

IWONA JONCZY*

Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna szkliw z żużli hutniczych

Wprowadzenie

Na Górnym Śląsku przemysł hutniczy był – obok górnictwa – jednym z głównych czynników rozwojowych tego regionu. Z drugiej jednak strony hutnictwo jest dziedziną gospodarki, która dostarcza znacznej ilości odpadów, przede wszystkim różnego rodzaju żużli.

Odpady gromadzone są na zwałowiskach, chociaż coraz częściej szuka się możliwości ich gospodarczego wykorzystania, zwłaszcza do produkcji kruszyw (Konstanciniak, Sabela 1999; Sobczyński 1999).

Ważne jest więc prowadzenie wielokierunkowych badań, mających na celu dokładne poznanie tego materiału, nie tylko pod kątem właściwości technicznych, ale także składu fazowego i chemicznego. Badania mineralogiczne mogą dostarczyć cennych informacji na temat odporności składników żużli na procesy wietrzenia, zawartości w nich metali ciężkich, możliwości ich migracji i in. (Kucha, Jędrzejczyk 1995; Chodyniecka 2003; Bril, Zainoun, Puziewicz i in. 2008).

W prowadzonych badaniach, mających na celu charakterystykę składu fazowego żużli hutniczych, szczególną uwagę zwrócono na szkliwo, które może występować w żużlach w dużych ilościach i na ogół jest jednym ze składników najbardziej podatnych na procesy wietrzenia. Ponadto stwierdzono, że szkliwo w żużlach może stanowić jeden z nośników metali ciężkich, a także siarki.

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

1. Zakres i metodyka badań

Badania prowadzone są na materiale odpadowym (żuźle hutnicze) ze zwałowiska odpadów po hutnictwie stali w Gliwicach–Łabędach, ponadto w artykule odniesiono się do wcześniej już prowadzonych badań własnych żużli po hutnictwie rud Zn-Pb ze starego zwałowiska w Rudzie Śląskiej–Wirku oraz odpadów stalowniczych ze zwałowiska w Chorzowie. Założeniem badań było ich prowadzenie na żuźlach, które przez dłuższy okres czasu podlegały zwałowaniu, tak aby można było zaobserwować skutki procesów wietrzenia, jakim podlegały składniki odpadów.

Badania prowadzono opierając się na analizie mikroskopowej w świetle przechodzącym i odbitym oraz rentgenowskiej analizie spektralnej w mikroobszarach.

2. Wyniki badań

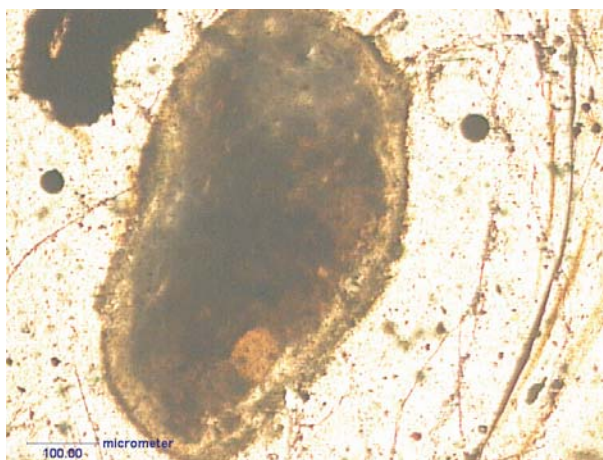
Szkliwo w żuźlach może być w różnym stopniu zachowane, w odpadach pochodzących z bieżącej produkcji dominuje szkliwo nieprzeobrażone. Natomiast w badanych żuźlach, składowanych na zwałowiskach można zaobserwować obecność szkliwa w różnym stopniu zdewitryfikowanego pod wpływem działania czynników zewnętrznych.

Można znaleźć informacje, że dewitryfikacja szkliwa i intensywność postępu tego procesu bardzo często są związane z szybkością procesu chłodzenia materiału; jego szybki i gwałtowny przebieg sprzyja powstawaniu szkliv łatwo ulegających dewitryfikacji.

W związku z tym można przypuszczać, że odpady zawierające do dziś dobrze zachowane fragmenty szkliwa były poddane wolniejszemu procesowi zastygania, ponadto podczas składowania na zwałowisku nie były one poddane zbyt intensywnej cyrkulacji roztworów (Jonczy 2006).

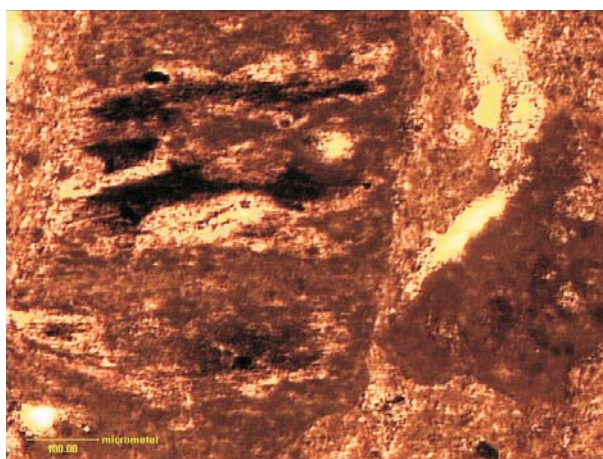
W żuźlach stalowniczych, a także w żuźlach po hutnictwie rud Zn-Pb obserwowano obecność zarówno dobrze zachowanych, jak i zdewitryfikowanych fragmentów szkliwa. Fragmenty nieprzeobrażonego szkliwa tworzą okruchy o zróżnicowanej wielkości, wyraźnie odcinające się na tle amorficznej masy powstałej w wyniku wietrzenia szkliwa i faz krzemianowych (fot. 1). Nieprzeobrażone szkliwo charakteryzuje się gładką, pozbawioną spękań powierzchnią, jest izotropowe. Można także zaobserwować żuźle zawierające izotropowe szkliwo, którego powierzchnia jest pokryta siecią mikrospełkań. Ich obecność jest wynikiem występowania naprężeń wewnętrznych. W niektórych miejscach siatka drobnych spękań powoduje, że powierzchnia szkliwa wydaje się mieć ziarnistą strukturę.

Kolejnym etapem dewitryfikacji szkliwa jest jego zmętnienie. Wydzielające się tlenki żelaza, głównie hematyt, tworzą mikrokystaliczne skupienia w postaci smug na powierzchni szkliwa (fot. 2). Zaobserwowano również większe nagromadzenia związków żelaza w szczelinach spękań w szkliwie lub wokół wolnych przestrzeni i porów powstałych w trakcie stygnięcia stopu. Obecność rozproszonych, mikrokystalicznych form tlenków żelaza (głównie hematytu) nadaje szkliwu brązową barwę. Sporadycznie w żuźlach po



Fot. 1. Fragment nieprzeobrażonego szkliwa, pow. 100×, 1N (fot. I. Jonczy)

Phot. 1. Piece of not transformed glaze



Fot. 2. Smugi hematytu na powierzchni szkliwa, pow. 100×, 1N (fot. I. Jonczy)

Phot. 2. Hematite streaks on the glaze surface

hutnictwie rud Zn-Pb obserwowano fragmenty szkliwa o zielonym zabarwieniu, prawdopodobnie związanym z obecnością w składzie chemicznym szkliwa jonów Fe^{2+} . W miarę procesu wietrzenia szkliwa, Fe^{2+} utlenia się do Fe^{3+} , nadając mu czerwono-brązową barwę. W literaturze można znaleźć informacje, że skład chemiczny szkliwa o jasnozielonym zabarwieniu zbliżony jest do stechiometrycznego składu chemicznego oliwinu (Wyderko-Delekta, Bolewski 1995).

Na powierzchni przeobrażonego szkliwa oraz w szczelinach powstałych w trakcie jego wietrzenia, zaobserwowano naloty mikrokrystalicznych faz, które w obrazie mikroskopowym, w świetle przechodzącym, były nieprzeźroczyste. Są to prawdopodobnie drobne

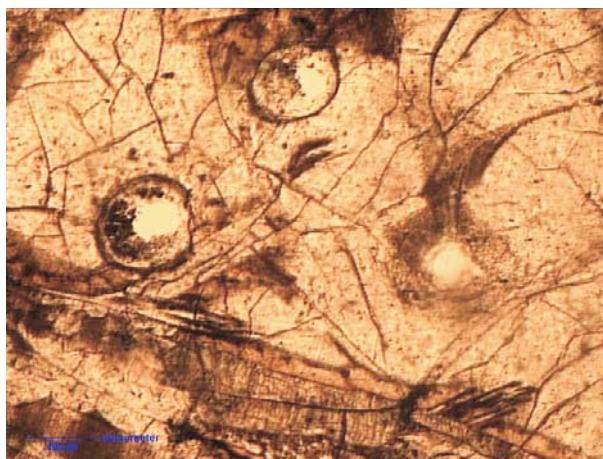
kryształy magnetytu, którego obecność stwierdzono w odpadach na podstawie badań rentgenostrukturalnych oraz analizy mössbauerowskiej (Jonczy 2006, 2009).

Zdewitryfikowane szkliwo jest silnie spękanie, zmętniałe, z licznymi nalotami faz nieprzeźroczystych. W obrazie mikroskopowym obserwowano szkliwo, którego spękania obejmowały dość duże jego partie, co powodowało rozpad szkliwa na fragmenty o zróżnicowanej wielkości. W szczelinach spękań gromadzą się już wspomniane fazy nieprzeźroczyste oraz substancja amorficzna (fot. 3).

W miarę postępującego procesu dewitryfikacji w szkliwie można zaobserwować drobne kryształy innych faz. Ich obecność jest związana z powstawaniem w szkliwie zarodków krystalizacyjnych. Na ogół są to mikrolity krzemianów dwuwapniowych, ferrytów wapnia, a także hematyt i magnetyt, o czym w swoich pracach wspominają także Bielankin, Iwanow, Łapin (1957) i Wyderko-Delekta, Bolewski (1995).

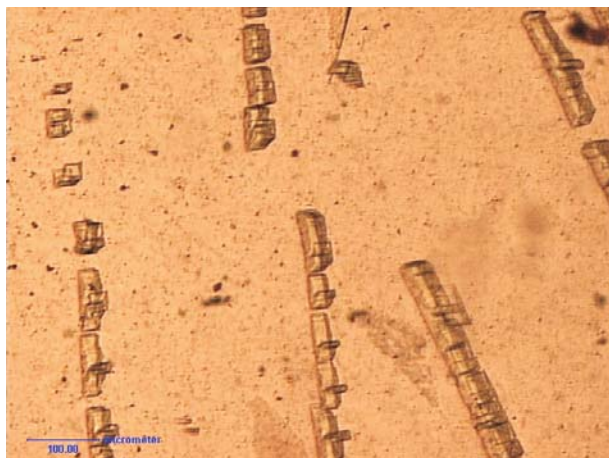
Kryształy faz krzemianowych otoczone przez szkliwo obserwowano także w zeszklnym materiale odpadowym pochodzącym ze zwałowiska w Chorzowie (Jonczy 2008). Makroskopowo odpad charakteryzował się zieloną lub czarną barwą, szklistą strukturą oraz zwięzłą teksturą. Mikroskopowo można było zauważyć bezbarwne kryształy faz krzemianowych w otoczeniu izotropowego szkliwa, charakteryzujące się izometrycznym (kostkowym) pokrojem, często ułożone w wydłużone skupienia (fot. 4). Obok nich występowały ziarna o pokroju igiełkowym, tworzące promieniste lub równoległe do siebie skupienia. Fazy krzemianowe mogły krystalizować już w czasie wytopu, a następnie wskutek gwałtownego ochłodzenia stopu mogły zostać otoczone przez szkliwo, co uniemożliwiło dalszą ich krystalizację. Otaczające je szkliwo jest dobrze zachowane, izotropowe, nie wykazujące oznak dewitryfikacji.

W końcowym etapie dewitryfikacji powstaje mikroziarnista substancja amorficzna, tworząca nieregularne nagromadzenia wśród innych składników odpadów (fot. 5).



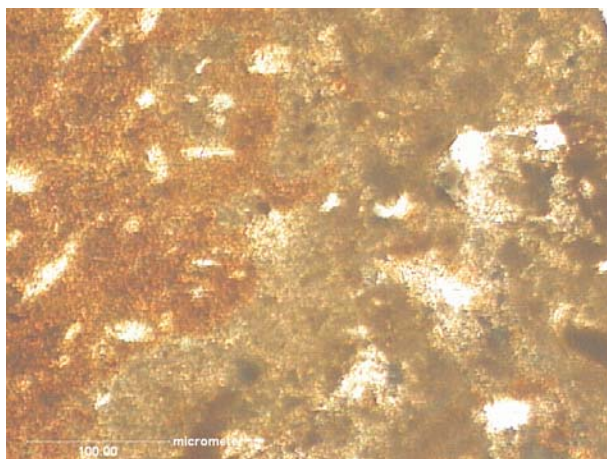
Fot. 3. Szkliwo z widocznymi na powierzchni spękaniem, pow. 100×, 1N (fot. I. Jonczy)

Phot. 3. Glaze with the cracks on the surface



Fot. 4. Fragmenty dobrze zachowanego szkliwa z fazami krzemianowymi, pow. 100×, 1N (fot. I. Jonczy)

Phot. 4. Pieces of not transformed glaze with silicate phases



Fot. 5. Substancja amorficzna powstała w wyniku dewitryfikacji szkliwa, pow. 200×, 1N (fot. I. Jonczy)

Phot. 5. Amorphous matter formed as a result of the glaze dewitrification

Skład chemiczny szkliwa jest zróżnicowany, można w nim stwierdzić obecność licznych pierwiastków, w tym metali ciężkich oraz siarki. Tabela 1 przedstawia zakresy zawartości pierwiastków w szkliwie oraz obliczone dla nich wartości średnie.

Badane szkliwo żużli po hutnictwie stali bogate jest w żelazo, którego ilość mieści się w szerokich granicach od 5,98 do 23,33 % (średnio 16,01%). Obecność jonów żelaza (zwłaszcza Fe^{3+}) w składzie chemicznym szkliwa wpływa na jego brązowe zabarwienie, co obserwowano podczas badań mikroskopowych w świetle przechodzącym. Ponadto w szkliwie odnotowano obecność Ca (średnio 6,34%), Si (średnio 5,68%), Al (średnio 2,92%), Mg (średnio 2,90%), a także niewielkie domieszki Mn, P oraz S.

TABELA 1

Skład chemiczny szkliwa z żużli hutniczych

TABLE 1

Chemical composition of the glaze from metallurgical slag

Pierwiastek [% mas.]	Zawartość pierwiastków w szkliwie ¹⁾			
	żuźle po hutnictwie stali		żuźle po hutnictwie rud Zn-Pb ²⁾	
	zakres	średnio	zakres	średnio
Al	0,36–8,37	2,92	6,12–8,12	6,82
As	–	–	0,20–0,79	0,57
Bi	–	–	0,01–0,02	0,01 ⁴⁾
Br	–	–	0,01 ³⁾	–
C	–	–	0,16–17,25	8,70 ⁴⁾
Ca	0,89–13,30	6,34	4,19 ³⁾	–
Cd	–	–	0,03–0,22	0,09
Cu	–	–	0,01–0,03	0,02
Fe	5,98–23,33	16,01	2,26–3,01	2,60
K	–	–	2,30–7,27	3,73
Mg	0,23–5,79	2,90	0,15 ³⁾	–
Mn	2,40 ³⁾	–	0,75–2,03	1,30
Na	–	–	2,74–5,28	3,72
Ni	–	–	0,01–0,04	0,02 ⁴⁾
O	54,04–69,99	64,79	41,56–46,60	44,47
P	1,16 ³⁾	–	1,20–3,01	1,93
Pb	–	–	0,03–0,22	0,10
S	0,20–0,65	0,42	2,45–4,68	3,67
Se	–	–	0,53 ³⁾	–
Si	3,05–9,65	5,68	21,84–28,00	25,18
Te	–	–	0,04–0,05	0,04 ⁴⁾
Ti	–	–	0,10–0,20	0,11 ⁴⁾
Zn	–	–	0,06–0,08	0,07

¹⁾ Zakresy zawartości pierwiastków oraz wyliczone wartości średnie podano dla: 4 analiz składu chemicznego szkliwa żużli stalowniczych ze zwałowiska w Gliwicach-Łabędach, 4 analiz składu chemicznego szkliwa żużli po hutnictwie rud Zn-Pb. Oznaczenia wykonano na podstawie rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach.

²⁾ Zestawienie wykonano opierając się na opracowaniu własnym (Jonczy 2006).

³⁾ Pojedyncze wyniki.

⁴⁾ Obecność pierwiastka w 2 lub 3 analizach.

Szklivo żużli po hutnictwie rud Zn-Pb, w porównaniu ze szklivem żużli po hutnictwie stali, zawiera znacznie bogatszy inwentarz pierwiastków. Dominującymi pierwiastkami są: Si (średnio 25,18%), Al (średnio 6,82%), K (średnio 3,73%), Na (średnio 3,72%) oraz P (średnio 1,93%). Ponadto stwierdzono domieszki węgla (nawet do 17,25%), którego obecność wiąże się z materiałem wsadowym.

W składzie chemicznym badanego szkliwa z odpadów po hutnictwie rud Zn-Pb zaznacza się także obecność siarki (średnio 3,67%). Prowadzone wcześniej badania wykazały, że żużle te zawierają od 0,98% do 7,06% siarki całkowitej, na którą składają się siarka siarczkowa (0,009–5,46%) i siarczanowa (0,81–6,20%). Podwyższoną zawartość siarki siarczkowej stwierdzono w partiach odpadów bogatych w szklivo; siarka ta – w miarę procesu wietrzenia szkliwa – jest z niego uwalniana. Jony S^{2-} ulegają utlenieniu do SO_4^{2-} i migrują wraz z wodami atmosferycznymi w głąb zwałowiska (Jonczy 2006).

W szklivie z odpadów po hutnictwie rud Zn-Pb występują metale ciężkie w tym: As (średnio 0,57%), Cd (średnio 0,09%), Cu (średnio 0,02%), Mn (średnio 1,30%), Ni (średnio 0,02%), Pb (średnio 0,10%), Ti (średnio 0,20%) i Zn (średnio 0,07%). Pierwiastki te nie występowały w szklivie z żużli stalowniczych. Szklivo z analizowanych żużli w porównaniu ze szklivem z żużli po hutnictwie stali zawiera natomiast zdecydowanie mniej żelaza (średnio 2,60%). W niewielkich ilościach w szklivie występują: Bi, Br, Se, Te.

Podsumowanie

Szklivo w żużlach hutniczych może charakteryzować się różnym stopniem zachowania. Obok pojedynczych, nie zwiertzałych, izotropowych fragmentów o gładkiej powierzchni występuje szklivo silnie przeobrażone o brązowym zabarwieniu i spękanej powierzchni. W spękaniach na ogół gromadzą się fazy tlenkowe metali wydzielające się ze szkliwa w trakcie jego dewitryfikacji. W szklivie można także zaobserwować zarodki krystalizacyjne faz krzemianowych.

Skład chemiczny szkliwa jest zróżnicowany zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. We wszystkich odpadach w szklivie, obok tlenu, dominują: Si, Al, Fe, a także Ca i Mg. Szklivo badanych żużli stalowniczych obok wymienionych wcześniej, dominujących pierwiastków, zawiera jedynie nieznaczne domieszki Mn, P oraz S. Bogatszym składem chemicznym charakteryzuje się szklivo odpadów Zn-Pb ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej–Wirku, które jest nośnikiem metali ciężkich: As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti i Zn. Ponadto w szklivie tym zaznacza się obecność alkaliów, fosforu oraz siarki – przede wszystkim siarki siarczkowej. Siarka ta w miarę procesu wietrzenia szkliwa jest z niego uwalniana i podlega procesowi utleniania.

LITERATURA

- Bielankin D.S., Iwanow B.W., Łapin W.W., 1957 – Petrografia kamieni sztucznych. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, s. 419–474.
- 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* 46, 1235–1248.
- Chodyncka L., 2003 – Wpływ zwałowisk odpadów hutniczych na środowisko Górnego Śląska. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo z. 256*, Gliwice, s. 57–61.
- 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, s. 63–67.
- Jonczy I. 2008 – Skład chemiczny szlaki hutniczej ze zwałowiska Huty Kościuszko w Chorzowie. Abstrakty. Pierwszy Polski Kongres Geologiczny, Kraków 26–28 czerwca 2008, Wyd. Polskiego Towarzystwa Geologicznego, s. 44.
- 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 dumps at Bukowno, Poland and their stability during weathering. *Mineralogia Polonica*, vol. 26, No 2, Kraków, s. 75–99.
- Sobczyński P., 1999 – Żużle hutnicze – ich natura oraz przydatność gospodarcza. Konferencja naukowo-techniczna „Odpady przemysłowe i komunalne. Powstawania oraz możliwości ich wykorzystania”. Kraków, 15–16.04.1999.
- Wyderko-Delektka M., Bołewski A., 1995 – Mineralogia spieków i grudek rudnych. Wydawnictwo AGH.

CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNO-CHEMICZNA SZKLIW Z ŻUŻLI HUTNICZYCH

Słowa kluczowe

Żużel hutniczy, szkliwo, dewitryfikacja, metale ciężkie

Streszczenie

Żużle hutnicze coraz częściej są obiektem zainteresowania pod kątem możliwości ich wykorzystania, zwłaszcza jako materiału do produkcji różnego rodzaju kruszyw. W związku z tym konieczne jest dokładne poznanie tego materiału nie tylko z uwagi na jego właściwości techniczne, ale także ze względu na skład mineralogiczno-chemiczny, który może dostarczyć wielu cennych informacji podczas gospodarczego wykorzystania żużli.

Jednym z głównych składników żużli hutniczych – obok skupień metalicznych, faz krzemianowych i tlenkowych – jest szkliwo. Na podstawie badań przeprowadzonych na próbkach żużli po hutnictwie stali oraz rud Zn-Pb pobranych z wybranych zwałowisk na terenie Górnego Śląska, przedstawiono kolejne etapy procesu dewitryfikacji szkliwa; od jego izotropowych fragmentów o gładkiej powierzchni do szkliwa przeobrażonego, silnie splekanego o brązowo-czerwonym zabarwieniu. Spękania często wypełnione są drobnym nalotem tlenkowych faz metali wydzielających się ze szkliwa w trakcie jego dewitryfikacji.

Na podstawie analizy w mikroobszarach ustalono skład chemiczny szkliwa, który jest zmienny i zależy od rodzaju żużli, z jakimi związane jest szkliwo. Dominują w nim: Si, Al, Fe oraz Ca i Mg. Szkliwo odpadów stalowniczych zawiera ponadto domieszki Mn, P, S, natomiast w szkliwie z żużli po hutnictwie rud Zn-Pb stwierdzono obecność metali ciężkich: As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti i Zn, a także alkaliów, fosforu i siarki.

MINERAL AND CHEMICAL CHARACTERISTIC OF GLAZES FROM METALLURGICAL SLAG

Key words

Metallurgical slag, glaze, devitrification, heavy metals

Abstract

Metallurgical slag is often treated as a material which could be used in the waste management, especially for production different kinds of aggregate. So it is necessary to know that material not only considering technical properties, but also its mineral and chemical composition. Such researches could deliver many valuable information during the waste utilization.

Researches were made for samples of the metallurgical slag after steel and Zn-Pb production. Samples were taken from chosen dumps localized in the Upper Silesian District.

Beside metallic aggregates, silicate and oxide phases, glaze is one of the main component of the metallurgical slag. The following stages of the glaze devitrification were presented; from not transformed and isotropic glaze pieces to the strong weathered glaze. Transformed glaze is red or brown with the cracks on the surface. Cracks are often filled by the metals oxides, which can be liberated during the glaze devitrification.

On the base of researches executed using the electron microprobe the chemical glaze composition was presented. The chemical composition of the glaze is variable what is connected with the kind of the metallurgical slag. The following main elements were distinguished in the metallurgical slag: Si, Al, Fe, Ca and Mg. Slag after steel production contains also Mn, P, S and the slag after Zn-Pb production contains: As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn, Na, K, P and S.

