
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 27
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

ELŻBIETA GIERGICZNY*

Identyfikacja zanieczyszczeń w popiołach lotnych dostarczanych do producentów materiałów budowlanych

Słowa kluczowe: popiół lotny, zanieczyszczenia, skład fazowy, dyfraktometria rentgenowska.

W artykule przedstawiono rezultaty badań mających na celu identyfikację zanieczyszczeń, które mogą się znajdować w popiołach lotnych dostarczanych do producentów materiałów budowlanych. W prowadzonych badaniach wykorzystano głównie metodę dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Stwierdzono, że obecne w popiołach lotnych zanieczyszczenia nie pochodzą z procesu wytwarzania popiołów w elektrowniach i elektrociepłowniach, ich źródłem jest środek transportu lub magazyn przejściowy.

1. Wprowadzenie

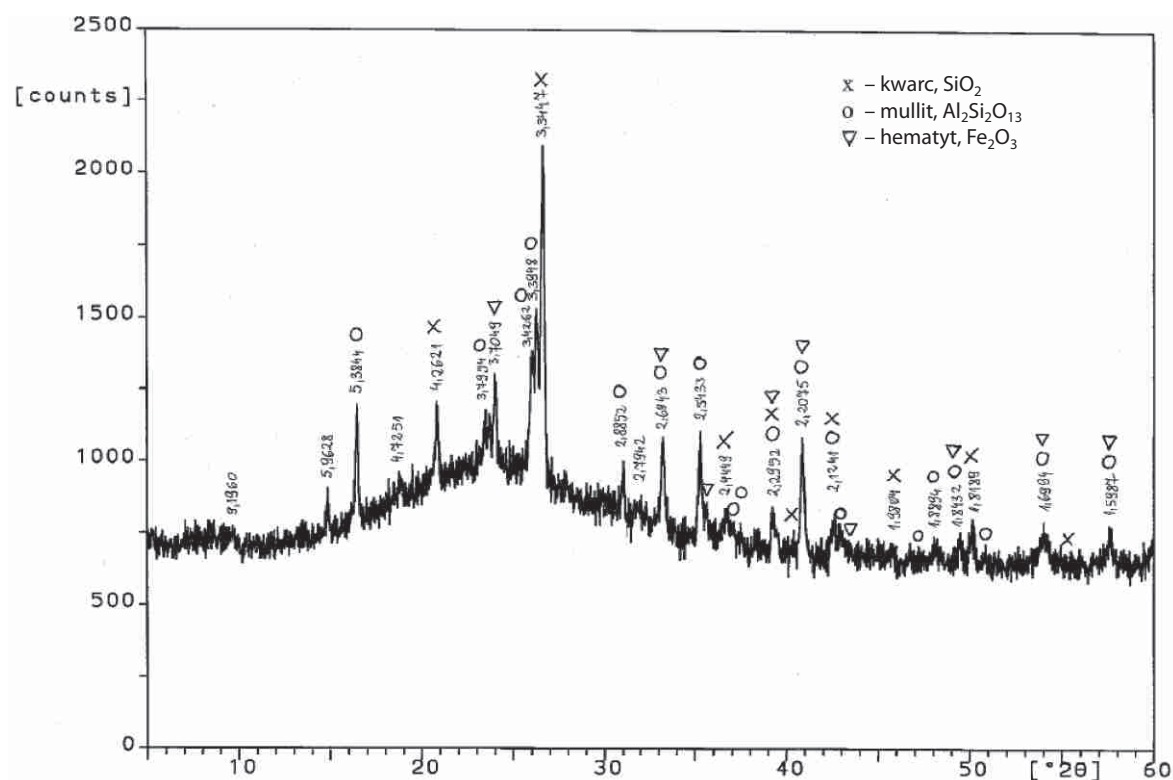
Producenci i profesjonalni dystrybutorzy dokładają wszelkich starań, aby produkowane popioły lotne były odpowiedniej jakości. W tym celu prowadzą ciągłą kontrolę zgodnie z wymaganiami przedmiotowych norm. Popioły lotne krzemionkowe stosowane jako dodatek do betonu i cementu muszą spełniać wymagania zawarte w PN-EN 451-1 i PN-EN 197-1 [1–2]. Według definicji zawartej w normie PN-EN 451-1 „popiół lotny jest to drobno uziarniony pył składający się głównie z kulistych zeszkliwionych ziaren, otrzymywany przy spalaniu pyłu węglowego, przy udziale lub bez udziału materiałów współspalanych, wykazujący właściwości pucolanowe i zawierający przede wszystkim SiO_2 i Al_2O_3 ”.

Głównym składnikiem fazowym popiołu lotnego krzemionkowego jest faza szklista (30–80%). Fazami krystalicznymi występującymi w tych popiołach są najczęściej kwarc, mullit, hematyt i magnetyt [3]. Na rycinie 1 przedstawiono typowy dyfraktogram popiołu lotnego krzemionkowego, a na rycinie 2 jego obraz mikroskopowy SEM.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.giergiczny@icimb.pl

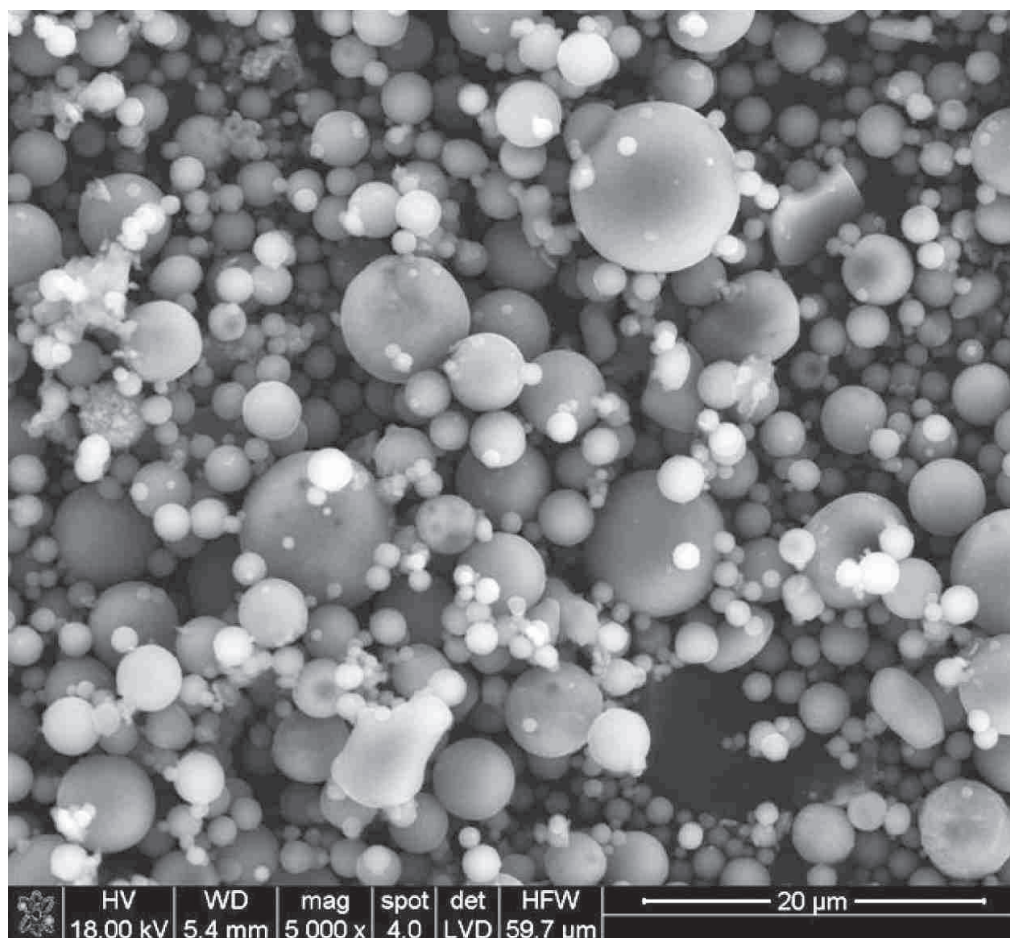
Zdarza się jednak, że popioły, które zostały wysłane do odbiorcy są przez nich reklamowane ze względu na obecne w nich zanieczyszczenia, które najczęściej nie są związane z procesem ich otrzymywania w trakcie spalania pyłu węglowego. W takiej sytuacji producenci popiołów starają się wyjaśnić, jakie są to zanieczyszczenia i jakie jest ich źródło. Sytuacje takie są przedmiotem reklamacji związanych z jakością popiołu lotnego i przysparzają producentom (dystrybutorom) dodatkowych kłopotów.

W prezentowanym artykule przedstawiono identyfikację zanieczyszczeń w wybranych, kwestionowanych jakościowo partiach popiołów lotnych, które zostały dostarczone do badań przez producentów popiołów.



Ź r ó d ł o: Ryc. 1-8 – opracowanie własne.

Ryc. 1. Dyfraktogram popiołu lotnego krzemionkowego



Ryc. 2. Obraz mikroskopowy SEM – ziarna popiołu lotnego krzemionkowego

2. Wyniki badań i ich omówienie

Celem prowadzonych badań była identyfikacja zanieczyszczeń znajdujących się w popiołach lotnych dostarczanych do producentów materiałów budowlanych oraz wskazanie potencjalnych źródeł ich pochodzenia.

Przedmiotem badań były próbki popiołów lotnych krzemionkowych, zareklamowane przez odbiorców popiołów, ze względu na obecne w nich niepożądane zanieczyszczenia. Wybrano trzy przypadki, a badane popioły oznaczono jako: popiół lotny 1, popiół lotny 2 i popiół lotny 3.

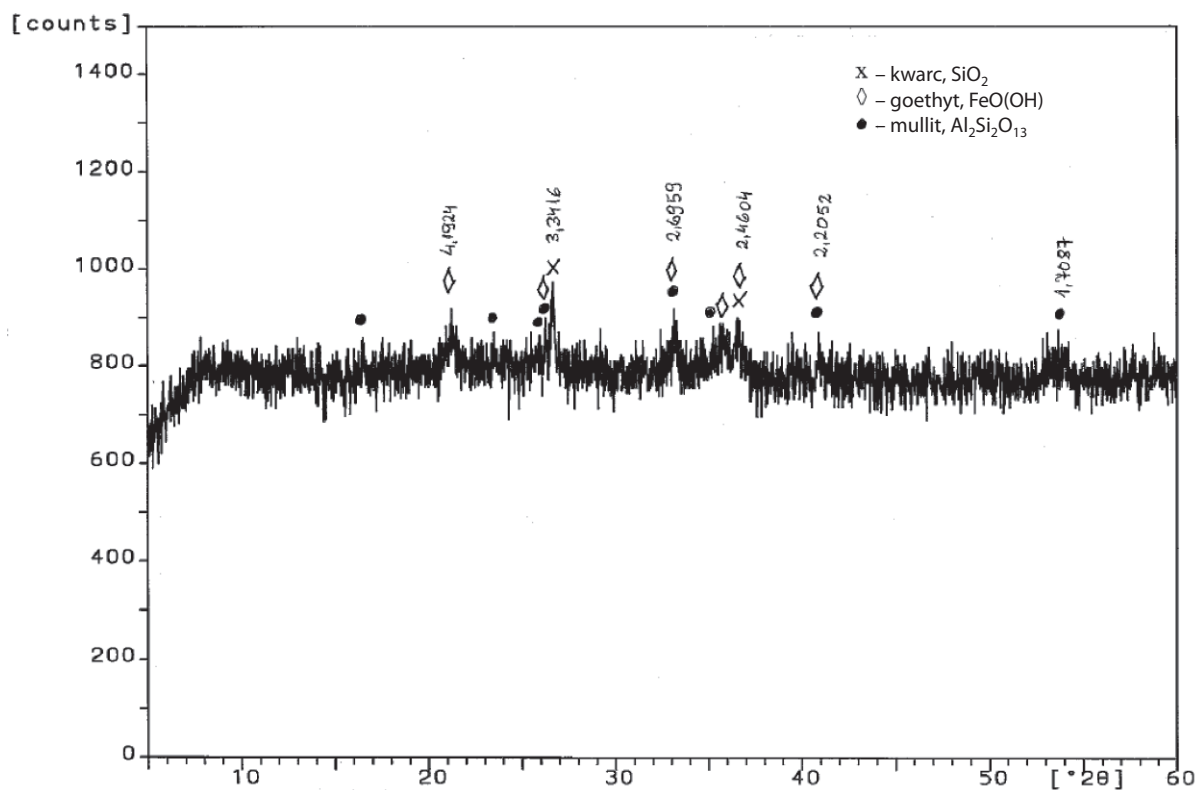
Do identyfikacji zanieczyszczeń posługiwano się głównie metodą proszkową dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy wykorzystaniu dyfraktometru X'Change firmy Philips (promieniowanie $\text{CuK}\alpha$). Pomiary zostały wykonane w zakresie kątów ugięcia 2θ od 5° do 60° , przy szybkości rejestracji $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$. Do identyfikacji faz, których refleksy zostały zarejestrowane na dyfraktogramach, wykorzystano program PC-Identify wyposażony w bazę danych rentgenograficznych JCPDS.

W przypadku popiołu lotnego 1 wykonano również termiczną analizę różnicową (DTA) i analizę termogravimetryczną (TG). Badania te przeprowadzono na termoanalyzerze TA-1 firmy Mettler.

Wstępna ocena makroskopowa (wizualna) zareklamowanych popiołów pozwoliła na stwierdzenie, że zawierają one ziarna, które wyróżniają się inną barwą i kształtem na tle typowych ziaren popiołów lotnych.

Popiół lotny 1

Badaniom poddano wyselekcjonowany materiał zawierający obok typowych ziaren popiołu lotnego znaczną ilość płaskich ziaren o nieregularnych kształtach. Analiza dyfraktometryczna wykazała, że badaną próbkę stanowi przede wszystkim faza bezpostaciowa (świadczy o tym podniesione tło dyfraktogramu) oraz niewielka ilość faz krystalicznych: kwarcu SiO_2 , mullitu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ i goethytu $\text{FeO}(\text{OH})$, który nie powinien występować w popiele lotnym (ryc. 3).

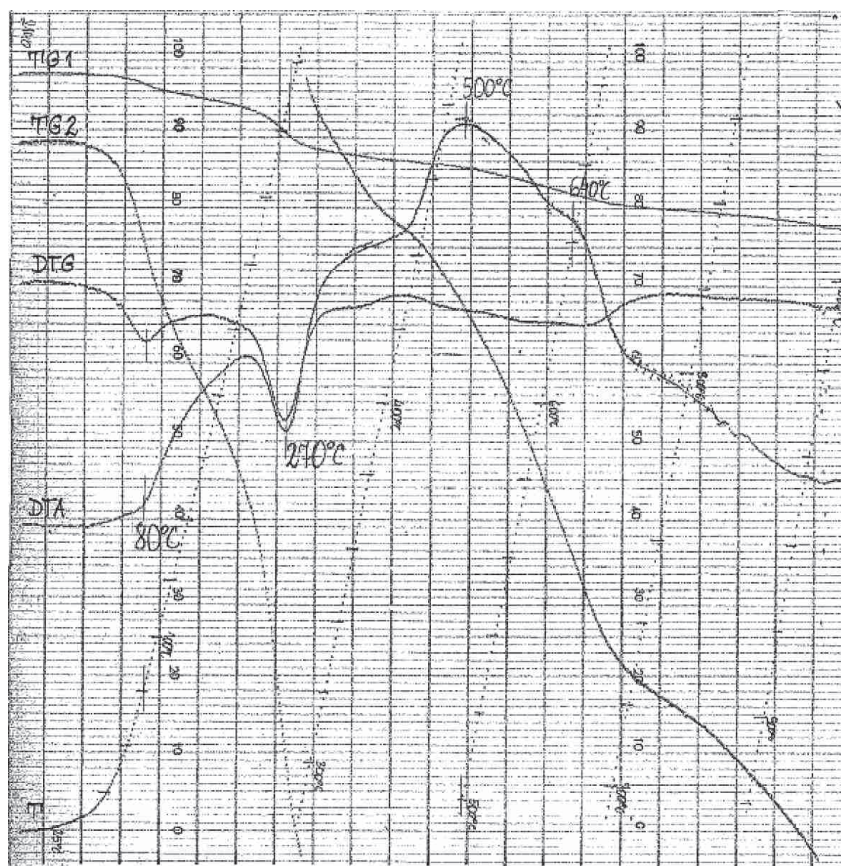


Ryc. 3. Dyfraktogram płaskich cząstek wyselekcjonowanych z popiołu lotnego 1

W celu potwierdzenia obecności goethytu w badanym materiale wykonano oznaczenie z wykorzystaniem termicznej analizy różnicowej w zakresie temperatury 25–1000°C, przy szybkości grzania 10°C/min. Przebieg krzywych DTA, TG i DTG dla badanej próbki popiołu lotnego przedstawiono na rycinie 4. Na krzywej DTA zarejestrowane zostały następujące efekty termiczne:

- efekt endotermiczny z maksimum w temperaturze 80°C związany ze stratą zaadsorbowanej wody (wilgoci);
- efekt endotermiczny z maksimum w temperaturze 270°C związany najprawdopodobniej z utratą wody strukturalnej przez goethyt: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (niespotykany efekt dla popiołów lotnych krzemionkowych);
- dwa nakładające się na siebie efekty egzotermiczne z maksimum w temperaturze 500°C i 640°C związane z procesem utleniania substancji organicznych (spalanie koksiku).

Ubytki masy związane z poszczególnymi efektami termicznymi zarejestrowano na krzywych TG1 i TG2.



Ryc. 4. Przebieg krzywych DTA, TG i DTG dla płaskich cząstek wyselekcjonowanych z popiołu lotnego 1

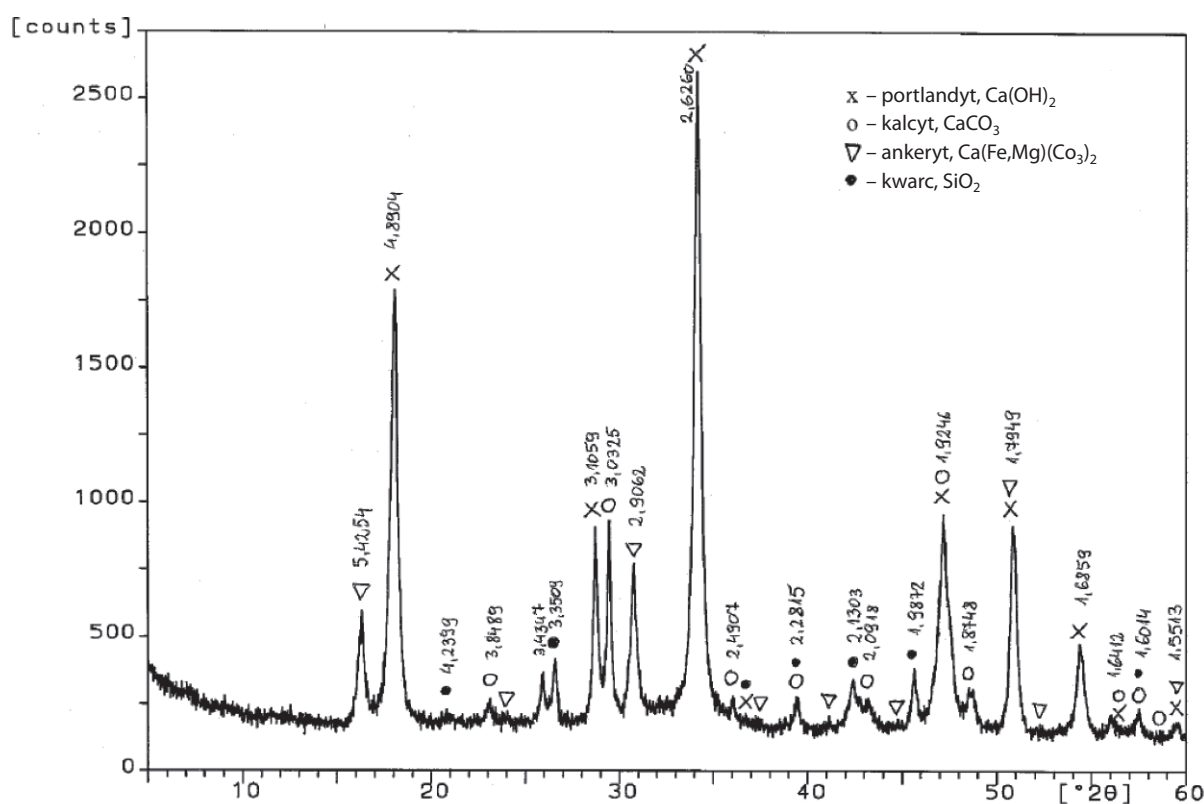
Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że płaskie cząstki o nieregularnych kształtach (posiadające właściwości magnetyczne), obecne w próbce popiołu lotnego 1, nie powstały w procesie spalania pyłu węglowego w kotłach elektrowni. Są to zanieczyszczenia, które najprawdopodobniej dostały się do popiołu lotnego podczas jego transportu bądź magazynowania. Obecne w popiele zanieczyszczenia są związkami żelaza. Potwierdza to

brunatna barwa proszku, który otrzymano po ich roztarciu, a przede wszystkim obecność w nich goethytu. Mineral ten traci wodę strukturalną w temperaturze ok. 300°C [4], nie mógł więc powstać podczas procesu spalania węgla (temperatura w palenisku powyżej 1200°C).

Popiół lotny 2

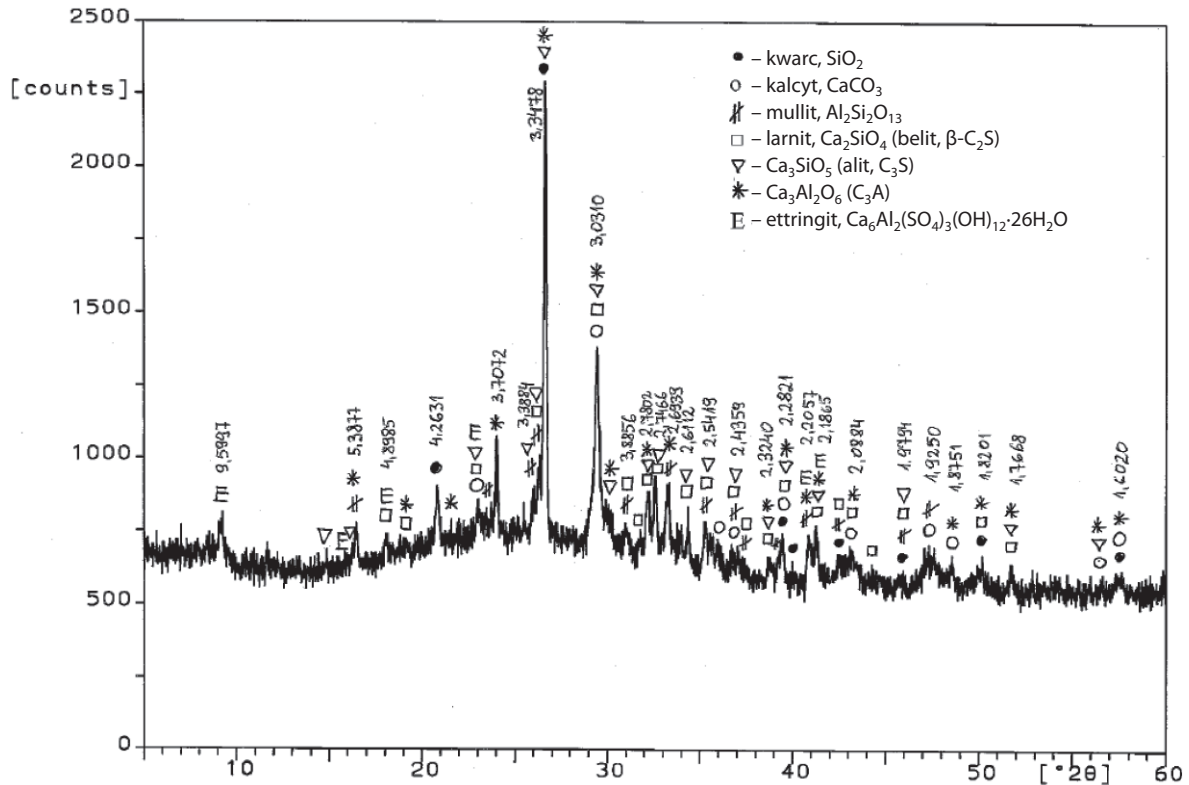
Ocena makroskopowa pozwoliła na stwierdzenie obecności w dostarczonym popiele obecności nietypowych ziaren o białej i jasnoszarej barwie. Badania identyfikacyjne przeprowadzono dla frakcji popiołu lotnego odsianej na sicie o boku oczka kwadratowego 0,400 mm (> 0,400 mm), z której wyselekcjonowano oddzielnie białe i szare cząstki o nieregularnym kształcie.

Dyfraktogramy odsianych frakcji przedstawiono na rycinach 5 i 6.



Ryc. 5. Dyfraktogram białych cząstek wyselekcjonowanych z popiołu lotnego 2

Analiza refleksów zarejestrowanych na dyfraktogramach wykazała, że w próbce składającej się z białych cząstek obecne są następujące fazy krystaliczne: portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kalcyt CaCO_3 , ankeryt $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$ i kwarc SiO_2 (ryc. 5), natomiast w próbce, którą stanowiły szare wtrącenia: kwarc SiO_2 , mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, kalcyt CaCO_3 , larnit Ca_2SiO_4 , krzemian trójwapniowy Ca_3SiO_5 , glinian trójwapniowy $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ i ettringit $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (ryc. 6).



Ryc. 6. Dyfraktogram szarych cząstek wyselekcjonowanych z popiołu lotnego 2

Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że obecne w próbce popiołu lotnego 2 białe cząstki to najprawdopodobniej wapno hydratyzowane, które uległo częściowej karbonatyzacji, lub zhydratyzowane i częściowo skarbonatyzowane wapno palone. Szare cząstki stanowił przemieszany z popiołem lotnym częściowo zhydratyzowany cement. O obecności popiołu lotnego świadczy występowanie w badanym materiale kwarcu i mullitu, natomiast o obecności cementu – występowanie minerałów charakterystycznych dla klinkieru portlandzkiego: larnitu Ca_2SiO_4 (belitu $\beta\text{-C}_2\text{S}$), krzemianu trójwapniowego Ca_3SiO_5 (alitu C_3S) i glinianu trójwapniowego $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A). Cement pod wpływem wilgoci uległ częściowej hydratacji z utworzeniem m.in. ettringitu i wodorotlenku wapnia (portlandytu), przekształconego następnie w kalcyt. Częściowo zhydratyzowane konglomeraty ziaren cementu zostały oblepione przez drobne ziarna popiołu lotnego krzemionkowego.

Popiół lotny 3

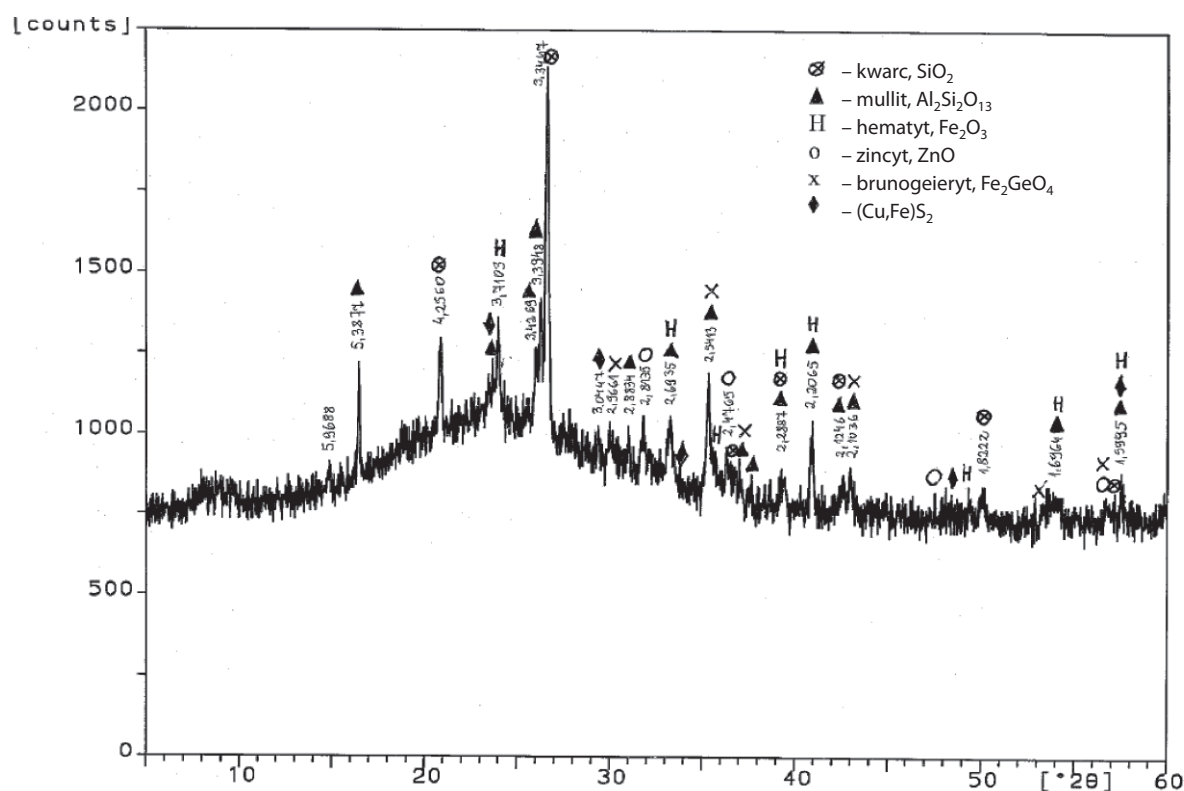
W przypadku popiołu lotnego 3 identyfikację składu fazowego przeprowadzono dla próbki popiołu z obecnymi w nim zanieczyszczeniami, jak i dla zanieczyszczeń o brunatnym zabarwieniu, które wyselekcjonowano z badanego materiału poprzez odsianie na sicie o boku oczka kwadratowego 0,400 mm ($> 0,400$ mm). Otrzymane dyfraktogramy przedstawiono na rycinach 7 i 8.

Analiza dyfraktogramu średniej próbki badanego materiału (popiołu lotnego 3) (ryc. 7) pozwoliła na identyfikację następujących fazy krystalicznych:

a) typowych dla popiołu lotnego krzemionkowego: kwarcu SiO_2 , mullitu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ i hematytu Fe_2O_3 ;

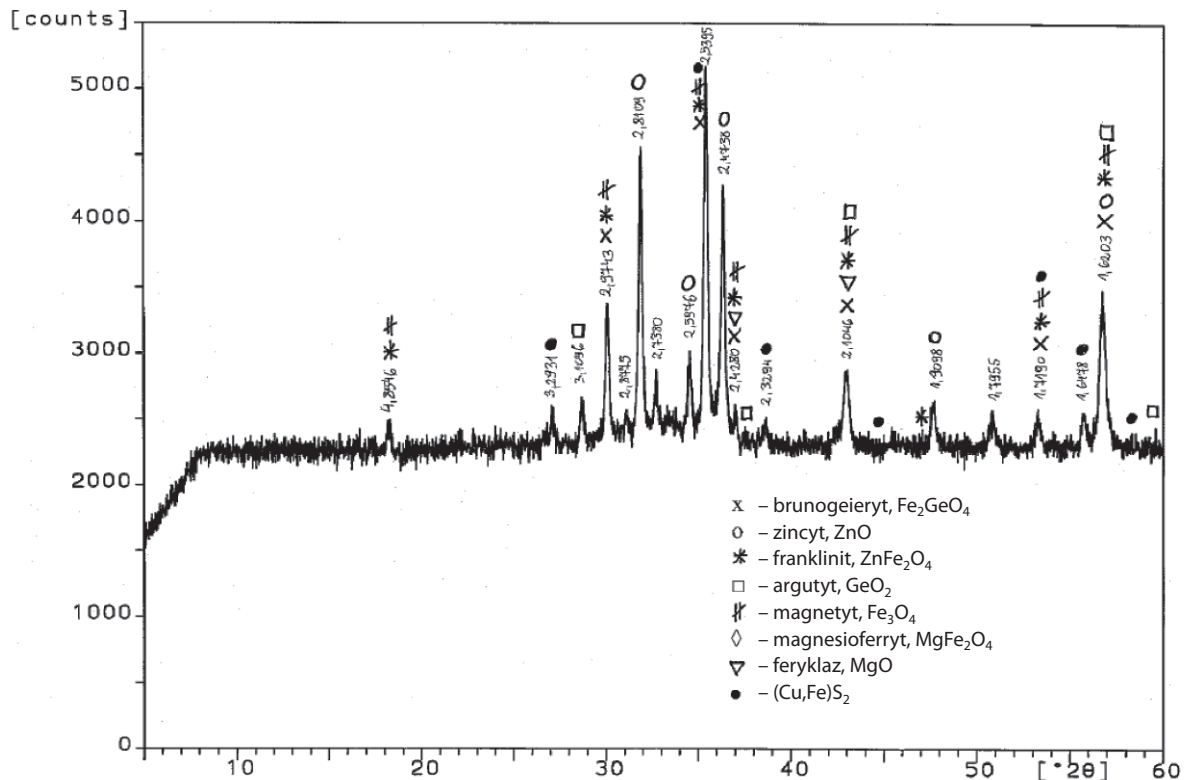
b) pochodzących od zanieczyszczeń: zyncytu ZnO , brunogeierytu Fe_2GeO_4 i CuFeS_2 .

Na tej podstawie można było stwierdzić, że badany popiół lotny był zanieczyszczony innym składnikiem.



Ryc. 7. Dyfraktogram popiołu lotnego oznaczonego jako popiół lotny 3

Analizując dyfraktogram wyseparowanych zanieczyszczeń o brunatnym zabarwieniu stwierdzono, że zawierają one przede wszystkim związki żelaza (brunogeieryt Fe_2GeO_4 , franklinit ZnFe_2O_4 , magnetyt Fe_3O_4 , magnesioferyt MgFe_2O_4 i $(\text{Cu},\text{Fe})\text{S}_2$ oraz tlenki ZnO , MgO i GeO_2 (ryc. 8). W badanym materiale nie zidentyfikowano obecności faz krystalicznych pochodzących od popiołu lotnego.



Ryc. 8. Dyfraktogram brunatnych cząstek wyselekcjonowanych z popiołu lotnego 3

Źródłem zanieczyszczeń były prawdopodobnie pyły z odpylania pieców w hutnictwie stali, których przewoźnik w całości nie wypompował ze środka transportu.

3. Podsumowanie

Zanieczyszczenia popiołów lotnych innymi substancjami są powodem reklamacji i kłopotów w relacjach handlowych. Jak pokazują przeprowadzone badania, ich źródłem nie są producenci popiołów lotnych (elektrownie, elektrociepłownie), lecz środki transportu (nie wyklucza się także zanieczyszczeń w trakcie magazynowania). Przewoźnicy współpracując z producentami różnych materiałów sypkich, nie oczyszczając dokładnie swoich środków transportu (beczek), mogą powodować reklamacje. W krańcowych przypadkach niektóre zanieczyszczenia, np. związki cynku, mogą znacząco wydłużyć czasy wiązania cementów i zmienić właściwości wytrzymałościowe produkowanego betonu*.

Literatura

[1] PN-EN 451-1:2012 – Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.

* Praca została sfinansowana ze zleceń klientów zewnętrznych.

- [2] PN-EN 197-1:2012 – Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [3] G i e r g i c z n y Z., *Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*, Wydawnictwo PK, Kraków 2006.
- [4] B o l e w s k i A., *Mineralogia szczegółowa*, wyd. 3 zaktual., Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1982.

ELŻBIETA GIERGICZNY

IDENTIFICATION OF IMPURITIES IN FLY ASHES DELIVERED TO
MANUFACTURERS OF BUILDING MATERIALS

Keywords: fly ash, impurities, phase composition, X-ray diffraction.

In this paper the results of identification of impurities in fly ashes delivered to manufacturers. In this study, mainly used powder X-ray diffraction (XRD). It was found that present in the fly ashes impurities do not come from the manufacturing process in power plants and thermal-electric power stations. Their source is the means of transport or transitory magazine.