



IWONA JONCZY*, MIŁOSZ HUBER**, LESIA LATA***

Zeszkłone odpady hutnicze po produkcji cynku i ołowiu ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej w aspekcie badań mineralogiczno-chemicznych

Wprowadzenie

Historia górnictwa i hutnictwa rud metali w Polsce związana jest już z wczesnym średniowieczem. Ośrodki przemysłu skupione były głównie na Górnym Śląsku, gdzie eksploatowano rudy cynku i ołowiu oraz rudy żelaza. Znaczny rozwój przemysłu miał miejsce w XIX wieku, wtedy też wyraźnie ukształtowały się znaczące ośrodki przemysłowe, których działalność przyczyniła się do rozwoju gospodarczego tego regionu Polski (Boryczka i Blacha 2002; Popiołek 1965). Nieodłącznym elementem związanym z pozyskiwaniem surowców mineralnych oraz ich przeróbką jest problem powstających podczas produkcji odpadów (Chodyniecka i Haber 1995; Chodyniecka i Dudkiewicz 1996; Helios-Rybicka 1996; Jonczy 2006). W przeszłości nie były one poddawane wtórnemu zagospodarowaniu, gromadzono je na zwałowiskach lokalizowanych w pobliżu hut. Do dziś na Górnym Śląsku możemy spotkać ślady takiej działalności przemysłowej z dawnych lat, zwłaszcza w odniesieniu do odpadów Zn-Pb.

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

** Dr inż., Pracownia Mikroskopii Optycznej i Elektronowej, Zakład Geologii i Ochrony Litosfery,
Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

*** Dr, Zakład Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Jednak obecnie coraz częściej dąży się do likwidacji starych zwałowisk, w celu zagospodarowania zajmowanych przez nie terenów oraz wykorzystania pozyskanego materiału. Zainteresowanie odpadami hutniczymi wymogło konieczność prowadzenia ich wielokierunkowych badań, m.in. oznaczania ich składu mineralnego i chemicznego. Badania te dostarczają istotnych informacji na temat zawartości metali w żużlach, możliwości ich uwalniania i wymywania ze składników odpadów oraz ich migracji do środowiska (Bellok i in. 1997; Kabata-Pendias 1993; Ettler i in. 2002). Są one także interesujące z naukowego punktu widzenia, przede wszystkim ze względu na zróżnicowanie składu mineralnego odpadów, w którym występują fazy znajdujące swoje odpowiedniki wśród naturalnych minerałów, jednak charakteryzujące się znacznie bogatszym składem chemicznym (Kucha i Jędrzejczyk 1995; Etler i in. 2001, Jonczy 2011a).

Prowadzone badania wykazały, że w porównaniu do zawartości szkliwa dobrze wykształcone, oznaczalne podczas obserwacji mikroskopowych fazy krystaliczne stanowią w żużlach niewielki procent. W żużlach najczęściej spotyka się jedynie ich zarodki krystalizacyjne otoczone przez szkliwo. Jest to szczególnie widoczne w odpadach, które powstały w wyniku gwałtownego zastygania stopu żużlowego (Jonczy 2008, 2011b).

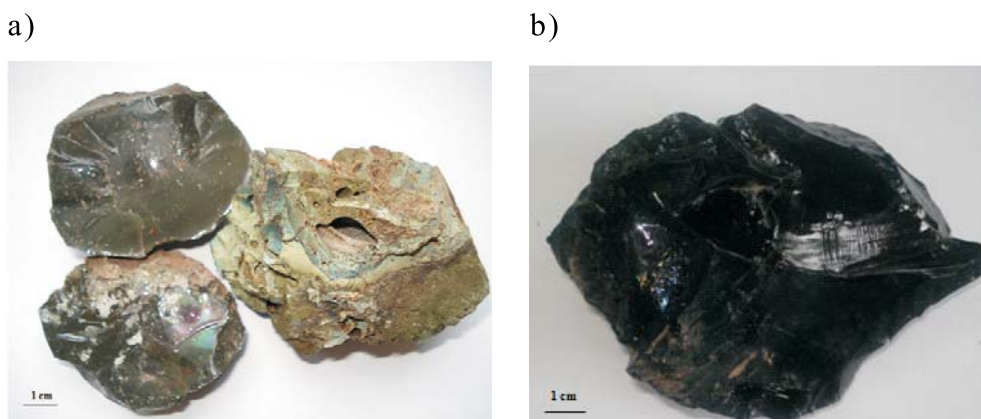
1. Zakres i metodyka badań

Do badań wykorzystano próbki odpadów z jednego ze starych zwałowisk zlokalizowanych w Rudzie Śląskiej. Materiał zgromadzony na zwałowisku stanowi mieszaninę odpadów po hutnictwie cynku i ołowiu, które istniało w tym rejonie na przełomie XIX i XX wieku (Ratka 1995). W przeważającej części są to silnie rozłusowane żużle hutnicze o charakterystycznej barwie od czerwonej do brązowej, miejscami czarnej. W obrębie warstw żużli zaobserwowano wkładki dobrze zachowanego zeszkłonego materiału o zielonkawym zabarwieniu. Typowe żużle z omawianego zwałowiska były przedmiotem wcześniej prowadzonych szczegółowych badań mineralogiczno-chemicznych (Jonczy 2006), natomiast w niniejszym artykule skupiono się na zeszkłonym materiale, który z nimi współwystępuje.

Pobrane próbki reprezentują materiał odpadowy, który powstał w wyniku gwałtownego zastygania płynnego żużla. Występuje on w postaci ostrokrawędzistych fragmentów o zróżnicowanej wielkości od kilku do kilkunastu centymetrów, charakteryzujących się brązowo-zieloną barwą, skrytokrystaliczną strukturą oraz zbitą teksturą. Charakterystyczny jest dla nich połysk szklisty oraz przełam muszlowy (fot. 1a).

W pracy odniesiono się również do wcześniej prowadzonych badań mineralogiczno-chemicznych zeszkłonego materiału odpadowego pochodzącego z hutnictwa żelaza i stali (fot. 1b) (Jonczy 2008).

Wykonano preparaty płytek cienkich, polerowanych uniwersalnych, które zostały poddane obserwacjom mikroskopowym w świetle przechodzącym przy użyciu mikroskopu optycznego AXIOPLAN 2 firmy ZEISS do badań w świetle przechodzącym i świetle



Fot. 1. Zeszkłone odpady po hutnictwie: a) rud Zn-Pb, b) żelaza i stali

Photo 1. Vitrified metallurgical wastes: a) after Zn-Pb production, b) after iron and steel production

odbitym oraz mikroskopu Leica DM2500P. Badania przeprowadzono w Instytucie Geologii Stosowanej na Wydziale Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej w Gliwicach oraz w Pracowni Mikroskopii Optycznej i Elektronowej, Zakładu Geologii i Ochrony Litosfery, Wydziału Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, gdzie również wykonano badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU6600 z przystawką EDS firmy Thermo.

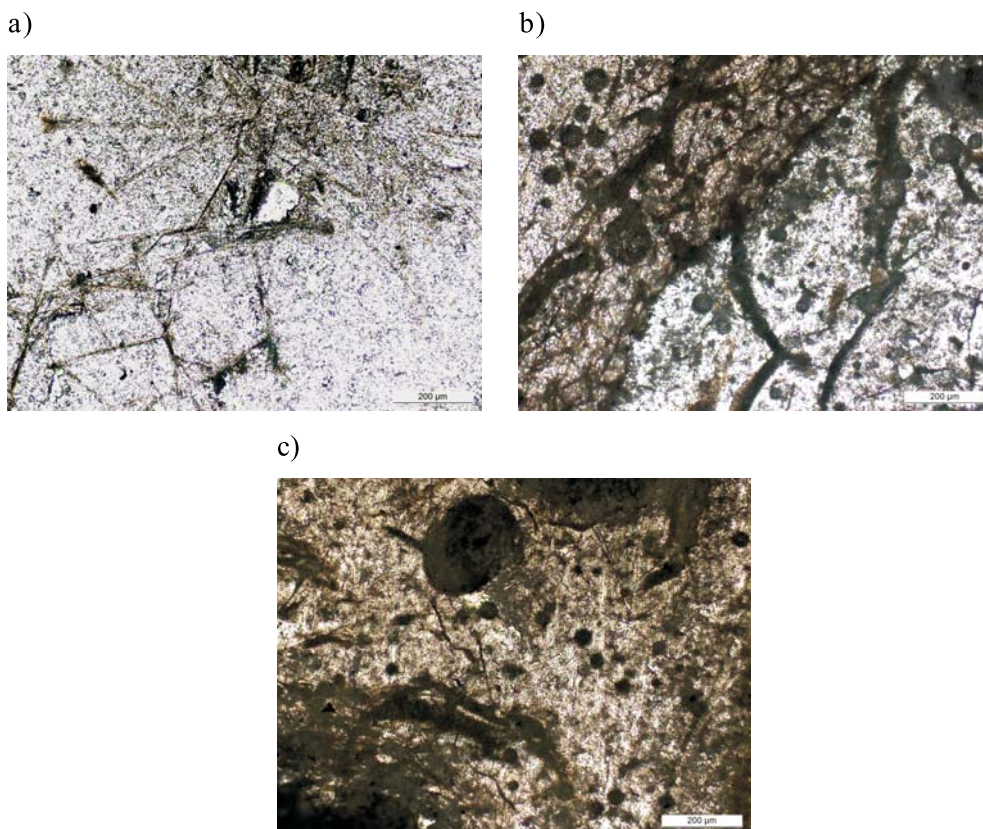
Skład chemiczny odpadów oznaczono w Zakładzie Gleboznawstwa i Ochrony Gleb Wydziału Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie przy wykorzystaniu metod ASA i ICP.

Wymywalność wybranych pierwiastków oznaczono w wyciągach wodnych w Instytucie Geologii Stosowanej na Wydziale Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej przy wykorzystaniu spektrometru ICP-AES-JY 2000.

2. Wyniki badań

Głównym składnikiem badanych odpadów jest szkliwo, obok którego w znacznie mniejszych ilościach stwierdzono występowanie wytrąceń metalicznych oraz drobnych zarodków krystalizacyjnych krzemianów wapnia. W spękaniach szkliwa zaobserwowano wydzielanie hematytu oraz wtórnie krystalizujący gips.

Dominujące w odpadach szkliwo wykazuje oznaki dewitryfikacji, co jest efektem długoletniego składowania odpadów na zwałowisku. W procesie przeobrażenia szkliwa początkowo zaobserwowano powstające na jego powierzchni mikrospeknięcia (fot. 2a), które następnie – obejmując większe partie szkliwa – mogą prowadzić do jego rozpadu na ostrokrawędziste fragmenty. W spękaniach na ogół gromadzą się produkty wietrzenia szkliwa, często są one wypełnione hematytom (fot. 2b), który w szkliwie może również



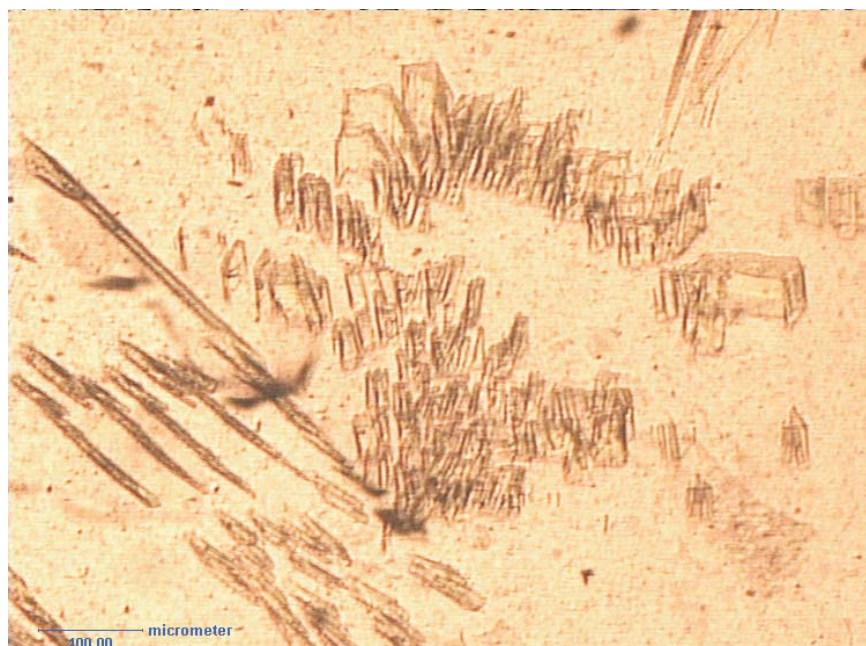
Fot. 2a–c. Odpady po hutnictwie rud Zn-Pb: różne stadia dewitryfikacji szkliwa, światło przechodzące, powiększenie 200×, jeden nikol

Photo 2a–c. Metallurgical wastes after Zn-Pb production: various stages of glaze devitrification, transmitted light, magnification 200×, one nicol

tworzyć smugowe nagromadzenia lub występować w formie rozproszonej jako pigment. Końcowym etapem dewitryfikacji szkliwa jest powstanie substancji amorficznej oraz wydzielenie się drobnoziarnistych skupień faz metalicznych – nieprzeźroczystych w świetle przechodzącym (fot. 2c).

Szkliwo nie jest jednorodne, w jego otoczeniu obecne są kuliste wytrącenia o brązowym zabarwieniu, a także sporadycznie występujące drobne zarodki krystalizacyjne faz krzemianowych, których identyfikacja podczas obserwacji mikroskopowych, z uwagi na ich wielkość, była utrudniona.

Zarodki krystalizacyjne związane są ze składem chemicznym stopu żuźlowego, który jest charakterystyczny dla danego procesu technologicznego – np. w szlacie po hutnictwie żelaza i stali (fot. 1b) wyróżniono kryształy melilitów o charakterystycznym pokroju tabliczkowym (fot. 3).



Fot. 3. Odpady po hutnictwie żelaza i stali: w szklive kryształy melilitów, światło przechodzące, powiększenie 100×, jeden nikol

Photo 3. Metallurgical wastes after iron and steel production: crystals of melilites in the glaze, transmitted light, magnification 100×, one nicol

Obserwacje mikroskopowe odpadów uzupełniono o analizy składu chemicznego poszczególnych ich składników wykonane przy użyciu mikroskopu skaningowego, przykładowa mikrografia SEM wraz z analizami EDS została przedstawiona poniżej (fot. 4).

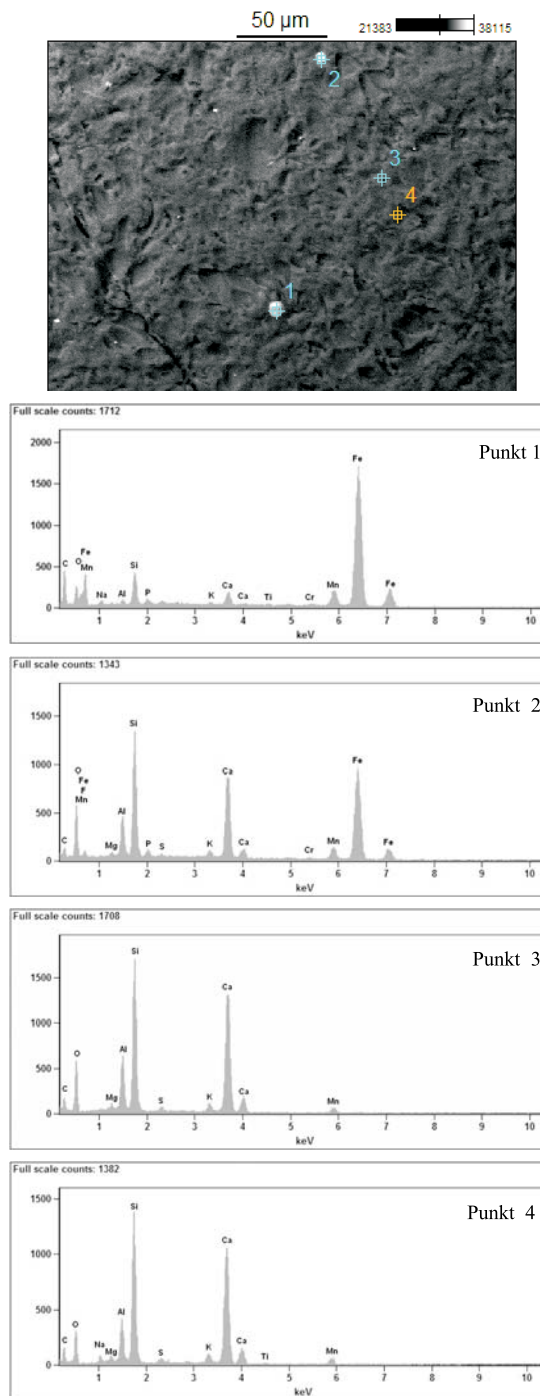
W sumie, w pięciu badanych próbkach odpadów wykonano 122 analizy punktowe, na które przypało: 106 analiz szkliva, 6 analiz wytrąceń metalicznych, 6 analiz krzemianów wapnia oraz 4 analizy gipsu.

W składzie chemicznym szkliva, które jest dominującym składnikiem odpadów, zdecydowany udział ma SiO_2 (tab. 1).

Obecność krzemionki stwierdzono we wszystkich przeprowadzonych analizach szkliva; w pojedynczych próbkach jej średnia zawartość osiąga kilkadziesiąt % – średnio 54,28%. W jednej tylko analizie punktowo oznaczono 100% SiO_2 .

Obok krzemionki w szklive zaznacza się również udział: CaO (w 103 analizach szkliva) oraz Al_2O_3 (w 98 analizach szkliva), których średnie zawartości wynoszą odpowiednio: 25,39% i 11,05%.

Średnie zawartości pozostałych tlenków mieszczą się w granicy kilku %. Oznaczono wśród nich obecność: MgO, MnO, K_2O , Na_2O oraz TiO_2 i ZnO. Ponadto stwierdzono, że w szklive rozproszona jest siarka, średnia zawartość SO_3 oznaczona na podstawie 56 analiz wynosi 2,11%. W kilku analizach szkliva oznaczono udział Mo, Ni, Pb oraz P.



Fot. 4. Odpady po hutnictwie rud Zn-Pb: mikrofotografia SEM wraz z widmami EDS

Photo 4. Metallurgical wastes after Zn-Pb production: SEM microphotography with EDS spectrums

Tabela 1. Skład chemiczny szkliwa

Table 1. Chemical composition of the glaze

Tlenek	Ilość analiz szkliwa, w których oznaczono dany tlenek	Zakres zawartości [% mas.]	Średnia zawartość [% mas.]
SiO ₂	106	31,79–100,00	54,28
TiO ₂	21	0,42–2,07	0,83
Al ₂ O ₃	98	0,62–19,61	11,05
MnO	72	1,15–19,93	3,59
MgO	94	0,78–10,68	2,33
Fe ₂ O ₃	6	1,25–14,40	4,38
CaO	103	1,75–40,75	25,39
Na ₂ O	50	0,38–16,89	6,61
K ₂ O	74	0,36–2,53	1,16
MoO ₃	3	1,34–2,38	1,72
NiO	8	0,84–16,98	5,64
SO ₃	56	0,55–8,49	2,11
P ₂ O ₅	4	0,79–3,10	1,85
ZnO	23	1,60–10,02	3,93
PbO	4	1,80–3,61	2,80

Ponadto wykazano również udział silnie rozproszonej miedzi, która w kilku punktach pomiarowych wykazywała śladowe ilości, często na granicy oznaczalności.

Obok szkliwa stwierdzono obecność drobnych kropli metalicznych. Dominującym ich składnikiem jest żelazo, którego udział waha się od 58,55 do 89,21%. W formie domieszek w wytrąceniach metalicznych występują: Si, V, Mn, Ca oraz rzadziej: Ti, Al, Cr, Na, K, Mo, Ni, S, P (tab. 2).

Kolejnym składnikiem wyróżnionym w badanych odpadach są kuliste wytrącenia, które obserwowano również w świetle przechodzącym. Badania ich składu chemicznego wykazały, że są one reprezentowane przez nagromadzenia krzemianu wapnia z licznymi domieszkami; przykładową analizę wraz z obrazem mikroskopowym oparto na fotografii 5.

Pozostałe analizy wykonane dla oznaczonych w badanych odpadach faz krzemianowych przedstawiono w tabeli 3.

Tak jak już wspomniano, podczas opisu obserwacji mikroskopowych szkliwo jest niejednorodne. Dotyczy to jednak nie tylko wystąpień w jego otoczeniu krystalitów, ale także wiąże się ze zmiennym składem chemicznym różnych partii szkliwa. W szkliwie można więc wydzielić strefy bogate w SiO₂ (~70%) z domieszką m.in. tlenku sodu i wapnia (fot. 5, analiza nr 2, 3), podczas gdy w innych partiach skład chemiczny szkliwa jest zmienny (fot. 5, analiza 4, 5). Pory powstałe w odpadach są wypełnione gipsem, który krystalizował wtórnie podczas długoletniego składowania odpadów na zwałowisku (fot. 5, analiza 6).

Zawartość w badanych odpadach wybranych metali oraz siarki oznaczono również kompleksowo w całych próbkach odpadów przy wykorzystaniu metod spektrometrycznych (tab. 4). Badania te potwierdziły udział Ti, Fe, Mn, Cr, Ni oraz S. Wykazano również obecność As, Cd, Cu, Pb i Zn, które występują w odpadach w znacznym rozproszeniu, w związku z tym oznaczenie ich zawartości w analizach punktowych było utrudnione.

Tabela 2. Skład chemiczny wytrąceń metalicznych

Table 2. Chemical composition of metallic precipitations

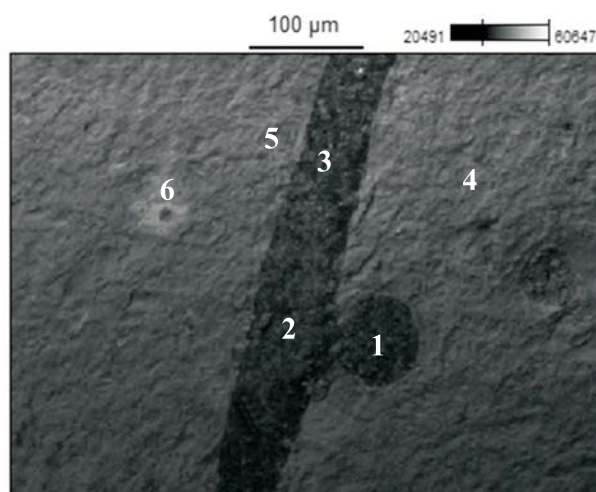
Pierwiastek [% mas.]	Numer analizy					
	1*	2	3	4	5	6
O	6,91	–	–	9,34	1,04	1,50
Si	5,94	4,76	6,46	6,11	7,13	1,38
Ti	0,27	–	–	–	–	–
Al	0,89	–	–	0,47	0,78	–
Cr	0,43	–	–	–	–	16,76
V	–	0,81	0,48	0,74	0,37	–
Mn	7,84	4,05	6,63	13,49	7,38	1,56
Fe	72,52	89,21	81,92	58,55	77,47	68,77
Ca	2,31	1,17	1,11	1,54	3,93	1,60
Na	1,40	–	–	0,99	–	–
K	0,45	–	–	–	0,33	–
Mo	–	–	0,48	–	–	0,56
Ni	–	–	–	–	–	7,87
S	–	–	0,60	5,15	1,57	–
P	1,04	–	2,80	3,62	–	–
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Analiza nr 1: według fot. 4, punkt 1

Tabela 3. Skład chemiczny zarodków krystalizacyjnych

Table 3. Chemical composition of crystal nucleis

Nr analizy	Składniki [% mas.]								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Σ
1	41,73	10,50	7,93	1,31	23,54	1,24	0,74	13,01	100,00
2	51,01	3,59	1,53	0,57	42,76	–	0,54	–	100,00
3	61,20	11,03	–	3,55	19,15	5,08	–	–	100,01
4	68,58	5,44	1,46	–	22,81	1,72	–	–	100,01
5	42,66	12,89	2,97	1,12	39,49	–	0,87	–	100,00



1 – krzemian wapnia
2-5 – szkliwo
6 – gips

Nr analizy	Składniki [% mas.]									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Σ
1	46,67	14,47	–	2,66	1,36	31,32	–	0,72	2,81	100,01
2	69,39	5,07	–	–	3,97	10,14	11,43	–	–	100,00
3	75,21	1,63	–	–	2,67	6,56	13,93	–	–	100,00
4	46,81	16,21	2,70	2,97	1,84	25,61	–	0,75	3,11	100,00
5	50,11	16,61	–	1,29	1,23	28,76	–	–	2,00	100,00
6	29,65	9,29	–	14,68	0,66	24,82	–	0,48	20,42	100,00

Fot. 5. Odpady po hutnictwie rud Zn-Pb: mikrofotografia SEM wraz z analizami chemicznymi

Photo 5. Metallurgical wastes after Zn-Pb production: SEM microphotography with chemical analyses

Tabela 4. Zawartość wybranych metali oraz siarki w zeszlonych odpadach po produkcji Zn-Pb

Table 4. Content of heavy metals and sulfur in the vitrified wastes after Zn-Pb production

Nr próbki	Pierwiastek										
	[% mas.]				[ppm]						
	Ti	Fe	Mn	S	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0,031	0,45	2,72	0,673	13,25	0,74	40,55	61,85	3,98	31,39	69,12
2	0,025	0,28	1,72	0,859	10,11	0,59	20,96	40,82	4,15	3,82	18,06
3	0,027	0,34	1,96	0,572	11,22	0,75	28,92	57,05	3,19	38,73	73,16
4	0,026	0,82	2,96	1,180	13,56	0,81	45,73	176,90	7,05	31,62	57,32
5	0,026	0,41	2,94	0,941	13,93	0,57	37,88	57,56	3,39	7,60	26,73

Wśród metali, najwyższą zawartość osiąga mangan (1,72–2,96%) i żelazo (0,28–0,82%); koncentracja pozostałych pierwiastków jest mniejsza, zaznacza się wśród nich obecność tytanu (0,025–0,031%), chromu (20,96–45,73 ppm), cynku (18,06–73,16 ppm), ołowiu (3,82–38,73 ppm) oraz siarki (0,572–1,180%). Należy również zwrócić uwagę na podwyższoną w stosunku do niektórych metali zawartość miedzi, która waha się w granicach od 40,82 ppm do 176,90 ppm. Wartości te mogą być nawet porównywane z zawartością tego pierwiastka odnotowaną dla żużli pomiedziowych (Derdacka i in. 1975).

Bardzo ogólny zarys analizy statystycznej oznaczeń zawartości wybranych pierwiastków w badanych odpadach przedstawiono w tabeli 5, podając podstawowe parametry statystyczne.

Zaprezentowane wyniki należy traktować jako ogólne i szacunkowe dane, co związane jest z niewielką liczbą analizowanych próbek; w miarę przyrostu informacji w trakcie dalszych badań wyniki te będą precyzowane.

Tabela 5. Wartości wybranych parametrów statystycznych dla pierwiastków oznaczonych w badanych odpadach

Table 5. Values of selected statistical parameters of elements identified in the studied wastes

Nazwa	Symbol	Ti	Fe	Mn	S	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
		%					ppm					
Liczba obserwacji	n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Wartość największa (maksymalna)	max	0,031	0,82	2,96	1,180	13,93	0,81	45,73	176,90	7,05	38,73	73,16
Wartość najmniejsza (minimalna)	min	0,025	0,28	1,72	0,572	10,11	0,57	20,96	40,82	3,19	3,82	18,06
Średnia arytmetyczna	śr	0,027	0,46	2,46	0,845	12,41	0,69	34,81	78,84	4,35	22,63	48,88
Mediana	m _e	0,026	0,41	2,72	0,859	13,25	0,74	37,88	57,56	3,98	31,39	57,32
Wariacja empiryczna	s ²	0,000	0,04	0,34	0,056	2,76	0,01	97,03	3 069,40	2,43	249,12	627,73
Odchylenie standardowe	s	0,002	0,21	0,58	0,238	1,66	0,11	9,85	55,40	1,56	15,78	25,05
Odchylenie przeciętne	d	0,002	0,14	0,50	0,178	1,40	0,09	7,89	39,23	1,08	13,54	21,19
Współczynnik zmienności	V	8,686	45,99	23,58	28,114	13,39	15,31	28,30	70,28	35,84	69,74	51,26
Współczynnik skośności (asymetrii)	g ₁	1,744	1,72	-0,59	0,405	-0,76	-0,33	-0,58	2,12	1,88	-0,48	-0,45

Badania ługowalności oznaczonych pierwiastków wykazały, że z odpadów wymywane są niewielkie ich ilości, często są to wartości na granicy wykrywalności (tab. 6).

Tabela 6. Zawartość wybranych metali oraz siarki w wyciągach wodnych badanych odpadów

Table 6. Content of heavy metals and sulfur in the water extracts of studied wastes

Nr próbki	Pierwiastek [ppm]										
	Ti	Fe	Mn	S	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0,071	0,057	0,055	14,21	0,011	<0,001	0,004	0,007	<0,007	<0,005	0,011
2	0,087	0,033	0,045	13,22	0,015	<0,001	<0,002	0,006	<0,007	<0,005	0,009
3	0,053	0,037	0,077	11,92	0,018	<0,001	<0,002	0,011	<0,007	<0,005	0,015
4	0,045	0,078	0,088	22,15	0,022	<0,001	0,005	0,055	<0,007	<0,005	0,017
5	0,057	0,033	0,064	10,15	13,93	<0,001	<0,002	0,022	<0,007	<0,005	0,009

We wszystkich przedstawionych analizach chemicznych – dotyczących zarówno określenia koncentracji pierwiastków w całej próbce jak i ich zawartości w poszczególnych składnikach odpadów – zwrócono uwagę na dość znaczny rozrzut uzyskanych wyników. Wiąże się to z dużą niejednorodnością odpadów, które – jak podają źródła – mogły być gromadzone na omawianym zwałowisku przez blisko sto lat (Popiołek 1965; Ratka 1995). Zmieniająca się na przestrzeni lat technologia oraz wsad do pieca hutniczego stanowią jedne z przyczyn zmienności składu chemicznego odpadów.

Porównując badane odpady do zeszlonych odpadów po produkcji żelaza i stali stwierdzono, że charakteryzują się one podobnym zestawem pierwiastków. W zeszlonych odpadach po hutnictwie żelaza i stali dominujący udział ma żelazo (do 9,49%), obecny jest w nich również mangan (powyżej 0,3%) oraz tytan (0,39–0,41%) (Jonczy 2008), jednak zawartość tych pierwiastków w typowych żużlach konwertorowych może być znacznie wyższa (Brylicki i in. 1992). Wymienione pierwiastki związane są z prowadzonym procesem hutniczym, do którego są wprowadzane w postaci dodatków poprawiających właściwości stali; mangan zwiększa wytrzymałość na rozciąganie, uderzanie i ścieranie, natomiast tytan jest dodatkiem do stali kwasoodpornych. Odpady po produkcji żelaza i stali często też charakteryzują się dość wysoką zawartością pierwiastków: cynku (powyżej 1%) i ołowiu (około 0,1%), których obecność jest wynikiem wprowadzania do pieca hutniczego, wraz z materiałem wsadowym, wtórnie przetapianego złomu.

Podsumowanie

Odpady hutnicze stanowią jedną z najbardziej zróżnicowanych grup odpadów przemysłowych. W zależności od rodzaju procesu technologicznego, w wyniku którego powstały jako produkt uboczny, charakteryzują się zmienną strukturą, właściwościami technicznymi, a także składem mineralogiczno-chemicznym.

Na podstawie przeprowadzonych badań zeszlonych odpadów Zn-Pb stwierdzono, że głównym ich składnikiem jest szkliwo, w otoczeniu którego występują wytrącenia metaliczne oraz drobne zarodki krystalizacyjne krzemianów wapnia. W niektórych miejscach stwierdzono występowanie drobnziarnistego hematytu oraz wtórnie krystalizującego gipsu.

Badania zawartości metali ciężkich w składzie chemicznym omawianych odpadów wykazały, że ich udział jest niewielki, zwłaszcza w porównaniu z koncentracją metali w typowych, starych żuźlach Zn-Pb z tego samego zwałowiska. Zawartość cynku może w nich dochodzić do 8%, a ołowiu do 1% (Jonczy 2006).

Metale w badanych odpadach hutniczych tworzą wytrącenia metaliczne; część z nich występuje w formie rozproszonej w szkliwie, które zawiera również siarkę. Tylko niewielka ilość siarki wchodzi w skład krystalizującego w zwałowisku gipsu.

Zróżnicowany chemizm odpadów hutniczych determinuje konieczność indywidualnego badania zwałowisk. Takie działania pozwolą uniknąć ewentualnego zagrożenia ekologicznego związanego z wprowadzaniem do środowiska odpadów hutniczych. Niska zawartość metali ciężkich w badanych odpadach, jak również niewielka ich wymywalność, a także słabe zwiertzenie odpadów pomimo ich długoletniego składowania wskazują, że mogą one być wykorzystane np. w drogownictwie jako jeden z kompozytów do produkcji kruszyw.

LITERATURA

- Bellok i in. 1997 – Bellok, A., Górecka, E., Kryza, A., Szuwarzyński, M. 1997. Wpływ zakładów przemysłowych na rozmieszczenie metali ciężkich w glebach i podglebiu obszaru Trzebinia-Chrzanów. *Przegląd Geologiczny* vol. 45, nr 5, s. 513–517.
- Boryczka, A. i Blacha, L. 2002. Hutnictwo cynku na Śląsku do końca XIX wieku. *Rudy i Metale Nieżelazne* nr 8, s. 369–374.
- Brylicki i in. 1992 – Brylicki, W., Deja, J. i Małolepszy, J. 1992. Charakterystyka żuźła konwertorowego z huty „Katowice”. *Cement Wapno Gips* nr 4, s. 134–139.
- Chodyniecka, L. i Haber, T., 1995. Procesy hipergeniczne w zwałowiskach odpadów poflotacyjnych po produkcji cynku i ołowiu. *Rudy Metale* nr 6, s. 184–189.
- Chodyniecka, L. i Dudkiewicz, J. 1996. Ostrożnie z rekultywacją składowisk odpadów hutniczych. *Aura* nr 12, s. 8–10.
- Derdacka i in. 1975 – Derdacka, A., Paluch, E. i Gawlicki, M. 1975. Żużel pomiedziowy jako dodatek do cementu. *Cement Wapno Gips* nr 8–9.
- Ettler i in. 2001 – Ettler, V., Legendre, O., Bodéan, F. i Touray, J.-C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram Czech Republic. *The Canadian Mineralogist* Vol. 39, pp. 873–888.

- Ettler i in. 2002 – Ettler, V., Mihaljevic, M., Touray, J.C. i Piantone, P. 2002. Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zincmetallurgical slag. *Bull. Soc. géol. France* Vol. 173 (2), pp. 161–169.
- Helios-Rybicka, E. 1996. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland. *Applied Geochemistry* Vol. 11, pp. 3–9.
- Jonczy, I. 2006. *Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna zwałowiska odpadów poprodukcyjnych huty cynku i ołowiu w Rudzie Śląskiej-Wirku oraz jego wpływ na środowisko*. Monografia, Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- 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., 2011a. Mineral composition of the metallurgical slag after steel production. *Mineralogical Magazine. Goldschmidt Abstracts* Vol. 75, no. 3, page 1122.
- Jonczy, I. 2011b. Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna szkliw z żużli hutniczych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 27, z. 1, s. 155–163.
- Kabata-Pendias, A. 1993. Behavioral properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry* Vol. 8, Suppl. 2, pp. 3–9.
- Kucha, H. i 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, s. 75–100.
- Popiołek, K. 1965. *Górnośląski przemysł górniczo-hutniczy w drugiej połowie XIX wieku*. Śląski Instytut Naukowy w Katowicach, Katowice–Kraków.
- Ratka, A. 1995. *Ruda Śląska (1295–1995)*. Urząd Miejski w Rudzie Śląskiej i Towarzystwo Przyjaciół Rudy Śląskiej 1995.

ZESZKLONE ODPADY HUTNICZE PO PRODUKCJI CYNKU I OŁOWIU ZE ZWAŁOWISKA W RUDZIE ŚLĄSKIEJ W ASPEKCIE BADAŃ MINERALOGICZNO-CHEMICZNYCH

Słowa kluczowe

zeszklone odpady hutnicze, skład fazowy, metale ciężkie

Streszczenie

Odpady hutnicze ze względu na korzystne parametry techniczne są często wtórnie wykorzystywane w gospodarce, głównie do produkcji różnego rodzaju kruszyw. Wprowadzenie odpadów hutniczych do środowiska determinuje konieczność poznania ich składu mineralogiczno-chemicznego, na podstawie którego można ocenić zawartość w odpadach metali ciężkich, ich powiązania ze składnikami odpadów, a tym samym możliwości uwalniania i migracji metali do środowiska.

W artykule scharakteryzowano skład mineralny i chemiczny zeszkłonych odpadów hutniczych po produkcji cynku i ołowiu ze starego zwałowiska w Rudzie Śląskiej, odniesiono się również do wcześniej prowadzonych badań odpadów stalowniczych. Stwierdzono, że dominującym składnikiem odpadów jest szkliwo, w otoczeniu którego występują wytrącenia metaliczne oraz drobne krystaliny faz krzemianowych. Stosunkowo niska zawartość metali ciężkich w badanych odpadach w połączeniu ze słabym ich zwietrzeniem (pomimo długoletniego składowania na zwałowisku), jak również niewielka wymywalność metali, stwarzają perspektywę wykorzystania badanych odpadów hutniczych np. w drogownictwie jako jeden z kompozytów do produkcji kruszyw.

**VITRIFIED METALLURGICAL WASTES AFTER ZINC AND LEAD PRODUCTION FROM THE DUMP
IN RUDA ŚLĄSKA IN THE ASPECT OF MINERALOGICAL AND CHEMICAL STUDIES**

Key words

vitrified metallurgical wastes, phase composition, heavy metals

Abstract

Because of advantageous technical parameters metallurgical wastes are often re-used in economy, mainly in order to produce different types of aggregates. When introducing metallurgical wastes into the environment it is necessary to learn their mineralogical and chemical composition, on the basis of which it is possible to evaluate the content of heavy metals in the wastes, their connection to the wastes' components and at the same time a possibility of release and migration of metals to the environment.

The paper characterizes the mineral and chemical composition of vitrified metallurgical wastes after zinc and lead production from the old dump in Ruda Śląska. There are also references to studies on metallurgical wastes conducted earlier. It has been stated that a dominant component of wastes is glaze, in whose environment there occur metallic precipitations and fine crystallites of silicate phases. The studied wastes may be used, for instance, in highway engineering as one of the composites to produce aggregates thanks to low content of heavy metals and poor weathering (despite long-term storage on a dumping ground), as well as due to low metal leaching.