

## BADANIA MORFOLOGII SKŁADNIKÓW FAZOWYCH ŻUŻLI STALOWNICZYCH PRZY WYKORZYSTANIU MIKROSKOPII SKANINGOWEJ

### RESEARCH ON MORPHOLOGY OF PHASE COMPONENTS OF IRON SLAGS BY MEANS OF SCANNING MICROSCOPY

IWONA JONCZY<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Badania mineralogiczne żużli stalowniczych dostarczają informacji na temat faz powstających w piecu hutniczym. Ich skład chemiczny często jest bogatszy od ich naturalnych odpowiedników, tworzą one zróżnicowane formy będące wynikiem zmienności warunków krystalizacji ze stopu żużlowego. Wpływa to na tempo wzrostu kryształów i ich wykształcenie; ta sama faza krystaliczna może tworzyć odmienne formy morfologiczne, których charakterystykę umożliwiły badania przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej.

Wytrączenia metaliczne oraz fazy tlenkowe metali (np. wüstyty, manganosyty) tworzą formy kuliste. Wśród tlenków jednym z charakterystycznych składników żużli jest roztwór stały FeO-MgO-MnO, tworzący formy szkieletowe. Różnorodność form morfologicznych wykazuje hematyt: tworząc naskorupienia, tabliczki oraz płytki ułożone w promieniste skupienia. Pokroje oktaedryczne zaobserwowano dla sporadycznie pojawiającego się korundu. Wśród krzemianów wyróżniono tabliczki akermanitu oraz krzemiany dwuwapniowe (larnit, bredigit) o zróżnicowanym pokroju: źle wykształconych tabliczek, ziaren, wydłużonych kryształów. Składniki wtórnie krystalizujące w porach żużli składowanych na zwałowiskach reprezentowane są przez gips wykształcony w postaci igiełek oraz form włóknistych, a także kalcyt o pokroju romboedrów lub kulistych wytrąceń. Tak znaczna ilość mineralnych składników fazowych oraz różnorodność ich form morfologicznych świadczy o bogatym i złożonym składzie fazowym żużli hutniczych, który zmienia się wraz z rodzajem wsadu hutniczego oraz dodatkami i topnikami zastosowanymi w procesie hutniczym.

**Słowa kluczowe:** żużel hutniczy, skład fazowy, morfologia.

**Abstract.** Mineralogical research on iron slags provides information on the phases that come into being in metallurgical furnaces. Their chemical composition is often richer than that of their natural counterparts; they create diverse forms resulting from the variability of crystallization conditions of a slag alloy. It influences the growth and formation of crystals; the same crystal phase may create different morphological forms. Their characteristics were enabled by the research using scanning microscopy.

Metallic precipitations and metal oxide phases (wüstite, manganosite) create spherical forms. One of the characteristic components of slags among oxides is the solid solution FeO-MgO-MnO, which crystallizes in the skeletal forms. Hematite shows a variety of forms: crust, plates and strips laid in radiant aggregates. Octahedral habits were observed in corundum, which appears sporadically. Among silicates, there were akermanite plates and two-calcium silicates (larnite, bredigite) with a varied habit: poorly formed plates, grains and elongated crystals. The components that crystallize secondarily in pores of the slags stored at dumping grounds are represented by crystallizing gypsum in the needles and fibrous forms, as well as by calcite with the habit of rhombohedrons or spherical precipitations.

Such a substantial amount of phase components and the variety of their morphological forms are a proof of the rich and complex phase composition of metallurgical slags, which changes with the type of metallurgical feed as well as additions and fluxes used in the metallurgical process.

**Key words:** metallurgical slag, phase composition, morphology.

---

<sup>1</sup> Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice; e-mail: iwona.jonczy@polsl.pl

## WSTĘP

Żuźle hutnicze są coraz częściej wykorzystywane w gospodarce zarówno w Polsce, jak i na świecie, m.in. do produkcji kruszyw drogowych lub jako dodatek do cementów (Konstanciak, Sabela, 1999; Rai i in., 2002; Rzeszowski i in., 2004; Fidancevska i in., 2009; Iacobescu i in., 2011). Tego typu zastosowanie determinuje konieczność prowadzenia wielokierunkowych badań żuźli. Obok oznaczeń ich parametrów technicznych istotne jest także poznanie składu chemicznego i fazowego. Żuźle mogą zawierać znaczne ilości metali ciężkich, które podczas kontaktu z czynnikami atmosferycznymi są z nich uwalniane i migrując wraz z roztworami mogą stać się przyczyną zanieczyszczenia środowiska (Chodyniecka, 2003; Cioroi i in., 2010; Kierczak i in., 2010).

Wśród składników fazowych żuźli hutniczych, ale także i innych materiałów odpadowych, np. odpadów górniczych rud metali można wyróżnić dwie główne grupy: fazy pierwotne i fazy wtórne (Jamieson, 2011). Jednak już podczas szczegółowej identyfikacji trudno jest wprowadzać uogólnienia, gdyż każdy materiał odpadowy zależy od rodzaju procesu technologicznego, a także materiału wsadowego posiada charakterystyczny dla siebie skład mineralogiczno-chemiczny.

Z uwagi na skład fazowy żuźle hutnicze stanowią jedną z najbardziej różnorodnych grup wśród materiałów odpadowych. W żuźlach hutniczych po przeróbce rud Zn-Pb z Bukowna Kucha i Jędrzejczyk (1995) wyróżnili, m.in. augit, omfacyt, kirschsteinit, diallag, chromit, magnetyt, wüstyt, peryklaz, węgliki, fosforiki i krzemki Fe oraz Al, ponadto siarczki oraz fazy metaliczne Fe i Pb. Badania mineralogiczne były również prowadzone na próbkach żuźli Zn-Pb

pochodzących ze starych zwałowisk w Rudzie Śląskiej (Jonczy, 2006) i Świętochłowicach (Puziewicz i in., 2007; Bril i in., 2008). W żuźlach pomiedziowych Muszer (1996, 2006) wyróżnił fazy metaliczne, siarczki, arsenki, antymonki, tlenki, bogate w Ag, Pb, Cu, Ni, Co, Sb, As, Zn, Fe, Cr. Skład fazowy żuźli stalowniczych oznaczony był m.in. przez Pogorzałka i Różańskiego (2010) oraz Jonczy (2009). Na świecie badania żuźli hutniczych są prowadzone m.in. w Portugalii (Mateus i in., 2011) i Czechach (Ettler i in., 2001).

Fazy, które krystalizują w warunkach pieca hutniczego można utożsamiać z minerałami tworzącymi się w wyniku procesów geologicznych. Jednak ich skład chemiczny często jest o wiele bogatszy od ich naturalnych odpowiedników. Tworzą one bardzo zróżnicowane formy, które są wynikiem zmienności warunków krystalizacji, w głównej mierze zależnej od intensywności przebiegu chłodzenia stopu żuźlowego. Wpływa to na wzrost kryształów i sposób ich wykształcenia; ta sama faza krystaliczna może tworzyć odmienne formy morfologiczne. W żuźlach można zaobserwować dobrze wykształcone kryształy faz mineralnych, których krystalizacja przebiegała w warunkach wolnego zastygania oraz drobne kryształy na tle szkliwa, gdy proces krystalizacji został przerwany w wyniku gwałtownego chłodzenia stopu.

W artykule scharakteryzowano wybrane składniki fazowe żuźli stalowniczych pochodzących z kilkudziesięcioletniego zwałowiska w Gliwicach-Łabędach oraz próbki żuźli pobrane bezpośrednio z bieżącej produkcji wybranych hut z terenu Górnego Śląska. Ponadto odniesiono się do wyników wcześniej prowadzonych badań dla próbek żuźli pobranych ze zwałowiska w Chorzowie.

## METODYKA BADAŃ

W artykule przedstawiono wyniki badań składników fazowych żuźli stalowniczych, wykorzystując mikroskopię skaningową, która umożliwia nie tylko określenie składu chemicznego szkliwa oraz poszczególnych składników fazowych żuźli, ale także zaobserwowanie form wykształcenia faz krystalicznych. Badania wykonano 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. Użyto napięcia przyspieszającego 20 KeV, czas zliczania każdej analizy wynosił 100 s. Wykonano zdjęcia w obrazie elektronów wstecznie rozproszonych YAG BSE

płytek cienkich oraz zdjęcia w obrazie elektronów wtórnych SEM dla preparatów nasypowych. Preparaty wcześniej zostały napyłone węglem.

W artykule wykorzystano również wyniki analiz składu fazowego żuźli prowadzonych przy użyciu analizy mikroskopowej w świetle przechodzącym i odbitym oraz analizę rentgenostrukturalną.

Analizę mikroskopową w świetle przechodzącym (na płytkach cienkich) i odbitym (na zglądach lub brykietach) przeprowadzono w Instytucie Geologii Stosowanej Wydziału Górniczego i Geologii Politechniki Śląskiej, analizę rentgenostrukturalną przeprowadzono w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach w Pracowni Badań Strukturalnych, Termicznych i Termomechanicznych.

## WYNIKI BADAŃ

Badania mineralogiczne analizowanych żużli stalowniczych, prowadzone przy wykorzystaniu wspomnianych wyżej metod badawczych, wykazały ich zróżnicowany skład fazowy. Składniki żużli podzielono na 5 grup, wśród których wyróżniono, m.in.:

- szkliwo;
- wytrącenia metali;
- fazy tlenkowe: wüstyty FeO, magnetyt  $Fe_3O_4$ , hematyt  $Fe_2O_3$ , peryklaz MgO, manganosyt MnO, roztwór stały FeO-MgO-MnO, cynkit ZnO, korund  $Al_2O_3$ , spinel  $MgAl_2O_4$ , roztwór stały brownmilleryt-srebrodolskit  $Ca_2(Fe,Al)_2O_5$ , mayenit  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , perowskit  $Ca(Mn,Ti)O_3$ ;
- fazy krzemianowe: bredigit  $\gamma-Ca_2[SiO_4]$ , larnit  $\beta-Ca_2[SiO_4]$ , akermanit  $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ , gehlenit  $Ca_2Al[(Si,Al)_2O_7]$ , augit  $(Ca,Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Ti,Al)_2[(Si,Al)_2O_6]$ , jadeit  $NaAl[Si_2O_6]$ , fajalit  $Fe_2[SiO_4]$ , tephroit  $MnFe[SiO_4]$ , roztwór stały kirschsteinit-monticellit  $CaFe[SiO_4]-CaMg[SiO_4]$ ;
- fazy siarczanowe i węglanowe (gips  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , kalcyt  $CaCO_3$ ).

Szczególnie interesujące efekty uzyskano w trakcie badań przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej. Analizując obrazy mikroskopowe zwrócono uwagę, że dominującym składnikiem żużli jest szkliwo wraz z drobnymi krystalitami, co związane jest z intensywnym procesem chłodzenia stopu żuźlowego. Szkliwo w żuźlach wykazuje zróżnicowany stopień zachowania, który zależy od wieku odpadów. W żuźlach pochodzących z bezpośredniej produkcji hut, które nie były poddane składowaniu widoczne są fragmenty dobrze zachowanego, niespękanego szkliwa, izotropowego w świetle przechodzącym. Podczas składowania żużli na zwałowiskach, wskutek działania procesów wietrzenia, ma miejsce

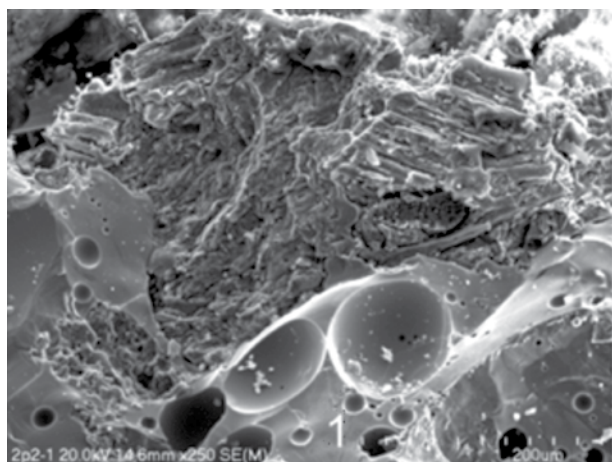
dewitryfikacja szkliwa – na powierzchni szkliwa powstają spękania, które z biegiem czasu są przyczyną rozpadu szkliwa na drobne fragmenty (Jonczy, 2011).

Skład chemiczny szkliwa jest zróżnicowany, przykładowa analiza została przedstawiona na figurze 1.

W porównaniu do ilości szkliwa, dobrze wykształcone kryształy faz krzemianowych i tlenkowych stanowią w żuźlach niewielki procent, gdyż możliwości ich krystalizacji determinuje bardzo krótki czas, w ciągu którego krystalizacja może nastąpić. Przykładowo, Wyderko-Delakta i Bolewski (1995) podają, że podczas chłodzenia spieków obniżenie temperatury z 1400 do 800°C trwa około minuty.

Żuźle stalownicze, które są przedmiotem niniejszych badań, również poddane były procesowi szybkiego chłodzenia. Powstały poprzez spuszczenie stopu żuźlowego z pieców do kadzi, skąd został on następnie wylany do specjalnie przygotowanych dołów. W dołach żuźlowych stop jest chłodzony powietrzem atmosferycznym, często w celu przyspieszenia stygnięcia jest zraszany wodą (Konstanciak, Sabela, 1999). Im wolniejsze jest chłodzenie, tym mniejsza ilość szkliwa, a w masie żuźlowej krystalizują m.in. krzemiany dwu- i trójwapniowe, ferryty wapniowe oraz wüstyty (Sobczyński, 1999).

W otoczeniu szkliwa często występują wytrącenia metali. Są one związane przede wszystkim z kroplami żelaza, nieoddzielonymi od żuźła w procesie hutniczym. Mogą one zawierać ponad 90% at. pierwiastka Fe, jako domieszki występują w nich m.in. Mn, Cr, Mg. Wytrącenia metaliczne tworzą formy kuliste (fig. 2), ich obecność stwierdzono przede wszystkim w żuźlach pochodzących z bezpośredniej produkcji pieca hutniczego, nieskładowanych na zwałowiskach. W trakcie dewitryfikacji szkliwa można zaobserwo-



Zawartość tlenku [% mas.] – punkt 1 Oxide content					
SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO
56,43	19,66	9,53	4,00	3,84	2,61
Na <sub>2</sub> O	BaO	SO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CoO
1,12	1,06	0,87	0,55	0,31	0,02

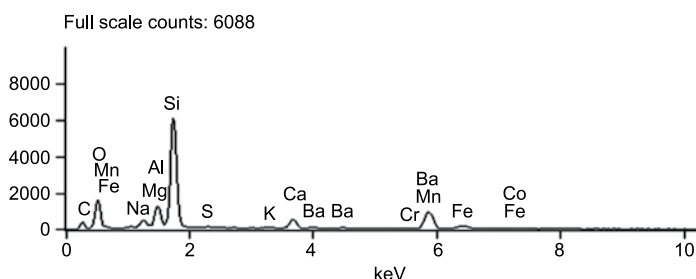
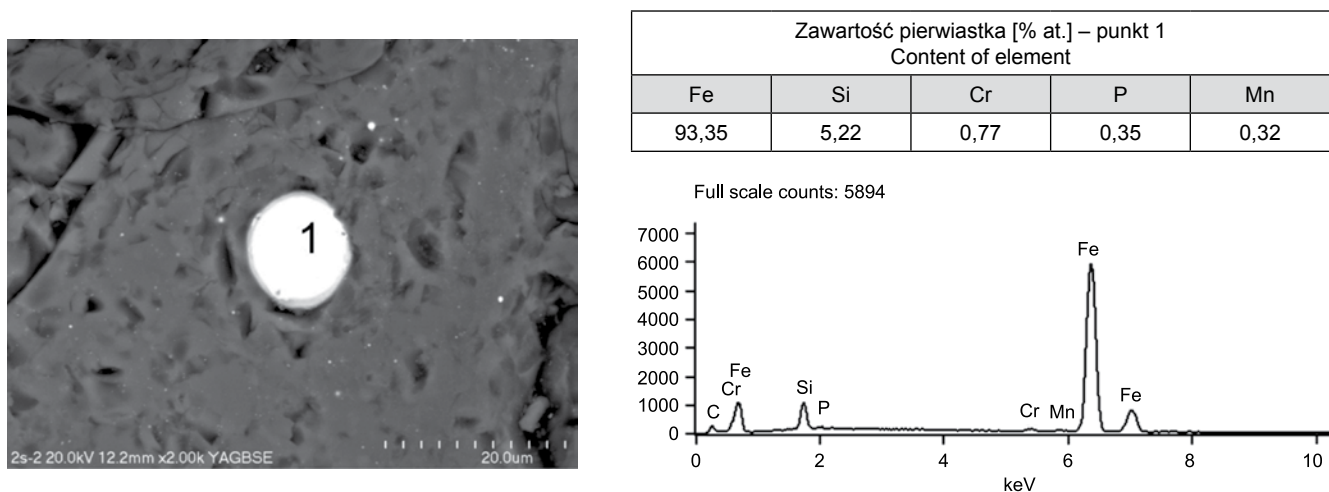


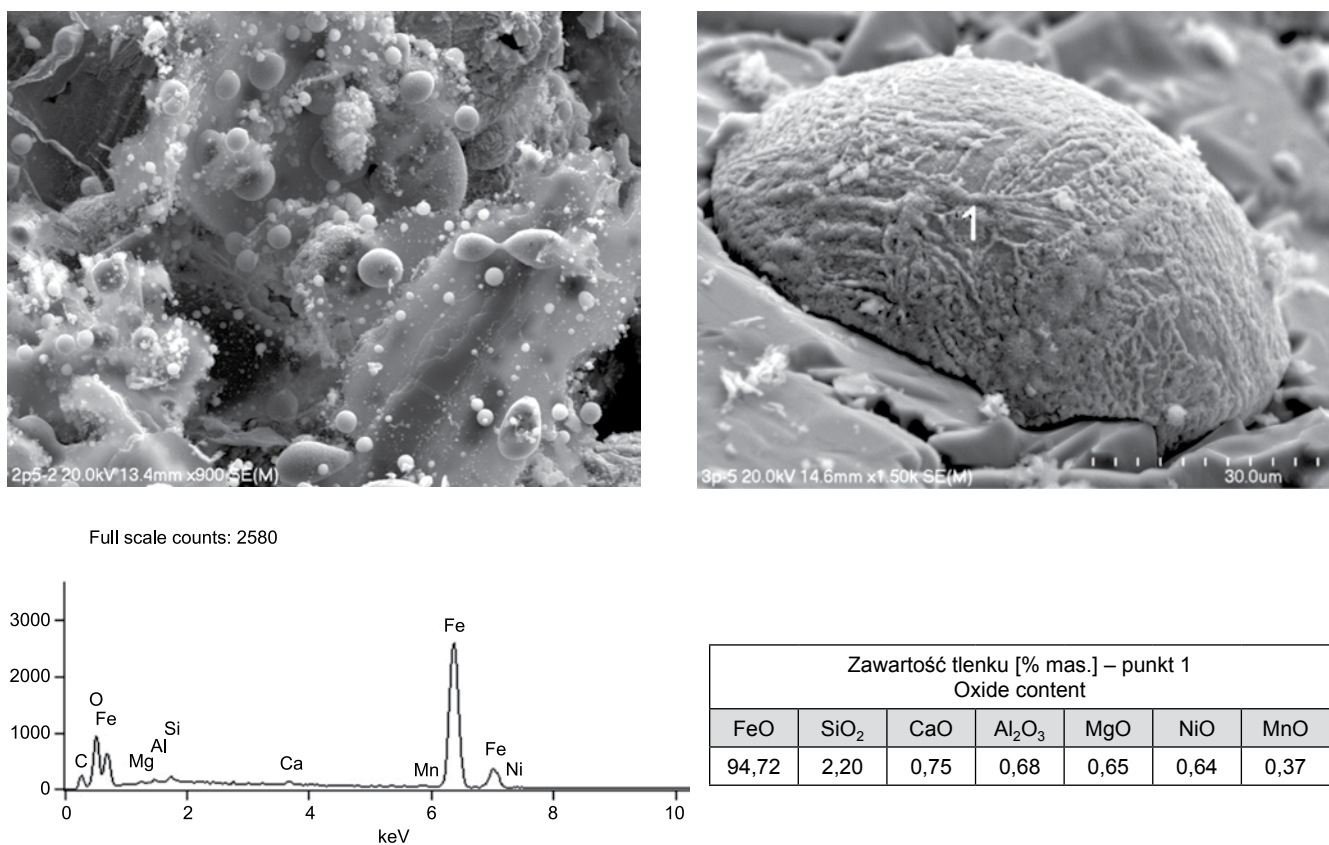
Fig. 1. Mikrofotografia SEM i widmo EDS szkliwa wraz z analizą chemiczną

SEM photomicrograph and EDS spectrum of glaze with chemical analysis



**Fig. 2. Kropla żelaza w otoczeniu szkliva (BSE i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)**

A drop of iron surrounded by glaze (BSE and EDS spectrum with chemical analysis)



**Fig. 3. Globule wüstytu (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)**

Wüstite globules (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)

wać w jego otoczeniu wytrącenia metaliczne w formie drobnych igiełek.

W porównaniu do ilości szkliva, fazy tworzące kryształy o rozmiarach umożliwiających charakterystykę

ich morfologii metodami mikroskopowymi, występują w mniejszych ilościach. W badanych żużlach oznaczono wśród nich fazy z grupy tlenków, krzemianów, siarczanów i węglanów.



## FAZY TLENKOWE

Fazy tlenkowe są reprezentowane przez tlenki żelaza, manganu, magnezu i sporadycznie cynku. Obok nich występują fazy tlenkowe bogate w glin i wapń.

Jednym z tlenków występujących w znacznych ilościach jest wüstyty. W procesach spiekania rud wüstyty może powstawać przez redukcję hematytu i magnetytu, utlenianie metalu oraz krystalizację ze stopu. Dla każdego z tych procesów charakterystyczna jest inna morfologia skupień. W żużlach hutniczych najczęściej spotykaną generacją jest wüstyty powstający na drodze redukcji, przyjmuje on wtedy postać morfologiczną zredukowanego składnika i może mieć formę globul, a także dendrytów (Wyderko-Delekt, Bolewski, 1995). Globule obserwowano w badanych żużlach, najczęściej w otoczeniu szkliwa (fig. 3).

W składzie chemicznym wüstyty wykazano obecność domieszek izostrukuralnych, wśród których w największych

ilościach występują: wapń, magnez i mangan. W związku z ich obecnością w żużlach wyróżniono wüstyty wapniowy oraz roztwór stały FeO-MgO-MnO. Dla wüstyty wapniowej charakterystyczne są formy kuliste, często współwystępujące z krzemianem dwuwapniowym (bredigitem) (fig. 13). Natomiast roztwór stały: wüstyty, peryklaz oraz manganosyt, określany przez Bielankina i innych (1957) terminem „faza RO”, tworzy wykształcenia szkieletowe poprzerastane krzemianem dwuwapniowym lub szkliwem (fig. 4). Takie formy związane są z różną prędkością wzrostu kryształu i w stosunku do globul prawdopodobnie tworzyły się w niższej temperaturze stopu. Faza ta krystalizuje także wokół porów powstałych w żużlu (fig. 5). Formy kuliste przyjmuje również manganosyt oraz sporadycznie pojawiający się cynkity (fig. 6, 7).

Wśród faz tlenkowych różnorodność form wykazuje hematyt. Można wśród nich wyróżnić kryształy o pokroju płytkowym, tabliczkowym, często ułożone w promieniste skupienia. W tej postaci występuje hematyt pierwotny (fig. 8, 9).

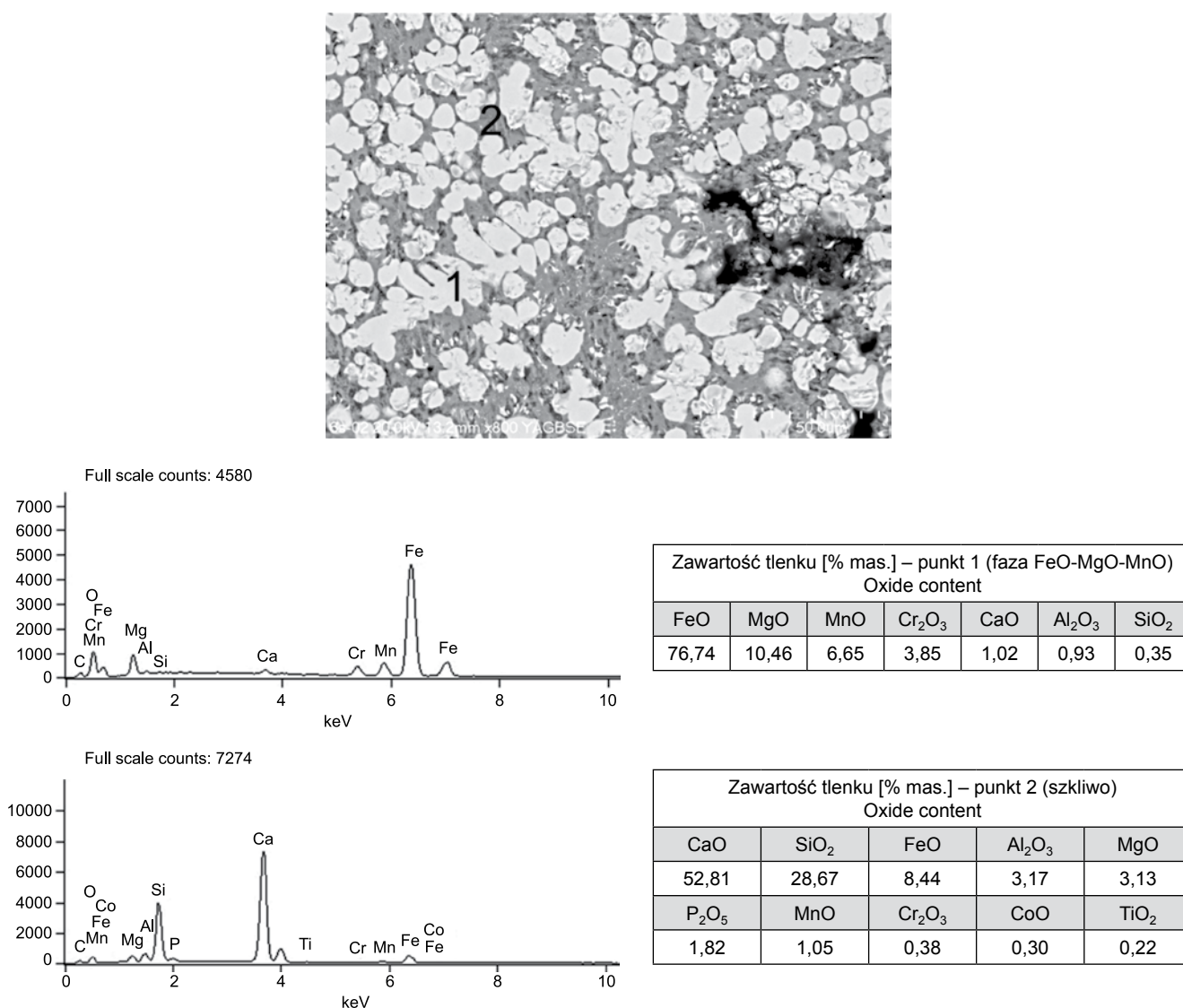
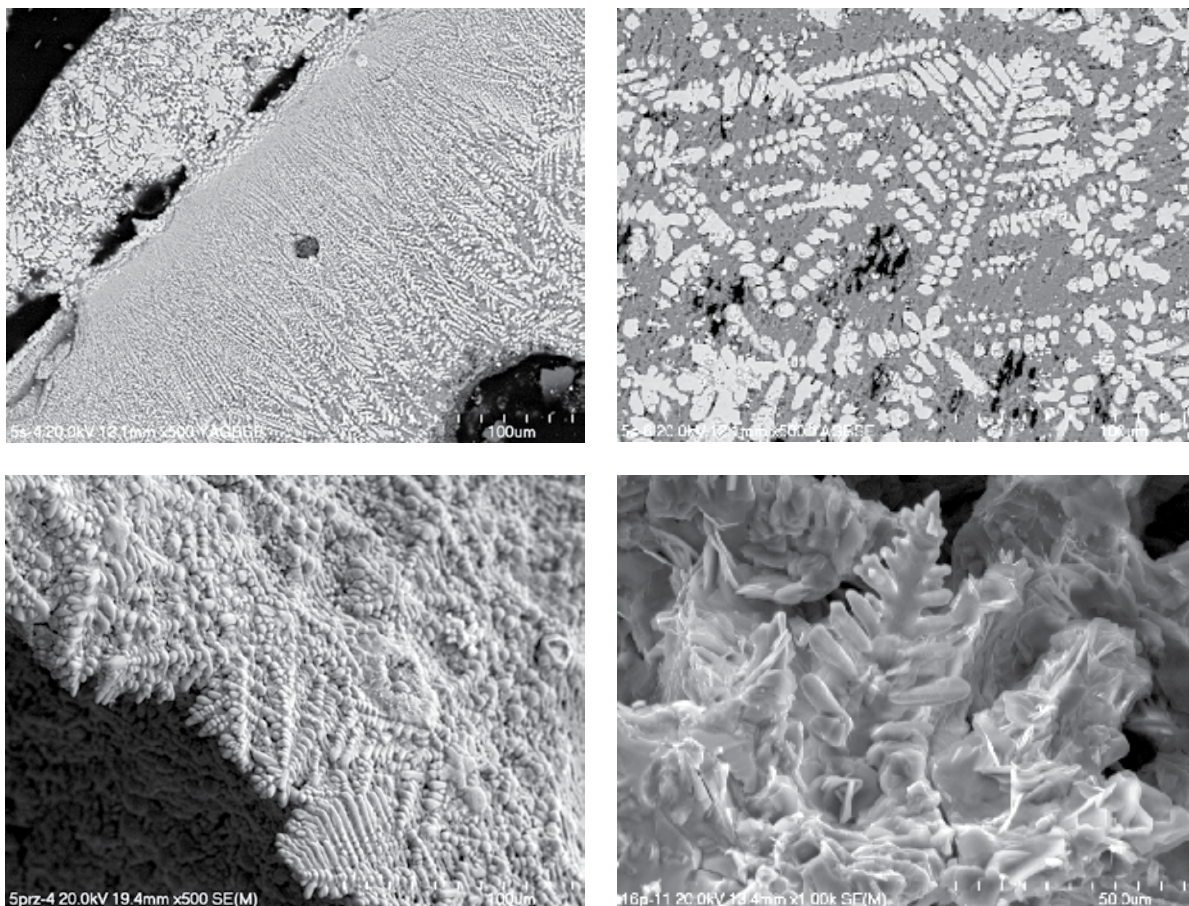


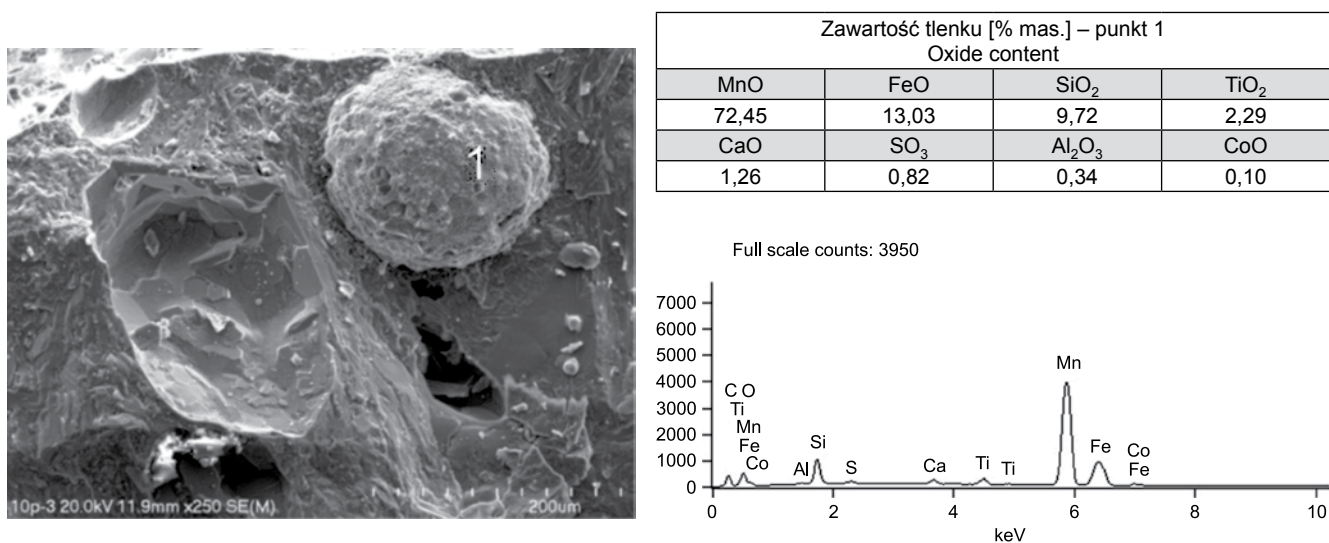
Fig. 4. Formy szkieletowe roztworu stałego FeO-MgO-MnO (SEM i widma EDS wraz z analizami chemicznymi)

Skeletal forms of solid solution FeO-MgO-MnO (SEM and EDS spectra with chemical analyses)



**Fig. 5. Formy szkieletowe roztworu stałego FeO-MgO-MnO (u góry mikrofotografie BSE, poniżej mikrofotografie SEM)**

Skeletal forms of solid solution FeO-MgO-MnO (top BSE photomicrograph, below SEM photomicrograph)



**Fig. 6. Kulista forma manganosytu (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)**

Spherical form of manganosite (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)



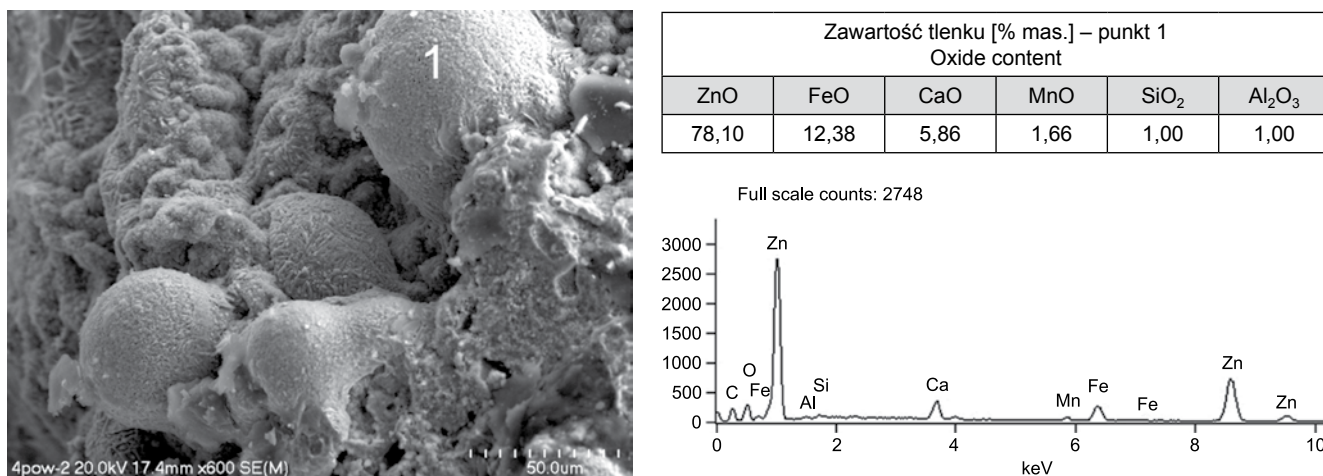


Fig. 7. Kulista forma cynkitu (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)

Spherical form of zincite (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)

Hematyt wtórny tworzy lamele występujące w obrębie szkliwa oraz nagromadzenia drobnych ziaren tworzące otoczki wokół porów powstałych w żużlu (fig. 10), co obserwowano w szlifach cienkich. Ponadto, dla hematytu charakterystyczne są pseudomorfozy po magnetycie i formy naciekowe (fig. 11).

Sporadycznie w żużlach pojawia się korund domieszowany przez żelazo, magnez, mangan i tytan, o charakterystycznym pokroju izometrycznym – oktaedrycznym (fig. 12).

#### KRZEMIANY

Wśród krzemianów dominują krzemiany dwuwapniowe (larnit, bredigit), a także melility reprezentowane przez akermanit i gehlenit oraz ich kryształy mieszane. Krzemiany

dwuwapniowe tworzą wydłużone kryształy (fig. 13); taka forma może wskazywać na bredigit, którego pokrój w literaturze jest opisywany jako „cygarowaty” (Wyderko-Delekt, Bolewski, 1995), obecność bredigitu w badanej próbce żużli potwierdziła także przeprowadzona wcześniej analiza rentgenostrukturalna. Wyliczony wzór chemiczny badanej fazy przedstawia się następująco:  $(Ca_{1,82} Fe_{0,07})[(Si_{0,98} Al_{0,02} P_{0,02} O_4)]$  (fig. 13 – punkt 1). Obok kryształów bredigitu można zaobserwować obecność kulistych form wüstytu wapniowego, o którym wspomniano powyżej (fig. 13 – punkt 2).

Zaobserwowano również krzemiany dwuwapniowe charakteryzujące się zbliżonym składem chemicznym, ale tworzące różnorodne formy morfologiczne. Są to ziarniste skupienia (fig. 14) oraz formy o pokroju płytkowym (fig. 15). Wyliczone dla nich wzory chemiczne przedstawiają się następująco:  $(Ca_{1,70} Fe_{0,11} Mg_{0,04} Mn_{0,03})[(Si_{0,97} P_{0,07} Al_{0,001} O_4)]$

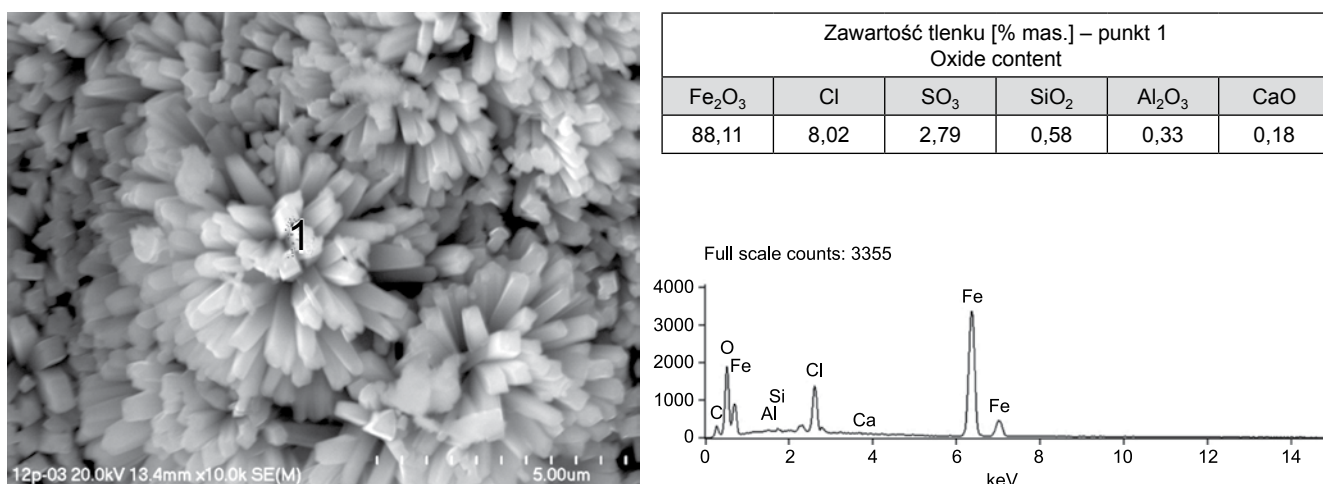
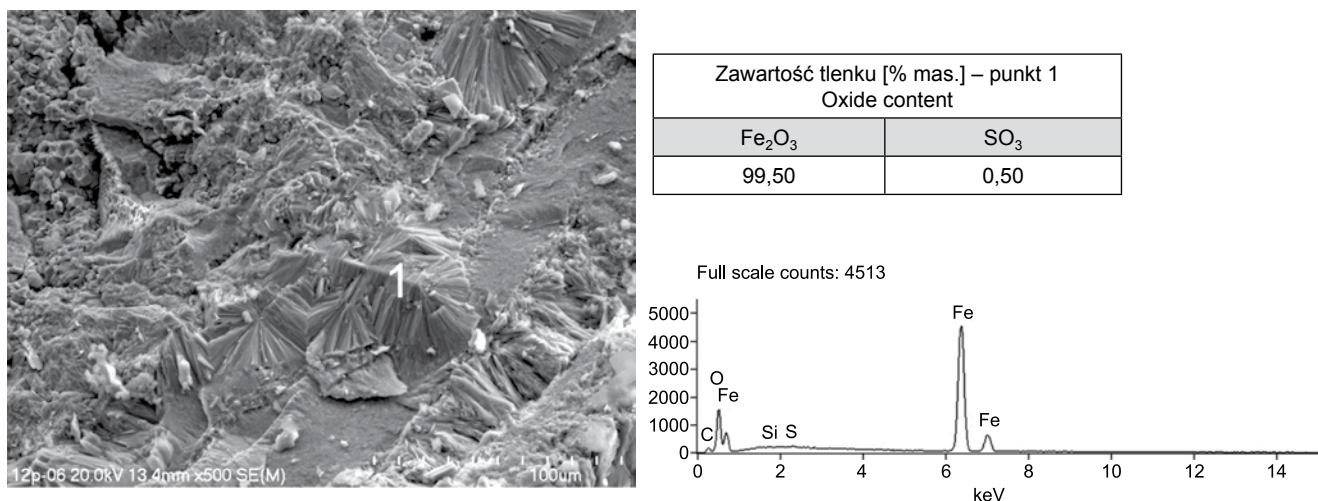


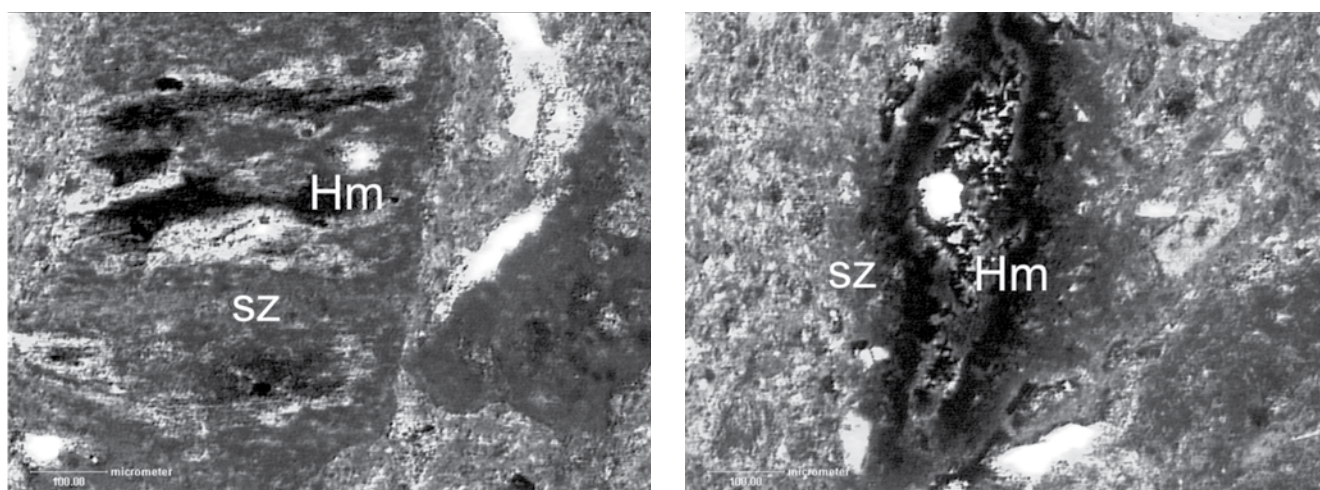
Fig. 8. Skupienie kryształów hematytu (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)

Concentration of hematite crystals (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)



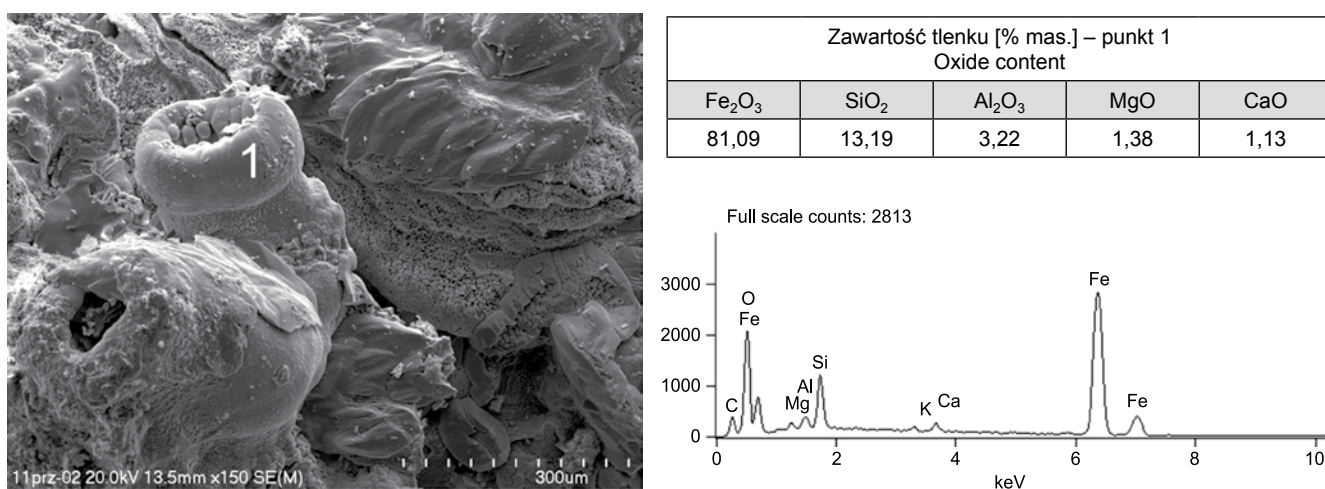
**Fig. 9. Kryształy hematytu o pokroju płytkowym (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)**

Plates of hematite crystals (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)



**Fig. 10. Wydzielenia wtórnego hematytu (Hm) w otoczeniu szkliva (sz) (światło przechodzące, 1N) (Jonczy, 2011)**

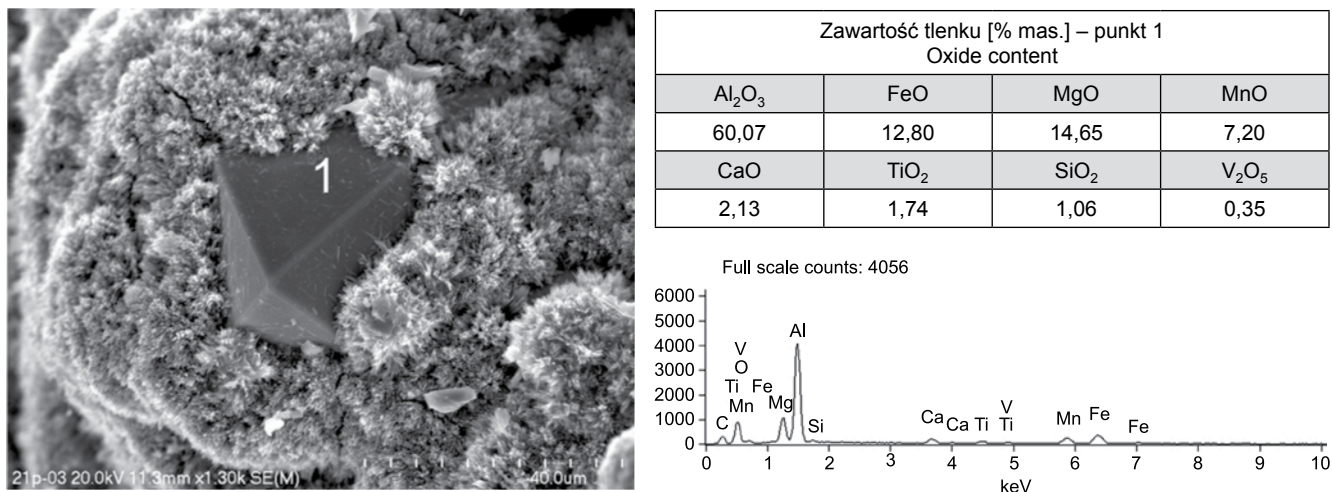
Secondary hematite (Hm) surrounded by glaze (sz) (plane polarized light, 1N) (Jonczy, 2011)



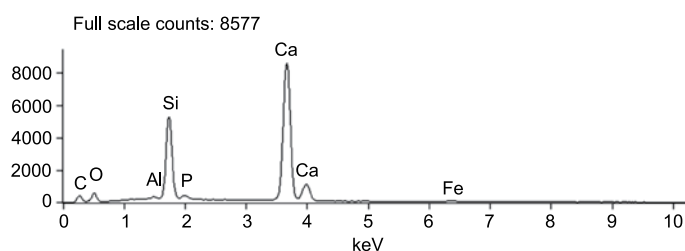
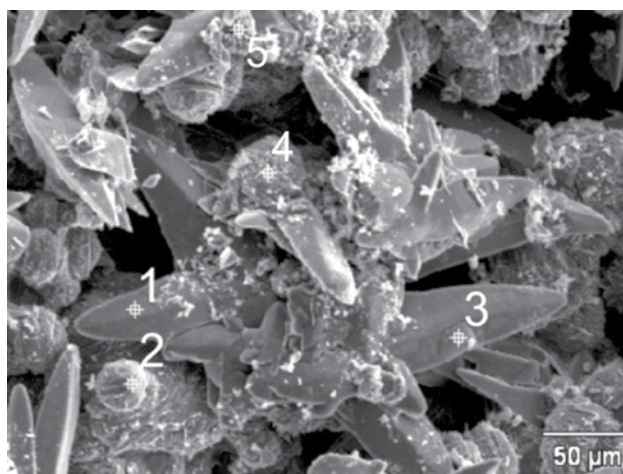
**Fig. 11. Formy naciekowe hematytu (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)**

Crust forms of hematite (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)

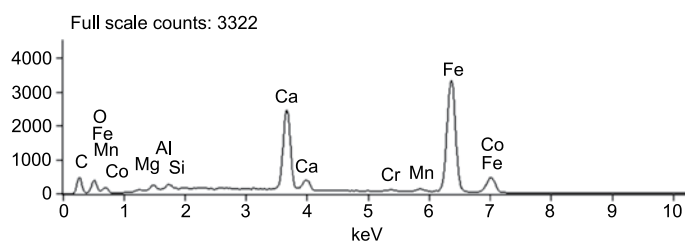




**Fig. 12. Kryształ korundu (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)**  
Corundum crystal (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)



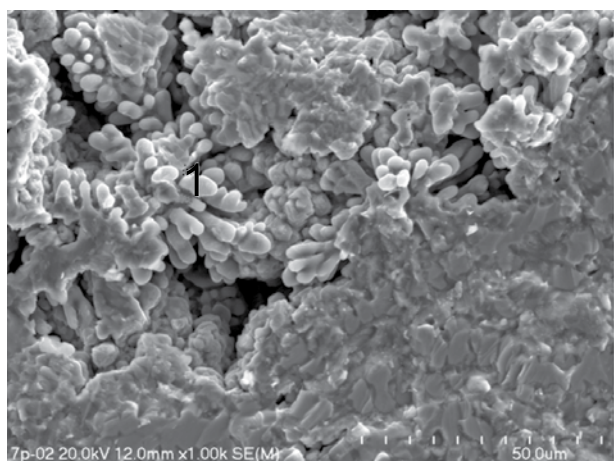
Zawartość tlenku [% mas.] – punkt 1 Oxide content				
CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
60,68	35,03	2,82	0,85	0,61



Zawartość tlenku [% mas.] – punkt 2 Oxide content			
FeO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
73,63	16,62	1,73	1,46
MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CoO
1,32	0,98	0,71	0,56

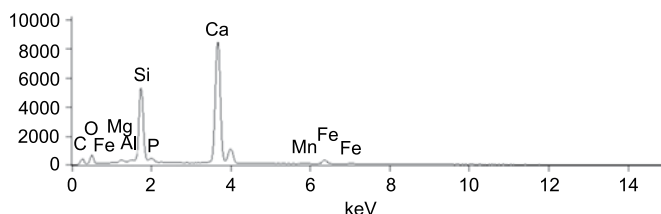
**Fig. 13. Wydłużone kryształy krzemianów dwuwapniowych (bredigit) – punkty 1, 3 oraz kuliste formy wüstytu wapniowego – punkty 2, 4, 5 (SEM i widma EDS wraz z analizą chemiczną)**

Elongated crystals of two-calcium silicates (bredigit) – points 1, 3 and spherical forms of calcium wüstite – points 2, 4, 5 (SEM and EDS spectra with chemical analysis)



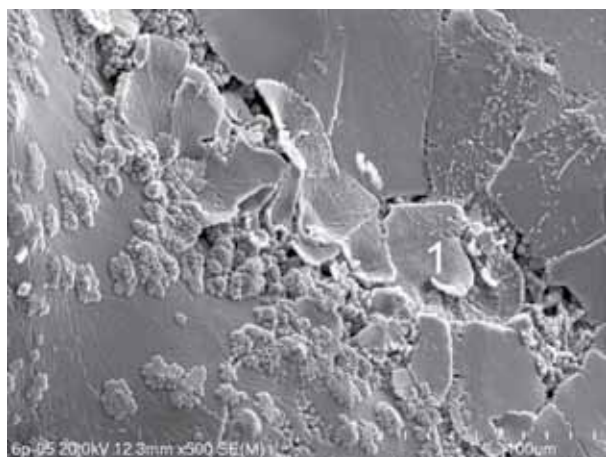
Zawartość tlenku [% mas.] – punkt 1 Oxide content			
CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
55,90	34,35	4,82	2,72
MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1,11	1,06	0,04	

Full scale counts: 8401



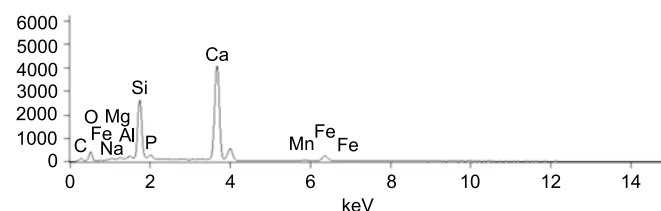
**Fig. 14.** Skupienie krzemianów dwuwapniowych (larnit) (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)

Concentration of two-calcium silicates (larnite) (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)



Zawartość tlenku [% mas.] – punkt 1 Oxide content			
CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
53,00	33,28	7,78	3,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	
0,87	0,75	0,75	

Full scale counts: 4046

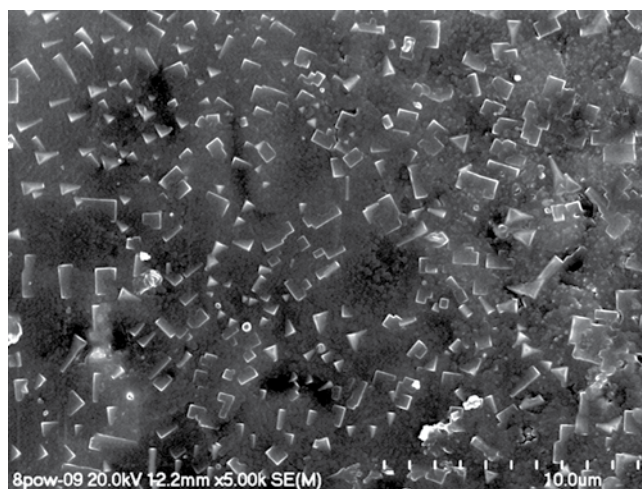


**Fig. 15.** Krzemiany dwuwapniowe (larnit) (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)

Two-calcium silicates (larnite) (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)

(fig. 14, punkt 1) oraz  $(Ca_{1,62}Fe_{0,18}Mg_{0,03}Mn_{0,02})[(Si_{0,95}P_{0,08}Al_{0,03})O_4]$  (fig. 15, punkt 1). Forma morfologiczna kryształów może wskazywać na larnit, który na ogół tworzy globularne i ziarniste wydzielenia obserwowane m.in. w spiekach (Wyderko-Delekta, Bolewski, 1995), dla larnitu powszechnie znane są także postaci źle wykształconych kryształów o pokroju tabliczkowym.

Liczną grupę stanowią także melility, tworzące szereg izomorficzny krzemianów i glinokrzemianów grupowych Mg, Ca, Al, Fe lub Zn. Należy jednak zaznaczyć, że nie wszystkie elementy tego szeregu powstają w warunkach naturalnych, są one natomiast pospolitymi składnikami żużli hutniczych. W badanych żużlach melility reprezentowane są głównie przez akermanit i gehlenit, a także ich kryształy mieszane. Charakterystyczny jest dla nich pokroj tabliczkowy (fig. 16), dobrze widoczny w poprzecznych przekrojach, gdzie mają one zazwyczaj kształt wydłużonych prostokątów. Tabliczki melilitów obserwowano najczęściej w otoczeniu szkliwa.



**Fig. 16.** Kryształy melilitów w otoczeniu szkliwa (SEM)

Crystals of melilites surrounded by glaze (SEM)



Podczas badań mikroskopowych w świetle przechodzącym zaobserwowano anomalne cechy optyczne melilitów, związane z ich szaroniebieską barwą interferencyjną, pomimo że, jak wiadomo, minerały te są izotropowe. Jest to wynikiem koncentrycznego narastania, w czasie stygnięcia stopu, warstw kryształu o zmiennym składzie chemicznym. W niektórych przypadkach widoczne były także drobne inkluzje tworzące koncentryczne warstewki, których obecność jest związana z przechwytywaniem przez narastający kryształ kropel szkliwa lub drobnych krystalitów innych faz (fig. 17). Na mikrofotografii nr 18 widoczne są przekroje podłużne tabliczek akermanitu o wzorze:  $\text{Ca}_{2,5}(\text{Mg}_{0,91}\text{Mn}_{0,01}\text{Ti}_{0,005}\text{Fe}_{0,004})[(\text{Si}_{1,76}\text{Al}_{0,03})\text{O}_7]$  (fig. 18, punkt 1).

## FAZY SIARCZANOWE I WĘGLANOWE

W żużlach składowanych od kilkadziesiąt lat na zwałowisku odnotowano obecność faz wtórnych reprezentowanych przez gips i kalcyt, krystalizujących najczęściej w porach żużli. Gips występuje w postaci kryształów o pokroju włóknistym (fig. 19) lub krystalizuje w formie drobnych igiełek (fig. 20).

Dla kalcytu natomiast charakterystyczne są formy kuliste współwystępujące z gipsem o pokroju igiełkowym (fig. 20). Obok nich można zaobserwować dobrze wykształcone kryształy o pokroju płytkowym lub romboedrycznym, często ułożone w promieniste skupienia (fig. 21).

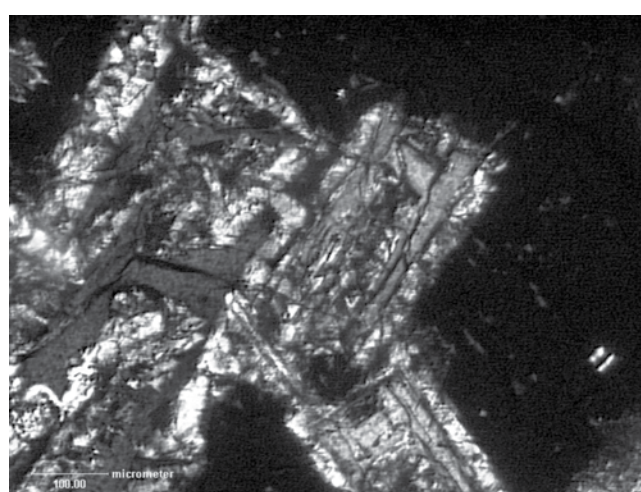
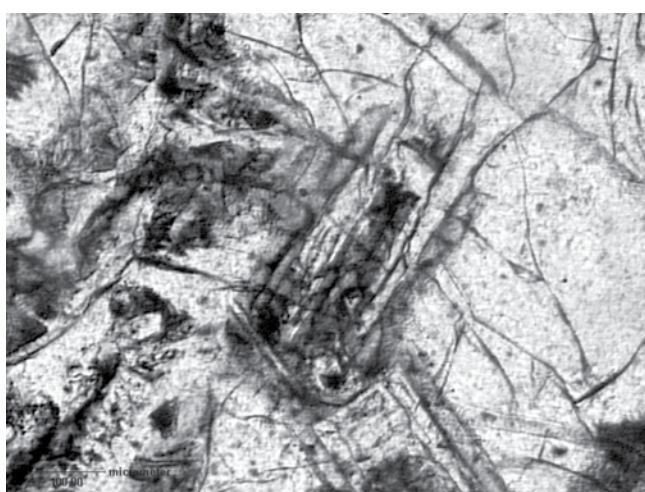
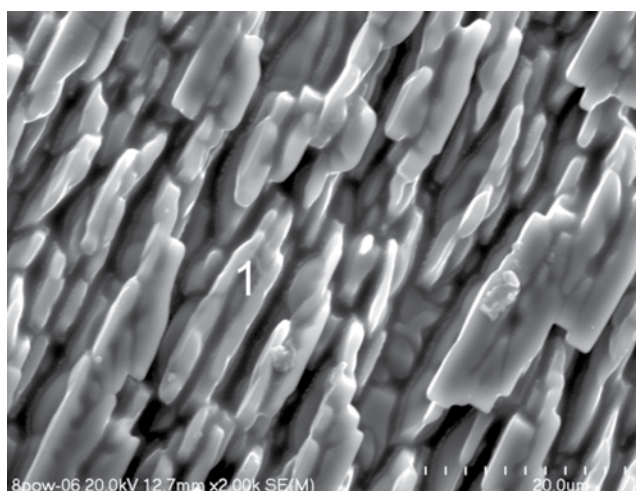


Fig. 17. Tabliczki melilitów w otoczeniu szkliwa (światło przechodzące, po lewej 1N, po prawej XN)

Plates of melilites surrounded by glaze (plane polarized light, left: 1N, right: XN)



Zawartość tlenku [% mas.] – punkt 1			
Oxide content			
CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
49,23	37,05	12,74	0,44
MnO	TiO <sub>2</sub>	FeO	
0,31	0,14	0,09	

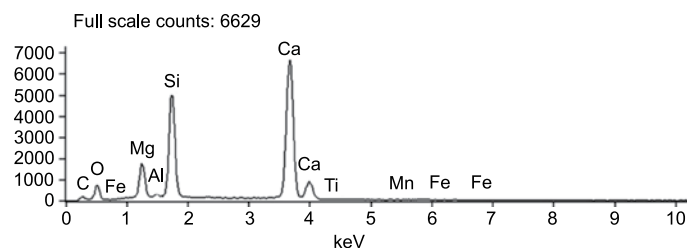
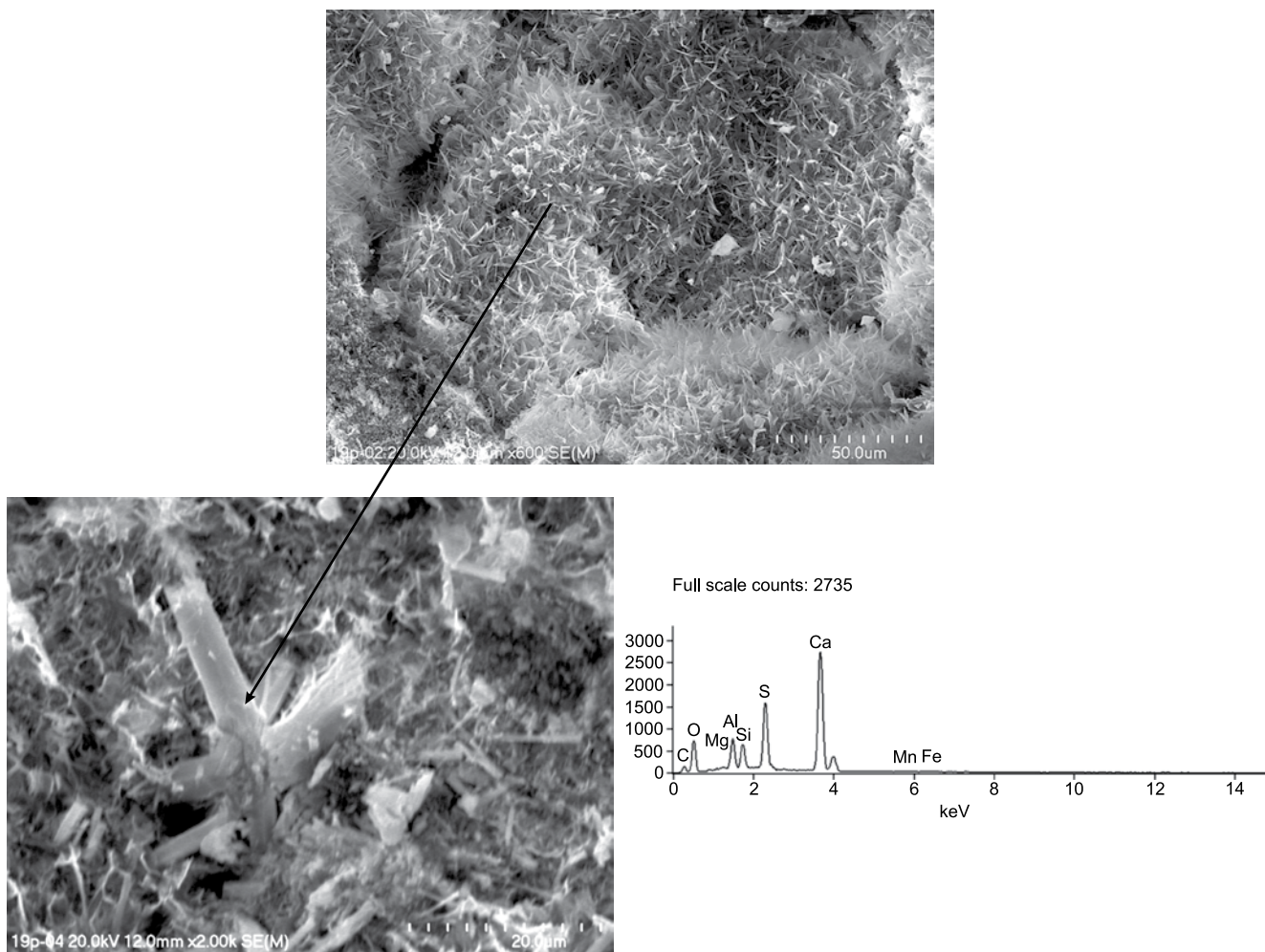


Fig. 18. Kryształy akermanitu (SEM i widmo EDS wraz z analizą chemiczną)

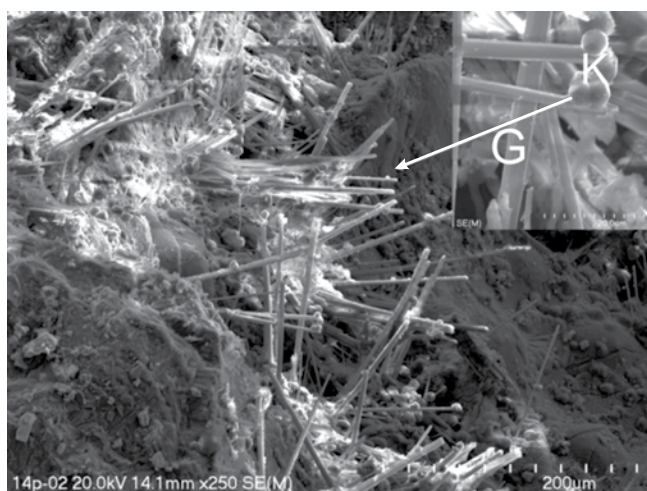
Akermanite crystals (SEM and EDS spectrum with chemical analysis)





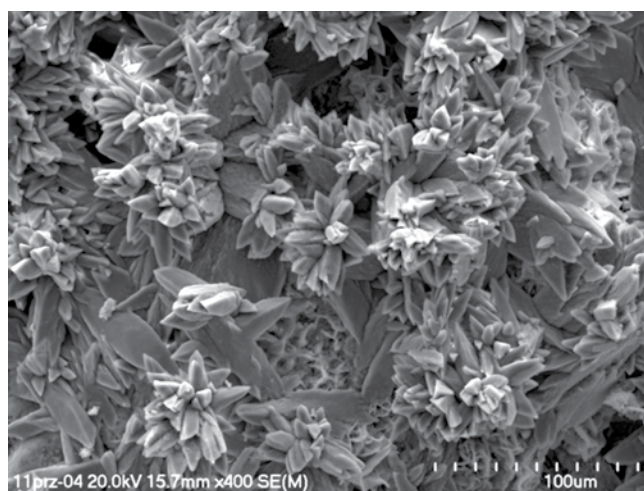
**Fig. 19. Gips o pokroju włóknistym (SEM i widmo EDS)**

Fibrous habit of gypsum (SEM and EDS spectrum)



**Fig. 20. Igielki gipsu (G) oraz kuliste nagromadzenia kalcytu (K) (SEM)**

Gypsum needles (G) and spherical calcite forms (K) (SEM)



**Fig. 21. Skupienia kryształów kalcytu (SEM)**

Concentrations of calcite crystals (SEM)

## PODSUMOWANIE

W składzie badanych żużli stalowniczych wyróżniono trzy grupy składników: szkliwo, wytrącenia metaliczne oraz fazy krystaliczne.

Szklivo występuje w zdecydowanej przewadze nad składnikami krystalicznymi, wśród których dominują wüstyty, hematyt, roztwór stały FeO-MgO-MnO, krzemiany dwuwapniowe oraz melility. Związane jest to z szybkim stygnięciem stopu żuźlowego, gdyż to właśnie czas chłodzenia determinuje możliwości krystalizacji składników fazowych żużli. Większość faz krystalicznych tworzy krystality występujące w otoczeniu szkliwa. Wśród tlenków są to spinel, roztwór stały brownmilleryt-srebrodolskit, mayenit, perowskit. Natomiast wśród krzemianów przykładem mogą być pirokseny, oliwiny i monticellity, których identyfikacja podczas obserwacji mikroskopowych była utrudniona i jedynie na podstawie analizy dyfraktogramów wśród piroksenów stwierdzono obecność augitu i jadeitu, wśród oliwinów – fjalitu i tephroitu, natomiast monticellity były reprezentowane przez roztwór stały kirschteinit-monticellit.

Interesujące jest, że w bardzo krótkim czasie niektóre z faz wykształciły prawidłowe kryształy. Wyróżniono wśród nich kryształy o pokroju: płytkowym, oktaedrycznym, romboedrycznym, igiełkowym, włóknistym oraz formy kuliste (globule) i szkieletowe. Fazy krystaliczne często występują

w skupieniach, np. promienistych, niektóre z nich tworzą skupienia naciekowe.

Charakterystyczne jest, że w zależności od warunków fizykochemicznych środowiska, ta sama faza może przyjmować różne formy morfologiczne, co obserwowano na przykładzie wüstyty. Różne formy tworzył pierwotny i wtórny hematyt, krzemiany wapnia oraz wtórnie krystalizujący gips. Odmianą morfologią charakteryzował się także kalcyt; obok kulistych wytrąceń można było zaobserwować kryształy o pokroju romboedrycznym.

Obok faz krystalicznych w szkliwie, wyróżniono kuliste formy wytrąceń metalicznych, które nie zostały oddzielone od żużla w procesie hutniczym. Są one reprezentowane przez drobne krople żelaza.

Tak znaczna różnorodność składników i ich form morfologicznych świadczą o bogatym składzie mineralogiczno-chemicznym żużli hutniczych. Ważne jest więc prowadzenie wielokierunkowych badań, tak aby jak najlepiej poznać ten złożony materiał odpadowy, w celu określenia możliwości jego gospodarczego wykorzystania, które powinno łączyć w sobie dwa aspekty: ekonomiczny i ekologiczny.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2011 jako projekt badawczy. Projekt badawczy własny nr N N525 337938.*

## LITERATURA

- BIELANKIN D.S., IWANOW B.W., ŁAPIN W.W., 1957 — Petrografia kamieni sztucznych. Wyd. Geol., Warszawa.
- BRIL H., ZAINOUN K., PUZIEWICZ J., COURTIN-NOMADE A., VANAECCKER 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. *Canad. Mineral.*, **46**: 1235–1248.
- CHODYNIECKA L., 2003 — Wpływ zwałowisk odpadów hutniczych na środowisko Górnego Śląska. *Z. Nauk. P. Śl., seria Górnictwo*, **256**: 57–61.
- CIROI M., NISTOR CRISTEA L., CRETESCU I., 2010 — The treatment and minimization of metallurgical slag as waste. *Environ. Eng. Managem. J.*, **1**: 101–106.
- ETTLER V., LEGENDRE O., BODÉANAN F., TOURAY J.-C., 2001 — Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram Czech Republic. *Canad. Mineral.*, **39**: 873–888.
- FIDANCEVSKA E., VASSILEV V., HRISTOVA-VASILEVA T., MILOSEVSKI M., 2009 — On a possibility for application of industrial wastes of metallurgical slag and tv-glass. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, **44**, 2: 189–196.
- IACOBESCU R.I., KOUMPOURI D., PONTIKES Y., ŞABAN R., ANGELOPOULOS G., 2011 — Utilization of EAF metallurgical slag in “GREEN” belite cement. *U. P. B. Sci. Bull., Series B*, **73**: 1454–2331.
- JAMIESON H.E., 2011 — Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: Essentials knowledge of predicting environmental impact. *Elements*, **7**: 381–386.
- JONCZY I., 2006 — Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna zwałowiska odpadów poprodukcyjnych huty cynku i ołowiu w Rudzie Śląskiej-Wirku oraz jego wpływ na środowisko. Monografia. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- JONCZY I., 2009 — Fazy krzemianowe jako składnik odpadów po hutnictwie żelaza i stali, na przykładzie odpadów ze zwałowiska Huty Kościuszko. *Gosp. Sur. Mineral.*, **25**, 1: 19–34.
- JONCZY I., 2011 — Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna szkliv z żużli hutniczych. *Gosp. Sur. Mineral.*, **27**, 1: 155–163.
- KIERCZAK J., BRIL H., NEEL C., PUZIEWICZ J., 2010 — Pyrometallurgical slags in Upper and Lower Silesia (Poland): from environmental risks to use of slag-based products – a review. *Arch. Environ. Protec.*, **36**: 111–126.
- KONSTANCIAK A., SABELA W., 1999 — Odpady w hutnictwie żelaza i ich wykorzystanie. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, **12**: 572–579.
- KUCHA H., JĘDRZEJCZYK B., 1995 — Primary minerals of mining and metallurgical Zn-Pb dumps at Bukowno, Poland and their stability during weathering. *Mineral. Polon.*, **26**: 75–99.
- MATEUS A., PINTO A., ALVES L.C., MATOS J.X., FIGUEIRAS J., NENG N.R., 2011 — Roman and modern slag at S. Domingos mine (IPB, Portugal): compositional features and implications for their long-term stability and potential reuse. *Environ. Waste Managem.*, **8**, 1/2: 133–159.

- MUSZER A., 1996 — Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna żużli metalurgicznych z Huty Miedzi Głogów. *Fizykochem. Probl. Mineral.*, **30**: 193–205.
- MUSZER A., 2006 — Petrographical and mineralogical characteristics of the metallurgical slag from the dörschl furnace (Głogów foundry, Poland). *Physicochem. Probl. Mineral Process.*, **40**: 89–98.
- POGORZALEK J., RÓŻAŃSKI P., 2010 — Utylizacja żużli stalowniczych. *Pr. Inst. Metal. Żelaza*, **1**: 281–285.
- PUZIEWICZ J., ZAINOUN K., BRIL H., 2007 — Primary phases in pyrometallurgical slags from a zinc-smelting waste dump, Świętochłowice, Upper Silesia, Poland. *Canad. Mineral.*, **45**: 1189–1200.
- RAIA., PRABAKAR J., RAJU C.B., MORCHALLE R.K., 2002 — Metallurgical slag as a component in blended cement. *Constr. Build. Mater.*, **16**: 489–494 (6).
- RZESZOWSKI M., ZIELIŃSKI K., CHACHŁOWSKI A., MOSTOWIK W., 2004 — Metody odzysku żelaza z żużli hutniczych i możliwości jego wykorzystania. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, **1**: 15–20.
- SOBCZYŃSKI P., 1999 — Żużle hutnicze – ich natura i przydatność gospodarcza. Konferencja naukowo-techniczna: Odpady przemysłowe i komunalne – powstawanie oraz możliwości ich wykorzystania: 111–117.
- WYDERKO-DELEKTA M., BOLEWSKI A., 1995 — Mineralogia spieków i grudek rudnych. Wyd. AGH, Kraków.

## SUMMARY

In Poland, metallurgical slags are often used as material in production of aggregates. There are also attempts of secondary recovery of metals from them. So it is very important to make research on their mineral and chemical composition.

The paper presents the characteristics of some mineral phase components of metallurgical slags. The samples were taken from old waste dumps and directly from some iron and steel plants in the Upper Silesia.

On the basis of mineralogical studies (scanning microscopy) of the slag, the following components were distinguished: glaze, metallic precipitations, oxides, silicates and secondary phases (sulphuric and carbonaceous), which were crystallized on the dump. Glaze is the main component of the slag. Compared to its quantity, crystals are present in minor amounts, which is determined by a short time of crystallization during a rapid alloy cooling.

Chemical composition of crystalline phases is variable; they create diverse forms resulting from the variability of crystallization conditions of a slag alloy. It influences the

growth and formation of crystals; the same crystal phase may create different morphological forms.

Even more interesting is that, over a short time, the phases formed crystals typical of them. The following morphological forms were distinguished: spherical forms, skeletal forms, crust, plates, grains, elongated crystals, needles, fibrous forms and rhombohedrons.

On the basis of microscopic observations, it was concluded that metallic precipitations and oxide phases (wustite, manganosite, zincite) create spherical forms. Solid solution FeO-MgO-MnO crystallizes in the skeletal forms. Hematite shows a variety of forms: crust, plates and strips laid in radiant aggregates. Octahedral habits were observed in corundum. Among silicates, there were akermanite plates and two-calcium silicates (larnite, bredigite) with a varied habit: poorly formed plates, grains and elongated crystals. Secondary phases are represented by needles and fibrous forms of gypsum and by calcite with the habit of rhombohedrons or spherical precipitations.