



Sulphide and sulphate phases in metallurgical slags

Iwona JONCZY¹ Małgorzata KAMIŃSKA² Katarzyna BILEWSKA²

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

2 Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Materiałów Proszkowych i Kompozytowych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice, tel.: 32 238 06 12, e-mail: malgorzata.kaminska@imn.gliwice.pl
katarzyna.bilewska@imn.gliwice.pl

Abstract

Metallurgical slags are characterized by a varied and rich phase composition, which undergoes transformations under the influence of landfill waste disposal. The aim of the research was to check if, despite the long-term slags storage on the dumps and the impact of external factors on them, the sulfide phases are still present in their phase composition. The conducted tests confirmed the presence of sulphide phases in the analysed slags. In the Zn-Pb slags, the presence of iron sulphide with a chemical composition similar to pyrrhotite FeS and zinc sulphide – sphalerite ZnS were found. In the martensite slags calcium sulphide – oldhamite CaS and manganese sulphide – alabandin MnS (characteristic sulphides for steel wastes) were found. Sulphides create fine precipitation, most often surrounded by glaze, which forms an insulating layer for them. As the glaze devitrification, the sulphides are oxidized and sulphates are formed. Their presence can affect the acidification of the environment.

Keywords: sulphides, sulphates, metallurgical slag

Streszczenie

Fazy siarczkowe i siarczanowe w żużlach hutniczych

Żużle hutnicze charakteryzują się zróżnicowanym i bogatym składem fazowym, który pod wpływem składowania odpadów na zwalówiskach ulega przeobrażeniom. Celem badań było sprawdzenie, czy pomimo długoletniego składowania żużli na zwalówiskach i oddziaływania na nie czynników zewnętrznych, fazy siarczkowe nadal są obecne w ich składzie fazowym. Przeprowadzone badania potwierdziły obecność w analizowanych żużlach faz siarczkowych. W żużlach Zn-Pb stwierdzono obecność siarczku żelaza o składzie chemicznym zbliżonym do pirotynu FeS oraz siarczku cynku – sfalerytu ZnS. W żużlach martenowskich występują charakterystyczne dla odpadów stalowniczych: siarczek wapnia – oldhamit CaS oraz siarczek manganu – alabandyn MnS. Siarczki tworzą drobne wytrącenia, najczęściej w otoczeniu szkliwa, które stanowi dla nich otoczkę izolującą. W miarę postępującego procesu dewitryfikacji szkliwa siarczki ulegają utlenieniu, tworzą się siarczany, których obecność może wpływać na zakwaszenie środowiska.

Słowa kluczowe: siarczki, siarczany, żużel hutniczy

1. Wstęp

W składzie fazowym żużli hutniczych można znaleźć składniki, które znajdują swoje odpowiedniki wśród powstałych w przyrodzie minerałów; często też proces hutniczy porównywany jest do procesu magmowego, w którym w określonej temperaturze i określonej kolejności krystalizują poszczególne fazy.

Wśród składników żużli hutniczych, niezależnie w wyniku przeróbki jakiej rudy powstały, ani w wyniku jakiego procesu technologicznego, dominujący udział ma szkliwo, którego obecność jest efektem gwałtownego chłodzenia stopu żużlowego. Obok szkliwa występują fazy tlenkowe i krzemianowe, a także siarczki.

Siarczki stanowią liczną grupę związków charakteryzujących się dużą gęstością, silnym połyskiem, znaczną kruchością; są zazwyczaj nieprzezroczyste, przewodzą ciepło oraz prąd elektryczny. Własności te, zbliżone do własności metali, związane są z charakterem wiązań chemicznych, w których wyraźnie zaznacza się udział wiązania atomowego i metalicznego [1, 2]. Obecność siarczków w żużlach jest interesująca zarówno z uwagi na potencjalne możliwości odzysku z nich metali, jak również z punktu widzenia wpływu żużli na środowisko podczas ich składowania lub wtórnego wykorzystania. Zawarta w odpadach siarka siarczkowa podczas kontaktu z czynnikami atmosferycznymi będzie ulegała utlenieniu do siarczanów, które mogą stać się przyczyną zakwaszenia środowiska i tym samym wpływać na migrację metali z odpadów.

2. Geochemia siarki – przegląd literaturowy

Siarka jest jednym z pierwiastków, który w środowisku ziemskim ma dość duże znaczenie, odnosi się to zwłaszcza do jonu S^{2-} . Szacuje się, że w skorupie ziemskiej siarka stanowi 0,055% wag. jej masy [1].

W środowisku przyrodniczym największe znaczenie ma siarka na drugim stopniu utlenienia w postaci jonu S^{2-} obecna w siarczkach. Wśród utlenionych form siarki dominuje S^{6+} występująca w siarczanach, natomiast siarka w postaci S^{4+} pojawia się sporadycznie jako SO_2 i jest związana z ekshalacjami wulkanicznymi. Obok tych form w przyrodzie występuje również siarka elementarna tworząca skupienia siarki rodzimej.

W skałach magmowych obecna jest zarówno siarka siarczkowa, jak i siarka siarczanowa, które są związane przede wszystkim ze skałami wulkanicznymi bogatymi w krzemionkę. Siarka siarczkowa występuje w postaci pirotytu FeS , chalkopiryty $CuFeS_2$ i piryty FeS_2 . Większość złóż siarczkowych tworzy się jednak dopiero w okresie pomagmowym, gdzie siarka w postaci jonów S^{2-} przechodzi do roztworów pomagmowych i łączy się z metalami sulfofilnymi ($Fe, Cu, Zn, Pb, Mo, Ag, Hg, Sb, As$).

Siarka siarczanowa znajduje się natomiast w ciekłych inkluzjach, ponadto w postaci grupy $[SO_4]^{2-}$ zastępuje w strukturach krzemianów grupę $[SiO_4]^{2-}$.

Siarka jako SO_2, SO_3 i H_2S występuje w gazowych ekshalacjach i gorących źródłach, natomiast w postaci rodzimej pojawia się w kraterach wulkanów.

W procesach wietrzenia siarka siarczkowa utlenia się i przechodzi w formę siarczanową. Tworzące się na tej drodze siarczany stanowią mniej lub bardziej rozpuszczalne sole, które w środowisku hipergenicznym migrują wraz z wodami [2, 3].

Siarka jest pierwiastkiem, który zaznacza swój obieg również w dziedzinach związanych z działalnością człowieka, jej udział można odnotować w wielu procesach przemysłowych, gdzie na ogół jest składnikiem niekorzystnym.

W procesach hutniczych związanych z wytopem stali siarka do pieca hutniczego jest wprowadzana wraz ze złomem, natomiast w procesie martenowskim jej źródłem może być mazut – paliwo stosowane do opalania pieców martenowskich. Domieszka siarki w stopie powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych produkowanej stali. W związku z tym dąży się do zminimalizowania jej udziału i przeprowadzenia jak największych ilości tego pierwiastka do żużli [4, 5].

3. Cel, zakres i metodyka badań

Celem badań było sprawdzenie, czy pomimo długoletniego składowania żużli na zwałowiskach fazy siarczkowe są nadal obecne w ich składzie fazowym.

Badania laboratoryjne przeprowadzono dla 3 próbek żużli po przeróbce rud $Zn-Pb$ pobranych z ponad stuletniego zwałowiska w Rudzie Śląskiej oraz dla 3 próbek kilkudziesięcioletnich żużli martenowskich ze zwałowiska w Gliwicach-Łabędach.

Badania składu chemicznego przeprowadzono w Activation Laboratories Ltd. – ACTLABS w Kanadzie przy wykorzystaniu metod spektrometrycznych – Total Digestion ICP i ICP/MS.

Identyfikację faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Analizę wykonano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego XRD 7 firmy Seifert-FPM. Zastosowano promieniowanie charakterystyczne Co K α i filtr Fe. Analizę przeprowadzono w zakresie kątów 2 θ od 10° do 100°, co odpowiada zakresowi odległości międzypłaszczyznowych dhkl od 1,027 nm do 0,1168 nm. Identyfikacji faz krystalicznych występujących w próbkach dokonano w oparciu o oprogramowanie firmy Seifert oraz dane katalogowe PDF-2 z roku 2007, autorstwa firmy ICDD. Część badań została wykonana w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, w Pracowni Badań Strukturalnych, Termicznych i Termomechanicznych. Analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykonano na dyfraktometrze proszkowym PANalytical XPERT PRO MPD z lampą rentgenowską z anodą Cu, monochromatorem grafitowym po stronie wiązki ugiętej, półprzewodnikowym licznikiem paskowym X'Ceerator i obrotowym stolikiem próbek (spinerem).

Rentgenowską analizę spektralną w mikroobszarach wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach, przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego typu JXA 8230 firmy JEOL. Analizy prowadzono na zglądach metalograficznych, które zostały napyłone cienką warstwą węgla w celu odprowadzenia ładunku elektrycznego. Wykonano powierzchniowe rozkłady rentgenowskie pierwiastków metodą energodispersyjną (EDS). Punktowe analizy ilościowe z wybranych ziaren wykonano wzorcową metodą falowo-dyspersyjną (WDS) przy napięciu 15 kV i prądzie wiązki 30 nA.

Badania przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej skaningowej wykonano w Pracowni Mikroskopii Skaningowej Nauk Biologicznych i Geologicznych Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego. Do badań wykorzystano mikroskop elektronowy skaningowy z emisją polową HITACHI S-4700, wyposażony w system analizy EDS (spektrometria dyspersji energii) NORAN Vantage. Użyto napięcia przyspieszającego 20 kV, czas zliczania każdej analizy wyniósł 100 s.

4. Wyniki badań

Analiza mineralogiczna żużli w pierwszej kolejności została przeprowadzona w oparciu o identyfikację faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

W żużlach Zn-Pb zidentyfikowano kwarc SiO₂, magnetyt Fe₃O₄, hematyt Fe₂O₃, krzemian wapnia CaSiO₃, glinokrzemiany o strukturze mullitu Al₆Si₂O₁₃ lub silimanitu Al₂SiO₅, związki o strukturze i parametrach komórki elementarnej zbliżonej do spinelu (Mg,Al)(Mg,Al)₂O₄ i tlenku typu (FeO)_x(MnO)_{1-x} oraz gips CaSO₄·2H₂O.

W żużlach martenowskich stwierdzono obecność kwarcu SiO₂, wüstytu FeO, magnetytu Fe₃O₄, hematytu Fe₂O₃, larnitu β -Ca₂SiO₄, mullitu Al₆Si₂O₁₃, augitu (Mg,Fe,Ti,Al)(Ca,Na,Mg)(Si,Al)₂O₆, roztworu stałego kirschstenit-monticellit CaFeSiO₄-CaMgSiO₄, krzemianów dwuwapniowych 2CaO·SiO₂, roztworu stałego brownmilleryt-srebrodolskit Ca₂(Fe,Al)₂O₅ oraz gipsu CaSO₄·2H₂O.

Na podstawie analizy derywatograficznej nie stwierdzono w żużlach obecności siarczków jedynie dość znaczne ilości siarczanów reprezentowanych przez gips. W związku z tym, że badania składu chemicznego żużli Zn-Pb wykazały w nich obecność siarki siarczkowej, skład fazowy żużli wraz z oznaczeniem składu chemicznego ich poszczególnych składników przeanalizowano w oparciu o badania przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach oraz mikroskopii elektronowej skaningowej.

Prowadzone badania składu chemicznego wykazały, że w żużlach Zn-Pb znajdują się znaczne ilości siarki całkowitej dochodzące nawet do 7% wag. [6]. Jest to związane ze stosowanym w procesie hutniczym rodzajem materiału wsadowego, który stanowiły siarczkowe rudy cynku i ołowiu. W związku z tak dużym udziałem siarki całkowitej oznaczono, jaką jej część stanowi siarka siarczkowa, a jaką siarka siarczanowa (tab. 4.1).

Tabela 4.1. Wyniki oznaczeń siarki dla żużli Zn-Pb

Nr analizy	Rodzaj siarki [% wag.]		
	całkowita	siarczkowa	siarczanowa
1	6,27	5,46	0,81
2	7,06	4,93	2,13
3	6,05	1,82	4,24

Udział siarki siarczkowej i siarczanowej w żuźlach Zn-Pb jest zróżnicowany. Ilość siarki siarczkowej waha się w granicach od 1,82 do 5,46% wag., natomiast siarki siarczanowej od 0,81 do 4,24% wag. W próbkach nr 1 i 2 dominuje siarka siarczkowa, natomiast w próbce nr 3 – siarka siarczanowa. Takie zróżnicowanie odnośnie zawartości poszczególnych rodzajów siarki w próbkach związane jest z miejscem opróbowania; w żuźlach pobranych z powierzchniowych partii zwałowiska, narażonych na intensywne oddziaływanie czynników zewnętrznych i postępujące procesy utleniania, dominuje siarka siarczanowa. Próbki pobrane z głębszych partii zwałowiska charakteryzują się wyższym udziałem siarki siarczkowej.

W przeciwieństwie do żuźli Zn-Pb, żuźle martenowskie zawierały niewielkie ilości siarki; od wartości śladowych do zawartości w granicach od 0,07 do 0,46% wag.

W żuźlach hutniczych siarka może występować w zróżnicowanych formach i połączeniach; siarka jest rozproszona w szklawie, niewielkie jej domieszki występują w formie podstawień w fazach krzemianowych, w których grupa $[\text{SiO}_4]^{4-}$ może być częściowo zastąpiona przez grupę $[\text{SO}_4]^{2-}$, ponadto siarka wchodzi w skład minerałów wtórnych – siarczanów, które krystalizują na powierzchni lub w porach żuźli. Siarka może również występować w postaci siarczków – związki te są przede wszystkim związane z żuźlami pochodzącymi z bieżącej produkcji, które nie były poddane procesowi składowania [7]. Przeprowadzone badania wykazały jednak, że w żuźlach, pomimo ich długoletniego składowania nadal są obecne fazy siarczkowe.

W żuźlach Zn-Pb, wśród faz siarczkowych, stwierdzono obecność kulistych wytrąceń siarczków żelaza o bogatym składzie chemicznym (fig. 4.1, tab. 4.2). Siarczki te obok dominującego pierwiastka Fe zawierają domieszki niklu, niewielkie ilości: kadmu Cd, kobaltu Co, chromu Cr, cynku Zn, talu Tl, a także pierwiastków z grupy lantanowców (lantanu La, ceru Ce, dysprozu Dy) i platynowców (irydu Ir). Siarczki żelaza licznie towarzyszą rudom Zn-Pb i współwystępują wraz ze sfalerytem ZnS i galeną PbS. Najczęściej są one reprezentowane przez markasyt i piryt o takim samym wzorze FeS_2 . Zawartość w nich siarki teoretyczne wynosi 53,45%, żelaza natomiast 46,55%. W rozpatrywanym mikroobszarze stwierdzono występowanie siarczkowych faz żelaza, których skład chemiczny bardziej jest zbliżony do pirotynu FeS , w którym zawartość siarki dochodzi do 37,67% a żelaza do 62,33% [8].

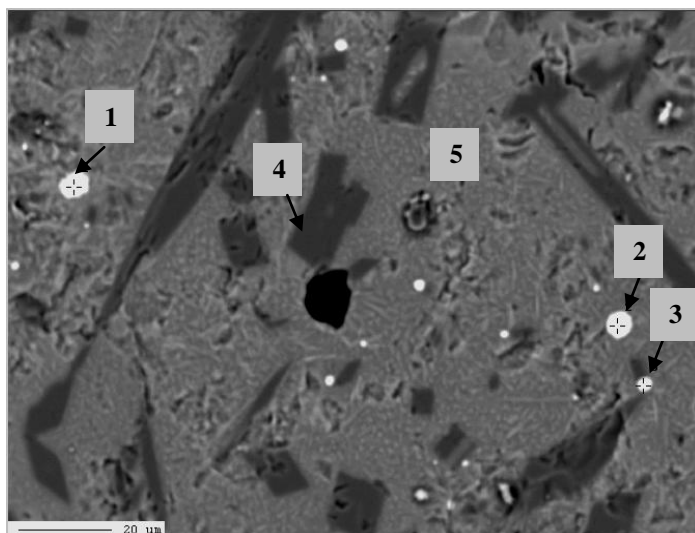


Fig. 4.1. Mikrofotografia żuźla Zn-Pb; wytrącenia siarczku żelaza (punkty 1-3); rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach

Tabela 4.2. Skład chemiczny żużła Zn-Pb m.in. z zaznaczoną obecnością siarczków żelaza; punkty analizy wg fig. 4.1.

Pierwiastek	Zawartość [% wag.] / punkt analizy				
	1	2	3	4	5
O	-	-	-	46,95	51,92
Si	-	-	-	12,24	33,43
Al	-	-	-	40,45	11,82
Ca	-	-	-	0,01	1,31
Mg	-	-	-	0,02	0,24
Fe	52,98	58,11	58,85	0,04	0,79
S	39,18	37,05	37,12	-	0,04
Ti	-	-	-	0,14	0,25
Ni	6,78	4,09	3,37	-	-
As	-	-	-	0,01	-
Cd	0,04	-	-	0,02	-
Co	0,44	0,38	0,31	-	0,05
Pb	-	-	-	-	0,02
Zn	0,04	-	-	-	-
Tl	0,16	0,13	0,14	-	-
La	0,21	0,09	0,08	-	0,06
Ce	-	0,08	0,07	-	0,04
Dy	0,13	0,05	0,02	0,04	-
Ir	0,04	0,01	0,03	0,04	0,02

Objaśnienia:

1, 2, 3 – siarczek żelaza FeS; 4 – silimanit Al_2SiO_5 ; 5 – szkliwo

Obok siarczków żelaza w analizowanych żużłach stwierdzono obecność pojedynczych, dobrze zachowanych wytrąceń siarczku cynku – sfalerytu ZnS (fig. 4.2). Sfaleryt jest głównym minerałem siarczkowym stanowiącym rudę cynku, jego obecność w żużłach jest związana bezpośrednio z materiałem wsadowym. Technologia stosowana przed stu laty w porównaniu do obecnego procesu hutniczego nie zawsze pozwalała na uzyskanie surowca o wysokiej czystości, wiele metali i związków przechodziło więc do materiału odpadowego, stąd ich obecność w żużłach.

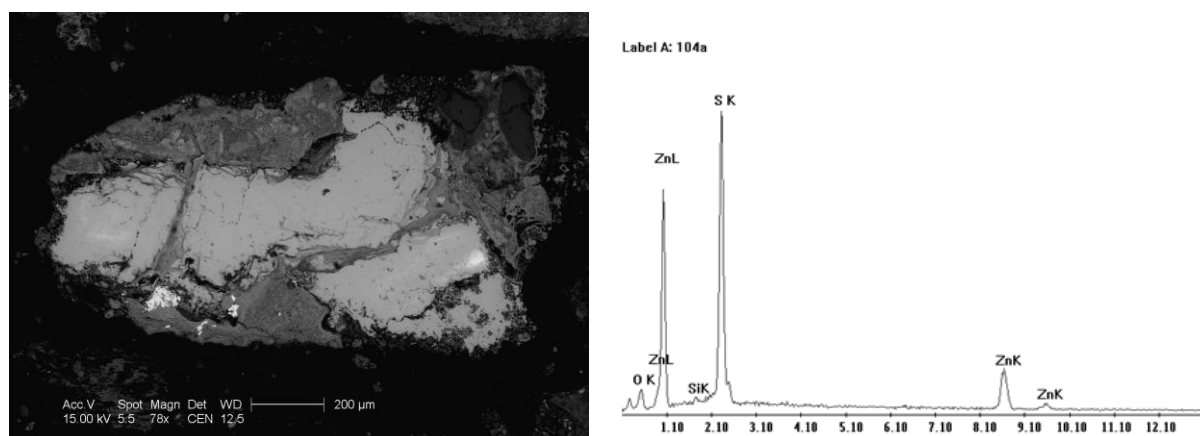


Fig. 4.2. Wytrącenie siarczku cynku; żużel Zn-Pb; mikrofotografia SEM oraz widmo EDS; mikroskopia elektronowa skaningowa

W żużłach martenowskich fazy siarczkowe występują w niewielkich ilościach; siarka jest przede wszystkim rozproszona w szkliwie, jednak w jego otoczeniu stwierdzono również obecność drobnych nagromadzeń oldhamitu CaS (fig. 4.3, tab. 4.3) oraz alabandynu MnS (fig. 4.4, tab. 4.4).

Oldhamit jest siarczkiem wapnia, który może zawierać podstawienia magnezu i żelaza. Związany jest przede wszystkim z meteorytami, w których krystalizuje w końcowej fazie wypełniając wolne przestrzenie pomiędzy fazami krzemianowymi [9]. Na Ziemi oldhamit nie występuje w formie naturalnej, natomiast jest częstym składnikiem odpadów hutniczych [7, 10], jego zawartość w niektórych żużlach po produkcji stali może zawierać się w granicach 1-2% udziału w składzie fazowym [11].

Alabandyn w przyrodzie jest minerałem związanym z utworami hydrotermalnymi, często współwystępuje z galeną, sfalerytem i rodochrozytem [1]. Podobnie jak oldhamit jest to również częsty składnik żużli hutniczych, zwłaszcza żużli po produkcji stali [12].

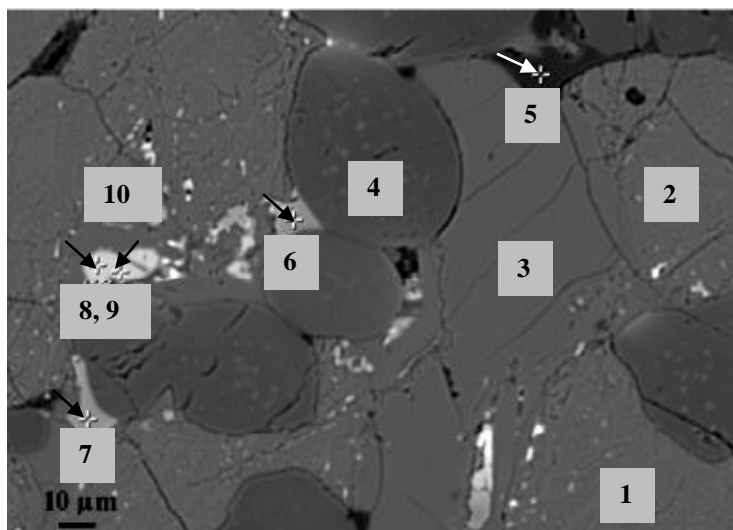


Fig. 4.3. Mikrofotografia żużła martenowskiego; skupienie oldhamitu (punkt 8 i 9); rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach

Tabela 4.3. Składniki żużła martenowskiego m.in. z zaznaczoną obecnością oldhamitu; punkty analizy wg fig. 4.3.

Punkt analizy	Zawartość pierwiastków [% wag.]												
	O	Al	Si	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Cr	Zn	V	S	P
1	32,71	0,19	16,18	0,64	48,82	0,14	0,25	0,13	0,01	0,04	0,04	-	0,85
2	34,09	0,16	15,34	0,72	47,31	0,20	0,36	0,18	0,01	-	0,04	0,05	1,55
3	34,54	0,28	16,22	3,13	43,81	0,34	0,83	0,27	0,04	-	0,01	-	0,55
4	31,71	0,02	-	39,48	0,15	15,40	12,73	0,02	0,42	-	0,06	-	-
5	38,04	35,15	0,01	13,05	0,34	2,52	3,52	0,78	6,12	0,02	0,45	-	-
6	32,53	3,87	0,69	0,24	32,38	0,86	0,35	27,70	0,64	-	0,71	0,01	0,03
7	32,43	4,04	0,81	0,23	32,57	0,90	0,34	27,03	0,93	0,02	0,64	-	0,03
8	0,19	0,02	0,02	0,03	60,60	1,00	8,70	-	0,03	-	0,01	29,14	0,02
9	1,36	0,19	0,04	0,02	58,52	0,95	9,23	-	-	0,03	0,01	29,41	0,01
10	36,56	-	1,47	-	45,09	0,11	0,10	-	0,06	-	0,41	0,01	16,18

Objaśnienia:

1, 2 – krzemiany dwuwapniowe $2CaO \cdot SiO_2$; 3 – rankinit $Ca_3Si_2O_7$; 4 – roztwór stały (Fe,Mn,Mg)O; 5 – spinel $MgAl_2O_4$; 6, 7 – perowskit $CaTiO_3$; 8, 9 – oldhamit CaS; 10 – fosforan wapnia $CaO \cdot P_2O_5$

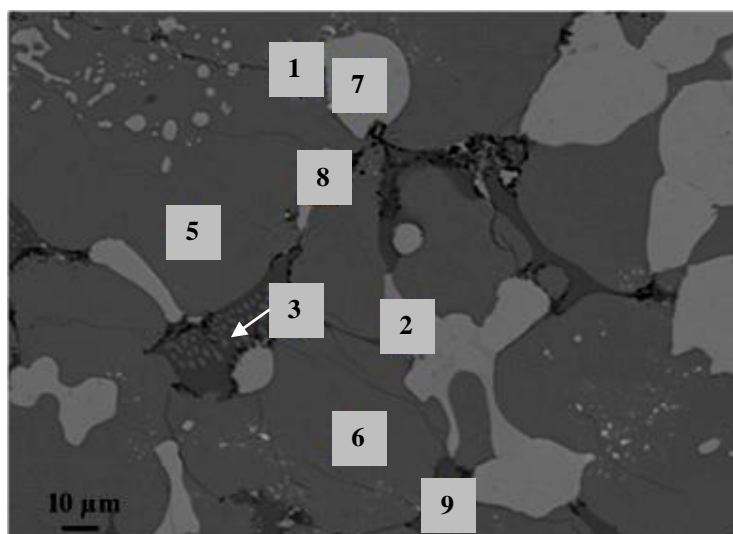


Fig. 4.4. Mikrofotografia żużla martenowskiego; skupienie alabandynu (punkt 1); rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach

Tabela 4.4. Składniki żużla martenowskiego m.in. z zaznaczoną obecnością alabandynu; punkty analizy wg fig. 4.4.

Punkt analizy	Zawartość pierwiastków [% wag.]												
	O	Al	Si	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	V	Cr	Zn	S	P
1	1,15	0,01	0,16	-	3,57	16,63	42,53	-	0,07	0,04	0,02	34,99	0,80
2	34,01	3,79	1,28	0,29	31,64	1,64	0,38	22,26	1,82	2,79	0,05	-	0,03
3	37,01	26,52	0,53	0,01	35,00	0,38	0,44	0,03	0,03	-	0,01	0,02	0,02
4	37,85	26,26	0,57	0,05	34,21	0,34	0,46	0,04	0,02	0,02	0,09	0,01	0,02
5	35,94	0,15	14,30	0,13	46,28	0,13	0,39	0,14	0,22	0,04	0,11	0,01	2,12
6	36,30	0,36	14,04	0,12	46,03	0,24	0,31	0,14	0,10	0,04	0,10	0,01	2,21
7	28,09	0,14	-	19,03	0,48	27,64	23,78	-	0,14	0,67	0,03	-	-
8	27,58	0,02	0,02	18,84	0,36	28,92	23,86	-	0,02	0,34	0,03	0,01	-

Objaśnienia:

1 – alabandyn MnS; 2 – perowskit CaTiO_3 ; 3, 4 – glinian wapnia $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; 5, 6 – krzemiany dwuwapniowe $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 7, 8 – roztwór stały (Fe,Mn,Mg)O

W wyniku procesów utleniania siarczki przechodzą w siarczany, które na zwałowisku krystalizują jako fazy wtórne. W obydwu analizowanych rodzajach żużli są one reprezentowane przede wszystkim przez gips, który pokrywa powierzchnię żużli białym nalotem. Podczas obserwacji mikroskopowych można zaobserwować krystalizujące w porach lub szczelinach drobne kryształki gipsu o charakterystycznym igiełkowym pokroju. Dodatkowo w żużlach Zn-Pb oznaczono obecność siarczanów wapnia z domieszką glinu (fig. 4.5), natomiast w żużlach martenowskich stwierdzono obecność faz siarczanowych o złożonym składzie chemicznym, bogatych w glin Al, mangan Mn, żelazo Fe i wapń Ca (fig. 4.6, tab. 4.5).

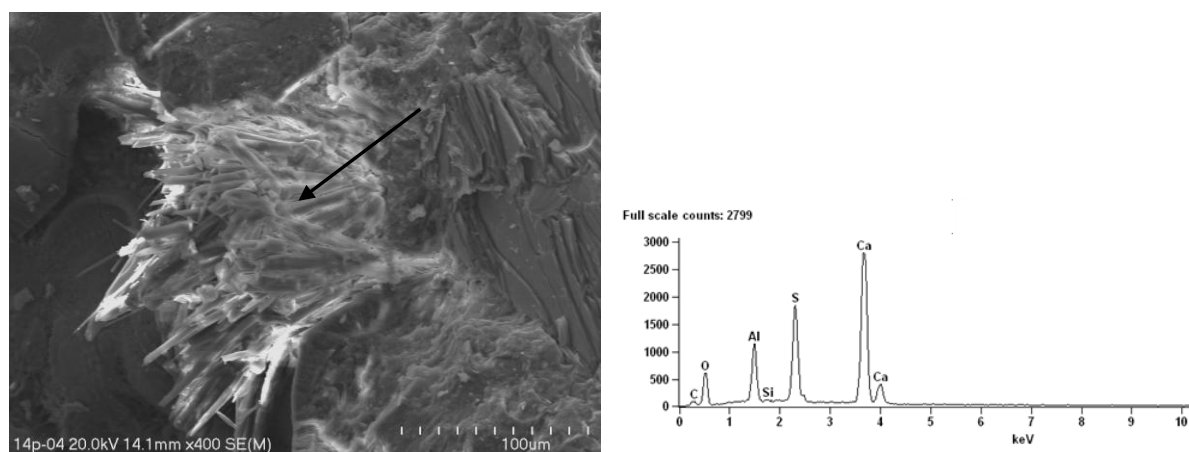


Fig. 4.5. Igielkowe kryształy siarczanów; żużel Zn-Pb; mikrofotografia SEM oraz widmo EDS; mikroskopia elektronowa skaningowa

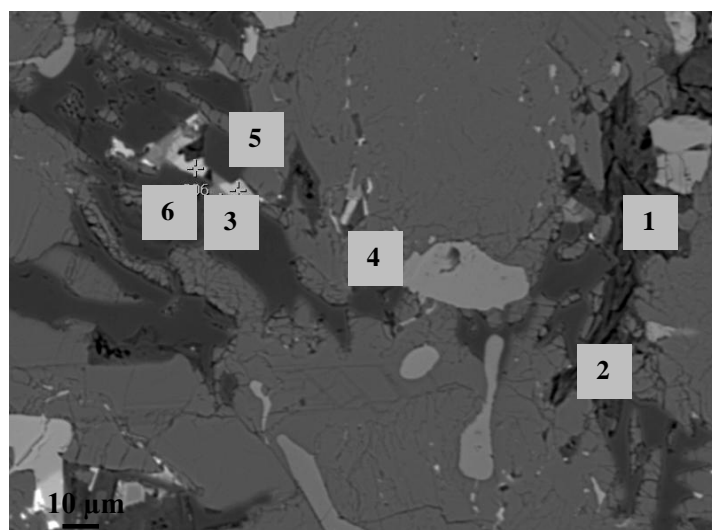


Fig. 4.6. Mikrofotografia żużla martenowskiego; wytrącenia siarczanów (punkty 5 i 6); rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach

Tabela 4.5. Skład chemiczny żużla martenowskiego m.in. z zaznaczoną obecnością siarczanów; punkty analizy wg fig. 4.6.

Punkt analizy	Zawartość tlenków [% wag.]												
	O	Al	Si	Mg	Ca	Fe	Mn	Ti	Cr	Zn	Ni	S	V
1	49,96	15,95	5,37	0,09	25,93	0,36	0,25	0,04	0,02	0,04	0,02	1,96	0,01
2	47,88	16,03	1,43	0,09	29,98	0,21	0,01	-	-	0,01	-	4,32	-
3	25,57	5,41	0,82	0,12	26,80	11,90	7,80	16,40	0,05	0,04	-	4,82	0,19
4	33,93	12,60	1,16	0,51	25,13	10,95	6,15	8,30	-	0,01	0,01	1,08	0,17
5	15,95	9,40	0,07	3,01	2,29	25,00	27,29	0,16	0,02	0,04	-	16,74	0,03
6	11,99	4,30	1,21	0,21	11,81	21,18	29,67	-	-	-	0,03	19,58	0,01

Objaśnienia:

1, 2, 4 – glinian wapnia $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 3– perowskit CaTiO_3 ; 5 – siarczan Mn-Fe-Al, 6 – siarczan Ca-Fe-Mn

5. Dyskusja wyników badań

Siarczki w żużlach hutniczych, które przez dłuższy czas były składowane na zwałowiskach, stanowią wprawdzie niewielki procent wśród ich składników fazowych, jednak należy odnotować, że pomimo długoletniego (od kilkudziesięciu do ponad 100 lat) składowania odpadów nadal są obecne w składzie fazowym żużli.

Pod wpływem procesów wietrzenia, przede wszystkim wietrzenia chemicznego, na zwałowiskach zachodzą przemiany, które przyczyniają się do przeobrażeń składników żużli. Najczęściej są to procesy utleniania, szczególnie mocno zaznaczające się w odniesieniu do faz siarczkowych, a także związków żelaza.

Obecność jonów S^{2-} i tym samym faz siarczkowych, jest w żużlach niekorzystnym zjawiskiem. Jony siarczkowe łatwo ulegają utlenieniu do jonów siarczanowych $[SO_4]^{2-}$, które są najbardziej mobilnymi związkami siarki [13]. Ich obecność jest przyczyną zakwaszenia środowiska i migracji metali ciężkich. Zjawisko kwaśnego drenażu składowisk jest przyczyną powstawania aureoli rozproszenia metali ciężkich [14, 15, 16, 17].

Siarczki w badanych żużlach występują w postaci bardzo drobnych wytrąceń w otoczeniu szkliwa. Ich krystalizacja zaczęła się prawdopodobnie w warunkach pieca hutniczego, po czym została gwałtownie przerwana w wyniku chłodzenia stopu żużlowego. Drobne krystality siarczków zostały otoczone przez powstałe w ten sposób szkliwo, które spełniło także rolę otoczki izolującej. Wskutek postępującej przez lata dewitryfikacji szkliwa, część siarczków uległa procesowi utleniania, czego efektem jest krystalizacja na powierzchni odpadów minerałów wtórnych z grupy siarczanów. Oznaczono wśród nich przede wszystkim gips, ale także siarczany bogate w związki glinu i manganu.

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że identyfikacja składników żużli wymaga zastosowania kilku wzajemnie uzupełniających się metod badawczych [18]. Badania faz krystalicznych jedynie metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie dały w tym przypadku pełnego obrazu odnośnie składu żużli. Jest to efektem udziału w żużlach znacznych ilości substancji amorficznej i niewielkich rozmiarów krystalitów faz tlenkowych, krzemianowych czy siarczkowych. Dobrze wykształcone kryształy składników fazowych są w żużlach rzadkością. Na refleksy pochodzące od faz siarczkowych występujących w małych ilościach i dodatkowo tworzących postaci mikro- lub kryptokrystaliczne nałożyły się refleksy innych składników. Dopiero badania przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach oraz mikroskopii elektronowej skaningowej pozwoliły na stwierdzenie obecności faz siarczkowych. Dotyczy to również innych składników żużli, które występowały w mniejszych ilościach i w podobnej formie jak siarczki, można zaliczyć tu m.in. spinel, peryklaz, perowskit, fosforany i gliniany wapnia.

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono:

- 1 Żużle hutnicze, zarówno żużle Zn-Pb jak i żużle martenowskie, pomimo długoletniego składowania i oddziaływania na zwałowiska czynników zewnętrznych, nadal zawierają fazy siarczkowe.
- 2 W składzie fazowym żużli Zn-Pb stwierdzono obecność siarczków żelaza o składzie chemicznym zbliżonym do pirotynu FeS oraz siarczku cynku (sfalerytu) ZnS. W żużlach martenowskich oznaczono nagromadzenia oldhamitu CaS oraz alabandynu MnS – siarczków, które są charakterystycznymi składnikami żużli stalowniczych.
- 3 Fazy siarczkowe w żużlach występują w postaci drobnych wytrąceń, najczęściej w otoczeniu szkliwa, które stanowi dla nich otoczkę izolującą – stąd pomimo długoletniego składowania odpadów i skłonności siarki do utleniania się, siarczki nadal są obecne w żużlach.
- 4 W miarę postępującego procesu dewitryfikacji szkliwa siarczki ulegają stopniowemu utlenieniu do siarczanów; w żużlach stwierdzono obecność gipsu oraz siarczanów o złożonym składzie chemicznym, bogatych w Al, Mn, Fe i Ca.
- 5 Obecność siarczanów w żużlach jest niekorzystnym zjawiskiem, ponieważ może stać się przyczyną zakwaszenia środowiska i tym samym sprzyjać migracji metali ciężkich.

Literatura

1. Bolewski, A., Manecki, A. (1993). Mineralogia szczegółowa. Warszawa: Wydawnictwo PAE.
2. Polański, A. (1988). Geochemia i surowce mineralne. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.

3. Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A. (2003). *Zarys geochemii środowiska*. Kielce: Wydawnictwo Akademii Świętokrzyskiej.
 4. Bulko, B., Kijac, J., Borovský, T. (2011). The influence of chemical composition of steel on steel desulphurization. *Archives of Metallurgy and Materials*, 56(3), 606-609.
 5. Wyderko-Deleka, M., Bolewski, A. (1995). *Mineralogia spieków i grudek rudnych*. Kraków: Wydawnictwo AGH.
 6. Jonczy, I. (2006). *Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna zwałowiska odpadów poprodukcyjnych huty cynku i ołowiu w Rudzie Śląskiej-Wirku oraz jego wpływ na środowisko*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
 7. Jonczy, I. (2014). *Studium mineralogiczno-chemiczne żużli stalowniczych ze zwałowiska i bieżącej produkcji w Gliwicach-Łabędach oraz oddziaływanie zwałowiska na gleby*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
 8. Mineralogy Database [on-line <https://www.mindat.org/>], dostęp w internecie: 21.07.2017.
 9. Woreczko, J.: *Minerały w meteorytach* [on-line <http://www.woreczko.pl/meteorites/features/glossary-Minerals.htm>], dostęp w internecie: 21.07.2017.
 10. Twardowska, I., Czaplicka, M., Kyzioł, J., Kolber, E. (2000). Environmental impact assessment and control of leachate from dumping sites of iron and steel foundry solid waste. W: S.N. Ojha, J.P. Pathak, Sunil Mohan (red.), *Proceedings of the International Conference on Environmental Management in Metallurgical Industries (195-204)*. Banaras Hindu University.
 11. Babkina, L.A., Prokopenk, M.I., Zinchenko, V.L. (1998). Ramming mixture for lining iron ladles. *Refractories and Industrial Ceramics*, 39(3-4), 142-143.
 12. Drzymała, J. (2007). *Mineral processing. Foundations of theory and practice of minerallurgy*. Wrocław: University of Technology.
 13. Balcerzak, M., Janiszewska, J. (2011). Wieloanionowa analiza materiałów środowiskowych techniką chromatografii jonowej. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 50, 78-87.
 14. Cabała, J. (2005). Kwaśny drenaż odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb; zmiany składu mineralnego w strefach ryzosferowych rozwiniętych na składowiskach. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo*, 267, 63-70.
 15. Chodyniecka, L. (2003). Wpływ zwałowisk odpadów hutniczych na środowisko Górnego Śląska. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo*, 256, 57-62.
 16. Jonczy, I., Gawor, Ł. (2016). Wybrane procesy geochemiczne zachodzące w zwałowiskach odpadów przemysłowych z rejonu Górnego Śląska. *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji*, 5(17), 93-108.
 17. Ettler, V., Legendre, O., Bodéan, F., Touray, J.-C. (2001). Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*, 39, 873-888.
 18. Jonczy, I., Podwórny, J. (2014). Rola badań mineralogicznych żużli stalowniczych w aspekcie ich wtórnego zagospodarowania. *Ekologia i Technika*, 22(1), 24-32.
-