

Zdzisław Adamczyk¹, Bartłomiej Grzesik², Andrzej Harat³

ŚRODOWISKOWE SKUTKI STOSOWANIA ŻUŻLA HUTNICZEGO JAKO SKŁADNIKA KRUSZYW

Wprowadzenie

Kruszywo jest materiałem budowlanym, który stosowany jest do betonów, zapraw, mieszanek bitumicznych, w robotach hydrotechnicznych, na podsypkę kolejową itp. Z uwagi na genezę wyróżnia się kruszywa naturalne, kruszywa sztuczne, kruszywa z recyklingu. Ze względu na proces mechanicznego rozdrabniania surowca mineralnego wyróżnia się kruszywa łamane i kruszywa niełamane. Kruszywa można podzielić także z uwagi na ich uziarnienie.

Kruszywo powinno mieć określone właściwości do stosowania, co regulują odpowiednie normy. Najczęściej w budownictwie stosuje się mieszanki kruszyw. Z uwagi na zmniejszające się zasoby kruszyw naturalnych często wykorzystywane są kruszywa sztuczne lub różne kombinacje trzech genetycznych typów. W przypadku użycia kruszyw sztucznych w mieszankach istnieje ryzyko zainicjowania reakcji chemicznych pomiędzy składnikami mineralnymi tych materiałów, a skutkiem może być zmiana właściwości kruszywa po jego wbudowaniu, jak również emisja metali do środowiska. Mało stabilnym kruszywem sztucznym są żużle hutnicze, wykazujące możliwości pęcznienia. Istotna jest również możliwość uwalniania z nich metali pod wpływem wietrzenia [1-5], a także reaktywność alkaliczna [6, 7]. Mieszanka kruszywa z udziałem takich żużli, po wykonaniu konstrukcji budowlanej, na skutek przeobrażeń mało stabilnych faz i powstawania nowych, może nie spełniać wymagań technicznych, co zagraża stabilności konstrukcji.

Celem pracy jest wskazanie składników mineralnych, z których mogą być wymywane jony metali do środowiska gruntowo-wodnego w rejonie zastosowania kruszywa sztucznego (odpady hutnicze: żużel i zużyte wyroby magnezjowo-chromitowe), gdzie obserwuje się lokalne wahania poziomu wód podziemnych.

¹ Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, e-mail: zdzislaw.adamczyk@polsl.pl

² Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Budownictwa, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, e-mail: bartlomiej.grzesik@polsl.pl

³ Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, ul. Willowa 2, 43-300 Bielsko-Biała, e-mail: aharat@ath.bielsko.pl

1. Opróbowanie i metodyka badań

Do badań przeznaczono osiem próbek kruszywa, w skład którego wchodził żużel stalowniczy (kruszywo sztuczne) i w mniejszych ilościach dolomit z piaskiem (kruszywo naturalne). Kruszywo było wykorzystane jako zasypka wykopów fundamentowych. Z uwagi na przeobrażenia mineralne, zachodzące we wbudowanym kruszywie, które spowodowały zmiany jego objętości, stały się one główną przyczyną deformacji i uszkodzeń konstrukcji betonowej.

Identyfikację składników mineralnych przeprowadzono przy użyciu mikroskopu mineralogicznego w świetle przechodzącym i odbitym oraz z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej. Obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym wykonano na mikroskopie Axioskop firmy Zeiss. Obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym wykonano na mikroskopie Axioplan firmy Zeiss. Identyfikację faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykonano na dyfraktometrze XRD 7 firmy Seifert-FPM przy użyciu lampy Co, filtr Fe, napięcie 35 kV, natężenie 25 mA.

Skład chemiczny próbek ustalono metodą fluorescencji rentgenowskiej (falowo-dyspersyjny spektrometr ZSX PRIMUS firmy RIGAKU, rodowa lampa rentgenowska, napięcie 20÷60 kV, kryształy analityczne: LiF, Ge, kilka syntetycznych).

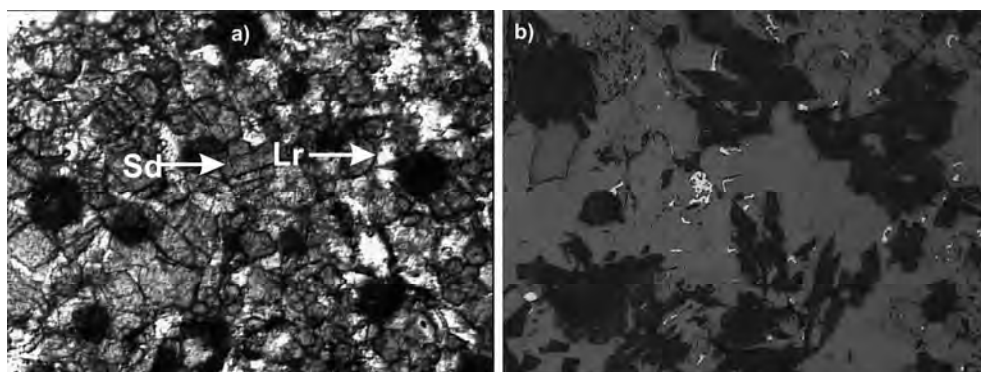
Skład chemiczny ziaren kruszywa w mikroobszarze (SEM-EDS) określono za pomocą mikroskopu skaningowego SEM SU3500 firmy Hitachi (spektrometr promieniowania X z dyspersją energii EDS UltraDry firmy Thermo Scientific NORAN System 7).

2. Wyniki badań

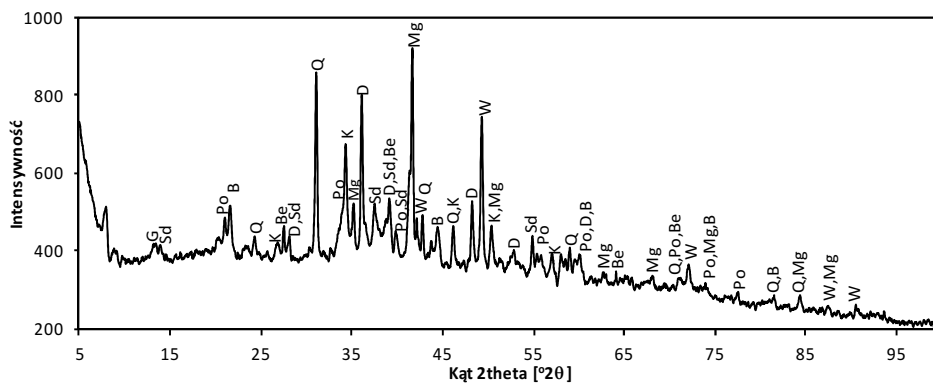
2.1. Skład mineralny

Próbki makroskopowo nie wykazywały większego zróżnicowania. Ich barwa była szara z brązowym odcieniem. W składzie obecne były głównie ziarna żużla hutniczego o różnej wielkości, od ułamka milimetra do kilkudziesięciu milimetrów. Najdrobniejsze ziarna ulegały aglomeracji w obecności niewielkiej ilości wody, tworząc skupienia o wielkość do kilkunastu milimetrów, łatwo rozkruszające się w palcach. Ziarna wykazywały szklistą strukturę i porowatość (wielkość porów do 5 mm). W porach często obserwowano żółte i białe naloty (żużel przeobrażony).

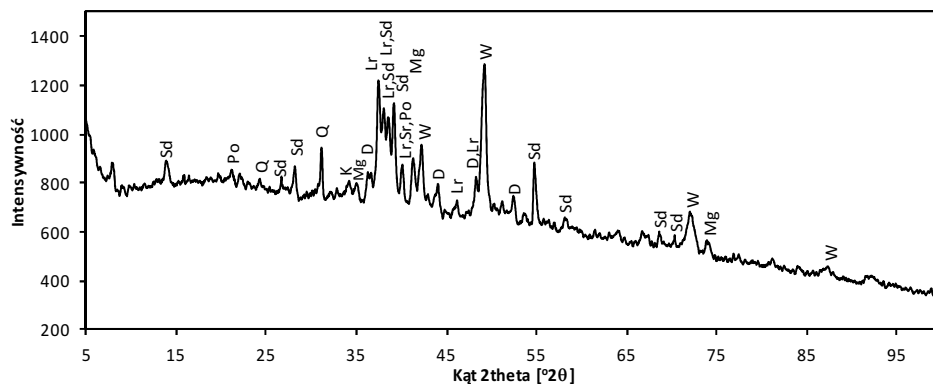
W skład wszystkich badanych próbek wchodziły składniki kruszywa naturalnego, tj. kwarc, okruchy skalne, skalenie, dolomit i kalcyt oraz fazy typowe dla kruszywa sztucznego - żużla hutniczego, tj. larnit, merwinait, magnesioferyt, srebrodolomit oraz wustyt i szkliwo (rys. 1-4). Składniki żużla hutniczego dominują w próbkach kruszywa. Zwykle żużel hutniczy był silnie przeobrażony. Wszystkie wymienione składniki mineralne kruszywa były składnikami pierwotnymi. Jednakże w kruszywie pojawiły się również fazy, które przed wbudowaniem nie występowały, należą do nich: brucyt - $Mg(OH)_2$, bernalit - $Fe(OH)_3 \cdot 0,25H_2O$, portlandyt - $Ca(OH)_2$ i gips - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (rys. 2 i 3). Są to składniki wtórne.



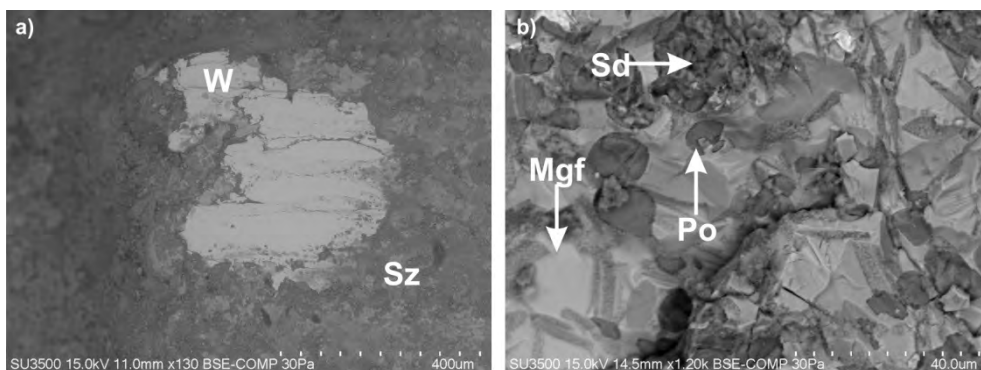
Rys. 1. Obraz mikroskopowy składników żużła hutniczego, jeden nikol, pow. 100x:
a) światło przechodzące-srebrodolskit (Sd) i larnit (Lr), b) światło odbite -
- jasne ziarna-stopy metaliczne w wustytowo-krzemianowym szklwie



Rys. 2. Dyfraktogram kruszywa z dominującym udziałem kruszywa naturalnego i silnie przeobrażonym kruszywem sztucznym. Objaśnienia: B - brucyt, Be - bernalit, D - dolomit, G - gips, K - kalcyt, Mg - magnesioferyt, Po - portlandyt, Q - kwarc, Sd - srebrodolskit, W - wustyt



Rys. 3. Dyfraktogram próbki kruszywa z dominującym udziałem kruszywa sztucznego, silnie przeobrażonego. Objaśnienia: D - dolomit, K - kalcyt, Lr - larnit, Me - merwinit, Mg - magnesioferyt, Po - portlandyt, Q - kwarc, Sd - srebrodolskit, W - wustyt



Rys. 4. Obraz SEM żuźla hutniczego: a) szkliwo (Sz) z wydzieloną fazą wustytową (W), b) Mgf - magnesioferyt, Po - portlandyt, Sd - srebrodolskit

W badaniach SEM-EDS żuźli hutniczych stwierdzono (rys. 4), że w szkliwie krzemianowym obecnych było kilka metali, głównie Ta (do 2,29% mas.), V (do 0,42% mas.) i Mo (do 0,56% mas.), zaś w srebrodolskim Cr (do 1,11% mas.) i Mo (do 1,17% mas.). Dewitryfikacja szkliwa, w szczególności w warunkach silnego zawilgocenia, będzie sprzyjać uwalnianiu tych metali [3].

Badania ujawniły również obecność w kruszywie ziaren, zawierających głównie MgO, Fe₂O₃ i Cr₂O₃, w których zawartość Cr₂O₃ wahała się od ok. 8 do 16% mas. (tab. 1). Ziarna te mogą stanowić potencjalne źródło wymywania jonów chromu do środowiska gruntowo-wodnego. Zwraca jednak uwagę fakt, że ziarna o takim składzie chemicznym nie występują w żuźlach. Jednakże w procesach hutniczych stosowane są materiały ogniotrwałe, stanowiące wyłożenia robocze urządzeń cieplnych. Są to wyroby magnezjowo-chromitowe [9], które ulegają w procesie hutniczym korozji i po zużyciu stanowią wraz z żuźlem odpad. Znamienny jest jednak fakt, iż chrom w tego typu odpadzie przyjmuje najbardziej szkodliwą formę Cr(VI) [8]. Dodatkowo wyroby te wykazują porowatość od 13,5 do 16,0% [10], co sprzyjać będzie wymywaniu z nich metali do środowiska.

TABELA 1

Skład chemiczny mikroobszarów (SEM EDS) magnezjo-chromitu [% mas.]

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
6 punktów pomiarowych	49÷63	3,5÷5,5	3,3÷4,2	7÷10	8÷17	0÷1,1	13÷18
Średnia	54,32	4,32	3,82	8,23	12,90	0,69	15,72
Według [9]	48÷70	4÷15	0,3÷3	0,4÷3	12÷23	–	5÷16

2.2. Skład chemiczny

Średni skład chemiczny badanych próbek kruszyw (tab. 2) wskazuje, że głównymi związkami są CaO, SiO₂ i Fe₂O₃, których sumaryczny udział wynosi blisko

78% mas. Jednakże bardzo wysoki udział Fe_2O_3 (ponad 20% mas.) świadczy o dominującej roli żużla hutniczego w kruszywie.

W składzie chemicznym zwraca uwagę obecność niektórych metali, a te o najwyższych średnich zawartościach to Cr_2O_3 , V_2O_5 i ZnO .

TABELA 2

Zestawione zawartości minimum, maksimum i średnia składników chemicznych dla ośmiu próbek kruszywa [% mas.]. Objasnienia: LOI - straty prażenia

Składnik chemiczny	Minimum	Maksimum	Średnia	Składnik chemiczny	Minimum	Maksimum	Średnia
SiO_2	13,97	53,87	26,49	As_2O_3	0,00	0,01	0,00
TiO_2	0,26	0,54	0,42	BaO	0,02	0,05	0,04
Al_2O_3	3,13	6,09	4,25	Cr_2O_3	0,16	0,39	0,21
Fe_2O_3	5,35	29,19	20,72	CuO	0,00	0,01	0,00
MnO	0,76	3,29	2,32	Nb_2O_5	0,00	0,01	0,01
MgO	4,96	9,77	6,60	NiO	0,00	0,01	0,00
CaO	13,97	37,16	30,72	PbO	0,00	0,02	0,01
Na_2O	0,00	0,16	0,05	Rb_2O	0,00	0,00	0,00
K_2O	0,09	0,81	0,30	SrO	0,00	0,00	0,00
P_2O_5	0,25	1,28	0,92	V_2O_5	0,00	0,23	0,15
SO_3	0,29	0,62	0,38	ZnO	0,02	0,10	0,05
Cl	0,00	0,04	0,02	ZrO_2	0,01	0,03	0,01
As_2O_3	0,00	0,01	0,00	LOI	2,14	16,47	6,34

Podsumowanie

Wyniki badań wykazały, że w użytej mieszance kruszywa do wykonania nasypu zastosowano kruszywo sztuczne (żużel hutniczy i zużyte wyroby magnezjowo-chromitowe) oraz kruszywo naturalne (dolomitowe i piasek). W mieszance kruszywa wyróżniono składniki pierwotne: larnit, merwinit, magnesioferyt, srebrodolskit, wustyt, szkliwo i magnezjo-chromit (kruszywo sztuczne) oraz kwarc, okruchy skalne, skalenie, dolomit i kalcyt (kruszywo naturalne). Jednakże warunki gruntowo-wodne terenu, w którym kruszywo zostało wbudowane, spowodowały, iż niektóre z tych składników uległy przeobrażeniom. Wykryły nowe fazy - składniki wtórne, które przed wbudowaniem nie występowały w kruszywie, należą do nich: brucyt, bernalit, portlandyt i gips.

Obecność składników wtórnych jednoznacznie wskazuje, że żużel hutniczy uległ silnemu przeobrażeniu, bowiem jego aktywność w środowisku wodnym jest znacznie większa w porównaniu do składników kruszywa naturalnego. Obecność

składników wtórnych wywołała wzrost objętości kruszywa, przyczyniając się do deformacji i uszkodzeń konstrukcji budowlanych.

Badania wykazały, że głównymi składnikami mineralnymi, z których mogą być uwalniane metale do środowiska gruntowo-wodnego, są: (i) w żużlu hutniczym: szkliwo - wymywane do środowiska jony Ta, V i Mo; srebrodolskit - wymywane do środowiska jony Cr i Mo, (ii) zużyte wyroby magnezjowo-chromitowe - wymywane do środowiska Cr(VI).

Literatura

- [1] Jonczy J., Charakterystyka składu chemicznego żużli konwertorowych i wielkopieczowych, *Górnictwo i Geologia* 2013, 8(4), 51-61.
- [2] Jonczy J., Formy występowania wybranych metali w żużlach hutniczych na tle ich właściwości geochemicznych, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2012, 28(1), 63-75.
- [3] Jonczy I., Charakterystyka mineralogiczno chemiczna szkliw z żużli hutniczych, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2011, 27(1), 155-161.
- [4] Jezierski P., Jagodzik W., Ocena zagrożeń zanieczyszczenia gruntów ornymi metalami ciężkimi w wyniku stosowania żużla pokutniczego do utwardzania dróg polnych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2010, 42, 158-166.
- [5] Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Wpływ mineralnej sekwestracji CO₂ na wymywalność zanieczyszczeń z żużli hutnictwa stali, *Rocznik Ochrony Środowiska* 2016, 18, 682-694.
- [6] Kukielska D., Góralczyk S., Reaktywność alkaliczna kruszyw, *Mining Science - Mineral Aggregates* 2015, 22(1), 101-110.
- [7] Góralczyk S., Kukielska D., Surowce wtórne bazą zasobową do produkcji kruszyw, *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej* 2013, 43, 49-59.
- [8] Jedynak L., Wojsa J., Bezchromowe, niewypalane materiały ogniotrwałe, *Prace Instytutu Szkła, Ceramiki Materiałów Ogniotrwałych i budowlanych* 2010, 5, 69-78.
- [9] Routschka G., Wuthnow H., *Refractory Materials: Pocket Manual; Design, Properties, Testing*, 3rd Edition, Vulkan-Verlag GmbH, Essen 2008.
- [10] Wiśniewska K., Szczerba J., Wpływ warunków wypalania na kształtowanie mikrostruktury tworzyw magnezjowo-chromitowych, *Materiały Ceramiczne* 2014, 66, 3, 341-344.

Streszczenie

Do sztucznych mieszanek kruszyw najczęściej wykorzystuje się odpady z przemysłu wydobywczego (np. odpady pochodzące z górnictwa węgla kamiennego), energetycznego (popioły lotne, żużle) i hutniczego - żużle, a także zużyte wyroby magnezjowo-chromitowe. Kruszywa wytwarzane z dodatkiem żużli stalowniczych często ulegają pęcznieniu, co wynika z występowania w nich faz, ulegających rozkładowi w wodzie i krystalizacji faz wtórnych. Zjawisko to może stwarzać potencjalne, lokalne, źródło zanieczyszczeń wód podziemnych, bowiem jony Ta, V, Mo i Cr mogą być wymywane ze szkliwa i srebrodolskitu wchodzących w skład żużli hutniczych, zaś Cr(VI) z zużytych wyrobów magnezjowo-chromitowych.

Słowa kluczowe: żużel hutniczy, kruszywo, srebrodolskit, wyroby magnezjowo-chromitowe

Environmental effects of metallurgical slag as a component of aggregate**Abstract**

Synthetic components of aggregate mixtures usually contains waste from mining (eg. waste from coal mines), energetics (fly ash, slag), metallurgy - slags and wastes from magnesia-chromite products. Aggregates produced with the addition of steel slags often swell, which is a consequence of phases presence in aggregates composition and the process of their decomposition in water and crystallize secondary phases. This phenomenon may cause a potential local groundwater pollution because Ta, V, Mo and Cr ions may be leaching from glass and srebrodolskite (components of metallurgical slags,) and Cr(VI) from magnesia-chromite wastes.

Keywords: metallurgical slag, aggregate, silverrodolite, magnesite-chromite products