



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Technologii Materiałów Budowlanych

ROZPRAWA DOKTORSKA

WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI KRZEMIONKOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH NA PROCES SPIEKANIA MAS CERAMICZNYCH

Wojciech Wons

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Jan Małolepszy

Kraków 2010

*Składam serdeczne podziękowania
Panu Prof. dr hab. inż. Janowi Małolepszemu
za przykładowe promotorstwo, mentoring oraz wszelki trud
włożony w pomoc przy realizacji niniejszej pracy.*

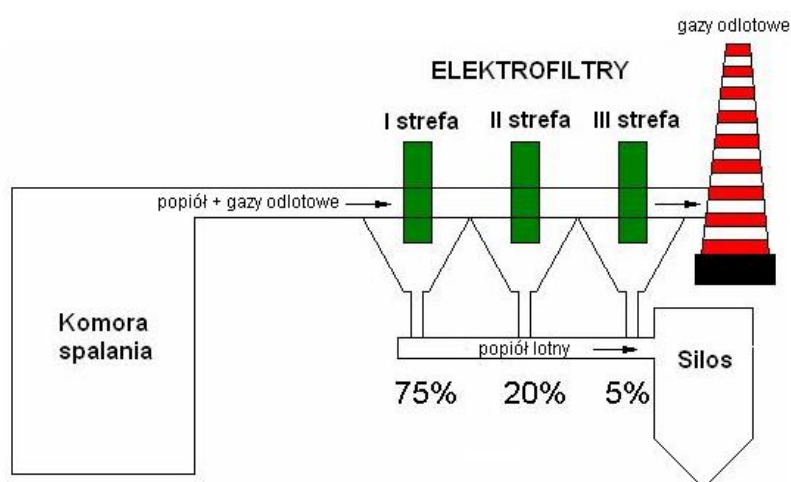
*Pragnę również podziękować swojej Narzeczonej Teresce,
za cierpliwość i motywację,
oraz Rodzicom, za pomoc w podjęciu decyzji
o dalszym rozwoju intelektualnym.*

1.	Wstęp.....	5
2.	Część teoretyczna.....	8
2.1.	Popiół lotny z węgla kamiennego.....	9
2.1.1.	Proces powstawania popiołów lotnych.....	9
2.1.2.	Klasyfikacja popiołów lotnych.....	12
2.1.3.	Właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych.....	16
2.1.3.1.	Skład chemiczny.....	16
2.1.3.2.	Skład fazowy.....	18
2.1.3.3.	Właściwości fizyczne.....	19
2.1.3.4.	Budowa szkła popiołów lotnych.....	21
2.2.	Charakterystyka procesów spiekania.....	23
2.2.1.	Dyfuzja powierzchniowa a mechanizm szybkowy spiekania.....	25
2.2.2.	Przegrupowanie ziaren.....	26
2.2.3.	Dyfuzja międzyziarnowa i objętościowa.....	26
2.2.4.	Mechanizm rozrostu ziaren.....	28
2.2.5.	Rola fazy ciekłej na proces spiekania.....	30
2.2.6.	Spiekanie poprzez fazę gazową.....	32
2.2.7.	Spiekanie reakcyjne.....	33
2.2.8.	Szybkość spiekania.....	34
2.3.	Ceramika budowlana wytwarzana metodą spiekania.....	36
2.3.1.	Surowce stosowane do wytwarzania ceramiki budowlanej.....	36
2.3.1.1.	Surowce ilaste.....	38
2.3.1.2.	Surowce krzemionkowe.....	42
2.3.1.3.	Surowce skaleniowe.....	43
2.3.2.	Procesy fizykochemiczne zachodzące w trakcie spiekania tworzyw ceramiki budowlanej.....	47
2.3.3.	Zastosowanie popiołu lotnego z węgla kamiennego w produkcji ceramiki ściennej.....	50
2.3.4.	Problemy jakości popiołu lotnego związane ze zmianą technik spalania.....	53
3.	Teza i cel pracy.....	59
4.	Część doświadczalna.....	60
4.1.	Program i metody badań.....	61
4.2.	Etap I. Charakterystyka popiołów lotnych z węgla kamiennego.....	62
4.2.1.	Właściwości fizykochemiczne.....	62
4.2.1.1.	Opis makroskopowy.....	62
4.2.1.2.	Opis mikroskopowy SEM.....	63
4.2.1.3.	Skład ziarnowy.....	65
4.2.1.4.	Skład chemiczny.....	68
4.2.1.5.	Skład fazowy.....	70
4.2.1.6.	Skład chemiczny fazy szklistej popiołów lotnych.....	72
4.2.1.7.	Gęstość.....	74
4.2.1.8.	Powierzchnia właściwa.....	75
4.2.2.	Charakterystyka cech strukturalnych popiołów lotnych.....	77
4.2.2.1.	Rezonans jądrowy NMR otoczenia glinu.....	77
4.2.2.2.	Spektroskopia w podczerwieni FTIR.....	80
4.2.3.	Badania procesów zachodzących podczas spiekania popiołów lotnych.....	83
4.2.3.1.	Zmiany liniowe zachodzące w trakcie spiekania – dylatometria.....	83
4.2.3.2.	Mikroskopia wysokotemperaturowa.....	85
4.2.3.3.	Efekty termiczne zachodzące w trakcie spiekania – DTA/TG.....	87
4.2.3.4.	Przemiany fazowe zachodzące w trakcie spiekania.....	92

4.2.4.	Podsumowanie pierwszego etapu badań	97
4.3.	Etap II. Właściwości tworzyw ilowo-popiołowych	99
4.3.1.	Charakterystyka ilu z kopalni „Zesławice”	99
4.3.2.	Metodyka badań technologicznych	101
4.3.3.	Wpływ temperatury i rodzaju popiołu lotnego na właściwości tworzyw ceramicznych	103
4.3.4.	Wpływ ilości i rodzaju popiołu na właściwości tworzyw ceramicznych ..	112
4.3.5.	Wpływ mieszanin popiołowych na właściwości tworzyw ceramicznych ..	121
4.3.6.	Wpływ rodzaju popiołu lotnego na właściwości tworzyw ceramicznych formowanych z masy półsuchej	128
4.3.7.	Podsumowanie drugiego etapu badań	134
5.	Wnioski	137
Literatura	139

1. Wstęp

W trakcie spalania węgla w paleniskach pyłowych, powstają odpady energetyczne w postaci żużla paleniskowego i popiołu lotnego. Odpady te zawierają zdehydroksylowaną i częściowo zeszkliwioną pozostałość części mineralnych węgla oraz niewielką ilość niespalonego węgla. Żużel paleniskowy tworzy grubsze frakcje, które gromadzą się dolnej części paleniska, natomiast popiół lotny tworzy drobniejsze frakcje, które są porywane strumieniem gazów wychodzących z pieca i wychwytywane przez elektrofiltry lub filtry workowe [1,2]. W instalacjach odpylania za pomocą elektrofiltrów, popiół lotny wychwytywany jest ze strumienia gazów przez kilka stref elektrofiltrów ułożonych szeregowo za komorą spalania. Popioły lotne z wszystkich stref magazynowane są we wspólnym silosie retencyjnym i pozyskiwane jako mieszanina popiołowa (Rys.1.1.).



Rys.1.1. Schemat instalacji odpylania za pomocą elektrofiltrów.

Do tej pory popiół lotny znalazł zastosowanie wyłącznie jako mieszanina popiołowa ze wszystkich stref elektrofiltru. Istnieje jednak dosyć prosty sposób selektywnego pozyskiwania popiołu lotnego z poszczególnych stref elektrofiltru. Jeden z tych sposobów został zastrzeżony polskim patentem nr 73334 [3]. Popiół lotny (mieszanina) z węgla kamiennego znalazł bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle, w tym między innymi jako składnik spoiw i cementów [4-8], dodatek mineralny do mieszanki betonowej [2,8,9], składnik spoiw i chudych betonów w budownictwie drogowym [10-13], surowiec do produkcji betonu komórkowego i wyrobów silikatowych [4,8], materiał posadzkowy w górnictwie [14,15], a także w rolnictwie [16,17] i przemyśle chemicznym [2,18,19]. Popiół lotny z węgla kamiennego jest również cenionym surowcem do wytwarzania ceramiki budowlanej metodą spiekania [20-31]. Co decyduje o zastosowaniu popiołów lotnych w ceramice budowlanej? Popioły lotne mają podobny skład chemiczny do surowców ilastych, stosowanych jako składnik główny w technologiach ceramiki spiekanej. Jednak w odróżnieniu od nich, popioły

lotne nie są plastyczne po zarobieniu wodą. Wynika to z różnic składu ziarnowego i morfologii ziaren pomiędzy minerałami ilastymi a popiołami lotnymi. Popioły mają kuliste szkliste ziarna, a minerały ilaste mają blaszkowatą strukturę ziaren. Wskazane różnice, nie przekreślają zastosowania popiołów lotnych w wyrobach ceramiki spiekanej, gdyż można je zastosować w charakterze składnika schudzającego masę plastyczną. Co więcej, popiół lotny pozwala nadać interesujące właściwości gotowym produktom. Zauważono, że polepsza on właściwości mechaniczne wyrobów. Efekt ten jest prawdopodobnie spowodowany znaczną zawartością mullitu w ziarnach popiołu lotnego. Prawdopodobnie również faza szklista (główny składnik popiołów) aktywnie bierze udział w trakcie spiekania popiołów lotnych. Kolejną ciekawą cechą popiołów lotnych jest obecność ziaren w postaci szklistych sfer tzw. mikrosfer. Mikrosfery są źródłem porów zamkniętych, co dla wyrobów ceramiki czerwonej ma bardzo pozytywne znaczenie, gdyż pory tego typu nie podwyższają nasiąkliwości wyrobów a jednocześnie pozwalają obniżyć współczynnik przewodzenia ciepła [32,33].

Popioły lotne stosowalne są zarówno do wytwarzania wyrobów o czerepie porowatym [20-23,34] jak i czerepie spieczonym [24,35]. W ceramice ściennej o czerepie porowatym popioły lotne krzemionkowe stosowane są jako dodatek technologiczny, schudzający masę plastyczną w ilości do 60% [36]. Jak każdy surowiec schudzający, popiół lotny pozwala skrócić czas suszenia i poprawić parametry gotowego tworzywa min.: wytrzymałość na ściskanie i opór cieplny. W Polsce w oparciu o wieloletnie badania zespołu Profesora M. Kałwy opracowano technologię produkcji porowatej ceramiki budowlanej, gdzie stosowano do 60 procent popiołu lotnego w masie [20,25-31]. Uwieńczeniem tych prac był wybudowany w Krakowie zakład produkujący ceramikę budowlaną, w oparciu o wypracowaną technologię popiołową. Drugą grupę tworzyw stanowią wyroby ceramiki o czerepie spieczonym takie jak cegła klinkierowa, wyroby kamionkowe. W tych technologiach stosuje się popiół lotny z węgla brunatnego jako dodatek ułatwiający spiekanie [23]. W obydwóch wymienionych technologiach ceramicznych, stosuje się mieszaninę popiołową, a więc popioły lotne ze wszystkich stref elektrofiltru. Jednakże, jak wykazano w niniejszej pracy, popioły lotne z poszczególnych stref elektrofiltru wykazują duże zróżnicowanie cech fizykochemicznych, stąd też należy je traktować jako zupełnie różne, potencjalne surowce do produkcji ceramiki budowlanej metodą spiekania.

Problem zagospodarowanie popiołów lotnych jest w Polsce ciągle aktualny. Corocznie powstaje około 15,6mln ton ubocznych produktów spalania, z czego 4,2mln stanowią różnego rodzaju popiołu lotne. Większość odpadów energetycznym znajduje swoje zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki, w tym przede wszystkim w budownictwie. Jednakże wciąż na hałdach nagromadzone jest około 261,8mln ton odpadów energetycznych (dane z końca 2008 roku) [37,38]. Co więcej, względy środowiskowe wymusiły zmianę technik spalania węgla, co spowodowało powstanie nowego typu odpadów energetycznych, które są kłopotliwe do zagospodarowania. Poczynając od lat 70-tych w Polsce i na świecie zaczęto wprowadzać paleniska fluidalne, które z uwagi na większą efektywność miały zastępować

tradycyjne paleniska pyłowe. Powstające w tych paleniskach popioły lotne wykazują zupełnie inne właściwości w stosunku do popiołów lotnych z palenisk konwencjonalnych. Ponadto w ostatnich latach ze względów ekologicznych przeprowadza się równoległe spalanie węgla z biomasą, w istniejących instalacjach konwencjonalnych. Spalanie węgla razem z biomasą powoduje obniżenie temperatury spalania i zmianę właściwości powstającego popiołu lotnego (mniejszy stopień zeszklenia, większy udział części niespalonych). Dobrej jakości popiół lotny z palenisk konwencjonalnych staje się coraz bardziej surowcem deficytowym. Dlatego, należy racjonalnie nim gospodarować, z uwzględnieniem różnic jakie posiada popiół lotny z poszczególnych stref odpylania.

Praca jest propozycją efektywniejszego zastosowania popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltrów lub separowanych popiołów lotnych z hałd jako surowców do wytwarzania ceramiki budowlanej o zróżnicowanych właściwościach.

2. Część teoretyczna

2.1. Popiół lotny z węgla kamiennego

2.1.1. Proces powstawania popiołów lotnych.

Węgłe kopalne są skałami osadowymi, które powstały w wyniku stopniowego uwęglenia martwej materii organicznej zachodzącego w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury oraz ograniczonego dostępu powietrza. Ciepły i wilgotny klimat karbonu sprzyjał silnemu rozwojowi roślinności. Roślinność pochłaniała z powietrza węgiel w postaci dwutlenku węgla i obumierając odkładała go w humusie. Zmiany klimatyczne w permie spowodowały masowe obumieranie istniejącej roślinności. Obumierające w terenach podmokłych rośliny początkowo były poddane procesom fermentacji beztlenowej, później przykrywane warstwami osadów w warunkach coraz wyższego ciśnienia i temperatury przekształcały się powoli w węgiel [39,40]. W Polsce największe znaczenie mają tak zwane węgle humusowe – humolity, czyli powstałe ze szczątków roślin lądowych [41].

Węgłe kopalne zawierają do 96% węgla pierwiastkowego, resztę stanowią przede wszystkim: wodór, tlen, azot, siarka i krzem. Wyróżnia się kilka gatunków węgla kopalnych, w zależności od zawartości pierwiastka węgla, rosnąco: torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny, antracyt. W kolejności odwrotnej rośnie udział substancji mineralnych, a spada wartość opałowa węgla, czyli sumaryczna wartość energii jaka powstaje w wyniku spalania kopaliny (tab.2.1.) [39,40].

Tabela. 2.1.
Charakterystyka paliw stałych (w przeliczeniu na substancje suchą i bezpopiołową) [39]

Rodzaj paliwa	C [%]	H [%]	O+N [%]	Wartość opałowa [kJ/kg]	Części lotne [%]
torf	56-62	5-6	32-39	20930-23860	62-70
węgiel brunatny	65-78	5-6,5	18-32	24280-30980	44-60
węgiel kamienny	78-92	4-5,5	4-17	31820-35590	10-44
antracyt	92-96	1,4	1-4	34330-35170	2-10

Należy zaznaczyć, że obecność części mineralnych w węglach nie jest pożądana, gdyż z jednej strony „rozcieńczają” one części palne węgla, z drugiej strony w czasie spalania ulegają reakcjom endotermicznym, obniżając tym samym wartość opałową węgla. Ponadto są źródłem odpadów energetycznych: żużli paleniskowych i popiołów lotnych. Najczęściej substancja nieorganiczna w pokładach węgla występuje w postaci przerostów skał ubogich w węgiel pierwiastkowy tzw. łupków karbońskich (łupków ogniotrwałych). Na etapie po wydobywczym łupki oddziela się od węgla, jako kopalina bezużyteczna czyli tzw. skała płona. Substancja mineralna rozproszona w węglu ma bardzo podobny skład chemiczny i mineralny jak łupek karboński. Mineralogicznie składa się przede wszystkim z kaolinitu, w

mniejszym stopniu z illitu, montmorillonitu, kwarcu, pirytu, markasytu, magnetytu i węglanów [2,39,40].

W Polsce aktualnie wydobywa się ponad 85mln ton węgla kamiennego rocznie co stanowi około 2,5% światowego wydobycia tej kopaliny [39]. Wydobycie prowadzi się w dwóch głównych zagłębiach węglowych: Górnośląskim i Lubelskim. Węgla brunatnego wydobywa się corocznie w Polsce około 60mln ton, co stanowi około 6,5% światowego wydobycia [38]. Energetyka zawodowa zużywa około 60% węgla kamiennego i praktycznie 100% węgla brunatnego. Wydobycie węgla brunatnego w Polsce prowadzi się w trzech zagłębiach: Bełchatowskim (60%), Konińskim (20%) i Turoszowskim (20%). Jak wynika z danych GUS-u podanych w tabeli 2.2., wydobycie tej kopaliny w ostatnim okresie jest niezmiennie. Przewiduje się jednak, że po uruchomieniu największego w Europie bloku energetycznego, który ma powstać w elektrowni w Bełchatowie, ilość wydobywanego i spalane go węgla brunatnego w Polsce może wzrosnąć [38,42].

Tabela. 2.2.

Wydobycie i zużycie węgla kopalnych w Polsce wg GUS [38]

Dane z roku:	2000	2005	2006	2007
WĘGIEL KAMIENNY				
Wydobycie [tyś. t]:	103331	97904	95223	88313
Zużycie krajowe [tyś. t]:	84890	78722	83693	84587
Zużycie w energetyce [tyś. t]:	51628	50903	53117	52937
WĘGIEL BRUNATNY				
Wydobycie [tyś. t]:	59497	61637	60845	57538
Zużycie krajowe [tyś. t]:	59487	61589	60801	57528
Zużycie w energetyce [tyś. t]:	59149	61075	60231	56895

W polskich elektrowniach i elektrociepłowniach węgiel spala się stosując konwencjonalne paleniska pyłowe lub paleniska warstwowe ze złożem fluidalnym. W mniejszych jednostkach energetycznych (elektrociepłownie, ciepłownie) stosowane są tradycyjne paleniska rusztowe, które aktualnie ulegają likwidacji. W pierwszych dwóch wymienionych paleniskach węgiel przed spaleniem musi być zmielony. Do przemiału węgla brunatnego stosuje się młyny szybkobieżne: bijakowe i wentylatorowe, do węgla kamiennego przeważnie młyny średniobieżne: misowo-rolkowe, lub też wolnobieżne: kulowe [43]. W prawie wszystkich młynach węgiel suszony jest w trakcie przemiału. Dalszy opis dotyczy jedynie palenisk konwencjonalnych (pyłowych) węgla kamiennego, gdyż z tego typu palenisk powstają popioły lotne będące przedmiotem badań niniejszej pracy.

Z badań wynika, że węgiel kamienny najbardziej ekonomicznie spala się gdy 65÷75% ziaren węgla ma wymiary mniejsze od 88 μ m, oraz gdy 95% ziaren jest mniejsza od 200 μ m [44]. Zmielony węgiel poprzez palniki pyłowe (najczęściej typu wirowego) jest wprowadzany do kotłów pyłowych. W komorze istnieje strefa maksymalnych temperatur rzędu 1450÷1600°C określana jako „jądro” komory spalania. W celu najefektywniejszego spalania, pył węglowy wprowadzony jest w ruch wirowy wokół „jądra” komory spalania. Pomimo tego pewna niewielka część pyłu węglowego nie przechodzi przez strefę maksymalnych temperatur. W konsekwencji istnieje pewna ilość niespalonego węgla. Pomimo, że temperatura w jądrze pieca jest większa niż temperatura topnienia większości materiałów zawartych w węglu to i tak około 20-50% z tych minerałów pozostaje nie stopiona [2].

Spalanie ziaren węgla jest procesem wieloetapowym obejmującym szereg procesów fizykochemicznych, przy czym najważniejszym jest proces utleniania węgla i wydzielenie energii w postaci ciepła. Do około 350°C następuje odparowanie wody fizycznie zaabsorbowanej na powierzchniach oraz początkowe wydzielanie części lotnych. W przedziale temperatur od 350°C do 600°C ziarno węgla ulega mięknięciu sprzyjając dalszemu uwalnianiu części lotnych. Materiały ilaste będące w węglu kamiennym zaczynają ulegać procesowi dehydroksylacji czyli procesowi uwalniania jonów OH⁻ z warstwy metylo-tlenowo-wodorotlenowej [45]. Powyżej 600°C następuje pęcznienie termiczne, odgazowywanie a następnie samozapłon i tworzenie się sadzy. Wymienione dotychczas procesy trwają zaledwie od 0,01 do 0,2 sekundy. Kolejny właściwy etap spalania pozostałości koksowej trwa od 0,5 do 5 sekund. W czasie tego etapy utlenia się czysty węgiel pozostawiając części mineralne, towarzyszy temu fragmentacja ziaren [46,47]. Na tym etapie zaczynają się formować właściwe ziarna popiołu lotnego. Mocno zdyspergowana substancja mineralna topi się i będąc w zawieszeniu przybiera kształt kuli. Jednocześnie dalsze odgazowywanie powoduje pęcznienie większości z powstałych kul. W ten sposób powstają tak zwane mikrosfery. Mniejsze z kropeł stopu oraz krople stopu o niskiej lepkości nie tworzą mikrosfer, gdyż powstające w ich wnętrzu gazy mają możliwość migracji do ich powierzchni. Po wyjściu z komory spalania, krople stopu ziaren popiołu lotnego ulegają szybkiemu schłodzeniu, któremu towarzyszy ich witrifikacja [48].

Grubsze frakcje pozostałości po spalaniu węgla tj. żużle paleniskowe gromadzą pod rusztem, drobniejsze - popioły lotne wraz z gazami odlotowymi są przy pomocy wentylatorów, wyciągane z komory pieca. Z całkowitej ilości nie spalonych części ok. 75-85% opuszcza komorę spalania wraz z gazami odlotowymi [2]. Popioły są oddzielane od strumienia gazów odlotowych przy pomocy najczęściej trzech sekcji (stref) elektrofiltrów. Naładowane elektrostatycznie w niejednorodnym silnym polu elektrycznym ziarna popiołu lotnego osadzają się na elektrodzie o ładunku przeciwnym. Z elektrody są cyklicznie strącane do trzech równoległych rękawów zbiorczych. Stamtąd, drogą pneumatyczną są transportowane do wspólnego zbiornika retencyjnego. Selektywne pozyskanie popiołów

lotnych na tym etapie, wymagało by modernizacji systemów transportu pneumatycznego i wstawienia dodatkowych silosów retencyjnych.

2.1.2. Klasyfikacja popiołów lotnych.

Termin popioły lotne odnosi się do całej gamy ubocznych produktów spalania – UPS, które ze względu na wysoki stopień rozdrobnienia są porywane przez strumień gazów odlotowych, a następnie oddzielone mechanicznie lub elektrostatycznie. Popioły lotne są produktami bardzo różnorodnymi, z tego względu wprowadza się kryteria klasyfikacji popiołów ze względu na:

1.) Rodzaj paleniska:

- a) popioły lotne z konwencjonalnych palenisk pyłowych,
- b) popioły lotne z kotłów z warstwą fluidyzacyjną.

2.) Skład chemiczny i rodzaj spalonego węgla:

2.2.) Według *Jarrige’go* [49]:

- a) popioły lotne krzemionkowo-glinowe z przewagą SiO_2 ,
- b) popioły lotne glinowe-krzemionkowo z przewagą Al_2O_3 ,
- c) popioły lotne siarczanowo-wapniowe z przewagą związków wapnia.

2.2.) Według polskich kryteriów [50,51]:

- a) popioły lotne krzemionkowe,
- b) popioły lotne krzemionkowo-glinowe,
- c) popioły lotne krzemionkowo-wapniowe.

2.3.) Według amerykańskiej normy ASTM C 618 [52]:

- a) popiół lotny klasy F (popiół lotny z węgla kamiennego),
- b) popiół lotny klasy C (popiół lotny z węgla brunatnego).

3) Ze względu na rodzaj instalacji do odsiarczania spalin:

- a) popiół z mokrej metody odsiarczania spalin,
- b) popiół z półsuchej metody odsiarczania spalin,
- c) popiół z suchej metody odsiarczania spalin.

4.) Skład ziarnowy.

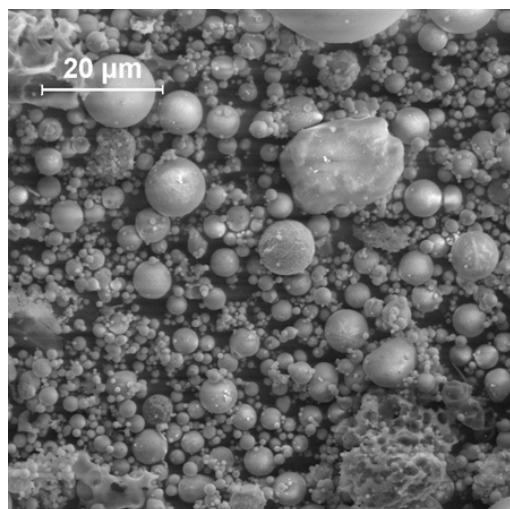
5.) Ilości niespalonego węgla.

Ad.1.

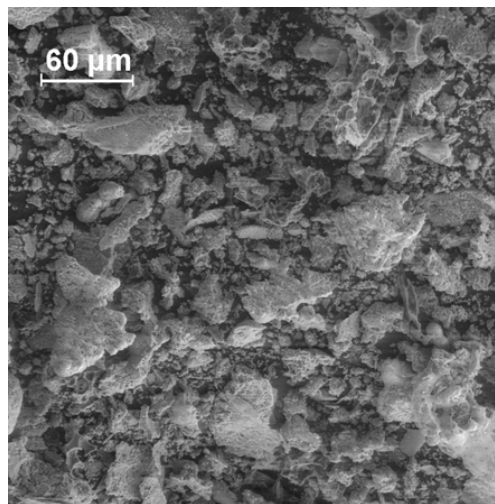
Popioły lotne z konwencjonalnych palenisk pyłowych powstają w temperaturze 1200-1600°C z drobno zmielonego węgla. Takie popioły lotne zawierają ponad 50% fazy szklistej oraz składniki krystaliczne: mullit i β -kwarc. Ziarna charakteryzują się kulistą i sferyczną budową morfologiczną. (Rys.2.1.) [2].

Popioły lotne z kotłów z warstwą fluidyzacyjną powstają w temperaturze około 850°C ze skruszonego węgla. Popioły te, zawierają znaczne ilości fazy bezpostaciowej w postaci

zdehydroksylowanych minerałów ilastych. Ziarna charakteryzują się gąbczastą i nieregularną budową (Rys.2.2.) [4]. Więcej informacji na temat spalania fluidalnego i kotłów z warstwą fluidalną znajduje się w punkcie 2.3.4. niniejszej pracy.



Rys. 2.1. Popiół lotny z kotła konwencjonalnego



Rys. 2.2. Popiół lotny z paleniska fluidalnego

Ad.2.1.

W 1969 roku *Jarrige* podał pierwszą klasyfikację popiołów lotnych w oparciu o kryteria składu chemicznego [49]. Kryteria wyraźnie wskazywały istnienie trzech odmian popiołów lotnych w zależności od rodzaju spalonego węgla. W warunkach polskich postawione kryteria były zbyt restrykcyjne, tak że większość popiołów niezależnie od rodzaju spalonego węgla należało sklasyfikować jako popioły lotne krzemionkowo-glinowe z przewagą SiO_2 .

Ad.2.2.

W oparciu o klasyfikację podaną przez *Jarrige*'go powstała polska klasyfikacja popiołów lotnych [51], która została ujęta w normie branżowej BN-79/6722-09¹ [50], klasyfikująca popioły lotne na trzy rodzaje. Pierwszy rodzaj: popioły lotne krzemionkowe oznaczone symbolem „K”, są to popioły powstające w wyniku spalania węgla kamiennego. Popioły krzemionkowo-glinowe oznaczone symbolem „G” powstające w wyniku spalania węgla brunatnego z dominującym udziałem minerałów ilastych w niepalnych składnikach węgla (węgiel z Zagłębia Turoszowskiego). Ostatnim rodzajem są popioły lotne krzemionkowo-wapniowe oznaczone symbolem „W”, powstające w wyniku spalania węgla brunatnego zawierającego znaczne ilości związków wapnia (węgiel z Zagłębia Konińskiego i Bełchatowa). W tabeli 2.3. przedstawiono charakterystykę chemiczną poszczególnych rodzajów popiołów lotnych.

¹ Norma branżowa BN-79/6722-09 jest obecnie nieaktualna, jednakże podana klasyfikacja jest nadal użyteczna do rozróżnienia popiołów lotnych pochodzących z różnych odmian węgla.

Tabela 2.3.

Klasyfikacja polska popiołów lotnych według składu chemicznego [50]

Rodzaj popiołu lotnego	Symbol	Zawartość składników [% wag.]			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
Krzemionkowy	K	> 40	< 30	<10	< 4
Krzemionkowo-glinowy	G	> 40	≥ 30	<10	< 3
Krzemionkowo-wapniowy	W	> 30	< 30	>10	≥ 3

Ad.2.3.

W literaturze anglojęzycznej [9, 53] często spotka się klasyfikację popiołów lotnych podaną w amerykańskiej normie ASTM C 618. Klasyfikacja ta, oparta jest o rodzaj węgla, z którego pochodzą popioły lotne. Popioły lotne powstające w wyniku spalania węgla bitumicznego określane są jako popioły lotne klasy F, a są to głównie popioły krzemionkowe. Popioły klasy F posiadają właściwości pucolanowe czyli wiążą w po dodaniu wody w obecności wodorotlenku wapnia. Popioły lotne powstające w trakcie spalania węgla subbitumicznych i lignitów są bogate w tlenek wapnia i określa się jako popioły klasy C. Popioły lotne klasy C mają właściwości wiążące czyli wiążą po dodaniu wody. Aby dany popiół lotny został zakwalifikowany do danej klasy musi spełniać dodatkowe parametry chemiczne podane w tabeli 2.4. [52,54].

Tabela 2.4.

Wymagania składu chemicznego podane dla popiołów lotnych w normie ASTM C 618 [52]

Składnik	Zawartość [% wag.]	
	popiół lotny klasy F	popiół lotny klasy C
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	≥ 70	≥ 50
SO ₃	≤ 5	≤ 5
Straty prażenia	≤6 *	≤6
Alkalia (w przeliczeniu na Na ₂ O)	≤1,5**	≤1,5**

* - wymaganie może być złagodzony do 12%,

** - wymagane tylko w zastosowaniu z kruszywem reaktywnym

Ad.3.

W polskich elektrowniach odsiarczanie spalin przeprowadza się trzema metodami: mokrą, półsuchą oraz suchą. Rodzaj zastosowanej metody odsiarczania wpływa na skład chemiczny i fazowy popiołów lotnych. W rozdziale 2.3.4. zamieszczono więcej informacji o budowie instalacji odsiarczania oraz wpływu zastosowanej metody na właściwości popiołu [4,55,56].

Ad.4.

Popiół lotny jest materiałem proszkowym. Jego dotychczasowe zastosowania nie przewidują jego mielenia, gdyż jest ono bardzo mało-wydajne. Popiół lotny stosuje się więc bezpośrednio, stąd też wymaga się pewnej kontroli składu ziarnowego. Skład ziarnowy, jest dodatkowym kryterium podziału popiołów lotnych. Zamiast podawać całą krzywą składu ziarnowego wprowadza się kryteria uziarnienia jako procent udziału nadziarna lub podziarna danego sita. W Polsce, pierwszy tego typu podział wprowadzała norma branżowa BN-79/6722-09 [50]. Kryterium tego podziału popiołów lotnych, był udział odsiewu (nadziarna) na sicie o boku oczka kwadratowego 63-71 μ m. W ten sposób rozróżniono trzy rodzaje popiołu:

- popiół drobny – poniżej 30% wagowych,
- popiół średni – 30-50% wagowych,
- popiół gruby – powyżej 50% wagowo.

Obecnie, norma PN-EN 450-1:2005 [55] wprowadza dwie kategorie uziarnienia popiołu opierające się na ich miarkości czyli ilości nadziarna w analizie na mokro na sicie 45 μ m:

- popiół kategorii N – miarkość nie przekracza 40% masy,
- popiół kategorii S – miarkość nie przekracza 12% masy.

Bastian [2] zaproponował własny podział popiołów lotnych według dwóch kryteriów uziarnienia: pozostałości na sicie 80 μ m, przelotu na sicie 63 μ m, oraz powierzchni właściwej oznaczonej metodą Blaine'a (Tab.2.5.).

Tabela 2.5.

Podział popiołów lotnych pod względem ich uziarnienia [2]

Rodzaj popiołu	Pozostaje na sicie 80 μ m maks. [%]	Przechodzi przez sito 63 μ m min. [%]	Powierzchnia właściwa (<i>Blaine</i>) cm ² /g
Bardzo drobny	5	90	>3500
Drobny	15	70	2500 – 3500
Gruby	25	50	1500 – 2500
Bardzo gruby	> 25	< 50	< 1500

Ad.5.

W popiele lotnym zawsze istnieją pewne ilości niespalonego węgla. Oznacza się je metodą strat prażenia w temperaturze 900 lub 1000°C. Duże ilości niespalonego węgla nie są pożądane, gdyż z jednej strony świadczą o braku odpowiedniej optymalizacji procesu spalania węgla, z drugiej strony negatywnie wpływają na procesy otrzymywania materiałów budowlanych, w których się je stosuje. I tak na przykład w materiałach wiążących i betonach zwiększają czas wiązania i obniżają mrozoodporność. W ceramice budowlanej duże ilości

niespalonego węgla w poważny sposób utrudniają spiekanie, zwiększają energochłonność poprzez wydłużenie czasu wypalenia węgla, oraz podwyższają emisję CO₂. Wprowadza się więc kryteria podziału popiołów lotnych, według ilości strat prażenia. Norma BN-79/6722-09 [50] dzieli popioły lotne na trzy rodzaje, według strat prażenia w 900°C:

- 1 – popiół lotny wykazujący zmianę masy po prażeniu poniżej 5%,
- 2 – popiół lotny wykazujący zmianę masy po prażeniu 5-10%,
- 3 – popiół lotny wykazujący zmianę masy po prażeniu powyżej 10%.

Natomiast norma PN-EN 450-1:2005 [55] wprowadza trzy kategorie popiołów lotnych według strat prażenia w temperaturze 1000°C. Norma dopuszcza pewną zmienność strat prażenia, w czasie użytkowania kotła i wyróżnia następujące kategorie popiołu lotnego:

- kategoria A – straty prażenia do 5%,
- kategoria B – straty prażenia od 2 do 7%,
- kategoria C – straty prażenia od 4 do 9%.

2.1.3. Właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych.

2.1.3.1. Skład chemiczny

Popioły lotne, ze względu na skład chemiczny i obróbkę termiczną można zaliczyć do materiałów ceramicznych, które powstają w trakcie technologicznego pozyskiwania energii z węgla. Inaczej ujmując popioły są odpadem ceramicznym. Poza niewielką ilością niespalonych części organicznych zawierają tlenki typowe jak dla ceramiki: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, SO₃. W mniejszych ilościach występują następujące tlenki: P₂O₅, TiO₂, MnO, BaO, i inne [2]. W tabeli 2.6. podano przykładowe składy chemiczne popiołów lotnych kamionkowych. Z danych tych wynika, że popioły lotne zawierają stosunkowo mało tzw. tlenków zasadowych CaO i MgO, Na₂O, K₂O, a dużo tlenków kwaśnych SiO₂, Al₂O₃. Wspomniane tlenki kwaśne występują głównie w fazie szklistej. W konsekwencji tego, wykazują dużą reaktywność (pucolanową) w środowisku alkaicznym. W wyniku reakcji pucolanowych powstają produkty o właściwościach hydraulicznych. Tlenki kwaśne zdolne do reakcji pucolanowych określa się mianem pucolan [8].

Skład chemiczny popiołu lotnego jest uzależniony od wielu czynników, spośród których do najważniejszych należy zaliczyć [2,4]:

- a) skład chemiczny i fazowy części mineralnych węgla,
- b) uziarnienie pyłu węglowego,
- c) temperatura i czas spalania,
- d) budowa kotła

Tabela 2.6.

Przykładowe składy chemiczne popiołów lotnych krzemionkowych

Składnik	Skład popiołów lotnych [% wag.]			
	popiół lotny 1 źródło [57]	popiół lotny 2 źródło [58]	popiół lotny 3 źródło [58]	popiół lotny 2 źródło [56]
SiO ₂	54,36	53,43	51,37	51,3
Al ₂ O ₃	28,20	21,49	25,92	27,1
Fe ₂ O ₃	8,66	6,77	6,98	8,7
CaO	2,06	3,09	3,45	3,3
MgO	1,02	2,72	2,77	2,8
Na ₂ O	0,32	2,68	2,86	0,7
K ₂ O	2,33	1,14	0,92	3,3
TiO ₂	1,35	0,74	0,96	b.d.
SO ₃	0,38	b.d.	b.d.	0,4
reszta	1,32	1,07	1,62	0,9
straty prażenia	b.d.	6,87	3,15	1,5

Skład chemiczny popiołów lotnych jest w głównej mierze funkcją składu chemicznego części mineralnych węgla, co nie oznacza, że jest taki sam. Różnice we wspomnianych składach wynikają głównie z tego, że tylko część spośród niepalnych składników tworzy popioły lotne. Reszta gromadzi się pod rusztem jako żużel paleniskowy lub opuszcza instalacje piecową w postaci najdrobniejszej frakcji popiołów, nie wychwycona przez elektrofiltry. Dodatkowe różnice w składach chemicznych między popiołem lotnym i częściami mineralnymi węgla wynikają z przemian termicznych minerałów w czasie spalania: dehydroksylacji minerałów ilastych, dekarbonatyzacji węglanów, sublimacji związków siarki i alkaliów itp. Ponadto, w popiele lotnym znajduje się niespalony węgiel, którego ilość zależy od wielu czynników. Skład ziarnowy pyłu węglowego wyraźnie wpływa na zawartość niespalonego węgla w popiele lotnym. Im węgiel jest drobniej zmielony tym mniej strat prażenia popiołów lotnych [59]. Im wyższa temperatura i dłuży czas spalania tym mniejsza zawartość niespalonego węgla w popiele lotnym. Również im wyższa temperatura i dłuży czas spalania tym intensywniejsza sublimacja związków siarki i alkaliów, a tym samym mniejsza ich koncentracja w popiele lotnym [60]. Nie bez znaczenia na skład chemiczny ma sama budowa paleniska. W zależności od konstrukcji paleniska, różna jest ilość niespalonego węgla w popiołach lotnych. Budowa kotła wpływa także na stosunek ilości powstających popiołów lotnych do żużla paleniskowego [5,57]. Wreszcie skład chemiczny popiołów lotnych jest również uzależniony od strefy elektrofiltru w której jest wychwytywany popiół lotny [61].

Warto zauważyć, że popiół jest materiałem mocno zdyspergowanym, gdzie pojedyncze ziarna w dużym stopniu różnią się składem chemicznym. Prawie zawsze ziarna popiołu lotnego zawierają krzemionkę, tlenek glinu oraz tlenek żelaza, ale jedynie w niektóre z ziarnach zawierają tlenek magnezu i wapnia [62]. Rozrzut składu chemicznego ziaren jest na tyle duży, iż można przypuszczać, że pojedyncze ziarna zawierają małą ilość faz lub są reprezentowane przez pojedyncze fazy. Niektóre spośród ziaren mają naturalne właściwości magnetyczne i można je stosunkowo łatwo oddzielić od całości. Im więcej popiół lotny zawiera tlenku żelaza, tym większa w nim zawartość frakcji magnetycznej [63-66].

Pomimo wspomnianych różnorodności składu chemicznego, należy zaznaczyć, że popioły lotne kamionkowe mają stabilny skład chemiczny jeżeli pochodzą z tego samego węgla i z tego samego paleniska [67-69]. Duża jednorodność popiołu lotnego kamionkowego jest niewątpliwie korzystna przy jego zastosowaniach jako surowca do produkcji wszelkiego rodzaju materiałów budowlanych.

2.1.3.2. Skład fazowy

Krzemionkowe popioły lotne zawierają od 30% do nawet 90% fazy amorficznej, przy czym najczęściej ilość ta mieści się w granicach od 50 – 60 % [2,4,70]. Poza niewielką ilością amorficznego węgla (sadzy) i zdehydroksyloowanych minerałów ilastych, fazę amorficzną stanowi szkło. Ze względu na podobieństwo składów chemicznych do bazaltu mówi się, że szkło popiołów lotnych jest typu bazaltowego. Im wyższa jest temperatura spalania węgla tym więcej powstaje fazy szklistej. Głównymi składnikami krystalicznymi popiołów lotnych krzemionkowych są mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) i niskotemperaturowa odmiana kwarcu ($\beta\text{-SiO}_2$). Często w popiołach lotnych występują także: hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetyt (Fe_3O_4),. Sporadycznie, w śladowych ilościach mogą występować w popiołach lotnych: spinel właściwy (MgAl_2O_4), wolne wapno (CaO_w), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhydryt (CaSO_4), ferryt dwuwapniowy ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), anataz lub rutil (TiO_2) i inne [2,48,71].

β -kwarc występuje głównie w grubszych frakcjach popiołu lotnego [2,61]. Kwarc w popiele lotnym przeważnie pochodzi z ziaren piasku rozproszonego w skałach ilastych węgla. W trakcie spalania węgla, kwarc nie ulega stopieniu [72], ale przechodzi przemiany polimorficzne: w temperaturze 573°C β -kwarc w α -kwarc, oraz w temperaturze 870°C α -kwarcu w α -trydymit. Pierwsza z wymienionych przemian polimorficznych zachodzi bardzo szybko (z przesunięciem kątowym). Druga przemiana polimorficzna zachodzi bardzo powoli i w warunkach szybkiego chłodzenia jest praktycznie nieodwracalna (przemiana z przebudową)[73]. W popiołach lotnych istnieje również krzemionka drobnokrystaliczna lub nawet amorficzna, która powstała jako produkt uboczny mulityzacji zdehydratyzowanych minerałów ilastych [74].

Ziarna mullitu występują w postaci bardzo drobnych igieł lub „beleczek”, umiejscowionych w warstwach przypowierzchniowych i powierzchniowych, sferycznych

ziaren popiołu lotnego. Czasami ziarna mullitu stanowią inkluzje wewnątrz sferycznych ziaren szkła [72,75]. Zarodki mullitu powstają z zdehydratyzowanych minerałów ilastych. Powyżej temperatury 1100°C prawdopodobnie może nastąpić rozrost ziaren mullitu.

Hematyt powstaje w wyniku dysocjacji termicznej syderytu (FeCO_3) w temperaturze około 450-590°C, lub poprzez utlenienie i rozpad pirytu (FeS_2) w temperaturze powyżej 540°C. Część hematytu w popiołach lotnych pochodzi pośrednio poprzez fazę maghemitową ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) z utlenienia magnetytu. W temperaturze 680°C hematyt przechodzi ze stanu antyferromagnetycznego w stan paramagnetyczny. Obecność magnetytu w popiołach lotnych wynika z jego obecności w częściach mineralnych węgla. Tam z kolei powstał w warunkach hydrotermalnych przeobrażeń wodorotlenków żelaza i osadów [76]. Magnetyt posiada naturalne silne właściwości magnetyczne stad też ziarna zawierające magnetyt są nieobojętne magnetycznie i jak już wspomniano można je stosunkowo łatwo odseparować [63-66].

Według autora niniejszej pracy wszystkie minerały występujące w popiołach lotnych można podzielić na trzy grupy ze względu na sposób w jaki powstały:

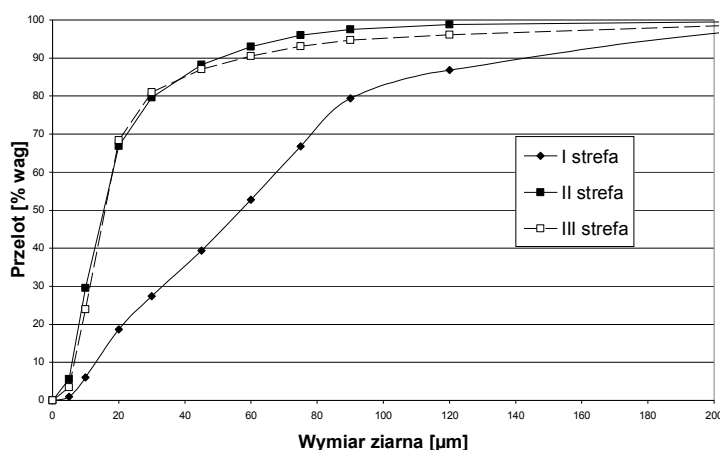
1. minerały pierwotnie występujące węgla,
2. minerały, które wykryły się z fazy ciekłej,
3. minerały, które powstały w trakcie obróbki cieplnej w wyniku:
 - a) reakcji syntezy,
 - b) reakcji rozpadu.

Pierwszą grupę stanowią minerały o wysokiej temperaturze topnienia lub też minerały, które z powodu zawirowań nie przeszły przez jądro spalania. Do tej grupy minerałów można zaliczyć kwarc. Drugą grupę stanowią minerały, które pomimo szybkiego chłodzenia wykryły się z fazy ciekłej. Ostatnią grupę stanowią związki, które są produktami syntezy termicznej jak np. ferryt dwuwapniowy, lub produktami dysocjacji termicznej: mullit, wolne wapno. W podanej klasyfikacji minerałów pominięto przemiany polimorficzne.

2.1.3.3. Właściwości fizyczne

Popioły lotne mają barwę od szarej, po szaro-brunatną do jasno-brunatnej. Ciemną barwę popiołów lotnych powodują części niespalonego węgla, a także ziarna magnetytu. Barwa brunatna spowodowana jest obecnością ziaren hematytu.

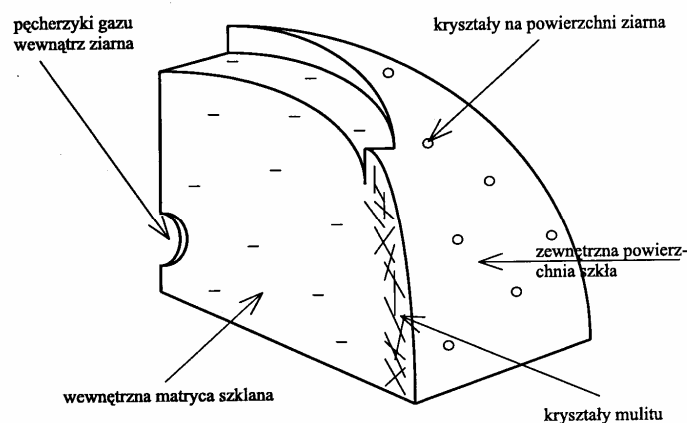
Popioły lotne mogą mieć bardzo różnorodny skład ziarnowy, który przede wszystkim jest uzależniony od rodzaju węgla i jego stopnia zmielenia. Najdrobniejsze ziarna nie przekraczają średnicy jednego mikrometra, najgrubsze sporadycznie mogą przekraczać nawet średnice 200 mikrometrów [2, 72]. Skład ziarnowy popiołu lotnego zależy od samej strefy elektrofiltru, z której popiół lotnych został wytracony ze strumienia gazów odlotowych. Rysunku 2.3 przedstawia wykres składu ziarnowego popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltru. Wynika z niego, że popioły z I strefy jest zdecydowanie bardziej gruboziarnisty od popiołów lotnych z pozostałych stref [77,78].



Rys. 2.3. Skład ziarnowy popiołów lotnych (przełot na sicie) [78].

Ziarna popiołu lotnego są morfologicznie bardzo różnorodne. Jak już wspomniano w punkcie 2.1.2., popiół lotny składa się głównie z kulistych i sferycznych ziaren. Kuliste i owalne ziarna pełne w środku stanowią najczęściej drobniejszą frakcję popiołu. Mikrosfery inaczej zwane cenosferami, czyli szkliste sfery wypełnione gazami takimi jak: H_2 , N_2 , CO , H_2O , Ar , CO_2 stanowią najczęściej grubsze frakcje popiołu lotnego, czasami przekraczające średnice $100\mu\text{m}$. Sfery mogą występować w postaci tak zwanych multisfer inaczej zwanych plerosferami, czyli sfer wypełnionych mniejszymi kulistymi ziarnami [75]. Oprócz ziaren kulistych w popiołach lotnych mogą występować także ziarna o nieregularnej budowie i chropowatej lub gąbczastej powierzchni. Można je podzielić ze względu na ich wielkość i skład mineralny. Ziarna najgrubsze są reprezentowane przez okruchy niespalonego węgla oraz ziarna kwarcu. Nieco drobniejsze frakcje tworzą gąbczaste ziarna o porowatej strukturze. Są to minerały, których struktura uległa zniszczeniu w trakcie procesów cieplnych (dekarbonatyzacja, dehydroksylacja), ale ziarna te nie uległy stopieniu. Najdrobniejsze frakcje tworzy pył grafitowy.

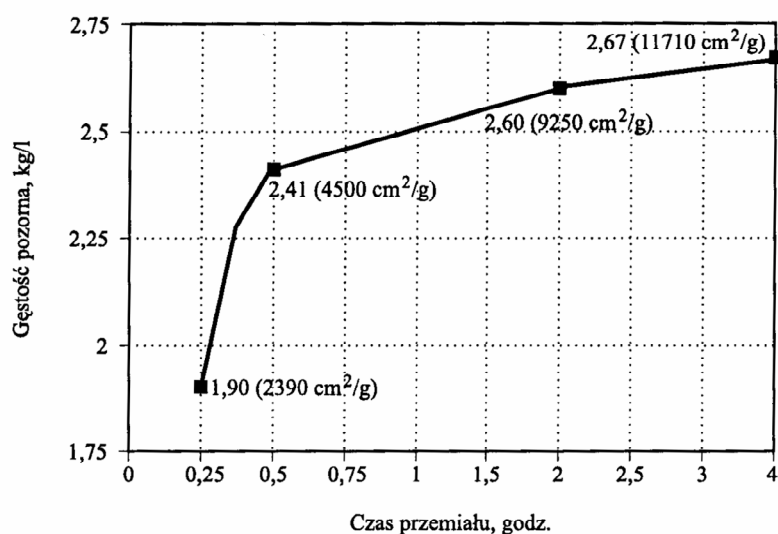
Przykładowy model ziarna kulistego popiołu lotnego zaproponowali *Dudas* i *Warren* [75].



Rys.2.4. Model budowy ziarna popiołu lotnego [75]

Zgodnie z tym modelem typowe ziarno zbudowane jest ze szklistej matrycy. W wewnętrznej części matrycy występują zamknięte pęcherzyki gazów. W warstwie przypowierzchniowej szklanej matrycy zatopione są drobne kryształy igielkowe mullitu. Na powierzchni modelowego ziarna osadzone są drobne kryształy minerałów popiołu lotnego. Uważa się, że powierzchnia szklanych ziaren popiołu lotnego jest powleczone cienką warstwą elektrostatycznie osadzonego pyłu grafitowego.

Gęstość piknometryczna popiołów lotnych waha się w granicach 1900 – 2800 kg/m³, przy czym najczęściej wynosi około 2000 kg/m³ [2]. Ze względu na duży udział sfer w ziarnach, gęstość i powierzchnia właściwa rośnie po zmieleniu o czym informuje rysunek 2.5. [62].

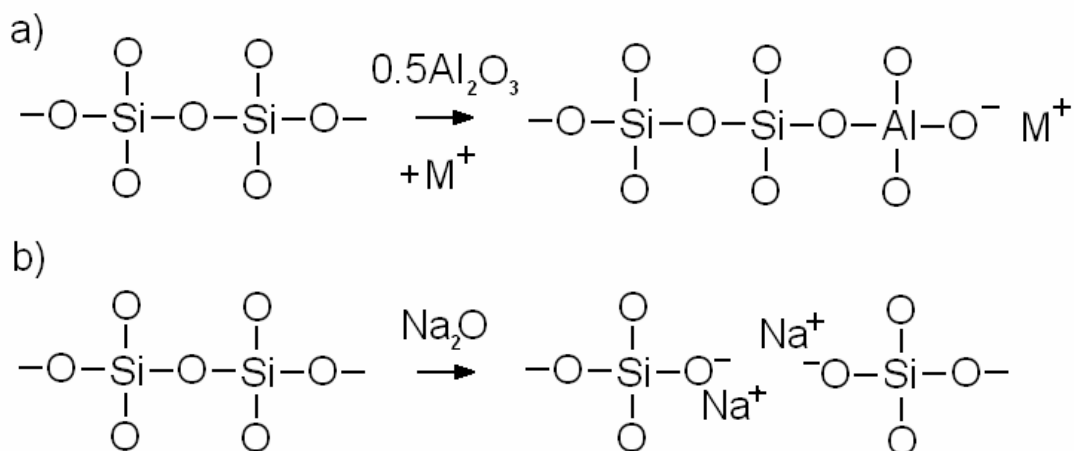


Rys. 2.5. Wpływ przemiału na gęstość pozorną oraz powierzchnię właściwą wg. Blaine'a popiołów lotnych [62]

2.1.3.4. Budowa szkła popiołów lotnych

Jak wspomniano, faza szklista stanowi ponad połowę zawartości popiołów lotnych z węgla kamiennego. Z tego względu warto opisać budowę fazy szklistej oraz procesy i zjawiska towarzyszące jej powstawaniu. Podstawowymi jej jednostkami strukturalnymi i jednocześnie szkłotwórczymi są: tetraedry krzemotlenowe i glinotlenowe. Tetraedry połączone są narożnikami, tak zwanymi mostkami tlenowymi tworząc sztywny szkielet, zwany więźbą szkła. Podstawienie izomorficzne Si⁴⁺ ↔ Al³⁺ w tetraedrach powoduje powstanie dodatkowego ładunku ujemnego tetraedru. Ponadto nie wszystkie naroża tetraedrów tworzą mostki tlenowe, część tlenów tworzy wiązania terminalne Si-O⁻. Mówi się że więźba szkła jest „porozrywana”, przez co również tworzy się dodatkowy ładunek ujemny. Obecność kationów zasadowych Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ kompensuje ładunek wynikający z podstawień izomorficznych Si⁴⁺ ↔ Al³⁺ w tetraedrach i rozerwanych mostków tlenowych

(rys.2.6.). Tlenki metali zasadowych są zwane przez *Zachariasena* tlenkami modyfikującymi i mogą stanowić do 50% ilości molowych krzemionki [48, 73, 79].



Rys. 2.6. Schematy defektów więzby szkła popiołów lotnych [48].

Jedną z podstawowych, skutkowych definicji szkła, jest definicja mówiąca, że szkło jest strukturą posiadającą uporządkowanie w czasie, a nie posiadającej uporządkowania (dalekiego zasięgu) w przestrzeni. Pierwsza cecha – uporządkowanie w czasie jest charakterystyczna jedynie dla ciał stałych. Druga cecha - brak uporządkowania dalekiego zasięgu, a jedynie uporządkowanie bliskiego zasięgu jest cechą charakterystyczną dla cieczy. Szkło nie posiada swojej trwałości termodynamicznej w całym zakresie parametrów termodynamicznych: temperatury, ciśnienia. Jest więc, jest to struktura dynamiczna, zmieniająca się. Zmiany te, nie mają charakteru równowagowego, a są ukierunkowane do stanu posiadającego zakres termodynamiczny w danych warunkach. Kinetyka tych przemian jest na tyle znikoma, że można w przybliżeniu określać te struktury jako uporządkowane w czasie [73].

Jak już wspomniano szkło posiada strukturę bliskiego uporządkowania przestrzennego w obszarze tetraedrów krzemio- i glinotlenowych. Z badań NMR widm szkieł krzemianowych wynika, że zgodnie z teorią Lebiedev'a istnieją uporządkowania średniego zasięgu 6-20Å w obszarze malutkich krystalitów zwanych dalej domenami. Domeny mają uporządkowanie krystalograficzne tożsamy odpowiednim wysokotemperaturowym odmianom polimorficznym związków krystalicznych [73, 79].

W popiołach lotnych faza szklista jest rozproszona w ziarnach. Szkliste ziarna popiołu lotnego dosyć znacznie różnią się gęstością i składem chemicznym. Faza szklista popiołów lotnych jest więc heterogeniczna [65,80-82]. Według jednego z tych źródeł istnieją następujące skrajne odmiany szkła [48]:

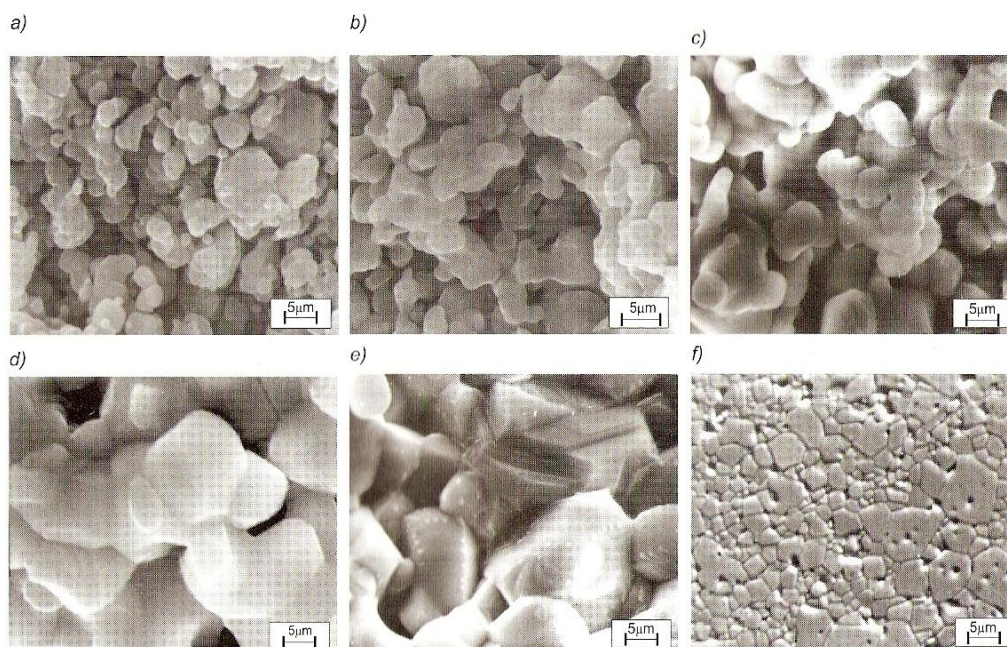
- 1) Szkło typu I – jest to szkło o niskiej gęstości, wysokim stosunkiem zawartości SiO₂ do Al₂O₃, oraz niską zawartością tlenków modyfikujących. Szkło tego typu tworzy grubsze, sferyczne ziarna popiołu lotnego.

- 2) Szkło typu II – jest to szkło o wysokiej gęstości, niskim stosunkiem zawartości SiO_2 do Al_2O_3 , oraz wysoką zawartością tlenków modyfikujących. Szkło tego typu tworzy drobniejsze, kuliste i pełne w środku ziarna popiołu lotnego.

Ziarna o dużej zawartości tlenków żelaza mają niską zawartości fazy szklistej. Skład i struktura fazy szklistej w dużym stopniu zależy od wielkości ziaren popiołów lotnych. W szkle drobniejszych ziaren popiołów lotnych stwierdza się większą ilość podstawień tetraedrów krzemotlenowych, tetraedrami glinotlenowymi oraz więcej tlenków alkaicznych rozrywających mostki tlenowe [83].

2.2. Charakterystyka procesów spiekania

Już w starożytności zauważono, że wyroby z gliny poddane obróbce ogniowej konsolidują się dając tworzywo wytrzymałe mechanicznie i odporne na działanie wody. W starożytnej Grecji wyroby takie nosiły nazwę „ho keramos”, stąd też ich późniejsza nazwa „ceramika”. Proces otrzymywania ceramiki nazywamy spiekaniem. Spiekanie jest podstawowym procesem technologicznego otrzymywania materiałów ceramicznych i metalicznych w trakcie ich termicznej obróbki. Makroskopowymi, fizycznymi aspektami spiekania są: skurcz objętościowy tworzywa w trakcie wygrzewania, spadek porowatości i nasiąkliwości oraz wzrost wytrzymałości mechanicznej wypalonego tworzywa. Spiekanie jest najogólniej definiując procesem uzyskiwania litych polikryształów z zdyspergowanego zbioru ziaren [84, 85].



Rys. 2.7. Zmiany mikrostruktury zachodzące w spiekany proszku w poszczególnych etapach spiekania [84]

W wyniku spiekania stopniowo zmniejsza się rozwinięcie powierzchni swobodnych spiekane go materiału, z czym wiąże się spadek potencjału termodynamicznego układu. W przybliżeniu można stwierdzić, że wyniku spiekania z dwóch powierzchni rozdziału ciało stałe – gaz powstaje jedna powierzchnia rozdziału ciało stałe – ciało stałe. Teoretycznie w układach zamkniętych proces ten powinien zachodzić samorzutnie po podniesieniu temperatury i przekroczeniu pewnej kinetycznej bariery aktywacji. Temperatura spiekania jest niższa od temperatury topnienia składników proszku i wacha się w zakresie 0,5-0,8 bezwzględnej temperatury topnienia. Eliminacja powierzchni swobodnej ziaren zachodząca w trakcie spiekania jest skutkiem mechanizmów przenoszenia masy i to zarówno na poziomie wędrówki pojedynczych atomów i molekuł jak i przemieszczaniu się całych ziaren. Co więcej transport masy w czasie spiekania odbywa się w fazie stałej, ciekłej i gazowej. Sumarycznie przenoszenie masy w trakcie spiekania jest ukierunkowane co oznacza, że w układzie istnieją siły i naprężenia, które je wywołują. Najbardziej prawdopodobne mechanizmy przenoszenia masy podczas spiekania przedstawia tabela 2.7.

Tabela 2.7.

Możliwe mechanizmy przenoszenia masy podczas spiekania [84]

Sposób przenoszenia masy	Mechanizm
Ruch pojedynczych atomów: - po swobodnych powierzchniach - po granicach ziaren - w objętości ziaren	Dyfuzja powierzchniowa Dyfuzja po granicach ziaren
Ruch całych ziaren	Poślizg po granicach ziaren (Przegrupowanie ziaren)
Ruch dyslokacji	Odształcenie plastyczne struktury ziaren
Ruch atomów i cząsteczek w fazie ciekłej	Dyfuzja i płynięcie lepkościowe w fazie ciekłej; rozpuszczanie i krystalizacja
Ruch atomów i cząsteczek w fazie gazowej	Przenoszenie masy przez fazę gazową drogą odparowania-kondensacji

Spiekanie jest więc procesem złożonym i obejmuje kilka mechanizmów spiekania w tym między innymi:

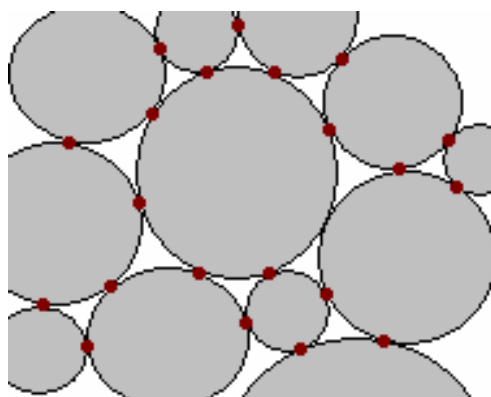
- dyfuzję po swobodnych powierzchniach i towarzyszący jej mechanizm szyjkowy,
- przegrupowanie ziaren,
- dyfuzję po granicach ziarnowych,
- dyfuzję objętościową,
- dyfuzję poprzez fazę gazową,

- spiekanie z udziałem fazy ciekłej i płynięcie makroskopowe,
- mechanizm rozrostu ziaren

Spiekanie obejmuje również zjawiska chemiczne, którym towarzyszy zmiana potencjału termodynamicznego: przemiany polimorficzne, reakcje w fazie stałej i ciekłej [84-89].

2.2.1. Dyfuzja powierzchniowa a mechanizm szyjkowy spiekania

W początkowych etapach spiekania, główną rolę odgrywa dyfuzja po swobodnych powierzchniach ziaren, zwana też dyfuzją powierzchniową. W zbiorze sprasowanych ziaren istnieją miejsca wzajemnego kontaktu, które są pierwotnymi miejscami tworzenia się tzw. szyjek (Rys. 2.8.)



Rys. 2.8. Schemat ulokowania ziaren z zaznaczonymi pierwotnymi strefami kontaktu.

Dyfuzja powierzchniowa podlega nieukierunkowanym ruchom cząstek po swobodnych powierzchniach ziarnowych. Wzajemne kontakty ziaren mogą utrudniać wspomniane ruchy dyfuzyjne stanowiąc dla nich niejako barierę. W konsekwencji, część z dryfujących cząstek zostanie osadzona w okolicy wzajemnego kontaktu ziaren, tworząc tym samym początkową granicę międzyziarnową, zwana inaczej - szyjką. Dyfuzja powierzchniowa powoduje więc powstanie szyjek, jednak ich rozrost jest tylko w niewielkim stopniu przez tą dyfuzję powodowany [86].

Początkowe etapy tworzenia się szyjek związane z dyfuzją po swobodnych powierzchniach praktycznie nie powoduje zbliżanie się center ziarnowych. Makroskopowo obserwowany tym samym znikomy skurcz spiekanych tworzyw. Należy niewątpliwie jednak uznać dyfuzję objętościową jako mechanizm spiekania ponieważ powodują spadek rozwinięcia powierzchni pierwotnej ziaren spowodowany utworzeniem szyjek. Wraz z ich utworzeniem pojawiają się naprężenia powodujące inne mechanizmy spiekania. Im bardziej drobnoziarnisty proszek tym większe znaczenie nabiera dyfuzja po powierzchni ziaren, ponieważ większa jest ilość powstających szyjek przypadająca w jednostce objętości [84, 88]. W przypadku spiekania ceramiki budowlanej, znaczenie dyfuzji po powierzchni ze względu na drobnoziarnistość minerałów ilastych jest stosunkowo duże.

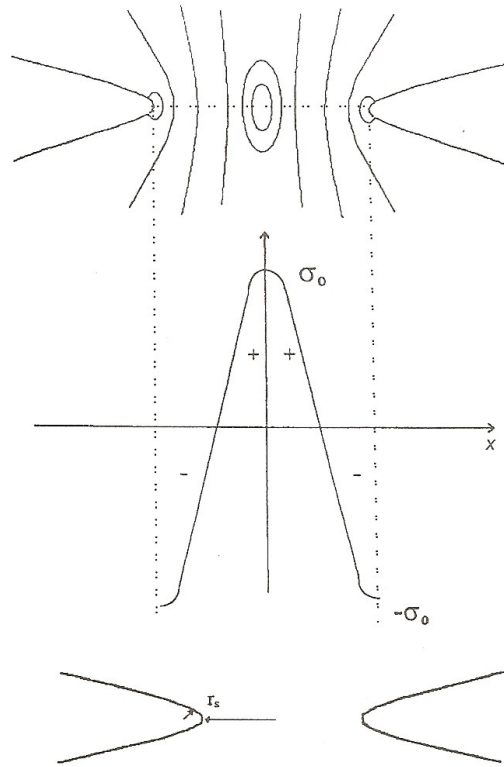
2.2.2. Przegrupowanie ziaren

Kolejnym ważnym mechanizmem spiekania jest mechanizm przegrupowania ziaren. Jak sama nazwa wskazuje mechanizm ten polega na reorientacji wzajemnych położeń całych ziaren. Przyczyną tej reorientacji, są naprężenia ściskające i ścinające wynikające z nieregularnego układu dyslokacji na granicach ziaren, które powodują nierównomierne wspinanie się dyslokacji. W konsekwencji ziarna ulegają wzajemnemu poślizgowi lub niewielkim ruchom rotacyjnym. Lokalne ciecze eutektyczne mogą ułatwiać mechanizmy wzajemnej reorientacji ziaren. W wyniku przegrupowania, ziarna przyjmują bardziej gęste ułożenie. Przegrupowaniu ziaren towarzyszy więc znaczny skurcz objętościowy. Co prawda w efekcie przegrupowania ziaren, część wcześniej powstałych szyjek uległa zniszczeniu jednak w ich miejsce powstają nowe. Sumarycznie przegrupowanie ziaren powoduje wzrost ilości szyjek, a tym samym dalszy spadek rozwinięcia powierzchni, stąd też proces ten również należy uznać za jeden z mechanizmów spiekania [84,85,87]. Podczas spiekania tworzyw ceramiki budowlanej, mechanizm przegrupowania ziaren jest istotnym mechanizmem spiekania, gdyż pozwala uzyskać gęstsze upakowanie ziaren, które w trakcie spiekania uległy rozluźnieniu, w wyniku zachodzących przemian termicznych: usuwania wody międzypakietowej i pakietowej minerałów ilastych, dekarbonatyzacji węglanów oraz spalania części organicznych.

2.2.3. Dyfuzja międzyziarnowa i objętościowa

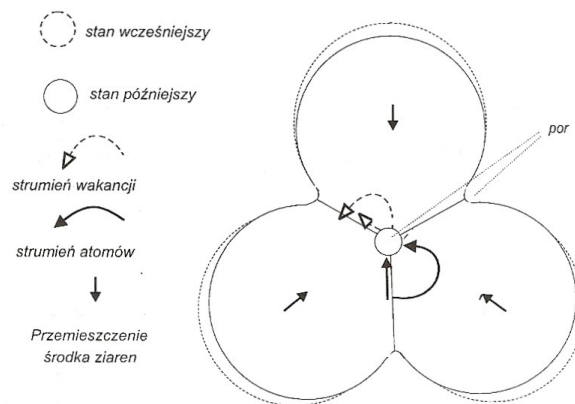
W wyniku dyfuzji powierzchniowej powstały pierwotne granice między-ziarnowe tzw. „szyjki. Wraz z utworzoną szyjką, powstaje specyficzny rozkład naprężeń. W centrum szyjki występują naprężenia ściskające, a na zewnątrz rozciągające (Rys.2.9.)[86]. Taki rozkład naprężeń powoduje ukierunkowany przepływ pojedynczych cząstek na zewnątrz szyjek i przepływ wakacji w kierunku środka szyjek. Tym samym rośnie rozwinięcie granic międzyziarnowych a ziarna wzajemnie się zbliżają. Opisany mechanizm spiekania jest nazywany. Początkowo, opisany przepływ masy odbywa się głównie przez granice międzyziarnowe i jest określany mianem mechanizmem Coble'a [90,91]. Wzrost temperatury powoduje coraz większą udział dyfuzji objętościowej. W temperaturach powyżej 0,6 temperatury topnienia dyfuzja objętościowa zaczyna dominować nad dyfuzją po granicach międzyziarnowych, to znaczy większy jest przepływ masy poprzez objętość ziaren niż przez ich granice. Podobnie jak w przypadku dyfuzji po granicach ziarnowych, dyfuzja objętościowa powoduje taki sam ukierunkowany ruch wakacji i cząstek w okolicach szyjki. Mechanizm spiekania przy udziale dyfuzji objętościowej jest nazywany mechanizmem Nabarro-Herring'a [92,93]. Oba wymienione mechanizmy dyfuzji są ukierunkowane gdyż wynikają z istnienia gradientów, a dokładnie gradientów wakacji. Teoretycznie gradienty powinny stopniowo się wyrównać (zaniknąć), a dyfuzja powinna przestać być

ukierunkowana. Jednakże opisany układ naprężeń powoduje stałe źródło wakacji jakim są pory.



Rys. 2.9. Rozkład naprężeń w szyjce [86].

Oba mechanizmy powodują zbliżanie się center ziarnowych, co makroskopowo przejawia się skurczem kształtki. Teoretycznie mechanizmy te mogą spowodować całkowite wyeliminowanie porów i powstanie litego polikryształu. Oba mechanizmy zilustrowane są na rysunku 2.10. [84-86].

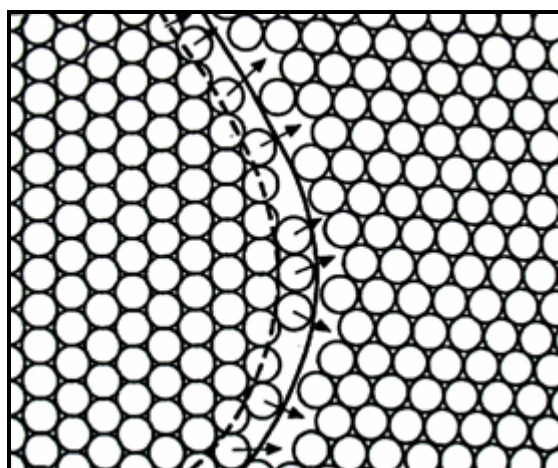


Rys. 2.10. Zbliżanie się centrów ziaren wskutek dyfuzji objętościowej i międzyziarnowej [84].

Mechanizmy Coble'a i Nabarro-Herring'a są mechanizmami podobnymi i addytywnymi w skutkach. Takie same są siły napędowe i skutki tych mechanizmów, różnica jest w drodze dyfuzji [91]. W przypadku spiekania ceramiki budowlanej porowatej, dyfuzja międzyziarnowa jest głównym mechanizmem spiekania. W trakcie spiekania ceramiki budowlanej o czerepie spieczonym, ze względu na wyższe stosowane temperatury, zwiększa się znaczenie dyfuzji objętościowej, w stosunku do dyfuzji międzyziarnowej, jednakże żaden z tych mechanizmów nie jest w tej technologii dominujący.

2.2.4. Mechanizm rozrostu ziaren

Dotychczasowo omówione mechanizmy spiekania, skutkowo powodowały powstanie granicy między-ziarnowej z dwóch powierzchni rozdziału ciało stałe - gaz. Jak już wspomniano dzięki tym mechanizmom w pewnych warunkach można w zupełności otrzymać lity polikryształ. Należy jednak pamiętać, że powierzchnia rozdziału ciało stałe - ciało stałe (granica ziarnowa), nadal zawiera energię nadmiarowa w stosunku do objętości ziaren. Istnieją mechanizmy wyrównywania tej energii poprzez ją stopniową eliminację. Dokonują się one poprzez rozrost ziaren i eliminację mniejszych ziaren. Jeżeli duże ziarno sąsiaduje z mniejszym, o mniejszej ilości boków, to wytwarza się odpowiedni system odkształceń ich wzajemnej granicy międzyziarnowej, w ten sposób, że duże ziarno ma ścianę wklęsłą, małe ziarno ścianę wypukłą. Różnica krzywizny sąsiadujących ziaren powoduje różnice entalpii swobodnych cząstek po obu stronach granicy międzyziarnowych. To wymusza ukierunkowany przepływ cząstek przez granicę, z małego ziarna do dużego i stopniowe przesuwanie się granicy międzyziarnowej w tym kierunku (Rys.2.11.) [85].

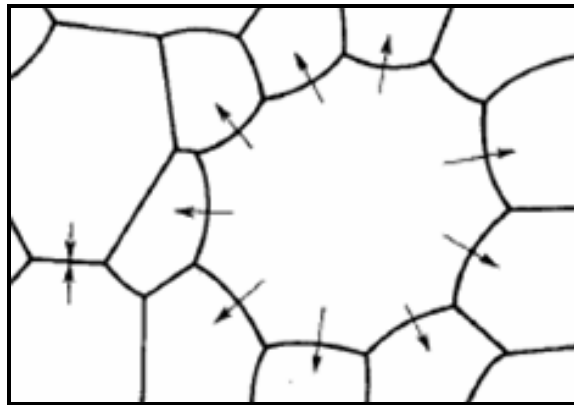


Rys. 2.11. Klasyczny schemat granicy międzyfazowej i przemieszczania granicy międzyziarnowej spowodowany migracją atomów z powierzchni wypukłych do wklęsłych [85]

W ten sposób rozrastają się duże ziarna kosztem mniejszych.. Różnicę potencjału, który powoduje przepływ masy, można wyznaczyć na podstawie promieni krzywizn sąsiadujących ziaren:

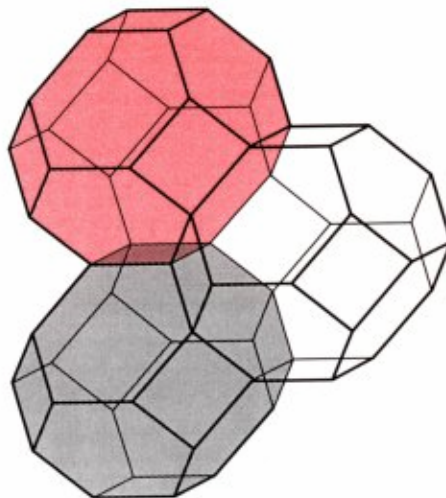
$$\Delta G = \gamma'_{ss} \cdot \Omega_M \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2-1)$$

gdzie: γ'_{ss} jest napięciem powierzchniowym granicy międzyziarnej, a Ω_M – objętością molową. Schemat kształtu jednofazowych ziaren o różnej wielkości przedstawiono na rysunku 2.12. Strzałkami zaznaczono kierunek przepływu masy.



Rys. 2.12. Schematyczna mikrostruktura polikryształu jednofazowego [87].

Rozrastające ziarna muszą także przybierać odpowiedni kształt, tak żeby mogły całkowicie zapełniać objętość, jednocześnie minimalizując udział granic między-ziarnowych w objętości. Okazuje się że najlepszą figurą spełniająca te kryteria jest czternastościan archimedesowy, który zawiera 8 ścian sześciokątnych i 6 ścian czterokątnych. Kształt i sposób ułożenia czternastościanów archimedesowych przedstawiono na rysunku 2.13. [94].



Rys.2.13. Rozmieszczenie przestrzenne czternastościanów archimedesowych

Znaczenie mechanizmu rozrostu ziaren nie jest jednoznaczne do wytłumaczenia. W polikryształach o znikomej porowatości rozrost ziaren powoduje zmniejszenie udziału granic międzyziarnowych co przekłada się na pogorszenie właściwości mechanicznych tworzywa, w tym przede wszystkim odporności na kruche pękanie. W porowatych tworzywach rozrost ziaren może ułatwiać eliminację porów o dużej liczbie koordynacyjnej, których nie można wyeliminować innymi mechanizmami spiekania. Rozrost ziaren powoduje obniżenie ich liczby koordynacyjnej, tak aby przekroczyła ona pewną krytyczną wartość. Wtedy też pory mogą zaniknąć w efekcie omówionych już mechanizmów spiekania w fazie stałej. W efekcie ujemny efekt obniżenia parametrów mechanicznych tworzyw może być rekompensowany poprzez spadek porowatości tworzyw [84,85,87]. W przypadku spiekania tworzyw ceramiki budowlanej, mechanizm rozrostu ziaren ma marginalne znaczenie.

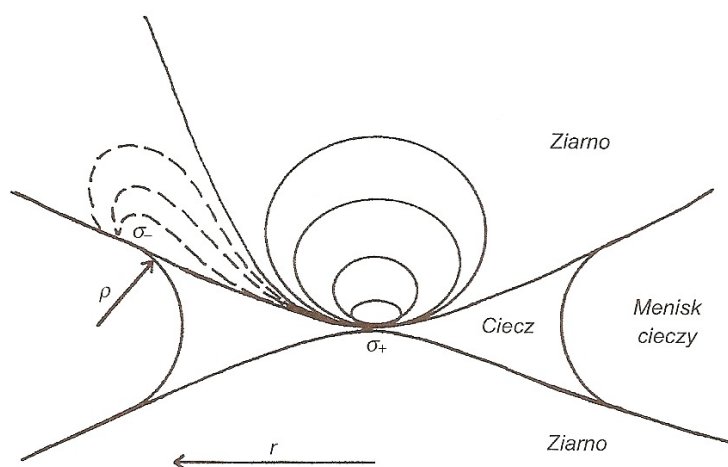
2.2.5. Rola fazy ciekłej na proces spiekania

W trakcie spiekania polifazowych proszków może pojawić pewna ilość fazy ciekłej, która w procesach spiekania nie pozostaje obojętna. W cieczy znacznie szybciej zachodzą mechanizmy transportu i wymiany masy niż w fazie stałej. Wpływ fazy ciekłej na proces spiekania nie jest jednak jednoznaczny, ponieważ zależy on od jej rodzaju (składu chemicznego i temperatury) i samej ilości. Skład chemiczny i temperatura fazy ciekłej wpływa na lepkość, napięcie powierzchniowe i zwilżalność cieczy stałych ziaren spiekane proszku. Generalnie im wyższa temperatura cieczy tym mniejsze siły spójności: lepkość i napięcie powierzchniowe. Istnieje także prawidłowość wynikająca pośrednio z prawa Gibbsa, że im więcej składników zawiera faza ciekła tym mniejsze wspomniane siły spójności [86]. Ponadto istnieją tlenki, które w roztworach podnoszą lepkość i napięcie powierzchniowe takie jak: SiO_2 , Al_2O_3 , a także takie co obniżają te parametry: CaO , Na_2O . Wpływ wspomnianych tlenków jest mocno skorelowany z temperaturą roztworu [90].

Należy wyraźnie zaznaczyć, że nie zawsze faza ciekła korzystnie wpływa na proces spiekania i tendencje do zagęszczania tworzywa. W sytuacji kiedy ciecz ma duży kąt zwilżania, czyli słabo zwilża stałe ziarna, wtedy co prawda bierze ona aktywny udział w wymianie masy, jednak słabo penetruje stałe ziarna tworząc niejednokrotnie odizolowane wytracenia, które mogą utrudniać procesy zagęszczania tworzywa. Z odwrotnej sytuacji, kiedy ciecz ma mały kąt zwilżania, wtedy intensywnie penetruje stałe ziarna proszku i przyspiesza mechanizmy spiekania. Lepkość cieczy wpływa na szybkość wymiany masy, im jest ona niższa tym intensywniejsza jest wymiana składników [85].

Jak wspomniano wpływ fazy ciekłej na mechanizmy spiekania w dużym stopniu zależą od jej ilości. Jeżeli mamy niewielkie ilości fazy ciekłej w spiekany proszku to jest ona niejako substancją rozproszoną. Ciecz powodują powstanie sił kapilarnych na granicy rozdziału ziaren (w szyjkach), które zbliżają centra ziarnowe i zmniejszają objętość porów.

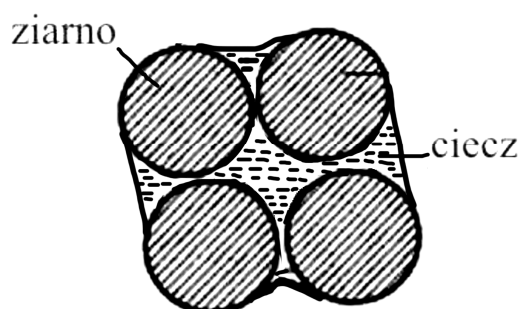
Rozkład naprężeń w szyjce zawierającej ciecz i mechanizm oddziaływania jest podobny jak w przypadku szyjki nie zawierającej cieczy (Rys. 2.14)



Rys. 2.14. Rozkład naprężeń w szyjce zawierającej ciecz [86].

Im lepiej zwilzalna jest ciecz tym bardziej wydajny jest ten proces. Ponadto ciecz załęgając na granicy rozdziału ziaren ułatwia ich poślizg i przegrupowanie ziaren. Im mniejsza lepkość cieczy tym mniejsze tarcie i większa możliwość poślizgu. Ciecz intensyfikuje proces przegrupowania ziaren, również przez to, że nadtrawiając ziarna ułatwia zrywanie istniejących szyjek. Podsumowując, mała ilość cieczy w trakcie spiekania powoduje intensyfikację procesów jakie zachodzą w trakcie spiekania w fazie stałej. Ciecz w małych ilościach zawsze korzystnie wpływa na spiekanie, jednak im lepiej jest ona zwilzalna oraz im mniejsza jest jej lepkość, tym większa jest intensywność procesów spiekania.

W przypadku spiekania z dużym udziałem fazy ciekłej sytuacja jest bardziej skomplikowana, a procesy spiekania uzależnione od zwilzalności cieczy na stałych ziarnach. W przypadku kiedy ciecz jest dobrze zwilzalna, wtedy stanowi ona substancję rozpraszającą stałe ziarna (Rys.2.15).



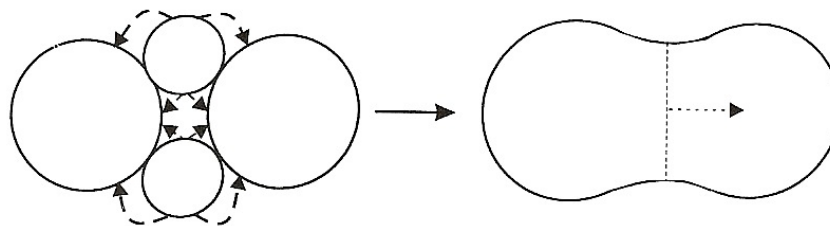
Rys. 2.15. Model spiekania z dużą ilością dobrze zwilzalnej fazy ciekłej [90]

W skrajnych przypadkach zanikają granice rozdziału ziaren, a transport masy odbywa się przede wszystkim poprzez fazę ciekłą. Taki transport masy jest często nazywany płynięciem lepkościowym. Eliminacja porów również zachodzi poprzez fazę ciekłą. Maleje znaczenie mechanizmów spiekania w fazie stałej, ponieważ zanikanie szyjek powoduje wyrównywanie się naprężeń i tym samym spadek sił napędowych. Ciecz ma tendencje do trawienia małych ziaren. Dzięki temu roztwór cieczy staje się przesycony względem dużych ziaren, powodując tym samym ich rozrost. W czasie zbyt szybkiego chłodzenia faza ciekła jest źródłem fazy szklistej zlokalizowanej najczęściej w kapilarach pomiędzy kryształami. Ciecz nie może posiadać zbyt małej lepkości, gdyż może to być powodem deformacji spiekanych kształtek.

Jeżeli spiekanie odbywa się z dużą ilością fazy ciekłej o słabej zwilżalności w stosunku do fazy stałej, to ciecz istnieje w formie rozproszonej, w postaci kropeł. Krople cieczy można w tym przypadku traktować jako ziarna odrębnej fazy. Słabo zwilżalna ciecz dodatkowo „wypycha” ziarna stałe, tym samym utrudniając proces zbliżania się centrów ziaren. Pomiedzy kroplami cieczy a stałymi ziarnami, po schłodzeniu powstają pory kapilarne, które praktycznie nie można wyeliminować [84,85,87]. Spiekanie tworzyw ceramiki budowlanej o czerepie porowatym odbywa się bez lub przy niewielkiej ilości fazy ciekłej. Natomiast tworzywa o czerepie spieczonym spiekają się z dużym udziałem fazy ciekłej, a mechanizm ten jest dominującym procesem spiekania. Tlenki Na_2O i K_2O w glinokrzemianowym matrycy spiekane go tworzywa klinkierowego w głównej mierze powodują tworzenie się fazy ciekłej.

2.2.6. Spiekanie poprzez fazę gazową

Wymiana masy może dokonywać się w fazie gazowej metoda sublimacji części stałych i resublimacji powstałych gazów. Lotność stałych cząstek, czyli tendencja do sublimacji, w dużej mierze zależy od ich rodzaju, ale również od składu atmosfery. Jeżeli istnieją strefy różnych ciśnień parcyjnych danych cząstek to przepływ masy przez fazę gazową jest ukierunkowany. Okazuje się, że różnice prężności mogą być spowodowane różnicami promienia krzywizny powierzchni ziaren, a także różnicami samego znaku promienia krzywizny (powierzchnie wklęsłe i wypukłe). I tak nad powierzchniami wypukłymi obserwuje się wzrost prężności par w stosunku do powierzchni płaskiej, z kolei nad powierzchniami wklęsłymi obserwuje spadek prężności par. Im mniejszy jest kąt krzywizny tym większe są rozbieżności. Transport masy przez fazę gazową zachodzi więc od powierzchni wypukłych do wklęsłych oraz od ziaren mniejszych do większych zgodnie z rysunkiem 2.16.



Rys. 2.16. Przenoszenie masy przez fazę gazową wskutek różnicy promienia krzywizny powierzchni [84].

Zbyt intensywny transport masy przez fazę gazową może powodować zbyt szybkie zabudowywanie się szyjek, co w konsekwencji utrudnia proces zbliżania się centrów ziaren i usuwania porów w spiekany tworzywie [84,85]. Udział mechanizmu przenoszenia masy przez fazę gazową w spiekaniu tworzyw ceramiki budowlanej jest niewielki ze względu na niskie stosowane temperatury wypalania.

2.2.7. Spiekanie reakcyjne

W dotychczasowych rozważaniach pominięto aspekty chemiczne spiekania, czyli reakcje zachodzące w czasie spiekania proszków wielofazowych. Wysoka temperatura dostarczona w celu spieczenia sprzyja zachodzeniu reakcji pomiędzy składnikami proszku. Reakcje te mogą zachodzić

- w fazie stałej między dwoma składnikami stałymi
- między składnikiem stałym a ciekłą,
- między gazem a składnikiem stałym lub cieczą
- w fazie ciekłej i/lub krystalizacje z fazy ciekłej
- poprzez resublimacje z fazy gazowej.

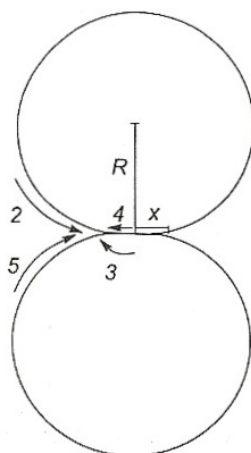
Reakcje syntezy nowych faz są najczęściej egzotermiczne, tak więc mogą korzystnie zmniejszać energię potrzebną do spiekania tworzywa. Produkty syntezy nie zawsze muszą mieć taką samą objętość jak substraty. W praktyce może to powodować zmniejszony skurcz spiekania lub też jego brak. Produkty syntezy mogą mieć specyficzną morfologię ziaren, która czasami może utrudniać proces eliminacji porów i zagęszczania tworzywa, ale z drugiej strony może korzystnie wpływać na parametry tworzywa. Dobrym przykładem może tu być proces krystalizacji mullitu. Ziarna mullitu syntetyzowanego w fazie stałej mają kształt igiełkowaty. „Igły” mullitu, mogą nieco utrudniać spiekanie lecz „przeplatając” mikrostrukturę tworzyw ceramicznych skutecznie podnoszą ich parametry mechaniczne [84,90]. W przypadku spiekania tworzyw ceramiki budowlanej jedynie w niewielkim stopniu może dochodzić do spiekania reakcyjnego z utworzeniem min. wspomnianego już mullitu,

jednakże ilość powstającego w trakcie ciepła jest na tyle mała, że nie powoduje samokatalitycznych reakcji.

2.2.8. Szybkość spiekania

Spiekanie jest procesem złożonym składającym się z kilku elementarnych mechanizmów przenoszenia masy, stąd też nie możliwe jest w prosty sposób opisać jego szybkość. W takim wypadku również nie można określić jakiego rzędu są procesy (reakcje). Co więcej; szybkość spiekania jest mocno uzależniona od temperatury, stąd też nie sposób tworzyć równań nie uwzględniających tego parametru.

W literaturze można spotkać co najmniej trzy rodzaje równań kinetycznych, próbujących opisać spiekanie: równanie układów modelowych, równania empiryczne i równania reologiczne. Chronologicznie, pierwsze równanie opisujące kinetykę reakcji podał w latach 50-tych J. Kuczyński i było to typowo modelowe podejście.



Rys. 2.17. Model dwu idealnych i gęstych ziaren wykorzystany do analizy zmian geometrycznych w toku wstępnych stadiów przenoszenia masy podczas ogrzewania [84]

Zgodnie z rysunkiem 2.17. zakłada ono model dwóch identycznych ziaren o promieniu R stykających się ze sobą powierzchnią kontaktu o promieniu r . W oparciu o ten model wyznacza się funkcję temperatury $f(T)$ i wartość wykładników potęgowych n i m w funkcji czasu t według wzoru opisującego model:

$$\frac{x^n}{R^m} = f(T)t \quad (2-2)$$

Na podstawie tych parametrów można rozpoznać elementarne procesy zachodzące w poszczególnych temperaturach w czasie spiekania. W tabeli 2.8. podano wykładniki potęgowe równania modelowego (2-2) dla różnych mechanizmów przenoszenia masy.

Tabela 2.8.

Wykładniki potęgowe równania Kuczyńskiego dla różnych mechanizmów przenoszenia masy w układzie modelowym dwóch stykających się kul [84]

Nr	Mechanizm przenoszenia masy	Źródło masy	Miejsce upływu masy	m	n
1	Odształcenie lepkościowe ziaren	-	-	1	2
2	Przenoszenie poprzez fazę gazową	Powierzchnia ziaren	Szyjka	2	3
3	Dyfuzja w objętości krystalicznych ziaren	Granica rozdziału ziaren w miejscu ich kontaktu	Szyjka	3	5
4	Dyfuzja po granicy ziaren	Granica rozdziału ziaren w miejscu ich kontaktu	Szyjka	4	6
5	Dyfuzja powierzchniowa	Swobodna powierzchnia ziaren	Szyjka	4	7

Niewątpliwą zaletą metody jest prostota i możliwość identyfikacji następowania poszczególnych mechanizmów spiekania. Badania modelowe były jednak stosowane prawie wyłącznie dla metali, ciężko więc je odnieść do niejednorodnych proszków ceramicznych. Ponadto model można stosować jedynie w początkowych etapach spiekania [84,95,96].

Kinetykę spiekania dosyć dobrze opisują równania empiryczne. Okazuje się, że najlepsze do opisu kinetyki spiekania jest równanie często stosowane do opisu reakcji oraz przemian w fazie stałej [97]. Równanie to oparte jest na równaniu Johnsona-Mehla-Avramiego i ma następującą postać:

$$\alpha_v = 1 - \exp(-\bar{k} t^n) \quad (2-3)$$

gdzie:

t – czas,

\bar{k} – stała szybkość przemiany, reakcji [1/s],

n – wykładnik,

α_v – stopień postępu przemiany, reakcji.

Równania empiryczne są bardzo dobre do opisu kinetyki spiekania, jednakże mało dostarczają informacji o mechanizmach następujących w toku spiekania [84,85].

Istnieją również równania opisujące kinetykę spiekania opierające się na reologii. Idea tych równań wywodzi się z założenia, że proces spiekania jest spowodowany istnieniem naprężeń, a więc spiekanie jest procesem relaksacji tych naprężeń, któremu towarzyszy odształcenie. Skoro tak, to procesy spiekania można opisać prawem reologicznym dotyczącym relacji pomiędzy naprężeniem w układzie P , a szybkością odształcenia objętościowego układu ε_v :

$$P = \xi \cdot \varepsilon_V \quad (2-4)$$

W tym równaniu ξ jest współczynnikiem lepkości objętościowej. Opierając się o wspomniane prawo, można dla swobodnego spiekania wyprowadzić szybkość odkształcenia objętościowego. Należy jednak dysponować kilkoma wcześniej wyznaczonymi parametrami [84,85].

Badania kinetyki spiekania nie mają na celu tylko i wyłącznie opisu tego procesu. Stawiają one również za cel umiejętność wyszczególnienia wiodących mechanizmów spiekania w poszczególnych temperaturach w toku spiekania. Informacja taka jest potrzebna dla właściwego doboru parametrów spiekania, tak aby proces ten był jak najbardziej miarodajny i skuteczny. Wystarczy tutaj wspomnieć, że niektóre mechanizmy spiekania takie jak dyfuzja powierzchniowa lub spiekanie poprzez fazę gazową, jedynie zabudowują strefy kontaktu między ziarnami (szyjki) nie powodując zbliżenia center międzyziarnowych. Oznacza to, że zbyt duży udział tych mechanizmów w całkowitym procesie spiekania, może powodować zbyt intensywne zabudowywanie się „szyjek”, a przez to spowolnienie albo nawet zatrzymanie procesu zagęszczania tworzywa i eliminacji porów [85,90].

2.3. Ceramika budowlana wytwarzana metodą spiekania

2.3.1. Surowce stosowane do wytwarzania ceramiki budowlanej

Podstawowymi surowcami stosowanymi do wytwarzania ceramiki budowlanej są surowce ilaste. Rzadko kiedy z samych surowców ilastych można uzyskać zamierzony wyrób, stad też wprowadza się do mas ceramicznych surowce modyfikujące, spełniające określone funkcje technologiczne. Zastosowanie znajdują zarówno surowce pochodzenia naturalnego jak i przemysłowego. Ze względu na rodzaj funkcji technologicznych jakie spełniają można je podzielić na [8,98]

a) dodatki zmieniające reologie masy plastycznej:

- schudzające masę
- uplastyczniające masę

b) dodatki ułatwiające proces spiekania

- topniki
- dodatki tworzące zarodki enukleacji

c) dodatki poryzujące

Ad. a)

W przypadku, kiedy formowanie kształtek odbywa się metoda plastyczną lub półsuchą, bardzo często istnieje konieczność modyfikacji plastyczności masy. Najczęściej surowce ilaste są zbyt plastyczne, co powoduje dużą wrażliwość suszenia uformowanych kształtek. W takim wypadku, do surowców ilastych wprowadza się surowce schudzające, w ilości od 20 do 30 % objętości [8]. Surowce schudzające są zazwyczaj mało reaktywne w czasie spiekania i

przede wszystkim zmniejszają skurcz wypalania. W praktyce masy plastyczne najczęściej schudza się stosując [8,98,99]:

- piasek kwarcowy,
- żużel paleniskowy,
- popiół lotny ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych elektrowni,
- mączkę ceglana,
- odpady szamotowe,
- piasek po odpadach formierczych.

Czasami w przypadku wprowadzania dużych ilości odpadów przemysłowych do mas (np. popiołu lotnego), lub stosowania mało plastycznych surowców ilastych, istnieje konieczność zwiększenia plastyczności masy. Najczęściej stosuje się technologiczne zabiegi poprawiające plastyczność masy np.: dołowanie, naparzanie gorącą parą lub nawet działanie na masę ultradźwiękami [45]. W przypadku kiedy i te zabiegi nie są wystarczające, wprowadza się do masy wysokoplastyczny surowiec ilasty lub domieszki chemiczne poprawiające plastyczność takie jak: szkło wodne, CaCl_2 i cały szereg substancji organicznych powierzchniowo-czynnych [45,100].

Ad. b)

Dodatki ułatwiające proces spiekania to przede wszystkim takie, które obniżają temperaturę tworzenia fazy ciekłej, lub/i zwiększają jej ilość tworząca się w trakcie spiekania. Tego typu dodatki z racji funkcji, określa się mianem topników. Najczęściej stosowanymi topnikami są surowce skaleniowe, melafir [101,102].

Proces spiekania reakcyjnego można uwydatnić stosując dodatki ułatwiające proces nukleację nowych faz. Wykorzystuje się tutaj zjawisko spadku energii nukleacji na powierzchniach heterogenicznych. Znane są przemysłowe zastosowania wykorzystujące to zjawisko, na przykład popiół lotny z węgla brunatnego wprowadzano do klinkierowych mas ceramicznych, jako składnik tworzący zarodki pierwotnej krystalizacji mullitu [23].

Ad. c)

Dodatki poryzujące stosuje się wyłącznie w materiałach ceramicznych, od których wymaga się dobrej izolacyjności ciepła, czyli dla większości wyrobów ściennych. Dodatki te mają podwyższyć porowatość czerepu, zwłaszcza porowatość zamkniętą, ponieważ pory zamknięte nie podnoszą nasiąkliwości tegoż czerepu. W czasie wypalania, dodatki poryzujące spalają się pozostawiając w tworzywie wolne przestanie - pory. Oczywiście jest, że wprowadzenie porów powoduje spadek wytrzymałości, dlatego do mas ceramicznych można objętościowo wprowadzać maksymalnie 50% dodatków poryzujących. Jak wynika z badań najlepsze są dodatki poryzujące kuliste, gdyż w najmniejszym stopniu obniżają wytrzymałość tworzywa. Dodatki w kształcie igieł po wypaleniu dają pory działające jak szczelina krytyczna, w której zaczyna się propagacja pęknięć [90]. W ceramice ściennej jako dodatki

poryzujące najczęściej są stosowane: trociny drzewne¹, kulki styropianowe i pulpa celulozowa [8].

2.3.1.1. Surowce ilaste

Surowce ilaste są to kopaliny skał ilastych takich jak: kaoliny, gliny, łupki przywęglowe, lessy, bentonity i inne. Podstawowymi minerałami tworzącymi te skały są minerały ilaste takie jak: kaolinit, muskowit, illit, montmorillonit, chloryt itp. W skałach ilastych w mniejszych ilościach występują również minerały nie ilaste: kwarc, skalenie, węglany, związki żelaza (piryt, getyt, magnezyt) a także organiczne związki humusowe [45].

Proces powstawania skał ilastych i minerałów ilastych w nich zawartych jest skomplikowany i nie do końca jednoznacznie wytłumaczony. Wystarczy wspomnieć, że utwory te mogą zarówno powstawać w środowisku lądowym jak i wodnym (morskim lub słodkowodnym), a nawet w warunkach hydrotermalnych. Pomimo różnych środowisk genealogicznych powstania, w skałach ilastych występują w mniejszych lub większych ilościach te same minerały ilaste [45].

Skały ilaste należą do grupy skał osadowych. Powstały one w wyniku wietrzenia skał magmowych (glinokrzemianowych) lub innych skał osadowych uformowanych w warunkach odmiennych od tych panujących na powierzchni Ziemi. Wydźwignięte na powierzchnię, skały te znalazły się w nowych warunkach fizykochemicznych, w których nie były trwałe. Uległy więc procesom fizycznego i chemicznego wietrzenia. Wietrzenie fizyczne związane jest z oddziaływaniem mechanicznym wody, wiatru, cykli zamrażania-rozmrażania i roślinności. Procesy wietrzenia chemicznego obejmują głównie reakcje hydrolizy, wymiany, utleniania i rozpuszczania. Wietrzeniu chemicznemu również przyczynia się oddziaływanie biosfery (bakterie, roślinność)². Nowo powstałe produkty wietrzenia skał ulegają procesom transportu i sedymentacji, oraz późniejszym skomplikowanym procesom diagenety. Diagenetyza jest to proces przekształcania osadów i powstanie zwięzłych skał osadowych. Na końcowy skład mineralogiczny skał ilastych przyczyniają się głównie procesy zachodzące właśnie w diagenetyzie. Czynnikiem, który w dużym stopniu wpływa na tworzenie określonych minerałów ilastych w skale ilastej jest samo pH środowiska wodnego. Przy pH zbliżonym do 5 tworzą się skały zasobne w kaolinit, przy pH około 6,0 - 6,5 w haloizyty, przy około 7 - utwory illitowe, a powyżej 7 tworzą się montmorillonity [45].

Minerały ilaste są uwodnionymi krzemianami (lub glinokrzemianami) o budowie warstwowej lub wstęgowej czyli są fyllokrzemianami [73]. Dokładniej ujmując, minerały ilaste mają budowę pakietową. Jest to właściwsze określenie, ponieważ składają się one z

¹ Najlepsze ze względu na kształt ziaren są trociny z drzew liściastych, Trociny z drzew iglastych mają podłużny igiełkowy kształt.

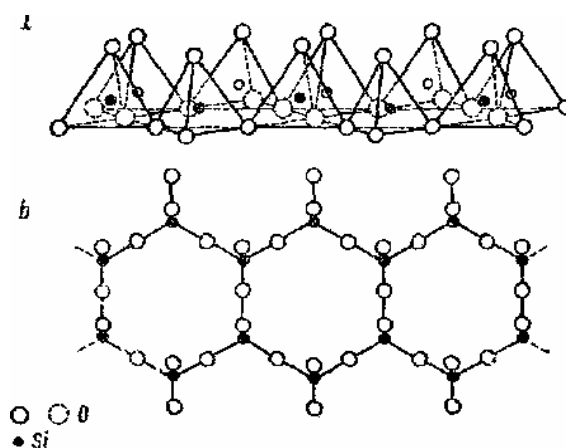
² Biosfera poprzez wydzielanie kwasów humusowych w znacznym stopniu przyspiesza rozpuszczanie minerałów. Ponadto roślinność w dużym stopniu przyczynia się do kreowania pH środowisk wodnych. Korzenie roślin powodują również mechaniczne rozkruszanie skał.

wyraźnie oddzielonych od siebie pakietów. Przymiotnik „ilaste”, odnosi się do drobnoziarnistości owych minerałów. Większość ziaren stanowi tak zwaną frakcję ilastą czyli mniejszą od 2 mikrometrów [27]. Minerale ilaste tym się odróżniają od innych, że wykazują zazwyczaj wysoką plastyczność po zarobieniu wodą. W pewnym uogólnieniu można założyć, że plastyczność minerałów zależy od ilości wody jaką mogą zaadsorbować. W przypadku minerałów ilastych cecha ta, wynika zarówno z ich drobnoziarnistości jak i samej blaszkowatej budowy [45,76,98].

Ze względu na parametry gotowych tworzyw, najlepszymi surowcami ilastymi w ceramice budowlanej, są surowce bogate w kaolinit, gdyż minerał ten jest substratem tworzącym w trakcie spiekania mullit, a tworzywa uzyskane z surowców bogatych w kaolinit odznaczają się wysoką wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną. Takimi surowcami są kaoliny i ily kaolinitowe. W Polsce surowce te, są jednak zbyt cenne, żeby stosować w wielkotonażowej produkcji ceramiki budowlanej. Dobrym zamiennikiem tych surowców, który może być i jest stosowany w ceramice jest łupek przywęglowy. Jest on surowcem odpadowym, który zawiera dużą ilość kaolinitu [103].

Budowa minerałów ilastych

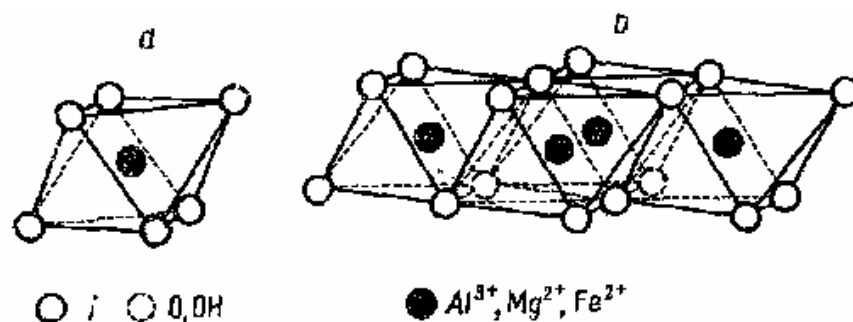
Jak już wspomniano minerale ilaste mają charakterystyczną budowę pakietową. Pakiety o kształcie blaszek układają się równolegle względem siebie, tworząc stosy. Każdy pojedynczy pakiet zbudowany jest z dwóch lub trzech warstw połączonych ze sobą mostkami tlenowymi. W minerałach ilastych można wyróżnić dwa rodzaje warstw o różnym składzie chemicznym i różnej budowie krystalograficznej. Pierwsza warstwa jest zwana tetraedryczną lub krzemotlenową ponieważ składa się z tetraedrów krzemotlenowych $(\text{SiO}_4)^{4-}$, (czworościanów foremnych) połączonych ze sobą trzema narożami obsadzonymi jonami tlenowymi O^{2-} (Rys. 2.18. przykład a.). W idealnych przypadkach tetraedry układają się w heksagonalne pierścienie (Rys. 2.18. przykład b.).



Rys. 2.18. Fragment warstwy tetraedrycznej (według Grima 1953), a – w perspektywie, b – w rzucie na płaszczyznę ab [45]

Część z pośród minerałów ilastych, w warstwie tetraedycznej posiadają stechiometryczne podstawienia izomorficzne Si^{4+} przez Al^{3+} . Podstawienie to nie jest równocenne ładunkowo, stąd też tworzy się dodatkowy ujemny ładunek, który jest rekompensowany kationami lokującymi się pomiędzy pakietami minerałów ilastych. W muskowiecie i biotycie co czwarty jon krzemu zastąpiony jest jonem glinu, a w margarycie co drugi. Zgodnie z nomenklaturą nazewnictwa krzemianów są to glinokrzemiany warstwowe.

Druża z warstw tworzących pakiety zwana jest warstwą metalo-tleno-wodorotlenowa lub warstwą oktaedryczną. Składa się ona z ośmiościanów koordynacyjnych (oktaedrów), których naroża stanowią jony O^{2-} i OH^- , a w środku umiejscowiony jest kation metalu (Rys. 2.19). Naroża oktaedrów obsadzone jonami tlenowymi muszą rekompensować ładunek łącząc się z wolnymi wierzchołkami tetraedrów warstwy krzemotlenowej. Pozostałe naroża osadzone jonami OH^- pozostają wolne. Część jonów OH^- może być podstawiana przez inne jednowartościowe aniony np.: F^- , Cl^- . Wewnątrz oktaedrów osiowo symetrycznie rozlokowane są kationy metali trójwartościowych: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , lub dwuwartościowych: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} . W sporadycznych przypadkach wewnątrz oktaedrów ulokowane są kationy metali czterowartościowych: Ti^{4+} lub jednowartościowych: Li^+ . [45]



Rys. 2.19. Ośmiościan metalo-tleno-wodorotlenowy (a) oraz fragment warstwy oktaedrycznej (według Grima 1953) [45].

W przypadku gdy w warstwie oktaedrycznej występują jony metali trójwartościowe, zajmują one jedynie 2/3 możliwych położeń strukturalnych, 1/3 pozostawiając wolną. Taka warstwa nazywana jest warstwą dioktaedryczną. Najczęstszym kationem warstwy dioktaedrycznej jest Al^{3+} , a wtedy taką warstwę z uwagi na podobieństwo strukturalne do oktaedrów gibbsytu określa się mianem warstwy gibbsytowej. W sytuacji, kiedy warstwa oktaedryczna posiada jony metali dwuwartościowych to zajmują one wszystkie możliwe pozycje strukturalne, a warstwa nazywana jest warstwą trioktaedryczną. Najczęstszym kationem warstwy trioktaedrycznej jest Mg^{2+} , a wtedy taką warstwę z uwagi na podobieństwo strukturalne do oktaedrów brucytu określa się mianem warstwy brucytowej [45,98].

Ze względu na budowę pakietu, minerały ilaste dzieli się na minerały o strukturze pakietu 1:1 oraz 2:1. Pakiety 1:1 zawierają jedną warstwę tetraedryczną skierowaną wolnymi wierzchołkami w kierunku warstwy oktaedrycznej. Pakiety 2:1 zawierają dwie warstwy

tetraedryczne skierowane wolnymi wierzchołkami w kierunku warstwy oktaedrycznej, zamkniętą między nimi. Minerale o pakietach 1:1 i 2:1 dodatkowo dzieli się ze względu na rodzaj warstwy oktaedrycznej na dioktaedryczne i trioktaedryczne. Przykładem minerału o strukturze pakietu 1:1 z warstwą dioktaedryczną jest kaolinit o wzorze strukturalnym $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. Struktury o pakietach 1:1 z trioktaedryczną warstwą należą do grupy serpentynu, o wzorze strukturalnym $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ [45,98].

Przykładem minerału o strukturze pakietu 2:1 z warstwą dioktaedryczną jest pirofyllit o wzorze strukturalnym $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$. Ze struktury pirofyllitu można wyprowadzić inne minerale ilaste dioktaedryczne typu 2:1 w tym przede wszystkim minerale grupy mik dioktaedrycznych: muskowitu i paragonitu. Pakiety tych minerałów są podobne jak w firofyllicie, lecz jak już wspomniano wcześniej, co czwarty krzem w obu warstwach tetraedrycznych zastąpiony jest glinem. Pakiet staje się nieobojętny elektrycznie. Ładunki ujemne pojawiają się przy samych powierzchniach pakietu. Ładunki są kompensowane kationami metali ziem alkalicznych: K^+ (muskowit) i Na^+ (paragonit). Kationy alkaliczne lokalizują się w heksagonalnych przestrzeniach warstw tetraedrycznych. Na podstawie wzoru strukturalnego pirofyllitu stosunkowo łatwo wyprowadzić postać wzorów strukturalnych omówionych mik: muskowit – $K_2Al_4[Al_2Si_6O_{20}](OH)_4$, paragonit – $K_2Al_4[Al_2Si_6O_{20}](OH)_4$. W margarycie należącego do kruchych mik dioktaedrycznych, co drugi krzem w warstwie tetraedrycznej jest zastąpiony glinem, a ujemny ładunek jest kompensowany jonem wapnia. Wzór strukturalny margarytu przybiera następującą postać - $Ca_2Al_4[Al_4Si_4O_{20}](OH)_4$.

Podstawowym przykładem struktury o pakietach 2:1 z trioktaedryczną warstwą jest talk o wzorze strukturalnym $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$. Trioktaedryczny odpowiednik muskowitu z licznymi podstawieniami jonów Mg^{2+} jonami Fe^{2+} to minerał zwany biotytem. Z kolei trioktaedryczny odpowiednik margarytu to clintonit.

Pewnym wyjątkiem spośród minerałów ilastych typu 2:1 są chloryty. Są to minerale, które strukturę pakietów mają taką jak miki dioktaedryczne lub trioktaedryczne, jednak tym różnią się od nich, że posiadają dodatkową pojedynczą warstwę brucytową zlokalizowaną pomiędzy pakietami. Stąd też strukturę pakietów chlorytów określa się jako 2:1:1.

W ceramice budowlanej, najczęściej stosuje się skały ilaste bogate w illit. Illit ma strukturę podobną do muskowitu czyli dioktaedryczną z pakietami 2:1, jednak tym różni się od niego, że mniej glinu podstawia się w pozycjach krzemu warstw tetraedrycznych i mniejszy jest tym samym nadmiarowy ładunek pakietu. Ponadto zauważono, że illit ma mniej kationów potasu kompensujących ten ładunek, niż by to wynikało z ilości podstawień $Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}$, stąd też wysuwa się przypuszczenie, że jon ten może być częściowo zastępowany jonem hydroniowym H_3O^+ .

Montmorillonity należą do minerałów o strukturze pakietu 2:1 dioktaedrycznych lub trioktaedrycznych, które mają liczne podstawienia w warstwie oktaedrycznej jonami o niższym stopniu utlenienia. To powoduje powstanie ujemnego ładunku zlokalizowanego głęboko w środku pakietu. Ładunek ten jest równoważony kationami rozmieszczonymi między

pakietami, które ze względu na wewnątrz-pakietowe zlokalizowanie ujemnego ładunku są przyciągane słabym nie zlokalizowanym polem elektrostatycznym. Mogą one więc być stosunkowo łatwo usuwane, lub wymieniane na inne. Mają one więc charakter jonów wymiennych. Ponadto w stanie zawilgocenia, między pakietami gromadzi się woda. Ilość gromadzącej się wody międzypakietowej jest w przypadku montmorillonitów uzależniona od wilgotności środowiska, w którym się znajdują, oraz od rodzaju jonów wymiennych. Montmorillonity wchłaniając wodę zwiększają odległości między pakietami, co makroskopowo objawia się pęcznieniem tych minerałów. Dzięki opisanym właściwościom, montmorillonity należą do najbardziej plastycznych minerałów ilastych. Skały składające się głównie z montmorillonitów – betonity znalazły szerokie zastosowanie nie tylko jako dodatki poprawiające plastyczność, ale jako świetne bufory wodno-jonowe, składniki płuczek wiertniczych i form odlewniczych [45,76,98].

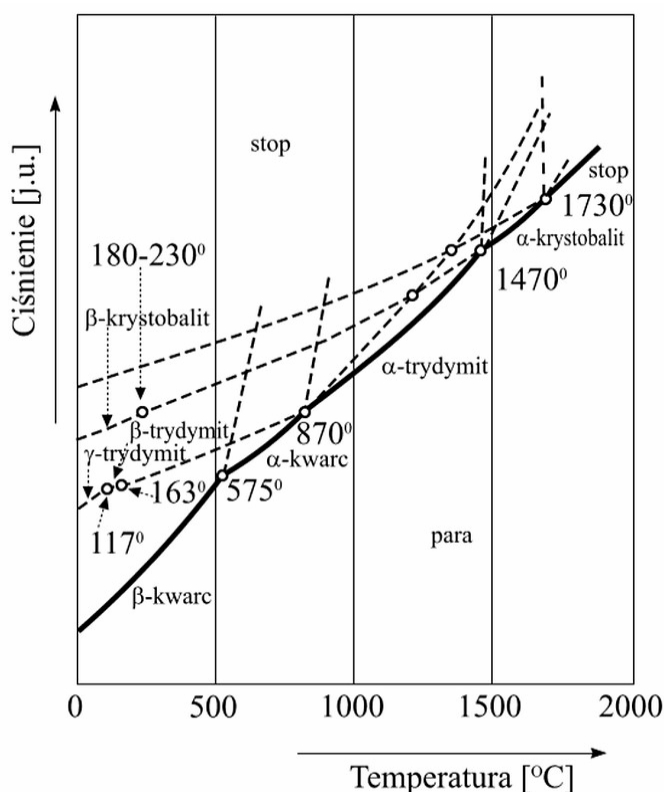
2.3.1.2. Surowce krzemionkowe

Surowce krzemionkowe to kopaliny, których głównymi, a niekiedy wyłącznymi składnikami są minerały grupy SiO_2 . Głównym przedstawicielem tej grupy jest niskotemperaturowa odmiana kwarcu – β . Znacznie rzadziej występuję również skrytokrystaliczna odmiana SiO_2 , chalcedon lub uwodniona bezpostaciowa odmiana SiO_2 jaką jest opal. Skały krzemionkowe należą przede wszystkim do grupy skał osadowych. Mogą to być formy luźne takie jak piaski kwarcowe lub też formy zwarte: piaskowce kwarcytowe, chalcedonity. Stosunkowo rzadko skały kwarcowe są pochodzenia metamorficznego lub magmowego. W tej grupie można wymienić skały takie jak: kwarcyty, łupki kwarcytowe, kwarc żyłowy i pegmatytowy [74,98].

Surowce krzemionkowe są stosowane w ceramice budowlanej w charakterze dodatku technologicznego schudzającego masę plastyczną. W masach plastycznych surowce krzemionkowe tworzą grubsze frakcje kruszywa. Na etapie formowania powodują one obniżenie zapotrzebowania na wodę, a w procesie suszenia obniżają skurcz i uwydatniają proces usuwania cząsteczek wody z tworzywa. W czasie wypalania również obniżają skurcz. Surowce kwarcowe stosowane w ceramice budowlanej nie powinny zawierać dużych ziaren marglu, dużych ilości związków humusowych, oraz nie powinny zawierać soli rozpuszczalnych mogących wywołać wykwity. Wymogi co do uziarnienia surowców kwarcowych są różne w zależności od rodzaju wyrobu, zwykle jednak ziarna nie powinny przekraczać wymiaru 2mm. W przemyśle ceramicznym jako surowiec krzemionkowy najczęściej stosuje się piasek kwarcowy [8,98].

W warunkach normalnego ciśnienia atmosferycznego, występują trzy odmiany polimorficzne SiO_2 , wyraźnie różniące się strukturą: kwarc, trydymit i krystobalit. Dodatkowo wszystkie wymienione formy mają swoje strukturalnie podobne odmiany nisko- i

wysokotemperaturowe. Zakresy trwałości i temperatury przemian poszczególnych odmian polimorficznych SiO₂ przedstawiono na diagramie opracowanego przez Fennera (Rys. 2.20.)



Rys. 2.20. Układ jednoskładnikowy SiO₂ według Feinera [73]

Krzemionka posiada dodatkowo trzy inne odmiany wysokociśnieniowe charakteryzujące się wysokim stopniem upakowania: keatyt, koezyt i stiszowit. Wszystkie odmiany krystalicznej krzemionki należy do grupy krzemianów szkieletowych (tektokrzemianów)[58].

2.3.1.3. Surowce skaleniowe

Surowce skaleniowe to kopaliny skał bogatych w skalenie i/lub skaleniowce. Skały skaleniowe posiadają dosyć duży udział minerałów innych grup, w tym głównie: kwarcu, piroksenów, amfiboli oraz minerałów ilastych (miki). Skały skaleniowe należą do grupy skał magmowych, metamorficznych, a sporadycznie nawet do grupy skał osadowych. Skały skaleniowe, magmowe powstają zarówno dzięki zjawiskom wulkanizmu¹(porfiry, andezyty)

¹ Wulkanizm to ogół procesów geologicznych, zachodzących na powierzchni Ziemi, związanych z wydobywaniem się lawy i innych materiałów z głębi skorupy ziemskiej.

jak i plutonizmu¹ (granity, pegmatyty, sjenity nefelinowi, fonolity). Skalenie powstają zazwyczaj z magmy obojętnej lub zasadowej, a skaleniewce krystalizują w magmach uboższych w kwarc czyli zasadowych i ultrazasadowych. Skały skaleniowe metamorficzne powstają w wyniku rekrytalizacji minerałów zachodzących w warunkach wysokiej temperatury oraz w warunkach stałego źródła alkaliów. Przykładem tego typu skał są leukogranitoidy. W warunkach panujących na powierzchni Ziemi skały skaleniowe zazwyczaj nie są trwałe i ulegają procesom wietrzenia. Wyjątkiem są niektóre skały zasobne w skalenie potasowe, stąd też mogą występować jako okruchowe skały osadowe. Przykładem tego typu skał są arkozy [74,76,98].

Surowce skaleniowe ze względu na duży udział alkaliów (tlenków ziem rzadkich K_2O i Na_2O) spełniają rolę topników w technologiach materiałów ceramicznych [74,98].

Skalenie to minerały stanowiące wagowo ponad 50% skorupy ziemskiej. Są one roztworami stałymi glinokrzemianów szkieletowych (tektoglinokrzemianów) sodu, potasu i wapnia:²

- sodu $Na[AlSi_3O_8]$ – nazwa związku – albit,
- potasu $K[AlSi_3O_8]$ – nazwa związku – ortoklaz,
- wapnia $Ca[Al_2Si_2O_8]$ – nazwa związku – anortyt

Naturalne skalenie tworzą dwa szeregi roztworów stałych, których skład chemiczny zawiera się pomiędzy skrajnymi składami związków:

$K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$ – szereg skaleni sodowo-potasowych (s. alkaliczne)

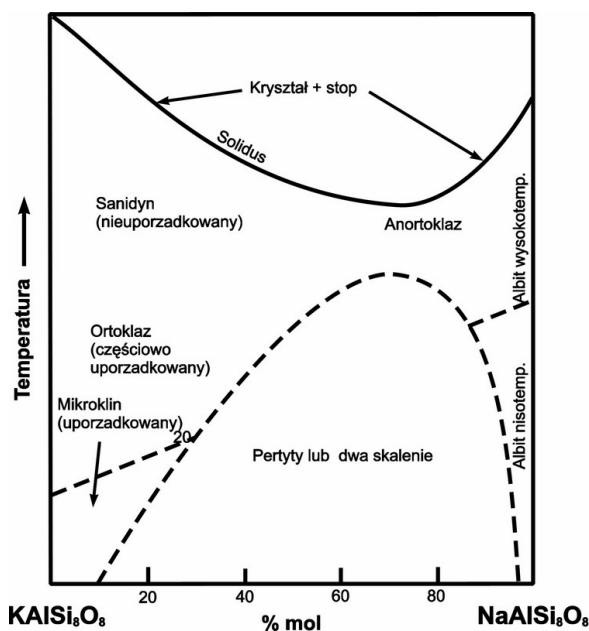
$Na[AlSi_3O_8]$ – $Ca[Al_2Si_2O_8]$ – szereg skaleni sodowo-wapniowych (plagioklasy)

Oba szeregi charakteryzują się całkowitą mieszalnością jedynie w wysokich temperaturach [43, 44]. Pierwszy szereg w temperaturach poniżej $700^\circ C$ traci ciągłość ze względu na dużą różnicę promieni jonowych pomiędzy $Na^+(1,16\text{Å})$ i $K^+(1,51)^3$. Powstają charakterystyczne struktury odmieszania, zwane również strukturą pertytową, składającą się z dwóch faz: skaleni sodowych i skaleni potasowych. Mieszanki w których więcej jest skaleni potasowych określa się jako pertyty, a w tych gdzie jest więcej skaleni sodowego – antypertyty. Pomimo nieciągłości roztworów skaleni alkalicznych, pozostaje dosyć duża mieszalność skaleni bogatych w potas – skaleni potasowych, o których będzie mowa w dalszej części rozdziału. Na rysunku 2.21. przedstawiono diagram fazowy skaleni alkalicznych według Bartha [76].

¹ Plutonizm to ogół procesów geologicznych polegających na podziemnym tworzeniu, przemieszczaniu się magmy, jej zastygnięciu w obrębie dolnej skorupy ziemskiej i górnego płaszczka (tzw. intruzje) oraz tworzeniu się z niej skał plutonicznych.

² Istnieją również inne skalenie np: barowy $Ba[Al_2Si_2O_8]$, rubidowy - $Rb[AlSi_3O_8]$ i amonowy $NH_4[AlSi_3O_8]$

³ Podane promienie jonowe są wyznaczone dla liczby koordynacyjnej $LK=8$.



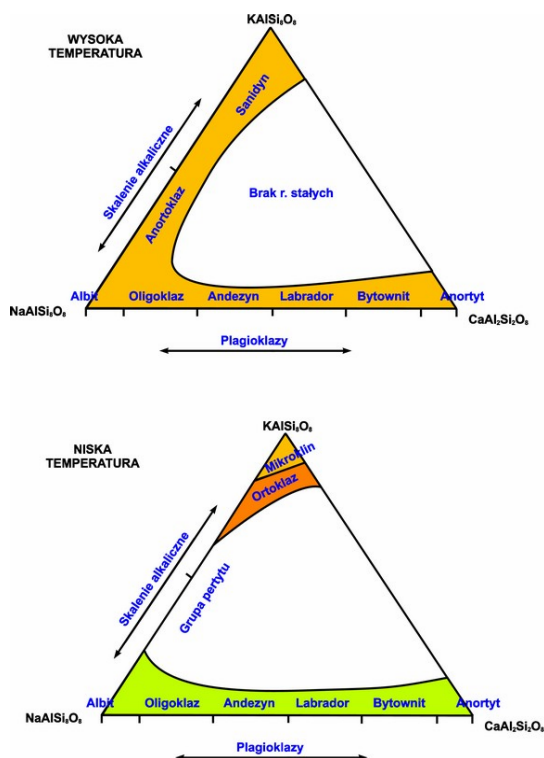
Rys. 2.21. diagram fazowy skaleń alkaicznych (Barth 1967) [76]

Na temat mieszalności szeregu plagioklazów istnieją podzielone opinie. Według części z nich, plagioklasy w niskich temperaturach wykazują całkowitą mieszalność [74,98]. Według innych opinii, heterowalentne podstawienia $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ i $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ powodują w temperaturach poniżej 400°C utratę ciągłości plagioklazów w ich środkowym zakresie. Powstają dwa roztwory: bogaty w albit i bogaty w anortyt. Makroskopowo, nie jest to dostrzegalne, ponieważ mieszanina tych roztworów jest submikroskopowa. Mieszanina ta tworzy listewkowatą teksturę, która powoduje interferencje światła w czasie obserwacji w świetle spolaryzowanym [73,104,105]. Na rysunku 2.22. przedstawiono objaśnienie zagadnień mieszalności plagioklazów i skaleń alkaicznych:

Tabela 2.9.

Kryterium nazewnictwa mineralogicznego plagioklazów [76].

Nazwa mineralogiczna plagioklazu	Procent ilości $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	Procent ilości $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Albit	90 – 100	0 – 10
Oligoklaz	70 – 90	10 – 30
Andezyn	50 – 70	30 – 50
Labrador	30 – 50	50 – 70
Bytownit	10 – 30	70 – 90
Anortyt	0 – 10	90 – 100



Rysunek 2.22. Zakresy roztworów stałych między skaleniami $K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$ – $Ca[Al_2Si_2O_8]$ w temperaturze a) wysokiej; b) niskiej [73]

Pomimo dużej ciągłości polimorficznej plagioklazów, wyodrębnia się kilka mineralogicznych rodzajów plagioklazów, które różnią się zawartością poszczególnych skali (Tab. 2.9). Zgodnie z drugą przedstawioną koncepcją mieszalności plagioklazów, Andezyn i Labrador w temperaturze pokojowej mogą ulegać odmieszanemu na dwa roztwory [73].

W technologii materiałów ceramicznych największe zastosowanie mają skalenie potasowe. Jak już wspomniano w dość dużym zakresie ulegają one mieszalności, co oznacza, że w dużym stopniu mogą ulegać homowalentnym podstawieniom izomorficznym $K^+ \leftrightarrow Na^+$. Skalenie potasowe występują w trzech różnych odmianach polimorficznych. Odmiany te różnią się stopniem uporządkowania struktury, a dokładnie uporządkowaniem tetraedrów. Najbardziej nieuporządkowaną odmianą jest Sanidyn $K[(Si,Al)_4O_8]$. Odmiana ta krystalizuje jedynie w wysokich temperaturach w układzie jednoskośnym. Co prawda stosunek tetraedrów krzemotlenowych do glinotlenowych jest zachowany (3:1), jednakże ich rozmieszczenie w strukturze jest statystyczne. Ortoklaz $K[(Si,Al)_2Si_2O_8]$ jest częściowo uporządkowaną odmianą skalenia potasowego. Odmiana ta krystalizuje również w układzie jednoskośnym. W Ortoklazu połowa tetraedrów jest uporządkowana i są to jedynie tetraedry krzemotlenowe. Druga połowa tetraedrów jest nieuporządkowana, co znaczy że, istnieje takie samo prawdopodobieństwo obsadzenia tych pozycji tetraedrem krzemotlenowym jak i glinotlenowym. Ortoklaz jest odmianą śródotemperaturową [76], jednak pod wpływem znacznej ilości podstawień $K^+ \leftrightarrow Na^+$ może być stabilizowany, tak iż jest trwały w temperaturach pokojowych. Ostatnią najbardziej uporządkowaną odmianą skalenia

potasowych jest Mikroklin $K[AlSi_3O_8]$. Jest to odmiana niskotemperaturowa, krystalizująca w układzie trójskośnym. Sieć tetraedrów jest już całkowicie uporządkowana [73,79,98,104,105,106]. W ceramice budowlanej surowce skaleniowe są stosowane jedynie w przypadku wypalania tworzyw o czerepie spieczonym z surowców o małej zawartości tlenków alkaicznych. Szczegółowe omówienie budowy i własności plagioklazów jest jednak uzasadnione tym, że minerały te tworzą się w spiekanych tworzywach, zawierających popioły lotne co jest jednym z rezultatów badań niniejszej pracy.

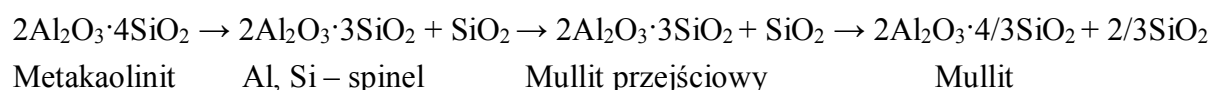
2.3.2. Procesy fizykochemiczne zachodzące w trakcie spiekania tworzyw ceramiki budowlanej

Do właściwego przeprowadzenia procesu wypalania ceramiki budowlanej oraz uzyskania tworzywa o założonych parametrach, konieczna jest wiedza na temat procesów (reakcji i przemian) zachodzących w wypalanej mieszaninie ceramicznej. Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, podstawowymi surowcami do produkcji ceramiki budowlanej są surowce ilaste. Mówiąc o surowcach ilastych mamy na myśli zbiór skał ilastych tworzących złożę geologiczne. Skała jest z kolei zbiorem minerałów. Głównymi minerałami skał ilastych są minerały ilaste takie jak: illit, kaolinit i montmorillonit. Poza minerałami ilastymi, w skale tej mogą występować minerały innych grup. W skałach ilastych, często stwierdza się obecność minerałów takich jak: β -kwarc, skalenie (plagioklasy, ortoklaz), minerały węglanowe (kalcyt, magnezyt, dolomit, syderyt). Nieco rzadziej w skałach tych występują: piryt, magnetyt, goethyt, gips i inne. Poza minerałami, w skałach ilastych często spotyka się substancję organiczną (humus)[45,86].

Do mas ceramicznych przeznaczonej do produkcji ceramiki budowlanej poza surowcami ilastymi wprowadza się dodatki technologiczne, które mają określone zadanie (rozdział 2.3.1.). Najczęściej tymi dodatkami tymi są minerały, które w mniejszych ilościach występują w samym surowcu ilastym: kwarc, skalnie, substancja organiczna. Jeżeli teraz, kształtkę uformowaną z takiej masy ceramicznej, poddamy obróbce termicznej, to zaczną w niej zachodzić różnorodne procesy. Część z tych procesów, przy niewłaściwie poprowadzonym wypalaniu, może spowodować negatywne efekty takie jak: spękania i/lub spęcznienie tworzywa, pogorszenie jego parametrów lub nawet zupełne zniszczenie. Prześledźmy ważniejsze procesy, które mogą zachodzić w kolejnych etapach obróbki termicznej kształtek z masy ceramicznej.

Od temperatur pokojowych do około 120°C z powierzchni ziaren wszystkich minerałów następuje uwalnianie wody fizycznie zaadsorbowanej. W przedziale temperatur od 120°C do około 400°C następują endotermiczne procesy dehydratacji niektórych minerałów. Są to albo hydraty takie jak: gips dwuwodny ($180\text{-}210^{\circ}\text{C}$ [74]), goethyt (około 380°C [74]), albo minerały ilaste, które uwalniają wodę zalegającą między pakietami w przedziale temperatur $100^{\circ}\text{C}\text{-}300^{\circ}\text{C}$ [98]. Poczynając od temperatury około 250°C do $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$ zaczynają się

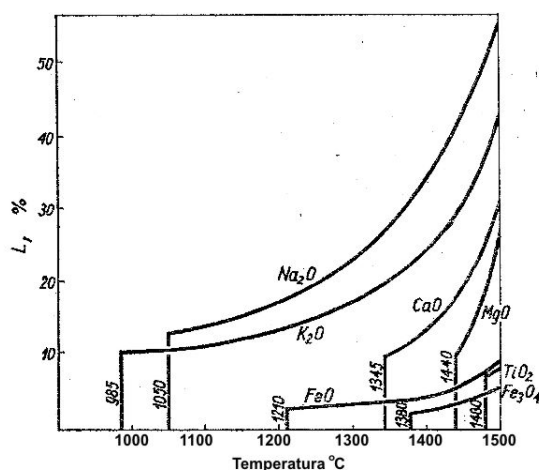
egzotermiczne reakcje spalania (utleniania) związków organicznych. W wyniku spalania postają dwa produkty gazowe (w tych temperaturach): CO₂ i para wodna. Jeżeli masa ceramiczna zawiera duże ilości substancji organicznych, to zaleca się zmniejszenie szybkości przyrostu temperatury w przedziale temperatur 300-600°C, tak aby spalaniu uległa substancja organiczna w całej objętości kształtki. Spalanie substancji organicznej w wysokich temperaturach jest reakcją gwałtowną, której towarzyszy skokowy wzrost prężności par. Jeżeli do reakcji dochodzi wewnątrz kształtki, to może spowodować całkowitą jej destrukcję. W temperaturach: 550-600°C – kaolinit, 550°C – illit, 700°C – montmorillonit, ulegają dehydroksylacji czyli procesowi uwolnienia jonu OH⁻ z warstw metalo-tlenowodorotlenowej tych minerałów [45]. Po dehydroksylacji minerały pozostają w swoim pierwotnym uporządkowaniu krystalograficznym, jednak trwale tracą swoją główną własność: plastyczność po zarobieniu z wodą. Dla odróżnienia minerałów po dehydroksylacji dodaje się do nazw minerałów wyjściowych, przedrostek „meta-”. W temperaturze około 550°C piryt ulega reakcji rozkładu. W temperaturze 573°C następuje przemiana niskotemperaturowej odmiany kwarcu „β” w wysokotemperaturową odmianę kwarcu „α”. Przemiana ta, polega jedynie na przesunięciu kątowym płaszczyzn symetrii, jest więc przemiana bez przebudowy, stąd też zachodzi systematycznie w podanej temperaturze. W konsekwencji, przemianie tej towarzyszy niewielki lecz skokowy wzrost objętości. Z tego względu, jeżeli w masie ceramicznej jest dużo ziaren kwarcu to konieczne jest przetrzymanie temperatury w punkcie przemiany kwarcu, tak aby uniknąć spękań spowodowanych naprężeniami wynikającymi ze zmianą objętości. Przetrzymanie temperatury w newralgicznych punktach kwarcowych, powinno odbywać się zarówno w czasie grzania jak i studzenia. Kolejna grupa reakcji zachodzących w czasie wypalania mas ceramicznych, należy do reakcji najbardziej energochłonnych (endotermicznych) i są to dysocjacje termiczne węglanów, inaczej zwane też reakcjami dekarbonatyzacji. W temperaturze około 500°C syderyt ulega dysocjacji, w około 700°C magnezyt, dwuetapowo w temperaturach około 750°C i 900°C dolomit, a w około 950°C kalcyt. Dokładna temperatura (maksimum reakcji) dysocjacji termicznej węglanów zależy w dużej mierze od stopnia rozdrobnienia węglanów i prężności CO₂. W temperaturze 870°C teoretycznie zachodzi przemiana polimorficzna α-kwarcu w α-trydymit. Jest to przemiana powolna bo zachodzi z przebudową struktury, z tego względu nie ma potrzeby zatrzymywać w tym punkcie wzrost temperatury, przy wypalaniu mieszanek zawierających nawet duże ilości kwarcu. W masach, które zawierały kaolinit w temperaturach 950-1000°C obserwuje się mocny efekt egzotermiczny, który jest spowodowany wieloetapowym rozpadem metakaolinitu i powstaniem nowych faz: mullitu i krystobalitu. Tlenkowy zapis reakcji rozkładu metakaolinitu według Handke [73] jest następujący:



Według innych źródeł, egzotermiczna reakcja w temperaturze około 950°C, jest spowodowana rozpadem metakaolinitu na Al, Si- spinel. Rozpad tego spinelu z utworzeniem mullitu zachodzi w nieco wyższych temperaturach 1000-1100°C bez faz pośrednich (mullitu przejściowego) [86]. Trudności w jednoznacznym zdefiniowaniu zachodzących przemian jakim ulega metakaolinit wynika z subkrystalicznej, lub nawet amorficznej formie produktów tych przemian. Wiadomo jednak, że mullit i krystobalit można metodami rentgenograficznymi wykryć w tworzywach w temperaturach powyżej 1000°C, czyli powyżej charakterystycznego piku egzotermicznego [86].

W masach bogatych w montmorillonit i illit w temperaturach 900-1000°C również obserwuje się pik egzotermiczny, lecz o zdecydowanie mniejszej intensywności. Prawdopodobnie efekt ten jest związany z rozpadem zdehydroksylowanych minerałów z utworzenie fazy spinelowej [86].

Ważnym zjawiskiem zachodzącym w trakcie spiekania, które znacznie przyspiesza ten proces jest generowanie się fazy ciekłej. Temperaturę pojawienia się fazy ciekłej oraz przybliżoną jej ilość, można oszacować na podstawie składu chemicznego mieszaniny surowcowej. Wiadomo, że mieszanka ceramiczna składa się z dwóch podstawowych tlenków SiO₂ i Al₂O₃ oraz kilku tlenków metali: CaO, MgO, Fe₂O₃, FeO, K₂O, Na₂O. Nie jest możliwe znalezienie punktów eutektycznych, w których pojawia się faza ciekła w układzie wszystkich wymienionych tlenków. Specyfika mieszanin ceramicznych jest jednak taka, że nie jest dużym błędem rozpatrywać temperaturę tworzenia się fazy ciekłej w układach trójskładnikowych: SiO₂ i Al₂O₃ oraz jednego z wymienionych tlenków metali. Obszary składów tych mieszanin będą wtedy leżeć w trójkącie współtrwałości trzech związków krzemionki, mullitu oraz związku utworzonego z rozpatrywanego tlenku [86]. Punkty zerozmienne (eutektyczne) w tych trójkątach kompozycji będą wyznaczały nam temperaturę pojawienia się fazy ciekłej. Co więcej, na podstawie składu tlenkowego tych punktów zerozmiennych, możemy obliczyć jaką ilość fazy ciekłej utworzy się z 1% domieszki określonego tlenku metalu (Rys. 2.23) [86]



Rys. 2.23. Ilość fazy ciekłej utworzone z 1% domieszki w zależności od temperatury [86]

Całkowita ilość fazy ciekłej występująca w określonej temperaturze jest do momentu nie wyczerpania się składników głównych (SiO_2 i Al_2O_3), prostą sumą ilości faz ciekłych obliczonych z poszczególnych układów trójskładnikowych.

Takie teoretyczne rozważania dają następujące wnioski, które mają dosyć dobre przełożenie na praktykę. Tlenki sodu i potasu w najniższych temperaturach tworzą duże ilości fazy ciekłej. Tlenek potasu powoduje pojawienie się fazy ciekłej już w temperaturze 985°C , a tlenek sodu w temperaturze 1050°C . Jednoprocentowa domieszka tlenku sodu daje w tworzywie ceramicznym 10,5% fazy ciekłej, jeden procent tlenku sodu generuje aż 13% fazy ciekłej. Tlenki żelaza tworzą niewielką ilość fazy ciekłej (2,4% i 3,1%) w wyższych niż alkalia temperaturach 1210°C (FeO) i 1380°C (Fe_2O_3). Tlenki ziem alkaicznych (CaO i MgO) podobnie jak tlenki alkaiczne dają duże, ponad 10% ilości fazy ciekłej, z tym, że pojawia się ona w znacznie wyższych temperaturach 1345°C (CaO) i 1440°C (MgO). Podsumowując, tlenki alkaiczne w głównej mierze generują tworzenie się fazy ciekłej w temperaturach spiekania tworzyw ceramicznych. Głównymi donorami tych tlenków w masie ceramicznej są skalenie oraz surowce ilaste. Z kolei, tlenki żelaza, wapnia i magnezu pochodzą głównie z surowców ilastych i węglanów. Zastosowane uogólnienia wymagają uzupełnienia przy rozpatrywaniu wypalania tworzyw ceramicznych wieloskładnikowych. W rzeczywistości temperatura tworzenia się pierwszej ilości fazy ciekłej jest niższa, niż najniższa temperatura tworzenia się fazy ciekłej w układach trójskładnikowych - 985°C . Okazuje się że faza ciekła w niewielkich ilościach pojawia się już w temperaturze około 900°C lub nawet niższych. Ilości tej fazy ciekłej są jednak tak niewielkie, że nie odgrywają większej roli w procesie spiekania [86,90].

2.3.3. Zastosowanie popiołu lotnego z węgla kamiennego w produkcji ceramiki ściennej

Pomysł zastosowania popiołów lotnych z węgla kamiennego do produkcji ceramiki czerwonej wynikał z ich zbliżonego składu chemicznego do typowych surowców ilastych stosowanych w tym przemyśle. Przyczyna tego podobieństwa tkwi w dużej ilości minerałów ilastych występujących w skale płonnej węgla. W czasie spalania węgla, minerały ilaste ulegają dehydroksylacji w skutku której, nieodwracalnie tracą właściwości plastyczne.

Początkowo popiół lotnych stosowano jako surowiec schudzający i uszlachetniający masę plastyczną w ilości do około 20 - 30% objętościowych. Ilość wprowadzanego dodatku zależała od plastyczności głównego ilastego surowca i właściwości samego popiołu lotnego. Popioły lotne stosowane w takiej ilości nie pogorszyły jakości wyrobów, a przy tym nie powodowała konieczności wymiany dotychczas używanego oprzyrządowania wyrobowni. Oprócz formowania z masy plastycznej w prasach pasmowych (ślimakowych), stosowano techniki formowania na półsucho w prasach stemplowych oraz technikę wibroprasowania. Obie metody dawały możliwość większego dodatku popiołu lotnego do mieszanki w

porównaniu z metodą plastyczną. Na podstawie licznych badań [25,26,107], ustalono, że wprowadzanie popiołów lotnych do mieszanek ceramicznych powoduje następujące modyfikacje w masie i tworzywie. Popiół w dużym stopniu odwraca masę plastyczną czego przejawem jest między innymi zmniejszenie skurczu suszenia tworzywa. Również w czasie wypalania dodatek popiołu powoduje zmniejszony skurcz tworzywa, co daje możliwość intensyfikacji tego procesu. Popiół lotny poszerza interwały temperaturowe spiekania. Masy z udziałem popiołu lotnego należy wypalać w nieco wyższych temperaturach niż tradycyjnie, ale jednocześnie można skrócić czas wypalania. Zastąpienie piasku kwarcowego popiołem powoduje przede wszystkim wyraźny wzrost wytrzymałości na zginanie tworzyw. Co więcej, dodatek popiołu lotnego sprzyja powstawaniu mullitu w tworzywach, co efektywnie powoduje ich wzrost wytrzymałości na ścislenie i zginanie [25,26,107,108].

Udane próby zastosowania popiołów lotnych jako dodatku do mas ceramicznych skłoniły do dalszych prac w tym kierunku i jego zastosowania w charakterze składnika głównego w ilości 50÷80% objętościowych. Początkowo autorzy tych projektów zakładali uplastycznienie masy poprzez wprowadzenie niewielkich ilości dodatków modyfikujących takich jak: olej odpadowy, melasa, szkła wodne, ług posulfanowy, kłutanit, lignosulfonian wapnia itp. [97]. Modyfikatory te zamieniały kationy wymienne w grupach montmorillonitu na „kationy ciężkie”, przez co istotnie poprawiała się reologia całej masy. Poprawa plastyczności, nie szła w parze z poprawą własności gotowego wyrobu, z tego względu starano się minimalizować dodatki plastyczne lub też zupełnie je eliminować. W Polsce pierwsze udane próby laboratoryjne i przemysłowe zastosowania popiołów lotnych jako składnika głównego, masy formowanej metodą plastyczną bez modyfikatorów przeprowadzili Prof. Marian Kałwa i dr Halina Ropska [20,21,28-30]. W jednym z zakładów w Polsce wdrożyli oni technologie wyrobu cegły pełnej i cegły kratówki przy udziale popiołów w masie 45÷60%. Co ważne produkcję oparli o już dostępny sprzęt zakładowy. Formowanie masy było możliwe jedynie przy dużej dyscyplinie przestrzegania parametrów technologicznych. Określono następujące wytyczne na etapie wyrobowni:

- prawidłowe dozowanie i dobre wymieszanie składników
- wąski interwał zawartości wody zarobowej 18 – 22 % (średnio 20%)
- stosowanie gorącej pary wodnej w przerobieniu, tak aby temperatura pasma wynosiła około 40°C.
- próżnia pracy prasy ślimakowej min 0,8 atm.
- rytmiczne zasilanie prasy

Na etapie suszenia i wypalania dokonano następujących modyfikacji:

- skrócenie czasu suszenia, lecz przy zastosowaniu medium o ograniczonej wilgotności w pierwszej fazie suszenia.
- zwiększona o około 50°C (1050°C) temperatura wypalania, niewielkie przedłużenie strefy zarobowej przez dopalanie się części niedopalonych z popiołów lotnych.

Postawiono również kryteria do właściwości krzemionkowych popiołów lotnych: wielkości ziaren poniżej 0,06mm powinna wynosić minimum 55%, ilości niespalonego węgla powinna nie przekraczać 6%, a wilgotności popiołów powinna mieścić się w przedziale od 12% do 15%. Natomiast z punktu widzenia składu chemicznego zalecano stosowanie popiołów lotnych o następujących modułach chemicznych (stosunki molarne): Al_2O_3 (min 0,1) SiO_2 (max 0,35) oraz suma $\text{R}_2\text{O}+\text{RO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (max 0,4) [20,21].

Wprowadzenie popiołów lotnych w tak dużych ilościach dały dosyć istotne różnice w technologii wyrobu ceramiki wypalanej. Na wstępie należy zaznaczyć, iż popioły lotny ze względu na swoją pylistość, są nieco uciążliwym materiałem, aczkolwiek istnieje możliwość bardzo łatwego ich przeładowywania, jak i możliwość transportu pneumatycznego. Ograniczenie zużycia surowca plastycznego w pewien sposób ogranicza problem urobku i hałdowania. Popioły lotne, mimo dużej miałkości posiadają grubszą granulację w stosunku do typowych surowców ilastych, a to wpływa na zmniejszona ich wodożądność. Istnieją dosyć duże problemy w utrzymaniu stałego nawodnienia tego materiału i ograniczenia przypadków jego niekontrolowanego wypływania na przenośnikach taśmowych. Ponadto, odnotowuje się większe zużycie maszyn urabiających masę, w tym głównie gniotowników kołowych i walców. Ze względu na niższą wodę zarobową i większą granulację mas z udziałem popiołów lotnych, odznaczają się one niższą skurczliwość suszenia. To stwarza możliwość intensyfikacji procesu suszenia i skrócenia o 30 – 50% potrzebnego czasu. Eliminuje się, również ilość powstających braków suszenia, a także braków w wyrobach wypalonych spowodowanych ukrytymi wadami powstałymi jeszcze w procesie suszenia. Po wysuszeniu wyroby odznaczają się niższą wytrzymałością mechaniczną co powinno się uwzględnić przy ustawce na wózki do pieca. Jak już wspomniano do wypału wyrobów popiołowo-glinowych należy użyć wyższej temperatury wypalania. Zmniejsza się ogólna ilość reakcji endotermicznych dehydratacji i dehydroksylacji, z kolei zwiększa się ilość reakcji egzotermicznych, utlenienia części palnych. Sumarycznie zastępowanie materiału ilastego, popiołem lotnym nie powoduje istotnych różnic w użyciu paliwa w czasie wypalania wyrobów. Gotowe wyroby odznaczają się nieco niższą gęstością objętościową i większą opornością cieplną. Wytrzymałość na ściskanie tworzyw z dużym dodatkiem popiołu lotnego jest porównywalna do tradycyjnych wyrobów na bazie surowca ilastego[20,21,28-30].

Często pomijany, aczkolwiek istotnym, negatywnym aspektem stosowania popiołów lotnych są własności promieniotwórcze gotowych wyrobów. Jak się okazuje stężenie radionuklidów w popiołach lotnych z węgla kamiennego jest dosyć zmienne, przy czym stężenie izotopu ^{40}K jest podobne jak w materiale ilastym, ale więcej jest izotopów ^{226}Ra i ^{232}Th . Szczególny niekorzystny wpływ ma izotop radonu (produkt rozpadu izotopu ^{226}Ra), który jako gaz dyfunduje do płuc i napromieniowuje tkankę płucną nieprzenikliwym ale bardzo energetycznym, promieniowaniem „ α ”. Popiół lotny z węgla brunatnego posiada ogólnie mniejszą zawartość radionuklidów w stosunku do materiału ilastego [31].

Podsumowując zastosowanie materiału ilastego popiołem lotnym poza oczywistym aspektem ekonomicznym związanym z eliminacją uciążliwego odpadu daje dodatkowe korzyści energetyczne i czasowe przede wszystkim w procesie suszenia, ale sprawia o wiele więcej trudności w procesie formowania pasma, zwiększając przy tym stopień zużycia maszyn formierskich [20,28-30].

2.3.4. Problemy jakości popiołu lotnego związane ze zmianą technik spalania

Silne trendy proekologiczne w pozyskaniu energii elektrycznej w dużym stopniu wpłynęły na jakość obecnych popiołów lotnych krzemionkowych. Z jednej strony próbuje się ograniczyć spalanie węgla kopalnych i spala się tak zwaną biomasę, z drugiej strony próbuje się ograniczyć emisję szkodliwych tlenków: SO_2 , NO_x . Oba trendy są jak najbardziej słuszne, jednak brak odpowiednich przepisów regulujących funkcjonowanie polskich elektrowni powoduje czasami bardziej negatywne skutki ekologiczne niż pozytywne.

Jednym z celów protokołu z Kioto, który polska podpisała, jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, w tym przede wszystkim CO_2 ¹. W Polsce głównym emitorem CO_2 jest energetyka zawodowa, a tam ograniczenie emisji, zaczęto realizować przeważnie poprzez spalanie biomasy wspólnie z węglem. W energetyce biomasę określa się jako materię pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, którą można spalić pozyskując energię w postaci ciepła. Najczęściej jako biomasę spala się: trociny, zrębki drzewne, słomę, odpady celulozowe, oleje roślinne i zwierzęce, ale również: mączkę kostną, odchody zwierzęce, suche szlamy i osady ściekowe i inne. W tabeli 2.10. podano kilka rodzajów materiałów współspalanych z węglem jakie są sklasyfikowane przez normę PN-EN 450-1:2009 [55]. W pierwszych pięciu punktach tabeli podano komponenty będące biomasą.

Biomasa cechuje się niższą niż węgiel kalorycznością. W trakcie jej współspalania z węglem powoduje to obniżenie temperatury spalania, przez co zmniejsza się w popiele lotnym ilość fazy szklistej, a zwiększa się ilość niespalonego węgla. Biomasa ma większą od węgla wilgotność przez co więcej ciepła idzie na odparowanie tej wilgoci. Stwierdza się również większą zawartość części lotnych w biomasie niż w węglu. W tabeli 2.11. zamieszczono podstawowe parametry opałów kilku odmian biomasy w porównaniu z węglem.

¹ Istnieją opinie, że zwiększona ilość dwutlenku węgla w atmosferze jest w znikomym stopniu spowodowana ingerencją człowieka. W rzeczywistości wzrastające stężenie jest spowodowane zmniejszającą się jego rozpuszczalnością w coraz cieplejszych oceanach i zbiornikach wodnych. Podgrzewanie wód jest z kolei konsekwencją zwiększonej aktywności słońca.

Tabela 2.10.

Rodzaje materiałów spalanych razem z węglem [55]

Numer grupy	Rodzaj współspalanego z węglem materiału
1	Materiały roślinne, jak wióry drzewne, słoma, łupiny i inne włókna roślinne
2	Drewno i biomasa z upraw
3	Odpady zwierzęce
4	Osady ze ścieków komunalnych
5	Odpady papiernicze i makulatura
6	Koks porafinacyjny
7	Bezpopiołowe paliwa płynne i gazowe

Tabela 2.11.

Właściwości biomasy i węgla [109]

Paliwo	Zawartość wilgoci całkowitej [%]	Zawartość wilgoci w próbce analitycznej [%]	Zawartość części lotnych [%]	Zawartość popiołu [%]	Zawartość siarki całkowitej [%]
Węgiel	8,2	2,0	26,67	22,2	0,92
Zrębki z wierzby en.	28,0	11,3	69,6	2,2	0,08
Zrębki sosnowe	55,8	5,3	nie oznaczano	0,3	poniżej 0,02
Zrębki bukowe	46,0	7,1	nie oznaczano	0,8	poniżej 0,02

Jak wynika z tabeli 2.11. zawartość popiołów powstających w wyniku spalania biomasy jest niższa niż w węglu [83]. Skład chemiczny popiołów powstających z biomasy jest bardzo różnorodny i zależy od pochodzenia biomasy. W tabeli 2.12. podano przykładowe składy chemiczne popiołów z biomasy różnego pochodzenia oraz węgla kamiennego.

Tabela 2.12.

Składy chemiczne popiołów z biomasy i węgla [109]

Rodzaj paliwa Zawartość [%]	Węgiel kamienny	Zrębki z wierzby energetycznej	Zrębki sosnowe	Zrębki bukowe
SiO ₂	50,82	18,97	28,25	30,47
Al ₂ O ₃	28,64	3,52	4,58	3,63
Fe ₂ O ₃	6,16	2,09	5,02	2,14
CaO	2,66	44,50	36,54	29,60
MgO	2,76	3,93	8,15	3,67
Na ₂ O	1,12	0,58	1,20	0,35
K ₂ O	2,98	8,51	6,26	10,27
P ₂ O ₅	0,89	5,90	0,65	2,68
SO ₃	2,07	3,15	0,58	1,71
Mn ₃ O ₄	0,07	0,11	0,20	2,13
TiO ₂	1,16	0,15	0,10	0,22
BaO	0,52	0,09	0,04	0,35
SrO	0,06	0,10	0,01	0,06

Skład chemiczny popiołów powstających z biomasy mocno różni się od składu chemicznego popiołów w z węgla kamiennego. W popiołach z biomasy roślinnej jest zdecydowanie więcej CaO, K₂O oraz P₂O₅, a mniej SiO₂ oraz Al₂O₃. Popioły lotne powstałe ze wspólnego spalania węgla i biomasy będą więc zawierały więcej wymienionych tlenków wprowadzonych przez biomasę. Niejednokrotnie taka modyfikacja składu chemicznego popiołów ze współspalania jest niekorzystna przy jego zastosowaniach. Dobrym przykładem, jest problem wydłużonego czasu wiązania i spadku wytrzymałości wczesnej cementów z dodatkiem popiołów ze współspalania, spowodowany obecnością P₂O₅ [110]. Pomimo tego, że biomasę spala się razem z węglem od kilku lat, to dopiero w ostatnim czasie pojawiły się przepisy stawiające wymogi jakościowe, oraz te które klasyfikują biomasę. Wciąż jednak istnieją luki prawne w aspekcie stosowania biomasy, które między innymi mogą powodować gromadzenie się w popiołach lotnych lub uwalnianie do atmosfery związków szkodliwych dla człowieka np. furanów, dioksan, rtęci, ołowiu i innych [36,109,111,112].

Osobnym problemem trendu środowiskowego jest ograniczenie emisji SO₂ i NO_x. Emisję SO₂ z dużym powodzeniem ogranicza się stosując sorbenty wapniowe, które adsorbują ten gaz i wiążą chemicznie tworząc anhydryt II. Jeżeli odsiarczanie spalin prowadzone jest metodą mokrą (najczęstsza metoda) to instalacja do odsiarczania umiejscowiona jest za elektrofiltrem. W wyniku odsiarczania mokrego uzyskuje się wysokiej czystości anhydryt II, a udział tlenków CaO i SO₃ w popiole lotnym i żuźla jest niezmienny.

Odsiarczanie spalin prowadzone metodą suchą odbywa się przed elektrofiltrami. W wyniku zastosowania suchych metod odsiarczania spalin, anhydryt II oraz wolne wapno odkładane są w popiołach lotnych i żużlach. Popioły lotne tego typu mają inne właściwości niż zwykłe popioły lotne krzemionkowe [4,55,56].

Emisję NO_x w konwencjonalnych kotłach pyłowych ogranicza się stosując tzw. ciśnieniowe spalanie w obniżonej temperaturze. Wykorzystuje się fakt, że utlenianie azotu jest reakcją endotermiczną, która mocno zależy od temperatury [113]. Jak już wspomniano obniżenie temperatury spalania powoduje w popiele lotnym zmniejszenie ilości fazy szklistej i zwiększenie ilości niespalonego węgla.

Dotychczas omówiono zagadnienia modyfikacji procesów spalania w już istniejących konwencjonalnych paleniskach pyłowych. Obecnie paleniska te, są stopniowo wypierane przez paleniska fluidalne. Spalanie w kotłach fluidalnych odbywa się integralnie z sorbentem wapniowym w temperaturze około 850°C . Spalanie wspólne z sorbentem daje dużą skuteczność odsiarczania spalin, z kolei niska temperatura skutecznie ograniczona emisję tlenków azotu NO_x . W kotłach fluidalnych spala się skruszony węgiel, przez co ogranicza się zużycie energii do jego zmielenia. Techniki fluidalne pozwalają spalać węgiel niskiej jakości: mało kaloryczny i o dużym udziale zanieczyszczeń. W instalacjach fluidalnych paliwo i sorbent wapniowy podaje się do komory spalania, gdzie trafia na ciągły strumień powietrza, który zapewnia stan zawieszenia tych cząstek. Cząstki paliwa i sorbentu, a w niektórych instalacjach również materiału inertnego tworzą złożę fluidalne, które zachowuje się jak wzburzona ciecz. Cząstki paliwa w takich warunkach szybko zostają spalone, a uboczne składniki spalania w postaci popiołu fluidalnego i odpadu dennego odprowadzone. Uwzględniając różnorodność technologii spalania fluidalnego, paleniska można podzielić na następujące:

- Kotły ze stacjonarnym paleniskiem atmosferycznym - BFBC (*Bubbling Fluidized Bed Combustion*). Są to kotły - hybrydy, powstałe w wyniku modernizacji palenisk rusztowych lub pyłowo-wirowych. Polegają one na połączeniu spalania fluidalnego w stacjonarnym złożu fluidalnym z tradycyjnym spalaniem pyłu węglowego w palenisku pyłowo-wirowym.
- Kotły ze stacjonarnym paleniskiem ciśnieniowym PFBC (*Pressurized Fluidized Bed Combustion*). Jest to instalacja o najwyższej skuteczności spalania. Spalanie odbywa się w warunkach wysokiego ciśnienia rzędu $1,5\text{MPa}$. Węgiel i sorbent wapniowy w tego typu instalacjach jest podawany od dołu i przeciągany strumieniem powietrza do góry.
- Kotły z cyrkulacyjnym paleniskiem atmosferycznym AFBC (*Atmospheric Fluidized Bed Combustion*). Najpopularniejszy rodzaj instalacji, składający się z komory ze złożem fluidalnym oraz sąsiadującym z nim cyklonem. Palenisko umożliwia spalanie niskokalorycznych paliw [114-117].

Tabela 2.14.

Przykładowy skład chemiczny popiołów lotnych z kotłów fluidalnych i konwencjonalnych [56,114].

Składnik	Skład popiołów lotnych [% w/w]			
	popiół lotny 1 <i>źródło [56]</i>	popiół fluidalny 1 <i>źródło [114]</i>	popiół fluidalny 2 <i>źródło [114]</i>	popiół fluidalny 3 <i>źródło [114]</i>
SiO ₂	51,3	28,7	50,4	33,1
Al ₂ O ₃	27,1	12,5	17,3	17,2
Fe ₂ O ₃	8,7	18,0	6,2	6,8
CaO	3,3	21,2	11,9	22,5
MgO	2,8	2,7	2,2	3,0
Na ₂ O	0,7	1,1	0,8	1,0
K ₂ O	3,3	1,0	1,8	1,9
TiO ₂	b.d.	0,7	0,3	0,8
SO ₃	0,4	12,4	4,1	9,7
straty prażenia	1,5	1,1	4,6	3,2
Ca _{wolne}	b.d.	7,1	3,4	6,2

Reasumując, popiół lotny kamionkowy dobrej jakości jest coraz bardziej materiałem deficytowym. Dobry jakościowo popiół lotny powinien zawierać małe ilości niespalonego węgla, duże ilości fazy szklistej, oraz nie powinien zawierać substancji szkodliwych dla człowieka lub substancji niewskazanych dla danego typu ich zastosowania. Należy więc umiejętnie gospodarować dobre jakościowo popioły kamionkowe. Praca poświęcona jest próbie intensywniejszego i racjonalnego wykorzystania tego typu popiołów.

3. Teza i cel pracy

Podsumowując część literaturową dotyczącą wykorzystania popiołów lotnych w węglu kamiennego i brunatnego do ceramiki budowlanej należy stwierdzić, że wielu autorów stwierdziło, że mogą one stać się surowcem podstawowym do produkcji tych wyrobów. Bardzo mało prac jest z zakresu wpływu stopnia uziarnienia i struktury fazy szklistej popiołów lotnych na proces spiekania mas ceramicznych. W Polsce w latach 70-tych zostały przeprowadzone bardzo obszerne badania z zakresu wykorzystania popiołów lotnych z węgla kamiennego do ceramiki o czerepie porowatym. Prowadził je Prof. M. Kałwa wraz z zespołem, a wyniki badań posłużyły do wdrożenia tej technologii w praktyce przemysłowej. Brak jednak było szerszych badań o wpływie podanych powyżej właściwości popiołów lotnych na proces spiekania. Zespół Prof. Kałwy wskazał również, że istnieje możliwość zastosowania popiołów lotnych do ceramiki o czerepie spieczonym, tylko że najlepiej nadają się do tego celu popioły lotne z węgla brunatnego. W obydwóch zastosowaniach popiołu lotnego w ceramice wykorzystywane były popioły lotne będące mieszaniną otrzymaną z trzech stref elektrofiltrów.

Badania wielu autorów nad popiołami lotnymi krzemionkowymi, pod kątem ich zastosowania jako dodatku mineralnego do produkcji cementu i dodatku do mieszanki betonowej wskazują, że istotne znaczenie ma również ilość i struktura fazy szklistej popiołu [120]. Okazało się, że występują zasadnicze różnice we właściwościach fizykochemicznych tych popiołów pobieranych z różnych stref odpylania [61]. Zatem selektywne pozyskiwanie popiołów w procesie produkcyjnym pozwoli na efektywniejsze ich wykorzystanie i rozszerzony zakres ich stosowania do wyrobów ceramiki budowlanej. Można postawić następującą tezę pracy:

„Popioły lotne z I strefy elektrofiltru najkorzystniej jest stosować do ceramiki budowlanej o czerepie porowatym, natomiast popioły ze stref II i III do wyrobów o czerepie spieczonym”.

Celem pracy było określenie wpływu ilości popiołów lotnych dodawanych do surowców ilastych na proces spiekania i właściwości wyrobów ceramicznych. Praca była realizowana w dwóch etapach badań. I etap badań obejmował badania fizykochemiczne popiołów lotnych, oraz ich wpływ na proces spiekania. II etap badań dotyczył badań właściwości tworzyw ceramicznych, spiekanych z mieszanek popiołowo-iłowych

4. Część doświadczalna

4.1 Program i metody badań

Przedmiotem badań są popioły lotne, powstałe w wyniku spalania węgla kamiennego w kotle konwencjonalnym jednej z polskich elektrowni. Popioły te zostały odseparowane od gazów odlotowych za pomocą trójstopniowej instalacji elektrofiltrów. W elektrowni, z której pochodzą popioły nie stosuje się odsiarczania spalin, ponieważ spala się węgiel kamienny o niskim stopniu zasiarczenia. Popioły lotne zostały pobrane bezpośrednio z pneumatycznych przewodów transportowych, znajdujących się tuż za główną śluzą leja elektrofiltru. Z każdej strefy pobrano po 50 kilogramów popiołów lotnych. Ich pobór przeprowadzono w styczniu 2006 roku. Homogenizację popiołów lotnych przeprowadzono mieszając, je w szczelnych pojemnikach. Do badań fizykochemicznych, pobrano metodą kwartowania stożka, po jednym kilogramie każdego z popiołów. Zawilgocenie popiołów lotnych w trakcie poboru i homogenizacji nie przekroczyło 0,2 %.

Część doświadczalna niniejszej pracy zawiera dwa główne etapy. Każdy etap kończy się podsumowaniem. W pierwszym etapie przeprowadzono badania cech popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltru. Etap ten składa się z trzech części:

- charakterystyki ogólnych cech fizykochemicznych popiołów lotnych,
- charakterystyki cech strukturalnych popiołów lotnych,
- charakterystyki cech termicznych czystych popiołów lotnych, oraz ocenę zjawisk zachodzących w trakcie ich spiekania. Do charakterystyki fizykochemicznej popiołów posłużono się następującymi metodami instrumentalnymi:

- opis mikroskopowy: mikroskop skaningowy SEM z przystawką do mikroanalizy EDS
- skład ziarnowy: metoda dyfrakcji promieniowania podczerwonego opracowana przez firmę KμK, oraz metoda laserowa opracowana przez firmę Malvern,
- skład fazowy: metoda dyfrakcji fal rentgenowskich XRD z analiza ilościową Rietvelda
- gęstość: piknometr helowy AccuPyc firmy Mikrometritics,
- powierzchnia właściwa: aparat BET firmy Mikrometritics,
- powierzchnia właściwa: aparat Blaine'a.

Charakterystykę cech strukturalnych popiołów lotnych miała głównie na celu głębsze poznanie budowy i roli szkła popiołów lotnych. Do tej charakterystyki posłużono się następującymi metodami instrumentalnymi:

- pomiar otoczenia ^{27}Al : metoda rezonansu jądrowego NMR,
- pomiar rodzaju wiązań: spektrometria w podczerwieni FTIR.

Do charakterystyki cech termicznych popiołów lotnych posłużono się następującymi metodami instrumentalnymi:

- zmiany liniowe: dylatometr firmy Bähr-Thermoanalyse GmbH,
- analiza kształtu wypalanych próbek: mikroskop wysokotemperaturowy firmy Leitz,
- analiza efektów termicznych: termicznej analizy różnicowej DTA oraz termograwimetria TG,

Opis poszczególnych metod instrumentalnych poprzedza badanie.

Etap drugi jest etapem typowo technologicznym, w którym przeprowadzono próby zastosowania popiołów lotnych wraz z ilem jako surowca do produkcji ceramiki budowlanej. Etap ten poprzedzony jest wstępem, charakterystyką surowca ilastego oraz metodyką badań technologicznych. Główną częścią tego etapu, jest prezentacja oraz opis cztery różnych eksperymentów otrzymywania tworzyw ceramicznych stosując jako surowce popioły lotne z poszczególnych stref elektrofiltrów.

4.2. Etap I. Charakterystyka popiołów lotnych z węgla kamiennego

4.2.1. Właściwości fizykochemiczne

4.2.1.1. Opis makroskopowy

Popioły lotne z poszczególnych stref elektrofiltru różnią się barwą. Popiół z I strefy elektrofiltru stanowi mieszaninę ziaren o barwie grafitowej i szarobrazowej. Popioły z pozostałych stref mają barwę bardziej jednolitą, i tak popiół z II strefy elektrofiltru jest jasno szarobrazową, natomiast popiół lotny z III strefy ciemnobeżową (rys. 4.1.).



Rys.4.1. Barwa popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltrów.

Podczas analizy sitowej popiołów ze wszystkich stref elektrofiltru można zauważyć, że grubsze frakcje są ciemniejsze od frakcji drobniejszych. Ciemne, grubsze frakcje popiołu zawierają znaczną ilość białych, kontrastujących ziaren. Wspomniane jasne ziarna nie wykazują reaktywności z kwasem, tak więc nie są to ziarna zawierające kalcyt. Ciemny kolor należy kojarzyć głównie z zawartością niespalonego węgla w popiele lotnym.

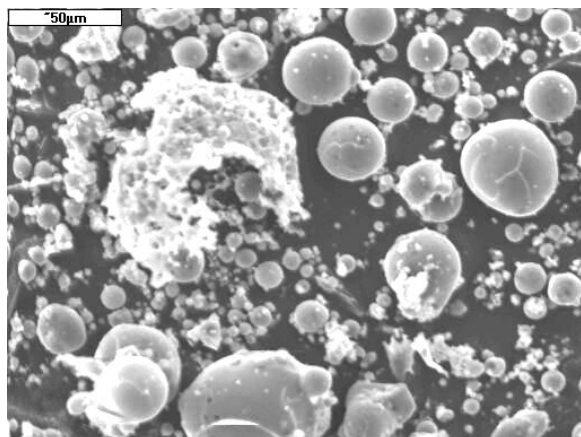
Popioły lotne z II i III strefy elektrofiltrów wykazują tendencje do tworzenia się aglomeratów o wymiarach od niecałego milimetra do 10 milimetrów. Aglomeraty te ulegają rozpadowi poprzez delikatne rozcieranie. Popiół lotny z I strefy jest sypki i nie wykazuje podobnych tendencji do aglomeracji. Po zarobieniu wodą popioły lotne z pierwszej strefy są piaszczyste (w niewielkim stopniu zbrylają się) i nie są plastyczne. Inaczej jest w przypadku

popiołów lotnych z pozostałych dwóch stref, które są spoiste oraz wykazują niewielką plastyczność po zarobieniu z wodą.

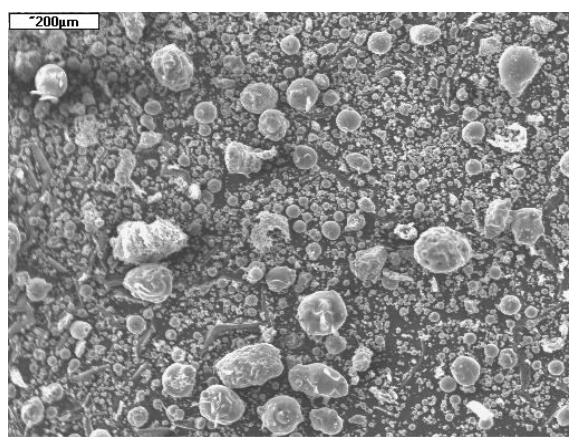
4.2.1.2. Opis mikroskopowy SEM

Mikroskop skaningowy należy do grupy mikroskopów rastrowych, w których nad próbką przesuwają się sondy skanujące. W mikroskopie tym wiązka elektronów kierowana jest na badaną próbkę i omiata wybrany prostokątny obszar powierzchni ruchem skanującym, linia po linii. Zanim jednak wiązka elektronów trafi na próbkę musi być odpowiednio skupiana przez soczewki elektromagnetyczne i przyspieszona w dziale elektronowym. Ruch skanujący jest wytworzony poprzez odpowiednie cewki odchylające. Elektrony wiązki skanującej, wnikające w próbkę na niewielką głębokość. Część elektronów po elastycznym odbiciu wychodzi z powrotem, jednak większość z nich pozostaje w próbce, tracąc energię w różnego rodzaju oddziaływaniach, czemu towarzyszy emisja elektronów wtórnych, elektronów Augera, promieni rentgenowskich, światła i innych rodzajów promieniowania. W każdym punkcie skanowanej próbki prowadzi się detekcje promieniowania wtórnego lub promieniowania odbitego (wtórnie rozproszonego). Obraz jest tworzony czysto elektronicznie i jest pewnego rodzaju mapą intensywności emisji elektronów wtórnych lub odbitych. Różnice w ilości emitowanych elektronów, związane z lokalnymi różnicami kąta padania na nierówności powierzchni albo ze zróżnicowanym składem chemicznym, powodują powstanie kontrastów w obrazie. Rozdzielczość najlepszych aparatów SEM sięga obecnie 1nm, a powiększenia dochodzą do kilkuset tysięcy razy. Obrazy SEM odznaczają się bardzo dużą głębią ostrości, dzięki czemu stosuje się je do badania preparatów o nierównej powierzchni. Preparaty skanowane w konwencjonalnym mikroskopie skaningowym elektronowym muszą przewodzić prąd elektryczny, a jak wiadomo większość materiałów ceramicznych go nie przewodzi. W związku z tym konieczne jest przygotowanie preparatu. Obejmuje ono zamrożenie w ciekłym azocie, usunięcie wody, wysuszenie a następnie napylenie w komorze próżniowej cienką warstwą metalu, zazwyczaj jest to złoto lub platyna.

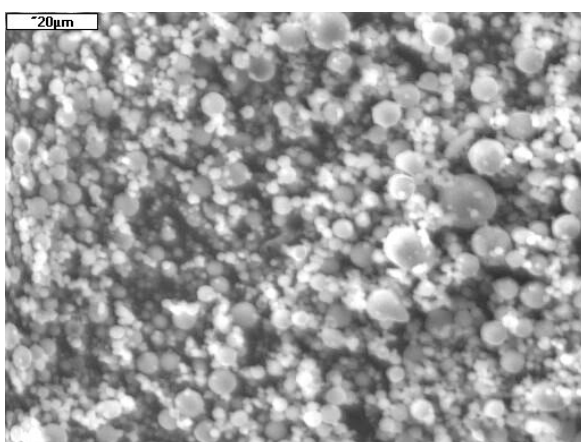
Dla popiołów lotnych z wszystkich stref elektrofiltru, przeprowadzono badania mikroskopowe SEM. Popioły przygotowano do badań poprzez utworzenie z ich ziaren cienkiej warstwą na odpowiedniej powierzchni. Następnie próbki były napyłone węglem tak żeby były przewodzące. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego popiołów lotnych z I strefy przedstawiono na rysunkach 4.2. i 4.3., popiołów z drugiej strefy na rysunku 4.4. oraz popiołów III strefy na rysunku 4.5.



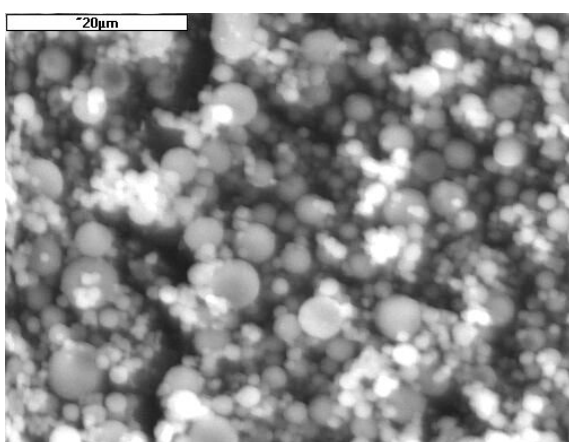
Rys. 4.2. Ziarna popiołów lotnych z I strefy



Rys. 4.3. Ziarna popiołów lotnych z I strefy



Rys. 4.4. Ziarna popiołów lotnych z II strefy



Rys. 4.5. Ziarna popiołów lotnych z III strefy

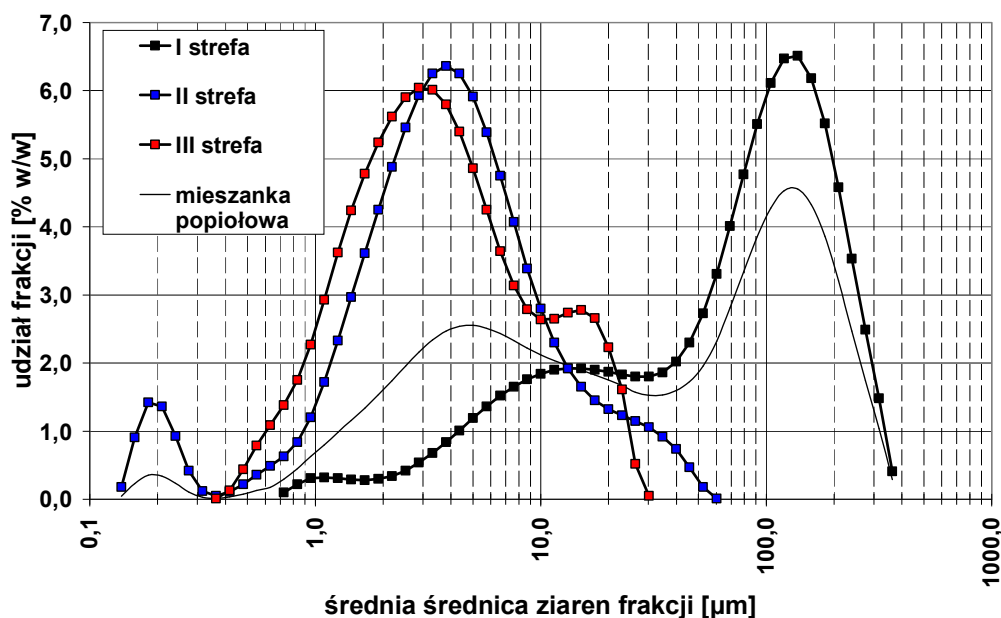
Popioły lotne z II i III strefy mają bardzo podobną morfologię i wielkość ziaren. Wśród ziarna tych popiołów występują praktycznie wyłącznie formy kuliste. Ziarna tych popiołów są bardzo drobne i najczęściej mieszczą się w przedziale 1-5µm, przy czym bardzo rzadko przekraczają wymiar 10µm. Ziarna popiołów lotnych z I strefy są zdecydowanie większe. Średnice tych ziaren mieszczą się w szerokim przedziale od 2-3µm nawet do ponad 100µm. Ziarna popiołu lotnego z I strefy mają bardzo różną morfologię. Głównie są to szkliste ziarna o gładkiej powierzchni i kulistym kształcie. Większe spośród tych ziaren, przybierają kształt owalny i widoczne są na nich spękania. Pozostała część ziaren ma chropowatą powierzchnię i bardzo różnorodny kształt, od form owalnych, poprzez podłużne, a nawet warstwowe. Ziarna te są pozostałością po częściach mineralnych występujących w węglu, które nie uległy w trakcie spalania stopieniu, lub też pozostałością po niespalonym węglu.

4.2.1.3. Skład ziarnowy

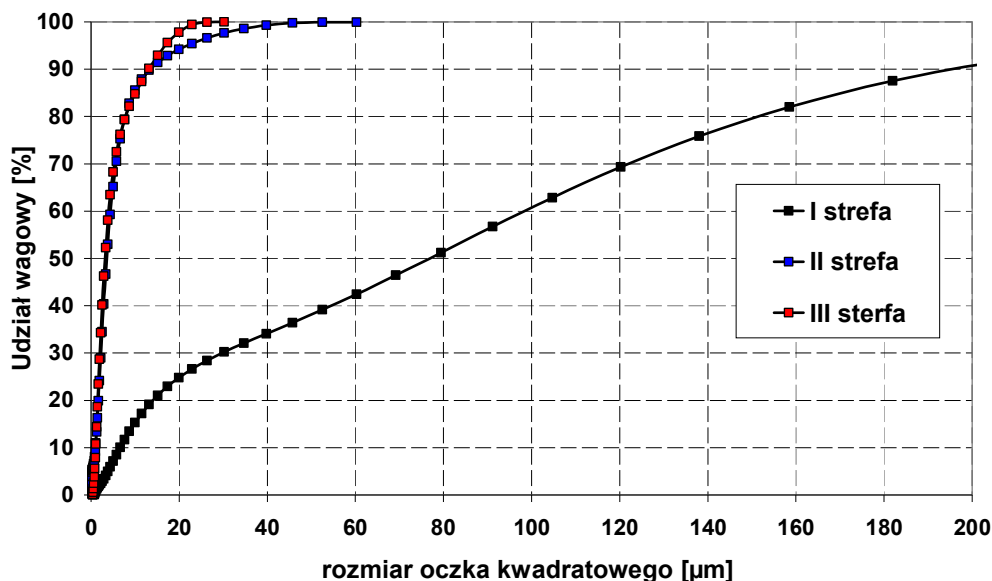
Analizę składu ziarnowego wykonany za pomocą aparatu firmy Malvern oraz aparatu K μ K.

Metodyki pomiaru w aparacie firmy Malvern jest następująca:

Aparat do pomiaru składu ziarnowego został wyprodukowany w 2008 roku przez firmę Malvern. Głównym elementem urządzenia jest tzw. ława pomiarowa, w której znajdują się lasery (czerwony i niebieski aby poszerzyć zakres pomiarowy) oraz detektory. Urządzenie ma budowę modułową, co umożliwia podpięcie przystawek umożliwiających wykonywanie badań w innych rodzajach mediów dyspergujących. Posiada również przystawkę do wykonywania badań w cieczach. Jako ciecz dyspersyjna mogą być użyte alkohole, oleje naturalne i syntetyczne, niektóre rozpuszczalniki oraz woda. Aparat umożliwia badanie cząstek o rozmiarach od 20nm do 2mm wszystkich rodzajów materiałów. Do badań popiołów lotnych zastosowano wodę jako ciecz dyspergująca. Zawiesinę wodno-popiołową przygotowano tuż przed badaniem poddając ją uprzednio działaniom ultradźwięków w celu rozbicia ewentualnych aglomeratów. Wyniki oznaczeń przedstawiono w formie histogramu w skali logarytmicznej (rys. 4.6) oraz w formie skumulowanego rozkładu ziaren na zwykłej skali (rys. 4.7.).



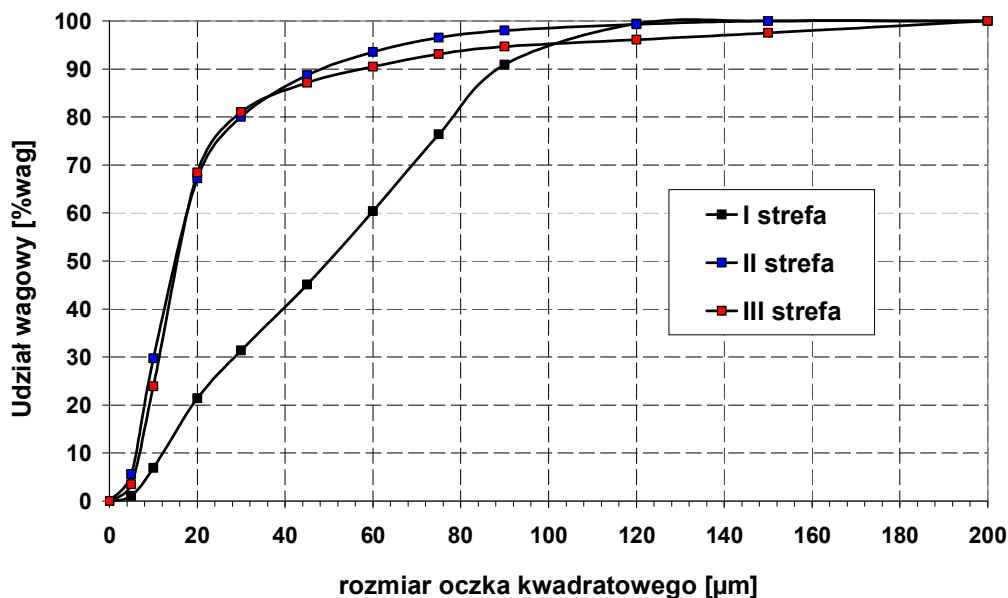
Rys. 4.6. Histogram logarytmiczny składu ziarnowego popiołu lotnego



Rys. 4.7. Skumulowany rozkład ziaren popiołu lotnego (przebieg przez sito) otrzymany z aparatu Malvern

Metodyka pomiaru w aparacie firmy KµK jest następująca:

Sposób pomiaru analizatora IPS jest złożony i polega na pomiarze najmniejszych cząstek z uwzględnieniem wpływu dyfrakcji laserowej, by dla większych cząstek, w sposób ciągły przejść do pomiaru zmian strumienia promieniowania rozpraszanego przez poruszające się cząstki. W ten sposób uniknięto pewnych wad "dyfrakcji laserowej" stosowanej w pełnym zakresie pomiarowym, gdzie pojedyncze, największe cząstki dają słabe zmiany obrazu dyfrakcyjnego. Strumień promieniowania laserowego w podczerwieni nie tylko identyfikuje wielkość cząstek, ale również pozwala je precyzyjnie zliczyć w całym zakresie pomiarowym. Każdej cząstce odpowiada impuls elektryczny proporcjonalny do wielkości cząstki. Zbiór cząstek jest pierwotnie mierzony z podziałem na 4096 klas wymiarowych i przekształcany (kalibrowany) na 256 klas wymiarowych dostępnych dla użytkownika. Zakres pomiarowy dla materiałów sypkich to 0,5 - 800µm. Pomiar składu ziarnowego prowadzony był w powietrzu dla suchych popiołów lotnych. Wyniki oznaczeń w formie skumulowanego rozkładu ziaren przedstawiono na rysunku 4.8.



Rys. 4.8. Skumulowany rozkład ziaren popiołu lotnego (przelot przez sito) otrzymany z aparatu KμK

W tabeli 4.1., przedstawiono zestawienie wyników pomiaru składu ziarnowego popiołów lotnych wykonanych przy pomocy obu metod: pomiar w cieczy aparatem Malvern i pomiar w powietrzu aparatem KμK. Wyniki przedstawiono jako udział w z góry założonych przedziałach rozmiaru ziaren (frakcjach). Na podstawie danych z tabeli 4.1. i rysunków 4.6. – 4.8., można wywnioskować, że popiół lotny z I strefy elektrofiltrów jest o wiele bardziej gruboziarnisty w stosunku do popiołów lotnych z pozostałych stref. Natomiast skład granulometryczny pozostałych dwóch popiołów jest zbliżony. Z zestawienia wyników z tabeli 4.1. nasuwają się następujące wnioski: w popiele lotnym z pierwszej strefy elektrofiltrów ponad połowa ziaren (objętościowo) jest większa niż 45μm, z kolei w popiołach lotnych z drugiej i trzeciej strefy większość (objętościowa) ziaren nie przekracza 20μm.

Tabela 4.1.

Zestawienie wyników składu ziarnowego popiołów lotnych

Przedział frakcji [μm]	I strefa		II strefa		III strefa	
	KμK (Na sucho) [%]	Malvern (W cieczy) [%]	KμK (Na sucho) [%]	Malvern (W cieczy) [%]	KμK (Na sucho) [%]	Malvern (W cieczy) [%]
0 – 20	21,4	24,8	67,2	94,2	68,4	97,8
20 – 45	23,7	11,3	21,5	5,5	18,7	2,2
> 45	54,9	63,9	11,3	0,3	12,9	0

Porównując wyniki z obu metod należy zauważyć, że te uzyskane aparatem $K\mu K$ mają zaniżone wartości ilości najdrobniejszych frakcji w stosunku do wyników z aparatu Malvern. Przyczyną rozbieżności może być duża tendencja ziaren popiołów lotnych do tworzenia się aglomeratów. W cieczy o wiele łatwiej „rozbić” wspomniane aglomeraty, stąd też wyniki z pomiarów aparatem Malvern należy uznać za bardziej wiarygodne. Popioły lotne z pierwszej strefy mają najmniejszą skłonność do aglomeracji, co wynika z najmniejszych różnic w zestawieniu obu metod. Z histogramów logarytmicznych rozkładu ziarnowego (Rys. 4.6.), można wyszczególnić co najmniej dwie, jak nie trzy frakcje ziaren różniących się wielkością:

- frakcja od około 0,5 do $20\mu m$ z maksimum przypadającym na około $2-5\mu m$
- frakcja od około 30 do $400\mu m$ z maksimum przypadającym na około $130\mu m$

Trzecia frakcja, którą można wyszczególnić jest mniej wyraźna i rozciąga się od około 5 do $50\mu m$ z maksimum przypadającym na około $15\mu m$. Na wykresie 4.6. zaznaczono teoretyczną krzywą popiołu lotnego powstałego przez zmieszanie popiołów lotnych ze wszystkich stref, w sytuacji kiedy nie przeprowadzone było by selektywne ich pozyskanie. Założono udział popiołów lotnych z poszczególnych stref imitujący rzeczywiste udziały: I strefa – 70%, II strefa – 25% i III strefa – 5%.

4.2.1.4. Skład chemiczny

W celu przeprowadzenia analizy chemicznej, próbki popiołów z poszczególnych stref zostały zmielone w moździerz agatowym, tak że całość zmielonego materiału przechodziła przez sito o boku oczka kwadratowego $0,063mm$. Taki stopień rozdrobnienia daje gwarancje reprezentatywności próbek. Przed badaniem, próbki wysuszono do stałej masy w temperaturze $105^{\circ}C$, a następnie wystudowano, umieszczając je w eksykatorze.

Skład chemiczny popiołów lotnych oznaczona klasyczną analizą chemiczną z zastosowaniem następujących procedur:

- zawartość składników głównych SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO oznaczono wg PN-EN 196-2:2005,
- zawartość alkaliów (K_2O , Na_2O), bezwodnika kwasu siarkowego (SO_3) oraz strat prażenia oznaczono poprzez 1-godzinne wyprażanie w temperaturze $1000^{\circ}C$ oznaczono wg PN-EN 196-2:2005
- zawartość tlenku tytanu TiO_2 oznaczoną metodą ekstynkcji wg. PN-78/G-04528.08;

Wyniki oznaczeń zamieszczono w tabeli 4.2.

Skład chemiczny popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltrów jest identyczny jakościowo, ale różni się ilościowo. Popioły z I strefy elektrofiltru zawierają mniejszą ilość alkaliów w stosunku do popiołów lotnych pozostałych dwóch stref: o około 36 % mniej tlenku sodu i o 6,5 % mniej tlenku potasu. Jest to o tyle istotne, że alkalia w głównym stopniu generują tworzenie pierwszych ilości fazy ciekłej w trakcie spiekania. Popioły lotne z II i III strefy mają zbliżoną zawartość tlenków alkaicznych.

Tabela 4.2.

Skład chemiczny popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltrów

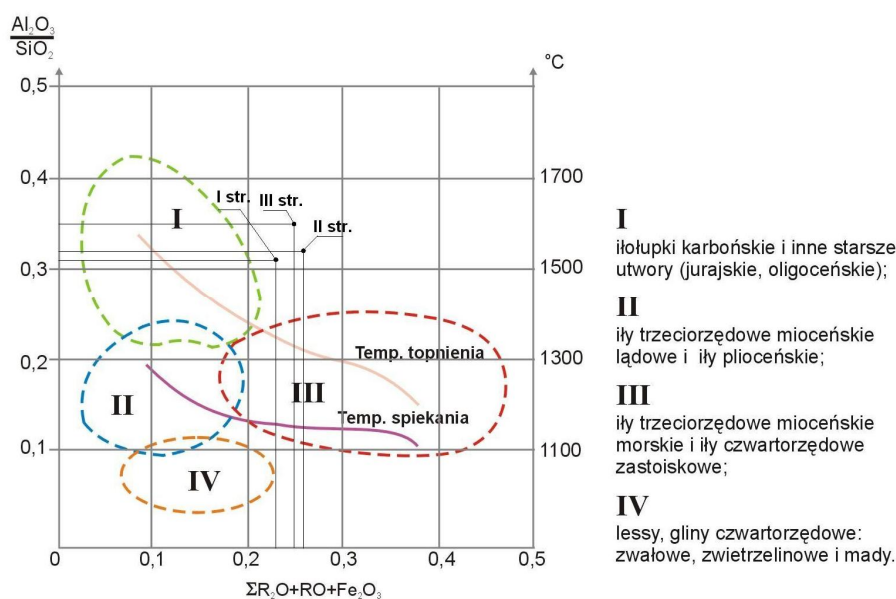
Rodzaj popiołu Składnik	Strefa, z której pochodzi popiół lotny:		
	I	II	III
SiO ₂	51,81	49,45	48,43
Al ₂ O ₃	26,92	26,83	28,72
Fe ₂ O ₃	6,07	6,68	6,35
CaO	4,71	4,86	4,63
MgO	2,56	3,01	2,60
TiO ₂	1,02	1,04	1,17
SO ₃	0,25	0,77	0,94
Na ₂ O	1,12	1,74	1,77
K ₂ O	2,63	2,81	2,81
St. praż. w 1000 °C	2,80	1,94	1,47
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + \text{topniki}^*}$	1,18	1,08	1,03
$\frac{Al_2O_3}{\text{topniki}^*}$	1,58	1,40	1,58

* $\Sigma Na_2O + K_2O + CaO + MgO + Fe_2O_3$

W składzie chemicznym popiołów z różnych stref elektrofiltrów, można zauważyć niewielkie ale systematyczne różnice niektórych składników. Ilość bezwodnika kwasu siarkowego, wyraźnie rośnie wraz ze wzrostem strefy elektrofiltru. Ilość krzemionki jest zbliżona we wszystkich analizowanych popiołach lotnych, można jednak stwierdzić niewielką zależność w odniesieniu do poszczególnych stref elektrofiltru: ilość SiO₂ spada wraz ze wzrostem strefy, z której pochodzi popiół lotnych. Podobnie dzieje się ze stratami prażenia, które również zmniejszają się wraz ze wzrostem strefy elektrofiltru.

W tabeli 4.2. oprócz składu tlenkowego popiołów, podano moduły krzemionkowy i glinowy, które zaproponował Tokarski [121]. Moduły te są wstępnym wskaźnikiem właściwości surowców. Moduł krzemionkowy spada wraz ze wzrostem strefy elektrofiltru z 1,18 do 1,03. Dla wszystkich popiołów przyjmuje on małe wartości, co świadczy o niskich temperaturach topnienia popiołów lotnych [122]. Bardziej miarodajnymi wskaźnikami wstępnej przydatności surowców opartymi na składzie chemicznym, są 2 wskaźniki: stosunki molowe tlenku glinu do krzemionki oraz suma zawartości molarnej topników R₂O+RO+Fe₂O₃ [121]. Tokarski posługując się tymi dwoma wskaźnikami podał podział glin krajowych na cztery główne grupy. Rysunek 4.9. jest graficzną interpretacją tego podziału. Wiedząc, do której grupy należy dany surowiec ilasty, możemy uzyskać ogólne informacje o skurczliwości suszenia, temperaturach spiekania i topnienia a także o plastyczności danej

gliny. W tabeli 4.3. zamieszczono wartości molarnych wskaźników składu chemicznego popiołów lotnych, które następnie naniesiono w formie punktów na rysunku 4.9.



Rys. 4.9. Klasyfikacja krajowych surowców ceramiki budowlanej według Z. Tokarskiego [121]

Tabela 4.3.

Skład chemiczny popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltrów

Rodzaj popiołu	Strefa, z której pochodzi popiół lotny:		
	I	II	III
Wskaźnik molowy			
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	1,18	1,08	1,03
$\sum R_2O + RO + Fe_2O_3$	1,58	1,40	1,58

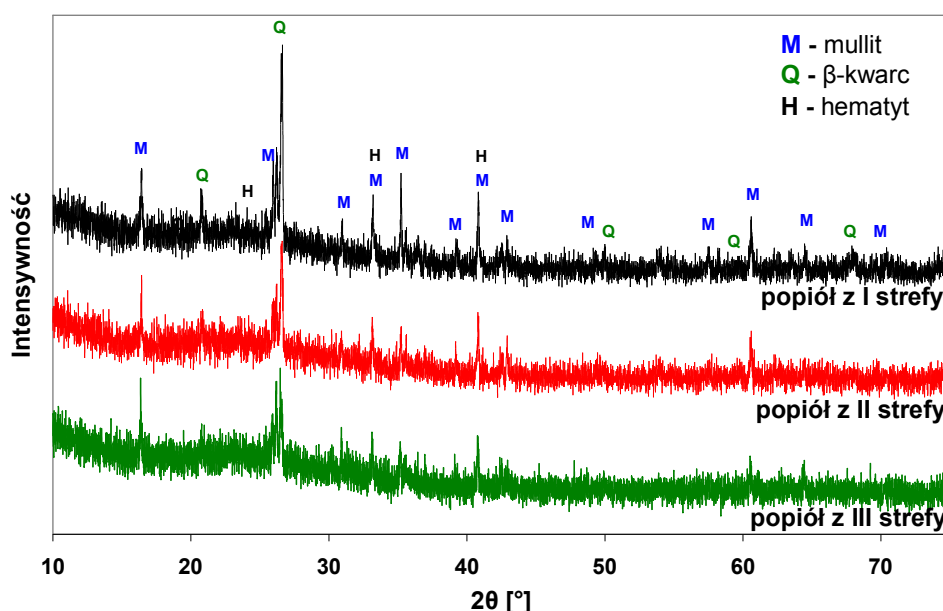
Naniesione punkty dla wszystkich popiołów lotnych leżą poza obszarami klasyfikacji na grupy, jednak najbliższym obszaru grupy I - iłowupków karbońskich i starszych utworów. W stosunku do tych utworów popioły lotne odznaczają się większą ilością topników.

4.2.1.5. Skład fazowy

Próbki do analizy składu fazowego, przygotowano w ten sam sposób jak w przypadku próbek do analizy chemicznej, czyli poprzez zmielenie do uziarnienia poniżej 0,063mm. Należy przy tym unikać zbyt wysokiego stopnia rozdrobnienia, ponieważ może to spowodować zwiększenie szerokości połówkowej pików na dyfraktogramach. Podobnie jak w

przypadku analizy chemicznej, próbki przed badaniem wysuszono do stałej masy w temperaturze 105°C i ostudzono umieszczając w ekwykatorze.

Analiza składu fazowego została przeprowadzona metodą proszkową (Debey'a - Scherrera-Hulla) XRD. Metoda XRD należy do metod dyfrakcyjnych, w której wykorzystuje się zjawisko odbicia (dyfrakcji) wiązki promieniowania rentgenograficznego na płaszczyznach sieci krystalograficznych faz występujących w badanej próbce. Źródłem promieniowania jest lampa z anodą Cu. Próbkę skanuje się wiązką promieniowania rentgenograficznego w określonym zakresie kątowym i rejestruje się promieniowanie odbite na sieciach krystalograficznych, w postaci tak zwanych dyfraktogramów. Każda faza ma swój charakterystyczny dyfraktogram promieniowania rentgenowskiego, stad też jest możliwa identyfikacja faz występujących w badanej próbce. Dyfraktogramy popiołów lotnych z poszczególnych stref zostały przedstawione na rysunku 4.10.



Rys. 4.10. Dyfraktogramy XRD popiołów lotnych

Metoda XRD jest metodą jakościową oznaczenia składu fazowego. Na podstawie dyfraktogramów popiołów lotnych, można stwierdzić, że głównymi ich składnikami mineralnymi są mullit i β-kwarc. Podniesione tło w zakresie kąta „2θ” od 15° do 45°, świadczy o istnieniu znacznej ilości fazy szklistej w badanym materiale. Do oznaczeń ilościowych składników krystalicznym posłużono się metodę Rietvelda. Jest to metoda dopasowania charakterystycznych dyfraktogramów faz występujących w próbce, do dyfraktogramu badanej próbki. Im danej fazy jest więcej, tym intensywniejsze piki na dyfraktogramie badanej próbki. Jednakże, wysokość pików jest również uzależniona od symetrii sieci krystalograficznej danej fazy i stopnia wykryzalizowania. W metodzie Rietvelda uwzględnione są wszystkie te założenia. Dokładność metody zależy od ilości występujących w próbce faz (im mniejsza tym większa dokładność) oraz precyzji doboru

odpowiednich dyfraktogramów występujących w próbce faz. Ilość fazy amorficznej oszacowano, przeprowadzając powtarzalne badania XRD/Rietveld popiołów, ze znaną ilością wzorca zewnętrznego (korundu). W tym celu, odważono na wadze analitycznej materiał proszkowy badanego materiału oraz korundu, a następnie składniki te dokładnie ze sobą zhomogenizowano, poprzez delikatne rozcieranie w moździerzu agatowym. Porównując otrzymane dyfraktogramy próbki wyjściowej z próbką ze wzorcem zewnętrznym można oszacować ilość fazy amorficznej. Po dodaniu wzorca zewnętrznego intensywność pików faz pierwotnych spada. Im więcej fazy amorficznej w próbce tym mniejszy spadek intensywności tych pików.

Tabela 4.4.

Skład fazowy popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltrów

Składnik	Strefa, z której pochodzi popiół lotny		
	I	II	III
F. szklista	71,8	80,8	82,8
F. amorficzna (węgiel bezpostaciowy)	2,8	1,9	1,5
Mullit	17,3	10,8	11,6
Kwarc	8,3	5,4	3,5
Hematyt	-	1,0	0,6

Można przypuszczać, że w oszacowanej ilości fazy amorficznej mogą również występować fazy krystaliczne, które są w ilościach mniejszych niż granica ich wykrywalności metodą XRD. Wyniki oznaczeń składu fazowego przedstawiono w tabeli 4.4.

Ilość fazy szklistej rośnie w kolejnych strefach elektrofiltrów, z których pochodzą popioły lotne. Odbywa się to kosztem składników krystalicznych, które jak już wspomniano reprezentowane są głównie przez mullit i niskotemperaturową odmianę kwarcu (β). Ze składników krystalicznych nie można wykluczyć obecności hematytu. Istnieje bardzo dobra korelacja, odwrotnie-proporcjonalna, ilości kwarcu i kolejnej strefy elektrofiltru, z której pochodzi dany popiół. Natomiast ilość mullitu jest wyraźnie wyższa jedynie w popiołach lotnych z I strefy elektrofiltrów. Z uwagi na skład chemiczny nie wyklucza się w badanych popiołach lotnych istnienie innych faz, których ilość jest poniżej ich wykrywalności metodą XRD takich jak: magnezyt, korund, rutil.

4.2.1.6. Skład chemiczny fazy szklistej popiołów lotnych

W oparciu o uzyskane wyniki składu chemicznego i składu fazowego popiołów lotnych można w dużym przybliżeniu oszacować skład chemiczny fazy szklistej. W toku obliczeń szacunkowych przyjęto następujące uproszczenia i założenia:

- straty prażenia nie są związane z obecnością składników, które tworzą fazę szklistą,
- mullit występuje w proporcjach stechiometrycznych 3:2. tlenków Al_2O_3 : SiO_2 i nie posiada podstawień izomorficznych.
- masa cząsteczkowa tlenków wynosi: $M_{SiO_2} = 60,08$; $M_{Al_2O_3} = 101,96$

Po przyjęciu takich założeń dokonano obliczenia składu chemicznego fazy szklistej z następujących zależności:

$$\% SiO_2, \text{ fazy szk.} = \% SiO_2, \text{ całk.} - \% \beta\text{-kwarc} - 0,282 * \% \text{mullit}$$

$$\% Al_2O_3, \text{ fazy szk.} = \% Al_2O_3, \text{ całk.} - 0,718 * \% \text{mullit}$$

$$\% Fe_2O_3, \text{ fazy szk.} = \% Fe_2O_3, \text{ całk.} - \% \text{hematyt}$$

$$\% CaO, \text{ fazy szk.} = \% CaO, \text{ całk.} - \% CaO_{\text{wolne}}$$

$$\% Na_2O, \text{ fazy szk.} = \% Na_2O, \text{ całk.}$$

$$\% K_2O, \text{ fazy szk.} = \% K_2O, \text{ całk.}$$

$$\% SO_3, \text{ fazy szk.} = \% SO_3, \text{ całk.}$$

$$\% MgO, \text{ fazy szk.} = \% MgO, \text{ całk.}$$

$$\% TiO_2, \text{ fazy szk.} = \% TiO_2, \text{ całk.}$$

Sumę uzyskanych tlenków przemnożono, tak żeby skład chemiczny fazy szklistej był podany w procentach. Wyniki oszacowanego składu chemicznego fazy szklistej popiołów lotnych przedstawiono w tabeli 4.5. Dla porównania, w nawiasach podano skład chemiczny popiołów.

Tabela 4.5.

Szacunkowy skład chemiczny fazy szklistej popiołów lotnych			
Rodzaj popiołu	Strefa, z której pochodzi popiół lotny		
	I	II	III
Składnik			
SiO_2	53,95 (51,81)	50,71 (49,45)	50,29 (48,43)
Al_2O_3	20,25 (26,92)	23,59 (26,83)	24,62 (28,72)
Fe_2O_3	8,48 (6,07)	7,02 (6,68)	6,94 (6,35)
CaO	6,58 (4,71)	6,01 (4,86)	5,59 (4,63)
MgO	3,58 (2,56)	3,72 (3,01)	3,14 (2,60)
TiO_2	1,42 (1,02)	1,29 (1,04)	1,41 (1,17)
SO_3	0,35 (0,25)	0,95 (0,77)	1,13 (0,94)
Na_2O	1,56 (1,12)	2,15 (1,74)	2,14 (1,77)
K_2O	3,67 (2,63)	3,48 (2,81)	3,39 (2,81)
reszta	0,15 (2,91)	1,08 (2,81)	1,34 (2,58)
SiO_2/Al_2O_3	2,67 (1,92)	2,15 (1,84)	2,04 (1,69)

W fazie szklistej popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltru zmieniają się ilości składników szkłotwórczych (SiO_2 i Al_2O_3) oraz ilości tlenków alkaicznych (Na_2O i K_2O) rozrywających więźbę szkła. Ilość krzemionki w fazie szklistej zmniejsza się wraz ze wzrostem strefy elektrofiltru, z której pochodzi dany popiół. Odwrotnie jest z ilością tlenku

glinu, którego ilość wzrasta wraz ze wzrostem strefy elektrofiltru, z której pochodzi popiół. Dla uwypuklenia tendencji zmian składników szklotwórczych podano, w ostatnim wierszu tabeli 5.6. stosunek tlenku krzemu do tlenku glinu. Można przypuszczać, że im stosunek ten będzie mniejszy tym większy jest stopień podstawień w fazie szklistej tetraedrów krzemotlenowych na glinotlenowe. Podstawienia tego typu nie są równocenne pod względem ładunku (heterowalentne), co powoduje powstanie dodatkowego ładunku ujemnego. Ładunek ten jest kompensowany wbudowywaniem kationów, lub zastępowaniem istniejących kationów kationami o wyższym ładunku. Wobec podwyższonej ilości tlenku sodu w fazie szklistej popiołów drugiej i trzeciej strefy, wydaje się bardziej prawdopodobne, że to głównie kation sodu rekompensuje ładunek związany z większą ilością tetraedrów glinotlenowych w fazie szklistej tych popiołów lotnych.

4.2.1.7. Gęstość

W odniesieniu do materiałów sypkich można mówić o co najmniej dwóch rodzajach gęstości: gęstość nasypowa proszku oraz gęstość właściwa (ciężar właściwy). Gęstość nasypowa jest stosunkiem masy proszku do objętości jaki on zajmuje. Objętość tą tworzą ziarna proszku oraz wolne przestrzenie występujące pomiędzy nimi. W zależności od sposobu, jakim dokonano zagęszczenia proszku możemy mówić o: gęstości nasypowa w stanie luźnym i gęstości nasypowej po zagęszczeniu. Gęstość właściwa jest to stała materiałowa gdyż odnosi się do objętości jaką zajmuje substancja bez porów. Gęstość taką można oznaczyć w piknometrze. W przypadku proszków zawierających porowatość zamkniętą (popioły lotne), gęstość mierzona za pomocą piknometru nie jest gęstością właściwą. W takim wypadku nie jest również słuszne określanie tej gęstości jako gęstość objętościowa gdyż nie uwzględnia się w niej porów otwartych proszku. Autor niniejszej pracy określa tę gęstość jako gęstość piknometryczna. W pierwszym etapie badań gęstości popiołów lotnych oznaczono gęstość w stanie luźnym i gęstość po zagęszczeniu. Gęstość nasypową w stanie luźnym oznaczono wsypując popiół lotny do cylindrycznego naczynia o znanej objętości z wysokości 10 centymetrów od górnej powierzchni. Po wyrównaniu powierzchni oznaczono masę popiołu lotnego. Gęstość nasypową po zagęszczeniu oznaczono również napełniając cylindryczne naczynie popiołem lotnym, jednak popiół poddawany był zagęszczeniu na stoliku wibracyjnym. Dla każdego popiołu lotnego wykonano pięć oznaczeń obu gęstości. Wyniki oznaczeń w formie średniej z 5 pomiarów i błędu zamieszczono w tabeli 5.7. Błąd (niepewność) standardowy wartości średniej oszacowano na podstawie odchylenia standardowego wartości średniej oraz współczynnika „ $k=2,920$ ” z rozkładu studenta, przyjmując poziom ufności $1-\alpha = 0,95$.

Pomiary gęstości piknometrycznej wykonano piknometrem helowym AccuPyc 1330 produkcji amerykańskiej firmy Mikrometritics. Za pomocą czystego helu wyznaczono objętości badanych próbek. Wykonano 5 równoległych pomiarów dla każdej próbki. Przed

właściwymi pomiarami, próbki były wstępnie desorbowane poprzez 10-ciokrotne przepłukiwanie czystym helem. Błąd standardowy oszacowano na podstawie odchylenia standardowego wartości średniej oraz współczynnika „ $k=2,920$ ” z rozkładu studenta, przyjmując poziom ufności $1-\alpha = 0,95$. Wyniki oznaczeń gęstości piknometrycznej zamieszczono również w tabeli 4.6.

Tabela 4.6.

Wyniki z pomiarów gęstości popiołów lotnych

Rodzaj popiołu Gęstość:	Strefa, z której pochodzi popiół lotny		
	I	II	III
nasypowa w stanie luźnym [g/cm ³]	0,84± 0,04	0,84± 0,03	0,71± 0,02
nasypowa po zagęszczeniu [g/cm ³]	1,06± 0,02	1,08± 0,03	0,90± 0,03
piknometryczna (helowa) [g/cm ³]	1,979 ± 0,002	2,448 ± 0,004	2,582 ± 0,003

Popioły lotne z I i II strefy mają zbliżone gęstości nasypowe zarówno w stanie luźnym jak i po zagęszczeniu na stoliku wibracyjnym. Popioły lotne z III strefy mają obie gęstości niższe. Wszystkie popioły wykazują dosyć duży stopień przyrostu gęstości nasypowej po zagęszczeniu. Bardziej interesujące wyniki dało badanie gęstości oznaczonej piknometrem helowym. Badaniem tym wykazano, że gęstość piknometryczna rośnie wraz ze wzrostem strefy elektrofiltru, z których pobrany jest popiół lotny. Jednocześnie można zauważyć że, popioły lotne z II i III strefy mają gęstość zbliżoną do gęstości typowych szkieł glinokrzemianowych (2,4-2,8g/cm³). Natomiast popiół lotny z I strefy ma wyraźnie niższą gęstość piknometryczną. Głównym czynnikiem niższej gęstości piknometrycznej popiołu z I strefy jest obecność mikrosfer, czyli ziaren wypełnionych gazem. Mikrosfery tworzą zazwyczaj większe ziarna popiołów, stąd też gromadzą się przede wszystkim najbardziej gruboziarnistych popiołach z I strefy.

4.2.1.8. Powierzchnia właściwa

Oznaczenie powierzchni właściwej popiołów lotnych jest zagadnieniem skomplikowanym. Pomiar tego parametru metodą adsorpcyjną BET, najczęściej stosowana do badań proszków jest zawyżony, ze względu na znaczną zawartość gąbczastych ziaren. Z tego też względu w niniejszej pracy wsparto się dodatkowo metodą Blaine'a. Ponadto powierzchnie właściwą popiołów lotnych obliczono na podstawie wyników składu

ziarnowego i badań gęstości, przyjmując iż jego ziarna są kuliste. Wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 4.7.

Tabela 4.7.

Powierzchnia właściwa popiołów lotnych

Rodzaj popiołu Powierzchnia właściwa:	Strefa, z której pochodzi popiół lotny		
	I	II	III
Obliczona [m ² /g]	0,17	1,36	0,89
Oznaczona metodą BET [m ² /g]	1,381± 0,002	1,778 ± 0,004	2,056 ± 0,008
Oznaczona metodą Blaine'a [m ² /g]	0,315±0,012	0,480±0,012	0,505±0,012

Pomiar powierzchni właściwej BET (S_{BET}) wykonano za pomocą wielofunkcyjnej aparatury do pomiaru powierzchni właściwej i porowatości ASAP 210 produkcji amerykańskiej firmy Micromeritics. Powierzchnie właściwą S_{BET} wyznaczono metodą adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu (77K) z równania Brunauera-Emmeta-Tellera (teoria wielowarstwowej adsorpcji par). Do obliczeń wykorzystano dane z izotermy adsorpcji z zakresu ciśnień względnych p/p_0 od ok. 0,06 do ok. 0,20. Przed pomiarem powierzchnia badanych próbek była poddana desorpcji poprzez działanie temperatury ok. 105°C w próżni, oraz przepłukiwanie czystym helem. Czas odgazowania próbek wynosił ok. 5h. Stan odgazowania powierzchni kontrolowano w trybie automatycznym. Błąd standardowy oszacowano na podstawie odchylenia standardowego wartości średniej oraz współczynnika „ $k=2,920$ ” z rozkładu studenta przyjmując poziom ufności $1-\alpha = 0,95$. Wyniki oznaczeń zamieszczono w tabeli 4.7.

Metoda Blaine'a, jest metodą przepływową. Powierzchnię właściwą oznacza się mierząc opór powietrza przepływającego przez sprasowaną próbkę. Oznaczenie wykonuje się zgodnie z normą PN-EN 196-6:1997 - Metody badania cementu. Ważnym zagadnieniem tej metody jest właściwy dobór porowatości sprasowanej próbki. Dla cementów rutynowo przyjmuje się wartość porowatości $e = 0,5$. Dla popiołów lotnych dokonano stosownej korekty tego parametru, gdyż zwykle porowatość dla tych materiałów jest wyższa. Wartość błędu oszacowano z prawa przenoszenia błędów pochodną logarytmiczną, po następujących przyczynkach błędu: współczynnika porowatości, czasu przepływu cieczy, gęstości (wzorca i popiołów) i masy próbki.

Wartości powierzchni właściwej wyznaczone metodą BET są wyższe w stosunku do powierzchni oznaczonej metodą Blaine'a oraz do powierzchni obliczonej. Główną przyczyną

takiego stanu rzeczy jest fakt występowania w popiołach lotnych ziaren-adsorbentów o znacznej mikroporowatości (porowatości wewnętrznej ziaren) takich jak węgiel aktywny (węgiel bezpostaciowy) oraz form zeolitowych. Metoda BET nie jest w stanie prawidłowo opisać przebiegu izotermy adsorpcji dla tego typu materiałów. Bardziej właściwą metodą oznaczenia powierzchni właściwej dla omawianych materiałów jest metoda adsorpcyjna wykorzystująca do kalibracji izotermę Langmuira. Wyniki uzyskane w badaniach powierzchni właściwej metodą Blaine'a, choć również obciążone dużym błędem wydają się bardziej wiarygodne niż te uzyskane metodą BET.

4.2.2. Charakterystyka cech strukturalnych popiołów lotnych

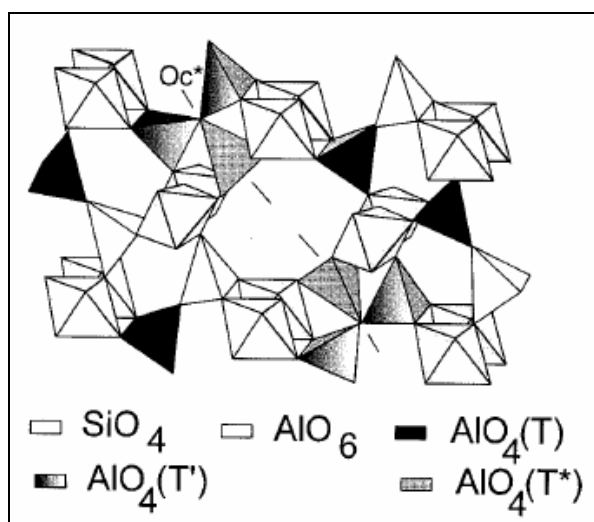
4.2.2.1. Rezonans jądrowy NMR otoczenia glinu

NMR - Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (*Nuclear Magnetic Resonance*) należy do grupy spektrometrii emisyjnych. Metodycznie, polega ona na wzbudzaniu spinów jądrowych znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym poprzez szybkie zmiany pola magnetycznego, a następnie rejestrację promieniowania elektromagnetycznego powstającego na skutek zjawisk relaksacji. W tym przypadku relaksację, należy rozumieć jako powrót spinów jądrowych do stanu termodynamicznej równowagi. Pomiar można prowadzić na praktycznie wszystkich atomach zawierających niezerowy spin jądrowy, czyli atomach o nieparzystej liczbie nukleonów np.: wodór ^1H , węgiel ^{13}C , tlen ^{17}O , sód ^{23}Na i glin ^{27}Al . Spin można w dużym uproszczeniu wyobrazić sobie jako ruch rotacyjny jądra wokół własnej osi. Ruch ten, wobec dodatniego ładunku jądra powoduje powstawanie pola magnetycznego. W spektroskopii NMR oddziałujemy przeciwstawnym zewnętrznym polem magnetycznym zmieniając chwilowo moment spinowy atomu. Widmo wspomnianych procesów relaksacji rejestrujemy w funkcji różnicy częstości rezonansowej badanej próbki i specjalnego wzorca. Bezwymiarową jednostką jest ppm *part pro milion* (część na milion). Przy pomocy spektroskopii NMR uzyskujemy informacje o rodzajach występujących atomów, ich przybliżonej ilości, oraz informacje o ich najbliższym otoczeniu. Sąsiedztwo innych atomów w związkach powoduje niewielką zmianę spinu atomów. W ten sposób w dosyć prosty sposób uzyskujemy informację strukturalną o koordynacji danego typu atomów.

Pomiar otoczenia ^{27}Al popiołów lotnych i mullitu

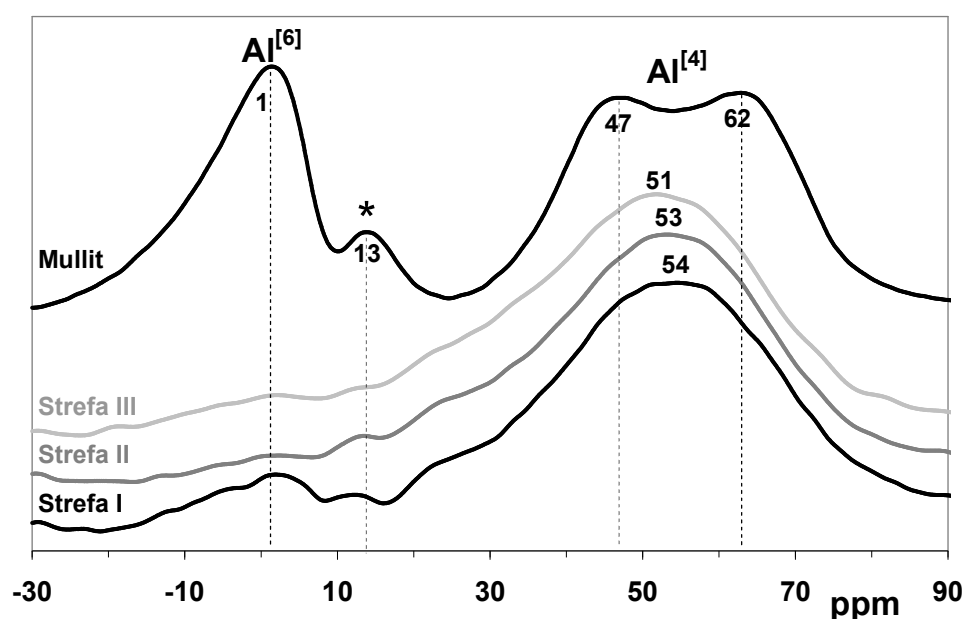
Dla wszystkich próbek popiołu lotnego przeprowadzono badania NMR otoczenia glinu o masie atomowej 27. Wiadomo, że glin w ceramice występuje w tetraedrach glino-tlenowych jako glinian oraz oktaedrach glino-tlenowych (jako kation). Celem badania było określenie stosunku glinu oktaedrycznego do tetraedrycznego. Dla ułatwienia interpretacji wyników przeprowadzono dodatkowo badanie mullitu firmy „Nabaltec”

otrzymanego w wyniku syntezy w fazie stałej. W mullicie glin występuje w obydwóch koordynacjach. O ile pik odpowiadający glinowi oktaedrycznemu jest zbieżny i smukły to pik odpowiadający glinowi tetraedycznego jest rozciągnięty, a niejednokrotnie rozciągnięty na dwa lub trzy nachodzące się wzajemnie piki. Jest to efekt istnienia trzech różnych ułożeń tetraedrów glinotlenowych w sieci strukturalnej mullitu, które przedstawiono na rysunku 4.11.



Rys. 4.11. Struktura mullitu[123]

Popioły lotne zawierają około 25-30% tlenku glinu. Zazwyczaj niespełna połowa tlenku glinu ulokowana jest w mullicie. Pozostała ilość glinu, obecna w popiołach lotnych tworzy fazę szklistą. Porównując widmo popiołów lotnych z widmem mullitu oraz mając jednocześnie informacje o zawartości mullitu w popiołach można ocenić w jakiej koordynacji występuje glin w fazie szklistej popiołów lotnych. Na rysunku 4.12. przedstawiono zestawienie widm popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltru oraz widma mullitu.



Rys. 4.12. Widmo spektroskopowe NMR otoczenia glinu ^{27}Al popiołów lotnych i mullitu

Widmo otoczenia glinu dla mullitu zawiera 4 wyraźne maksima (piki). Maksimum dla różnicy częstości rezonansowej 1 ppm jest spowodowane obecnością glinu w koordynacji oktaedycznej. Maksimum dla częstości 13 ppm odpowiada za glin w pozycji oktaedycznej w korundzie. Obecność korundu w próbce mullitu wynika z niecałkowitej syntezy z krzemionki i korundu (jako substratów). Maksima dla częstości rezonansowej 47 i 62 ppm są spowodowane obecnością glinu w pozycji tetraedycznej w dwóch różnych pozycjach strukturalnych. Jak podaje literatura [113], istnieje także trzeci pik dla częstości rezonansowej około 53 ppm, jednakże nie jest on widoczny ze względu na koincydencje z dwoma w/w pikami. Pole powierzchni wymienionych pików można odnieść do ilości poszczególnych rodzajów glinu. Na podstawie widma mullitu ustalono proporcje pola powierzchni piku glinu w pozycji oktaedycznego do pół powierzchni glinu w pozycji tetraedycznej 0,545:1. W popiołach lotnych stosunek ten jest zupełnie inny. Glinu w pozycji tetraedycznej jest nieporównywalnie więcej niż glinu w pozycji oktaedycznej. Zasadniczo, im więcej mullitu zawiera dany popiół, tym większy jest pik odpowiadający za glin oktaedyczny. Szczególnie to widać na widmie popiołu lotnego z I strefy, który zawiera największą ilość mullitu - 17%. Zakładając, że w popiołach lotnych glin w koordynacji oktaedycznej występuje jedynie w mullicie to i tak powinna być mniejsza dysproporcja w sumarycznym stosunku glinu oktaedycznego do tetraedycznego. Można to wytłumaczyć dużą ilością podstawień kationu glinu w pozycjach oktaedycznych w mullicie np. przez jony Fe^{3+} . W tabeli 4.8. przedstawiono matematyczne uzasadnienie powyższych rozważań. Stosunki glinów w poszczególnych pozycjach wyznaczono na podstawie pola powierzchni odpowiednich spektrów i podano w ostatnim wierszu tabeli.

Tabela.4.8.

Analiza teoretyczna i doświadczalna glinu w pozycjach tetra- i oktaedrycznych.

Rodzaj badanego materiału		Mullit	Popiół lotny		
			I strefy	II strefy	III strefy
Całkowita ilość Al_2O_3 [%]		71,8	26,9	26,8	28,7
Ilość mullitu [%]		100,0	17,3	10,8	11,6
Ilość Al_2O_3 w mullicie	całkowita	71,8	12,4	7,8	8,3
	z glinem tetraedrycznym	46,5	8,03	5,02	5,36
	z glinem oktaedrycznym	25,3	4,38	2,74	2,94
Proporcja ilości glinu okta- do tetraedrycznego	teoretyczna	0,545	0,194	0,114	0,114
	wyznaczona	-	0,127	0,095	0,101

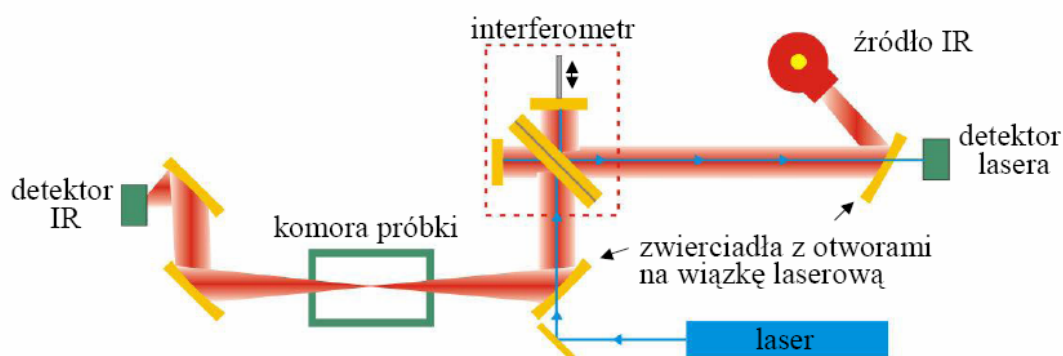
Konsekwentnie można stwierdzić, że prawdopodobnie glin w fazie szklistej popiołów lotnych występuje wyłącznie w postaci tetraedrów glino-tlenowych. W przeciwieństwie do mullitu, w popiołach lotnych pik odpowiadający za glin tetraedryczny jest dosyć symetryczny, co mogło by świadczyć o istnieniu jednego rodzaju połączeń tetraedrów glino-tlenowych w więźbie fazy szklistej. Przeważnie maksimum tego piku przypada na częstość rezonansową około 52-53 ppm czyli praktycznie pokrywa się z w/w pikiem, który ze względu na koincydencje nie pojawił się na widmie mullitu.

Ponadto na podstawie widm NMR otoczenia glinu popiołów lotnych, można wysunąć jeszcze jeden ciekawy wniosek. Pomimo, że metodą XRD nie stwierdzono w popiołach lotnych korundu, to jednak pojawia się dla wyraźny pik przy częstości rezonansowej 13 ppm świadczący o jego istnieniu.

4.2.2.2. Spektroskopia w podczerwieni FTIR

IR (Infrared Spectroscopy) czyli Spektroskopia w Podczerwieni należy do grupy metod absorpcyjnych. W tej metodzie przez próbkę przepuszcza się promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie podczerwieni. Częstość tych fal zbliżona jest do częstości drgań oscylacyjnych cząstek. Obecnie aparaty IR najczęściej pracują w paśmie tak zwanej środkowej podczerwieni (MIR - Middle Infrared Spectroscopy) czyli promieniowania elektromagnetycznego w zakresie częstości $400\div 4000\text{ cm}^{-1}$. Przechodząc przez próbkę promieniowanie jest selektywnie pochłaniane, powodując zwiększenie amplitudy drgań cząstek badanej próbki. Absorpcja promieniowania podczerwonego może nastąpić wówczas, gdy częstość drgań promieniowania podczerwonego pokrywa się z częstością drgań własnych atomów bądź ich ugrupowań. Podstawę analizy stanowi fakt, że cząsteczki lub ugrupowania koordynacyjne wykazują pewne drgania charakterystyczne (tzw. drgania normalne), które można przypisać do określonych wiązań lub grup funkcyjnych. Przy pomocy spektrometrów rejestruje się transmisję (absorbancję) w funkcji częstości promieniowania. W starszych aparatach IR pomiar wykonywano omiatając próbkę monochromatycznym promieniowaniem podczerwonym krokowo zmieniając jego częstość. Obecnie stosuje się technikę FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), w której próbkę omiata się wiązka zawierająca całe spektrum promieniowania podczerwonego. Zanim jednak wiązka pierwotna przejdzie przez próbkę trafia na interferometr Michelsona. Jest to układ składający się z dwóch prostopadle ustawionych zwierciadeł (nieruchomego i ruchomego) oraz zwierciadła półprzepuszczalnego. Dzięki temu układowi uzyskuje się dwie wiązki różniące się drogami optycznymi. W układzie konieczne jest zastosowanie lasera jako monochromatycznej źródła odniesienia skierowanego do interferometru w przeciwnym kierunku niż źródło promieniowania podczerwonego. Widmo absorpcyjne uzyskuje się stosując matematyczną obróbkę danych poprzez zastosowanie transformaty Fouriera zarejestrowanego widma interferencyjnego. Dzięki dużym mocom obliczeniowym

dzisiejszych komputerów, pomiar jest błyskawiczny co jest niewątpliwie dużą zaletą tej metody. Źródłem promieniowania są specjalne żarniki (materiał na bazie SiC) emitujące ciągłe promieniowanie o rozkładzie zbliżonym do widma promieniowania ciała doskonale czarnego (Rys. 4.13.).

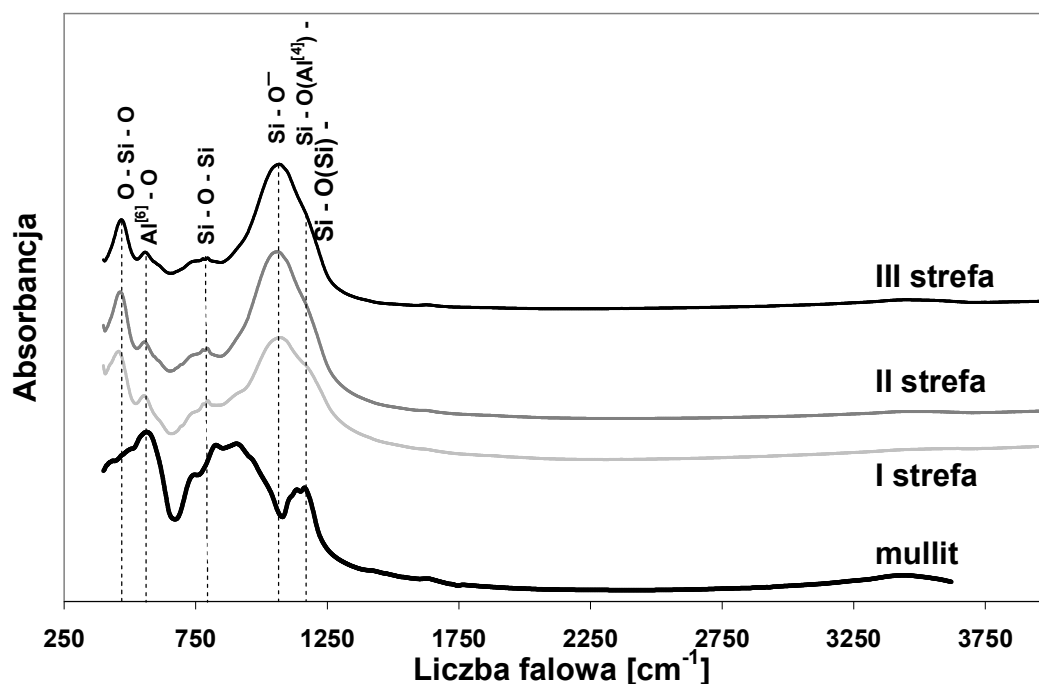


Rys. 4.13 Schemat budowy aparatu FTIR [124]

Wynikiem pomiaru FTIR jest widmo absorpcyjne lub transmisyjne podane w funkcji częstości falowej. Na podstawie uzyskanych widm przyporządkowuje się rodzaj oscylacji, wiązanie lub grupę wiązań jakich dotyczy dana oscylacja. Tym samym można wyodrębnić składniki chemiczne próbki a także określić skład fazowy danej próbki. Metoda środkowej podczerwieni wyodrębnia następujące rodzaje oscylacji: drgania rozciągające symetryczne i asymetryczne, drgania zginające nożycowe, kołyszące, skręcające i wahadłowe. Dzięki tej metodzie możliwe są pomiary ilościowe.

Pomiar widma absorpcyjnego FTIR popiołów lotnych i mullitu

Próbki do badań przygotowano wykorzystując technikę pastylkową. Pastylki wykonuje się poprzez sprasowanie dobrze ujednorodnionej mieszaniny w prasie próżniowej (ciśnienie prasowania 2000 kg/cm^2), co zapobiega zmętnieniu i rozrywaniu preparatu. Przed sprasowaniem próbki były rozdrobnione od uziarnienia poniżej $0,06 \text{ mm}$ oraz wysuszone. Podobnie jak w przypadku badań NMR oprócz próbek popiołów z wszystkich trzech stref odpylania, badaniu poddano próbkę mullitu firmy „Nabaltec” syntetyzowanego z fazy stałej. Pomiar prowadzono spektrometrem FTIR Bio-Rad (Digilab) 60VM. Widmo rejestrowano w skali absorbancji. Pomiar prowadzono w zakresie liczby falowej $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ z dokładnością rozdzielczą 4 cm^{-1} , wykonując przy tym 256 skanów. Widma adsorpcyjne popiołów lotnych i mullitu przedstawiono na rysunku 4.14.



Rys. 4.14. Widma absorpcyjne FTIR próbek popiołów lotnych i mullitu

Poddane badaniom próbki wykazują obecność dużej ilości fazy amorficznej (charakterystycznej dla popiołów lotnych), na co wskazuje duża szerokość połówkowa pików. Skład fazowy, poszczególnych próbek popiołów lotnych jest zbliżony, dlatego ich widma wykazują duże podobieństwo. Najbardziej charakterystycznym pasmem widma próbek popiołów lotnych jest pasmo rozciągające się w przedziale częstości falowej od około 900 do 1250cm^{-1} . Pasma te powstałe z nałożenia trzech pasm odpowiadającym kolejno od najniższej liczby falowej: asymetrycznym drganiom rozciągającym Si-O^- rozerwanych mostków tlenowych, asymetrycznym drganiom rozciągających Si-O- w sąsiedztwie glinu tetraedycznego, oraz asymetrycznym drganiom rozciągających Si-O- w sąsiedztwie krzemu. Dla popiołu lotnego z I strefy, maksimum tego pasma jest nieznacznie przesunięte w kierunku wyższych liczb falowych co świadczy o mniejszej ilości rozerwanych mostków tlenowych. Wniosek ten ma potwierdzenie w tym że popioły te mają mniejszą ilość alkaliów, które rozrywają mostki krzemotlenowe. Ponadto im niższa jest strefa elektrofiltru, z której pochodzi dany popiół lotny, tym większe jest wybrzuszenie głównego piku od strony wyższych liczb falowych. Prawdopodobnie efekt ten jest spowodowany większą zawartością mostków Si-O-Al , które występują w mullicie i szkle glinokrzemianowym. Na wszystkich widmach obserwuje się: pasmo drgań symetrycznych rozciągających mostków Si-O-Si krystalicznego kwarcu w postaci charakterystycznego niewielkiego dubletu w paśmie liczb falowych $780\text{-}800\text{cm}^{-1}$. W sąsiedztwie tego pasma we wszystkich próbkach popiołów lotnych obserwuje się wyraźne podniesienie tła (rozmyty pik), który jest efektem obecności szkła krzemionkowego. Relacje kątowe mostków Si-O-Si w tym szkle są jedynie zbliżone do tych jakie istnieją w kwarcu. Dla liczmy falowej ok. 460cm^{-1} obserwuje się we wszystkich popiołach, maksimum

pasma drgań zginających O-Si-O związane z obecnością zarówno szkła krzemionkowego i kwarcu. Pik ten, nie jest rozmyty co potwierdza tezę bliskiego uporządkowania w szkłe na poziomie tetraedrów krzemotlenowych. Dla ok. 560 cm^{-1} we wszystkich popiołach oraz mullicie obserwuje się maksimum pasma drgań rozciągających Al-O. Prawdopodobnie glin tu występuje w pozycjach oktaedrycznych. Skoro tak, to zgodnie z wnioskami badań NMR (o tetredyczności glinu w szkłe), w popiołach lotnych obecność tego piku wiąże się z występowaniem mullitu i ewentualnie korundu. Intensywność tego pasma, czyli wysokość piku w porównaniu do pozostałych pików nieznacznie zmniejsza się wraz ze wzrostem strefy elektrofiltru, z której pochodzi dany popiół. Należy to tłumaczyć zmienną ilością mullitu w tych popiołach. W próbce popiołów lotnych z I strefy wyraźnie odznacza się przegięcie w obwiedni najintensywniejszego pasma przy ok. 910 cm^{-1} . Prawdopodobnie, jest to również związane z występowaniem części atomów glinu w koordynacji oktaedrycznej. Według niektórych danych literaturowych pasmo przy tych wartościach liczb falowych odpowiada drganiom zginającym Al-OH dla $LK_{Al}=6$. Dla mullitu, przy tej liczbie falowej (około 910 cm^{-1}) obserwuje się szeroko rozciągający się pik. Można więc przypuszczać, że w popiołach lotnych przegięcie w obwiedni najintensywniejszego pasma, jest spowodowane obecnością w nich mullitu.

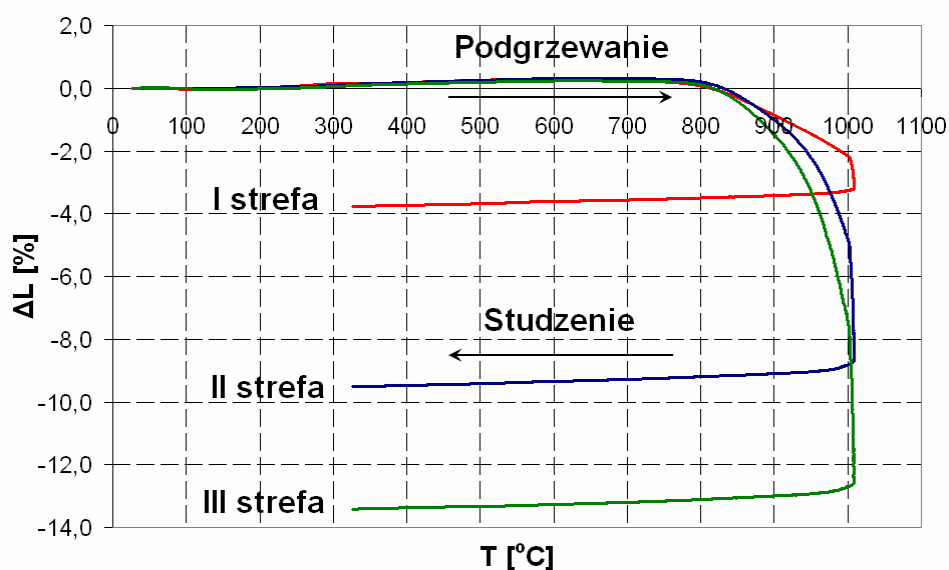
4.2.3. Badania procesów zachodzących podczas spiekania popiołów lotnych

4.2.3.1. Zmiany liniowe zachodzące w trakcie spiekania – dylatometria

Makroskopowym aspektem spiekania jest skurcz wypalanych kształtek i eliminacja porów. Intensywność skurczy jest pośrednią miarą spiekalności. W praktyce do pomiaru zmian liniowych ciał stałych w trakcie wygrzewania służą dylatometry różnicowe. W pierwszym etapie badań dotyczących spiekalności popiołów lotnych wykonano pomiar zmian liniowych kształtek popiołów lotnych bez udziału ilu. Istotnym aspektem badań jest taki sam sposób przygotowania wszystkich kształtek popiołowych. Popioły lotne nie są plastycznym materiałem, tak więc konieczny był dodatek lepiszcza, w tym przypadku był to roztwór wodny dekstryny¹. Do czystych popiołów lotnych dodano 12% tego roztworu. Po dokładnym rozprowadzeniu roztworu i spulchnieniu zwilżonego proszku, uformowano prostopadłościennie kształtki stosując jednoosiowy nacisk 15 MPa. Po wysuszeniu, kształtki doszlifowano, aby uzyskać wymiary kształtek $15\times 3\times 3\text{ mm}$. Wymiar długości należy zmierzyć z dokładnością do 0,01mm ponieważ jest to wymiar, od którego prowadzona jest rejestracja zmian liniowych. Pomiary skurczu spiekania wykonano posługując się dylatometrem firmy „Bähr-Thermoanalyse GmbH.”. Próbkę ogrzewano do 1000°C ze stałą szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. W maksymalnej temperaturze próbki przetrzymano przez okres 10 minut, następnie studzono

¹ Dekstryna jest składnikiem inertnym, który w trakcie wypalania dosyć szybko ulega spalaniu nie powodując zmian liniowych w interwałach spiekania.

ze stałą szybkością 20°C/min. Na rysunku 4.15. przedstawiono wykres względnych zmian liniowych kształtek z popiołów lotnych poszczególnych stref .



Rys. 4.15. Wykresy zmian liniowych kształtek z popiołów lotnych

Dodatkowo wyniki zestawiono w tabeli 4.9. w formie względnych zmian długości kształtek w czasie podgrzewania i studzenia..

Tabela 4.9.

Wyniki oznaczeń zmian liniowych kształtek z popiołów lotnych

Temperatura [°C]	Wydłużenie względne w stosunku do długości początkowej [%]		
	I strefa	II strefa	III strefa
<i>ogrzewanie:</i>			
100	-0,03	-0,00	-0,02
200	0,01	0,02	-0,02
300	0,14	0,10	0,05
400	0,17	0,18	0,13
500	0,25	0,25	0,19
600	0,31	0,32	0,23
700	0,24	0,31	0,22
800	0,07	0,20	0,11
900	-0,86	-1,02	-1,48
1000	-2,17	-4,81	-7,42
1000 _(po 10 min)	-3,27	-8,82	-12,71
<i>studzenie:</i>			
550	-3,65	-9,38	-13,30
330 (koniec)	-3,77	-9,51	-13,41
Względna zmiana długości w czasie 10-minutowego przetrzymania w 1000°C:			
Δl [%]	1,11	4,11	5,29
Współczynnik rozszerzalności cieplnej spieków w zakresie 350-700 °C:			
λ [1/°C]	5,4*10 ⁻⁶	6,0*10 ⁻⁶	5,0*10 ⁻⁶

W tabeli również zamieszczono względną zmianę długości w czasie 10-minutowego wygrzewania oraz obliczono współczynnik rozszerzalności cieplnej wypalonych kształtek. Współczynnik ten obliczono na podstawie krzywej chłodzenia w zakresie temperatur od 350 do 700°C

Z przedstawionych wyników nasuwają się następujące wnioski. Początkowo, wszystkie kształtki z popiołów lotnych ulegają niewielkiemu wydłużeniu, co jest związane z ich rozszerzalnością cieplną. Również wszystkie badane kształtki popiołowe począwszy od temperaturze około 800°C zaczynają zmniejszać swoje wymiary, co spowodowane jest procesami spiekania. Bardzo możliwe, że początkowe procesy spiekania rozpoczynają się w niższych temperaturach, jednakże są to procesy nie powodujące wzajemne zbliżanie się center ziarnowych. Pomimo podobnej temperatury początku skurczu związanego ze spiekaniem, kształtki wyraźnie różnią się tendencją spiekania. Popioły z I strefy w najmniejszym stopniu ulegają skurczowi spowodowanego spiekaniem. Wzrost temperaturowy w nieznacznym stopniu intensyfikuje proces zbliżania się center ziarnowych w tym popiele, o czym świadczy praktycznie liniowy charakter zmian wymiarów w zakresie temperatur 850-1000°C. Popiół lotny z III strefy elektrofiltrów w największym stopniu ulega skurczowi spowodowanego spiekaniem, a temperatura w dużym stopniu intensyfikuje te procesy o czym świadczy paraboliczny kształt krzywej w podanym wyżej zakresie temperatur. Najmniejszy skurcz spiekania popiołów lotnych z I strefy elektrofiltru wynika z tego, że są one najbardziej gruboziarniste oraz zawierają mniejsze niż pozostałe popioły ilości tlenków alkalicznych. Natomiast popioły lotne z II i III strefy elektrofiltrów zawierają podobną ilość tlenków alkalicznych oraz mają zbliżoną charakterystykę ziarnową, pomimo tego wykazują duże różnice w tendencji do spiekania. Różnica ta jest prawdopodobnie spowodowana różnicami składu fazowego, w tym głównie samą zawartością fazy szklistej. Nieobojętne są tutaj różnice w samym składzie chemicznym ich fazy szklistej, a także jej strukturą.

4.2.3.2. Mikroskopia wysokotemperaturowa

Do wstępnej oceny przydatności surowców i mas ceramicznych bardzo praktycznym narzędziem jest mikroskopia wysokotemperaturowa. Metoda jest niezbędna do ustawienia bezpiecznej i efektywnej temperatury spiekania mas ceramicznych. Mikroskopia wysokotemperaturowa pozwala ocenić temperaturę oraz stopień pęcznienia termicznego masy, a także temperaturę i stopień tworzenia się fazy ciekłej. Pomiar w mikroskopie wysokotemperaturowym jest stosunkowo prosty. Polega na ciągłej obserwacji kształtu i objętości próbki z badanego surowca (lub masy) w trakcie wygrzewania jej w piecu. Wynikiem badania jest oznaczenie charakterystycznych temperatur na podstawie obserwowanych zmian kształtu i objętości próbki. Charakterystycznymi temperaturami w mikroskopii wysokotemperaturowej są:

- T_{ps} – temperatura początku spiekania – jest to najniższa temperatura, przy której próbka zaczyna zmniejszać wymiary,
- T_{ms} – temperatura maksymalnego spiekania – jest to temperatura, przy której próbka osiąga najmniejsze wymiary, ale nie następuje zaokrąglenie jej krawędzi i naroży,
- T_m – temperatura mięknięcia – jest to temperatura, przy której następuje zaokrąglenie krawędzi i naroży próbki.
- T_{pp} – temperatura początku pęcznienia – jest to temperatura, w której ogrzewana próbka zwiększa swoją objętość 1,5 krotnie w stosunku do próbki w temperaturze pokojowej.
- T_{mp} – temperatura maksimum pęcznienia – jest to temperatura w której próbka ma największą objętość.
- T_t – temperatura topnienia – jest to temperatura przy której próbka osiąga kształt półkuli.
- T_{pl} – temperatura płynięcia – jest to temperatura, w której próbka rozplywa się tworząc warstwę 2-3 milimetrową.

Badaniom mikroskopem wysokotemperaturowym zostały poddane wszystkie omawiane popioły lotne. Przeprowadzono je w mikroskopie wysokotemperaturowym firmy „Leitz”. Przygotowanie próbek do badań było następujące: wysuszone próbki rozdrobnione tak, żeby całość materiału przechodziła przez sito 0,06mm. Próbki walcowe o wymiarach $\varnothing = h = 3\text{mm}$ formowano metodą półsuchą przy pomocy ręcznej wypraski stemplowej. Pomiar prowadzony był przy stałej szybkości grzania równej $10^\circ/\text{min}$. Wyniki pomiaru w postaci charakterystycznych temperatur przedstawiono w tabeli 4.10.

Tabela 4.10.

Wyniki pomiarów popiołów lotnych mikroskopem wysokotemperaturowym

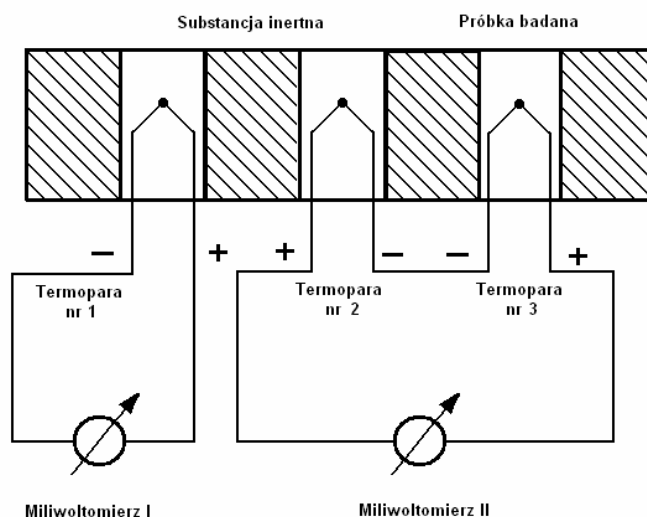
Rodzaj popiołu Charakterysty- czna temperatura:	Strefa, z której pochodzi popiół lotny		
	I	II	III
początku spiekania [°C]	940	900	880
maksimum spiekania [°C]	1130	1020	1020
mięknięcia [°C]	1150	1040	1040
początku pęcznienia [°C]	-	1180	1160
maksimum pęcznienia [°C]	1220	1200	1220
Współ. termicznego pęcznienia¹	1,05	1,80	2,10
topnienia [°C]	1280	1240	1260
płynięcia [°C]	b.d.	b.d.	b.d.
interwał spiekania [°C]	190	120	140

¹ Współczynniki termicznego pęcznienia – oblicza się jako stosunek powierzchni próbki (widzianej w mikroskopie) w temperaturze danej do powierzchni próbki w temperaturze pokojowej.

Popiół lotny z I strefy elektrofiltru posiadają wyższe charakterystyczne temperatury od popiołów II i III strefy. Temperatura początku spiekania dla wszystkich popiołów lotnych jest zawyżona, gdyż jak wykazano w dylatometrze dla wszystkich popiołów wynosi ona około 800°C. Mikroskopia wysokotemperaturowa jest zbyt mało czułą metodą do wychwycenia początkowego skurczu związanego ze spiekaniem. Bardzo ważną charakterystyczną temperaturą jest temperatura mięknięcia, gdyż informuje on o pojawieniu się znacznych ilości fazy ciekłej, czego efektem jest deformacja próbek. Przy produkcji ceramiki budowlanej jest to temperatura krytyczna, do której nie można się zbliżyć, a tym bardziej przekroczyć. Popioły lotne z I strefy mają zdecydowanie wyższą tą temperaturę, w stosunku do pozostałych popiołów z II i III strefy elektrofiltrów. Wszystkie popioły lotne wykazują efekt termicznego pęcznienia. Przy produkcji ceramiki budowlanej jest to efekt negatywny, natomiast przy produkcji keramzytu jest wręcz niezbędny. Zasadniczo im wyższa strefa elektrofiltru, z której pochodzi dany popiół tym większy jest maksymalny współczynnik termicznego pęcznienia. Maksimum tego efektu przypada w każdym przypadku w temperaturze około 1200°C. Temperatura topnienia informuje o tym, że w próbce dominuje faza ciekła o najkorzystniejszym termodynamicznym stanie, dzięki czemu z próbki przybiera kształt półkuli. Pod tym względem próbki popiołowe z różnych stref elektrofiltru w nieznaczny sposób się różnią, przy czym popiół lotny z I strefy ma najwyższą tę temperaturę. Na podstawie badań w mikroskopie wysokotemperaturowym zaobserwowano duże różnice w zachowaniu się w trakcie spiekania popiołu z I strefy a pozostałymi popiołami. Szczególną uwagę zwraca niska temperatura tworzenia się fazy ciekłej w popiołach lotnych z II i III strefy elektrofiltru.

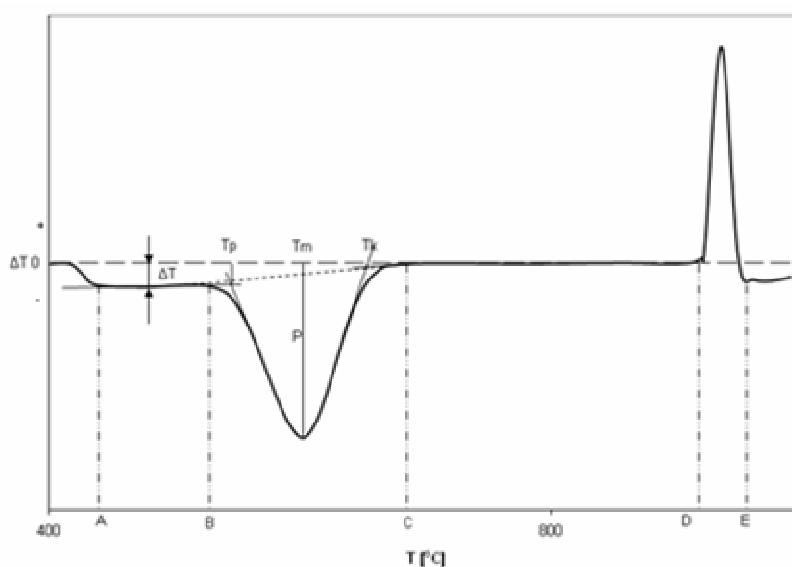
4.2.3.3. Efekty termiczne zachodzące w trakcie spiekania – DTA/TG

W czasie wygrzewania substancji zachodzą przemiany fazowe oraz reakcje chemiczne, czemu towarzyszy zmiana energii całkowitej układu. W zależności jakiego typu jest to reakcja lub przemiana, układ może pobierać (reakcja endotermiczna) lub oddawać (reakcja egzotermiczna) energię do otoczenia, najczęściej w postaci ciepła. Do rejestracji rodzaju reakcji i przemian oraz temperatury, w których te zjawiska mają miejsce, służy metoda Termicznej Analizy Różnicowej - **DTA** (Differential Thermal Analysis). Metoda ta polega na porównawczej analizie termicznej (pomiarze temperatur) próbki badanej i próbki odniesienia, w trakcie ich podgrzewania ze stałą szybkością. Schemat układu pomiarowego DTA przedstawiono na rysunku 4.16.



Rys. 4.16. Schemat prostego układu pomiarowego do badań DTA [125]

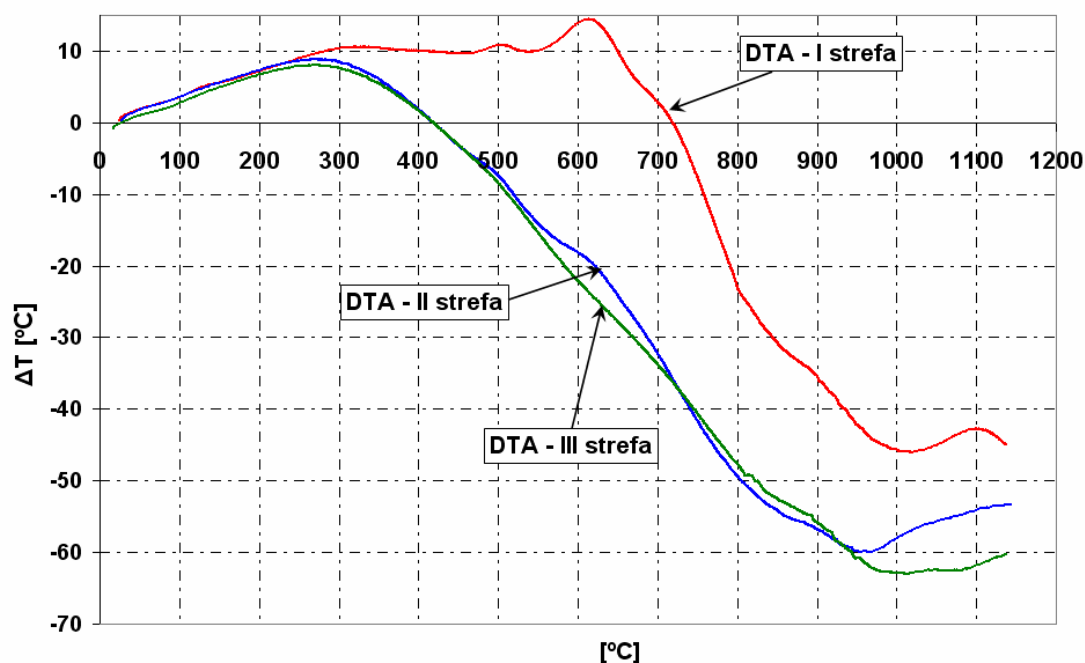
Jeżeli w badanej próbce nie zachodzą żadne zjawiska termiczne, to temperatura tej próbki i odniesienia jest taka sama, a krzywa DTA pokrywa się z krzywą zerową (odcinek CD na rys. 4.17.) lub jest równoległe przesunięta w stosunku do niej (odcinek AB na rys. 4.17.). W przeciwnym wypadku, kiedy w próbce badanej zachodzi reakcja cieplna występuje różnica temperatury próbki badanej i próbki odniesienia. Jeżeli badana próbka ma niższą temperaturę od próbki odniesienia to znaczy, że zachodzi w niej reakcja endotermiczna, a na krzywej DTA pojawia się pik skierowany do dołu (odcinek BC na rys. 4.17.). Jeżeli badana próbka ma wyższą temperaturę to znaczy, że zachodzi w niej reakcja egzotermiczna, a na krzywej DTA pojawia się pik skierowany do góry (odcinek DE na rys. 4.17.).



Rysunek 4.17. Charakterystyka krzywej DTA [125]

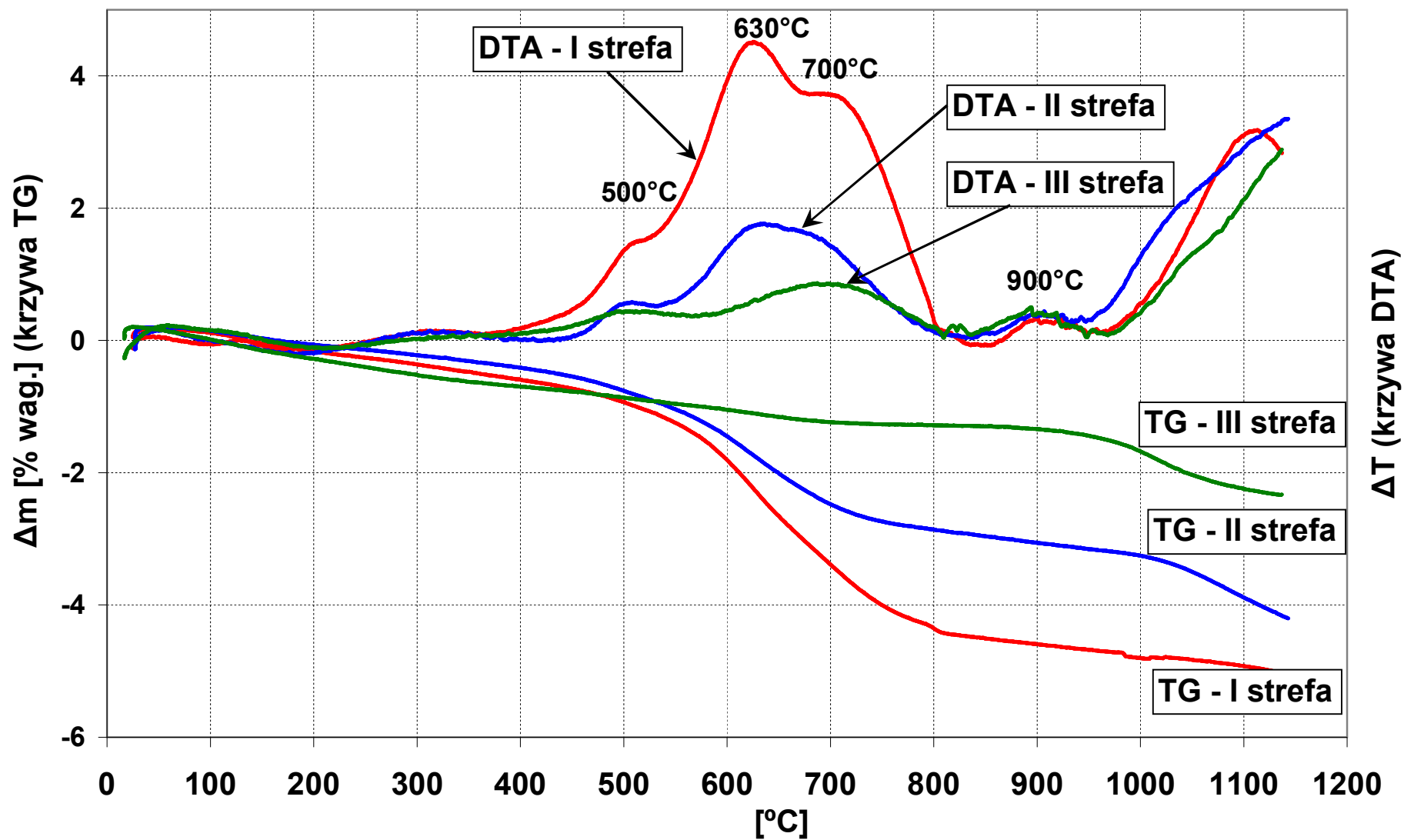
Próbką odniesienia jest materiał inertny czyli taki, w którym nie zachodzą reakcje w całym zakresie badanych temperatur. Dodatkowo, substancja odniesienia powinna posiadać podobne właściwości fizyczne jak próbka badana a zwłaszcza gęstość i przewodnictwo cieplne. W praktyce jako substancję odniesienia najczęściej wykorzystuje się $\alpha - Al_2O_3$ lub MgO . Gęstość i przewodnictwo ciepła badanej próbki może się zmieniać w trakcie reakcji i przemian, czego efektem jest odstępstwo przebiegu krzywej od przebiegu krzywej zerowej zaznaczone na rysunku 4.17. – ΔT na odcinku AB. Metoda DTA w połączeniu termogravimetrią - TG (Thermo-Gravimetry) stanowią skuteczną metodę identyfikacji składników próbki na podstawie ich charakterystycznych reakcji. W metodzie TG rejestruje się zmiany masy w trakcie wygrzewania surowców i mas.

Metodyka pomiaru DTA/TG próbek popiołów lotnych była następująca. Popioły przed badaniem wysuszono i rozdrobniono do uziarnienia poniżej 0,06mm. Do badan odważono na wadze analitycznej po 100mg popiołów i materiału inertnego- korundu. Pomiar prowadzono ze stałą szybkością grzania $10^{\circ}C$ na godzinę. Uzyskane krzywe DTA dla popiołów lotnych wykazywały duże odstępstwa przebiegu linii zerowej od osi odciętych i były mało czytelne (Rys. 4.18.).



Rys. 4.18. Krzywe DTA popiołów lotnych przed obróbką numeryczną

Metodami numerycznymi przeprowadzono zabiegi wyrównania przebiegu krzywej zerowej, które jednocześnie nie zniekształciły efektów termicznych próbki. Uzyskane w ten sposób właściwe krzywe DTA popiołów przedstawiono razem z wynikami terogravimetrycznymi na rysunku 4.19



Rys. 4.19. Krzywe DTA i TG popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltru.

Krzywe DTA popiołów lotnych posiadają te same efekty cieplne, różniące się jednak intensywnością. Wszystkie efekty należy zakwalifikować do reakcji egzotermicznych. Pierwsze trzy piki w temperaturach około 500°C, 630°C i 700°C są prawdopodobnie odpowiedzialne za spalanie pozostałości węglowych, o czym może świadczyć obserwowane na krzywej TG ubytki masy towarzyszące tym reakcjom. Prawdopodobnie w popiele lotnym niespalony węgiel występuje w trzech odmianach morfologicznych: węgla bezpostaciowego, węgla pierwiastkowego oraz węgla w węglowodorach. Dlatego też na krzywej DTA pojawiają się aż trzy maksima odpowiadające za ten proces. W temperaturze 900°C, na wszystkich krzywych DTA popiołów lotnych obserwuje się kolejny niewielki efekt egzotermiczny, któremu nie towarzyszy wyraźny ubytek masy. Prawdopodobnie jest on związany z procesem relaksacji szkła obecnego w popiele lotnym. Przemiana tą można zaliczyć do pseudo reakcji typu porządek- nieporządek. W trakcie tej przemiany zmienia się wzajemne położenie domen szkła, czego efektem jest spadek całkowitej energii układu. Z punktu widzenia zastosowania popiołów lotnych jako składnika do spiekania tworzyw, najistotniejsze wydają się przemiany, które zachodzą w temperaturach spiekania popiołów. Począwszy od temperatury około 950-970°C na krzywych DTA wszystkich popiołów lotnych rozpoczyna się intensywny efekt egzotermiczny. O ile dla popiołu lotnego z I strefy pik ten jest dosyć symetryczny, to dla pozostałych popiołów jest on nieregularny i świadczy o występowaniu raczej kilku efektów termicznych, w tym prawdopodobnie również efektów endotermicznych, które częściowo kompensują efekty egzotermiczne. Jakie efekty egzotermiczne mogą zachodzić w czasie ogrzewania w temperaturach powyżej 950°C. Według autora może to być synteza nowych faz oraz/lub dewitryfikacja fazy szklistej obecnej w popiołach lotnych. Kolejne ważne pytanie jest następujące: jakie efekty endotermiczne, powodują odejmowanie głównego efektu egzotermicznego w popiołach lotnych II i III strefy, i czemu tych efektów nie zaobserwowano w popiołach lotnych I strefy.

W przypadku popiołów z II i III strefy, w temperaturze powyżej 1000°C, na krzywej termogravimetrycznej obserwuje się wyraźny ubytek masy. Podobny ubytek masy dla popiołu lotnego z I strefy obserwowany jest dopiero w maksymalnej temperaturze badania 1150°C. Prawdopodobnie ubytek masy jest spowodowany wydzielaniem gazów z próbki. Jak wiadomo z badań w mikroskopie wysokotemperaturowym, wydzielanie gazów w tych temperaturach (>1050°C) powoduje pęcznienie termiczne. Trudno jednoznacznie stwierdzić bez dodatkowych badań analizy spalin, jakie gazy uwalniają się w tej temperaturze. Autor przypuszcza, że może tutaj następować parowanie alkaliów, aczkolwiek nie można wykluczyć procesu dehydrogenacji czyli uwalnianie jonu hydroniowego (H_3O^+). Niezależnie od tego, który proces następuje, obydwa są endotermiczne i powodują zniwelowanie efektów egzotermicznych. Również na podstawie badań w mikroskopie wysokotemperaturowym wiadomo, że oprócz intensywnego pęcznienia w popiołach lotnych z II i III strefy elektrofiltrów w temperaturach powyżej 1040°C następuje tworzenie się znacznych ilości fazy ciekłej, powodującej ich mięknienie. Tworzenie fazy ciekłej także jest procesem

endotermicznym i powoduje zmniejszenie intensywności głównego pikę egzotermicznego związanego z powstawaniem nowych faz.

Kolejnym ciekawym wnioskiem jest fakt oznaczenia znacznie większych strat prażenia popiołów lotnych w trakcie pomiarów termogravimetrycznych w stosunku do pomiarów bezpośredniego prażenia (Tab.4.11.).

Tabela 4.11.

Straty prażenia popiołów lotnych w temperaturze 1000°C

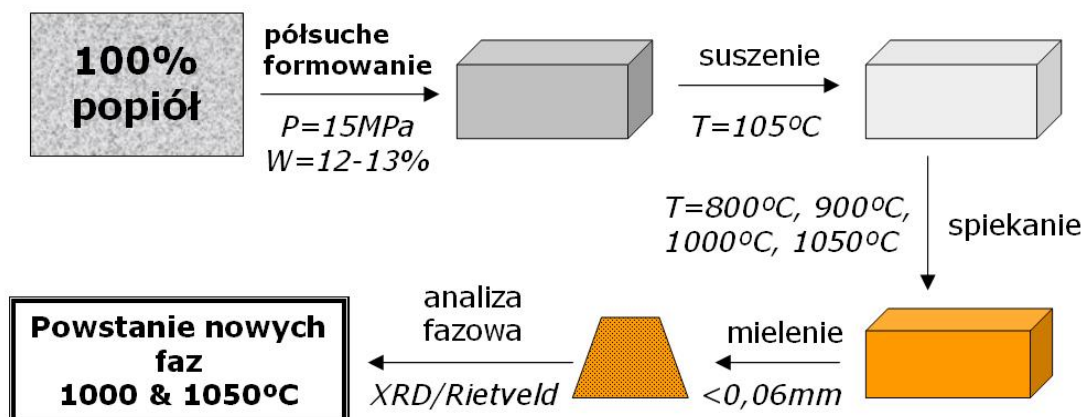
Rodzaj popiołu	Strefa, z której pochodzi popiół lotny:		
	I	II	III
Metoda oznaczenia:			
Bezpośrednie prażenie nie zmielonych popiołów	2,80	1,94	1,47
Badanie TG popiołów zmielonych poniżej 0,06mm	4,80	3,26	1,68

Główną przyczyną tych różnic może być sposób przygotowania próbek; w badaniach termogravimetrycznych popiół lotny był mielony, a w badaniach bezpośredniego prażenia popiół był w stanie nie zmielonym. Przemiał daje możliwość spalania węgla który zamknięty był wewnątrz szklistych ziaren popiołów lotnych.

4.2.3.4. Przemiany fazowe zachodzące w trakcie spiekania.

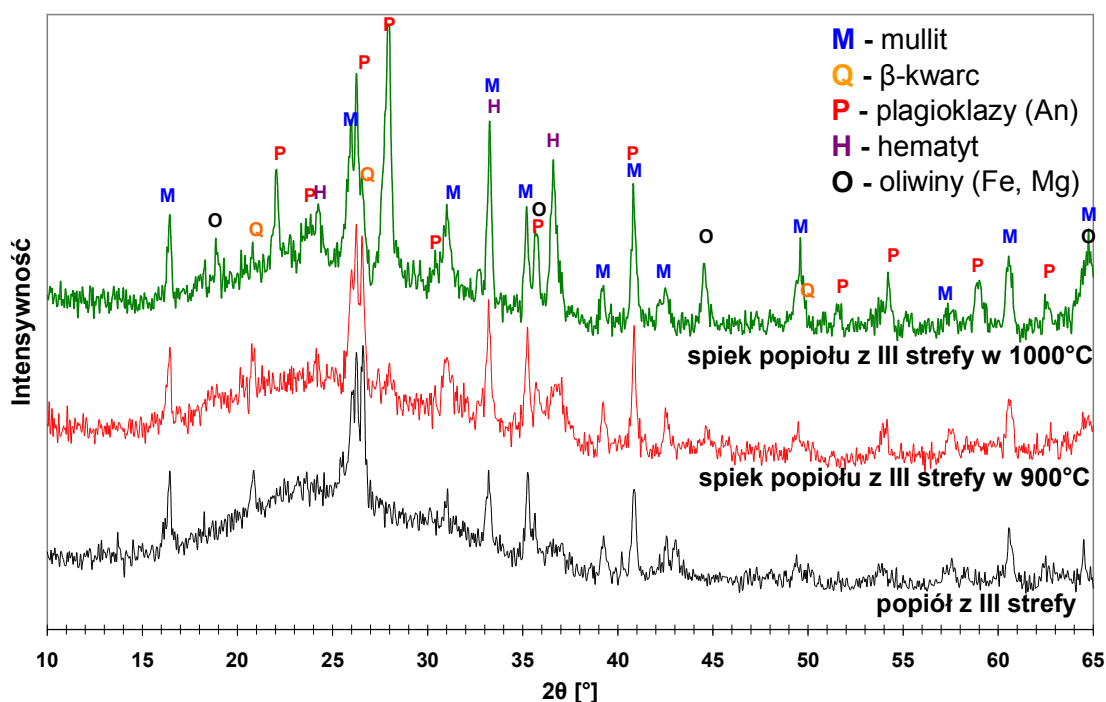
W poprzednim rozdziale wykazano, że w temperaturze powyżej 950°C, w popiołach lotnych zachodzi szereg efektów cieplnych związanych z procesem spiekania. **Postawiono hipotezę, że obserwowane efekty egzotermiczne są spowodowane syntezą nowych faz lub dewitryfikacją fazy szklistej.** W celu weryfikacji postawionej hipotezy wykonano próby spiekania czystych popiołów lotnych w różnych temperaturach, po czym przeprowadzono analizę fazową uzyskanych spieków. Początkowo wszystkie popioły lotne objęto programem badań ewolucji składu fazowego w trakcie spiekania.

Próbki do badań przygotowano metodą półsuchego formowania według schematu zamieszczonego na rysunku 4.20. Spiekanie odbywało się w jednej z 4 temperatur (800, 900, 1000, 1050°C), przetrzymując je przez godzinę w maksymalnej temperaturze. Najniższą temperaturę - 800°C dobrano na podstawie badań dylatometrycznych (początek skurczu spiekania), natomiast najwyższą 1050°C, na podstawie badań w mikroskopie wysokotemperaturowym (temperatura mięknięcia).



Rys. 4.20. Sposób przygotowania i wykonania prób spiekania.

Wszystkie uzyskane spieki po zmieleniu poddano jakościowej analizie fazowej metodą proszkową XRD. Na dyfraktogramach spieków z temperatury 900°C popiołów lotnych III strefy pojawiły niewielkie piki, na podstawie których (bez późniejszej wiedzy o zachodzących przemianach fazowych), nie sposób było jednoznacznie określić fazy za nie odpowiadające (Rys. 4.21.).



Rys. 4.21. Skład fazowy popiołu lotnego z III strefy oraz spieków tego popiołu

Duża szerokość połówkowa świadczy o tym, że nowo powstające fazy są bardzo drobnoziarniste. Powstają więc, albo w wyniku rekrytalizacji fazy szklistej, albo są produktami rozpadu innych faz. W spiekach z temperatur 1000 i 1050°C stwierdzono

pojawienie się dwóch nowych składników: plagioklazów i oliwinów. Oba składniki tworzą roztworzą roztwory stałe o szerokich zakresach mieszalności:

- roztwory plagioklazów: (albit) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – (anortyt) $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]$
- roztwory oliwinów: (forsteryt) $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ – (fajalit) $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$

Z interpretacji dyfraktogramów wynika, że powstające plagioklasy są bogate w anortyt, a oliwiny są typu magnezowo– żelazowego $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$.

Spieki popiołów lotnych z trzeciej strefy elektrofiltrów z 1000°C i 1050°C poddano ilościowej analizie fazowej w celu uchwycenia ewolucji zmian składu fazowego. Wybór do dalszych badań jedynie tych popiołów wynikał z tego, że popioły te ulegały najintensywniejszym zmianom fazowym w trakcie spiekania. Do oznaczenia ilości składników krystalicznych posłużono się metodami XRD/Rietveld, a ilość fazy amorficznej oszacowano metodą wzorca zewnętrznego. Wyniki oznaczeń wraz ze składem wyjściowym popiołu przedstawiono w tabeli 4.12.

Nie trudno wywnioskować, że to faza szklista jest źródłem substratów do tworzenia nowych krystalicznych składników: oliwinów i plagioklazów. Produkty te powstały więc w wyniku dewitryfikacji fazy szklistej popiołów lotnych. Szklisty przełom spieków może świadczyć o tym, że dewitryfikacja zachodzi poprzez fazę ciekłą. Co ciekawe faza szklista jest też źródłem substratów do kontynuacji syntezy mullitu. Oba procesy należy bardziej szczegółowo omówić.

Tabela 4.12.

Skład fazowy popioł lotnych i spieków popiołowych

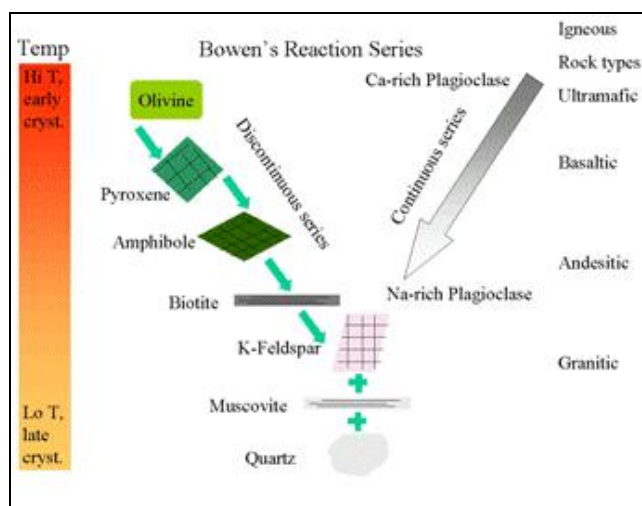
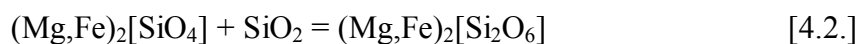
rodzaj próbki składnik	Popiół lotny z III strefy	Spieki popiołów lotnych z III strefy	
		1000°C	1050°C
faza szklista	82,7	71,3	55,7
mullit	11,6	17,6	20,7
β-kwarc	3,5	-	1,3
hematyt	0,6	2,1	3,1
plagioklasy	-	1,6	8,1
oliwiny	-	7,4	11,1
węgiel	1,5	-	-

Skład chemiczny fazy szklistej popiołów lotnych jest bardzo zbliżony do skały magmowej typu bazaltowego. Są to tak zwane skały zasadowe gdyż zawierają około 40-54% SiO_2 . Zawartość SiO_2 w fazie szklistej wszystkich badanych popiołów lotnych mieści się w podanych granicach (Tab. 5.6.). Okazuje się, że podczas wygrzewania popiołów lotnych, w ich szkle zachodzą analogiczne szeregi reakcyjne jak w typowych magmach bazaltowych podczas ich powolnego studzenia wewnątrz Ziemi. Są to tzw. reakcyjne szeregi Bowena [126,127]. Zgodnie z tymi szeregami (Rys.4.22.), w tzw. wczesnej fazie krystalizacji magmy

bazaltowej, zawsze w pierwszej kolejności tworzą się oliwiny i anortyt. Oba powstające produkty są ubogie w SiO₂. W drugiej kolejności anortyt pobierając krzemionkę i tlenek sodu przechodzi w albit:



Oliwiny pobierając krzemionkę przechodzą w pirokseny:

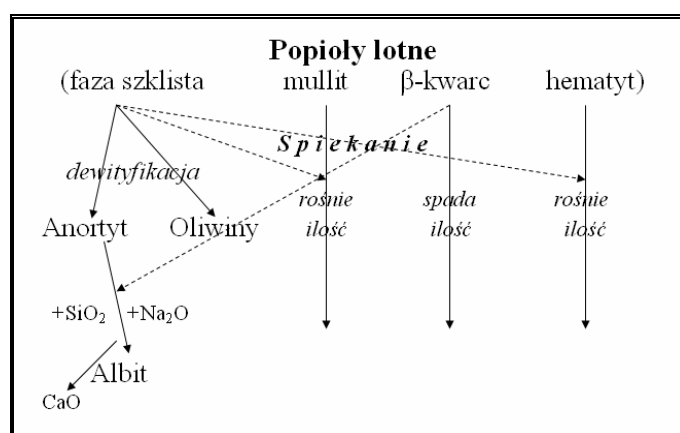


Rys. 4.22. Schemat reakcyjnych szeregów Bowen'a skał magmowych [127].

Na podstawie badań XRD (tab. 4.12.) spieków popiołowych, stwierdzono w nich zarówno plagioklasy bogate w anortyt jak i oliwiny magnezowo– żelazowe. Z prac własnych autora wiadomo że, w popiołach lotnych zasobniejszych w tlenek sodu w znacznie większym stopniu zachodzi reakcja 4.1., czego efektem jest powstanie bardzo dużej ilości ogólnej ilości plagioklazów [127]. Co więcej wytrącający się w wyniku tej reakcji tlenek wapnia może ponownie wchodzić w reakcje ze składnikami fazy szklistej tworząc kolejne porcje anortytu. Prawdopodobnie ze względu na zbyt krótki okres wygrzewania popiołów, nie stwierdzono w nich piroksenów w ilościach jaką można by wykryć metodą XRD.

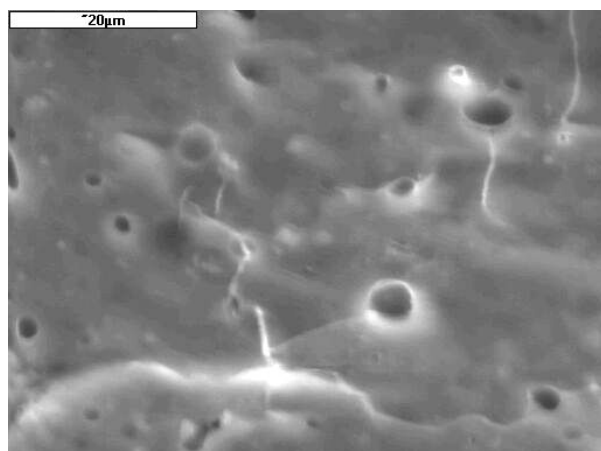
Proces otrzymywania mullitu może odbywać się różnymi metodami. W fazie stałej można go otrzymać w wyniku wysokotemperaturowej syntezy z tlenku glinu i krzemionki, lub też w wyniku stopniowego rozkładu minerałów ilastych w temperaturach powyżej 1200°C. Co ciekawe w czasie spiekania popiołów lotnych zaobserwowano wzrost ilości mullitu w znacznie niższych temperaturach: 1000 i 1050°C (tab. 4.12.). W tak niskiej temperaturze prawdopodobnie nie jest możliwa nukleacja mullitu, a jedynie rozrost już istniejących zarodków. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest fakt, iż Szeregi Reakcyjne Bowena wykluczają tworzenie się (nukleację) mullitu. Jak już wspomniano źródłem substratów mullitu jest faza szklista popiołów lotnych i tylko dzięki dużej mobilności składników fazy szklistej jest w ogóle możliwy rozrost kryształków mullitu.

W czasie wygrzewania próbek popiołowych, rośnie w nich ilość hematytu, który nadaje spiekom charakterystyczną brunatno-czerwoną barwę. Hematyt powstaje albo w wyniku wyodrębnienia z fazy szklistej, albo z innych tlenków żelaza (nie wykrytych w badaniach XRD, ze względu ilość poniżej progu wykrywalności). Zaobserwowano również dosyć dziwną tendencję do zaniku β -kwarcu. Przy tym, w spiekach nie stwierdza się wysokotemperaturowych odmian krystalicznych krzemionki. Prawdopodobnie krystaliczne odmiany krzemionki zostały nadtrawione przez powstającą w trakcie spiekania fazę ciekłą. Faza ciekła jest uboga w krzemionkę gdyż bierze udział w procesie wymiany masy w trakcie reakcji 4.1 i 4.2. Schemat przemian w składzie fazowym popiołów lotnych w trakcie ich spiekania przedstawia rysunek 4.23.

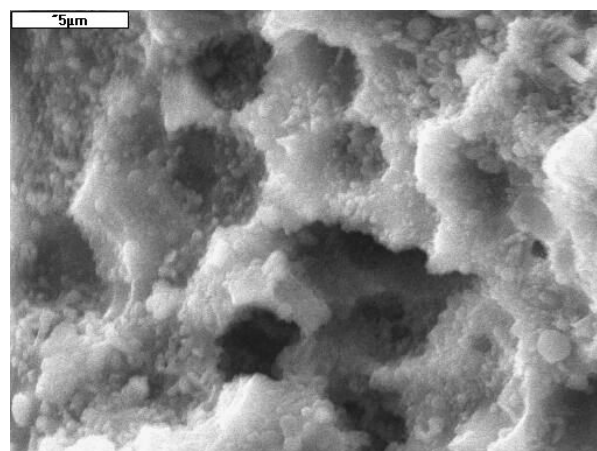


Rys. 4.23. Schemat zmian fazowych popiołów lotnych w trakcie spiekania

Na rysunku 4.24. przedstawiono mikrostrukturę tworzywa z popiołu lotnego z III strefy spiekanego w temperaturze 1050°C. Omawiane tworzywo jest mocno spieczone. Poza niewielką ilością okrągłych porów zamkniętych, nie sposób wyodrębnić innych elementów mikrostruktury. Wygląd przelomu tego spieku świadczy o tym, że spiekanie zachodziło ze znaczną ilością fazy ciekłej.



Rys. 4.24 Mikrostruktura spieku popiołu lotnego z III strefy przed trawieniem (1050°C).



Rys. 4.25. Mikrostruktura spieku popiołu lotnego z III strefy po trawieniu w HF (1050°C).

Przełom próbki poddano 10 minutowemu trawieniu w 10% kwasie fluorowodorowym i ponownej obserwacji w mikroskopie skaningowym (Rys. 4.25.). Trawienie miało na celu usunięcie fazy szklistej obecnej w spieku i odsłonięcie kryształów. Przełom spieku po trawieniu wygląda jak plaster miodu, tj. posiada bardzo liczne kuliste „wżery”. Świadczy to, o tym, że faza szklista w spieku występowała w kulistych skupiskach, które prawdopodobnie są pozostałością po popiołach lotnych. Można więc przypuszczać, że dewitryfikacja fazy szklistej zachodzi głównie na powierzchni kulistych ziaren popiołów lotnych¹. W trawionych spiekach można zaobserwować ziarna składników krystalicznych. Ziarna te mają przeważnie kształt kulisty, wyspowy, a czasami również podłużny. Wielkość ich zazwyczaj nie przekracza 1µm.

4.2.4. Podsumowanie pierwszego etapu badań

Popioły lotne z poszczególnych stref odpylania elektrofiltrów różnią się między sobą na kilku płaszczyznach właściwości: fizycznych, chemicznych oraz strukturalnych. Wszystkie te różnice mają swoje odzwierciedlenie w spiekalności tych popiołów w przypadku ich zastosowania jako surowca do wytwarzania tworzyw ceramiki budowlanej drogą spiekania.

Do pierwszej grupy cech fizycznych, które były oznaczane w pracy należą: skład ziarnowy, powierzchnia właściwa oraz gęstość oznaczona piknometrem. Dwie pierwsze wspomniane cechy mają niebagatelne znaczenie w trakcie spiekania, gdyż odpowiadają za powierzchnie pierwotnych kontaktów między ziarnami, które uruchamiają początkowe procesy spiekania: Popioły lotne z poszczególnych stref w znaczny sposób różnią się między sobą wszystkimi badanymi cechami fizycznymi. Popiół lotny z I strefy odpylania jest zdecydowanie bardziej gruboziarnisty w stosunku do popiołów z pozostałych dwóch stref. Skład ziarnowy popiołów lotnych z II i III strefy jest według obydwóch zastosowanych metod pomiarowych bardzo podobny, jednak badania powierzchni właściwej dają pewne wątpliwości co do faktycznego podobieństwa uziarnienia tych popiołów. Wiadomo, że wielkość ziaren proszku mocno wpływa na jego powierzchnię właściwą. Powierzchnia właściwa potęgowo rośnie wraz ze zmniejszającą się wielkością ziaren. Teoretycznie z badań składu ziarnowego popiołów lotnych z II i III strefy wynika, że powinny mieć podobną powierzchnię. W praktyce popiół lotny z III strefy ma nieco większą powierzchnię właściwą w stosunku do popiołu z II strefy. Popiół lotny z III strefy ma więc zapewne nieco większą od popiołu lotnego z II strefy pierwotną powierzchnię kontaktu ziaren, jest więc uprzywilejowany w początkowych etapach spiekania. Z kolei powierzchnia właściwa popiołu lotnego z I strefy jest zdecydowanie mniejsza od popiołów lotnych z pozostałych dwóch stref. Popioły lotne wyraźnie różnią się gęstością oznaczoną piknometrem helowym co wynika prawdopodobnie z różnicy zawartości mikrosfer. Popiół lotny z I strefy ma największą zawartość mikrosfer co przekłada się na jego najmniejszą oznaczoną gęstość.

¹ Przypuszczenie, ma swoje potwierdzenie w późniejszej części pracy (Rozdział 4.3.6.)

Chemiczne różnice między popiołami lotnymi, nie wynikają z rodzaju występujących tlenków, a jedynie z ich ilości (z ilościowego składu chemicznego). Zauważono, że ilość niektórych składników, systematycznie zmieniają się w popiołach z kolejnych stref elektrofiltru. Ilość alkaliów ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) oraz siarczanów rośnie w popiołach z kolejnych stref, a ilość krzemionki i strat prażenia spada. Część z tych różnic ma niewątpliwy wpływ na spiekalność popiołów. Alkalia zwiększają ilość fazy ciekłej w trakcie spiekają i obniżają temperaturę jej tworzenia. Krzem w krzemionce wykazuje małą ruchliwość jonów (niski współczynnik dyfuzji), a sama krzemionka nie sprzyja tworzeniu się stopów eutektycznych, dlatego też krzemionka na ogół utrudnia spiekanie. Popiół lotny z I strefy, również ze względu na aspekt chemiczny (najmniejsza ilość alkaliów, największa ilość krzemionki) będzie popiołem charakteryzującym się najniższą spiekalnością.

Ostatni aspekt różnic pomiędzy popiołami z poszczególnych stref, wynika z ich własności strukturalnych. Popioły lotne w dosyć znacznym stopniu różnią się składem fazowym. Im dalsza kolejna strefa elektrofiltrów, z której pochodzi popiół lotny, tym mniejsza w nim zawartość składników krystalicznych jakimi są β -kwarc i mullit. Zwiększa się natomiast ilość fazy szklistej, która jest dominującym składnikiem wszystkich badanych popiołów lotnych. To nie koniec różnic na tej płaszczyźnie. Z badań strukturalnych (NMR i FTIR) oraz analizy chemicznej i fazowej wynika, że popioły lotne różnią się nie tylko ilością fazy szklistej, ale też jej składem chemicznym oraz strukturą. Im dalsza jest strefa, z której pochodzi dany popiół, tym jest większy w szkłe tych popiołów udział tetraedrów glinotlenowych w więźbie szkła, oraz większa jest ilość rozerwanych przez alkalia mostków tlenowych zawartych pomiędzy tetraedrami szkłotwórczymi. Obydwa czynniki można traktować jako „pseudo-defekty” szkła krzemianowego. Szkło nie ma uporządkowania dalekiego zasięgu, tak więc nie można mówić o defektach jego sieci. Poprzez sformułowanie „pseudo-defekty” autor ma na myśli odstępstwo budowy szkła popiołów od budowy więźby krzemotlenowej. Odstępstwo to powoduje zwiększoną wymianę masy w trakcie spiekania. Można więc powiedzieć, że szkło popiołów lotnych z III strefy jest najbardziej aktywne w trakcie spiekania, w stosunku do szkła pozostałych dwóch popiołów. Jest jeszcze inna funkcja szkła w trakcie spiekania. Okazuje się, że szkło w trakcie spiekania jest źródłem substratów do tworzenia się nowych faz (produktów dewitryfikacji) jakimi są plagioklasy bogate w anortyt i oliwiny magnezowo-żelazowego. Proces dewitryfikacji szkła popiołów lotnych zachodzi począwszy od temperatury około 950°C i jest procesem analogicznym do krystalizacji magmy bazaltowej w warunkach głębinowych. Z fazy szklistej pochodzą również składniki, które powodują rozrost ziaren mullitu. pierwotnie występującego w popiołach lotnych.

W badaniach dylatometrycznych kształtek uzyskanych z czystych popiołów lotnych wykazano jak duże są ich różnice w tendencji do spiekania. Popiół lotny z I strefy jest zdecydowanie w najmniejszym stopniu spiekalny i najpóźniej pojawia się w nim faza ciekła. Okazuje się, że popioły lotne z II i III strefy również wykazują znaczne różnice między sobą

w spiekalności, którego miarą jest skurcz. Jest to o tyle dziwne, że popioły te wykazywały nieduże różnice w cechach fizycznych i chemicznych, a także w podobnej temperaturze pojawia się w nich faza ciekła w trakcie spiekania. Przyczynę tak dużych różnic w spiekalności tych popiołów, należy upatrywać głównie w ich różnicach cech strukturalnych, w tym przede wszystkim w opisanym powyżej wpływie składu i struktury fazy szklistej popiołów lotnych.

Zatem można postawić hipotezę, że popioły z I strefy predestynowane są do stosowania ich w technologii ceramiki porowatej, a ze stref II i III, w technologii ceramiki o czerepie spieczonym np. wyrobów klinkierowych.

4.3. Etap II. Właściwości tworzyw ilowo-popiołowych

W drugiej części badawczej pracy podjęto próby zastosowania popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltru, jako surowca do produkcji różnego rodzaju tworzyw ceramiki budowlanej. Poza popiołami w skład mieszanek ceramicznych wchodził surowiec ilasty, był to ił mioceniński z kopalni „Zesławice”. Charakterystyka tego iłu znajduje się w punkcie 4.3.1. niniejszej pracy. Natomiast z punkcie – 4.3.2. opisano procedury oznaczeń głównych parametrów tworzyw ceramicznych. W tym etapie badań przeprowadzono cztery próby wypału tworzyw ilowo-popiołowych. W każdej próbie zastosowano inny wariant zmiennych takich jak: rodzaj popiołu lotnego, maksymalna temperatura spiekania, ilość dodatku popiołu i metody formowania. Punkty 4.3.3.- 4.3.6. zawierają opis kolejnych prób wypalania. Cały etap jest zakończony podsumowaniem zawartym w punkcie 4.3.7.

4.3.1. Charakterystyka iłu z kopalni „Zesławice”

Ił pokładu w Zesławicach należy do grupy iłów krakowieckich. Jest on utworem pochodzenia morskiego powstałym w jednym z podpięter okresu trzeciorzędu – miocenie. Powstanie pokładu iłów miocenińskich, związane jest z ruchami fałdowymi Karpat, które spowodowały powstanie morza. Postępujące ruchy górotwórcze powodowały stopniowe przesuwanie się linii brzegowej i osadzanie się utworów. Utwory miocenu morskiego charakteryzują się dosyć dużą ilością tlenków alkaicznych i ziem rzadkich, w tym przede wszystkim tlenku wapnia. Tlenek ten pochodzi od pozostałości po szczątkach zwierzęcych: skorupiaków i szkarłupni. W tabeli 4.13. zestawiono składy chemiczne iłu Zesławice z trzech różnych okresów użytkowania kopalni. W ostatniej kolumnie zamieszczona jest analiza iłu stosowanego w niniejszej pracy. W tabeli podano również moduły przydatne do wskaźnikowania glin: krzemionkowy i glinowy. Według podziału krajowych glin ceglarskich podanego przez Tokarskiego (Rys.4.9.) [121], iły Zesławickie kwalifikują się do III grupy. Według tego podziału iły tej grupy wykazują skurczliwość suszenia około 10%, czyli są glinami o dużej plastyczności, a tym samym wrażliwe na suszenie. Na rysunku 4.26. podano

podstawową charakterystykę termiczną iłu Zesławice w postaci zestawienia wyników termicznej analizy różnicowej DTA, termogravimetrii TG oraz zmian liniowych – dylatometru.

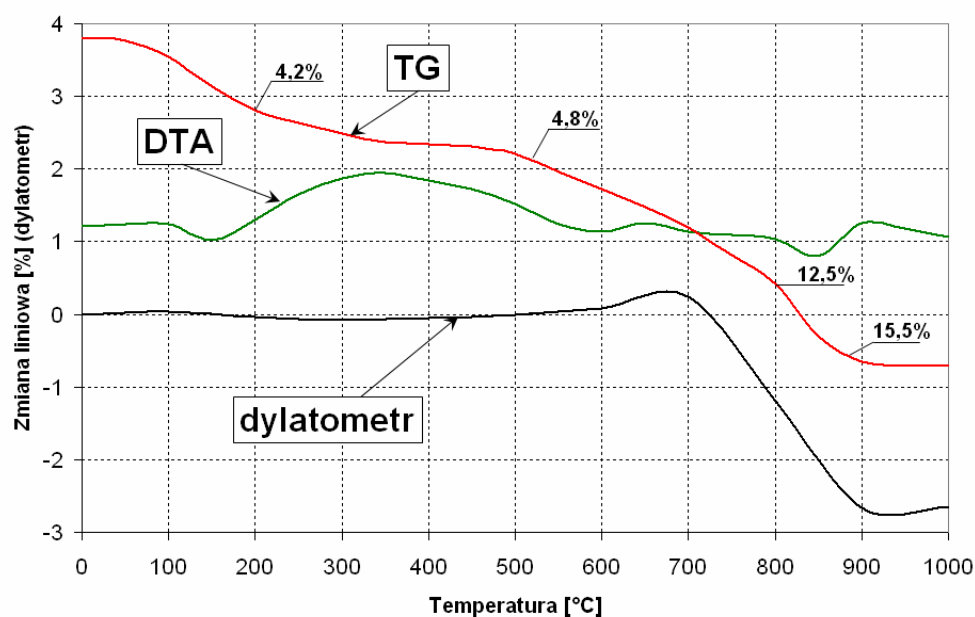
Tabela 4.13.

Zestawienie składów chemicznych iłu Zesławice z różnych okresów wydobywczych

Rodzaj iłu Składnik	Dane według Tokarskiego [121]		II Zesławice [badania własne]
	II Zesławice I	II Zesławice II	
SiO ₂	52,5	48,1	50,40
Al ₂ O ₃	16,9	15,0	14,00
Fe ₂ O ₃	5,8	7,4	7,40
CaO	7,6	10,8	6,60
MgO	1,6	2,1	2,15
TiO ₂	n.o.*	n.o.*	0,82
SO ₃	0,1	0,2	0,32
Na ₂ O	0,5	0,5	0,50
K ₂ O	3,1	2,8	2,42
straty prażenia	11,9	13,3	14,7
reszta	-	-	0,62
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + \text{topniki}}$	1,5	1,2	1,5
$\frac{Al_2O_3}{\text{topniki}}$	0,9	0,6	0,7

* tlenek tytanu jest zawarty w oznaczonej ilości tlenku glinu

* topniki w tym przypadku stanowią sumę tlenków Na₂O, K₂O, CaO, MgO, Fe₂O₃



Rys. 4.26. Kompleksowe termogramy iłu Zesławice [121]

Na rysunku 4.26. widzimy, że w przedziale temperatur 100-200°C występuje efekt endotermiczny i jest on związany z dehydratacją wody fizycznie zaadsorbowanej na powierzchni ziaren oraz dehydratacją wody międzypakietowej minerałów ilastych. Natomiast powyżej temperatury 200°C rozpoczyna się egzotermiczny efekt utleniania substancji organicznej. Trudno wyznaczyć koniec tego efektu ponieważ w przedziale temperatur 500-650°C rozpoczyna się antagonistycznie działający efekt endotermiczny, związany z dehydroksylacją wody pakietowej. W tymże przedziale temperatur dehydroksylacji ulegają minerały grupy illitu. Duży ubytek masy świadczy o znacznej zawartości minerałów tej grupy w glinie Zesławice. Powyżej temperatury 700°C obserwuje się przyspieszenie spadku masy widoczne jako przegięcie na krzywej TG. W tej też temperaturze rozpoczyna się duży skurcz próbki. Pomimo tego, na krzywej DTA nie obserwuje się wyraźnych efektów termicznych, co jest zapewne spowodowane koincydencją efektów endo- z egzotermicznymi. Przepuszczalność skurczliwość obserwowana w tak niskiej temperaturze 700°C, jest spowodowana obecnością montmorillonitu a nie spiekaniem. W temperaturze 850°C występuje wyraźny efekt endotermiczny i ponowne przyspieszenie spadku masy. Efekt ten jest prawdopodobnie związane z dysocjacją termiczną węglanów. Podsumowując, wyniki badań iłu Zesławice, należy stwierdzić że, głównymi minerałami występującymi w tym ile, są minerały grupy illitu. Stwierdza się także obecność minerałów grupy montmorillonitu, węglanów oraz substancji organicznej.

Ił Zesławice należy do iłów bardzo drobnoziarnistych. Jak wynika z analizy sitowej około 99% objętościowych ziaren przechodzi przez sito 63µm. Natomiast, z analizy sedymentacyjnej wiadomo, że około 80% objętościowych ziaren jest mniejsza od 5µm [121].

4.3.2. Metodyka badań technologicznych

Badania na tworzywach iłowo-popiołowych przeprowadzono według zaleceń „Instrukcji branżowej w sprawie zakresu i metodyki badań dla określenia przydatności złóż surowców ilastych i piasków dla potrzeb przemysłu ceramiki budowlanej” (Warszawa 1969). Każdy parametr tworzywa oznaczono na 6 próbkach, uznając za wynik końcowy średnią z 6 pomiarów. Następnie, na podstawie odchylenia standardowego wartości średniej oraz współczynnika „ $k=2,015$ ” z rozkładu studenta przyjmując poziom ufności $1-\alpha = 0,95$ oszacowano niepewność standartową (błąd standardowy) każdego parametru.

W pracy stosowano dwie metody formowania mieszanek ceramicznych: z masy plastycznej oraz metodą prasowania z masy półsuchej. Sposób przygotowania masy i formowania kształtek zostanie oddzielnie omówiony dla obu metod. Wspólnie, został omówiony sposób oznaczeń parametrów podstawowych uzyskanych tworzyw, gdyż procedura oznaczeń jest podobna dla obu metod.

Formowanie z masy plastycznej:

Składniki masy ceramicznej (popiół lotny i ił) odważono na wadze laboratoryjnej z dokładnością $\pm 1\text{g}$. Ilość odważonej masy ceramicznej w stanie suchym wynosiła 4000g. Składniki homogenizowano na sucho poprzez 5 minutowe wstrząsanie w szczelnym pojemniku. Mieszaniny zarobiono z odpowiednią ilością wody do uzyskania masy plastycznej, która jednocześnie nie była zbyt lepka (nie przyklejała się do narzędzi). Masy plastyczne były homogenizowane przez 24 godziny. Następnie poddano je 2 –krotnemu cyklowaniu, po czym wyforowano w prasach stemplowych kostki i cegielki. Kondycjonowanie próbek po formowaniu było następujące: przez pierwsze trzy dni kształtki suszono w warunkach laboratoryjnych, później w suszarce, w końcowej temperaturze 105°C. Tak przygotowane próbki wypalano według odpowiednich krzywych. Na kostkach o wymiarach pierwotnych¹ 50×50×50mm przeprowadzono oznaczenia wody zarobowej, gęstości objętościowej po suszeniu (z wymiarów) oraz wytrzymałości na ściskanie. Na cegielkach o wymiarach pierwotnych 10×35×60mm wykonano pozostałe oznaczenia: skurczliwości suszenia i wypalania, nasiąkliwości moczenia i gotowania, porowatości otwartej, mrozoodporności, szkodliwej obecności margli i wykwitów, oraz wytrzymałości na zginanie.

Jednoosiowe prasowanie z masy półsuchej:

Schemat przygotowania próbek był następujący. Odważone składniki homogenizowano na sucho poprzez 5 minutowe wstrząsanie w szczelnym pojemniku. Następnie do mieszanek równomiernie wprowadzono około 10-14% wagowych wody. Zwilżoną mieszaninę surowcową przetarto przez sito o oczku kwadratowym 2mm, po czym poddano ją homogenizacji w szczelnym pojemniku, tak żeby mieszanka nie wyschła. Z tak przygotowanej, półsuchej mieszanki, formowano walce o wysokości i średnicy 50mm. W celu odpowietrzenia masy, stosowano dwu stopniowy cykl prasowania. W pierwszym cyklu przykładano ciśnienie prasowania 5MPa, w drugim 15MPa. Następnie próbki były suszone w końcowej temperaturze 105°C do uzyskania stałej masy, po czym próbki wypalono według odpowiednich krzywych.

Oznaczenie obecności szkodliwego „marglu” polega na makroskopowej ocenie zmian w wyglądzie kształtki (cegielki) po poddaniu jej 2- godzinnemu oddziaływaniu pary wodnej - jako wynik pozytywny, czyli brak szkodliwego „marglu” (ziaren CaO), uznano brak zmian w wyglądzie kształtki tj. brak odprysków wokół ziaren powęglanowych

Oznaczenie obecności szkodliwych siarczanów rozpuszczalnych w wodzie polega na oznaczeniu skłonności do powstawania wykwitów na powierzchni kształtki podczas wymuszonej penetracji wody kapilarami. Oznaczenie przeprowadza się następująco, kształtkę zanurza się w wodzie destylowanej do 1/3 wysokości, powierzchnię wody pokrywa się parafiną, w celu odprowadzenia wody poprzez system porów kapilarnych próbki. Po

¹ Kształtki w czasie suszenia i wypalają zmniejszają swoje wymiary stąd też właściwe wydaje się użycia sformułowania „wymiarów pierwotnych”

wyparowaniu wody, ocenia się zmiany na tej części kształtki, która znajdowała się nad parafiną, a więc przez którą odparowywała woda – jako wynik pozytywny czyli brak szkodliwych rozpuszczalnych siarczanów uznawany jest brak zmiany wyglądu kształtki (brak solnych nalotów na powierzchni)

Mrozoodporność określano dwiema metodami: pośrednią i bezpośrednią:

- metoda pośrednia polega na obliczeniu współczynnika mrozoodporności „k”, który jest stosunkiem nasiąkliwości tworzywa oznaczonej metodą moczenia, do nasiąkliwości tego tworzywa oznaczonej metodą gotowania. Dla tradycyjnej ceramiki budowlanej przyjęte jest, że jeżeli $k \leq 0,85$ to wyroby będą mrozoodporne, a gdy $k > 0,85$ wyroby mogą nie być mrozoodporne.

- metoda bezpośrednia polega na cyklicznym zamrażaniu i odmrażaniu nasyconych wodą tworzyw. Badanie wykonuje na cegiełkach po nasiąkliwości metodą moczenia stosując: temperaturę zamrażania -15°C i rozmrażanie w wodzie o temperaturze 20°C . Za wynik pozytywny tj. mrozoodporność próbki, uznano brak uszkodzeń próbek po 20 cyklach zamrażania – odmrażania.

4.3.3. Wpływ temperatury i rodzaju popiołu lotnego na właściwości tworzyw ceramicznych.

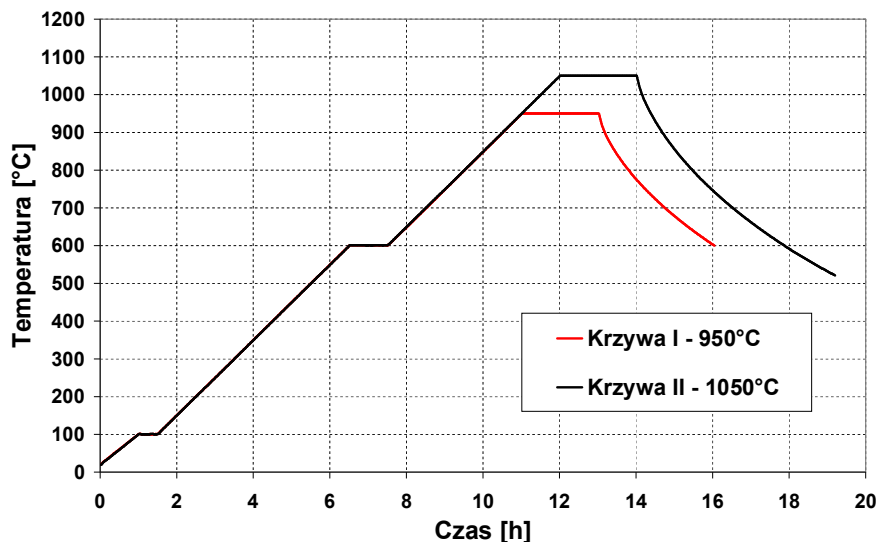
W pierwszym etapie badań technologicznych pracy, zastosowano 60% dodatek (wagowy) popiołów lotnych z poszczególnych stref do masy. W doborze takiego składu mieszanek, sugerowano się tym, że jeden z zakładów w Polsce wytwarzał do 2008 roku, wyroby ceramiki budowlanej o czerepie porowatym stosując właśnie 60% dodatek popiołu lotnego do masy plastycznej. Z tym, że stosowany w tej technologii (popiołowej) popiół lotny był mieszaniną popiołów lotnych ze wszystkich stref elektrofiltru, a nie jak w tym eksperymencie, oddzielne popioły lotne z poszczególnych stref. Kształtki formowano metodą z masy plastycznej. Przed wypalaniem oznaczono skurczliwość suszenia, gęstość objętościową i wodę zarobową mas. Wyroby wypalano w dwóch różnych temperaturach 950°C i 1050°C . Na rysunku 4.27. przedstawiono dwie krzywe wypalania uzyskane z rejestratora pieca. Odchylenie temperatury rzeczywistej (w objętości piecu), od temperatury zadanej wynosiło $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

Na tak otrzymanych tworzywach ceramicznych przeprowadzono oznaczenie następujących parametrów:

- skurczliwości wypalania i skurczliwość całkowitej,
- nasiąkliwości metodą gotowania i moczenia,
- porowatości otwartej,
- gęstości objętościowej,
- wytrzymałości na ściskanie,
- mrozoodporności (20 cykli; $-15^{\circ}\text{C}/+20^{\circ}\text{C}$),

- obecności soli rozpuszczalnych – wykwitwy,
- obecności szkodliwego „marglu”.

Wyniki oznaczeń przedstawia tabela 4.14.



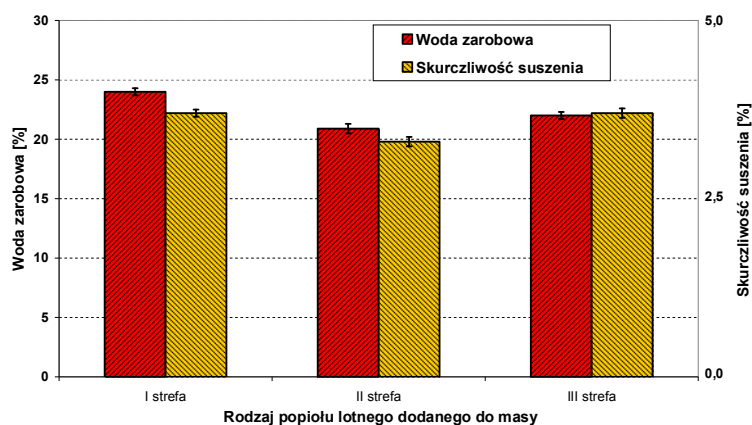
Rys. 4.27. Krzywe wypalania mas ceramicznych

Pierwsza próba wypalania przyniosła wiele cennych informacji o możliwościach zastosowania popiołów lotnych z poszczególnych stref elektrofiltru. Już na etapie formowania popioły lotne wykazywały duże różnice w właściwościach formierczych. Masa z 60 procentowym dodatkiem popiołu lotnego z I strefy była dobrze urabialna. Popiół ten intensywnie schudza masę plastyczną, stąd też możemy wnioskować, że większy jego dodatek do masy byłby niekorzystny, gdyż spowodował by zbyt dużą utratę plastyczności tejże masy. Popioły lotne z II i III strefy w mniejszym stopniu schudzają masy i teoretycznie istniałaby możliwość zwiększenia dodatku tych popiołów przy zachowaniu plastyczności mas. Należy jednak zwrócić uwagę, że masy z dodatkiem popiołu z II i III strefy elektrofiltru są bardzo spoiste, a przez to ciężko urabialne. Skłania to do zmiany metody formowania kształtek dla tych mas z metody plastycznej, na metodę prasowania z masy półsuchej. W czasie formowania zastosowano podobne ilości wody zarobowej, aby uzyskać właściwą konsystencję masy plastycznej. Skutkowało to podobną skurczliwością suszenia omawianych mas (Rys.4.28.).

Tabela 4.14.

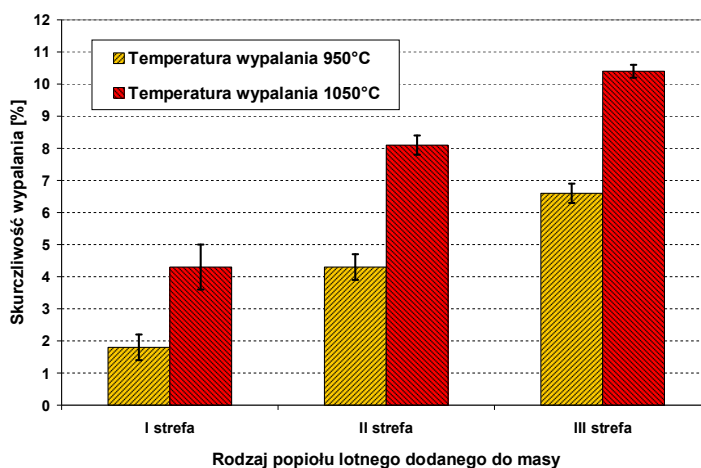
Właściwości tworzyw ceramicznych z 60% dodatkiem popiołów lotnych

Rodzaj popiołu w masie	Popiół z I strefy		Popiół z II strefy		Popiół z III strefy	
	950°C	1050°C	950°C	1050°C	950°C	1050°C
Woda zarobowa – W _z [%]	24,0 ± 0,3		20,9 ± 0,4		22,0 ± 0,3	
Skurczliwość suszenia – S _s [%]	3,7 ± 0,3		3,3 ± 0,4		3,7 ± 0,4	
Skurczliwość wypalania – S _w [%]	1,8 ± 0,4	4,3 ± 0,7	4,3 ± 0,4	8,1 ± 0,3	6,6 ± 0,3	10,4 ± 0,2
Skurczliwość całkowita – S _c [%]	5,5 ± 0,4	8,0 ± 0,9	7,6 ± 0,4	11,4 ± 0,3	10,3 ± 0,5	14,1 ± 0,2
Nasiąkliwość moczenia – N _m [%]	20,6 ± 0,2	13,7 ± 0,5	12,8 ± 0,3	4,1 ± 0,4	9,6 ± 0,7	0,52 ± 0,03
Nasiąkliwość gotowania – N _g [%]	24,3 ± 0,2	17,2 ± 0,7	12,9 ± 0,5	4,7 ± 0,4	10,0 ± 0,2	0,54 ± 0,05
Współczynnik mrozoodporności - K	0,85 ± 0,02	0,80 ± 0,05	0,99 ± 0,05	0,86 ± 0,12	0,96 ± 0,08	0,97 ± 0,11
Porowatość otwarta – P _w [%]	28,6 ± 0,2	20,5 ± 0,8	23,9 ± 0,4	8,5 ± 0,8	19,7 ± 0,9	1,3 ± 0,1
Gęstość objętościowa po wypaleniu – C _o [kg/m ³]	1390 ± 10	1500 ± 30	1870 ± 20	2110 ± 10	2050 ± 10	2350 ± 30
Wytrzymałość na ściskanie – R _c [MPa]	19 ± 2	31 ± 2	44 ± 3	59 ± 4	58 ± 7	83 ± 9
Mrozoodporność	pełna		pełna	brak	pełna	
Obecność wykwitów	brak					
Obecność szkodliwego marglu	brak					



Rys. 4.28. Skurczliwość suszenia i woda zarobowa mas z dodatkiem popiołów lotnych.

Już sama analiza skurczliwości wypalania, wykazuje duże różnice we właściwościach tworzyw, zarówno w odniesieniu do rodzaju wprowadzonego do mas popiołu jak również zastosowanej temperatury wypalania (Rys. 4.29.)

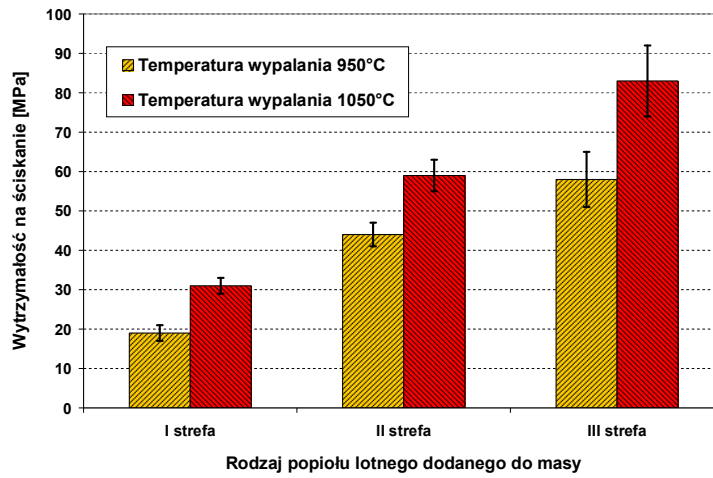


Rys. 4.29. Skurczliwość wypalania tworzyw popiołowo-iłowych

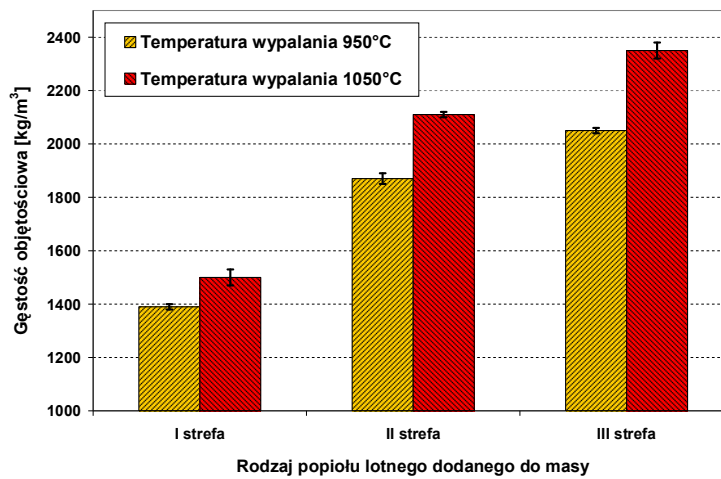
Analizując powyższy histogram możemy zauważyć, że im dalsza strefa elektrofiltru, z której pochodzi zastosowany w masie popiół lotny tym wyższy skurcz spiekania. Bardzo wyraźny wpływ na skurcz spiekania w przypadku wszystkich mas ma również sama temperatura spiekania. Dlatego wymierne efekty daje zastosowanie wyższej temperatury wypalania, nawet kosztem skrócenia czasu wypalania. Z tego względu do dalszych etapów badań technologicznych¹ stosowano temperaturę 1050°C. Skurcz tworzyw związany z ich spiekaniem, powoduje ukierunkowane zmiany ich głównych parametrów. Wraz ze wzrostem skurczu spiekania w badanych tworzywach, rośnie ich wytrzymałość na ściskanie (Rys. 4.30)

¹ Wyjątek stanowią badania technologiczne czwartego etapu, w których tworzywa formowano metodą półsuchego prasowania. Tam też, zastosowano niższą temperaturę wypalania 1000°C, ze względu na niebezpieczeństwo pęcznienia wypalanych kształtek.

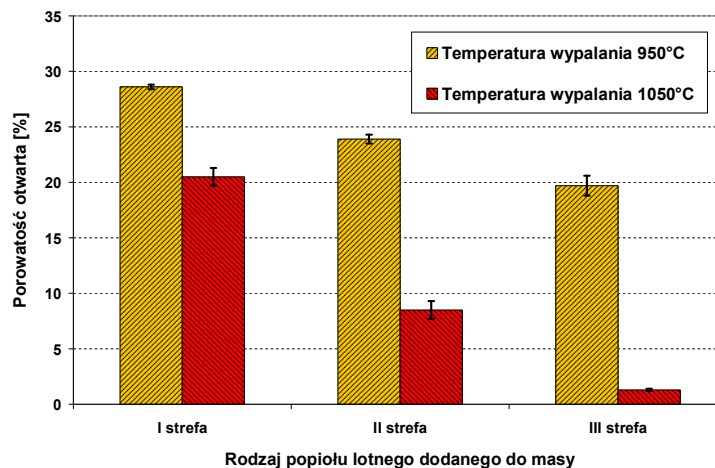
oraz gęstość objętościowa (Rys. 4.31), spada natomiast ich oraz porowatość otwarta (Rys.4.32.) oraz nasiąkliwość moczenia (Rys.4.33.) i gotowania.



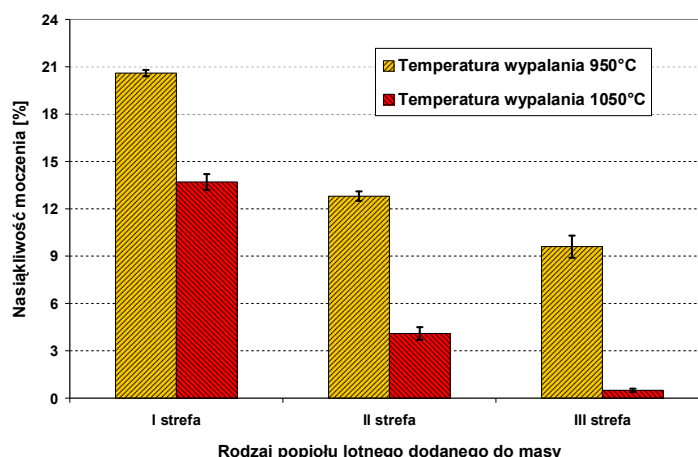
Rys. 4.30. Wytrzymałość na ściskanie tworzyw popiołowo-iłowych



Rys. 4.31. Gęstość objętościowa tworzyw popiołowo-iłowych



Rys. 4.32. Porowatość otwarta tworzyw popiołowo-iłowych



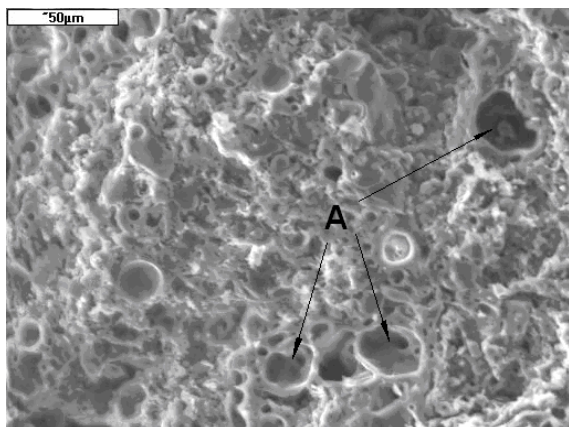
Rys. 4.33. Nasiąkliwość oznaczona metoda moczenia tworzyw popiołowo-iłowych

Oznaczenia możliwości powstania wykwitów narzucają następujące wnioski. Pomimo dosyć dużej koncentracji siarczanów w popiołach, głównie z trzeciej strefy (Tab. 4.2.), wszystkie uzyskane z nich tworzywa, nie wykazywały negatywnych efektów tworzenia się wykwitów. Również nie stwierdzono w badanych tworzywach obecności szkodliwego marglu. Mówiąc o mrozoodporności badanych tworzyw, możemy zauważyć, że wszystkie przeszły pozytywnie test mrozoodporności, obejmujący 20 cykli zamrażania- rozmrażania. Wyjątek stanowiło tworzywo, w którym zastosowano popiół lotny z II strefy, wypalane w temperaturze 1050°C.

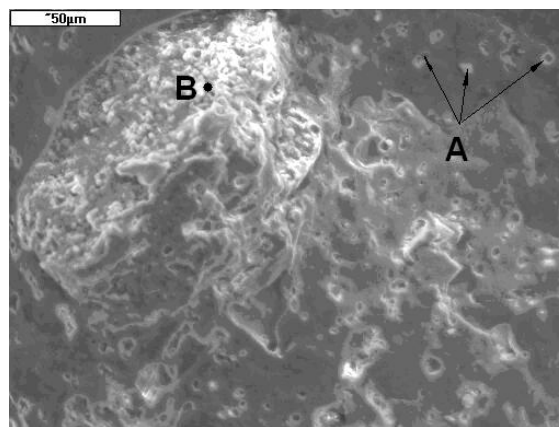
Główny wniosek z przeprowadzonych badań jest następujący: w temperaturze 1050°C z mas popiołowo-iłowych uzyskano dwa skrajnie różniące się tworzywa ceramiczne (parametry zaznaczone pogrubioną czcionką w tabeli 6.2.). Z masy z popiołem lotnym z I strefy elektrofiltru uzyskuje się tworzywo o czerepie porowatym. Parametry tego tworzywa są charakterystyczne jak dla typowych wyrobów ceramiki ściennej (pustak ceramiczny, cegła ceramiczna). Parametrami tymi są: wytrzymałość na ściskanie 31MPa, nasiąkliwość 13,7%, porowatość otwarta 20,5%. Z masy z popiołem lotnym z III strefy uzyskano tworzywo o czerepie spieczonym (litym). W tym przypadku, istnieje podobieństwo parametrów tego tworzywa do wyrobów klinkierowych, a nawet kamionkowych. Tworzywo to, odznacza się bardzo dużą wytrzymałością na ściskanie - 83MPa oraz znikomą porowatością otwartą 0,5% i nasiąkliwością moczenia 1,3%.

Jak można było zauważyć, sama zawartość popiołu lotnego nie decyduje jakie tworzywo otrzymamy, ważne są również właściwości samego popiołu. Słuszne są więc początkowe tezy pracy, że **popioły lotne z poszczególnych stref odpylania można traktować jak zupełnie różne potencjalne surowce do ceramiki budowlanej**. Duże różnice w parametrach uzyskanych tworzyw mają odzwierciedlenie w ich mikrostrukturze. Na przełomach tych tworzyw przeprowadzono obserwacje mikroskopem skaningowym SEM tworzyw uzyskanych z 60% dodatkiem popiołów z poszczególnych stref. Do pełnej analizy

obserwowanych elementów mikrostruktury pomocny był aparat EDS do mikroanalizy chemicznej. Spośród obserwowanych przełomów tworzyw wybrano 2 najbardziej charakterystyczne zdjęcia z mikroskopu skaningowego. Pierwsze zdjęcie (Rys.4.34.) przedstawia mikrostrukturę tworzywa uzyskanego z masy z dodatkiem popiołu z I strefy i wypalanego w 1050°C. Drugie zdjęcie (Rys.4.35.) przedstawia tworzywo z tej samej temperatury, ale otrzymane z masy z popiołem lotny III strefy.



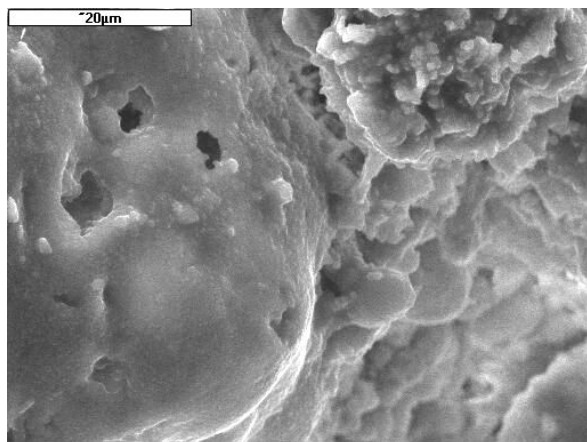
Rys.4.34. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – popiół I strefy odp. (1050°C).



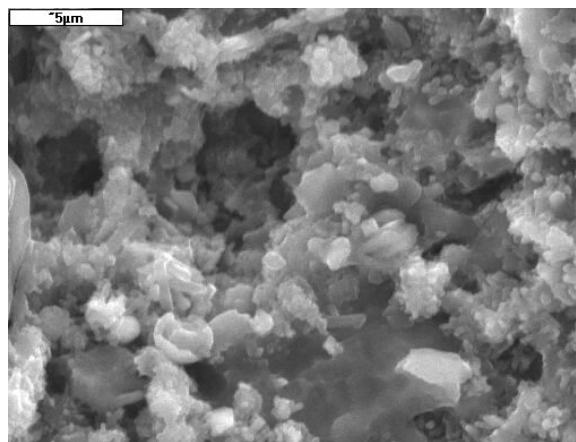
Rys.4.35. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – popiół III strefy odp. (1050°C).

Obserwując zdjęcia z mikroskopu skaningowego można zauważyć, że tworzywa wyraźnie różnią się mikrostrukturą. Tworzywo otrzymane z popiołu z I strefy odpylenia posiada mocno porowatą strukturę. Zarówno kształt jak i wielkość porów jest różnorodna. Z jednej strony, obserwujemy pory zamknięte kuliste oraz owalne, częściowo zdeformowanych mikrosfer o wymiarach od 15 do 50µm (Punkty A na Rys. 4.34). Z drugiej strony, obserwuje się pory kapilarne o nieregularnych kształtach, i o dużym wachlarzu wymiarów. Tworzywo otrzymane z popiołu lotnego z III strefy elektrofiltru ma zwartą budowę. Można przypuszczać, że w trakcie spiekania dużą rolę odgrywała faza ciekła, gdyż spowodowała ona zamknięcie gazów wewnątrz spieku i powstanie niewielkich porów zamkniętych o wymiarach nie przekraczających 10µm (punkty A na rysunku 4.35.). Na zdjęciu obserwuje się duże ziarno (punkty B na Rys. 4.35), które nie uległo przetopieniu. Analiza EDS pozwoliła ustalić, że jest to ziarno będące pozostałością po mineralu ilastym. W przypadku obu tworzyw, poza wspomnianym ziarnem minerału ilastego, nie udało się wyodrębnić metodą EDS innych charakterystycznych faz budujących mikrostrukturę. Praktycznie wszystkie badane mikroobszary zawierały różne ilości następujących pierwiastków: Si, Al, O, Fe, Ca, Mg, Na, K itp. Omawiane tworzywa poddano 10-minutowemu trawieniu w 10% kwasie fluorowodorowym w celu zaobserwowania ziaren występujących w spiekach. Na rysunkach 4.36. - 4.39. przedstawiono mikrostrukturę trawionych tworzyw w różnych powiększeniach. W tworzywach uzyskanych z mas z popiołu lotnego z III strefy i łu można zaobserwować charakterystyczne podłużne ziarna mulitu, które nie sposób zaobserwować w tworzywach

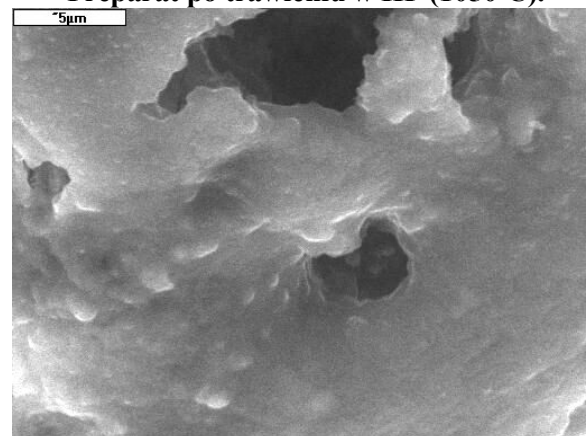
uzyskanych z popiołów z I strefy. Ponadto spieki popiołowo-iłowe z popiołem lotnym z III strefy zawierają większą ogólną ilość składników krystalicznych.



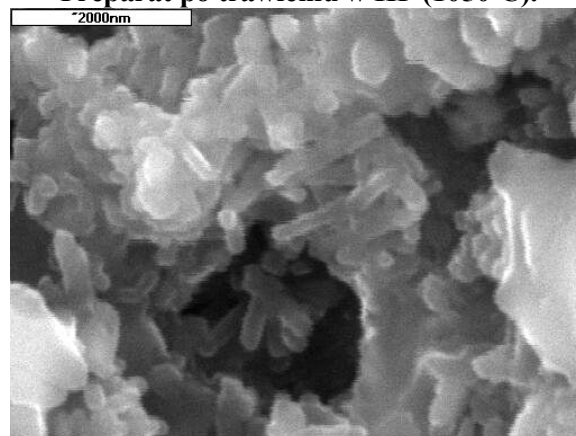
Rys. 4.36. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 60% popiołu z I strefy. Preparat po trawieniu w HF (1050°C).



Rys. 4.37. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 60% popiołu z III strefy. Preparat po trawieniu w HF (1050°C).

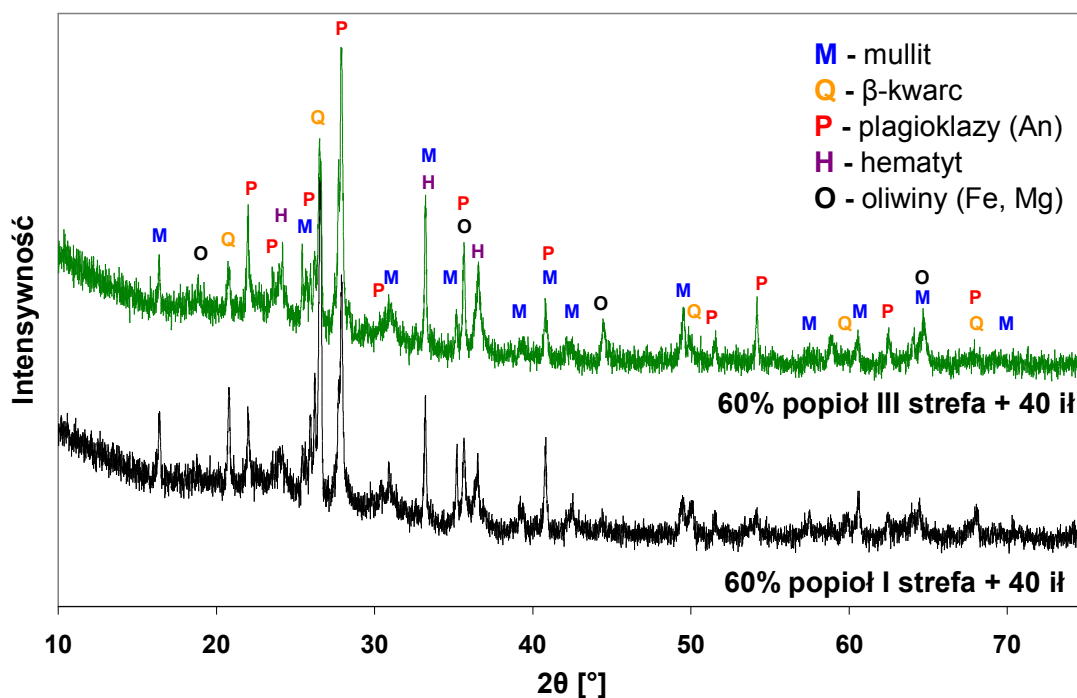


Rys. 4.38. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 60% popiołu z I strefy. Preparat po trawieniu w HF (1050°C).



Rys. 4.39. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 60% popiołu z III strefy. Preparat po trawieniu w HF (1050°C).

Dla omawianych tworzyw popiołowo-iłowych przeprowadzono analizę składu fazowego. Wyniki w formie dyfraktogramów przedstawiono na rysunku 4.40. W oparciu o uzyskane dyfraktogramy przeprowadzono analizę ilościową składników krystalicznych wykorzystując metodę „dopasowań” Rietvelda. Wyniki tych analiz zestawiono w tabeli 4.15. Należy zaznaczyć, że analiza ta ma jedynie charakter poglądowy, gdyż obarczona jest dużym błędem związanym między innymi z obecnością fazy szklistej oraz składników słabo skryształizowanych



Rys. 4.40. Dyfraktogramy XRD tworzyw popiołowo-iłowych

Tabela. 4.15

Skład fazowy tworzyw popiołowo-iłowych uzyskanych metodą Rietvelda

Tworzywo \ Składnik	60% popiół I strefa 40% il mioczeński [%] (skł. kryst.)	60% popiół III strefa 40% il mioczeński [%] (skł. kryst.)
mullit	28	21
β-kwarc	19	13
plagioklasy (An)	46	53
oliwiny (Fe,Mg)	3	8
hematyt	4	5

Tworzywa popiołowo-iłowe zawierają fazy pierwotnie występujące w popiele lotnym (mullit, β-kwarc i hematyt), oraz fazy powstałe w trakcie spiekania (plagioklasy bogate w anortyt i oliwiny magnezowo-żelazowe). Tworzywo uzyskane z popiołu lotnego z I strefy, w stosunku do drugiego tworzywa posiada większą ilość składników wprowadzonych z popiołem lotnym, ponieważ pierwotnie w tych popiołach było więcej mullitu i β-kwarcu (por. tab. 4.4.). Zwraca uwagę znaczna ilość plagioklazów występujące w obu tworzywach, co częściowo jest spowodowane błędnym dopasowaniem metody Rietvelda. Plagioklasy mają na dyfraktogramach XRD dużą ilość niewielkich refleksów, co powoduje przy metodzie Rietvelda częściowe dopasowanie tła jako refleksów tej fazy i zawyżoną oszacowaną jej ilość.

4.3.4. Wpływ ilości i rodzaju popiołu na właściwości tworzyw ceramicznych

Druga próba wypalania miała na celu określenie wpływu stopniowego zastępowania surowca ilastego popiołami lotnymi z poszczególnych stref odpylania. W tym etapie dokonano również próby określenia optymalnego dodatku popiołów lotnych z poszczególnych stref odpylania do mas ceramicznych, dającego najlepsze parametry użytkowe tworzyw. Popiół lotny wprowadzano w ilości 50, 60 i 70% masowych. Drugim składnikiem masy był il mioceński z kopalni „Zesławice”. Kształtki formowano z masy plastycznej. Na kształtach przed wypalaniem oznaczono skurczliwość suszenia, gęstość objętościową i wodę zarobową. Kształtki wypalano w maksymalnej temperaturze 1050°C, a proces wypalania przebiegał według krzywej II na rysunku 4.27. Odchylenie temperatury rzeczywistej (w objętości piecu), od temperatury zadanej dla drugiej próby wypalania wynosiło $\pm 10^{\circ}\text{C}$ i było mniejsze niż w przypadku pierwszej próby wypalania¹. Na tak otrzymanych tworzywach ceramicznych przeprowadzono oznaczenie następujących parametrów:

- skurczliwości wypalania i skurczliwości całkowitej,
- nasiąkliwości metodą gotowania i moczenia,
- porowatości otwartej,
- gęstości objętościowej,
- wytrzymałości na ściskanie,
- wytrzymałości na zginanie,
- mrozoodporności (20 cykli; $-15^{\circ}\text{C}/+20^{\circ}\text{C}$),
- obecności soli rozpuszczalnych – wykwity,
- obecności szkodliwego „marglu”.

Wyniki oznaczeń zamieszczono w tabeli 4.16.

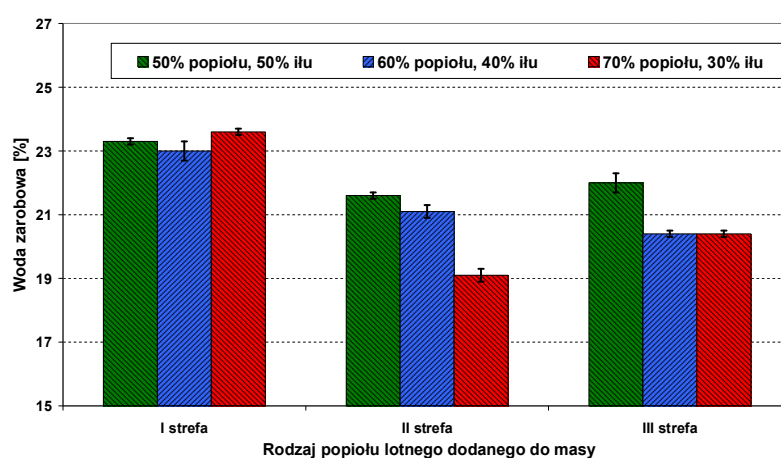
¹ W drugim i kolejnych etapach badań, wypalanie prowadzono w innym piecu niż próbę pierwszą. Piec ten miał lepszą kontrolę i wyrównanie temperatury, stąd też mniejsze było odchylenia rzeczywistej temperatury pieca.

Tabela 4.16.

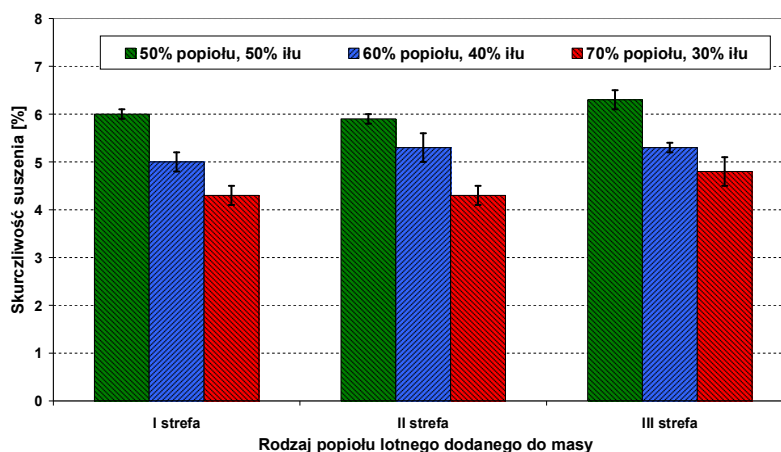
Właściwości tworzyw ceramicznych ze zmiennym dodatkiem popiołów lotnych

Skład masy Parametr	Ilość popiołu lotnego z I strefy w masie [%]			Ilość popiołu lotnego z II strefy w masie [%]			Ilość popiołu lotnego z III strefy w masie [%]		
	50	60	70	50	60	70	50	60	70
Woda zarobowa – W_z [%]	23,3 ± 0,1	23,0 ± 0,3	23,6 ± 0,1	21,6 ± 0,1	21,1 ± 0,2	19,1 ± 0,2	22,0 ± 0,3	20,4 ± 0,1	20,4 ± 0,1
Gęstość obj. po suszeniu – C_s [kg/m ³]	1470 ± 10	1380 ± 10	1320 ± 10	1720 ± 10	1680 ± 10	1680 ± 10	1760 ± 10	1740 ± 10	1680 ± 10
Skurczliwość suszenia – S_s [%]	6,0 ± 0,1	5,0 ± 0,2	4,3 ± 0,2	5,9 ± 0,1	5,3 ± 0,3	4,3 ± 0,2	6,3 ± 0,2	5,3 ± 0,1	4,8 ± 0,3
Skurczliwość wypalania – S_w [%]	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2	2,4 ± 0,1	5,9 ± 0,3	5,8 ± 0,2	5,8 ± 0,2	8,4 ± 0,1	8,6 ± 0,1	9,7 ± 0,3
Skurczliwość całkowita – S_c [%]	8,9 ± 0,1	7,8 ± 0,3	6,7 ± 0,2	11,8 ± 0,3	11,1 ± 0,3	10,1 ± 0,2	14,7 ± 0,2	13,9 ± 0,2	14,5 ± 0,4
Nasiąkliwość moczenia – N_m [%]	14,6 ± 0,2	16,7 ± 0,3	18,1 ± 0,1	8,8 ± 0,3	9,9 ± 0,2	8,7 ± 0,2	2,2 ± 0,3	1,2 ± 0,2	0,87 ± 0,04
Nasiąkliwość gotowania – N_m [%]	18,9 ± 0,1	21,6 ± 0,2	25,0 ± 0,3	9,3 ± 0,2	10,3 ± 0,1	9,0 ± 0,4	2,7 ± 0,5	1,3 ± 0,1	0,88 ± 0,05
Współczynnik K	0,77 ± 0,02	0,77 ± 0,02	0,73 ± 0,01	0,94 ± 0,04	0,96 ± 0,03	0,97 ± 0,05	0,80 ± 0,17	0,95 ± 0,15	0,98 ± 0,07
Porowatość otwarta – P_w [%]	22,0 ± 0,2	23,9 ± 0,4	24,7 ± 0,2	17,3 ± 0,4	19,2 ± 0,3	17,3 ± 0,3	4,9 ± 0,5	2,9 ± 0,4	2,0 ± 0,1
Gęstość obj. po wypale – C_o [kg/m ³]	1430 ± 10	1400 ± 10	1350 ± 10	1910 ± 10	1930 ± 10	1990 ± 10	2240 ± 20	2340 ± 10	2330 ± 10
Wytrzymał. na ściskanie – R_c [MPa]	35 ± 4	24 ± 2	27 ± 2	60 ± 5	52 ± 2	84 ± 7	94 ± 9	115 ± 12	96 ± 6
Wytrzymał. na zginanie – R_{zg} [MPa]	12 ± 1	10 ± 1	9 ± 1	19 ± 2	19 ± 3	22 ± 2	26 ± 4	34 ± 3	32 ± 3
Mrozoodporność	pełna			brak			pełna		
Obecność wykwitów	brak								
Obecność szkodliwego marglu	brak								

Jak już wspomniano w poprzednim etapie, popiół lotny z I strefy intensywnie schudza surowiec ilasty i poprawia urabialność mas. Istnieje jednak górna granica jaką można go zastosować, tak żeby nie utracić jednocześnie spójność masy. O ile mieszanka z 50% dodatkiem popiołu lotnego z I strefy wykazywała bardzo dobre właściwości formiercze, o tyle dodatek 70% tego popiołu spowodował znaczne pogorszenie plastyczności, a tym samym duże trudności w zaformowaniu próbek nawet w warunkach laboratoryjnych. Wszystkie masy z popiołami z II i III strefy elektrofiltru wykazują podobne właściwości formiercze, a masy z ich udziałem są dobrze plastyczne, ale zbyt spoiste co powodują, że są ciężko urabialne. Woda zarobowa mas mieściła się w przedziale od 19,1% do 23,6%, przy czym dla mas z popiołem z I strefy była nieco wyższa niż dla pozostałych mas (Rys.4.41).



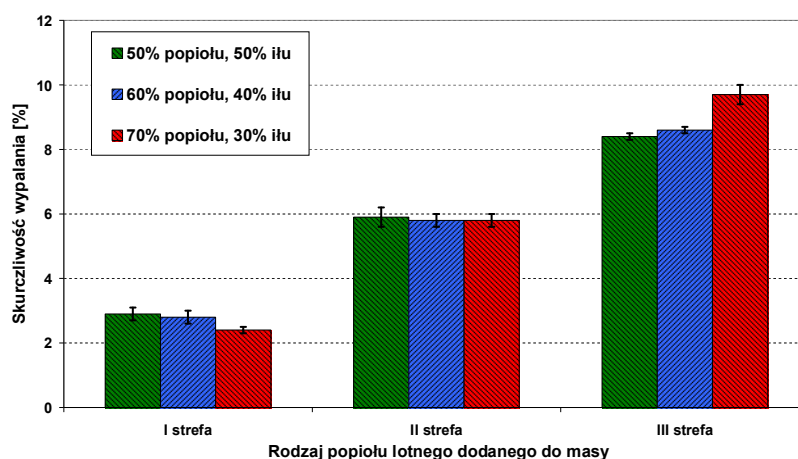
Rys. 4.41. Woda zarobowa mas z dodatkiem popiołów lotnych



Rys. 4.42. Skurczliwość suszenia mas z dodatkiem popiołów lotnych

Po wysuszeniu kształtek z mas popiołowo-iłowych oznaczono ich skurczliwość suszenia. Można zauważyć, że skurczliwość suszenia w małym stopniu zależy ona od rodzaju zastosowanego popiołu, za to istnieje odwrotnie proporcjonalna zależność pomiędzy skurczliwością a ilością dodatku popiołu (Rys. 4.42.). Tak więc, dodatek popiołów lotnych zmniejsza skurczliwość suszenia surowców ilastych co jest typowe dla technologicznych

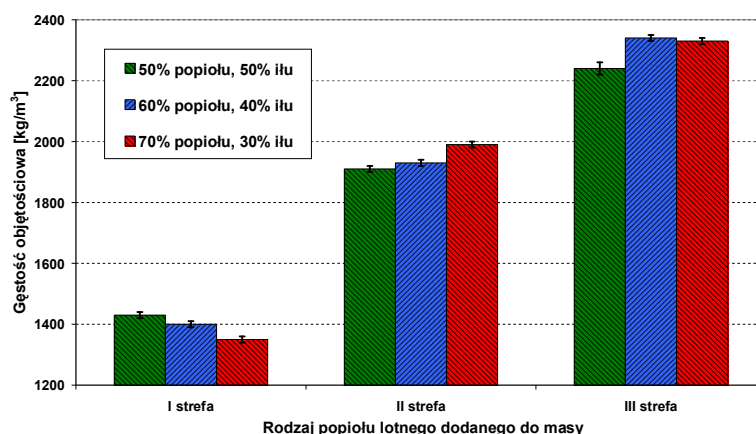
surowców schudzających. Skurczliwość wypalania tworzyw popiołowo-iłowych, jak już wspomniano w pierwszym etapie badań, w dużym stopniu zależy od rodzaju zastosowanego popiołu. Kształtki z popiołem lotnym z III strefy ulegają największemu skurczowi spiekania, a kształtki z popiołem z I strefy, najmniejszemu. Co ciekawe, zwiększenie udziału popiołu lotnego z III strefy w masie powoduje zwiększony skurcz wypalania, z kolei zwiększenie udziału popiołu lotnego z I strefy powoduje obniżenie skurczu spiekania. Popiół lotny z II strefy odpylania praktycznie nie wpływa na poziom skurczliwości wypalania badanych mas popiołowo-iłowych (Rys.4.43).



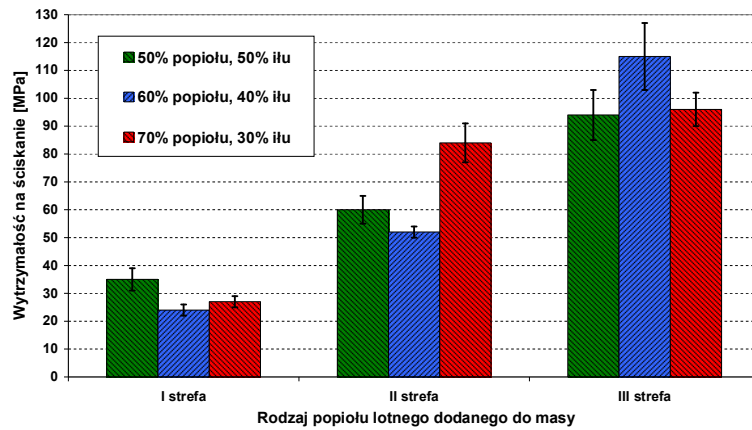
Rys. 4.43. Skurczliwość wypalania tworzyw popiołowo-iłowych

Wyniki tej próby wypału dają potwierdzenie wniosku z pierwszego wypału, że parametry tworzyw w dużym stopniu zależą od rodzaju dodanego do mas popiołu. I tak, im wyższa strefa elektrofiltru, z której pochodzi popiół lotny dodany do tworzyw tym:

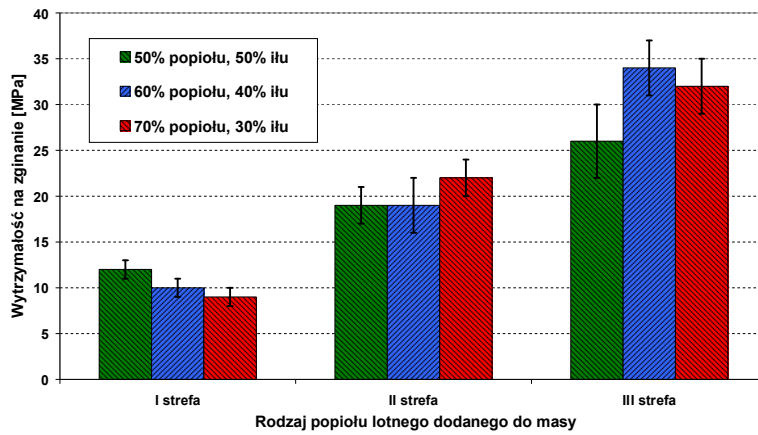
- większa gęstość objętościowa (Rys. 4.44.) oraz wytrzymałość na ściskanie (Rys. 4.45) i zginanie (Rys. 4.46)
- natomiast mniejsza porowatość otwarta (Rys. 4.47), nasiąkliwość moczenia (Rys. 4.48) i gotowania.



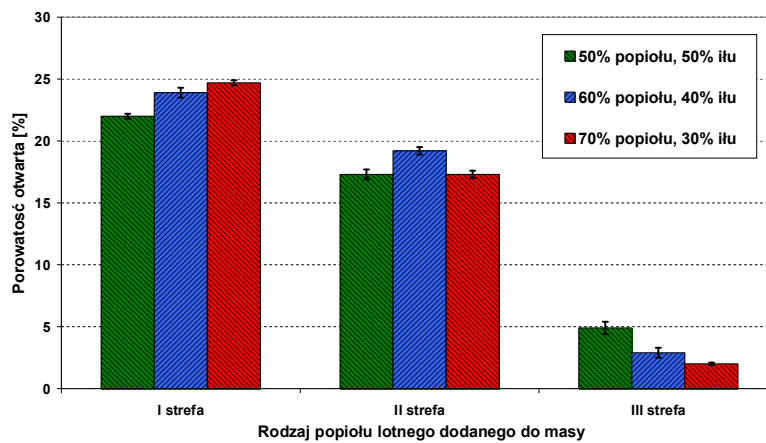
Rys. 4.44. Gęstość objętościowa tworzyw popiołowo-iłowych



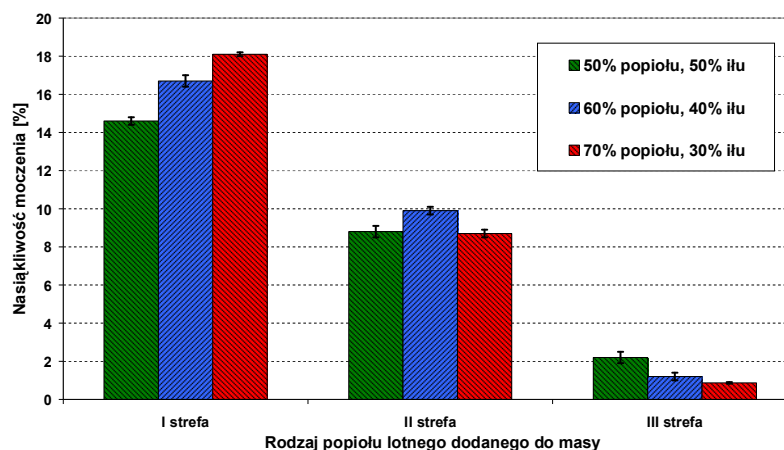
Rys. 4.45. Wytrzymałość na ściskanie tworzyw popiołowo-iłowych



Rys. 4.46. Wytrzymałość na zginanie tworzyw popiołowo-iłowych



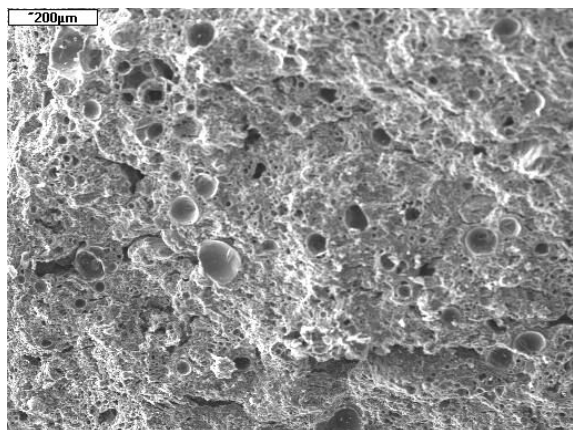
Rys. 4.47 Porowatość otwarta tworzyw popiołowo-iłowych



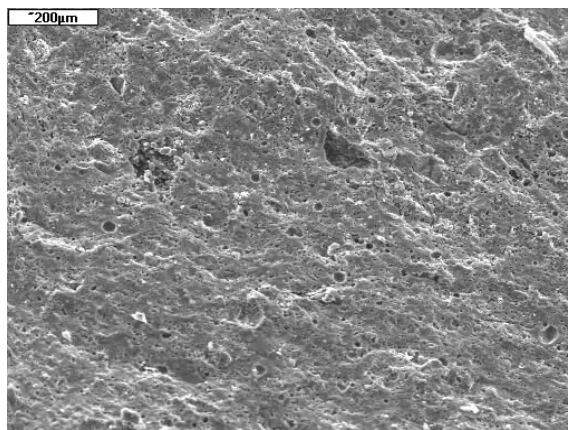
Rys. 4.48. Nasiąkliwość moczenia tworzyw popiołowo-iłowych

Wpływ ilości popiołu na parametry wypalonych tworzyw jest dla każdego, zastosowanego popiołu lotnego zupełnie różny. Zwiększanie udziału popiołu lotnego z I strefy w masie powoduje spadek gęstości objętościowej tworzyw, który jest spowodowany wzrostem porowatości otwartej. Natomiast wzrost porowatości tworzyw, powoduje zwiększenie nasiąkliwości i spadek wytrzymałości mechanicznej. Zwiększanie udziału popiołu lotnego z II strefy w masie daje wzrost gęstości objętościowej tworzywa. Teoretycznie wzrost ten powinien powodować spadek porowatości i nasiąkliwości oraz wzrost wytrzymałości mechanicznej. W praktyce okazuje się, że korelacje te, są zaburzone i dla masy z 60% udziałem popiołu lotnego z II strefy pojawia się maksimum porowatości otwartej i nasiąkliwości oraz minimum wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Jednoznaczne wytłumaczenie przyczyn zaburzeń tej korelacji wymaga dokładniejszych badań, min. oznaczenia ilości fazy ciekłej powstającej w trakcie spiekania. Inna sytuacja występuje w przypadku tworzyw otrzymanych z popiołem lotnym z III strefy elektrofiltru. Zwiększenie udziału tego popiołu w masie powoduje w wypalonym tworzywie spadek porowatości otwartej i nasiąkliwości. Tworzywa powstałe z mas z 60% dodatkiem popiołu wykazują najwyższą gęstość objętościową, wytrzymałość na ściskanie i zginanie. Oznacza to, że tworzywa z 60% dodatkiem popiołu lotnego posiadają prawdopodobnie najmniejszą porowatość całkowitą. Dalsze zwiększanie udziału tego popiołu w masie powoduje spadek ilości porów otwartych przy jednoczesnym wzroście ilości porów zamkniętych. Prawdopodobnie popiół ten powoduje tworzenie się znacznej ilości fazy ciekłej, która zasklepia pory otwarte. Wszystkie uzyskane tworzywa popiołowo-iłowe nie wykazywały negatywnych efektów tworzenia się wykwitów. Również, nie stwierdzono w nich obecności szkodliwego marglu. Pozytywny test mrozoodporności obejmujący 20cykli zamrażania-rozmrażania, przeszły wszystkie tworzywa uzyskane z mas z udziałem popiołu z I i III strefy. Z kolei tworzywa wypalane z mas z udziałem popiołów lotnych z II strefy, nie przeszły pozytywnie testu mrozoodporności.

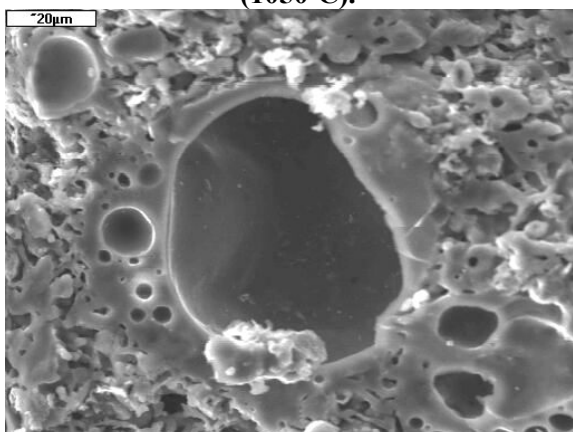
Podobnie jak w przypadku pierwszego wypału, przeprowadzono obserwację mikrostruktury uzyskanych tworzyw przy pomocy mikroskopu skaningowego. Na rysunkach 4.49. – 4.54. zamieszczono mikrostrukturę tworzyw z 50% dodatkiem popiołu z I i III strefy, natomiast rysunki 4.55.- 4.60. przedstawiają mikrostrukturę tworzyw z 70% dodatkiem tych samych popiołów.



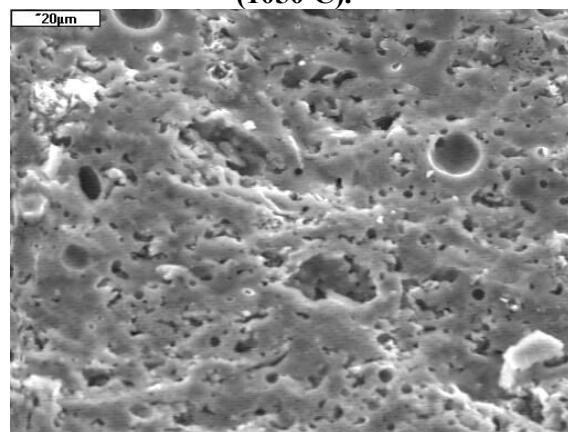
Rys. 4.49. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 50% popiołu z I strefy (1050°C).



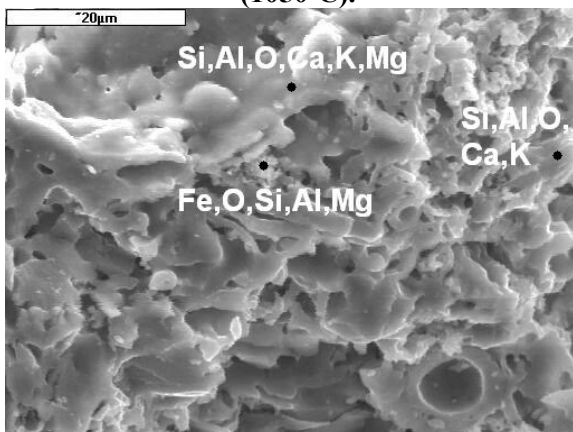
Rys. 4.50. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 50% popiołu z III strefy. (1050°C).



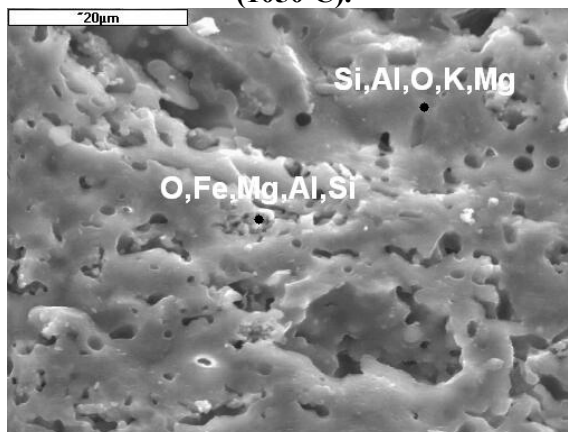
Rys. 4.51. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 50% popiołu z I strefy (1050°C).



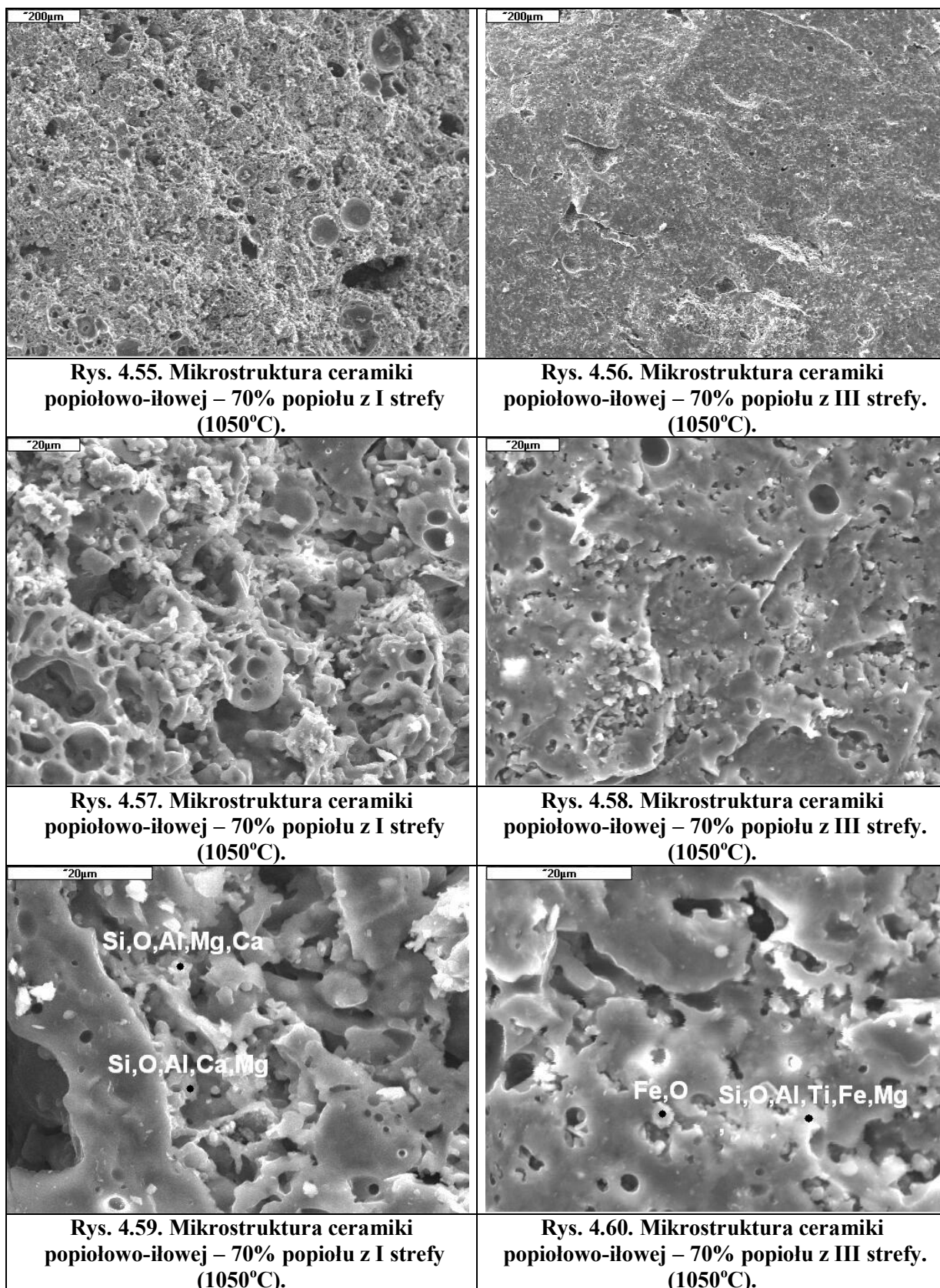
Rys. 4.52. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 50% popiołu z III strefy. (1050°C).



Rys. 4.53. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 50% popiołu z I strefy (1050°C).



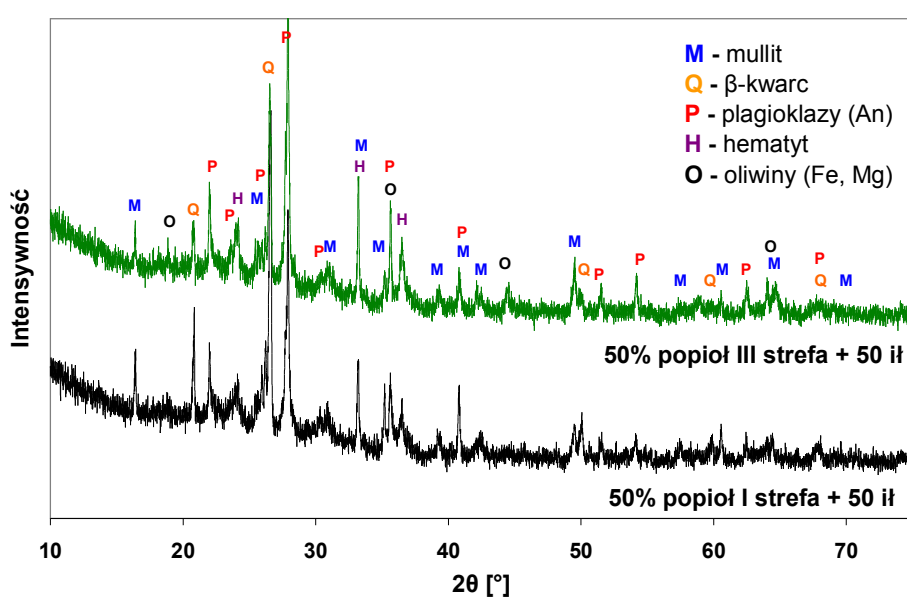
Rys. 4.54. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 50% popiołu z III strefy. (1050°C).



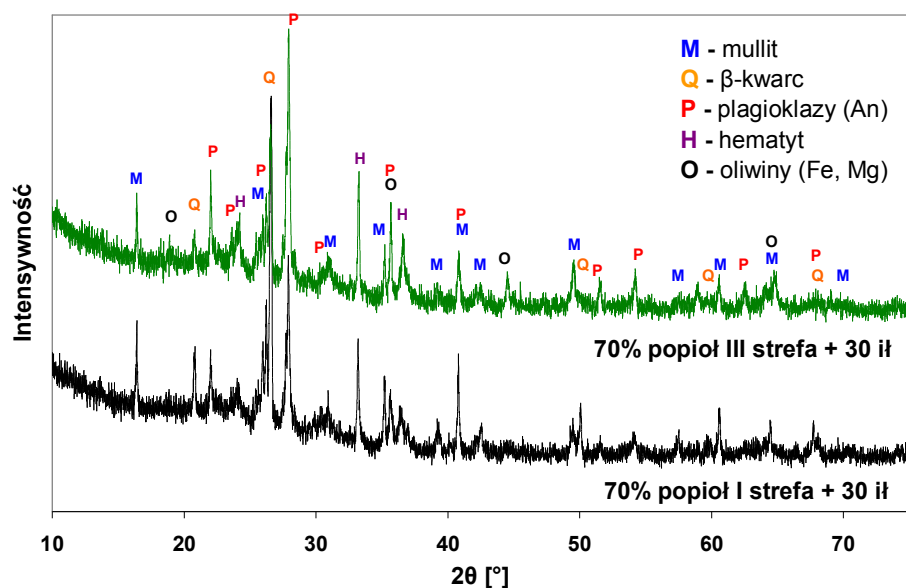
Dodatek popiołu lotnego z I strefy powoduje powstanie charakterystycznego, mocno porowatego tworzywa z licznymi porami. Im większy jest dodatek popiołu lotnego z pierwszej strefy w masie, tym bardziej porowate otrzymujemy tworzywo. W mikrostrukturze

tych tworzyw, można wyodrębnić zarówno pory kapilarne, jak i pory zamknięte będące pozostałością po sferycznych ziarnach popiołu lotnego (mikrosferach). Na rysunku 4.51. przedstawiono przekrój poprzez pozostałość po jednej z mikrosfer. Na uwagę zasługują dobre umocowanie tego ziarna w osnowie, zaobserwowane jako zatarcie wyraźnej granicy pomiędzy tymi elementami struktury. Dodatek do mas ceramicznych popiołu lotnego z III strefy skutkuje uzyskaniem tworzywa o czerepie spieczonym. Im większy jest dodatek popiołu lotnego tym bardziej spieczone uzyskujemy tworzywo. Analiza EDS w wybranych punktach wykazała, że tworzywa te składają się głównie z glinokrzemianów sodu, potasu, żelaza, magnezu i wapnia. Zdarzają się wtrącenia czystych tlenków żelaza (Rys. 4.60.)

Podobnie jak w punkcie 4.3.3. dla wybranych tworzyw przeprowadzono analizę składu fazowego XRD. Rentgenogramy tych tworzyw zamieszczono na rysunkach 4.61. i 4.62.



Rys. 4.61. Rentgenogramy tworzyw popiołowo-iłowych z 50% udziałem popiołów



Rys. 4.62. Rentgenogramy tworzyw popiołowo-iłowych z 70% udziałem popiołów

Metodą Rietvelda oszacowano przybliżoną zawartość składników krystalicznych w badanych tworzywach. Wyniki tych oznaczeń zamieszczono w tabeli 4.17.

Tabela 4.17.

Skład fazowy tworzyw popiołowo-iłowych uzyskanych metodą Rietvelda

Tworzywo Składnik	50% pop. I str. 50% ił mioc. [%] (skł. kryst.)	50% pop. III str. 50% ił mioc. [%] (skł. kryst.)	70% pop. I str. 30% ił mioc. [%] (skł. kryst.)	70% pop. III str. 30% ił mioc. [%] (skł. kryst.)
mullit	21	12	32	18
β -kwarc	24	16	23	12
plagioklasy (An)	49	59	40	56
oliwiny (Fe,Mg)	-	5	-	7
hematyt	6	8	5	7

Wnioski do badań składu fazowego są podobne jak w przypadku pierwszego wypału. Tworzywa z popiołem lotnym z I strefy w stosunku do tworzyw z popiołem z III strefy, zawierają więcej składników pierwotnie występujących w popiołach (mullit i β -kwarc), a mniej nowych produktów (plagioklazów). Nie zależnie od rodzaju zastosowanego popiołu, zwiększa się udział mullitu i kwarcu, wraz ze zwiększeniem ilości wprowadzonego popiołu co potwierdza jedynie to, że popiół lotny jest głównym donorem tych faz. Co ciekawe, jedynie w tworzywach z popiołem lotnym z III strefy zaobserwowano oliwiny magnezowo-żelazowe.

4.3.5. Wpływ mieszanin popiołowych na właściwości tworzyw ceramicznych

Trzecia próba wypalania miała na celu określenie wpływu różnego rodzaju mieszanek popiołowych w masach popiołowo-iłowych na właściwości wypalonych tworzyw. Mieszanki popiołowe utworzono poprzez zmieszanie popiołów z poszczególnych stref w różnych proporcjach masowych. Poza odpowiednią mieszaniną popiołową do mas wprowadzono 30% iłu miocenińskiego z kopalni „Zesławice”. Masy 1, 2 i 3 powstały w wyniku zmieszania popiołu z I i II strefy z iłem, a masy 4, 5, 6 w wyniku zmieszania popiołu z I i III strefy z iłem. Składy procentowe mas podano w górnej części tabeli 4.18. W nawiasach podano udziały procentowe poszczególnych popiołów w mieszaninie popiołowej, bez nawiasów całkowity udział procentowy danego składnika w masie w stanie suchym. Kształtki formowano z masy plastycznej. Na kształtkach przed wypalaniem oznaczono skurczliwość suszenia, gęstość objętościową i wodę zarobową mas. Wyroby wypalano w maksymalnej temperaturze 1050°C, według krzywej II na rysunku 4.27. Odchylenie temperatury rzeczywistej (w objętości piecu), od temperatury zadanej dla trzeciej próby wypalania

wynosiło $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Na otrzymanych tworzywach ceramicznych oznaczono następujące parametry:

- skurczliwości wypalania i skurczliwości całkowitej,
- nasiąkliwości metodą gotowania i moczenia,
- porowatości otwartej,
- gęstości objętościowej,
- wytrzymałości na ściskanie,
- obecności soli rozpuszczalnych – wykwit,
- obecności szkodliwego „marglu”.

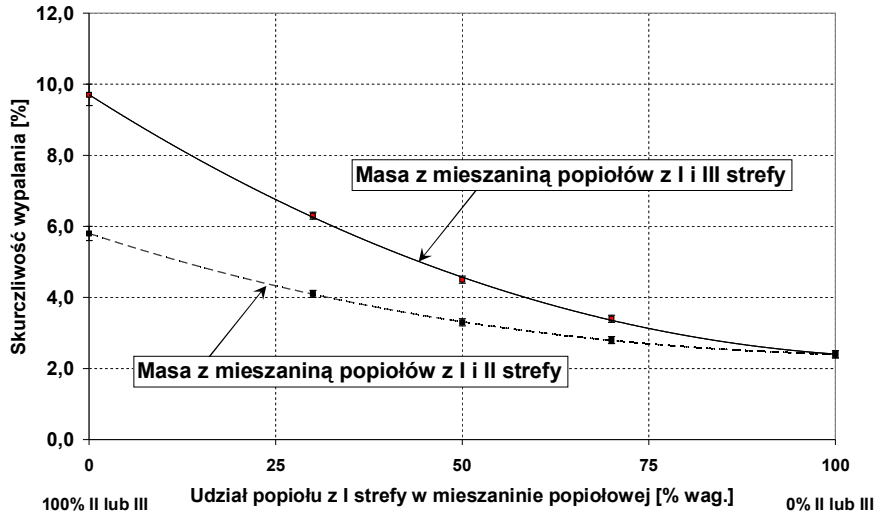
Wyniki oznaczeń zamieszczono w tabeli 4.18.

Z przeprowadzonych badań możemy wysunąć następujące wnioski. Pomimo dużego udziału popiołów w masie, kształtki nadal można było formować metodą plastyczną. Najlepszą urabialność przy zachowaniu plastyczności wykazywały masy 2 i 5. W stosunku do tych mas, masy 1 i 4 są mniej plastyczne, a masy 3 i 6, gorzej urabialne. Woda zarobowa mas mieściła się w wąskim przedziale od 18,6% do 21,0%, przy czym dla mas 1 i 4 była nieco wyższa, niż dla pozostałych mas. Również skurczliwość suszenia dla wszystkich mas była zbliżona i mieściła się w przedziale od 4,4% dla masy 3 do 5,3% dla masy 1. Masy wykazują za to duże różnice w skurczliwości wypalania. Na rysunku 4.63. przedstawiono zależność pomiędzy skurczliwością mas a udziałem popiołu z I strefy w mieszaninie popiołowej. Na wykresie naniesiono również doświadczalne punkty z drugiego wypału zawarte w tabeli 4.16. i odnoszące się do mas utworzonych z popiołów nie zmieszanych. Na wykresie widnieją dwie krzywe, ponieważ jak wiadomo popiół lotny z I strefy mieszano w masach 1, 2, 3, z popiołem z II strefy, a w masach 4, 5, 6, z popiołem lotnym z III strefy elektrofiltru. Podobne wykresy utworzono dla zilustrowania zmian pozostałych parametrów badanych tworzyw: gęstości objętościowej (Rys. 4.64.), wytrzymałości na ściskanie (Rys. 4.65), porowatości otwartej (Rys. 4.66.) i nasiąkliwości moczenia (Rys. 4.67.).

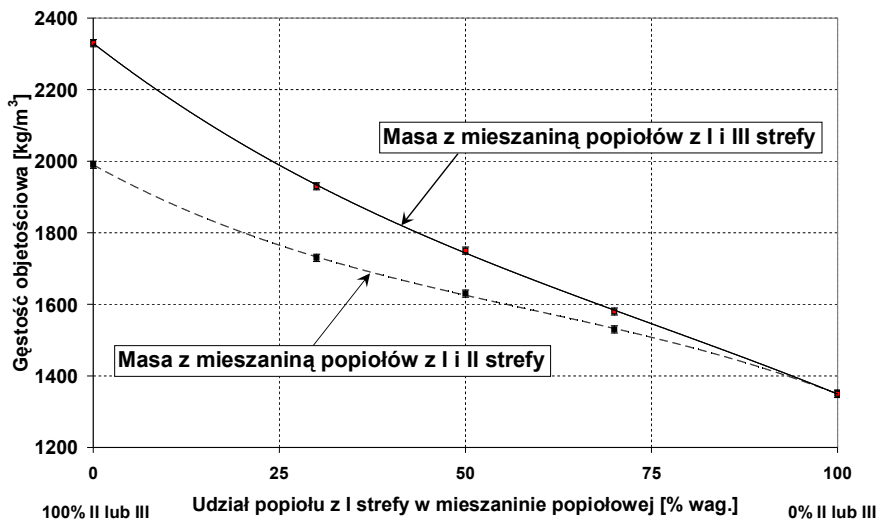
Tabela 4.18.

Właściwości tworzyw ceramicznych z 70% dodatkiem mieszaniny popiołowej

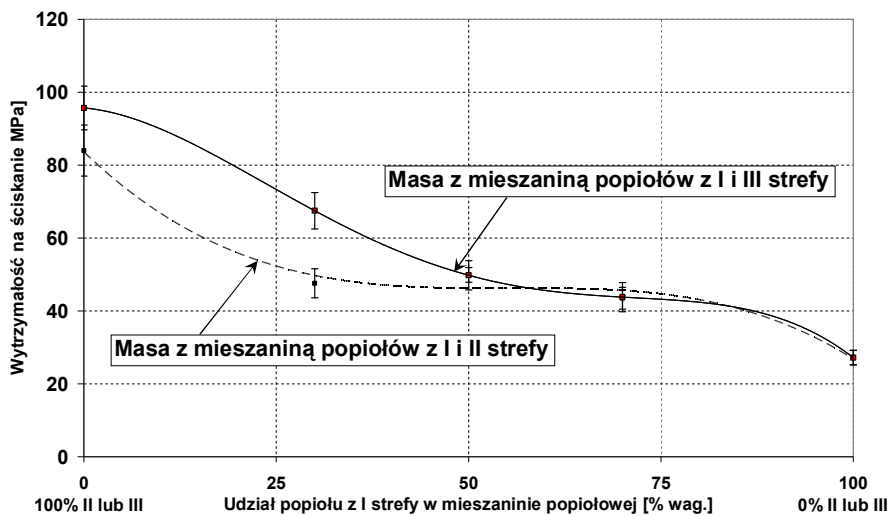
Oznaczenie masy	1	2	3	4	5	6	
Skład masy [%]	P.L. I strefa	49 (70)	35 (50)	21 (30)	49 (70)	35 (50)	21 (30)
	P.L. II strefa	21 (30)	35 (50)	49 (70)	-	-	-
	P.L. III strefa	-	-	-	21 (30)	35 (50)	49 (70)
	II mioceniński	30	30	30	30	30	30
Woda zarobowa – W_z [%]	21,0 ± 0,1	19,3 ± 0,1	19,5 ± 0,2	20,1 ± 0,1	18,6 ± 0,2	19,0 ± 0,1	
Gęstość ob. po suszeniu – C_s [kg/m ³]	1460 ± 10	1530 ± 20	1570 ± 10	1470 ± 10	1570 ± 10	1640 ± 30	
Skurczliwość suszenia – S_s [%]	5,3 ± 0,1	4,5 ± 0,3	4,4 ± 0,3	5,2 ± 0,2	4,7 ± 0,1	4,5 ± 0,2	
Skurczliwość wypalania – S_w [%]	2,8 ± 0,1	3,3 ± 0,1	4,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1	4,5 ± 0,1	6,3 ± 0,1	
Skurczliwość całkowita – S_c [%]	8,1 ± 0,1	7,8 ± 0,2	8,5 ± 0,3	8,6 ± 0,2	9,2 ± 0,2	10,8 ± 0,1	
Nasiąkliwość moczenia – N_m [%]	14,2 ± 0,1	12,7 ± 0,2	12,2 ± 0,2	12,6 ± 0,2	9,4 ± 0,1	7,2 ± 0,2	
Nasiąkliwość gotowania – N_m [%]	17,3 ± 0,2	15,3 ± 0,2	14,3 ± 0,3	15,3 ± 0,3	10,4 ± 0,1	7,6 ± 0,2	
Współczynnik mrozoodporności - K	0,82 ± 0,02	0,83 ± 0,02	0,85 ± 0,03	0,83 ± 0,03	0,90 ± 0,02	0,93 ± 0,04	
Porowatość otwarta – P_w [%]	21,8 ± 0,2	20,8 ± 0,2	21,1 ± 0,2	20,0 ± 0,2	16,4 ± 0,2	13,7 ± 0,3	
Gęstość objętościowa po wypaleniu – C_o [kg/m ³]	1530 ± 10	1630 ± 10	1730 ± 10	1580 ± 10	1750 ± 10	1930 ± 10	
Wytrzymałość na ściskanie – R_c [MPa]	44 ± 3	50 ± 2	46 ± 4	44 ± 4	50 ± 4	75 ± 5	
Obecność wykwitów	brak						
Obecność szkodliwego marglu	brak						



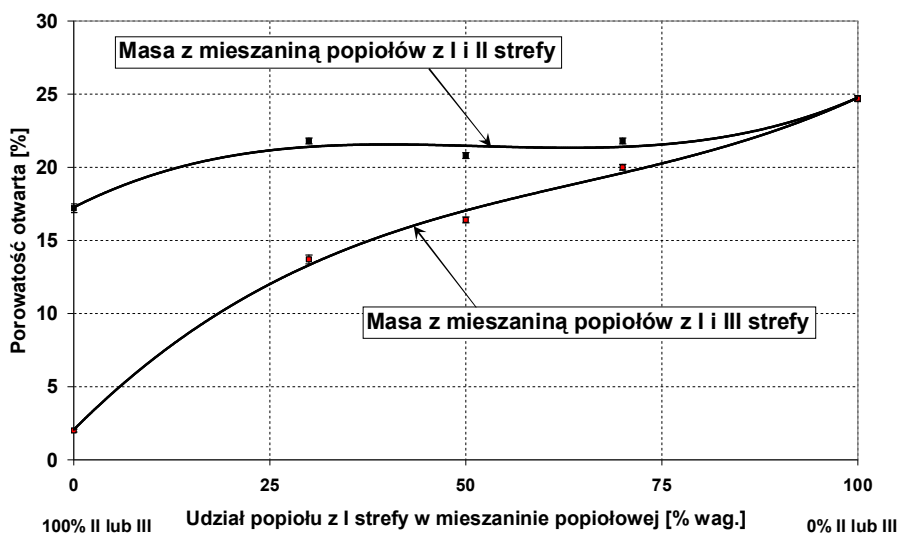
Rys. 4.63. Skurczliwość wypalania tworzyw popiołowo-iłowych



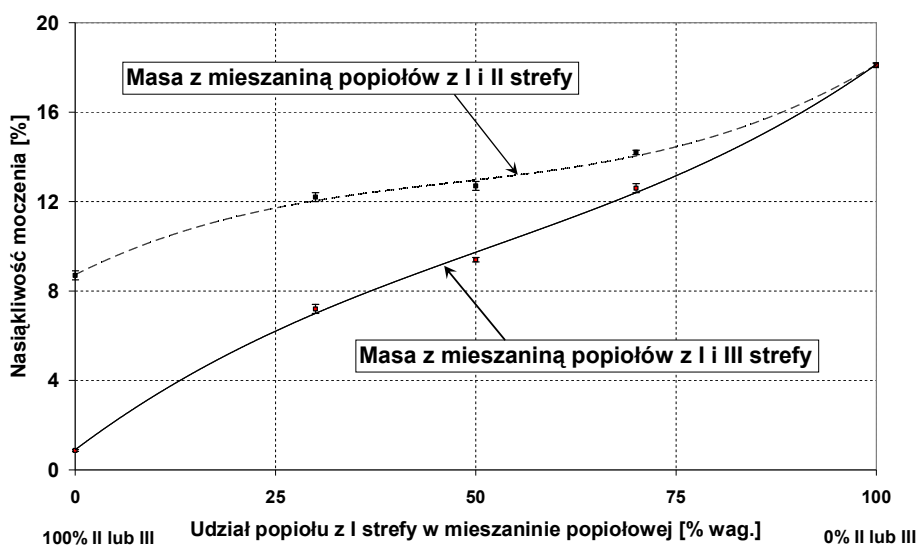
Rys. 4.64. Gęstość objętościowa tworzyw popiołowo-iłowych



Rys. 4.65. Wytrzymałość na ściskanie tworzyw popiołowo-iłowych



Rys. 4.66. Porowatość otwarta tworzyw popiołowo-iłowych

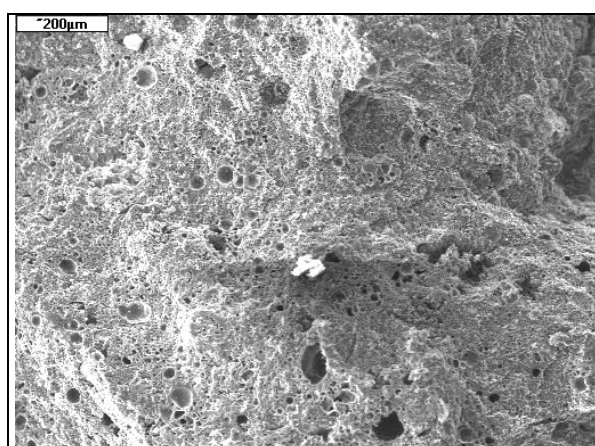


Rys. 4.67. Nasiąkliwość moczenia tworzyw popiołowo-iłowych

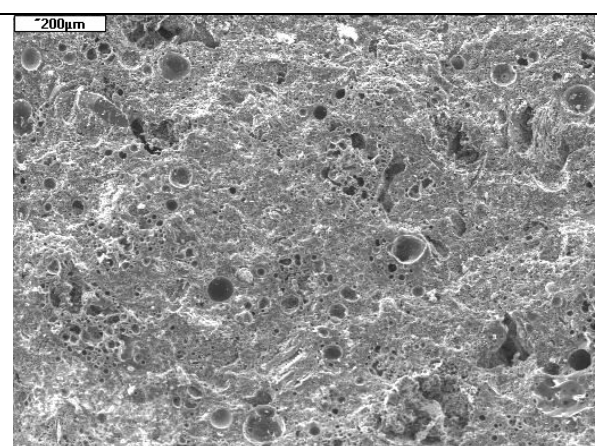
Słusznie można stwierdzić, że każda masa utworzona w trzecim etapie składały się z 3 różnych surowców: surowca ilastego, popiołu lotnego grubego (I strefa) i popiołu lotnego drobnego (II lub III strefa). Charakter zmian parametrów tworzyw w trakcie zmian proporcji popiołów lotnych wprowadzanych do mas, był nie trudny do przewidzenia, gdyż masy te różniły się uziarnieniem. Zmiany te nie są jednak liniowe, co można zauważyć z rysunkach 4.63 – 4.67. Bez tworzenia tego typu wykresów, nie można dokładnie przewidzieć parametry tworzywa utworzonego z masy o określonej proporcji popiołów z poszczególnych stref i ładu. Tego typu wykresy dają więc możliwość projektowania tworzyw ceramicznych o dużym spektrum właściwości.

Wszystkie uzyskane tworzywa popiołowo-iłowe nie wykazywały negatywnych efektów tworzenia się wykwitów. Również nie stwierdzono w nich obecności szkodliwego marglu.

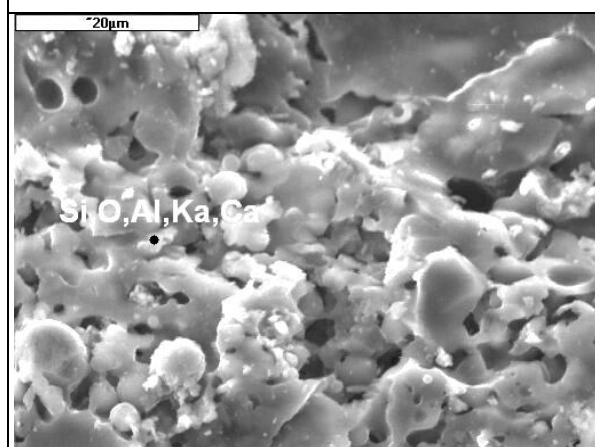
Dla tworzyw numer 2 i 5 (30% ił + 35% popiół lotny z I strefy + 35% popiół z II lub III strefy) przeprowadzono obserwacje ich mikrostruktury za pomocą mikroskopu skaningowego. Wyniki obserwacji zamieszczono na rysunkach 4.68.- 4.71. Oba tworzywa mają bardzo podobną mikrostrukturę. Są to tworzywa, które mają czerep porowaty, zbliżony do tych uzyskanych z popiołem lotnych z I strefy. Na rysunku 4.71 zaobserwowano duże ziarno czystego tlenku żelaza, prawdopodobnie hematytu.



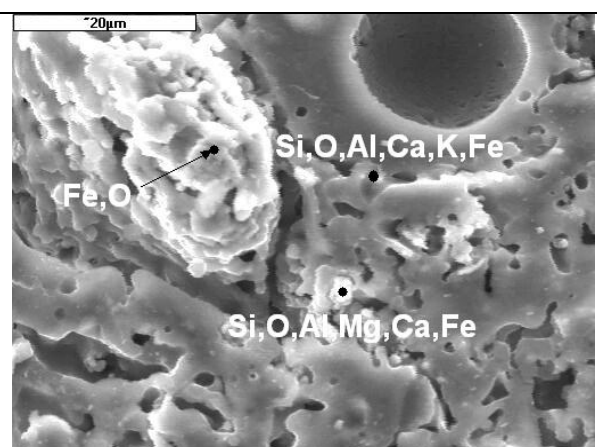
Rys. 4.68. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – tworzywo 2 (1050°C)



Rys. 4.69. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – tworzywo 5 (1050°C)

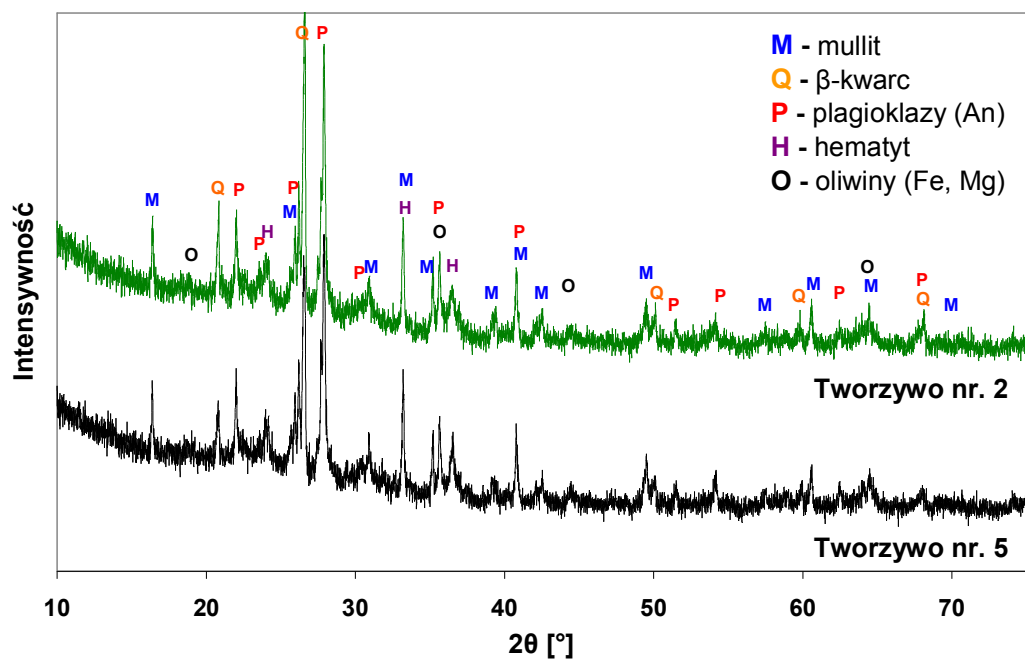


Rys. 4.70. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – tworzywo 2 (1050°C)



Rys. 4.71. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – tworzywo 5 (1050°C)

Również dla tworzyw numer 2 i 5 przeprowadzono analizę składu ziarnowego XRD, oraz oszacowano przybliżony skład składników krystalicznych tych tworzyw metodą Rietvela. Dyfraktogramy XRD badanych tworzyw zamieszczono na rysunku 4.72, a wyniki oszacowanych ilości składników krystalicznych zamieszczono w tabeli 4.19.



Rys. 4.72. Rentgenogramy tworzyw popielowo-iłowych

Tabela 4.19.

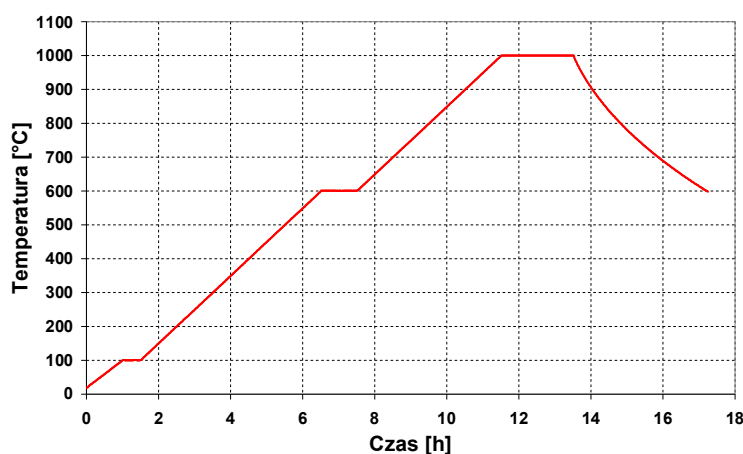
Skład fazowy tworzyw popielowo-iłowych uzyskanych metodą Rietvelda

Składnik \ Tworzywo	Tworzywo 2 [%] (skł. kryst.)	Tworzywo 5 [%] (skł. kryst.)
mullit	27	26
β-kwarc	17	15
plagioklasy (An)	49	51
oliwiny (Fe,Mg)	4	5
hematyt	3	3

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż analizowane tworzywa nie tylko mają podobną mikrostrukturę, ale i skład składników krystalicznych: mullitu, β-kwarcu, plagioklazów bogatych w anortyt, hematytu oraz oliwinów magnezowo-żelazowych.

4.3.6. Wpływ rodzaju popiołu lotnego na właściwości tworzyw ceramicznych formowanych z masy półsuchej

W podsumowaniu pierwszej próby technologicznej wypału (Rozdział 4.3.3) zasugerowano inną niż plastyczną, metodę formowania kształtek z udziałem popiołów II i III strefy elektrofiltru. W czwartej próbie wypalania, kształtki formowano metodą jednoosiowego prasowania z masy półsuchej. Półsucha metoda formowania jest stosowana do formowania kształtek z surowców lub mas o niskiej plastyczności. Dlatego też w masach popiołowo-iłowych możliwe było zastosowanie większej ilości popiołów niż w metodzie plastycznej. Z popiołów lotnych z II i III strefy można było nawet uformować kształtki, bez dodatku surowca ilastego. Parametrami zmiennymi w eksperymencie był rodzaj popiołu lotnego (strefa z której pochodzi popiół) oraz ilość dodatku popiołu (60%, 80%, 100%). Jako surowiec ilasty zastosowano ił z kopalni Ześlawice. Na suchych kształtkach oznaczono wilgotność mieszanki oraz gęstość po wysuszeniu. Następnie kształtki wypalano w maksymalnej temperaturze 1000°C, według krzywej podanej na rysunku 4.73. Odchylenie temperatury rzeczywistej (w objętości piecu), od temperatury zadanej dla drugiej próby wypalania wynosiło $\pm 10^{\circ}\text{C}$.



Rys. 4.73. Krzywa wypalania mas ceramicznych z półsuchego formowania

Na tak otrzymanych tworzywach ceramicznych przeprowadzono oznaczenie następujących parametrów:

- skurczliwości wypalania
- nasiąkliwości moczenia,
- gęstości objętościowej,
- porowatość otwarta
- wytrzymałości na ściskanie,
- obecności soli rozpuszczalnych – wykwit,
- obecności szkodliwego „marglu”.

Wyniki oznaczeń zamieszczono w tabeli 4.20.

Tabela 4.20

Właściwości tworzyw ceramicznych ze zmiennym dodatkiem popiołów lotnych

Skład masy Parametr	Ilość popiołu lotnego z I strefy w masie [%]		Ilość popiołu lotnego z II strefy w masie [%]			Ilość popiołu lotnego z III strefy w masie [%]		
	60	80	60	80	100	60	80	100
Wilgotność mieszanki – W [%]	10,8 ± 0,1	12,6 ± 0,1	12,0 ± 0,2	13,7 ± 0,1	13,3 ± 0,3	14,0 ± 0,2	12,1 ± 0,1	13,6 ± 0,2
Gęstość ob. po suszeniu – C _s [kg/m ³]	1360 ± 10	1220 ± 10	1620 ± 10	1560 ± 10	1540 ± 10	1670 ± 10	1580 ± 30	1600 ± 10
Skurczliwość wypalania – S _w [%]	0,82 ± 0,02	1,23 ± 0,04	5,2 ± 0,1	6,7 ± 0,1	9,0 ± 0,1	8,3 ± 0,1	11,5 ± 0,3	13,1 ± 0,1
Nasiąkliwość moczenia – N _m [%]	23,7 ± 0,2	27,5 ± 0,1	14,1 ± 0,3	11,8 ± 0,2	7,4 ± 0,2	9,3 ± 0,1	6,1 ± 0,4	1,5 ± 0,2
Porowatość otwarta – P [%]	31,5 ± 0,2	33,0 ± 0,1	25,4 ± 0,5	21,8 ± 0,3	14,9 ± 0,3	19,2 ± 0,2	13,5 ± 0,6	3,6 ± 0,4
Gęstość objętościowa po wypaleniu – C _o [kg/m ³]	1330 ± 10	1200 ± 10	1800 ± 10	1850 ± 10	2000 ± 10	2060 ± 10	2190 ± 20	2390 ± 10
Wytrzymałość na ściskanie – R _c [MPa]	6,4 ± 0,2	4,2 ± 0,2	28 ± 2	44 ± 5	78 ± 5	35 ± 7	50 ± 8	93 ± 5
Obecność wykwitów	brak							
Obecność szkodliwego marglu	brak							

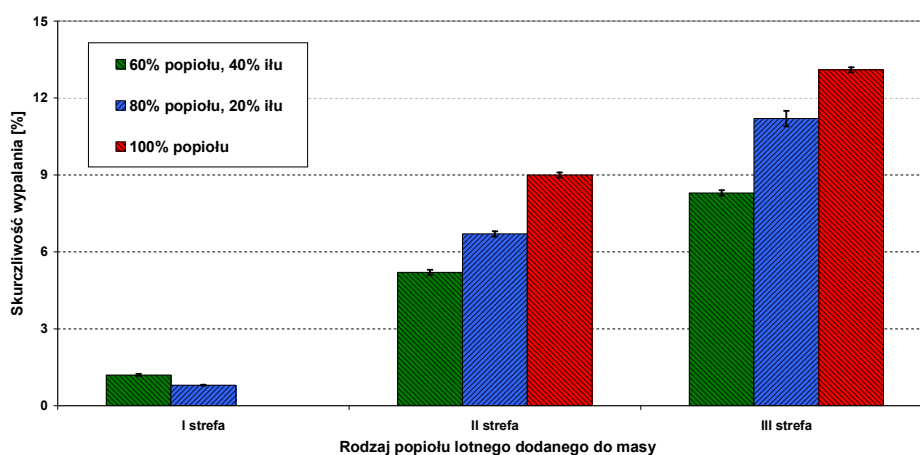
Porównanie kształtek uzyskanych z tych samych mas popiołowo-iłowych (60% dodatku popiołów lotnych), lecz przy zastosowaniu dwóch metod formowania pozwalają na porównanie efektywności zagęszczenia masy. Dobrym parametrem, którym można porównywać efektywność zagęszczenia mas w trakcie formowania jest gęstość objętościowa kształtek w stanie suchym, przed wypaleniem. W tabeli 4.21. zestawiono ten parametr dla kształtek z 60% udziałem popiołów lotnych z poszczególnych stref w masie.

Tabela 4.21

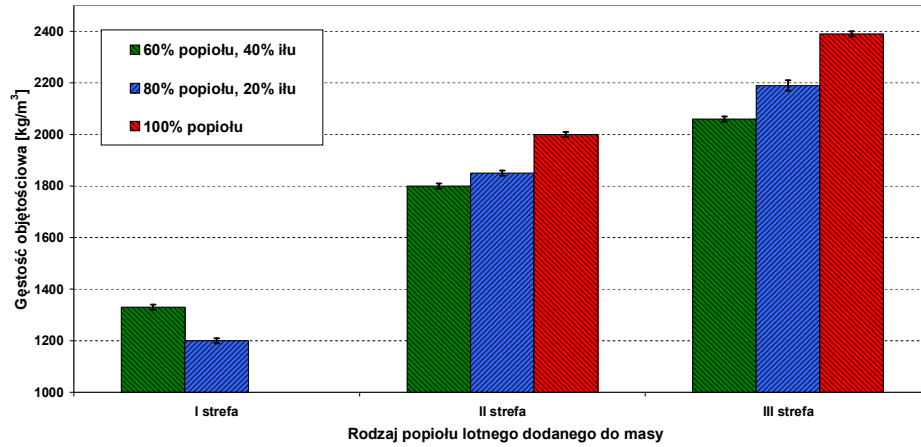
Gęstości kształtek popiołowo-iłowych otrzymane przy pomocy różnych metod formowania

Metoda formowania	Gęstość kształtek przed wypalaniem [kg/m ³]		
	60% pop. z I strefy + 40% iłu	60% pop. z II strefy + 40% iłu	60% pop. z III strefy + 40% iłu
Z masy plastycznej	1380	1680	1740
Prasowanie z masy półsuchej	1360	1620	1680

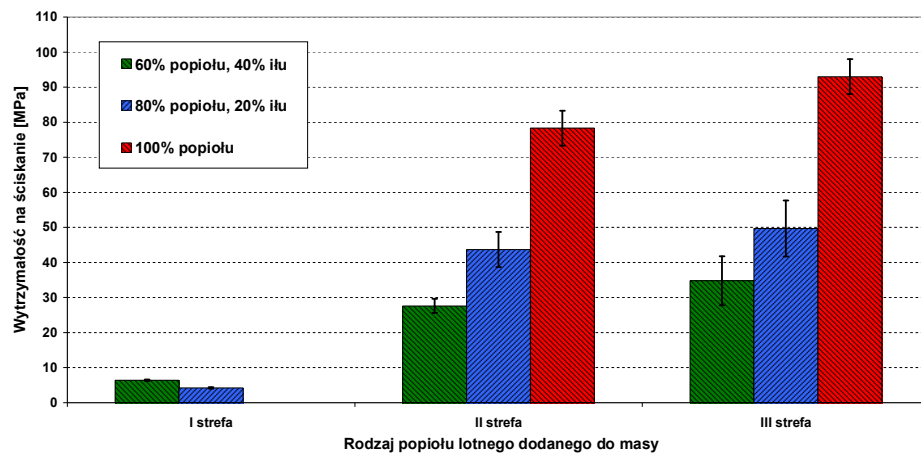
Formowanie z masy plastycznej, we wszystkich masach popiołowo-iłowych daje lepsze zagęszczenie, co przekłada się na lepszą spiekalność tych mas, ponieważ zwiększa się pierwotna powierzchnia kontaktu ziaren. Ze względu na mniejszy stopień zagęszczenia, półsuche formowanie mas popiołowo-iłowych z popiołem z I strefy nie jest wskazane, gdyż powstałe z nich kształtki mają znikomą spójność i bardzo łatwo kruszą się, szczególnie na krawędziach i narożach. Jak widać na rysunku 4.74. masy z udziałem popiołów lotnych z I strefy ulegają znikomemu skurczowi spiekania 0,8-1,2%, co negatywnie wpływa na pozostałe parametry tworzywa: niską wytrzymałość na ściskanie 4,1-6,4MPa (Rys. 4.76.) i gęstością objętościową 1200-1330kg/m³ (Rys. 4.75.), oraz wysoką porowatością otwartą 31,5-33,0% (Rys. 4.77) i nasiąkliwością 23,7-27,5% (Rys. 4.78.).



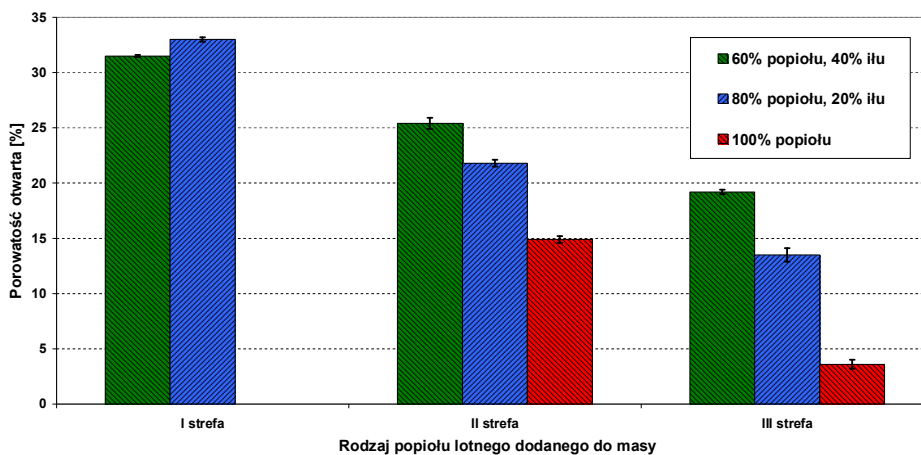
Rys. 4.74. Skurczliwość wypalania tworzyw popiołowo-iłowych



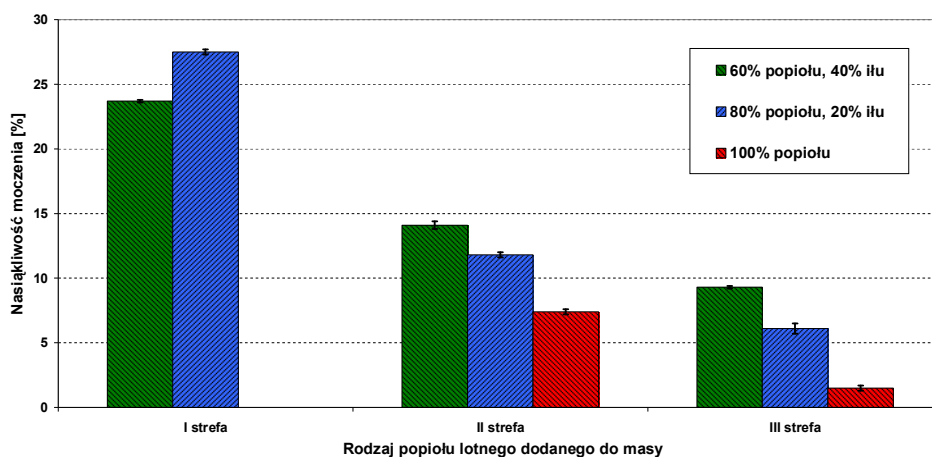
Rys. 4.75. Gęstość objętościowa tworzyw popiołowo-iłowych



Rys. 4.76. Wytrzymałość na ściskanie tworzyw popiołowo-iłowych



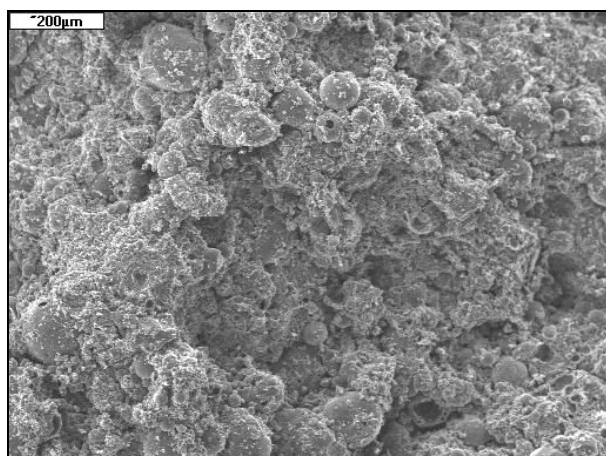
Rys. 4.77. Porowatość otwarta tworzyw popiołowo-iłowych



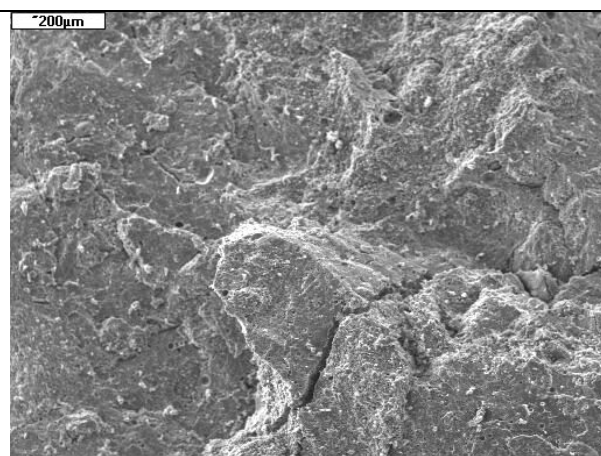
Rys. 4.78. Nasiąkliwość moczenia tworzyw popiołowo-iłowych

Masy z popiołami lotnymi z II i III strefy ulegają stosunkowo dużym skurczliwościom wypalania, tym większym im wyższa zawartość popiołu w masie. W prosty sposób przekłada się to na parametry wypalonych tworzyw. Im większy jest udział popiołu lotnego z II lub III strefy w masie, tym wyższa jest gęstość objętościowa i wytrzymałość, a mniejsza porowatość otwarta i nasiąkliwość oznaczona metodą moczenia. Wszystkie uzyskane tworzywa popiołowo-iłowe nie wykazywały negatywnych efektów tworzenia się wykwitów. Również nie stwierdzono w nich obecności szkodliwego marglu.

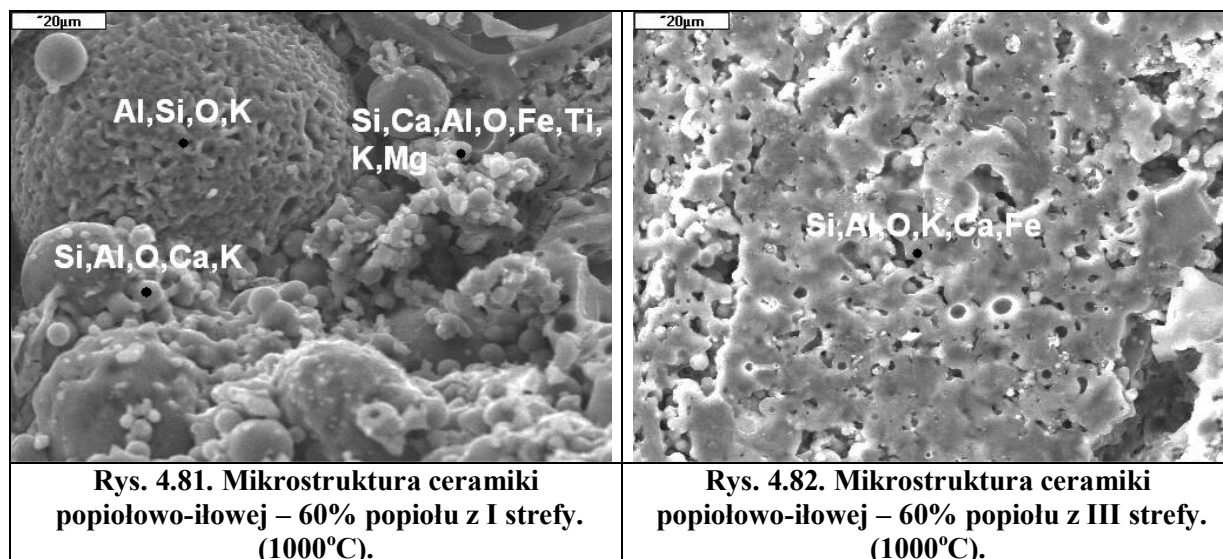
Dla tworzyw z 60% dodatkiem popiołów lotnych z I lub III strefy przeprowadzono obserwację ich mikrostruktury, za pomocą mikroskopu skaningowego. Na rysunkach 4.79-4.82. przedstawiono zdjęcia tych tworzyw w różnych powiększeniach.



Rys. 4.79. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 60% popiołu z I strefy. (1000°C).

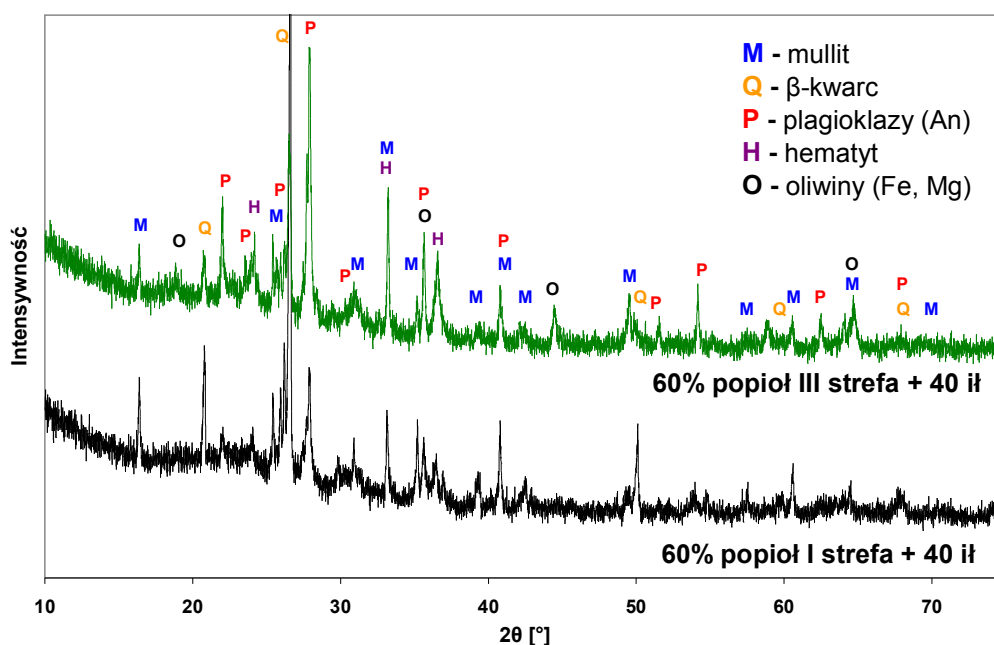


Rys. 4.80. Mikrostruktura ceramiki popiołowo-iłowej – 60% popiołu z III strefy. (1000°C).



Przedstawione tworzywa bardzo różnią się mikrostrukturą. Tworzywo uzyskane z masy z popiołem lotnym z I strefy jest mocno porowate. Na powierzchni dużych ziaren przytwierdzone są małe ziarna, które w pewien sposób spełniają funkcję spoiwa (lepiszcza). Na rysunku 4.81. zaobserwowano duże okrągłe ziarno będące pozostałością po kulistym szklistym ziarnie pochodzącym z popiołu lotnego. Na powierzchni tego ziarna można zaobserwować charakterystyczne podłużne ziarna. Analiza EDS tego ziarna wskazuje, że są prawdopodobnie kryształy mullitu. Tworzywo uzyskane z masy z popiołem lotnym z III strefy jest tworzywem o wiele bardziej spieczonym oraz bardziej jednorodnym pod względem składu chemicznego i mikrostruktury.

Dla omawianych tworzyw przeprowadzono również analizę składu fazowego metodą XRD. Dyfraktogramy tych tworzyw przedstawiono na wykresie (Rys. 4.83.).



Rys. 4.83. Dyfraktogramy XRD tworzyw popielowo-iłowych

Do oszacowania przybliżonej ilości składników krystalicznych posłużono się metodą Rietvelda. Wyniki uzyskane tą metodą przedstawiono w tabeli 4.22.

Tabela 4.22.

Skład fazowy tworzyw popiołowo-iłowych uzyskanych metodą Rietvelda

Tworzywo Składnik	60% popiół I strefa 40% il mioceniński [%] (skł. kryst.)	60% popiół III strefa 40% il mioceniński [%] (skł. kryst.)
mullit	29	21
β -kwarc	31	22
Plagioklazy (An)	35	45
Oliwiny (Fe,Mg)	-	6
Hematyt	5	6

Podobnie jak w poprzednich etapach badań, stwierdzono większą ilość składników pierwotnie występujących w popiołach składnikach krystalicznych w tworzywie uzyskanym z popiołem lotnym z I strefy, niż z popiołu z III strefy. Jedynie w tworzywie z popiołem lotnym z III strefy zaobserwowano pojawienie się oliwinów magnezowo-żelazowych. W stosunku do tworzyw o tych samych składach uzyskanych metodą plastyczną (rozdział 4.3.3), tworzywa uzyskane z masy półsuchej zawierają mniej faz pojawiających się w trakcie spiekania (plagioklazów i oliwinów). Różnica ta, prawdopodobnie wynika jedynie z niższej temperatury wypalania.

4.3.7. Podsumowanie drugiego etapu badań

Wykazane różnice we właściwościach fizykochemicznych popiołów lotnych z poszczególnych stref odpylania znalazły swoje odzwierciedlenie we właściwościach tworzyw skomponowanych w drugim etapie badań. Słuszna okazała się postawiona koncepcja pracy iż popioły lotne z poszczególnych stref należy traktować jako zupełnie różne potencjalne surowce, do wytwarzania różnego rodzaju tworzyw ceramicznych. W wyniku wykonanych badań wyznaczone wstępne możliwości zagospodarowania tych popiołów w ceramice budowlanej. Wskazano że:

1.) Popiół lotny z I strefy należy stosować jako dodatek do wytwarzania ceramiki budowlanej o czerepie porowatym w ilości do 60% wagowych. Formowanie kształtek z udziałem tego popiołu powinno wykonywać się z masy plastycznej. Ograniczenie ilości dodatku popiołu wynika ze stopniowej utraty plastyczności mas. Sposobem umożliwiającym wprowadzenie większych ilości popiołów lotnych z I strefy do mas jest zastosowanie

dodatków poprawiających plastyczność mas. Tworzywa uzyskane z mas z dodatkiem popiołu z I strefy najlepiej wypalać w temperaturze około 1050°C. Spiekanie tych tworzyw odbywa się bez udziału fazy ciekłej, lub przy niewielkim udziale fazy ciekłej. Należy zaznaczyć, iż popiół lotny z I strefy, tylko w niewielkim stopniu różni się od mieszaniny popiołowej otrzymanej z połączenia popiołów ze wszystkich stref. Wynika z tego, że popiół z tej strefy mógł by zastępować tę mieszaninę w technologiach popiołowych wytwarzania ceramiki budowlanej porowatej. Z badań własnych nie prezentowanych w pracy, wiadomo, że tego typu podstawienie nie powoduje znacznych różnic w parametrach podstawowych otrzymanych tworzyw. Co więcej, poprzez wzrost koncentracji mikrosfer, odnotowuje się niewielki spadek gęstości objętościowej tworzyw oraz spadek współczynnika przewodzenia ciepła, co jest dla tych wyrobów zjawiskiem pożądanym.

2.) Popioły lotne z II i III strefy odpylania można zastosować jako składnik mas do wytwarzania ceramiki o czerepie spieczonym takich jak tworzywa klinkierowe lub nawet kamionkowe. Przy niewielkim udziale tych popiołów w mieszance ceramicznej istnieje możliwość formowania kształtek z masy plastycznej. Przy większych udziałach, ze względu na dużą spójność mas, zaleca się inne metody formowania, np. jednoosiowe prasowanie z masy półsuchej lub formowanie z masy lejnej. Za pomocą pierwszej wymienionej metodzie formowania można uzyskać tworzywa mocno spieczone wytwarzane z samych popiołów lotnych z II i III strefy. Szklisty przełom tworzyw uzyskanych z mas z dużym udziałem popiołów lotnych z II i III strefy świadczy o tym, że spiekanie zachodzi z dużym udziałem fazy ciekłej. Otrzymane tworzywa charakteryzują się małą porowatością otwartą i nasiąkliwością oraz bardzo wysoką wytrzymałością na ściskanie (nawet powyżej 100MPa) i zginanie. W tradycyjnych technologiach wytwarzania wyrobów klinkierowych stosuje temperatury wypalania powyżej 1100°C, ponieważ dopiero w takich temperaturach powstaje w tych tworzywach mullit. Igiełkowate ziarna mullitu działają w tworzywie jak kompozyt, tj. splatają jego mikrostrukturę nadając im znaczną wytrzymałość. Tworzywa o czerepie spieczonym wytworzone z mas popiołowo-iłowe z udziałem popiołów lotnych z II i III można uzyskać w niższych temperaturach, nie przekraczających 1050°C. Tego typu tworzywa popiołowo-iłowe również posiadają znaczną wytrzymałość. Częściowo jest to efekt tego, że jak wykazano w rozdziale 4.2.3.4. już w tak niskich temperaturach jest możliwy rozrost ziaren mullitu pierwotnie występujących w popiołach lotnych. Innymi czynnikami, które powodują uzyskanie tworzywa o tak dobrych parametrach mechanicznych są, drobnoziarnistość popiołów z II i III strefy oraz duża aktywność ich fazy szklistej w trakcie spiekania.

Poza dwoma skrajnie różniącymi się, omówionymi tworzywami, można uzyskać całą gamę tworzyw o pośrednich właściwościach. Przykład sposobu zaprojektowania takich tworzyw o dosyć dowolnych właściwościach podano w rozdziale 4.3.5. Wszystkie uzyskane w pracy tworzywa popiołowo-iłowe nie wykazują negatywnych efektów pojawiania się wykwitów na powierzchni, oraz nie obserwuje się odprysków (lub spadków wytrzymałości)

spowodowanych obecnością dużych ziaren „margli” w surowcach. Mrozoodporność tworzyw popiołowo-iłowych można uzyskać na dwa sposoby. Albo, tak jak w przypadku tworzyw na bazie popiołów z III strefy, należy intensywnie spiekać z dużą ilością fazy ciekłej w celu zamknięcia porów kanalikowych lub pozostawienia porów kanalikowych o małej średnicy. Woda wtedy, albo nie ma możliwości penetracji do wnętrza tworzywa, albo w małych porach w ogóle nie zamarza (w efekcie dużego napięcia powierzchniowego). Drugi sposób nadawania mrozoodporności, zrealizowany w tworzywie na bazie popiołu lotnego z I strefy. Polega on na nie zupełnym spieczeniu tworzywa i pozostawieniu w nim dużej ilości dużych porów, tak żeby zamarzająca woda miała miejsce na swobodną ekspansję nie powodującą niszczenia ceramiki.

Porównując zastosowane metody formowania: plastyczną i z masy półsuchej, należy stwierdzić, że lepsze początkowe zagęszczenie wszystkich kształtek z mas popiołowo-iłowych daje pierwsza z wymienionych metod. Stosowanie metody z masy półsuchej jest jednak uzasadnione dla mało plastycznych mieszanek (masy z dodatkiem powyżej 60% popiołu lotnego z I strefy) lub dla mas zbyt spoistych, ażeby możliwe było ich plastyczne wyformowanie (masy z dużym dodatkiem popiołów lotnych z II i III strefy).

5. Wnioski

1. Popioły lotne z poszczególnych stref różnią się między sobą przede wszystkim cechami fizycznymi (skład ziarnowy, powierzchnia właściwa, gęstość), składem chemicznym (zawartość alkaliów i krzemionki), składem fazowym (ilością składników krystalicznych i ilością i budową fazy szklistej)
2. Różnorodność cech popiołów lotnych przekłada się bardzo duże różnice w spiekalności popiołów lotnych z poszczególnych stref, obserwowane jako różnice w skurczliwości kształtek popiołowych oraz temperaturze pojawienia się fazy ciekłej w trakcie spiekania.
3. Faza szklista popiołów lotnych aktywnie bierze udział w procesach spiekania, jednak aktywność ta jest dla popiołów lotnych różna i zależy od stopnia podstawień w więźbie szkła tetraedrów krzemo-tlenowych, tetraedrami glino-tlenowymi, oraz ilości rozerwanych przez alkalia mostków tlenowych.
4. W czasie spiekania popiołów lotnych w temperaturach powyżej 950°C następuje stopniowa dewitryfikacja szkła popiołów. Nowymi produktami dewitryfikacji są plagioklasy bogate w albit oraz oliwiny magnezowo-żelazowe. Proces dewitryfikacji szkła popiołów lotnych jest procesem analogicznym do początkowej krystalizacji magmy bazaltowej w warunkach głębinowych.
5. W czasie spiekania mas z popiołem lotnym, w temperaturach powyżej 1000°C następuje rozrost pierwotnie występujących w tych popiołach kryształków mullitu. Prawdopodobnie proces ten powoduje polepszenie parametrów mechanicznych tworzyw wytworzonych z mas popiołowo-iłowych.
6. Popiół lotny z I strefy jest najbardziej gruboziarnisty i posiada najmniejszą ilość tlenków alkaicznych, dlatego w najmniejszym stopniu spieka się i stosunkowo późno pojawia się w nim faza ciekła w trakcie spiekania (1150°C). Laboratoryjne próby wypalania wykazały, że popiół z I strefy jest potencjalnie dobrym surowcem do produkcji tworzyw o czerepie porowatym (cegła i pustak ceramiczny), formowanych z masy plastycznej.

7. Popioły lotne z II i III strefy wykazują zbliżone właściwości fizykochemiczne. Są one zdecydowanie bardziej drobnoziarniste od popiołu lotnego z I strefy, oraz zawierają większą od nich ilość tlenków alkaicznych. Już w temperaturze 1040°C pojawia się w nich znaczna ilość fazy ciekłej. Kształtki z popiołem lotnym z III strefy ulegają największemu skurczowi spiekania. Mniejszą, aczkolwiek również dużą skurczliwość spiekania wykazują kształtki z popiołem lotnym z II strefy. Laboratoryjne próby wypalania wykazały, że istnieje możliwość zastosowania popiołów lotnych z II i III strefy jako surowców do wytwarzania tworzyw o czerepie spieczonym (tworzywa klinkierowe i kamionkowe).

Literatura:

- [1] Blankinship S.: ESP enhancements can up performance at nominal cost, Power Engineering, vol.107,issue 1, Jan 2003
- [2] S. Bastian „Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym” wyd. Arkady, Warszawa 1980
- [3] Tokarski Z., Kałwa M., Ropska H., Mróz E., Marcinkowski S., Pachowski J., Glama T., Kmieciak J., Pietras Z., Hycnar J., Glinka J., Paprocki A., Piwowar Z., Sobiecki J., opis patentowy nr.73334, Sposób odprowadzania popiołów lotnych spod elektrofiltrów oraz układ urządzeń do stosowania tego sposobu, 1975.
- [4] Giergiczny Z.: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Seria Inżynieria Lądowa. Monografia 325 Kraków, 2006.
- [5] Praca zbiorowa, kierunki i możliwości stosowania popiołów lotnych w Polsce. ITB, Warszawa 1977
- [6] PN-EN 197-1:2002, Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [7] Brylska E., Dyczek J., Gawlicki M., Roszczynialski W., Wykorzystanie odpadów elektrowniowych w przemyśle materiałów budowlanych. Materiały z VIII konferencji Popioły z energetyki, 2001, s.191-200.
- [8] pod red. J. Małolepszego, Materiały budowlane. Podstawy technologii i metody badań (wyd.2 zmienione), wyd. AGH, Kraków 2008
- [9] Neville A.M. “Properties of concrete”, First Pub. 1995.
- [10] PN-EN 14227-3:2007 Mieszanki związane spoiwem hydrauliczny - Wymagania. Część 3: Mieszanki związane popiołami lotnymi.
- [11] PN-EN 14227-14:2006 Mieszanki związane spoiwem hydraulicznym - Specyfikacja. Część 14: Grunty stabilizowane popiołami lotnymi.
- [12] PN-S-06103:1997, Drogi samochodowe - Podbudowa z betonu popiołowego.
- [13] Dreger M., Kraszewski C., Popioły lotne i ich zastosowanie w drogownictwie, Magazyn Autostrady, 10.2007.
- [14] Chudek M., Janiczek S., Plewa F. - Materiały w budownictwie geotechnicznym. Tom II. Klasyczne materiały wiążące oraz materiały z surowców uciążliwych dla środowiska. Wydanie I, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001
- [15] Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Tajduś T.: Lokowanie odpadów w kopalniach podziemnych, Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej, Kraków 1997.
- [16] Prętnicka K., Przegląd rolniczego zagospodarowania ubocznych produktów spalania. Materiały z VIII konferencji Popioły z energetyki, 2001, s.227-243
- [17] Bech N., Feuerborn J. Zagospodarowanie popiołu z węgla w Europie, Materiały Konferencyjne EuroCoalAsh 2008, s. 9-26.
- [18] Czajkowski A., Noworyta A., opis patentowy nr.137703, Sposób wytwarzania koncentratów tlenu glinu, 1987.
- [19] Grzymek J., opis patentowy nr 43444, Sposób wytwarzania wysokosprawnego cementu portlandzkiego przy jednoczesnym otrzymywaniu tlenu glinu jako produktu
- [20] Kałwa M., Ropska H.: Odpady energetyczne potencjalną bazą surowcową dla przemysłu ceramicznego. Prace Komisji Nauk Ceramicznych. Ceramika Vol. 35. Wrocław 1986, str. 59-79.
- [21] Sposób wytwarzania wyrobów ceramiki budowlanej z popiołów lotnych. Patent 98512
- [22] Kałwa M., Ropska H., Odpady energetyczne potencjalną bazą surowcową dla przemysłu ceramicznego. Biuletyn Polskiego Towarzystwa ceramicznego Ceramika vol.35. 1986, s. 59-79

- [23] Cultrone G., Sebastian E.: „Fly ash addition In clayey materials to improve the quality of solid bricks”, *Constr. and Build. Mat.* vol.23, 2009, p.1178-1184.
- [24] Kałwa M., Ropska H., Ciecniak B.: Wykorzystanie popiołów lotnych do produkcji kamionkowych płytek podłogowych, *Szkło i ceramika*, Vol.10, 1978, s.281-284.
- [25] Rzechuła J., Pielak A.: Dodatek popiołu lotnego jako czynnik energetyczny w procesie wypalania ceramiki budowlanej” *Ceramika Budowlana* Vol.7-8/1976.
- [26] Dudziński L., Lewowicki S., Retwiński W.: Próby zastosowania popiołów lotnych z węgla kamiennego jako dodatku modyfikującego właściwości ceramiczne iłów zastoiskowych, *Ceramika Budowlana* 1/1977
- [27] Kałwa M., Ropska H.: Popioły lotne – surowcem podstawowym w przemyśle ceramiki budowlanej, *Ceramika Budowlana* 7-8/1977
- [28] Kałwa M., Ropska H.: Wykorzystanie odpadów przemysłowych w produkcji ceramiki budowlanej, *Ceramika Budowlana* 11-12/1978
- [29] Kałwa M., Ropska H., Ciecniak B.: Wykorzystanie popiołów lotnych z elektrowni „Kozienice” do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych, *Ceramika Budowlana* 6/1980
- [30] Kałwa M., Ropska H., Ciecniak B.: Wykorzystanie popiołów lotnych z elektrowni „Stalowa Wola” do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych, *Ceramika Budowlana* 7-8/1980
- [31] Klaper J.: Właściwości promieniotwórcze tworzyw ceramicznych z udziałem popiołów lotnych, *Ceramika Budowlana* 10/1984.
- [32] Booher H. B., Martello D. V., Tamilia J. P., Irdi G. A.: Microscopic study of spheres and microspheres in fly ash, *Fuel* Vol.73, No.2 , 1994, p.205-213.
- [33] Pichór W., Petri M., Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Ceramika* vol.80, 2003, s. 705-710.
- [34] Queralt I., Querol X., López-Soler, A., Plana F. „Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station” *Fuel* Vol.76, No.8 , 1997, p.787-791.
- [35] Ilic M., Cheeseman Ch., Sollars Ch., Knight J.: Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash, *Fuel* vol.82, 2003, p. 331-336.
- [36] Kubica K. Aspekty ekologiczne związane z produkcją i spalaniem biomasy, *Materiały Konferencyjne - Energetyczne wykorzystanie biomasy – zielonego węgla w źródłach niekonwencjonalnych*, Ustroń 28.02. – 1.03.2002
- [37] Praca zbiorowa pod kierownictwem Domańskiej W.: *Ochrona środowiska 2009*, Warszawa 2009.
- [38] Dane głównego urzędu statystycznego, *Produkcja wyrobów przemysłowych w 2008 r.*
- [39] Pod red. A. Czaplńskiego, *Węgiel kamienny*, Wydawnictwo AGH, Kraków 1994.
- [40] Pod red. S. Jaseńko, *Chemia i fizyka węgla*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
- [41] Ryka W., Maliszewska A., *Słownik petrograficzny*, Wydanie Geologiczne, Warszawa 1982
- [42] Dane z witryny internetowej: <http://www.urbanity.pl/budynek316/blok-833-mw-bot-elektrownia-belchatow/wiadomosci>
- [43] A. Walewski „Kotły parowe i siłownie ciepłe”, Gliwice 2000, wykłady Politechniki Śląskiej dostępne na stronie <http://www.rockmp3.terramail.pl/wykladzkatlow.doc>.
- [44] Poppe E „Powstanie popiołów lotnych. Popioły lotne. ITB” Warszawa 1965
- [45] Stoch. L., *Minerały ilaste*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1974.
- [46] Solomon P.R., Fletcher T.H., Pubmire R.J. (1993): *Progress in coal pyrolysis*. *Fuel*, Vol. 72, p.587 – 597
- [47] Krevelen, D.W., *Coal: Typology, physics, chemistry, constitution*, Third edition, Elsevier; 1993.

- [48] Hemmings R.T., Berry E.E., On the glass in coal fly ashes: recent advances., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 113, 1988, pp. 3–38.
- [49] Jarrige A., Use of ash and cement and concrete manufacture, [w:] Materiały II Sesji Grupy Ekspertów ds. Wykorzystania Popiołów Lotnych w ramach Komitetu Europejskiej Komisji Ekonomicznej ONZ, Praga 1969.
- [50] BN-79/6722-09, Popioły lotne i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym.
- [52] ASTM C618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”
- [51] Kołakowski J., Tyszko K., Właściwości popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego, Praca zbiorowa Instytutu Techniki Budowlanej „Popioły lotne”, OITEB, Warszawa 1965.
- [53] Vassilev, S. V.; Vassileva C. G., A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour, Fuel, Vol. 86, August 2007, pp. 1490-1512.
- [54] Manz O.E., Coal fly ash: a retrospective and future look, Fuel, Vol.78, January 1999, pp. 133-136
- [55] PN-EN 450-1:2009, Popiół lotny do betonu, Część 1. Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.
- [56] Giergiczny E. Giergiczny Z., Properties of Fly Ash as a By-Product of Dry Method of Flue Gas Desulphurization, Ninth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete and Ninth CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, 2007, Mat. Conf. pp.283-298.
- [57] Biernacki J.J., Vazrala A.K., Leimer H. W., Sintering of a class F fly ash, Fuel vol.87, 2008, pp. 782–792
- [58] Ratajczak T., Gawel A., Górniak K., Muszyński M., Szydłak T., Wyszomirski P., Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgli kamiennych i brunatnych, Prace specjalne Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego, Z. 13, 1999.
- [59] Marcinkowski S., Przewoźnik Cz., Wpływ urządzeń technicznych elektrowni w własności fizykochemiczne i chemiczne popiołów lotnych jako surowca do produkcji materiałów budowlanych – Biuletyn Inf. COIB 6/1973.
- [60] Krzyżanowska W, Mielecki T., Badanie popiołów Zagłębia Górnosląskiego. Komunikat nr 91 GIG, Katowice 1951.
- [61] Małolepszy J., Tkaczewska E.: Wpływ frakcji ziarnowej popiołów lotnych na ich właściwości pucolanowe. Mat. Konf. Zakopane 2005.
- [62] Jarrige A.: Les cendres volante, Eyrolles, Paris 1971.
- [63] Kukiera U., Ishakb C.F., Sumnerc M.E. and Miller W.P., Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions, Environmental Pollution, Vol.123, may 2003, pp. 255–266.
- [64] Hower J.C., Rathbone R.F., Robertson J.D., Peterson G., Trimble A.S., Petrology, mineralogy, and chemistry of magnetically separated sized fly ash., Fuel Vol.78, 1999, pp. 197–203.
- [65] Hemmings R.T., Berry E.E., Cornelius B.J., Scheetz B.E. in: McCarthy G.J., Glasser F.P., Roy D.M., Diamond S., Editors, Speciation in Size and Density Fractionated Fly Ash II. Characterization of a Low-Calcium, High-Iron Fly Ash., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 86, 1987, pp. 81–98.
- [66] Norton, G.A., Markuszewski, R., Shanks, H.R., 1986. Morphological and chemical characterization of iron-rich fly ash fractions., Environmental Science Technology Vol20, 409–413.

- [67] Kołakowski J., Szymański E., Pyły paleniskowe w budownictwie, Warszawa 1961
- [68] Jarrige A., Les cendres volante et leur utilisation. – Annales des Mines. X, XI/1962
- [69] Werd M., Pulverized Fuel Ash as a Particle Replacement for Cement in Concrete – Cement, Lime, Manuf. VII/1954
- [70] Kurdowski W., Chemia cementu, PWN, Warszawa 1991.
- [71] McCarthy G.J., Solem J.K., Manz O.E., Hassett D.J., Use of a database of chemical, mineralogical and physical properties of North American fly ash to study the nature of fly ash and its utilization as a mineral admixture in concrete, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 178, 1990, pp.3–33.
- [72] Grubb D.G., Guimaraes M.S., Valencia R, Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash, Journal of Hazardous Materials vol.76, 2000, pp.217–236.
- [73] Handke M., Krystalografia krzemianów, Wydawnictwo AGH, Kraków 2005.
- [74] Wyszomirski P., Galos K., Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego
- [75] M.J. Dudas and C.J. Warren, Submicroscopic structure and characteristics of intermediate-calcium fly ashes, Symposium Proceedings of Material Research Society vol.113, 1988, pp. 309–316.
- [76] Bolewski A., Manecki A., Mineralogia szczegółowa, Warszawa 1993.
- [77] Małolepszy J., Tkaczewska E, Wpływ uziarnienia krzemionkowych popiołów lotnych na proces hydratacji i właściwości cementu. Cement Wapno Beton, 2007, Nr.6, s.296.
- [78] Małolepszy J., Wons W.: Wpływ własności fizykochemicznych popiołów lotnych z węgla kamiennego na wyroby ceramiki budowlanej. Materiały konferencyjne Matbud 2007, s. 340-348
- [79] Görlich E., Stan szklisty. Kraków, Wyd. AGH 1989.
- [80] Hemmings et al., "Speciation in size and density Fractionated Fly Ash", Mat. Res. Symp. Proc., vol. 65, Oct. 1985, pp. 91-104
- [81] Qian J. C., Glasser F. P., Bulk composition of the glassy phase in some commercial PFA's, Symposium Proceedings of Material Research Society vol.113, 1988, pp. 39-44
- [82] Qian J. C., Lachowski E.E., Glasser F. P., Microstructure and chemical variation in Class F Fly ash glass, Symposium Proceedings of Material Research Society vol.113,
- [83] Małolepszy J., Tkaczewska E., Badania składu fazowego i struktury szkła we frakcjonowanych krzemionkowych popiołów lotnych. Problemy Naukowo-Badawcze Budownictwa TomV., Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok 2008. s 411-418.
- [84] Lis J., Pampuch R.: Spiekanie. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2000
- [85] Rahaman M. N.: Sintering of Ceramics, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, London New York, 2008
- [86] Nadachowski F., Jonas S., Ptak W. S., „ Wstęp do projektowania technologii ceramicznych”, Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 1999.
- [87] Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlman D.R.: Introduction o ceramics, J. Wiley&Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1976
- [88] Bukat A., Rutkowski W., Teoretyczne podstawy spiekania, Śląsk, 1974
- [89] German R.M.: Sintering Theory and Practice, J. Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1996
- [90] Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: Nauka o procesach ceramicznych”, PWN, Warszawa, 1992
- [91] Coble. R.L., J. Appl. Phys. 34 (1963), p. 1679.
- [92] Nabarro F. R. N.: Report of a Conference on the Strength of the Solids. The Physical Society of London, London, 1948, p. 75.

- [93] Herring. C., J. Appl. Phys. 21 (1950), p. 437.
- [94] Woo T. C., Thomas T.: An algorithm for generating solid elements in objects with holes. Computer Structures, 1984.
- [95] Kuczyński G.C., Science of sintering, Beograd, Serbian Acad. of Sci. And Arts, 1978
- [96] Kuczyński G.C., in: M.M. Ristic (Ed.), Sintering New Developments, Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 245.
- [97] Kisłyj P.s., Kuzienkova M.A.: Spiekanije tupoplawkich sojedinenij, Kijew, Naukowa Dumka 1980
- [98] Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P.: Surowce ceramiczne, Wydawnictwo Geologiczne Warszawa 1991
- [99] Pytel Z.: Produkcja i eksploatacja ceramicznych materiałów budowlanych zawierających materiały odpadowe przemysłu odlewniczego; Archives of Foundry Engineering/Polish Academy of Sciences. Commission of Foundry Engineering ; (Tyt. poprz.: Archiwum Odlewnictwa), 2008 vol. 8 spec. iss. 2, s. 49-55
- [100] Wiśniewski P, Dodatki organiczne we współczesnej ceramice, Cz.II. Właściwości spoiw, Szkło i Ceramika Vol. 59, s. 43-47, 2008.
- [101] Stolecki J., Murzyn P.: Melafir – dodatek do mas ceramicznych, Ceramika Budowlana, 2006 r. 54 nr 3 s. 21–24.
- [102] Murzyn P., Dyczek J.: Wpływ dodatku melafiru do surowca ilastego na właściwości użytkowe wypalonego tworzywa ceramicznego, Polski Biuletyn Ceramiczny/Polskie Towarzystwo Ceramiczne PAN Oddział w Krakowie. Ceramika vol. 103/2, s. 1015–1022
- [103] Stolecki J., Małolepszy J., Murzyn P.: Wpływ dodatków technologicznych do łupka karbońskiego na właściwości tworzywa ceramicznego; Problemy naukowo-badawcze budownictwa. T.5, Zagadnienia materiałowo-technologiczne infrastruktury i budownictwa. Krynica 2008 54 Konferencja naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, praca zbiorowa pod red. Łapko A., Broniewicza M., Prusie J. A., Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, str. 403-410
- [104] Ribbe P.H., Review in Mineralogy, vol. 2., Feldspar mineralogy. Mineral. Society of America, 1982
- [105] Smith J. V., Feldspar minerals, 1. Crystal structure and physical properties. Springer Verlag, Heidelberg 1974.
- [106] Bolewski A., Parachoniak W., Petrografia, Wydawnictwo geologiczne, Warszawa 1988.
- [107] Antonowicz W.: Odpady paleniskowe elektrowni ciepłych niewykorzystaną bazą dla Ceramiki budowlanej” 2/1972
- [108] Riabow R.: Lotny popiół w produkcji cegły i bloków ściennych” Ceramika Budowlana 9/1969 z Stroitiieknyje 4/1969 s.
- [109] Ściążko M., Zubała J., Pronobis M.: Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową. „Energetyka” 3/2006.
- [110] Kurdowski W., Karkowski A., Wieja C., Wpływ P₂O₅ na właściwości fizykochemiczne cementu, Cement Wapno Gips, Nr 12, 1969, s. 349.
- [111] Kruczek S., Skrzypczak G., Muraszowski R., Spalanie i współspalanie biomasy z paliwami kopalnymi, Czysta energia nr.68, 2007.
- [112] Kruczek H., Miller R., Tatarek A.: Spalanie i współspalanie biomasy - korzyści i zagrożenia, Gospodarka paliwami i energią nr.3, 2003.
- [113] Gil S., Kinetyka tworzenia tlenków azotu w procesie ciśnieniowego spalania węgla. Sprawozdanie projektu badawczego w latach 2002 – 2003, KBN PAN Nr 4 T10B 029 22.

- [114] Brylicki W., Łysek N.: Właściwości a wykorzystanie odpadów powstających w procesie odsiarczania gazów w złożu fluidalnym, Cement- Wapno- Beton, 3/1996, s. 97-103.
- [115] Warych J.: Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych. WTN. Warszawa 1994.
- [116] Przybylski L.: Odsiarczanie spalin w paleniskach fluidalnych. Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Sorbenty do odsiarczania spalin”, Kamień Śl. V.1995.
- [117] Trybuś T.: Fluidalne spalanie paliw jako metoda ograniczenia emisji dwutlenku siarki i tlenków azotu, Ochrona Środowiska 2/1995, s. 15-18.
- [118] Gawlicki M., Roszczynialski W.: Uboczne produkty spalania z kotłów fluidalnych jako składnik cementów portlandzkich, Cement- Wapno- Beton 5/2003, s. 255-258.
- [119] Brylska E., Badanie przydatności popiołów z nowych systemów spalania węgla dla technologii ceramiki budowlanej; Polska Ceramika 2008, V Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, 14-17 września 2008 Kraków, str. 27.
- [120] Małolepszy J., Tkaczewska E., Wpływ struktury fazy szklistej krzemionkowych popiołów lotnych na ich właściwości pucolanowe. Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, Krynica 2007, s.119.
- [121] Z. Tokarski, M. Kałwa, A. Przybyłek, H. Ropska, S. Wolfke, Surowce ceramiki budowlanej. Warszawa 1964.
- [122] A.I. Awgustinik, Ceramika (tłum.) Moskwa 1957
- [123] P. Rehak, G. Kunath-Fandrei, P. Losso, B. Hildmann, H. Schneider, C. Jäger, “Study of the coordination in mullites with varying Al:Si ratio by ^{27}Al NMR spectroscopy and X-ray diffraction”, American Mineralogist, Volume 83, p.1266-1276, 1998
- [124] Witryna internetowa <http://www.fizyka.umk.pl/~psz/w13.pdf>
- [125] Praca zespołowa pod red. W. Nocuń-Wczelik. Laboratorium Materiałów Wiążących. Skrypt AGH SU1656, Wydawnictwo AGH, Kraków 2003.
- [126] Hamblin W.K., Christiansen E.H. “Earth's Dynamic Systems”, 9th ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.
- [127] J. Małolepszy, W. Wons, The influence of the vitreous phase of fly ashes on the sintering process, 11th international conference and exhibition of the European Ceramic Society, Krakow 2009, pp. 902-907.