

Synthesis, Separation and Characterization of Glass Microbubbles from Coal Ash of Zarand Mine

Nima Shahmohamadian¹, Kazem Tahmasebi²

1. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.
E-mail: nima.shahmohamadian@gmail.com
2. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.
E-mail: tahmasebi@uk.ac.ir

Article Info

Article type: research paper

Article history:

Received 13 October 2024

Received in revised form 21
November 2024

Accepted 19 December 2024

Published online 18 June 2025

ABSTRACT

Objective: Due to their very low density and acceptable hardness and strength, glass microbubbles are one of the options used to create hydraulic cracks and increase the efficiency of oil and gas wells, and as one of the materials used to strengthen light concrete. In this research, coal ash from Zarand mine has been used as a recycled material to prepare this category of materials.

Materials and methods: For the production of glass microbubbles, ground coal was heated in the temperature range of 700°C to 1100°C in an electric furnace in order to obtain the optimal temperature for the production of microbubbles, and then the separation operation was carried out with the help of deionized water based on the difference in surface density. Morphological, structural and elemental investigations were carried out with the help of XRD, XRF and SEM devices along with EDS analysis. Also, the density of the samples measured.

Results: The presence of Ca, K and Fe elements based on EDS analysis, which was also observed in the form of calcium and potassium oxide phases in XRD analysis, led to the formation of glass phases at low temperatures, and this problem has caused the agglomeration of ash particles to increase with the increase in furnace temperature.

Conclusions: This method was able to produce microbubbles with semi-spherical and lumpy morphology with low density in the range of 0.7-0.95 g/cm³ and the grinding operation led to a higher efficiency of small glass microbubbles with higher density. Also, with the increase in the synthesis temperature, the amount of mullite phase formed in the structure has increased, which leads to an increase in the strength of the particles.

Keywords:

Fly Ash
Coal
Separation
Dust
Hollow glass microspheres

Citation: Shahmohamadian, Tahmasebi, (2025). Synthesis, Separation and Characterization of Glass Microbubbles from Coal Ash of Zarand Mine, Journal of Separation Science and Engineering, 17 (1), 1-12, <http://doi.org/10.22103/JSSE.2025.4649>



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman

سنتز، جداسازی و مشخصه یابی میکرو حباب های شیشه ای از خاکستر ذغال سنگ معدن زرنند

نیما شاه محمدیان^۱، کاظم طهماسبی^۲ 

۱. بخش مهندسی مواد و متالوژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران. رایانامه: nima.shahmohamadian@gmail.com

۲. نویسنده مسئول، بخش مهندسی مواد و متالوژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران. رایانامه: tahmasebi@uk.ac.ir

چکیده

هدف: میکرو حباب های شیشه ای به دلیل چگالی بسیار پایین و سختی و استحکام قابل قبول یکی از گزینه های مناسب برای ایجاد ترک های هیدرولیک در چاه های نفت و استحکام بخشی به بتن های سبک هستند. در این تحقیق از خاکستر ذغال سنگ معدن زرنند بعنوان یک ماده بازیافتی جهت تهیه این دسته از مواد استفاده شده است.

مواد و روش ها: برای تولید میکرو حباب های شیشه ای ذغال سنگ آسیاکاری شده در محدوده دمایی °C ۷۰۰ تا °C ۱۱۰۰ در کوره الکتریکی به منظور بدست آوردن دمای بهینه برای تولید میکرو حباب ها حرارت داده شدند و سپس عملیات جداسازی به کمک آب مقطر و بر اساس اختلاف چگالی صورت گرفت. بررسی های مورفولوژیکی، ساختاری و عنصری به کمک دستگاههای XRD، XRF و SEM همراه با آنالیز EDS در کنار اندازه گیری چگالی انجام شد.

نتایج: بر اساس آنالیز مورفولوژی و اندازه ذرات انجام گرفته با SEM، ساختار ذرات متخلخل و آگلومره بوده و عناصر Ca، K و Fe بر اساس آنالیز EDS دیده شد، که به شکل فازهای اکسید کلسیم و پتاسیم در آنالیز XRD نیز مشاهده شدند. وجود این اکسیدها منجر به تشکیل فازهای شیشه ای در دماهای پایین شده و این مساله باعث شده است تا با افزایش دمای کوره میزان آگلومراسیون ذرات خاکستر نیز افزایش یافته و خردایش آن نیاز به انرژی بیشتری داشته باشد.

نتیجه گیری: این روش قادر به تولید میکرو حباب هایی با مورفولوژی شبه کروی و توده ای شکل با چگالی پایین در محدوده $0.7 - 0.95 \text{ g/cm}^3$ بوده و عملیات آسیاکاری منجر به راندمان بالاتری از میکرو حباب های شیشه با اندازه کوچکتر شده است. همچنین با افزایش دمای سنتز مقدار فاز مولایت تشکیل شده در ساختار نیز افزایش یافته است که منجر به بالا رفتن استحکام ذرات می شود.

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: علمی پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۲۲

دریافت فایل اصلاح شده نهایی: ۱۴۰۳/۰۹/۰۱

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۲۹

انتشار: ۱۴۰۴/۰۳/۲۸

کلمات کلیدی:

خاکستر

ذغال سنگ

جداسازی

غبار

میکرو حباب شیشه ای

استناد: شاه محمدیان، طهماسبی (۱۴۰۴). سنتز، جداسازی و مشخصه یابی میکرو حباب های شیشه ای از خاکستر ذغال سنگ معدن زرنند. نشریه

علوم و مهندسی جداسازی، (۱) ۱۷، ۱۲-۱۰۲۵۴۹۹۱. <http://doi.org/10.22103/JSSE.2025.4649.1-12>



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه شهید باهنر کرمان

۱- مقدمه

یک دسته از ذراتی که بعنوان پر کننده و باز کننده ترک های چاههای نفت تحت عنوان پروپانت ها استفاده می شوند میکرو حباب های شیشه ای هستند. این حباب های توخالی به علت بالا بودن استحکام و وزن کم، می توانند در برابر بارگذاری های سنگین مقاومت خوبی در برابر بسته شدن ترک ها از خود نشان دهند [۱، ۲]. با توجه به مواد تشکیل دهنده و به علت متخلخل بودن ذرات، این مواد دارای چگالی کمتری نسبت به آب می باشند. یعنی در صورت تشکیل این ذرات، می توان آنها با روش غوطه وری در آب مقطر از ذرات سنگین تر جدا کرد. بنابراین در صورت اضافه شدن این ذرات به ترکیباتی که نیاز به افزودن آب دارند مانند بتن، وزن نهایی ترکیب را می توان کاهش داد [۳، ۴].

در دهه گذشته، سنتز میکرو حباب های کروی توخالی توجه تحقیقاتی زیادی را به خود جلب کرده است، زیرا این مواد کاربردهای بالقوه ای در تجزیه، تحویل دارو، حذف مواد زائد و سلول های مصنوعی دارند [۵]. در میان مواد مختلف، میکرو حباب های شیشه ای توخالی^۱ با چگالی کم و مقاومت مکانیکی بالا، برای تهیه کامپوزیت های سبک وزن، با مقاومت بالا در زمینه اکتشاف در اعماق دریا استفاده شده اند. رفتارهای مکانیکی این کامپوزیت ها به طور ذاتی توسط خصوصیات ماده ماتریس (به عنوان مثال ترکیب شیمیایی) و ساختار ذرات تقویت کننده (به عنوان مثال هندسه میکرو حباب ها و توزیع آنها) تعیین می شود [۶]. روش های زیادی برای سنتز ساختارهای معدنی توخالی، مانند رویکردهای راکتور نازل، تکنیک های استخراج فاز امولسیون، فرایندهای خودآرایی به کمک الگوهای آلی [۷]، سل - ژل و اسپری درایر [۸]، جدایش فاز شیشه و اچ کردن انتخابی [۹] بکار گرفته شده اند. در مقایسه با روش های شناخته شده در تهیه میکرو حباب های شیشه ای توخالی، روش الگو، دارای مزایای بیشتری در متناسب سازی ساختار توخالی است. از طریق این روش، می توان قطر داخلی و ساختار پوسته را از طریق به کار بردن قالب هایی در اندازه های مختلف و تغییر غلظت پودر اکسید معدنی کنترل کرد. مواد کامپوزیتی با ساختار هسته و پوسته با مونتاژ مواد پوسته بر روی سطح قالب ها ساخته شده و به دنبال آن قالب ها از طریق انحلال انتخابی هسته با استفاده از حلال های مناسب یا از طریق عملیات حرارتی حذف می شوند [۱۰، ۱۱]. اسپری مذاب شیشه نیز یکی از روش هایی است که برای تولید میکرو حباب های شیشه ای مورد استفاده قرار می گیرد [۱۲]، در این روش گازهایی مانند SO₂ عامل تشکیل حباب درون ذرات شیشه ای مذاب اسپری شده در دماهای بسیار بالا هستند. هر چند که این روش کارایی زیادی در تولید مقیاس وسیع این محصول دارد، اما بدلیل دمای بالا و خوردندگی مذاب شیشه استهلاک تجهیزات تولید چنین موادی بسیار بالاست.

یکی از معضلات نیروگاه ها و کارخانه های فولاد سازی که با ذغال سنگ کار می کنند، ذرات غبار خاکستر ذغال سنگ است که عمدتاً به شکل غبار خارج شده و مشکلات آلاینده گی هوا و آلودگی های زیست محیطی را ایجاد می کنند. در برخی از کشورها، خاکستر معلق ذغال سنگ به عنوان یک زباله جامد عمومی تعریف می شود و تصفیه آن به عنوان زباله خطرناک انجام نمی شود. تجمع نامنظم و دفع نامناسب خاکستر معلق منجر به دفع آن در مناطق وسیعی از زمین، در نتیجه تخریب خاک و خطرناک شدن سلامتی انسان و محیط زیست می شود [۱۳-۱۵]. ذرات خاکستر، به اندازه کافی کوچک برای فرار از دستگاه های کنترل انتشار، به راحتی در هوا معلق می شوند و به منبع

^۱ Hollow glass microspheres (HGM)

اصلی آلودگی گاز تبدیل شده اند. قرار گرفتن مکرر در معرض خاکستر می تواند باعث تحریک چشم، پوست، بینی، گلو و دستگاه تنفسی شود و حتی منجر به مسمومیت با آرسنیک شود. خاکستر معلق حتی می تواند به زیر خاک برسد و در نهایت باعث لجن زدگی، مسدود شدن سیستم های زهکشی طبیعی و آلودگی آب های زیرزمینی با فلزات سنگین شود. اخیراً تلاش های زیادی برای بازیافت خاکستر زغال سنگ انجام شده است. به عنوان مثال، حدود ۲۰٪ خاکستر معلق تولید شده در تولید بتن استفاده می شود. سایر کاربردها شامل ساخت جاده، اصلاح خاک، سنتز زئولیت و استفاده به عنوان ماده پرکننده در پلیمرها است [۱۶-۱۸]. در این تحقیق سعی شده است از خاکستر ذغال سنگ برای تولید میکرو حباب های شیشه ای دارای کاربرد در صنایع نفت یا در صنایع سیمان بعنوان مواد پرکننده و استحکام دهند سبک و مقاوم از لحاظ پایداری شیمیایی در محیط سولفاتی، استفاده شود.

۲- مواد و روش ها

به منظور تولید میکرو حباب شیشه ای توخالی، مقادیری از زغال سنگ از معدن زغال سنگ زرنند کرمان با ترکیب اولیه آمده در جدول ۱ که بر اساس استاندارد ASTM D3180 توسط کارخانه اندازه گیری شده است به عنوان ماده اولیه تهیه و جهت مرحله آسیاکاری آماده شد که جزییات بیشتر روش آماده سازی در تحقیق پیشین آورده شده است [۱۹]. همانطور که در این جدول مشاهده می شود حدود ۱۳/۵ درصد وزنی زغال سنگ این معدن را خاکستر تشکیل داده و باقیمانده ترکیب رطوبت و مواد فرار هستند. زغال سنگ ها در زمان مشخص ۵۰ ساعت و نسبت حجمی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ آسیا کاری شدند. زمان مذکور برای این هدف ۵۰ ساعت در نظر گرفته شد تا اطمینان کامل از آسیاکاری نمونه ها حاصل شود. سرعت متوسط آسیا نیز ۳۵۰ دور بر دقیقه در آسیای سیاره ای با گلوله های سرامیکی در نظر گرفته شد. نمونه ها سپس در محدوده دمایی 700°C تا 1100°C بمدت دو ساعت در کوره الکتریکی به منظور بدست آوردن دمای بهینه برای تولید میکرو حباب ها حرارت داده شدند. پس از سوزاندن نمونه ها، ابتدا نمونه ها در آب مقطر ریخته شده و سپس به مدت ۲۰ دقیقه توسط دستگاه همزن با سرعت یکنواخت با هدف جدا سازی نمونه هایی با چگالی پایین تر، هم زده شدند. در پایان دستگاه همزن خاموش گردید و نمونه ها ۳ دقیقه در شرایط کنترل شده ثابت باقی ماندند تا رسوب اضافه ته نشین شده و قابلیت جداسازی ذرات با چگالی پایین تر فراهم شود. در نهایت این نمونه ها از کاغذ صافی واتمن گذرانده شده و ذرات پودری در دمای محیط خشک شدند.

به منظور بررسی خواص مورفولوژیکی، نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM بررسی شدند. به این منظور، نمونه ها توسط فرایند مرسوم پوشش دهی طلا برای مواد نارسا به منظور استفاده از میکروسکوپ الکترونی آماده سازی شدند. آنالیز عنصری نمونه ها نیز توسط دتکتور EDS میکروسکوپ الکترونی انجام شد. همچنین چگالی نمونه ها را به روش ارشمیدس اندازه گیری شد.

پس از بررسی نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه تحت آنالیزهای XRF و XRD قرار گرفتند، آنالیز XRD با دستگاه پراش پرتوی ایکس Philips X'Pert-MPD System تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد. در این آزمایش از اشعه ایکس $\text{Cu } \alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام $0/02$ درجه و محدوده روبش ۲۰ تا ۸۰ درجه بود، که بر اساس نوع نمونه ها انتخاب گردید. فازهای موجود با استفاده از نرم افزار X'Pert Highscore شناسایی شدند.

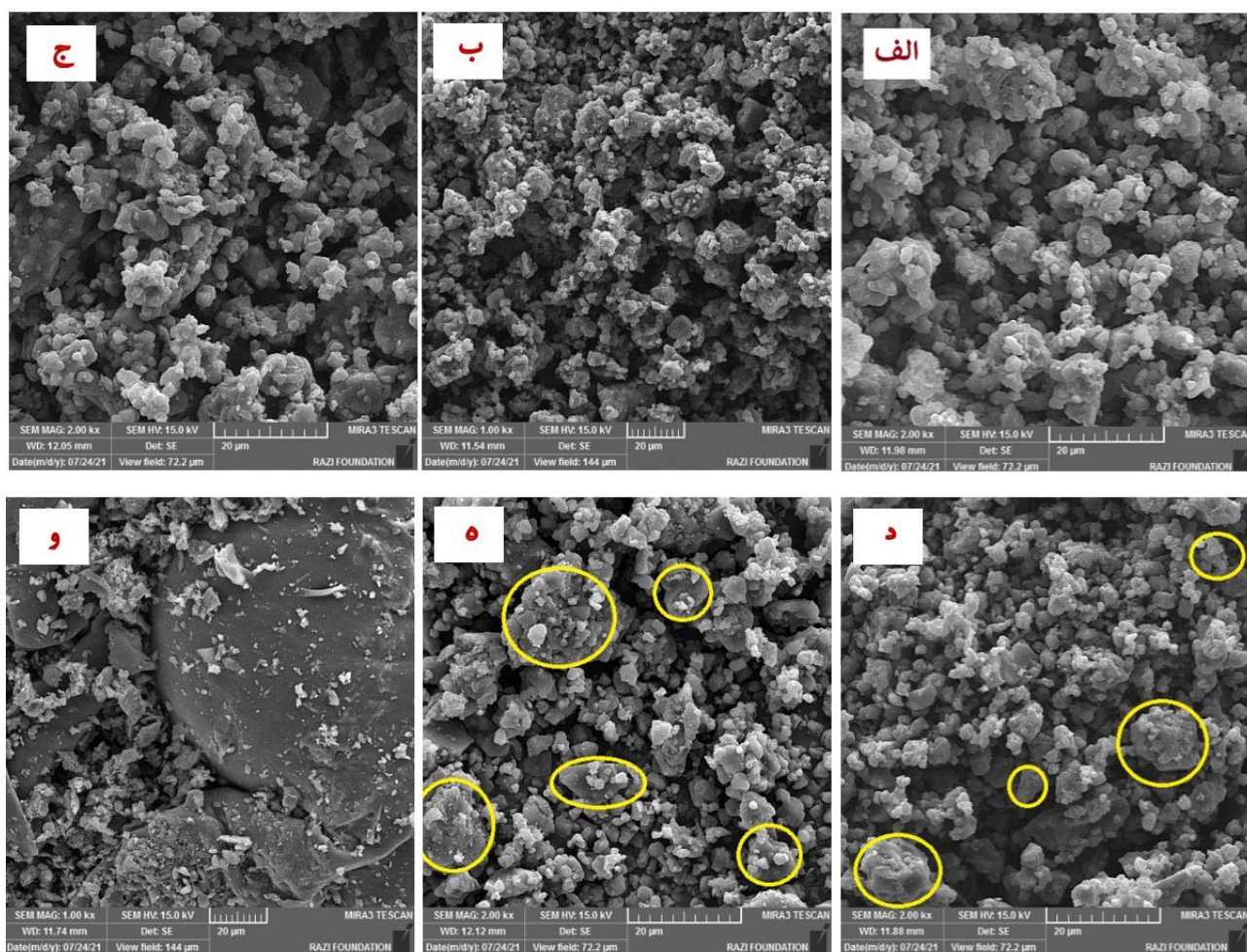
جدول ۱: ترکیب اولیه زغال سنگ استفاده شده در پژوهش.

Table 1: Initial composition of coal used in the research.

ترکیب زغال سنگ Coal composition	خاکستر (%) Ash (%)	مواد فرار (%) Volatile materials (%)	رطوبت آنتالیکی (%) Antalic moisture (%)	رطوبت ظاهری (%) Apparent moisture (%)
نمونه ۱ Sample 1	13.81	24.98	0.38	12.20
نمونه ۲ Sample 2	13.18	24.82	0.50	12.50
میانگین ترکیب Average composition	13.50	24.90	0.44	12.35

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ها سنتز شده در دمای 700°C تا 1100°C را نشان می دهد. همانطور که در این تصویر مشاهده می کنید، مورفولوژی ذرات بدست آمده در نمونه های آسیاکاری شده شبه کروی بوده و حالت پفکی شکل همراه با تجمع های توده ای (نواحی زرد رنگ) دارند و با افزایش دما بویژه در دماهای بالاتر از 1000°C افزایش اندازه ذرات دیده می شود. همچنین در شکل ۱ تصاویر (د) و (و) نمونه هایی هستند که در دمای مشابه سنتز شده اند، اما در اولی عملیات آسیاکاری قبل از پخت صورت گرفته ولی در دومی (و) عملیات آسیاکاری صورت نگرفته است. مقایسه مورفولوژی این دو نمونه به خوبی نشان دهنده تاثیر مثبت آسیاکاری روی شکل گیری ذرات کوچکتر و کروی شکل تر پس از فرایند پخت است.



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر نمونه آسیاکاری و سوخته شده در دماهای الف) ۷۰۰ °C، ب) ۸۰۰ °C، ج) ۹۰۰ °C، د) ۱۰۰۰ °C، ه) ۱۱۰۰ °C و همچنین تصویر (و) نمونه آسیاکاری نشده و سوخته شده در دمای ۱۰۰۰ °C

Figure 1: SEM micrograph of the milled and burned sample at temperatures a) 700 °C, b) 800 °C, c) 900 °C, d) 1000 °C, e) 1100 °C and also the image (f) Unmilled and burned sample at 1000 °C.

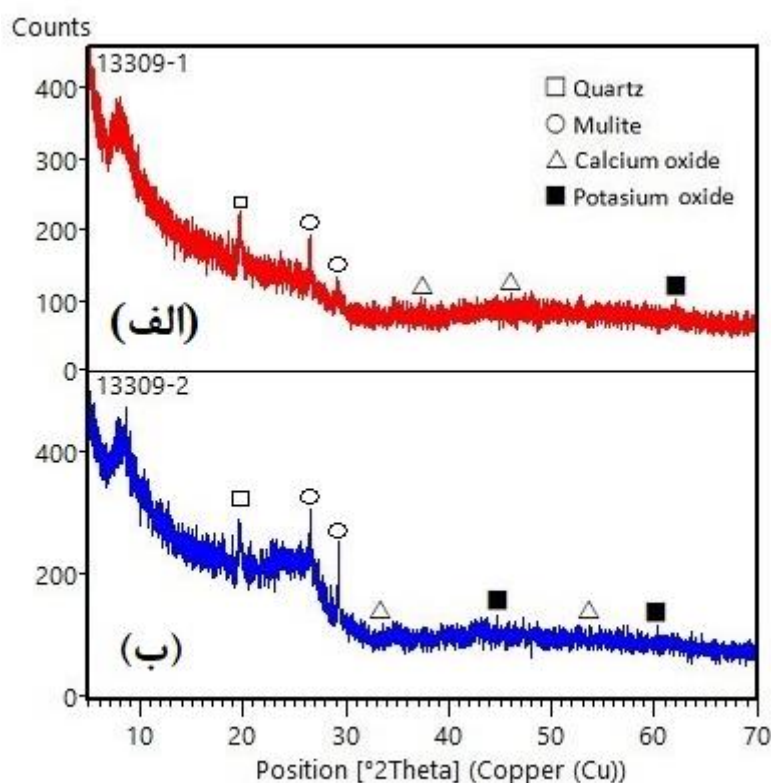
جدول ۲ آنالیز XRF نمونه خاکستر ذغال سنگ را نشان می دهد. همانطور که در این جدول می بینید، بخش عمده خاکستر حاوی اکسید های آلومینیوم و سیلیس است و مقادیر جزیی از اکسید های آهن، تیتانیم، باریوم، سدیم، منیزم و پتاسیم نیز در ترکیب دیده می شود. شکل های ۲ و ۳ به ترتیب الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده در دمای ۷۰۰ °C و ۱۱۰۰ °C را در دو حالت آسیاکاری شده (الف) و آسیاکاری نشده (ب) نشان می دهند. همانطور که در این الگوهای پراش دیده می شود فازهای کوارتز و مولایت به همراه مقادیر جزیی اکسیدهای کلسیم و پتاسیم در نمونه ها دیده می شود. عملیات آسیاکاری تاثیر چندانی روی نوع فازهای تشکیل شده نداشته است، هر چند در نمونه آسیاکاری نشده پخت شده در دمای ۱۱۰۰ °C پیک های قوی فاز مولایت دیده می شود، که نشان دهنده تشکیل مقدار زیاد فاز مایع غنی از اکسید آلومینیوم در این دما است که حین سرد شدن به فاز مولایت تبدیل شده است. وجود محتوای بالای مولایت تشکیل شده بویژه در دمای ۱۱۰۰ °C قابلیت این دسته از مواد بازیافتی برای تولید مینرال های ارزشمندی با استحکام بالا همچون مولایت را نیز مشخص می کند [۲۰]. در برخی منابع دیگر وجود فازهای مروینیت، پریکلاس و همتایت نیز در خاکستر زغال سنگ ها گزارش شده است [۲۱].

که البته وجود این فازها به میزان بیتومنی یا آنتراسیتی بودن ذغال سنگ نیز بستگی دارد. اکسید های کلسیم و پتاسیم جزو اکسیدهای شیشه ساز هستند و در مجاورت سیلیس منجر به کاهش دمای تشکیل فاز شیشه و افزایش میزان آن می شوند [۲۲]. این پدیده به خودی خود منجر به افزایش سهم تفجوشی (زینترینگ) حالت مایع در چسباندن ذرات در ساختار نهایی می شود که با توجه به نتایج آنالیز های XRD و XRF سهم این اکسیدها در ترکیب نهایی کم است و نمی توانند تاثیر زیادی در آگلومره شدن ذرات داشته باشند.

جدول ۲: آنالیز XRF نمونه خاکستر ذغال سنگ.

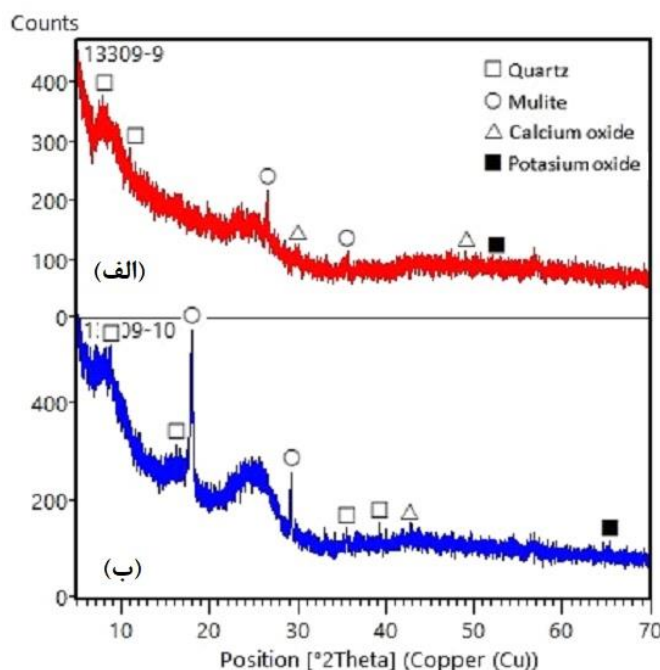
Table 2: XRF analysis of coal ash sample.

LOI	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ترکیب composition
7.29	0.31	0.33	0.03	0.04	0.06	0.03	0.02	2.37	0.05	0.09	30.6	58.53	درصد وزنی Wt.%



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده در دمای ۷۰۰ °C در دو حالت، الف) آسیاکاری شده، ب) آسیاکاری نشده.

Figure 2: X-ray diffraction pattern of samples synthesized at 700 °C in two states, a) milled, b) unmilled.

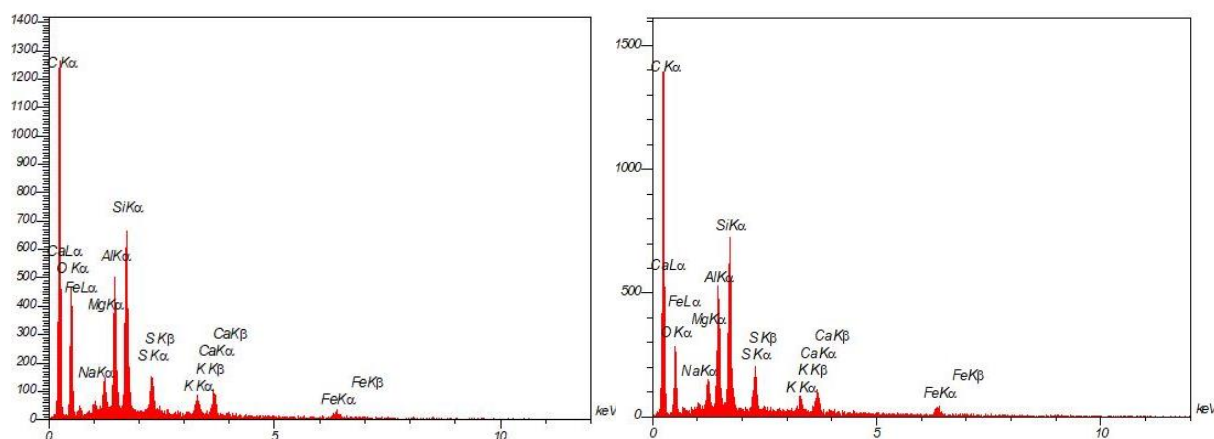


شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده در دمای 1100°C در دو حالت، الف) آسیاکاری شده، ب) آسیاکاری نشده.

Figure 3: X-ray diffraction pattern of samples synthesized at 1100°C in two states, a) milled, b) unmilled.

به منظور بررسی تکمیلی عناصر و ترکیبات موجود در ساختار نمونه ها، آنالیز EDS روی دو نمونه سنتز شده در دماهای 700°C و 1100°C انجام شد و همانطور که در شکل ۴ نتایج این آنالیز را مشاهده می کنید، پیک هایی از عناصر C, Si, Al, Ca, S, K, Na, O و Fe دیده می شود. عدم دیده شدن پیک های مربوط به کربن در آنالیز پراش اشعه ایکس را می توان به آمورف بودن کربن موجود نسبت داد، همچنین عدم مشاهده اکسید سدیم را نیز می توان به انحلال مقادیر جزئی آن در سیلیس غالب به شکل فاز شیشه نسبت داد. عدم تفاوت چشم گیر در شدت پیک های EDS مربوط به عناصر مختلف در نمونه های سنتز شده در دماهای مختلف نیز نشان گر آن است که بخش عمده مواد فرار تا دمای 700°C از ساختار خارج شده اند، و با افزایش دما تا 1100°C تغییر خاصی در ترکیب شیمیایی رخ نمی دهد، اگر چه بر اساس آنالیز پراش اشعه ایکس، افزایش دما منجر به تشکیل فازهای جدید مثل مولایت شده است. سولتانا و همکارانش نیز رویه مشابهی را در رابطه با افزایش میزان مولایت تشکیل شده در خاکستر زغال سنگ با افزایش دمای سنتز گزارش کرده اند [۲۳]. یاگو و همکارانش که روی باطله های ذغال سنگ به منظور ساخت مواد پوزولانی مورد استفاده در صنایع سیمان کار کرده اند [۲۴]، در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها قبل از فرایند حرارت دهی در دمای 600°C فازهای کائولن، میکا، کوارتز، کلسیت، دولومیت و فلدسپار را گزارش کرده اند. وجود فازهای رسی، کوارتز و فلدسپار با توجه به محتوی بالای سیلیس و اکسید آلومینیوم در چنین نمونه هایی انتظار می رود. اما از لحاظ محتوای اکسید کلسیم ظاهراً نمونه مورد مطالعه این محققان در مقایسه با تحقیق حاضر مقادیر بالاتری کلسیت دارد که کاربرد آن را بعنوان یک افزودنی سیمان میسر می کند. این محققان همچنین از نمونه ها قبل و بعد از عملیات حرارتی SEM و آنالیز عنصری EDS گرفته اند که تحقیق آنها نشان می دهد که محتوی مواد فرار پس از انجام عملیات حرارتی ۲۰ تا ۲۶ درصد کاهش می یابد و

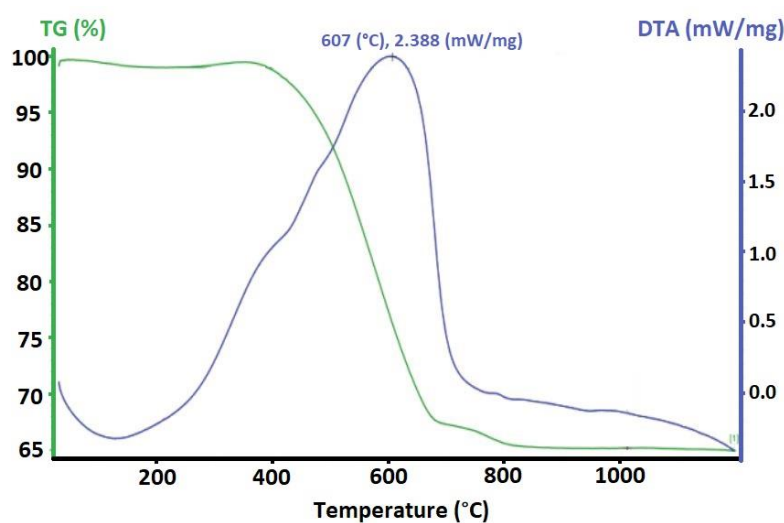
مورفولوژی ذرات نیز مقداری پفکی شکل می شود، هر چند میزان تخلخل ها و حفرات ایجاد شده در محصول نهایی به اندازه نمونه های سنتر شده در تحقیق حاضر نیست.



شکل ۴: آنالیز EDS نمونه های سنتر شده در دمای ۷۰۰ °C (سمت راست) و دمای ۱۱۰۰ °C (سمت چپ).

Figure 4: EDS analysis of samples centered at 700 °C (right) and 1100 °C (left).

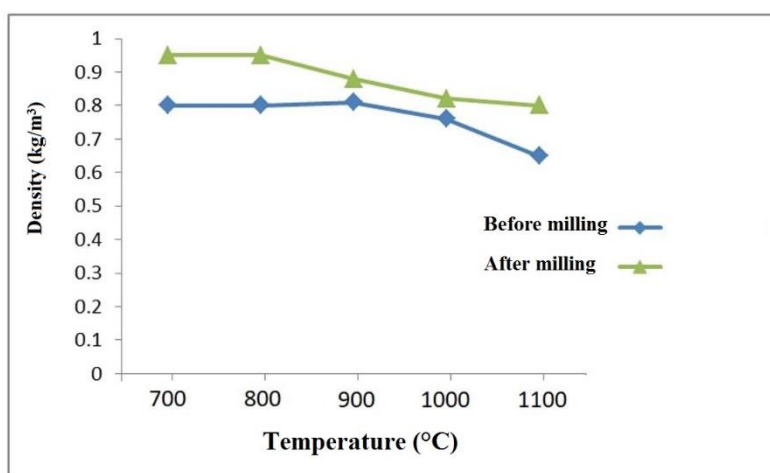
نتایج آزمایش آنالیز حرارتی روی نمونه ذغال سنگ معدن زرد در شکل ۵ آورده شده است و همانطور که در این شکل ملاحظه می کنید منحنی DTA نشان گر یک پیک گرماگیر اولیه همراه با کاهش وزن جزیی اولیه در دمای ۱۸۰ °C است، که چون همراه با کاهش وزن است احتمالاً ناشی از خروج آب از داخل نمونه است. در ادامه نمونه در دمای ۶۰۷ °C یک پیک گرمازای قوی همراه با کاهش وزن زیاد از خود نشان می دهد، که نشانگر اوج فرایند احتراق مواد کربنی داخل نمونه است. این پیک گرمازا تقریباً در دمای ۷۲۰ °C تمام می شود، بنابراین این دما برای سوزاندن کربن و مواد فرار داخل نمونه در شرایط گرم کردن آهسته کافی است. همچنین این نتایج تایید کنند نتایج آنالیز EDS است که نشان می داد افزایش دمای سنتر از ۷۰۰ °C تا ۱۱۰۰ °C تاثیر خاصی روی ترکیب شیمیایی نمونه ها ندارد، چون بخش عمده مواد فرار تا دمای ۷۰۰ °C از ساختار نمونه خارج می شوند.



شکل ۵: آنالیز حرارتی (TG/DTA) نمونه ذغال سنگ استفاده شده [۲۵].

Figure 5: TG/DTA thermal analysis of the coal sample

شکل ۶ نتایج اندازه گیری چگالی ذرات معلق روی آب جدا شده در نمونه های آسیاکاری شده و آسیاکاری نشده که در محدوده دمایی 700°C تا 1100°C را نشان می دهد. همانطور که دیده می شود، نمونه های آسیاکاری شده دارای میزان چگالی بالاتری بوده و با افزایش دمای سنتز چگالی ذرات متخلخل بدست آمده پایین تر آمده است. کاهش چگالی ذرات با افزایش دمای سنتز می تواند ناشی از این باشد که مکانیزم ایجاد حفرات بیشتر ناشی از خروج شدیدتر گازهای فرار از داخل ساختار در دماهای سنتز بالا بر مکانیزم زینتر شدن و به هم پیوستن ذرات در دماهای بالا [۲۶] غلبه کرده است.



شکل ۶: نتایج اندازه گیری چگالی ذرات معلق روی آب جدا شده در نمونه های آسیاکاری شده و آسیاکاری نشده که در محدوده دمایی 700°C تا 1100°C

Figure 6: The results of measuring the particle size of suspended particles on water separated in milled and unmilled samples in the temperature range of 700°C to 1100°C .

۴- نتیجه گیری

حباب میکروگلس با چگالی ذرات در محدوده $0.7 - 0.95 \text{ g/cm}^3$ از خاکستر ذغال سنگ معدن زرنند کرمان با حرارت دهی در محدوده دمایی 700°C تا 1100°C با موفقیت جداسازی و تهیه شدند. بر اساس ارزیابی های میکروسکوپ الکترونی شکل این ذرات کاملاً کروی نبوده و بیشتر ساختاری نا منظم و بسیار متخلخل داشتند. این مورفولوژی ناشی از فرایند خروج سریع مواد فرار در دمای سنتز بالا از داخل ساختار معدنی می باشد، که کاربرد آنها را بعنوان مواد سبک ساختاری تسهیل می کند. بر اساس آنالیز EDS در خاکستر ذغال سنگ معدن زرنند ترکیبات مربوط به عناصر C, Si, Al, Ca, S, K, Na, O و Fe دیده می شوند. همچنین بر اساس آنالیز XRD فازهای مینرالی مولایت، اکسید کلسیم و پتاسیم و کوارتز دیده می شوند. وجود مقدار زیادی فاز مولایت در این دسته از مواد، بویژه در نمونه سنتز شده در دمای 1100°C ، بر اساس آنالیز پراش اشعه ایکس اثبات شده است. وجود مولایت می تواند نشان دهنده استحکام مناسب این ذرات جهت کاربردهایی در صنایع سیمان جهت تولید بتن های فوق سبک و یا بعنوان پروپانت در صنایع نفتی باشد.

References

- [1] Shekhovtsov V, Kaz'mina O, Skripnikova N, Skirdin K, Bakshanskii RY, Belyaeva A. (2023) "Properties of Hollow Glass Microspheres Obtained in a Propane-Air Torch". *Glass and Ceramics*. 80 (3):125-30. <https://doi.org/10.1007/s10717-023-00570-0>
- [2] Hosseini H, Guo F, Barati Ghahfarokhi R, Aryana SA. (2020) "Microfluidic fabrication techniques for high-pressure testing of microscale supercritical CO₂ foam transport in fractured unconventional reservoirs". *Journal of Visualized Experiments*. 161
- [3] Wu C, Xu M, Su Y, Wang X, Jin C. (2023) "Development of a glass microbubble-based lightweight strain hardening cementitious composite (LW-SHCC): Experiment and numerical simulation". *Case Studies in Construction Materials*. 19-02598. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02598>
- [4] Bing S, (2021) "Mechanical Properties of Vitrified Micro Bubbles Recycled Concrete Mixed with Calcined Diatomite". *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*; IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/781/5/052011>
- [5] Kato T, Ushijima H, Katsumata M, Hyodo T, Shimizu Y, Egashira M. (2002) "Fabrication of hollow alumina microspheres via core/shell structure of polymethylmethacrylate/alumina prepared by mechanofusion". *Journal of Materials science*. 37:2317-21. <https://doi.org/10.1023/A:1015381603159>
- [6] Yung KC, Zhu B, Yue TM, Xie C. (2009) "Preparation and properties of hollow glass microsphere-filled epoxy-matrix composites". *Composites science and technology*. 69(2), 260-264. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.014>
- [7] Yamada K, Hirano H, Kusaka M, Tanaka M. (2001) "Hollow aluminosilicate glass microspheres and process for their production". *Google Patents*;
- [8] Bruinsma PJ, Kim AY, Liu J, Baskaran S. (1997) "Mesoporous silica synthesized by solvent evaporation: spun fibers and spray-dried hollow spheres". *Chemistry of Materials*. 9(11):2507-12. <https://doi.org/10.1021/cm970282a>
- [9] Raszewski FC, Hansen EK, Schumacher RF, Peeler DK. (2008) "Preparation and characterization of porous-walled hollow glass microspheres". *Savannah River National Laboratory, Process Science and Engineering Section, Aiken, SC*. 29808.
- [10] Noble PF, Cayre OJ, Alargova RG, Velez OD, Paunov VN. (2004) "Fabrication of "hairy" colloidosomes with shells of polymeric microrods". *Journal of the American Chemical Society*. 126 (26):8092-3. <https://doi.org/10.1021/ja047808u>
- [11] Xu N, Dai J, Tian J, Ao X, Shi L, Huang X, et al. (2011) "Synthesis of hollow glass-ceramics microspheres via template method". *Materials Research Bulletin*. 46(1):92-7. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.09.037>
- [12] Mahmoud M, Kraxner J, Elsayed H, Bernardo E, Galusek D. (2023) "Fabrication and environmental applications of glass microspheres: A review". *Ceramics International*. 49 (24):39745-39759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.040>
- [13] Vilakazi AQ, Ndlovu S, Chipise L, Shemi A. (2022) "The recycling of coal fly ash: A review on sustainable developments and economic considerations". *Sustainability*. 14(4):1958 <https://doi.org/10.3390/su14041958>

- [14] Mondal A, Goswami L, Hussain N, Barman S, Kalita E, Bhattacharyya P, et al. (2020) "Detoxification and eco-friendly recycling of brick kiln coal ash using *Eisenia fetida*: a clean approach through vermitechology". *Chemosphere*. 244:125470. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125470>
- [15] Raza A, Saad N, Elhadi KM, Azab M, Deifalla AF, Elhag AB, et al. (2022) "Mechanical, durability, and microstructural evaluation of coal ash incorporated recycled aggregate concrete: An application of waste effluents for sustainable construction". *Buildings*. 12(10):1715 <https://doi.org/10.3390/buildings12101715>
- [16] Lu X, Liu B, Zhang Q, Wen Q, Wang S, Xiao K, et al. (2022) "Recycling of coal fly ash in building materials: a review". *Minerals*. 13(1):25. <https://doi.org/10.3390/min13010025>
- [17] Li X, Ma B, Wang C, Chen Y, Yang W, Zhang W. (2022) "A sustainable process to recycle aluminum from coal fly ash for simultaneous removal of iron: Solid waste management and evaluation". *Minerals Engineering*. 184:107638. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107638>
- [18] Yao ZT, Ji XS, Sarker P, Tang J, Ge L, Xia M, et al. (2015) "A comprehensive review on the applications of coal fly ash". *Earth-science review*. 141, 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>
- [19] Shahmohamadi N, Tahmasebi K. (2020) "Fabrication and characterization of glass microbubbles". 9th International Conference on Materials Engineering and Metallurgy (In Persian).
- [20] Li Y, Lu J, Zeng Y, Liu Z, Wang C. (2018) "Preparation and characterization of mullite powders from coal fly ash by the mullitization and hydrothermal processes". *Materials Chemistry and Physics*. 213:518-24. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.056>
- [21] Alterary SS, Marei NH. (2021) "Fly ash properties, characterization, and applications: A review". *Journal of King Saud University-Science*. 101536 (6), 33. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101536>
- [22] Marqusian V. "Glasses; structure, properties and applications (2000)". Iran University of Science and Technology, (In Persian).
- [23] Sultana P, Das S, Bagchi B, Bhattacharya A, Basu R, Nandy P. (2011) "Effect of size of fly ash particle on enhancement of mullite content and glass formation". *Bulletin of Materials Science*. 34 :1663-70. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0374-z>
- [24] Yagüe S, Sánchez I, Vigil de La Villa R, García-Giménez R, Zapardiel A, Frías M. (2018) "Coal-mining tailings as a pozzolanic material in cements industry". *Minerals*. 8 (2):46. <https://doi.org/10.3390/min8020046>
- [25] Mansouri A, Tahmooreesi M, Ebrahimi A. (2019) "Production Of Lightweight Aggregate Using Zarand Coal Processing Plant Tailings". *Journal of Mineral Resources Engineering*. 3(4):107-20. <https://doi.org/10.30479/JMRE.2019.1588>
- [26] Skrifvars B-J, Hupa M, Backman R, Hiltunen M. (1994) "Sintering mechanisms of FBC ashes". *Fuel*. 73(2):171-6. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90110-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90110-4)