

IWONA JONCZY*

Formy występowania wybranych metali w żużlach hutniczych na tle ich właściwości geochemicznych

Wprowadzenie

Przemysł hutniczy dostarcza znacznych ilości odpadów, zwłaszcza żużli. Przez lata były one gromadzone na zwałowiskach, w chwili obecnej coraz częściej poszukuje się możliwości ich gospodarczego wykorzystania (Rzechuła 1994; Chycki i in. 2001; Konstanciniak, Sabela 1999; Sobczyński 1999; Sobierajski 2002; Tajchman, Tora, Nowakowski 2001; Gambal 2008). Likwidacja zwałowisk i stosowanie żużli hutniczych m.in. do produkcji kruszyw łączą w sobie aspekt ekologiczny i ekonomiczny. Jednak podczas tych prac należy pamiętać, że materiał ten może zawierać znaczne ilości metali, także metali ciężkich. W związku z tym ważne jest poznanie składu chemicznego żużli w celu ich użytkowania w sposób bezpieczny dla środowiska (Chodyniecka, Dutkiewicz 1996; Jonczy 2008b).

Drugim, coraz popularniejszym kierunkiem zagospodarowania żużli hutniczych jest ich wykorzystanie jako źródła metali. Znane są próby odzysku metali z odpadów hutniczych pochodzących z bieżącej produkcji (Rzeszowski i in. 2004). Trudniejszym zadaniem jest pozyskiwanie metali z żużli hutniczych, które były poddane zwałowaniu, gdyż podczas długoletniego składowania w zwałowisku zachodzą procesy wietrzenia chemicznego, które mogą prowadzić do przeobrażeń składników żużli, a tym samym do zmian właściwości geochemicznych pierwiastków w nich zawartych, które w zależności od zmieniającego się pH i Eh środowiska mogą przyjmować różne postaci.

Próby gospodarczego wykorzystania żużli hutniczych wymuszają konieczność szczegółowego poznania ich składu fazowego i chemicznego. Badania te dostarczają cennych

* Dr inż., Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, Gliwice;
e-mail: Iwona.Jonczy@polsl.pl

informacji na temat form występowania metali, ich powiązania z poszczególnymi składnikami żużli, a także możliwości uwalniania z nich pierwiastków w wyniku procesów wietrzenia.

Każdy z rodzajów żużli powinien być traktowany indywidualnie; nie można wprowadzać zbyt wielu uogólnień, ponieważ skład fazowy żużli hutniczych może się zmieniać w zależności od prowadzonego procesu hutniczego, rodzaju materiału wsadowego, zastosowanych dodatków i topników. Przykładowo, w składzie fazowym żużli hutniczych rud Zn-Pb z Bukowna Kucha i Jędrzejczyk (1995) stwierdzili obecność krzemianów Mg, Ca, Fe, Mn i Zn (augit, omfacyt, kirschteinit, diallag), spineli Cr, Mg, Fe, Mn, Zn (chromit, magnetyt), wüstyty, peryklazu, węglików, fosforków, krzemków Fe i Al, licznej grupy siarczków oraz faz metalicznych Fe i Pb. Podobne badania, z uwzględnieniem faz wtórnych, były również prowadzone na zwałowisku żużli po hutnictwie cynku i ołowiu w Świętochłowicach (Puziewicz, Zainoun, Bril 2007; Bril i in. 2008). Natomiast wśród składników fazowych żużli pomiedziowych Muszer (1996) wyróżnił fazy metaliczne, siarczki, arsenki, antymonki, tlenki, zawierające m.in. Ag, Pb, Cu, Ni, Co, Sb, As, Zn, Fe, Cr.

TABELA 1

Skład chemiczny żużli hutniczych

TABLE 1

Chemical composition of metallurgical slags

| Tlenek/pierwiastek | | Zawartość składników w żużlach ze zwałowiska | |
|--------------------------------|-------|--|------------------------------------|
| | | w Rudzie Śląskiej-Wirku (żuźle po hutnictwie rud Zn-Pb) | w Chorzowie (żuźle stalownicze) |
| FeO | [%] | 3,67–17,42 | ślad–3,28 |
| Fe ₂ O ₃ | [%] | 5,52–25,62 | 0,89–26,80 |
| Mn | [ppm] | 430–2 223 | 873–86 600 |
| Zn | [ppm] | 6 270–83 700 | 1–10 800 |
| Pb | [ppm] | 5 340–29 385 | 6–3 200 |
| Cd | [ppm] | 32–262 | <0,3–136 |
| Cr | [ppm] | 16–69 | 15–2 920 |
| Cu | [ppm] | 66–1 859 | 3–837 |
| Ni | [ppm] | 25–146 | <1–102 |
| V | [ppm] | 41–74 | 6–919 |
| Mo | [ppm] | 6–25 | <1–8 |
| Ag | [ppm] | 55–140 | <0,3–3,5 |
| Au | [ppb] | <2–47 | <2–22 |

Zestawienie zakresów zawartości tlenków i pierwiastków w żużlach przedstawiono na podstawie prowadzonych badań i opracowań własnych (Jonczy 2006, 2008a).

W składzie chemicznym żużli hutniczych jedną z liczniejszych grup pierwiastków stanowią metale. Mogą one tworzyć własne fazy (zwłaszcza tlenkowe), występować jako pierwiastki rozproszone w szklawie i substancji amorficznej, występować jako podstawienia w strukturach faz krzemianowych, a także tworzyć pojedyncze krople stopu.

Prześledzono zachowanie się wybranych metali w żużlach stalowniczych oraz w żużlach po hutnictwie rud Zn-Pb. Materiał do badań pobrano ze starych zwałowisk odpowiednio w Chorzowie i Rudzie Śląskiej, na których żużle były składowane przez wiele lat. W związku z tym, że trudno jest dokładnie określić, z jakim procesem technologicznym są związane (brak zachowanych dokumentacji), przeprowadzono kompleksowe badania ich składu fazowego i chemicznego. Skład fazowy oznaczono opierając się na analizie mikroskopowej w świetle przechodzącym i odbitym, analizie rentgenostrukturalnej, mikroskopii elektro-nowej, rentgenowskiej analizie spektralnej w mikroobszarach.

Badania składu chemicznego żużli przeprowadzono metodami spektrometrycznymi: TD-ICP, INAA, TD-MS. W tabeli 1 podano zakresy zawartości wybranych związków i pierwiastków w badanych żużlach stalowniczych oraz żużlach po hutnictwie rud Zn-Pb.

1. Charakterystyka wybranych metali

1.1. Żelazo

Żelazo w badanych żużlach hutniczych jest jednym z głównych metali. Pierwiastek ten występuje przede wszystkim w formach tlenkowych; w żużlach po hutnictwie stali zawartość FeO waha się od ilości śladowych do 3,28%, natomiast ilość Fe₂O₃ mieści się w granicach od 0,89% do 26,80%.

Nieco wyższą koncentrację tlenków żelaza odnotowano w odpadach po hutnictwie rud Zn-Pb ze starego zwałowiska w Rudzie Śląskiej-Wirku, gdzie zawartość FeO mieściła się w granicach od 3,67% do 17,42%, a Fe₂O₃ od 5,52% do 25,62% (Jonczy 2006).

W żużlach hutniczych, zarówno stalowniczych, jak i po hutnictwie rud Zn-Pb żelazo występuje w dość znacznych ilościach, w związku z tym można by rozpatrywać możliwości jego wtórnego pozyskania. Najlepsze dla odzysku jest żelazo metaliczne, jednak w analizowanych odpadach tego typu formy żelaza nie występują, albo pojawiają się w niewielkich ilościach. Nie odnotowano także obecności większej ilości skrzepów metalu, które można by odzyskiwać bezpośrednio z odpadów. W żużlach stalowniczych sporadycznie stwierdzono obecność drobnych kropli tego metalu, nie oddzielonych od żużla w procesie stalowniczym, zawierających ponad 90% Fe.

Najczęściej jednak żelazo jest związane z formami tlenkowymi: magnetytem, hematytem, sporadycznie wüstytem; łatwymi do identyfikacji przy wykorzystaniu analizy mikroskopowej i rentgenostrukturalnej.

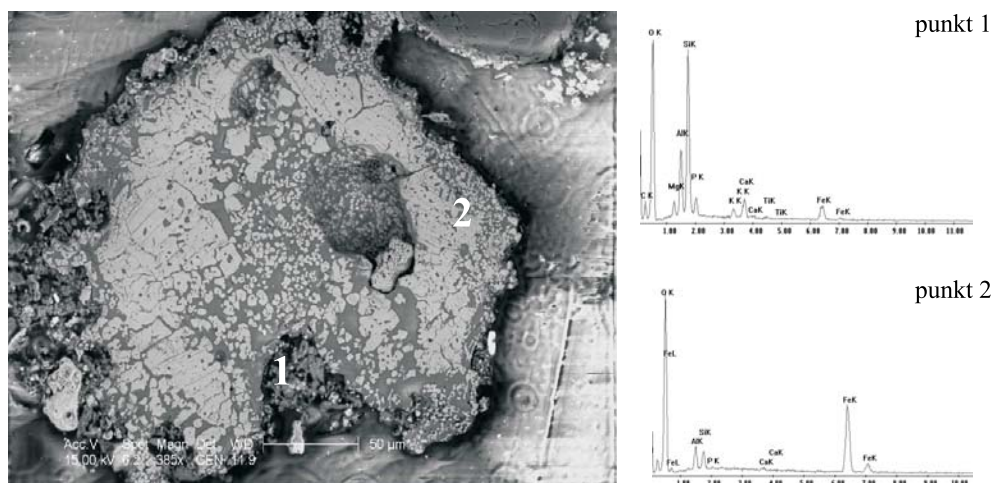
W żużlach stalowniczych, w obrazie mikroskopowym magnetyt najczęściej występuje w formie kryptokrystalicznych skupień i nalotów na powierzchni innych składników żużli

(szkliwa, faz krzemianowych), co świadczy o jego wtórnym pochodzeniu. Wtórny magnetyt może tworzyć się m.in. w wyniku utleniania wüstytu czy podczas dewitryfikacji szkliwa. Sporadycznie, zarówno w żuźlach stalowniczych jak i żuźlach po hutnictwie rud Zn-Pb, można było zaobserwować magnetyt w formie drobnych, ostrokrawędzistych okruchów o charakterystycznym pokroju kwadratów lub rombów. Tego typu kryształy magnetytu wykryły się bezpośrednio ze stopu.

Hematyt jest składnikiem występującym w dużych ilościach, zarówno w żuźlach po hutnictwie stali, jak i żuźlach po hutnictwie rud Zn-Pb. Faza ta tworzy najczęściej drobnoziarniste nagromadzenia o brunatnym zabarwieniu ułożone w smugi lub otoczki tworzące się wokół innych składników żużli albo jako pigment nadający żużłom czerwono-brązowego zabarwienia.

W odpadach po hutnictwie stali żelazo często występuje w połączeniu z wapniem tworząc ferryty. Związki te na ogół zawierają domieszki innych pierwiastków m. in. Si i Al. Obecność SiO_2 w strukturze ferrytów określana jest jako domieszkowanie ferrytów wapnia krzemem, w wyniku czego mogą tworzyć się krzemoferryty wapnia (Wyderko-Delekt, Bolewski 1995). Obok ferrytów wapnia odnotowano obecność ferrytów magnezowych i wapniowo-glinowych.

Żelazo w żuźlach hutniczych wchodzi także w skład struktur faz krzemianowych, przede wszystkim piroksenów, w żuźlach stalowniczych stwierdzono obecność faz z szeregu augitu i diopsydu. Przykładowo augit z zakresem zawartości poszczególnych pierwiastków przedstawia się następująco: $(\text{Ca}_{0,69-0,77} \text{Mg}_{0,55-0,69} \text{Fe}_{0,29-0,34} \text{Al}_{0,14-0,19} \text{Mn}_{0,02-0,04} \text{Ti}_{0,006-0,008}) [\text{Si}_{1,96-2,08} \text{O}_6]$ (Jonczy 2009).



Fot. 1. Żużel po hutnictwie rud Zn-Pb; obraz z mikroskopii elektronowej wraz z interpretacją składu chemicznego; fazy zawierające żelazo: punkt 1 – faza krzemianowa, punkt 2 – faza tlenkowa

Phot. 1. Slag after Zn-Pb production; photo from electron microscopy with interpretation of the chemical composition; phases containing iron: point 1 – silicate phase, 2 – oxide phase

Ponadto stwierdzono obecność faz przejściowych pomiędzy diopsydem a hedenbergitem o wzorze $\text{Ca}_{0,70} (\text{Mg}_{0,66} \text{Fe}_{0,27} \text{Mn}_{0,04} \text{Al}_{0,07}) [\text{Si}_{2,11} \text{O}_6]$.

W żuźlach po hutnictwie rud Zn-Pb żelazo także dominuje w strukturach piroksenów (Jonczy 2006), zwłaszcza augitu, którego ogólny wzór można zapisać:

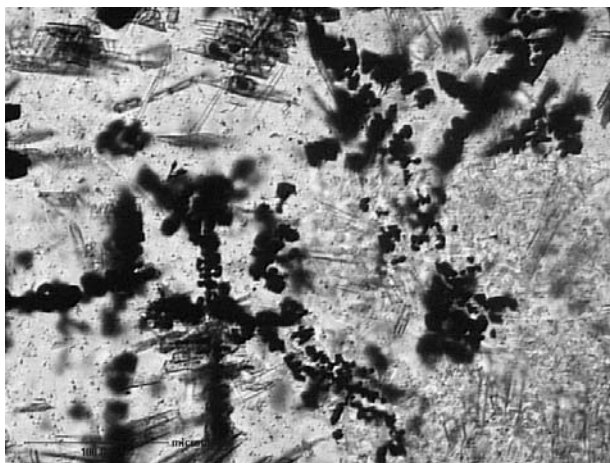
$(\text{Ca}_{0,62-0,93} \text{Fe}_{0,33-1,02} \text{Mg}_{0,13-0,49} \text{Al}_{0,07-0,23} \text{Ti}_{0,02-0,05} \text{Mn}_{0,01-0,02} \text{Zn}_{0,006})$
 $[(\text{Si}_{1,37-1,81} \text{Al}_{0,19-0,63}) \text{O}_6]$.

1.2. Mangan

W badanych żuźlach stalowniczych koncentracja manganu jest znaczna, wynosi od 873 do 86600 ppm (Jonczy 2008a), natomiast w żuźlach po hutnictwie rud Zn-Pb jego zawartość waha się w granicach 430–2223 ppm.

Mangan w żuźlach występuje przede wszystkim w formie rozproszonej. Domieszki manganu stwierdzono w szklawie, skupieniach metalicznych, ponadto mangan tworzy podstawienia w strukturach faz krzemianowych, głównie piroksenów z szeregu augitu, a także melilitu, gehlenitu, wollastonitu (żuźle stalownicze) oraz w monticellitach z szeregu kirschsteinitu-monticellitu (żuźle Zn-Pb).

W żuźlach stalowniczych stwierdzono niewielkie ilości rodonitu (MnSiO_3), dla którego w obrazie mikroskopowym w świetle przechodzącym charakterystyczne są wydłużone i wzajemnie przerastające się kryształy o polisyntetycznych zbliźnieniach. Rodonit ulega przeobrażeniom w rodochrozyt, którego obecność stwierdzono w analizowanych żuźlach na podstawie analizy rentgenostrukturalnej.



Fot. 2. Żuźel stalowniczy; fazy nieprzezroczyste (magnetyt); analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym, 100×, 1N

Phot. 2. Slag after steel production; opaque phases (magnetite); microscopic analysis in the light passing, 100×, 1N



Fot. 3. Żużel po hutnictwie rud Zn-Pb; pirokseny na tle szkliwa;
analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym, 400×, 1N (Jonczy 2006)

Phot. 3. Slag after Zn-Pb production; pyroxenes against a background of glaze;
microscopic analysis in the light passing, 400×, 1N

Domieszki manganu stwierdzono także w fazach wtórnych, które krystalizowały na zwałowisku żużli stalowniczych. Są one reprezentowane przez złożone siarczany Ca-Mn z domieszkami innych pierwiastków m.in. magnezu i tytanu.

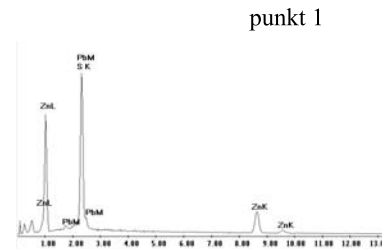
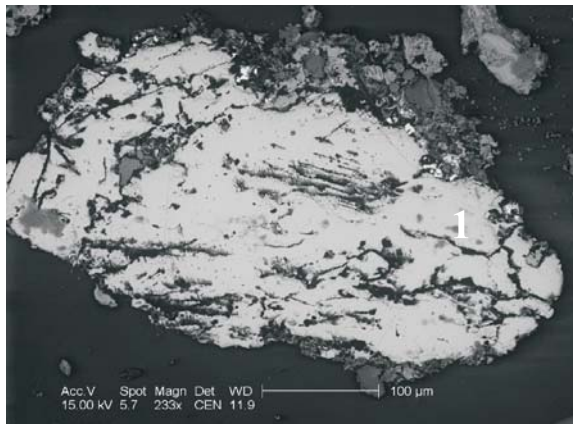
1.3. Cynk

W analizowanych żużłach stalowniczych zawartość cynku była znacznie zróżnicowana, od wartości poniżej 1 ppm do 10800 ppm (Jonczy 2008a). Obecność cynku w odpadach stalowniczych jest związana z wykorzystywaniem do wtórnego przetopu złomu z dodatkiem tego metalu, mogą to być na przykład elementy karoserii samochodów. Cynk wprowadzony do wielkiego pieca jest niekorzystnym dodatkiem, ponieważ powoduje zaburzenia procesu metalurgicznego oraz jest przyczyną przyspieszonego niszczenia wymurówki pieca (Gawron 1999).

W żużłach po hutnictwie rud Zn-Pb ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej–Wirku koncentracja cynku osiągała znaczne wartości od 6270 do 83700 ppp (średnia dla 20 analiz wyniosła 31761 ppm) (Jonczy 2006).

W badanych żużłach stalowniczych stwierdzono domieszki cynku w piroksenach m.in. w fazach z szeregu augitu (Jonczy 2009), przykładowy wzór jednej z nich to $(Ca_{0,69} Mg_{0,60} Fe_{0,29} Al_{0,14} Mn_{0,02} Ti_{0,02} Zn_{0,006}) [Si_{2,08} O_6]$.

W żużłach po hutnictwie rud Zn-Pb podstawienia cynku obecne były w fazach przypominających składem chemicznym forsteryt oraz w augicie i monticellitach, gdzie Zn^{2+} zastępuje Fe^{2+} i Mg^{2+} . Cynk jest też pierwiastkiem rozproszonym w szkliwie i substancji amorficznej. Sporadycznie stwierdzono występowanie własnych faz cynku willemitu

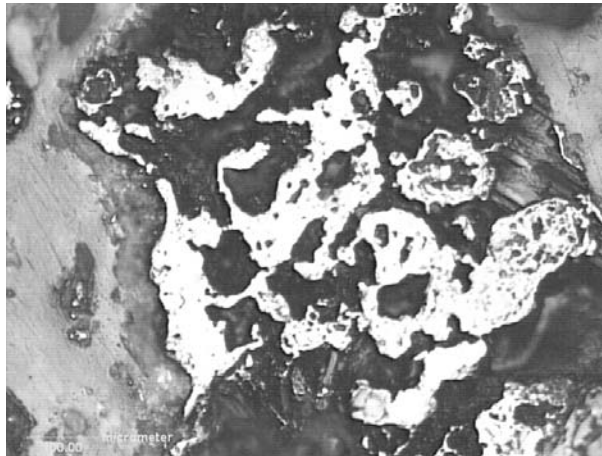


Fot. 4. Żużel po hutnictwie rud Zn-Pb;
 obraz z mikroskopii elektronowej wraz z interpretacją składu chemicznego; koncentracja ołowiu i cynku
 Phot. 4. Slag after Zn-Pb production; photo from electron microscopy with interpretation of the chemical
 composition; concentration of lead and zinc

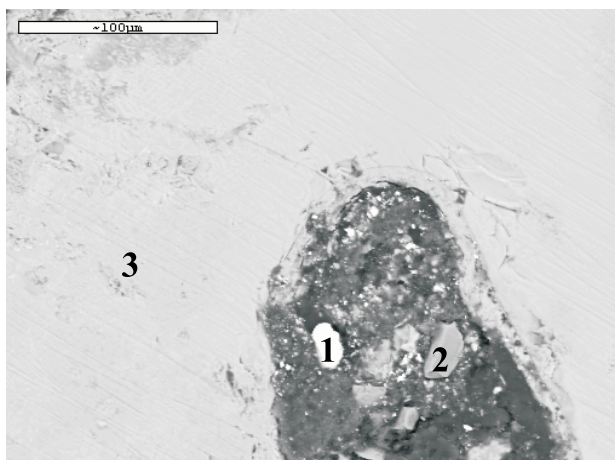
i franklinitu oraz drobnych kropli tego metalu nie oddzielonych od żużla w procesie hutniczym.

1.4. Ołów

Zawartość ołowiu w żużlach stalowniczych jest niewielka i związana z rodzajem przetwarzanego złomu; mieści się w granicach od 6 do 3200 ppm (Jonczy 2008a).



Fot. 5. Żużel po hutnictwie rud Zn-Pb; skupienia metaliczne;
 analiza mikroskopowa w świetle odbitym, 100×, 1N
 Phot. 5. Slag after Zn-Pb production; metallic aggregates;
 microscopic analysis in the reflected light, 100×, 1N



Fot. 6. Żużel po hutnictwie rud Zn-Pb; rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach punkt 1 – kropla srebra; punkt 2, 3 – szkliwo, 400×

Phot. 6. Slag after Zn-Pb production; electron probe microanalysis point 1 – drop of silver; points 2, 3 – glaze, 400×

Ilość ołowiu w badanych żużlach po hutnictwie rud Zn-Pb waha się w granicach 5340 ppm do 29385 ppm, co dla 20 analiz daje średnią 15898 ppm (Jonczy 2006).

W żużlach stalowniczych ołów najczęściej występuje w formie domieszek w fazach tlenkowych innych metali, natomiast w żużlach po hutnictwie rud Zn-Pb ołów wraz z cynkiem tworzy drobne krople metalu rozproszone wśród innych składników fazowych. Ponadto wchodzi w skład faz krzemianowych (monticellitów) oraz faz siarczanowych. Obecność ołowiu wraz z niewielką domieszką cynku stwierdzono we wtórnie krystalizującym na zwałowisku barycie o wzorze: $(\text{Ba}_{0,80-0,83} \text{Pb}_{0,10-0,11} \text{Zn}_{0,04-0,06}) \text{SO}_4$ z domieszkami Ca i As.

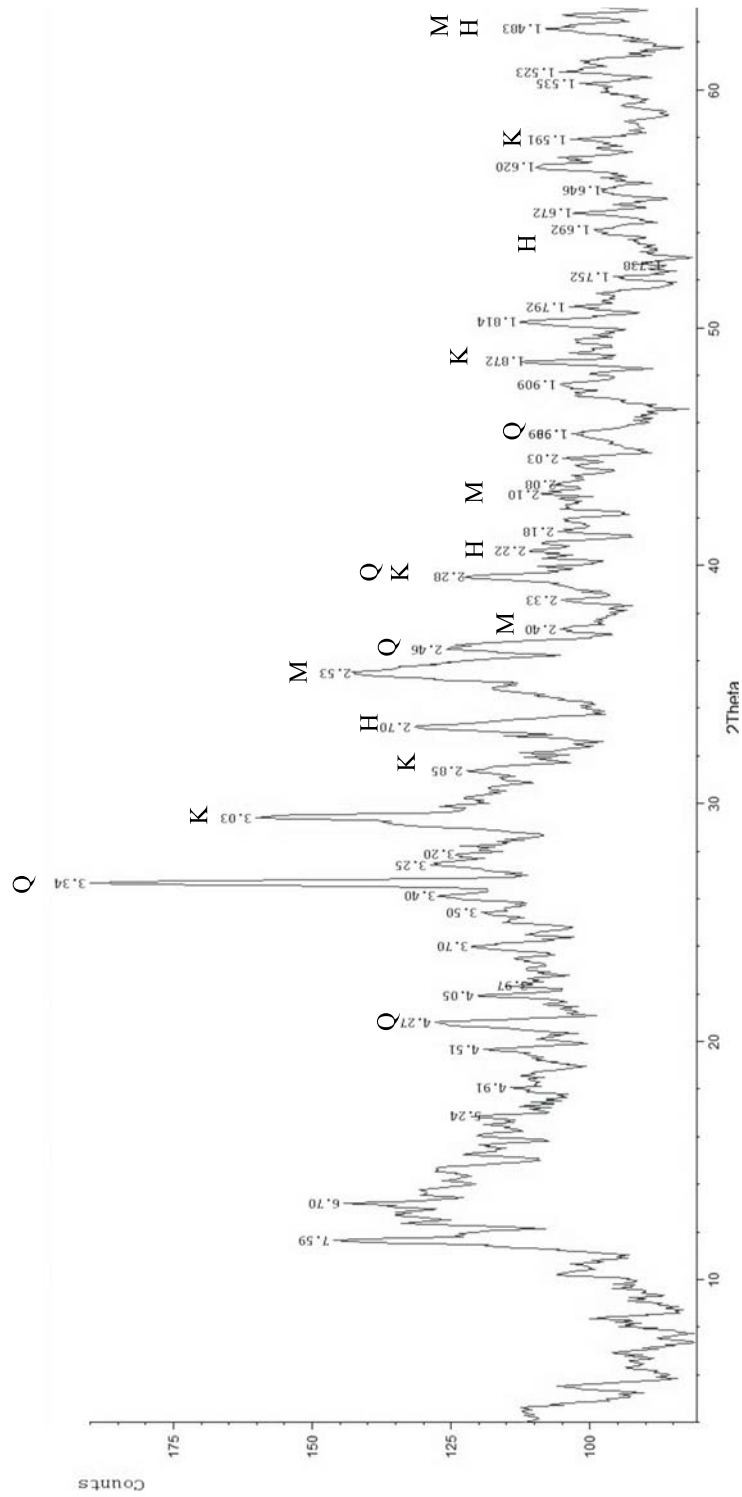
1.5. K a d m

W analizowanych odpadach po hutnictwie stali zawartość kadmu jest niewielka, w niektórych przypadkach znajduje się na granicy wykrywalności, wynosi kilka ppm, maksymalnie w pojedynczej próbce osiągnęła wartość 136 ppm. W żużlach po hutnictwie rud Zn-Pb zawartość kadmu wahała się w granicach od 32–262 ppm (Jonczy 2006, 2008a).

W żużlach kadm jest pierwiastkiem rozproszonym w szkliwie i substancji amorficznej, niewielkie jego domieszki stwierdzono wraz z cynkiem w skupieniach metalicznych.

1.6. Inne metale

W składzie chemicznym żużli hutniczych obok wymienionych powyżej metali, których obecność łatwo jest powiązać ich z określonymi składnikami fazowymi żużli, istnieje



Rys. 1. Dyfraktoqram żużła stalowniczego

H – hematyt, K – kalcyt, M – magnetyt, Q – kwarc, W – wistyt

Fig. 1. Diffractogram of metallurgical slag

H – hematite, K – calcite, M – magnetite, Q – quartz, W – wustite

cały szereg metali rozproszonych. Wchodzą one w skład chemiczny szkliwa i substancji amorficznej, sporadycznie tworzą fazy tlenkowe lub podstawienia w fazach krzemianowych. Ich obecność w żuźlach związana jest z procesem technologicznym, w którym są stosowane jako dodatek poprawiający właściwości stopu lub pierwiastek, który determinuje jego określone cechy gatunkowe. Dotyczy to zwłaszcza żużli stalowniczych, gdyż obecność w nich takich pierwiastków jak kobalt, chrom, miedź, molibden, nikiel, tytan, wanad jest wskazówką, jaki gatunek stali produkowano albo jakie cechy chciano jej nadać.

W badanych żuźlach stalowniczych stwierdzono obecność Cr (15–2920 ppm), Cu (3–837 ppm), Ni (<1–102 ppm), V (6–919 ppm), a także niewielkie domieszki Mo (rzędu kilku ppm).

Metale te występują przede wszystkim jako pierwiastki rozproszone, mogą również stanowić domieszki w fazach tlenkowych. Ich obecność w składzie chemicznym żużli, jak już wspomniano powyżej, związana jest z ich domieszkowaniem w procesie stalowniczym. Chrom jest dodatkiem przy wytwarzaniu żaroodpornej surówki, nikiel zwiększa twardość i elastyczność stali i jej odporność na korozję, wanad także zwiększa odporność stali na korozję oraz podatność na kucie, spawanie i hartowanie, wpływa na poprawę jej parametrów wytrzymałościowych. Miedź stosuje się jako domieszkę podczas produkcji stali antykorozyjnych, jednak zbyt duża jej zawartość zmniejsza spawalność stali (Wyderko-Deleka, Bolewski 1995).

Obecność wyżej wymienionych pierwiastków stwierdzono także w żuźlach po hutnictwie rud Zn-Pb. Pierwiastki takie jak Cr, V i Mo występowały w niewielkich ilościach, rzędu kilku do kilkudziesięciu ppm, wyjątek stanowił Ni, który w niektórych próbkach osiągnął wartość ponad 100 ppm. Zaznacza się natomiast obecność miedzi, której koncentracja w pojedynczej próbce przekraczała 1000 ppm.

W żuźlach, zarówno stalowniczych jak i po hutnictwie rud Zn-Pb została także oznaczona zawartość Ag i Au. Metale te rzadko występujące w przyrodzie są w chwili obecnej przedmiotem zainteresowania, jako wtórnie pozyskiwany surowiec z materiału odpadowego. W badanych żuźlach stalowniczych są to na ogół pierwiastki rozproszone, występujące w niewielkich ilościach; zawartość Ag wynosiła średnio 1,1 ppm, natomiast Au średnio 7,2 ppb. Większą ich koncentracją, zwłaszcza srebra, charakteryzowały się żuźle po hutnictwie rud Zn-Pb. Ilość Ag wahała się w granicach od 55 do 140 ppm (średnio 110 ppm), a Au od <2 do 47 ppb. Srebro w analizowanych żuźlach po hutnictwie rud Zn-Pb może wchodzić w skład skupień metalicznych, w jednym tylko przypadku (na kilkanaście analiz skupień metali) oznaczono prawie czystą jego kroplę, zawierającą 87,60% Ag.

Podsumowanie

Określenie formy występowania pierwiastków, a zwłaszcza metali ciężkich w żuźlach hutniczych, jest istotną kwestią przede wszystkim podczas ich gospodarczego wykorzystania. Badania składu chemicznego żużli oraz właściwości geochemicznych pierwiastków

dostarczają cennych informacji na temat możliwości uwalniania metali ze składników odpadów podczas procesów wietrzenia, a znajomość składu fazowego i form występowania pierwiastków może dostarczyć wskazówek podczas coraz częściej podejmowanych prób wtórnego odzysku metali z żużli hutniczych, zwłaszcza w doborze odpowiedniej technologii odzysku.

Metale ciężkie, w zależności od ich uwarunkowań geochemicznych, w odpadach hutniczych mogą tworzyć własne fazy lub wchodzić w skład skupień metalicznych. Prowadzone badania mineralogiczne wykazały jednak, że znaczna ich ilość jest rozproszona w szklawie i substancji amorficznej powstałej w wyniku wietrzenia składników żużli, mogą też tworzyć podstawienia w strukturach faz krzemianowych i tlenkowych.

Forma występowania metali oraz ich sposób powiązania ze składnikami fazowymi żużli, w pierwszej kolejności jest zależna od skłonności geochemicznych pierwiastka. Na rodzaj tworzących się faz tlenkowych i krzemianowych duży wpływ ma charakter prowadzonego procesu hutniczego, rodzaj materiału wsadowego, zastosowane topniki i dodatki. Natomiast podczas składowania żużli na zwałowiskach kolejnym czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę jest odporność poszczególnych składników żużli na procesy wietrzenia chemicznego. W zmieniających się warunkach pH i Eh środowiska dochodzi do przeobrażeń składników fazowych związanych m.in. z utlenianiem się metali.

LITERATURA

- Bril i in. 2008 – Bril H., Zainoun K., Puziewicz J., Courtin-Nomade A., Vanaecker M., Bollinger J.-C., 2008 – Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting slag as indicators of environmental conditions: an example from Świętochłowice, Upper Silesia, Poland. *Canadian Mineralogist*, Vol. 46, No. 5, pp. 1235–1248.
- Chodyncka L., Dutkiewicz J., 1996. – Ostrożnie z rekultywacją składowisk odpadów hutniczych. *Aura* nr 12, s. 8–10.
- Chycki i in. 2001 – Chycki A., Sobierajski S., Gramała J., Kubacz N., 2001 – Możliwości wykorzystania odpadów pohutniczych z hałd Niecki Bytomskiej dla potrzeb robót inżynierskich i drogowych. *Rudy i Metale Nieżelazne*, r. 46, nr 12, s. 615–620.
- Gambal P., 2008 – Żużle pomiedziowe, ich natura oraz przydatność gospodarcza. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo*, z. 284, s. 39–49.
- Gawron M., 1999 – Cynk w hucie żelaza. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, nr 9, s. 422–425.
- Jonczy I., 2006 – Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna zwałowiska odpadów poprodukcyjnych huty cynku i ołowiu w Rudzie Śląskiej-Wirku oraz jego wpływ na środowisko. *Monografia*, Wyd. Pol. Śl., Gliwice.
- Jonczy I., 2008a – Odpady po hutnictwie żelaza i stali jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska, na przykładzie odpadów ze zwałowisk Huty Kościuszko. *Kwartalnik Górnictwo i Geologia* t. 3, z. 2, Gliwice, s. 27–41.
- Jonczy I., 2008b – Zmienność zawartości wybranych metali ciężkich w odpadach po hutnictwie żelaza i stali ze zwałowiska Huty Kościuszko w Chorzowie. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo* nr 285, Gliwice, s. 117–125.
- Jonczy I., 2009 – Fazy krzemianowe jako składnik odpadów po hutnictwie żelaza i stali, na przykładzie odpadów ze zwałowiska Huty Kościuszko. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 25, z. 1, s. 19–34.

- Konstanciniak A., Sabela W., 1999 – Odpady w hutnictwie żelaza i ich wykorzystanie. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* nr 12, s. 572–579.
- Kucha H., Jędrzejczyk B., 1995 – Primary minerals of mining and metallurgical Zn-Pb Dumas at Bukowno, Poland, and their stability during weathering. *Mineralogia Polonica*, Vol. 26, No 2, s. 75–99.
- Muszer A., 1996 – Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna żużli metalurgicznych z huty miedzi „Głogów”. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, nr 30, s. 193–205.
- Puziewicz J., Zainoun K., Brill H., 2007 – Primary phases in pyrometallurgical slags from a zinc-smelting waste dump, Świętochłowice, Upper Silesia, Poland. *The Canadian Mineralogist*, Vol. 45, pp. 1189–1200.
- Rzechuła J., 1994 – Gospodarcze wykorzystanie odpadowego ścierniwa z żużla pomiedziowego. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, nr 28, s. 207–218.
- Rzeszowski i in. 2004 – Rzeszowski M., Zieliński K., Chachłowski A., Mostowik W., 2004 – Metody odzysku żelaza z żużli hutniczych i możliwości jego wykorzystania. *Hutnik Wiadomości Hutnicze*, r. 71, nr 1, s. 15–20.
- Sobczyński P., 1999 – Żużle hutnicze – ich natura oraz przydatność gospodarcza. Konferencja naukowo-techniczna: Odpady przemysłowe i komunalne. Powstawanie oraz możliwości ich wykorzystania. Kraków, 15–16.04.1999, s.111–117.
- Sobierajski S., 2002 – Gospodarcze wykorzystanie odpadowych żużli hutniczych. *Rudy i Metale Nieżelazne* nr 7, s. 334–338.
- Tajchman Z., Tora B., Nowakowski K., 2001 – Możliwość wykorzystania odpadów przemysłu hutniczego do produkcji pigmentów dla materiałów budowlanych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 17, z. spec.*, s. 295–303.
- Wyderko-Delektka M., Bolewski A., 1995 – *Mineralogia spieków i grudek rudnych*. Wydawnictwo AGH, Kraków.

FORMY WYSTĘPOWANIA WYBRANYCH METALI W ŻUŻLACH HUTNICZYCH NA TLE ICH WŁAŚCIWOŚCI GEOCHEMICZNYCH

Słowa kluczowe

Żużel hutniczy, metale, właściwości geochemiczne

Streszczenie

Badania składu chemicznego żużli hutniczych pochodzących zarówno z bieżącej produkcji, jak i składowanych przez wiele lat na zwałowiskach wykazały, że są one bardzo zróżnicowane. Żużle zawierają znaczne ilości metali, w tym metali ciężkich, obok pierwiastków z grupy niemetalu i lantanowców.

W artykule na podstawie badań mineralogiczno-chemicznych żużli stalowniczych oraz żużli po produkcji stali i rud Zn-Pb, scharakteryzowano formy występowania i powiązania ze składnikami fazowymi wybranych metali: żelaza, manganu, cynku, ołowiu i in.

Stwierdzono, że metale w żużlach hutniczych mogą występować w postaci drobnych kropli nie oddzielonych od żużla w procesie hutniczym, tworzyć skupienia polimetaliczne, własne fazy (zwłaszcza tlenkowe) oraz ukrywać się w strukturach faz krzemianowych. Znaczna ilość metali jest rozproszona w szklawie i substancji amorficznej.

Prowadzone badania dostarczają informacji na temat występowania metali w żużlach hutniczych, co jest szczególnie istotne podczas wykonywania prac związanych z gospodarczym wykorzystaniem żużli. Dotyczy to zwłaszcza coraz częściej podejmowanych prób pozyskiwania pierwiastków z żużli hutniczych. Działania te determinują konieczność analizy składu chemicznego i fazowego żużli, gdyż mogą stanowić ważną wskazówkę np. przy opracowywaniu odpowiedniej technologii odzysku pierwiastków.

**FORMS OF OCCURRENCE OF SELECTED METALS IN METALLURGICAL SLAGS
IN COMPARISON WITH THEIR GEOCHEMICAL PROPERTIES**

Key words

Metallurgical slag, metals, geochemical properties

Abstract

Research of metallurgical slags chemical composition, originating both from current production as well as gathered in dumping grounds for many years, show that they are very diversified. Slags contain substantial amounts of metals, including heavy metals, apart from elements from groups of non-metals and lanthanoids.

In the article occurrence forms and relations with phase components of selected metals (iron, manganese, zinc, lead and others) on the basis of mineralogical and chemical research on slags after steel and ore Zn-Pb production were characterized.

It was stated that metals may occur in metallurgical slags as fine drops not separated from slag during a metallurgical process, may form polymetallic aggregates, their own phases (especially oxide ones) and hide in structures of silicate phases. A considerable amount of metals is dissipated in glaze and amorphous substance.

The conducted research delivers information on the occurrence of metals in metallurgical slags, which is extremely important during work connected with economic exploitation of slags. It especially refers to increasing attempts of acquiring elements from metallurgical slags. These activities determine the necessity of analyzing chemical and phase composition of slags because they may be an important indication, for instance while working on a proper technology of elements recovery.