

Józef KOMRAUS, Zdzisław ADAMCZYK\*  
Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice  
\*Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

## MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA SPEKTROSKOPII MÖSSBAUEROWSKIEJ W BADANIACH ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono przykładowe zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej do identyfikacji związków żelaza w odpadach przemysłowych (żużel, odpady pogórnice, z procesu hydropirolizy węgla i osad poneutralizacyjny).

Przedstawione wyniki wskazują na celowość stosowania spektroskopii mössbauerowskiej w badaniach próbek środowiskowych zawierających żelazo.

## POSSIBILITIES OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY APPLICATION IN INDUSTRIAL WASTE EXAMINATION

**Summary.** Examples of application of mössbauer spectroscopy for iron compounds identification in industrial waste (slags, mining waste, waste from coal pyrolysis, and neutralised sludge) are presented in the paper. The results suggest that the mössbauer spectroscopy is useful in examination of iron-containing environmental samples.

### Wstęp

Spektroskopia mössbauerowska jako technika pomiarowa badania fazy skondensowanej znalazła szerokie zastosowanie w identyfikacji substancji, zawierających izotopy, dla których zachodzi zjawisko Mössbauera. Znalazło to odzwierciedlenie w olbrzymiej liczbie prac, a w efekcie skonstruowaniu odpowiednich tablic [1], w których zgromadzono podstawowe parametry (przesunięcie izomeryczne - IS, rozszczepienie kwadrupolowe - QS, pole nadsubtelne - H), charakteryzujące poszczególne substancje. Nuklid  $^{57}\text{Fe}$  wykazuje korzystne właściwości, stąd nadaje się do zastosowania w tej technice pomiarowej.

Żelazo jako pospolity metal wchodzi w skład wielu minerałów, budujących niemal wszystkie skały skorupy ziemskiej. Niektóre z nich są surowcami w procesach produkcji, gdzie powstają odpady mineralne, w skład których wchodzi żelazo o różnej wartościowości.

Spektroskopia mössbauerowska służy z powodzeniem do identyfikacji minerałów, głównie zawierających żelazo. Równocześnie może być bardzo pomocna przy identyfikacji odpadów zawierających ten metal.

Identyfikacja związków żelaza metodą spektroskopii mössbauerowskiej może stanowić uzupełnienie innych badań, a nawet rozstrzygać w wielu przypadkach, tam gdzie inne metody nie pozwalają na jednoznaczną interpretację.

Celem tej pracy jest wykazanie przydatności spektroskopii mössbauerowskiej w identyfikacji związków żelaza wchodzących w skład odpadów przemysłowych.

## **Materiał badawczy i metodyka badań**

Pomiary mössbauerowskie prowadzi się zwykle w technice transmisyjnej, w której rejestruje się promieniowanie  $\gamma$  przechodzące przez próbkę. Jako źródła promieniowania  $\gamma$  używany jest izotop  $^{57}\text{Co}$ , o początkowej aktywności 20 mCi. Kalibracja prowadzona jest z zastosowaniem wzorcowych absorbentów, najczęściej nitroprusydku sodu i  $\alpha\text{-Fe}$ .

W pracy badano przykładowe odpady, które zawierają związki żelaza. Są to:

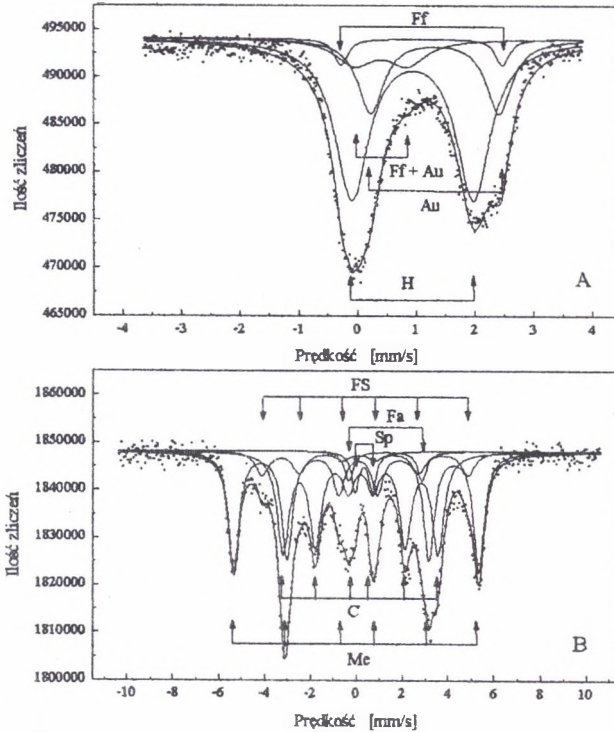
- żużel powstający w procesie produkcji wełny mineralnej,
- odpady powstające podczas eksploatacji węgla kamiennego,
- przepalone odpady ze zwału, gdzie deponowane są odpady pogórnictwa,
- odpady pochodzące z procesu hydropirolizy węgla,
- osad poneutralizacyjny z procesu galwanicznego.

## **Wyniki badań**

### *Żużel powstający w procesie produkcji wełny mineralnej*

W produkcji wełny mineralnej stosowanymi surowcami są bazalt i gabro, w których żelazo obecne jest w takich minerałach, jak: oliwin, pirokseny oraz magnetyt, ilmenit. Powstający w trakcie procesu produkcji żużel - odpad (jasny i ciemny), zastygający ze stopu bogatego w

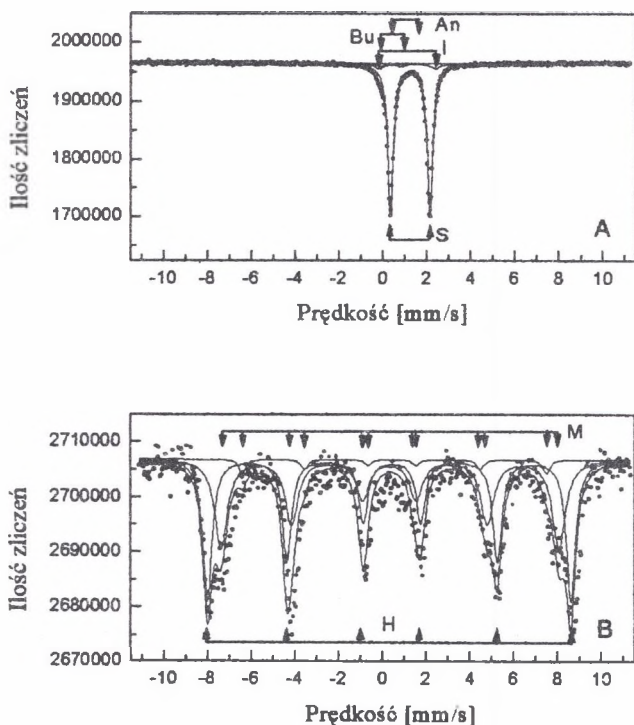
żelazo, jak wskazują badania [2, 3], zawiera głównie hipersten, augit oraz oliwin bogaty w żelazo (ferrofajalit), ponadto stwierdzono obecność żelaza metalicznego, cohenitu, siarczku żelaza i spineli. Obecność tych składników została udokumentowana widmami mössbauerowskimi (rys. 1).



Rys. 1. Widma mössbauerowskie żużla (A-jasny, B-ciemny). Oznaczenia: Ff - ferrofajalit, H - hipersten, Au - augit, FS - siarczek żelaza  $Fe_{1-x}S$ , Fa - fajalit, Sp - spinel  $FeAl_2O_4$ , C - cohenit  $Fe_3C$ , Me -  $\alpha$  Fe  
 Fig. 1. The Mössbauer spectra of slag (A-fair, B-dark). Symbols: Ff - ferrofayalite, H - hypersthene, Au - augite, FS - iron sulphide  $Fe_{1-x}S$ , Fa - fayalite, Sp - spinel  $FeAl_2O_4$ , C - cohenite  $Fe_3C$ , Me -  $\alpha$  Fe

### Odpady powstające podczas eksploatacji węgla kamiennego

Badania prowadzono na materiale pobranym z odpadów KWK Rymer, które kierowane są na składowisko. Zwykle żelazo w skałach towarzyszących pokładom węgla utworów karbońskich występuje głównie w postaci: pirytu, markasytu, syderytu, illitu, biotyту. Szczegółowa jednak identyfikacja faz metodą spektroskopii mössbauerowskiej ujawniła dodatkowo obecność butlerytu i ankerytu (rys. 2A). Wskazują na to charakterystyczne parametry IS i QS tych minerałów [4] przedstawione w tabeli 1. W tabeli 1 określono, jaka część żelaza, wyznaczona na podstawie widm ilościowych związana jest w zidentyfikowanych składnikach.



Rys. 2. Widma mössbauerowskie odpadów powęglowych (A-KWK Rymer, B-zwał Katowice). Oznaczenia: An-ankeryt, Bu-butleryt, S-syderyt

Fig. 2. The Mössbauer spectra of coal mining waste (A-Rymer coal mine, B-Katowice storage yard). Symbols: An-ankerite, Bu-butlerite, S-syderite

### *Przepalone odpady ze zwałowiska, gdzie deponowane są odpady pogórnice*

Deponowane na składowiskach odpady pogórnice ulegają często samozapaleniu.

Procesy termiczne powodują przeobrażenia materiału pierwotnego. Efektem tych przeobrażeń jest obecność nowych faz na składowisku, głównie magnetytu i hematytu (rys. 2B), które powstają kosztem rozpadu syderytu i siarczków żelaza (pirytu i markasytu). Obrazuje to tabela 1 próbek materiału przepalonego ze składowiska w Katowicach.

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 1 można wyznaczyć stosunek  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , który wynosi 0.04.

Parametr H występujący w tabeli określa wartość pola nadsubtelnego, świadczącego o własnościach magnetycznych danego związku żelaza.

Tabela 1

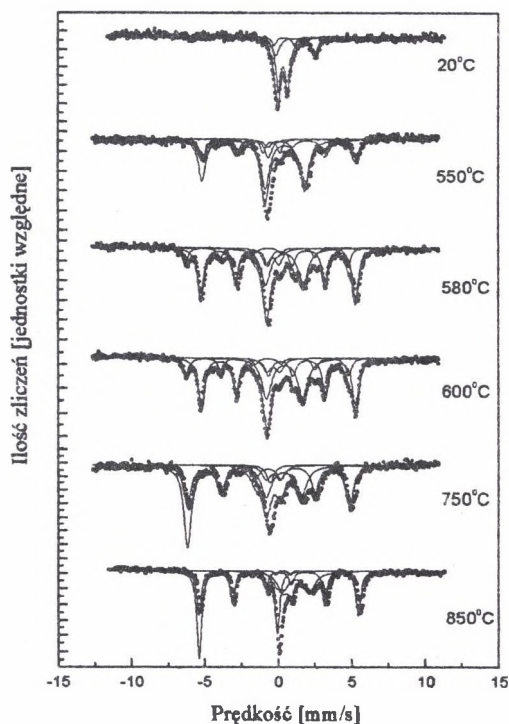
Parametry mössbauerowskie badanych próbek odpadów

Odpad	IS [mm/s]	QS [mm/s]	H	Minerał	% związanego żelaza
KWK Rymer	1.23	1.78	-	Syderyt ( $\text{Fe}^{2+}$ )	90.8
	1.20	1.50	-	Ankeryt ( $\text{Fe}^{2+}$ )	0.2
	1.09	2.56	-	Illit ( $\text{Fe}^{3+}$ )	5.9
	0.35	0.94	-	Butleryt ( $\text{Fe}^{2+}$ )	3.1
Zwał Katowice	0.50	-0.10	431	Magnetyt ( $\text{Fe}^{2+}$ )	4.0
	0.33	-0.02	480	Magnetyt ( $\text{Fe}^{3+}$ )	45.0
	0.37	0.14	516	Hematyt ( $\text{Fe}^{3+}$ )	51.0

Objaśnienia : IS - przesunięcie izomeryczne, QS - rozszczepienie kwadrupolowe.

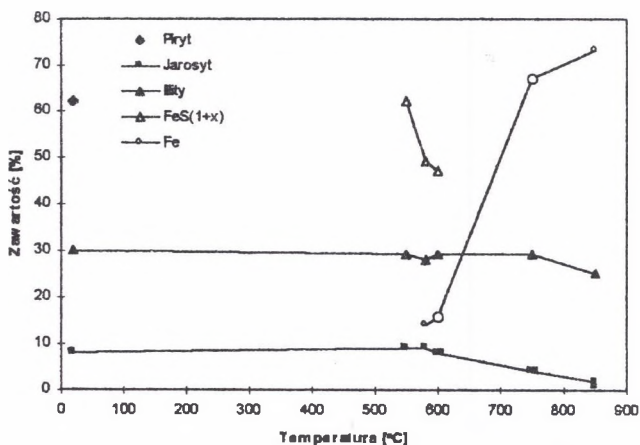
### Odpady pochodzące z procesu hydropirolizy węgla

Podczas hydropirolizy węgla, w zależności od warunków prowadzenia procesu, minerały występujące w węglu ulegają przeobrażeniom. Z minerałów zawierających żelazo powstają nowe fazy, głównie niestechiometryczne siarczki oraz skupienia metalicznego żelaza (rys. 3).



Rys. 3. Widma mössbauerowskie odpadów pochodzących z hydropirolizy węgla. Objasnienia w tekście Fig. 3. The Mössbauer spectra of hydrothermal liquefaction wastes

Zmiany udziału poszczególnych form występowania żelaza w stałych produktach procesu hydropirolizy w zależności od temperatury przedstawiono na rysunku 4 [5]. Spektroskopia mössbauerowska może w tym lub podobnym procesie być pomocna w kontroli jakości otrzymanych produktów.

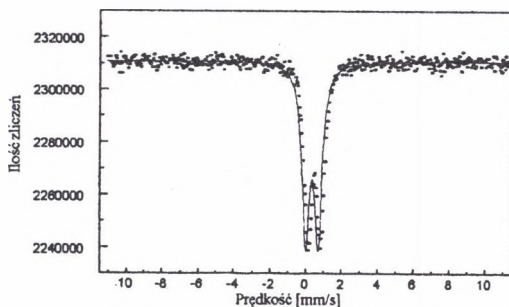


Rys. 4. Zawartość produktów rozkładu minerałów żelaza występujących w węglu w funkcji temperatury procesu hydropirolizy

Fig. 4. Content of decomposition products of ferruginous minerals in the coal, as functions of temperature of the hydropyrolysis process

#### *Osad poneutralizacyjny z procesu galwanicznego*

Podstawowym składnikiem powstającym w procesie neutralizacji ścieków z procesu galwanicznego w zakładach zbrojeniowych jest gips. Ponadto metodą spektroskopii mössbauerowskiej zidentyfikowano wodorotlenek żelaza  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , na podstawie jego charakterystycznych parametrów  $\text{IS} = 0,35 \text{ mm/s}$  i  $\text{QS} = 0,70 \text{ mm/s}$  (rys. 5). Rozpoznanie innymi metodami tego składnika jest bardzo utrudnione.



Rys. 5. Widmo mössbauerowskie osadu poneutralizującego z procesu galwanicznego

Fig. 5. The Mössbauer spectra of waste from neutralised sludge



## Wnioski

Metoda spektroskopii mössbauerowskiej w badaniach odpadów może posłużyć do:

- jakościowej identyfikacji składników zawierających żelazo,
- względnego, ilościowego określenia udziału żelaza w badanej próbce odpadu,
- ustalenia stosunku  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,
- identyfikacji składników magnetycznych.

Metoda ta może stanowić doskonale uzupełnienie badań próbek środowiskowych zawierających żelazo. Jednocześnie w przypadku niektórych odpadów identyfikacja składników zawierających żelazo tą metodą daje najlepsze rezultaty.

## LITERATURA

1. Stevens J.G. et al: Mössbauer Mineral Handbook. Mössbauer Effect Data Center The University of North Carolina, Ashville 1998.
2. Komraus J., Adameczyk Z.: Odpady stałe z produkcji wełny mineralnej w świetle badań mössbauerowskich. Zesz. Nauk. Pol. Koszal.
3. Adameczyk Z., Komraus J.: An investigation of distribution of iron compounds in rock wool production. Materials and Manufacturing Processes No 6, 2001 (w druku).
4. Adameczyk Z.: Studium petrograficzne wkładek płonnych z pokładów węgla górnych warstw brzeżnych niecki jejkowickiej. Prace Geol. Nr 144, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 1998.
5. Popiel E.S., Komraus J., Stańczyk K.: Chemical transformation of iron compounds during the process of hard coal pyrolysis. Hyp. Int. No 58, 1990.

Recenzent: Dr hab. inż. Bronisław Hanak  
Prof. Politechniki Śląskiej

## Abstract

Examples of application of mössbauer spectroscopy for iron compounds identification in industrial waste (slags, mining waste, waste from coal hydrolysis, and neutralised sludge) are presented in the paper.

The method of mössbauer spectroscopy may be a tool for: qualitative identification of iron-containing compounds; relative and quantitative assessment of the iron fraction, definition of the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio, and for identification of magnetic components in the examined sample. The presented results suggest that the mössbauer Spectroscopy is useful in examination of iron-containing environmental samples.