–384.

- Raask E., 1968 – Cenospheres in pulverized-fuel ash. *J. Inst. Fuel* 41, s. 339–344.
- Rajczyk K., Giergiczny E., 2005 – Badania mikrosfer z żużla pod kątem wykorzystania w budownictwie. *Popioły z energetyki. Materiały Konferencyjne*. 12–14 października, Sopot 2005, s. 259–273.
- Rosik-Dulewska Cz., 2007 – Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa, PWN, ss. 329.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. nr 112, poz. 1206).
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 1998 w sprawie określenia odpadów, które powinny być wykorzystane w celach przemysłowych, oraz warunków, jakie muszą być spełnione przy ich wykorzystaniu (Dz.U. nr 90, poz. 573).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 165, poz. 1359).
- Sarkar A., Rano R., Mishra K.K., Mazumder A., 2008 – Characterization of cenospheres collected from ash-pond of a super thermal power plant. *Energy Sources*, part A, 30, s. 271–283.
- Sokol E.V., Maksimova N.V., Volkova N.I., Nigmatulina E.N., Frenkel A.E., 2000 – Hollow silicate microspheres from fly ashes of the Chelyabinsk brown coals (South Urals, Russia). *Fuel Processing Technology* 67, s. 35–52.
- Wandell T., 1996 – Cenospheres from waste to profits. *American Ceramic Society Bulletin* 75(6), s. 3–9.
- Vassilev S.V., Vassileva C.G., 1996 – Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Process Technology*, 47, s. 261–280.
- Vassilev S.V., Menendez R., Daz-Somoano M., Martinez-Tarazona M.R., 2004 – Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. Part II. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates. *Fuel* 83, s. 585–603.
- Zestaw Norm Polskich. Tom 1–2, Warszawa, Wydawnictwo Alfa-Wero, 1999.

**CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MIKROSFER – FRAKCJI POPIOŁU LOTNEGO –  
UBOCZNEGO PRODUKTU SPALANIA WĘGLA KAMIENNEGO**

Słowa kluczowe

Popiół lotny, mikrosfery, skład mineralny i chemiczny

Streszczenie

Mikrosfery – drobna frakcja popiołów lotnych – powstają w procesie konwencjonalnego spalania węgla kamiennych. Ich zawartość w popiołach lotnych ze spalania różnych gatunków węgla zmieniać się może w szerokim zakresie: od 0,01 do 35,6 wag.%. Pod względem składu chemicznego, głównymi składnikami mikrosfer w formie tlenkowej jest krzem, glin i żelazo, stanowiące około 89% ich masy. Ich skład mineralny stanowią głównie kwarc i mulit. Wielkość cząstek sferycznych waha się od 5 do 500  $\mu\text{m}$ , jednak rozmiar większości cząstek mieści się w granicach od 20 do 300  $\mu\text{m}$ . Mikrosfery charakteryzują się niską gęstością w zakresie 0,2–0,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Na tej podstawie mogą być łatwo oddzielone metodą flotacji w środowisku wodnym, z powierzchni lagun lub bezpośrednio z basenów osadniczych. Wyjątkowe właściwości mikrosfer sugerują szerokie możliwości wykorzystania. Przykładowo, mogą być używane do produkcji różnych lekkich materiałów budowlanych, w tym lekkich cementów i kruszyw w betonie lekkim.





THE CHARACTERISTICS OF SELECTED PROPERTIES OF THE CENOSPHERES – FRACTION OF FLY ASH –  
BY-PRODUCT OF COAL COMBUSTION

Key words

Fly ash, cenospheres, mineral and chemical composition

Abstract

The cenospheres are formed during the mineral transformation stage in coal combustion. Their content in fly ashes from the combustion of different types of coals varies over a rather wide range from 0.01 to 35.6 wt.%. The cenospheres has three main elements, silicon, aluminium and iron, the oxides of which account for about 89% of the material. Mineralogical analysis using XRD shows that as-received cenospheres mainly contain mullite and quartz as main mineralogical phases. The size of cenospheres varies between 5 and 500  $\mu\text{m}$ , as the most common dimension is 20–300  $\mu\text{m}$ . The cenospheres are characterized by a low bulk density (0.2–0.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) and can be easily separated by gravitational methods in the form of a concentrate in aqueous media or collected from a water surface of lagoons intended for storage of ash and slag waste. The unique properties of these hollow microspheres make them amenable for wide applications. For example the cenospheres can be used to produce various lightweight construction products, including lightweight cements and aggregates in lightweight concrete.

