



Characteristic of forms of iron occurrence in selected metallurgical wastes

Iwona JONCZY¹

¹ Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, ul. Akademicka 2, Gliwice 44-100, tel.: 32 237 29 70, e-mail: iwona.jonczy@polsl.pl

Abstract

Article presents the results of mineralogical and geochemical research of several types of metallurgical wastes produced in various processes associated with the production of iron and steel as well as cast iron and cast steel. Attention has been focused on the content of iron as well as forms of iron occurrence and its relationships with waste components. Iron, which in metallurgical processes is one of the most important elements, can also move to the waste material. As a result, more and more often, there are plans of the secondary recovery of iron from wastes or recycling of waste material direct for the metallurgical processes. Before taking such decisions, it is necessary to know the forms of iron occurrence in wastes. The study showed that this element may be either in metallic form, as well as create their own phases (oxide or sulfide); iron can also forms substitutions in the internal structure of the silicate phases or can be dispersed in glaze.

Keywords: iron, forms of iron occurrence, metallurgical wastes

Streszczenie

Charakterystyka form występowania żelaza w wybranych odpadach hutniczych

W artykule zaprezentowano wyniki badań mineralogiczno-geochemicznych kilku rodzajów odpadów hutniczych powstałych w różnych procesach związanych z produkcją żelaza i stali, a także żeliwa i staliwa. Uwagę skupiono na zawartości w nich żelaza oraz formach i sposobie jego powiązania ze składnikami odpadów. Żelazo, które w wymienionych procesach hutniczych stanowi najistotniejszy pierwiastek, może również w pewnej części przechodzić do materiału odpadowego. W związku z tym coraz częściej pojawiają się plany wtórnego odzysku żelaza z odpadów lub bezpośredniego zawracania materiału odpadowego do procesu hutniczego. Podejmowanie tego typu decyzji wymusza konieczność poznania form występowania żelaza w odpadach. Przeprowadzone badania wykazały, że pierwiastek ten może występować zarówno w postaci metalicznej, jak również tworzyć własne fazy siarczkowe lub tlenkowe oraz występować w postaci podstawień w strukturze wewnętrznej faz krzemianowych oraz być rozproszony w szklwie.

Słowa kluczowe: żelazo, formy występowania żelaza, odpady hutnicze

1. Wstęp

Żelazo w procesach hutniczych związanych z wytwarzaniem stali, żeliwa czy staliwa jest kluczowym pierwiastkiem, który jest pozyskiwany z rud (w procesach wielkopieczowych) lub jest wtórnie odzyskiwany ze złomu (w procesach stalowniczych). Część żelaza podczas wytopu w piecu hutniczym może przechodzić do żużla. Jest to zjawisko niekorzystne i świadczy o nieprawidłowościach prowadzonego procesu. Konieczna jest więc kontrola jego zawartości w stopie żużlowym. W chwili obecnej możliwe jest monitorowanie składu chemicznego stopu już bezpośrednio w piecu hutniczym, co daje możliwości regulowania udziału poszczególnych składników. Jednak w odpadach zgromadzonych na starych zwałowiskach, które stanowią pozostałość po dawnym hutnictwie udział żelaza w składzie chemicznym może osiągać dość znaczne wartości. W związku z tym coraz częściej pojawiają się pytania odnośnie możliwości odzysku żelaza z żużli. Sprzyja temu szeroko rozpowszechniona kampania proekologiczna mająca na celu likwidację starych zwałowisk, zagospodarowanie terenów przez nie zajmowanych i wtórne wykorzystanie materiału odpadowego, co dałoby

możliwości ochrony kurczących się zasobów naturalnych. Pozyskiwanie żelaza z odpadów metalurgicznych wiąże się jednak z koniecznością poznania form jego występowania. Powiązania żelaza ze składnikami odpadów są niezwykle istotne, ponieważ pozwalają odpowiedzieć na pytania dotyczące doboru odpowiedniej technologii odzysku, a także opłacalności planowanych inwestycji [1, 2, 3, 4, 5, 6].

W przyrodzie żelazo jest pierwiastkiem syderofilnym, charakteryzuje się zmienną wartościowością, przy czym przejścia pomiędzy jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} zachodzą stosunkowo łatwo. Podaje się, że zawartość żelaza w skorupie ziemskiej wynosi 5,10% wag., co daje możliwości tworzenia przez ten pierwiastek wielu minerałów oraz domieszek izomorficznych. Natomiast w całej kuli ziemskiej zawartość Fe osiąga 37,04% wag. W procesach magmowych, podczas stygnięcia stopu żelazo może utworzyć złoża własnych minerałów (np. magnetytu, a także ilmenitu i chromitu), często o dużym znaczeniu przemysłowym. W procesach pomagmowych żelazo wydziela się z resztkowych magm krzemianowych wraz z ekshalacjami pneumatolitycznymi i tworzy koncentracje w żyłach hydrotermalnych. W procesach hipergenicznych żelazo wykazuje dużą aktywność geochemiczną, zależnie od pH i Eh środowiska łatwo zachodzą procesy utleniania lub redukcji jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} . Procesy wietrzenia ostatecznie prowadzą do powstania wodorotlenków żelaza, stanowiących najtrwalszą formę tego pierwiastka [7, 8].

2. Zakres i metodyka badań

W artykule prześledzono formy występowania żelaza w różnych rodzajach odpadów związanych z hutnictwem żelaza i stali. Były to:

- odpady z procesu Bessemera,
- żużel konwertorowy,
- żużel z pieca elektrycznego,
- odpady po produkcji żeliwa,
- odpady po produkcji staliwa.

Odpady z procesu Bessemera reprezentują mieszaninę silnie zwiertzałego materiału odpadowego, który przez kilkadziesiąt lat był składowany na zwałowisku. Pozostałe odpady pochodzą z bieżącej produkcji hut, nigdy nie były poddane składowaniu.

W odpadach oznaczono zawartość pierwiastka Fe przy wykorzystaniu metody spektrometrycznej TD-MS, badania przeprowadzono w Activation Laboratories Ltd. – ACTLABS w Kanadzie.

Następnie wykonano badania mineralogiczne w oparciu o: obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym, mikroskopię elektronową skaningową oraz identyfikację faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Analizę mikroskopową w świetle przechodzącym przeprowadzono w Instytucie Geologii Stosowanej Wydziału Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej, wykorzystując mikroskop AXIOPLAN 2 firmy ZEISS do badań w świetle przechodzącym i odbitym. Obecność niektórych oznaczonych faz wymagała potwierdzenia metodą dyfrakcji rentgenowskiej, którą wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego z goniometrem HZG-4, generatorem wysokiego napięcia IRIS-3 oraz lampą rentgenowską z anodą miedziową.

Obserwacje przy użyciu mikroskopii elektronowej skaningowej przeprowadzono w Pracowni Mikroskopii Skaningowej Nauk Biologicznych i Geologicznych Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego (Laboratorium w Instytucie Nauk Geologicznych). Do badań wykorzystano mikroskop elektronowy skaningowy z emisją polową HITACHI S-4700 wyposażony w system analizy EDS (spektrometria dyspersji energii) NORAN Vantage.

3. Wyniki badań

Średni udział żelaza w badanych odpadach hutniczych oraz jego powiązania ze składnikami odpadów przedstawiono w tabeli nr 3.1.

Najwyższą zawartością żelaza charakteryzuje się żużel z pieca elektrycznego, w którym ilość pierwiastka Fe osiąga średnią wartość 31,35% wag., najmniejszą ilość żelaza odnotowano natomiast w odpadach po produkcji staliwa, 1,59% wag. Kolejno zaznacza się koncentracja żelaza w odpadach po produkcji żeliwa (średnio 16,40% wag.) oraz w odpadach z procesu Bessemera i żużlach konwertorowych.

Tabela 3.1. Zawartość żelaza oraz jego powiązania w odpadach hutniczych

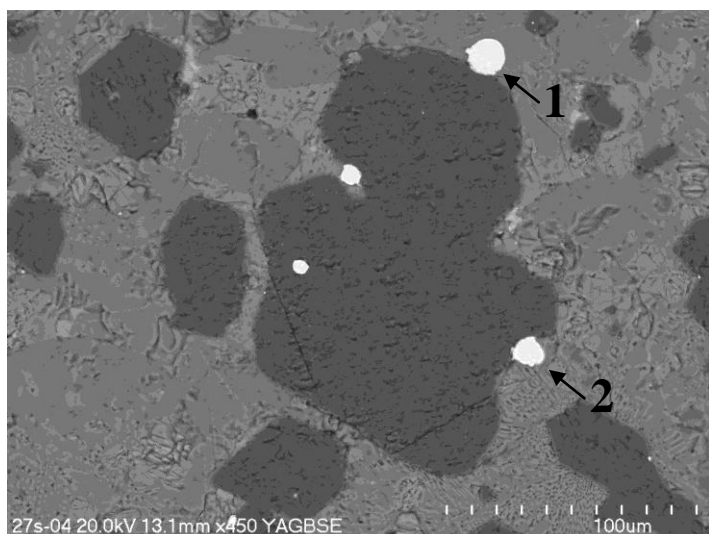
Średnia zawartość Fe [% wag.]	Rodzaj odpadu				
	Odpady z procesu Bessemera	Żużel konwertorowy	Żużel z pieca elektrycznego	Odpady po produkcji żeliwa	Odpady po produkcji staliwa
	8,96	7,15	31,35	16,40	1,59
Powiązania ze składnikami odpadów					
Żelazo metaliczne		+	+	+	+
Stop Fe-Si				+	
Siarczki Fe-Mn				+	
Wüstyt		+	+	+	
Magnetyt	+	+	+		
Hematyt	+	+			
Faza RO		+	+	+	
Pirokseny	+				
Oliwiny					+
Krzemiany dwuwapniowe		+	+		
Szkliwo	+	+	+	+	+

Żelazo w odpadach hutniczych może tworzyć: wytrącenia metaliczne, własne minerały lub podstawienia w sieci krystalicznej faz krzemianowych. Ponadto znaczna część żelaza jest rozproszona w szkliwie.

Poniżej zamieszczono krótką charakterystykę poszczególnych składników badanych odpadów hutniczych powiązanych z żelazem.

Żelazo metaliczne Fe

Żelazo metaliczne w odpadach hutniczych występuje najczęściej w otoczeniu szkliwa, w postaci drobnych, kulistych wytrąceń. Udział w nich pierwiastka Fe zawiera się na ogół w granicach 80%, ale obserwowano również wytrącenia, w których ilość żelaza metalicznego osiągała 98% (Fig. 3.3, punkt 1), nigdy natomiast nie stwierdzono w pełni czystych kropli Fe. W postaci domieszek wraz z żelazem występują inne pierwiastki np. Mn, Cr, Al i Cu, a także Ca, P, Mg oraz Si (Fig. 3.1, punkty 1, 2).

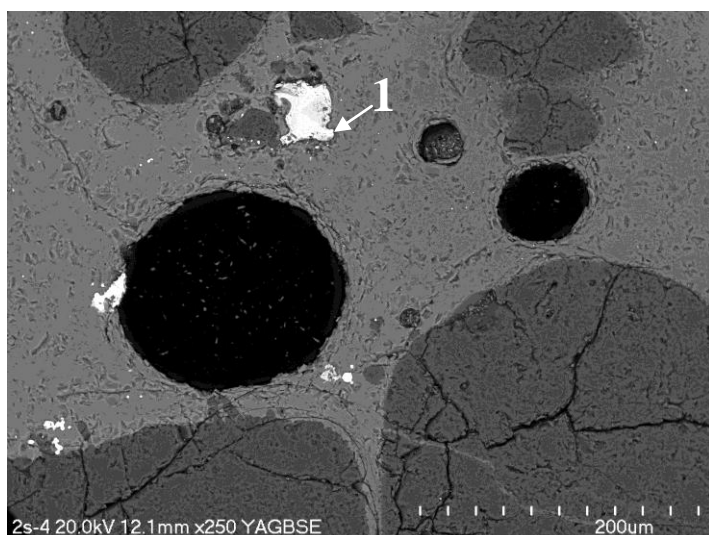


Punkt analizy	Zawartość pierwiastka [% wag.]									Σ
	Si	Al	Fe	Mn	Cr	Mg	Ca	P	Cu	
1	0,20	0,27	77,89	18,61	0,92	0,27	0,89	0,23	0,71	99,99
2	0,18	0,24	80,44	15,90	1,05	0,56	0,83	0,80	-	100,00

Rys. 3.1. Wytrącenia żelaza metalicznego w żużlu konwertorowym; mikrofotografia SEM wraz z analizą chemiczną

Stopy Fe-Si (żelazokrzem)

Żelazokrzem w procesach metalurgicznych jest odtleniaczem i składnikiem stopowym, wraz z dodatkiem wapnia może służyć jako modyfikator przy produkcji określonych typów żeliwa, stąd też jego obecność w badanych odpadach po produkcji żeliwa. Składnik ten może być specjalnie wytapiany w piecach elektrycznych lub rezystancyjno-łukowych, jednak procesy te uznawane są za bardzo energochłonne [9]. W badanych odpadach stop Fe-Si występuje w postaci nieregularnych wytrąceń w otoczeniu szkliwa (Fig. 3.2, punkt 1).

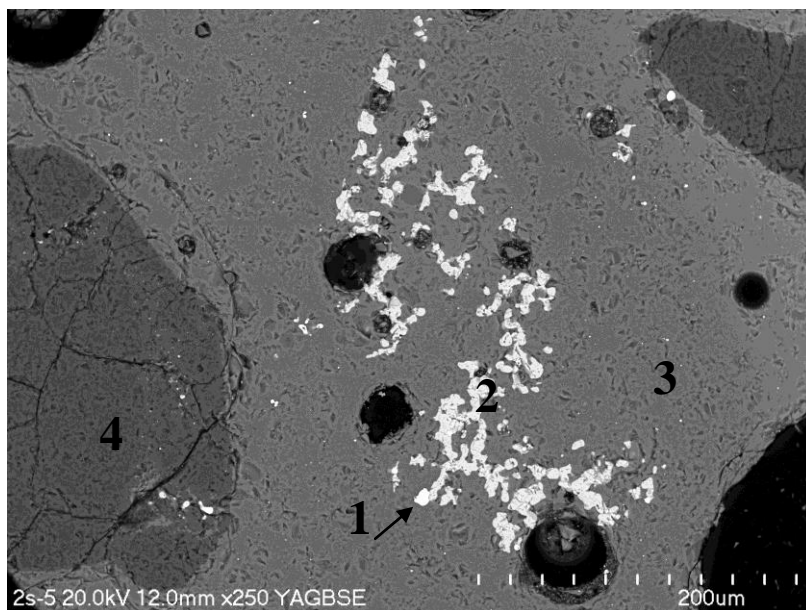


Punkt analizy	Zawartość pierwiastka [% wag.]				Σ
	Si	Fe	Mn	Cr	
1	36,89	60,01	2,03	1,07	99,99

Rys. 3.2. Stop Fe-Si w odpadzie po produkcji żeliwa; mikrofotografia SEM wraz z analizą chemiczną

Siarczki FeS-MnS

Obecność siarczków żelaza w odpadach metalurgicznych jest raczej rzadkością; odpady hutnicze po produkcji stali, żeliwa czy staliwa na ogół charakteryzują się niewielkim udziałem siarki. Podobnie jest w przypadku badanego materiału, w którym zawartość siarki mieści się w granicach od 0,01% do 0,8%, tylko w pojedynczych próbkach osiąga wartość 1%. Siarka w stopie metalicznym powstałym np. przez przetopienie złomu, najczęściej związana jest z obecnością siarczków FeS i MnS. W procesie odsiarczania stali dąży się do związania siarki w związki chemiczne, które nie są rozpuszczalne w stopie, czyli w CaS i MgS [10, 11]. W badanych odpadach po produkcji żeliwa stwierdzono jednak jeszcze obecność siarczku żelaza i manganu, co może świadczyć, że w procesie usuwania siarki ze stopu metalicznego nie doszło do przereagowania wszystkich jego składników. Siarczki występują w postaci drobnych wytrąceń w otoczeniu szkliwa (Fig. 3.3, punkt 2).



Punkt analizy	Zawartość pierwiastka [% wag.]							Σ
	Si	Al	Fe	Mn	Cr	P	S	
1	0,53	-	98,18	0,76	-	0,33	0,20	100,00
2	0,52	0,06	13,28	48,24	0,42	-	37,48	100,00

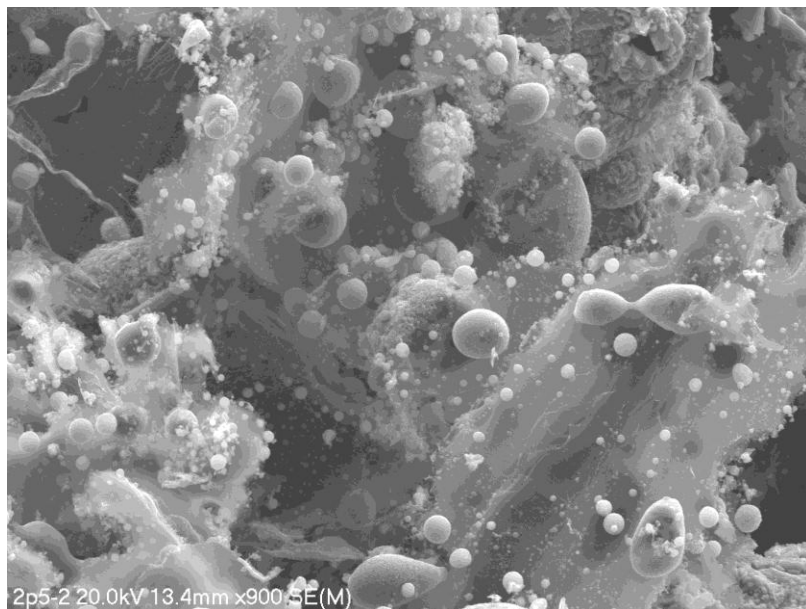
Punkt analizy	Zawartość pierwiastka [% wag.]										Σ
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO	
3	60,86	10,16	2,38	11,43	6,02	5,96	1,10	0,38	0,62	1,09	100,00
4	100,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00

Rys. 3.3. Wytrącenia metalu (punkt 1) i siarczków (punkt 2) w otoczeniu szkliwa (punkt 3) oraz nagromadzeń krzemionki (punkt 4), odpad po produkcji żeliwa; mikrofotografia SEM wraz z analizami chemicznymi

Wüstyt FeO

Wüstyt jest fazą charakterystyczną dla odpadów niezwięzłych, które nie były poddane składowaniu na zwalowiskach. Faza ta może przyjmować różnicowane formy np. globul lub dendrytów, co jest zależne od sposobu i warunków jej krystalizacji. W badanych odpadach największe ilości wüstytu stwierdzono w żużlach konwertorowych pochodzących z bezpośredniej produkcji huty oraz w odpadach po produkcji żeliwa. Dla obydwu rodzaju analizowanych odpadów charakterystyczne były kuliste wytrącenia wüstytu (Fig. 3.4). Jest to ponadto faza bardzo podatna na domieszkowanie różnymi pierwiastkami, co również odnotowano podczas prowadzonych badań. Domieszki najczęściej stanowiły tlenki MgO i CaO. Przyczyną tego jest silnie

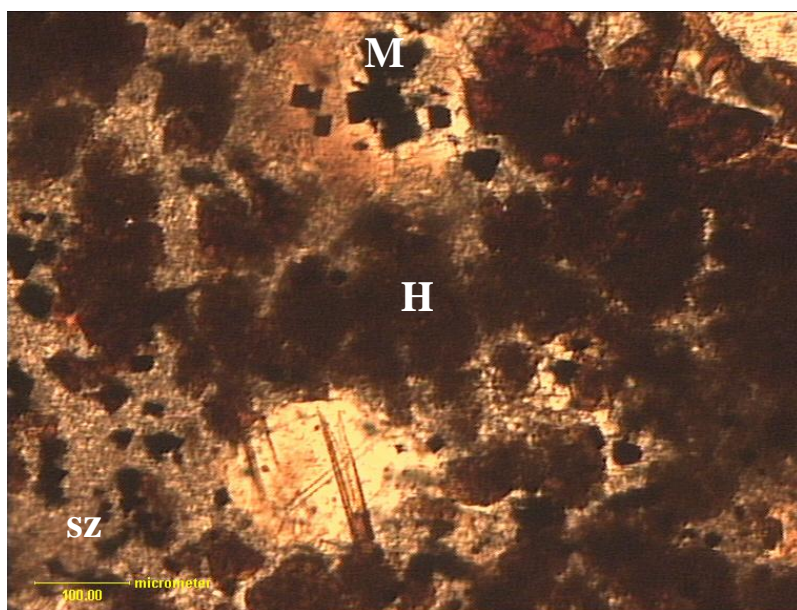
zdefektowana struktura wüstytu niezwykle podatna na przyjmowanie domieszek. Obecność MgO w wüstytyce wpływa na wzrost odporności tej fazy w warunkach utleniających i większą jej trwałość. Natomiast domieszka CaO jest niekorzystna, ponieważ wpływa na przebieg redukcji na etapie wüstyty-metal powodując tzw. katastroficzne pęcznienie spieków [12].



Rys 3.4. Kuliste formy wüstytu w odpadzie po produkcji żeliwa; mikrofotografia SEM [13]

Magnetyt Fe_3O_4

W badanych odpadach oznaczono dwie generacje magnetytu. Pierwsza z nich jest związana z bezpośrednią krystalizacją magnetytu ze stopu, druga natomiast odnosi się do magnetytu wtórnego, który wydziela się ze szkliwa oraz faz krzemianowych podczas ich wietrzenia. Generacje te różnią się formą występowania; magnetyt pierwotny (pierwsza generacja) charakteryzuje się dobrze wykształconymi kryształami w przekroju przypominającymi kwadraty (Fig. 3.5). Wielkość kryształów zależy od szybkości chłodzenia stopu i możliwości ich wzrostu. Magnetyt pierwotny często tworzy paragenezy z oliwinem żelazowo-wapniowym. Magnetyt wtórny występuje w postaci mikrokrystalicznego nalotu, który gromadzi się w szczelinach spękań lub na powierzchni szkliwa i faz krzemianowych. Obie formy magnetytu stwierdzono w odpadach z procesu Bessemera, natomiast w żuźlach konwertorowych i żuźlach z pieca elektrycznego oznaczono jedynie magnetyt pierwotny. Badania składu chemicznego magnetytu wykazały, że podobnie jak wüstyty, faza ta może być domieszkowana wapniem, tworząc tzw. calciomagnetyt, który powstaje ze stopu bogatego w Ca^{2+} oraz podczas redukcji hematytu w obecności CaO [12].



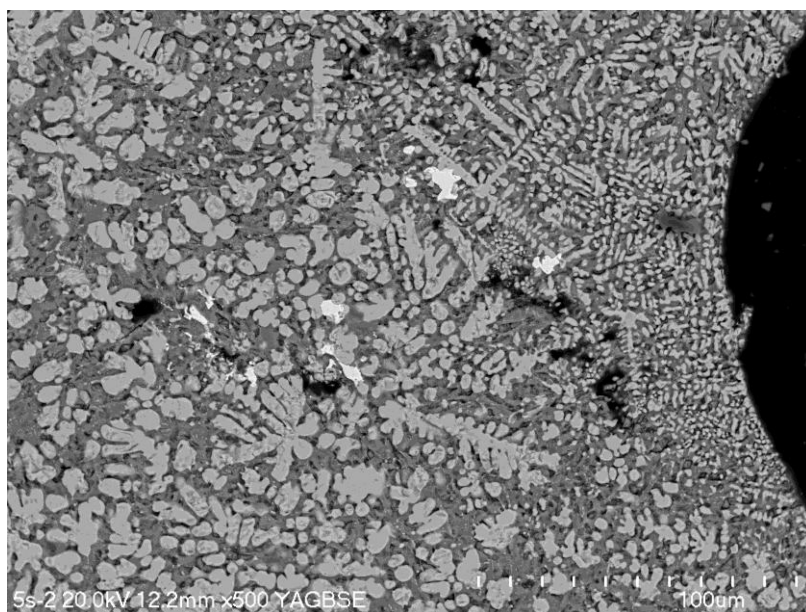
Rys. 3.5. Kryształy magnetytu pierwotnego (M) w otoczeniu wytrąceń hematytu (H) i szkliwa (sz), odpad z procesu Bessemera; mikrofotografia w świetle przechodzącym, powiększenie 100x, 1N

Hematyt Fe_2O_3

Hematyt oznaczono w odpadach z procesu besemerowskiego oraz w żużlach konwertorowych. Podobnie jak w przypadku magnetytu stwierdzono dwie generacje tej fazy – pierwotną i wtórną. W silnie zwietrzałych odpadach z procesu Bessemera występuje hematyt wtórny, który powstał na drodze utleniania magnetytu lub wydzielił się bezpośrednio ze szkliwa w trakcie jego dewitryfikacji. Tego typu hematyt występuje w formie pigmentu nadającego szkliwu czerwoną barwę, może też tworzyć mikrokrystaliczne nagromadzenia w postaci lamel, smug występujących w obrębie szkliwa (Fig. 3.5). W żużlach konwertorowych z bieżącej produkcji stwierdzono obecność dobrze zachowanych, ostrokrawędzistych kryształów hematytu, w płytkach cienkich przeświecających na czerwono. Można przypuszczać, że z uwagi na formę ich występowania ta generacja powstała na drodze bezpośredniej krystalizacji ze stopu żużlowego.

Faza „RO” FeO-MnO-MgO

Faza RO jest składnikiem stanowiącym roztwór stały tlenków FeO , MnO i MgO , często także z domieszką CaO . Z uwagi na podobieństwo co do rozmiarów promieni jonowych żelaza, manganu, magnezu oraz wapnia, pierwiastki te mogą wzajemnie się podstawiać tworząc kryształy mieszane. W żużlach konwertorowych, w których odnotowano obecność fazy RO, składnik ten najczęściej występuje w postaci nieregularnych ziaren współwystępujących z krzemianami dwuwapniowymi. Odmienną formą występowania faza RO charakteryzuje się w żużlach z pieca elektrycznego, w których zaobserwowano obecność dendrytów narastających wokół porów powstałych podczas chłodzenia stopu żużlowego (Fig. 3.6).



Rys. 3.6. Dendryty fazy RO w żużlu z pieca elektrycznego; mikrofotografia SEM

Żelazo jest pierwiastkiem, który w składnikach odpadów hutniczych może tworzyć podstawienia w fazach krzemianowych [14]. Wyróżniono wśród nich:

- pirokseny z grupy diopsydu, augitu i jadeitu (odpady z procesu Bessemera) np. fazę przejściową pomiędzy diopsydem a hedenbergitem $\text{Ca}_{0,70}(\text{Mg}_{0,66}\text{Fe}_{0,27}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{0,07})[\text{Si}_{2,11}\text{O}_6]$, augit $(\text{Ca}_{0,77}\text{Mg}_{0,69}\text{Fe}_{0,34}\text{Al}_{0,14}\text{Mn}_{0,04}\text{Ti}_{0,008})[\text{Si}_{1,96}\text{O}_6]$ oraz omfacyt $(\text{Ca}_{0,69}\text{Na}_{0,05})(\text{Mg}_{0,66}\text{Fe}_{0,26}\text{Al}_{0,10})[\text{Si}_{2,09}\text{O}_6]$;
- krzemiany dwuwapniowe
 $(\text{Ca}_{1,96}\text{Fe}_{0,03})[(\text{Si}_{0,82-0,84}\text{P}_{0,12-0,14})\text{O}_4]$ (żużel konwertorowy),
 $(\text{Ca}_{1,76-1,82}\text{Mg}_{0,03-0,33}\text{Fe}_{0,12}\text{Mn}_{0,03-0,04})[(\text{Si}_{0,86-0,91}\text{P}_{0,08-0,09})\text{O}_4]$ (żużel z pieca elektrycznego);
- oliwiny (odpad po produkcji staliwa) np. $[\text{Mg}_{1,66}\text{Mn}_{0,22}\text{Ca}_{0,05}\text{Fe}_{0,03}][\text{Si}_{1,03}\text{O}_4]$.

Żelazo występuje również w formie rozproszonej w szkliwie (Fig. 3.3, punkt 3), które stanowi jeden z głównych składników wszystkich analizowanych odpadów hutniczych. W wyniku gwałtownego chłodzenia stopu żużlowego, krystalizacja wielu składników zostaje przerwana lub w ogóle nie zostaje zapoczątkowana [12, 15]. W związku z tym powstają znaczne ilości zeszkłonego materiału, który zawiera w swoim składzie liczne pierwiastki, w tym żelazo. Jony Fe^{2+} zawarte w szkliwie w trakcie składowania odpadów na zwałowiskach łatwo ulegają utlenieniu do Fe^{3+} , nadając szkliwu charakterystycznego czerwono-brunatnego zabarwienia (Fig. 3.5).

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że w materiale odpadowym powstałym w różnych procesach hutniczych może występować dość znaczna ilość żelaza. Obecność tego pierwiastka w odpadach coraz częściej wzbudza zainteresowanie przedsiębiorców w aspekcie wtórnego odzysku metalu. Odpady po produkcji żeliwa czy staliwa proponuje się także zwracać do procesu hutniczego.

Podjęcie jednak jakichkolwiek działań wymaga oszacowania, czy wartość pozyskanego metalu zrównoważy koszty jego odzysku. W tym celu obok określenia ilości metalu, który może zostać uzyskany, ważne jest poznanie formy jego występowania oraz powiązania ze składnikami odpadów, co determinuje dobór odpowiedniej technologii odzysku. W badanym materiale stwierdzono występowanie prawie czystych kropli żelaza metalicznego, które są najbardziej perspektywiczne dla wtórnego odzysku. Należy jednak zwrócić uwagę, że w stosunku do innych form związania żelaza (zwłaszcza tlenkowych) oraz dużej ilości żelaza rozproszonego w szkliwie i tworzącego podstawienia w strukturach wewnętrznych faz krzemianowych, metaliczne wytrącenia żelaza stanowią niewielki procent udziału wszystkich składników.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2011 jako projekt badawczy. Projekt badawczy własny nr N N525 337938 przyznany przez MNiSW. Kierownik projektu: dr inż. Iwona Jonczy.

Literatura

1. Alwaeli M.: Gospodarcze wykorzystanie oraz ocena efektywności zagospodarowania niektórymi odpadami z produkcji metali i wyrobów metalowych, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, Vol. 12, nr 2, 2010, s. 49-66
2. Jonczy I.: Formy występowania wybranych metali w żuźlach hutniczych na tle ich właściwości geochemicznych, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, tom 28, zeszyt 1, 2012, s. 63-75
3. Konstanciak A., Sabela W.: Odpady w hutnictwie żelaza i ich wykorzystanie, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* nr 12, 1999, s. 572-579
4. Prakash S., Reddy P.S.R., Misra V.N., An overview of utilization of slag and sludge from steel industries, *Resources, Conservation and Recycling* 50 (2007) 40-57
5. Shen H., Forssberg E., Nordström U.: Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery, *Resources, Conservation and Recycling* 40 (2004) 245–271
6. Yildirim I.Z., Prezzi M, Chemical, mineralogical and morphological properties of steel slag, *Hindawi Publishing Corporation, Advances in Civil Engineering*, Vol. 2011, Article ID 463638, 1–13
7. Manecki A.: *Encyklopedia Mineralów. Minerale Ziemi i materii kosmicznej*, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-dydaktyczne AGH, Kraków 2004
8. Migaszewski Z.M., Gałuszka A.: *Zarys geochemii środowiska*, Wydawnictwo Akademii Świętokrzyskiej, Kielce 2003
9. Trejderowski T., Kopeć G., Machulec B.: Badania statystyczne wpływu wybranych parametrów elektrycznych pieca rezystancyjno-lukowego na jednostkowy wskaźnik zużycia energii w procesie wytopu żelazokrzemu, *Prace IMŻ*, nr 3, 2010, s. 30-33
10. Pogorzałek J., Różański P.: Utylizacja żużli stalowniczych, *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza im. St. Staszica*, nr 1, 2010, s. 281-285
11. http://home.agh.edu.pl/~zmsz/pl/pliki/ptwip/05_Stalownictwo.pdf
12. Wyderko-Delekta M., Bolewski A.: *Mineralogia spieków i grudek rudnych*, Wydawnictwo AGH, Kraków 1995
13. Jonczy I.: Badania morfologii składników fazowych żużli stalowniczych przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej, *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, nr 452, 2012, s. 87-100
14. Jonczy I.: Fazy krzemianowe jako składnik odpadów po hutnictwie żelaza i stali, na przykładzie odpadów ze zwałowiska Huty Kościuszko, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, tom 25, zeszyt 1, 2009, s. 19-34
15. Behnam M.M.J., Davami P., Varahram N.: Effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of gray cast iron, *Materials Science and Engineering* 528 (2), 2010, p. 583-588

