

Martyna Tomaszewicz
Michalina Kotyczka-Morańska
Jarosław Zuwała
Institut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA ANALIZY TERMOGRAWIMETRYCZNEJ DO SZYBKIEGO OZNACZANIA STRAT PRAŻENIA W POPIELE LOTNYM

STRESZCZENIE

Przeprowadzono wstępne badania mające na celu określenie możliwości wykorzystania analizy termogravimetrycznej do szybkiego oznaczania strat prażenia w próbce popiołu lotnego. Badania te były prowadzone w odniesieniu do procedury określonej normą amerykańską ASTM D7348-13. Analiza przebiegu krzywych termogravimetrycznych pozwoliła na modyfikację programu temperaturowego, tak by końcowy wynik był osiąganym w czasie krótszym niż 30 minut. Uzyskane zależności ujawniły, że czas oznaczenia ma istotny wpływ na końcowy wynik, a oznaczana wartość LOI rośnie wraz z wydłużaniem czasu analizy. Jest to z dużą pewnością efekt przebiegu reakcji transformacji składników mineralnych. W oparciu o uzyskane dane można jednoznacznie stwierdzić, że analiza termogravimetryczna pozwala na szybkie oznaczenie strat prażenia popiołów lotnych. Wykorzystanie tej techniki zamiast metody klasycznej może przyczynić się do zwiększenia ich stopnia zagospodarowania lub/i ograniczenia kosztów związanych z ich zwrotem w przypadku, gdy nie spełniają kryteriów określonych przez odbiorców.

1. WPROWADZENIE

Oznaczenie strat prażenia (ang. LOI – loss-on-ignition) od wielu już lat służy określeniu zawartości niespalonego węgla (w postaci odgazowanego karbonizatu, koksiku) w popiele lotnym. Parametr ten jest

szczególnie istotny, gdyż udział niespalonego węgla jest bezpośrednio powiązany z wydajnością procesu spalania.

Straty prażenia w większości przypadków mieszczą się w granicach 2-5% mas., niemniej jednak zdarzają się popioły lotne, dla których ten parametr osiąga wartość nawet 20% mas. Udział niespalonego węgla w popiele rośnie, gdy w układach spalania wykorzystuje się technologie redukcji zawartości tlenków azotu w spalinach. Parametr ten ma także związek ze składem popiołu – wysokowapniowe popioły lotne wykazują LOI na poziomie niższym niż 1% [1]. Niemniej jednak fizykochemiczne właściwości popiołów lotnych, ale przede wszystkim ich wysoka dostępność i uwarunkowania środowiskowe związane z ich zagospodarowaniem, powodują, że materiał ten znajduje szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Jeśli wartość strat prażenia jest niższa niż 5% mas., popiół lotny może zostać wykorzystany w przemyśle budowlanym (m.in. do produkcji betonu).

Obecność niespalonego węgla skutkuje jednakże wieloma ograniczeniami w zastosowaniu jako komponentu mieszanek betonowych. Bardzo często zabarwienie betonu i zapraw murarskich, otrzymanych z udziałem popiołu lotnego charakteryzującego się wysokimi stratami prażenia, może być ciemnoszare lub nawet czarne [2]. Gdy w popiele lotnym obecny jest stosunkowo duży nadmiar koksiku, zwiększa się zapotrzebowanie na wodę przez mieszanki popiołowo-cementowe a także pogorszeniu ulegają ich właściwości reologiczne [1]. Dodatkowo, zastosowanie popiołu lotnego zwiększa wymaganą ilość dodatków napowietrzających beton (ang. AEAs, air entraining admixtures) [2]. Ponieważ, zamiast stabilizować powierzchnię kontaktu pomiędzy powietrzem a mieszaniną wody i cementu, domieszki te, przez swój polarny charakter, są silnie adsorbowane na niepolarną powierzchnię koksiku [3-4].

Oznaczenie strat prażenia wykonuje się, w zależności od metody, w zakresie temperatur od 750 do 950°C, przyjmując założenie, że ubytek masy jest bezpośrednio powiązany z udziałem substancji palnej. Norma amerykańska ASTM D7348-13 „Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues” zakłada wykonanie pomiaru w dwóch temperaturach – 750 lub 950°C w piecu mufowym w przepływie powietrza aż do momentu uzyskania pozostałości o stałej masie. Mimo bardzo szerokiego wykorzystania tej procedury, kilka prac naukowych opublikowanych w tym temacie wskazuje, że metoda ta zawyża oznaczone zawartości niespalonego węgla – głównie w wyniku przebiegu reakcji innych niż reakcja spalania pierwiastka węgla [5]. Powoduje to występowanie błędów systematycznych, związanych z przebiegiem transformacji niektórych minerałów zawartych w popiele i w szczególności dotyczą one popiołów zawierających stosunkowo dużo portlandytu

(Ca(OH)₂) oraz węglanów, zwłaszcza kalcytu (CaCO₃). Portlandyt w trakcie ogrzewania ulega dehydratacji w zakresie temperatur 330-460°C [6], co wpływa znacząco na końcowy wynik. W przypadku kalcytu rozkład tego minerału przebiegający z uwolnieniem CO₂ i towarzyszącym mu ubytkiem masy, jest obserwowany w temperaturze 800°C lub nawet niższej [7]. W niskich temperaturach następuje także rozkład innych węglanów – dolomitu w 700°C i węglanu żelaza w zakresie temperatur 500-600°C. W niektórych popiołach występują także lotne substancje organiczne, które nie uległy spaleni w kotle a w trakcie powtórnego ogrzewania są uwalniane, zawyżając w efekcie uzyskiwane wyniki [8]. Z tego powodu w wielu publikacjach pojawiają się rekomendacje dla wykorzystania techniki analizy termogravimetrycznej w zastępstwie metody klasycznej, co przy modyfikacji atmosfer, pozwala na wyeliminowanie szeregu wspomnianych powyżej reakcji chemicznych i precyzyjne określenie zawartości niespalonego węgla.

Analiza termogravimetryczna pozwala na monitorowanie nawet bardzo niewielkich zmian w trakcie ogrzewania/chłodzenia w kontrolowanych warunkach temperaturowych (izotermicznie, nie-izotermicznie) oraz w przepływie gazów o wręcz dowolnym składzie (atmosfery utleniające, redukujące, agresywne). Technika ta jest z powodzeniem stosowana do określania zawartości wilgoci, części lotnych i popiołu w węglu. Termowagi o przeznaczeniu do prowadzenia badań naukowych mają bardzo dużą elastyczność, jeśli chodzi o warunki ich pracy, umożliwiając realizację badań w bardzo wysokich temperaturach (do 1600°C) i przy bardzo dużych szybkościach ogrzewania (do 500 K/min). Dzieje się tak m.in. dzięki minimalizacji wymiarów pieca, w którym ogrzewana jest próbka. Zaleta ta pozwala w efekcie znacząco zredukować czas niezbędny dla przeprowadzenia często bardzo skomplikowanych badań i stała się przyczynkiem dla realizacji niniejszej pracy. W przypadku popiołów lotnych zawierających palną część organiczną w ilości zbliżonej do 5%, szybkie oznaczenie i uzyskanie precyzyjnej wartości strat prażenia pozwoli na właściwe określenie kierunku jego zagospodarowania (cementowania, składowisko), minimalizując ryzyko odesłania popiołu, który nie spełnia kryteriów odbiorców. Wykorzystanie do tego celu techniki szybkiej analizy termogravimetrycznej przez laboratoria położone na terenie elektrowni, mogłoby przyczynić się do zwiększenia stopnia zagospodarowania popiołów, które zawierają w sobie niewiele poniżej 5% niespalonego węgla.

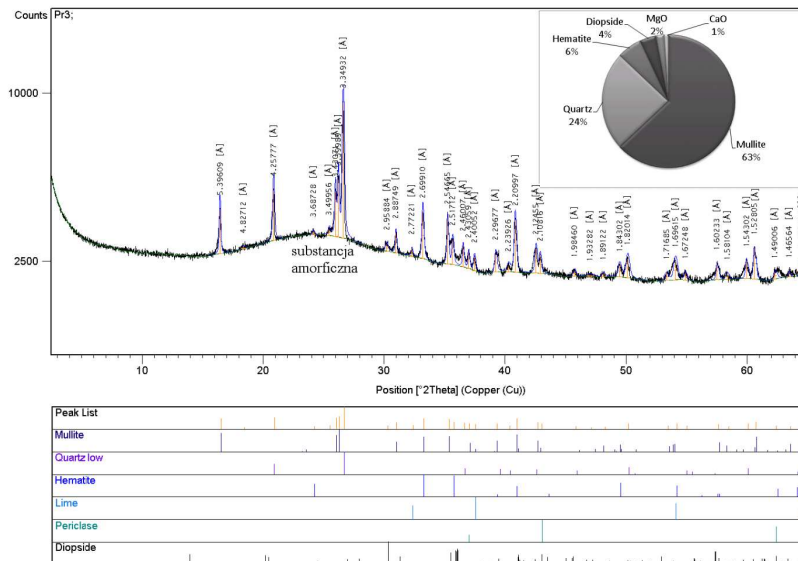
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiał do badań stanowił popiół lotny, pochodzący ze spalania węgla kamiennego w kotle pyłowym. Jego podstawowe parametry, w tym skład chemiczny określony przy pomocy spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej, przedstawiono w Tabeli 1. Warto zwrócić uwagę na wyznaczoną całkowitą zawartość pierwiastka węgla, która wynosi 4,3% mas, czyli stosunkowo niewiele poniżej 5%. Skład fazowy określono w oparciu o analizę proszkowego dyfraktogramu rentgenowskiego przedstawionego na Rys. 1, korzystając z dopasowania metodą Rietvela. Na dyfraktogramie rentgenowskim tej próbki zaznacza się charakterystyczny, asymetryczny garb w zakresie od $15-40^{\circ}2\theta$, wskazujący na obecność substancji amorficznej – szkliwa. Główną fazą krystaliczną jest mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), któremu towarzyszy kwarc (SiO_2). Śladowo stwierdzono występowanie hematytu (Fe_2O_3), diopsydu ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ – fazy z grupy piroksenów), MgO (peryklaz) i CaO. Zidentyfikowana niewielka ilość tlenku żelaza może mieć wpływ na końcowy wynik oznaczonych strat prażenia. Zgodnie z pracą [1], tlenki żelaza mogą ulegać redukcji przez CO_2 lub/i CO powstające w trakcie spalania koksiku już w temperaturze 750°C , wpływając na obniżenie końcowej wartości procentowego ubytku masy.

Tabela 1. Wybrane właściwości badanego popiołu lotnego

<i>Parametr</i>	<i>10 01 02 Popiół lotny</i>
Zawartość wilgoci, W^a , %	0,3
Zawartość pierwiastka węgla, C_t^a , %	4,3
Zawartość tlenku krzemu, SiO_2 , %	51,8
Zawartość tlenku glinu, Al_2O_3 , %	26,82
Zawartość tlenku żelaza (III), Fe_2O_3 , %	7,01
Zawartość tlenku wapnia, CaO, %	3,41
Zawartość tlenku magnezu, MgO, %	2,41
Zawartość tlenku fosforu (V), P_2O_5 , %	0,4
Zawartość tlenku siarki (VI), SO_3 , %	0,64
Zawartość tlenku manganu Mn_3O_4 , %	0,08
Zawartość tlenku tytanu, TiO_2 , %	1,27
Zawartość tlenku baru, BaO, %	0,13

<i>Parametr</i>	10 01 02 Popiół lotny
Zawartość tlenku strontu, SrO, %	0,06
Zawartość tlenku sodu, Na ₂ O, %	1,35
Zawartość tlenku potasu, K ₂ O, %	2,88



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski próbki popiołu lotnego (10 01 02) wraz z dopasowaniem odpowiednich faz

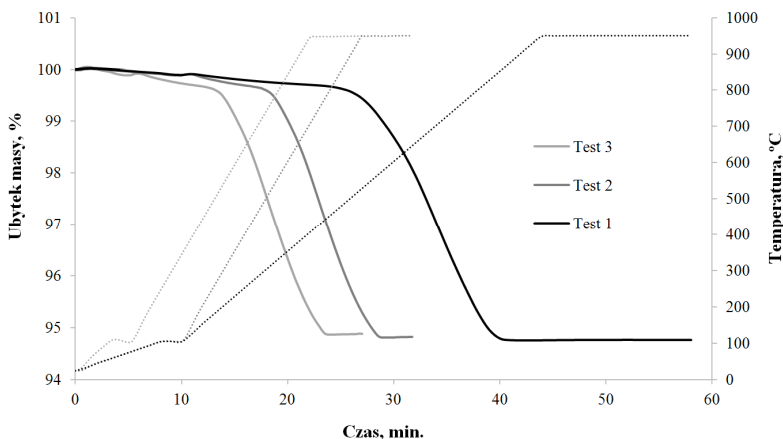
Badania termograwimetryczne wykonywano z użyciem analizatora Netzsch TG 209 F1 Libra, wyposażonego w mikropieć ceramiczną pozwalający na prowadzenia badań z szybkością ogrzewania do 200 K/min w zakresie temperatury do 1100°C. Podczas testów stosowano przepływ powietrza w ilości ok. 15 ml/min i przepływ gazu ochronnego (Ar) w ilości 5 ml/min. Analizie poddawano każdorazowo ok. 100 mg próbki, którą odważano do naczynka wykonanego z Al₂O₃. Badania prowadzono dla 3 różnych programów temperaturowych, które przedstawiono w Tabeli 2. Celem było osiągnięcie wyniku końcowego w czasie krótszym niż 30 minut, otrzymując jednocześnie wyniki w granicach powtarzalności. W ustalonym

programie temperaturowym znajdują się dwa etapy nie-izotermiczne oraz 2 etapy izotermiczne. Celem etapów izotermicznych jest określenie zawartości wilgoci (w temperaturze 105°C oraz masy pozostałości po reakcji spalania koksiku w temperaturze końcowej).

Tabela 2. Porównanie programów temperaturowych testów z wykorzystaniem analizy termicznej w oparciu o normę ASTM D7348

Etap	Temperatura, °C	Test 1	Test 2	Test 3
		Czas, min.	Czas, min.	Czas, min.
1	25→105	8 (10 K/min)	8 (10 K/min)	3 (25 K/min)
2	105	2	2	2
3	105→950	34 (25 K/min)	17 (50 K/min)	17 (50 K/min)
4	950	15	5	5
Całkowity czas analizy		59	32	27
Masa końcowa, % mas.		94,76	94,83	94,88

Rejestrowane krzywe ubytku masy przedstawia Rys. 2, gdzie zaznaczono też zmiany temperatury (linia kropkowana). Można łatwo zauważyć, że intensywny spadek masy analizowanych popiołów obserwowany jest już od temperatury 500°C, co wskazuje na przebieg reakcji spalania koksiku. W przypadku najdłuższego testu 1, stała masa końcowa osiągnięta jest jeszcze przed rozpoczęciem końcowego etapu izotermicznego w temperaturze 950°C. Oznacza to, że etap końcowy może zostać znacząco skrócony, co zastosowano w testach 2 i 3. W testach 2 i 3 zwiększono także szybkość ogrzewania w zakresie od 105 do 950°C. Bez wpływu na końcowe wyniki okazało się być także skrócenie czasu ogrzewania próbki do temperatury odparowania wilgoci. Porównując udziały pozostałości pomiędzy poszczególnymi testami, można zauważyć nie zmiany te są znikome i mieszczą się w granicach 0,1 % mas. Co więcej, wraz ze skracaniem czasu analizy obserwuje się nieznaczne zmniejszenie oznaczanych wartości LOI, co może wskazywać, że udział reakcji towarzyszących może być minimalizowany poprzez ograniczony czas reakcji.



Rys. 2. Krzywe TG dla popiołu ogrzewanego zgodnie z różnymi programami temperaturowymi

Dla porównania oznaczenie LOI dla tej próbki wykonano zgodnie z normą ASTM D7348 w piecu muflowym w obecności powietrza. Procedura określona tą normą zakłada ogrzewanie próbki do temperatury 950°C w czasie nie dłuższym niż 2 h, a następnie przetrzymanie w końcowej temperaturze przez kolejne 2 h. Metoda ta nie definiuje, czy próbkę przed pomiarem masy należy przenieść z gorącego pieca do ochłodzenia w woksikatorze, czy pozostawić w nim do ostudzenia. Niemniej jednak, końcowy wynik otrzymuje się w czasie około 5 h lub nawet dłuższym. Porównanie wyników otrzymanych metodą klasyczną w piecu muflowym i podczas testów z zastosowaniem metody TG przedstawiono w Tabeli 3 poniżej. Z otrzymanych wartości wynika jednoznacznie, że wraz z wydłużaniem czasu analizy rosną oznaczane wartości strat prażenia. Z dużą pewnością można stwierdzić, że jest to efekt reakcji z udziałem składników mineralnych. Bardzo duża reakcyjność koksiku względem tlenu powoduje, że reakcja spalania przebiega bardzo szybko. Ta cecha jest na dodatek potęgowana przez stosunkowo dużą powierzchnię koksiku, która jest efektem bardzo szybkiego odgazowania, a następnie niepełnego spalania próbki węgla. Niemniej jednak, wartości oznaczone przy pomocy analizy termogravimetrycznej są o od 0,2 do 0,3% mas. mniejsze niż wartość oznaczona w efekcie prowadzenia analiz w piecu muflowym.

Tabela 3. Porównanie wartości LOI oznaczonych różnymi metodami

Procedura	ASTM D7348-13	TG Test 1	TG Test 2	TG Test 3
Oznaczona wartość LOI, % mas.	5,46	5,24	5,17	5,12

3. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono wstępne badania mające na celu określenie możliwości wykorzystania analizy termogravimetrycznej do szybkiego oznaczania strat prażenia w próbce popiołu lotnego. Badania te były prowadzone w odniesieniu do procedury określonej normą amerykańską ASTM D7348-13. Analiza przebiegu krzywych termogravimetrycznych pozwoliła na modyfikację programu temperaturowego, tak by końcowy wynik był osiągany w czasie krótszym niż 30 minut. Uzyskane zależności ujawniły, że czas oznaczenia ma istotny wpływ na końcowy wynik, co jest szczególnie ważne w przypadku stosowania długich czasów analizy, takich jak w przypadku referencyjnej normy ASTM D7348-13. Jest to z dużą pewnością efekt przebiegu reakcji transformacji substancji mineralnej i ma negatywny wpływ na oznaczaną wartość LOI. W oparciu o uzyskane dane można jednoznacznie stwierdzić, że analiza termogravimetryczna pozwala na szybkie oznaczenie strat prażenia popiołów lotnych, a wykorzystanie tej techniki, zamiast metody klasycznej, może przyczynić się do zwiększenia stopnia ich zagospodarowania lub/i ograniczenia kosztów związanych ze zwrotem w przypadku, gdy nie spełniają kryteriów określonych przez odbiorców.

LITERATURA

- [1]. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Perris, F. Amahjour. Thermogravimetric methods for determining carbon content in fly ashes. *Cement and Concrete Research* 1998, 28, 675-686
- [2]. K. Wesche. Fly ash in concrete: properties and performance. Report of Technical Committee 67-FAB use of fly ash in buildings, Londyn, 1991
- [3]. R.L. Hill, S.L. Sarkar, R.F. Rathbone, J.C. Hower. An examination of fly ash carbon and its interactions with air entraining agent. *Cement and Concrete Research* 1997, 27, 193-204
- [4]. Y.M. Gao, H.S. Shim, R.H. Hurt, E.M. Suuberg, N.Y.C. Yang. Effects of carbon on air entrainment in fly ash concrete: the role of soot and carbon black. *Energy Fuels* 1997, 11, 457-62
- [5]. P. Straka, J. Nahunkova, M. Zaloudkova. Analysis of unburned carbon in industrial ashes from biomass combustion by thermogravimetric method using Boudouard reaction. *Thermochimica Acta* 2014, 575, 188-194
- [6]. R.A. Rosell, J.C. Gasparoni, J.A. Galantini. Soil organic matter evaluation, [w:] R. Lal, J.M. Kimble, R.F. Follett, B.A. Stewart. *Assessment Methods for Soil Carbon*. Lewis Publishers, Boca Raton, 2001, 311-322
- [7]. I. Bissutti, I. Hilke, M. Raessler. Determination of total organic carbon – an overview of current methods. *Trends in Analytical Chemistry* 2004, 23, 716-726
- [8]. M. Fan, R.C. Brown. Comparison of the Loss-on-Ignition and Thermogravimetric Analysis Techniques in Measuring Unburned Carbon in Coal Fly Ash. *Energy & Fuels* 2001, 15, 1414-1417

APPLICABILITY OF THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS FOR FLASH DETERMINATION OF LOI OF FLY ASH

ABSTRACT

Preliminary studies have been conducted aimed at assessing the applicability of thermogravimetric analysis for determination of loss-on-ignition percentage of solid combustion residues. The studies were carried out in relation to procedure given by ASTM D7348-13 standard. The analyses of thermogravimetric curves resulted in modification of temperature program in manner allowing for determination of the final mass in time shorter than 30 mins. Moreover, the findings revealed that the analysis time has significant influence on the resultant outcomes and determined LOI value increases with increasing time of analysis. It could be surely stated that this is the effect of transformation reactions of some minerals. Basing on the obtained results, it could be concluded that thermogravimetric analysis permits for flash determination of LOI percentage of fly ashes giving also more reliable results. Application of this technique, instead of conventional method of heating in muffle furnace, could result in increasing the utilization level of fly ash and/or lowering the returning costs in case when this material doesn't meet the consumer requirements.
