

Józef L. KOMRAUS, Danuta SMOLKA-DANIELOWSKA\*, Edward WYPYCH  
*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*  
*\*Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec*

## ZWIĄZKI ŻELAZA W POPIOŁACH LOTNYCH

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badań występowania związków żelaza w popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego. Popioły odseparowano ze spalin w urządzeniach odpylających typu elektrofiltry. Zauważono, że w zależności od uziarnienia popioły różnią się udziałem substancji amorficznej oraz frakcji superparamagnetycznej hematytu.

## IRON COMPOUNDS IN FLY ASH

**Summary.** The paper presents the results of investigations of the iron compounds occurrence in fly ash originated from coal combustion. The fly ash samples were separated from electrofilters. It was observed that depending on the grain size distribution the fly ash differ in amorphous matter content and the superparamagnetic fraction of hematite.

## Wstęp

W węglu kamiennym poza składnikami organicznymi występuje wiele różnych minerałów, w tym minerały zawierające żelazo. Najczęściej w węglu kamiennym z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego występują siarczki żelaza – piryt i markasyt oraz syderyt, ankeryt, jarosyt, butleryt i inne siarczany żelaza, a także zawierające żelazo minerały ilaste [1, 2, 3]. Podczas energetycznego spalania węgla minerały te przechodzą w trwalsze formy tlenkowe. Tlenki żelaza (magnetyt i hematyt) w popiołach lotnych tworzą najczęściej formy kuliste i owalne, porowate i gładkie. Cząstki popiołów lotnych, w skład których wchodzi magnetyt i hematyt, mają w większości struktury szkieletowe, które spójne są substancją szklistą głównie glinokrzemianową [4,5]. Hematyt występuje również w postaci drobnych lametek przerastających magnetyt.

## Material badawczy i metodyka badań

Analizowano popioły lotne powstałe w wyniku energetycznego spalania węgla kamiennego w Elektrociepłowni Będzin zlokalizowanej na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, jak również wsadowy węgiel kamienny.

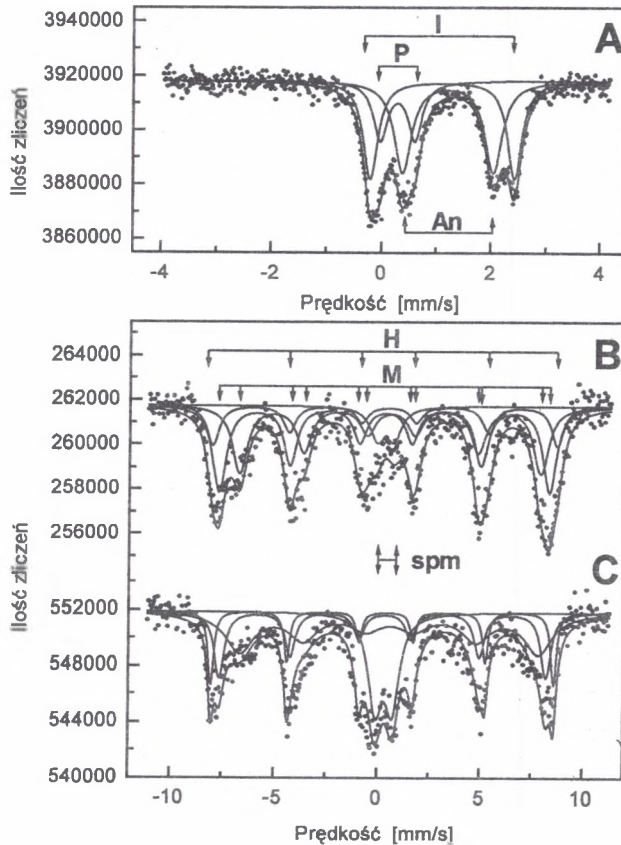
Popioły lotne powstały w wyniku spalania węgla kamiennego w kotłach parowych i wodnych z paleniskiem pyłowo-gazowym i temperaturą w komorze spalania 900-1200°C. Popioły lotne zostały odseparowane ze spalin w urządzeniach odpylających typu elektrofiltry, których skuteczność eksploatacyjna wynosi 98% dla cząstek o średnicach od 0.1 do 1000 µm. Próby węgla oraz popiołów poddano badaniom technikami spektrometrii mössbauerowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej. Pomiary mössbauerowskie prowadzono techniką transmisyjną

na spektrometrze produkcji firmy POLON. Jako źródła promieniowania  $\gamma$  używano izotopu  $^{57}\text{Co}:\text{Cr}$ , o początkowej aktywności 15 mCi. Kalibrację względną prędkości źródła i próbki prowadzono z zastosowaniem wzorcowych absorbentów: nitroprusydku sodu i  $\alpha\text{-Fe}$ .

Pomiary rentgenowskie prowadzono przy użyciu dyfraktometru firmy PHILIPS PW3710 zachowując następujące warunki pomiarowe: promieniowanie  $\text{Cu } \alpha_1$ , monochromator grafitowy, napięcie 40 kV, natężenie 30 mA, czas zliczania impulsów 2 s oraz szybkość przesuwu licznika 0.02°. Wszystkie pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej.

## Wyniki badań

Uzyskane techniką spektroskopii mössbauerowskiej widma pomiarowe przedstawiono na rysunku 1. W widmie węgla wyjściowego widoczne są trzy dublety kwadrupolowe pochodzące od pirytu, ankerytu i dwuwartościowego żelaza zawartego w minerałach ilastych.



Rys. 1. Widma mössbauerowskie węgla (A) i popiołu lotnego: (B) – lej 1, (C) – lej 6. Oznaczenia: P – piryt, I – illit, An – ankeryt, H – hematyt, M – magnetyt, spm – cząsteczki superparamagnetyczne  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 1. The Mössbauer spectra of coal (A) and fly ash: (B) – funnel 1, (C) – funnel 6. Symbols: P – pyrite, I – illite, An – ankerite, H – hematite, M – magnetite, spm – superparamagnetic particles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Tabela 1

Parametry mössbauerowskie badanych próbek

Próbka	IS [mm/s]	QS [mm/s]	H [kOe]	Minerał	Udział [%]
Węgiel	0.28	0.62	-	Piryt	21.3
	1.21	1.66	-	Ankeryt	41.6
	1.11	2.63	-	Illit ( $\text{Fe}^{2+}$ )	37.1
Popiół Lej 1	0.32	0.80	-	spm $\text{Fe}_2\text{O}_3$	7.6
	0.60	0.02	454	Magnetyt	35.1
	0.33	0.04	498	Magnetyt	40.5
	0.42	0.16	520	Hematyt	16.8
Popiół Lej 2	0.34	0.82	-	spm $\text{Fe}_2\text{O}_3$	16.0
	0.60	0.02	453	Magnetyt	35.4
	0.33	0.08	493	Magnetyt	19.6
	0.37	0.16	514	Hematyt	29.0
Popiół Lej 3	0.32	0.82	-	spm $\text{Fe}_2\text{O}_3$	21.5
	0.60	0.02	451	Magnetyt	41.2
	0.33	0.08	493	Magnetyt	16.6
	0.36	0.15	514	Hematyt	20.7
Popiół Lej 4	0.31	0.82	-	spm $\text{Fe}_2\text{O}_3$	31.0
	0.60	0.02	451	Magnetyt	34.8
	0.33	0.08	496	Magnetyt	22.3
	0.39	0.16	517	Hematyt	11.9
Popiół Lej 5	0.33	0.82	-	spm $\text{Fe}_2\text{O}_3$	21.1
	0.60	0.02	452	Magnetyt	37.4
	0.32	0.08	493	Magnetyt	24.8
	0.38	0.15	516	Hematyt	16.7
Popiół Lej 6	0.32	0.82	-	spm $\text{Fe}_2\text{O}_3$	21.1
	0.60	0.02	452	Magnetyt	40.0
	0.33	0.08	493	Magnetyt	23.8
	0.35	0.16	517	Hematyt	15.1

Objaśnienia: IS - przesunięcie izomeryczne, QS - rozszczępienie kwadrupolowe, H – pole nadsubtelne, spm – cząsteczki superparamagnetyczne.

W widmie wyraźnie dominuje dublet pochodzący od ankerytu stanowiąc ok. 41% pola całego widma. Widma próbek popiołów zawierają trzy sekstety zeemanowskie pochodzące od magnetytu i hematytu oraz dublet kwadrupolowy, którego parametry pozwalają zidentyfikować go jako pochodzący od superparamagnetycznych cząsteczek  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [4]. Parametry wszystkich składowych występujących w otrzymanych widmach pomiarowych zestawiono w tabeli 1. W tabeli tej zestawiono również względne udziały procentowe pola składowej pochodzącej od danego minerału w polu całego widma. Parametr ten określa, jaka część atomów żelaza obecnych w próbce związana jest w danym związku lub mineralie zawierającym żelazo.

Wyniki badań składu fazowego próbek metodą dyfraktometrii rentgenowskiej zebrano w tabeli 2.

Tabela 2

Zestawienie wyników badań rentgenowskich

Próbka	Zidentyfikowana faza
Węgiel	Kwarc, ankeryt, kaolinit, halit, gips, substancja węglista.
Popiół Lej 1	Kwarc, hematyt, magnetyt, CaO, mullit.
Popiół Lej 2	Kwarc, hematyt, magnetyt, CaO, mullit, substancja węglista.
Popiół Lej 3	Peryklaz, kwarc, hematyt, magnetyt, mullit, substancja węglista.
Popiół Lej 4	Kwarc, hematyt, magnetyt, CaO, mullit, substancja węglista.
Popiół Lej 5	Kwarc, hematyt, magnetyt, CaO, mullit, substancja węglista.
Popiół Lej 6	Kwarc, hematyt, magnetyt, CaO, mullit, substancja węglista.

Fazy mineralne oznaczone w popiołach lotnych zostały opisane w kolejności od większych zawartości do mniejszych z uwzględnieniem faz amorficznych, które obecne są we wszystkich badanych próbkach, lecz w różnej ilości. Oszacowanie ilościowe faz niekryształicznych (szkliwo i substancja węglista) jest niemożliwe, ponieważ są to fazy nie dające żadnych refleksów na dyfraktogramach.

Składniki krystaliczne popiołów lotnych zawierające żelazo to magnetyt i hematyt. Ilość tlenków żelaza jest zmienna i wiąże się z uziarnieniem popiołów lotnych.

## Wnioski

Wykonane badania pozwalają stwierdzić, że skład poszczególnych popiołów lotnych pochodzących z poszczególnych lejów elektrofiltrów jest stały. Nieznacznie zmienia się, wyznaczona metodą elektronowej mikroskopii skaningowej, zawartość substancji amorficznej w popiołach. Zawartość tej fazy rośnie wraz ze spadkiem rozmiaru cząstek popiołów odseparowywanych ze spalin w poszczególnych lejach elektrofiltrów. Udział obecnej w popiołach fazy superparamagnetycznej hematytu jest większy w popiołach o średniej i małej średnicy cząsteczek (leje 3 – 6) niż w popiołach o dużych cząsteczkach (leje 1 – 2).

## LITERATURA

1. Komraus J.L., Popiel E.S.: Investigations of iron compounds in coal. Application of mössbauer spectroscopy. Erdol und Kohle Erdgas Petrochemie No 45, 1992.
2. Pusz S. et al: Mineral – organic matter associations in tree Polish coals. Proceedings of 9<sup>th</sup> International Conference on Coal Science (ICCS'97), Essen, Vol. 1, 1997.
3. Komraus J.L., Popiel E.S., Mocek R.: Chemical transformations of ferruginous minerals during the process of oxidation of hard coal. Hyperfine Interactions 58, 1990.
4. Vassilev S.V., Vassileva Ch.: Mineralogy of combustion wastes from coal -fired power stations. Fuel Processing Technology 47(1996) 261-280.

5. Misz M., Smółka-Danielowska D.: The cooccurrence of inorganic and carbonaceous matter in fly ash samples from stoker boilers. *Fuel Processing Technology* 77-78(2002) 269-274.
6. Stevens J.G. et al: *Mössbauer Mineral Handbook*. Mössbauer Effect Data Center The University of North Carolina, Ashville 1998.

### Abstract

The paper presents the results of investigations of iron compounds occurring in fly ash collected from electrofilters. The Mössbauer spectroscopy and energy dispersive X-ray spectrometry were used during the investigations. Three iron – bearing minerals were found in coal : pyrite, ankerite and illite. In fly ash iron occurs in the form of iron oxides: magnetite and hematite. A part of hematite forming a fine-grained (dispersive) fraction exhibits superparamagnetite properties. The portion of his fraction is greater in fly ash of lower diameter, similarly as the amorphic matter content.