

Iwona JONCZY  
Politechnika Śląska, Gliwice

Lesia LATA  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

## CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CHEMICZNEGO ŻUŻLI KONWERTOROWYCH I WIELKOPIECOWYCH

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono charakterystykę składu chemicznego żużli konwertorowych i wielkopicowych składowanych na zwałowisku w Dąbrowie Górniczej. Badania przeprowadzono m.in. na podstawie analizy spektralnej, mikroskopii skaningowej oraz rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach. Opierając się na uzyskanych wynikach, wykazano zróżnicowanie składu chemicznego żużli, jak również zmienność składu chemicznego poszczególnych faz tworzących żużle.

## CHARACTERISTIC OF CHEMICAL COMPOSITION OF CONVERTER AND BLAST FURNACE SLAGS

**Summary.** Characteristic of chemical composition of converter slags and blast furnace slags, which have been stored on the dump in Dąbrowa Górnicza, was presented. Studies were carried out based on among others: spectral analysis, scanning microscopy and X-ray spectral analysis in microareas; on the basis of the obtained results differences of the chemical composition of slags, as well as variability of the chemical composition of individual phases of slags, were shown.

### 1. Wstęp

Żużle hutnicze stanowią jeden z najbardziej zróżnicowanych materiałów odpadowych. Ich skład chemiczny jest zmienny, zależny od rodzaju materiału wsadowego wykorzystywanego w danym procesie hutniczym. Złożony charakter materiału wsadowego

wpływa na skład chemiczny produktu końcowego, którym jest stal, a także na skład powstającego równolegle materiału odpadowego, który stanowią głównie żużle hutnicze.

Kontrola składu chemicznego stopu jest istotna dla sprawdzenia, czy spełnia on określone wymagania jakościowe, decydujące o nadaniu wytapianej stali odpowiednich parametrów właściwości technicznych. Równie istotne jest oznaczanie składu chemicznego stopu żużlowego, ponieważ informuje on o prawidłowości procesu hutniczego. Skład chemiczny żużli jest także jednym z ważniejszych aspektów, na jakie powinno się zwrócić uwagę podczas ich gospodarczego wykorzystania. Prowadzone na wielką skalę badania właściwości technicznych żużli (zarówno tych pochodzących z bieżącej produkcji, jak i żużli składowanych na zwałowiskach) wykazały, że materiał ten może być wykorzystywany m.in. do produkcji kruszyw znajdujących zastosowanie w drogownictwie i budownictwie [3, 4, 8, 9, 10]. Rozległe zakresy możliwości zagospodarowania żużli wymagają również badań pod względem zawartości w nich metali ciężkich, gdyż wprowadzenie do środowiska materiału odpadowego o tak bogatym składzie chemicznym, jak żużle, może stanowić potencjalne źródło jego zanieczyszczenia [1, 2].

## **2. Zakres i metodyka badań**

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych wykonanych dla żużli konwertorowych i wielkopiecowych ze zwałowiska w Dąbrowie Górniczej. Wykonano analizy składu chemicznego żużli przy wykorzystaniu metod klasycznych oraz AAS (spektrometria atomowa absorpcyjna) i ICP-AES (spektrometria atomowa emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie); oznaczono zawartość podstawowych tlenków, wybranych metali, a także węglowodorów aromatycznych i cyjanków. W celu poznania składu chemicznego poszczególnych składników fazowych budujących żużle wykonano badania z użyciem mikroskopii skaningowej oraz rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach.

## **3. Wyniki badań**

W składzie chemicznym badanych żużli konwertorowych (próbki nr 1 i 2) dominującymi tlenkami są CaO (35,81-37,53%) oraz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (26,52-32,45%) (tab. 1). Udział krzemionki

waha się w nich w granicach od 10,80% do 14,41%, kolejno zaznacza się udział MgO (7,01-7,82%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,99-4,17%), MnO (2,40-3,34%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,99-1,37%) oraz w mniejszych ilościach TiO<sub>2</sub> i alkaliów. W żużlach wielkopiecowych (próbki nr 3 i 4) wzrasta zawartość: SiO<sub>2</sub> (39,57-45,03%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,56-10,30%) oraz alkaliów, zmniejsza się natomiast udział CaO (19,24-20,58%) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,64-17,77%), a także P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,06-0,09%) i nieznacznie MgO (5,33-5,63%). Zróżnicowanie koncentracji wykazuje również MnO, którego większe ilości odnotowano w próbkach żużli konwertorowych. W obydwu rodzajach badanych żużli w podobnych ilościach występuje TiO<sub>2</sub>. Straty prażenia wahają się w ilości kilku procent, ich udział może świadczyć o obecności w żużlach minerałów z grupy węglanów – kalcytu, który krystalizował w zwałowisku.

Tabela 1

Udział podstawowych tlenków w składzie chemicznym  
żużli konwertorowych i wielkopiecowych

Nr próbki	Związek [% mas.]											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Straty prażenia	Σ
1	10,80	2,99	37,53	32,45	1,37	3,34	7,01	0,01	0,01	0,55	3,94	100,00
2	14,41	4,17	35,81	26,52	0,99	2,40	7,82	0,02	0,02	0,45	7,39	100,00
3	39,57	10,30	19,24	17,77	0,09	0,48	5,63	0,25	0,26	0,59	5,82	100,00
4	45,03	7,56	20,58	14,64	0,06	0,42	5,33	0,28	0,23	0,42	5,45	100,00

Objaśnienia: 1, 2 – żużel konwertorowy; 3, 4 – żużel wielkopiecowy

Na podstawie udziału tlenków w składzie chemicznym żużli wyliczono dla nich współczynnik zasadowości, wykorzystując wzór:

$$M_0 = \text{CaO} + \text{MgO/SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3.$$

Francik i inni [3] podają, że żużle konwertorowe powinny charakteryzować się wartością współczynnika zasadowości wynoszącą około 2 lub 3. Dla badanych żużli konwertorowych wykazujących znaczną zawartość tlenku wapnia (powyżej 35%) wartość  $M_0$  wynosi: 3,23 dla próbki nr 1 oraz 2,35 dla próbki nr 2, co świadczy o alkaliczności żużli. W żużlach wielkopiecowych dość duży w stosunku do CaO udział SiO<sub>2</sub> powoduje zaniżenie wartości współczynnika zasadowości żużli, który dla badanych próbek wynosi: 0,50 (próbka nr 3) i 0,49 (próbka nr 4).

Oprócz podstawowych tlenków w badanych żużlach stwierdzono także obecność – najczęściej występujących w ilościach śladowych – pierwiastków z grupy metali, niemetali, a także lantanowców i aktynowców (tab. 2).

Tabela 2

Udział w składzie chemicznym żużli konwertorowych i wielkopiecowych  
wybranych metali, niemetalu oraz lantanowców i aktynowców

Pierwiastek	Jednostka	Granica wykrywalności	Nr próbki			
			1	2	3	4
Ag	ppm	0,3	0,6	3,6	0,9	0,9
As	ppm	0,5	2,2	2,2	11,8	16,0
Au	ppb	2	<2	<2	<2	<2
Ba	ppm	50	<50	<50	<50	310
Be	ppm	1	<1	<1	3	3
Bi	ppm	2	<2	<2	<2	<2
Br	ppm	0,5	<0,5	7,4	5,8	2,4
Cd	ppm	0,3	<0,3	8,9	1,9	2,9
Co	ppm	1	2	3	15	9
Cr	ppm	2	1550	1120	372	304
Cs	ppm	1	<1	2	3	<1
Cu	ppm	1	59	72	99	63
Hf	ppm	1	<1	2	6	5
Hg	ppm	1	<1	<1	<1	<1
Ir	ppb	5	<5	<5	<5	<5
Mo	ppm	0,3	5	5	2	4
Ni	ppm	1	13	23	133	107
Pb	ppm	3	45	212	79	83
Rb	ppm	15	<15	<15	<15	<15
S	%	0,01	0,08	0,11	0,31	0,29
Sb	ppm	0,1	1,9	2,4	3,4	3,7
Sc	ppm	0,1	1,7	2,0	17,0	15,4
Se	ppm	3	<3	<3	<3	<3
Sn	%	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sr	ppm	1	107	142	240	239
Ta	ppm	0,5	12,4	6,8	2,6	<0,5
Th	ppm	0,2	0,9	1,3	8,1	5,5
U	ppm	0,5	<0,5	<0,5	7,4	7,4
W	ppm	1	68	43	12	9
Zn	ppm	1	94	727	1050	1580
La	ppm	0,5	3,8	5,3	29,1	20,6
Ce	ppm	3	<3	10	55	39
Nd	ppm	5	<5	<5	19	<5
Sm	ppm	0,1	0,4	0,6	3,2	2,4
Eu	ppm	0,2	<0,2	0,2	1,1	0,8
Tb	ppm	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Yb	ppm	0,2	<0,2	0,5	1,5	1,7
Lu	ppm	0,05	0,06	0,07	0,32	0,27
V	ppm	2	1150	816	94	81
Y	ppm	1	4	7	30	28

Objaśnienia: 1, 2 – żużel konwertorowy; 3, 4 – żużel wielkopiecowy

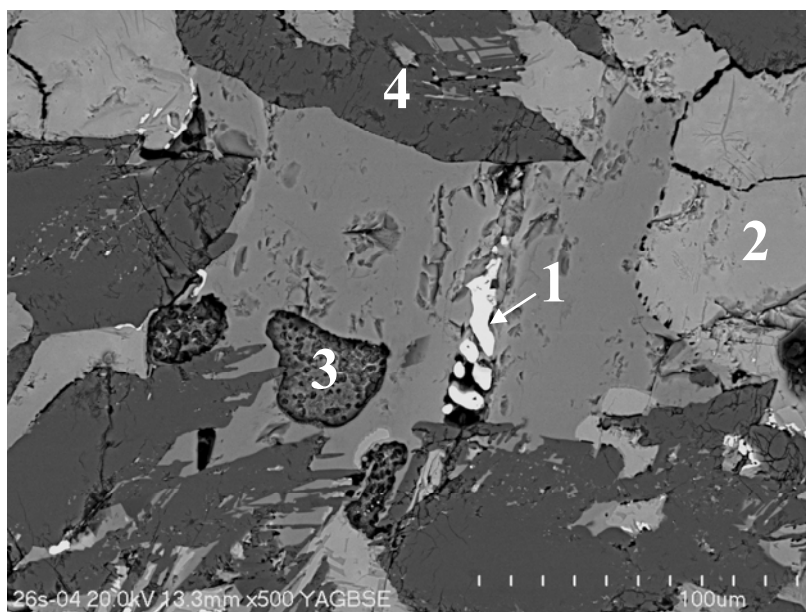
Wśród metali, oprócz wspomnianych wcześniej Fe, Mn i Ti, w żużlach konwertorowych stwierdzono zwiększoną zawartość Cr (1120-1550 ppm), V (816-1150 ppm) oraz Pb (45-212 ppm). Ich zawartość w żużlach wielkopiecowych jest mniejsza i wynosi dla Cr 304-372 ppm, V 81-94 ppm oraz dla Pb 79-83 ppm. W żużlach wielkopiecowych odnotowano natomiast

zwiększoną w stosunku do żużli konwertorowych koncentrację Zn, która wynosi 1050-1580 ppm (dla żużli wielkopiecowych) i 94-727 ppm (dla żużli konwertorowych). W obydwu rodzajach badanych żużli zaznacza się obecność Cu, Ni i Sr.

Pozostałe pierwiastki występują w mniejszych ilościach, część z nich wykazuje zawartość na granicy wykrywalności. Równie niewielka jest ilość lantanowców i aktynowców, których koncentracja na ogół wynosi kilka ppm, jedynie La, Ce i Y wykazują nieco podwyższoną zawartość.

W składzie chemicznym odpadów po hutnictwie żelaza i stali często występują cyjanki, które stosuje się jako dodatek przy hartowaniu i rafinacji metali. Cyjanki są uważane za substancje ekstremalnie toksyczne, niebezpieczne dla organizmów i środowiska nawet przy niskich poziomach stężeń [7]. Oznaczono zawartość cyjanków, a także towarzyszące im w żuźlach węglowodory aromatyczne. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że ilość cyjanków jest mała i wynosi: dla cyjanków wolnych 0,23 mg/kg suchej masy (w żuźlach konwertorowych) i 1,68 mg/kg suchej masy (w żuźlach wielkopiecowych), natomiast dla cyjanków związanych <0,250 mg/kg suchej masy w obydwu rodzajach badanych żużli. Zawartość węglowodorów aromatycznych: benzenu, toluenu, ksylenów, etylobenzenu jest poniżej granicy wykrywalności zarówno w żuźlach konwertorowych, jak i wielkopiecowych.

W uszczegółowieniu analiz składu chemicznego żużli i powiązaniu poszczególnych pierwiastków ze składnikami żużli pomocne są analizy składu chemicznego faz tworzących podstawę składu mineralnego żużli [5]. Badania te wykonano z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej (fot. 1) oraz rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach (fot. 2-4), gdzie skład chemiczny składników żużli został przedstawiony jako udział procentowy poszczególnych pierwiastków lub po przeliczeniu jako udziały tlenkowe.



Objaśnienia:

- 1 – wytrącenie żelaza metalicznego
- 2 – roztwór stały FeO-MnO-MgO
- 3 – ferryt wapniowy
- 4 – krzemian dwuwapniowy

Fot. 1. Składniki fazowe w żużlach konwertorowych; mikrofotografia BSE (mikroskopia skaningowa)  
Photo 1. Phase components of converter slags; BSE microphotography (scanning microscopy)

Tabela 3

Skład chemiczny faz występujących w żużlu konwertorowym, wg fot. 1

Punkt analizy wg fot. 1	Związek [% mas.]									Σ
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
2	0,38	-	70,15	5,63	17,10	5,88	-	0,86	-	100,00
3	0,74	-	16,49	5,11	1,45	75,86	0,35	-	-	100,00
4	29,12	0,59	1,22	-	-	64,24	4,54	-	0,29	100,00

Uwaga: W punkcie 1. skład pierwiastkowy przedstawia się następująco: Fe 98,82%, Ca 0,98%, Si 0,20%.

Skład chemiczny faz występujących w żużlach jest różnorodny – w żużlach konwertorowych wyróżniono: roztwór stały tlenków FeO, MnO i MgO, ferryty wapnia, a także krzemiany dwuwapniowe.

Roztwór tlenków żelaza, manganu i magnezu jest jednym z popularniejszych składników żużli, charakteryzującym się zróżnicowaniem form morfologicznych (kulistych, nieregularnych), występuje także dość często w postaci wykształceń szkieletowych [6]. W roztworze tym z uwagi na podobieństwo promieni jonowych pierwiastki Fe, Mn i Mg mogą tworzyć diadochowe podstawienia. Częstą domieszką, która im towarzyszy, jest Ca, a także Cr czy Si.

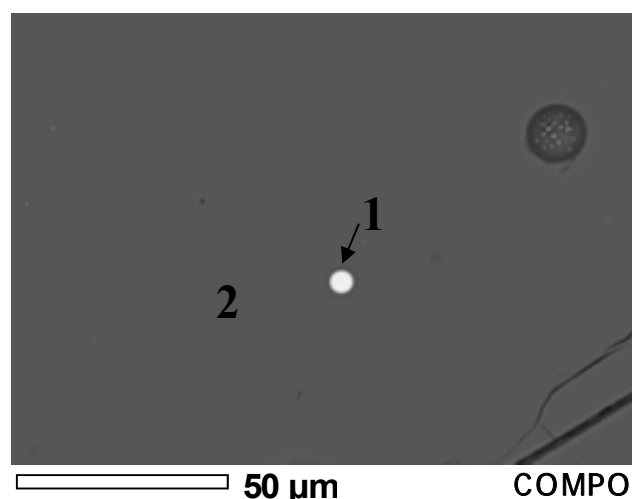
Ferryty wapniowe stanowią grupę dość skomplikowanych składników żużli, wśród których można wyróżnić związki o bardzo złożonej strukturze [11]. W badanych żużlach stwierdzono obecność ferrytów z domieszkami: Si, Mn, Mg, i P. Podstawienia izostrukuralne są również charakterystyczne dla krzemianów dwuwapniowych, które w analizowanych

próbkach reprezentują kryształy wzbogacone w Al, Fe, P oraz V. Oprócz wymienionych składników fazowych, na podstawie prowadzonych wcześniej badań mineralogicznych wykazano jeszcze obecność: melilitów, wüstytu, peryklazu, wolnego wapna, glinianów wapnia.

W żużlach wielkopiecowych fazy krzemianowe są reprezentowane przez melility, a także przez kwarc, wollastonit i pseudowollastonit.

Analizy składu chemicznego wszystkich wymienionych składników wykazały, że każdy z nich zawiera domieszki tworzące podstawienia w ich strukturach. Są to najczęściej metale, np. chrom, wanad, tytan, mangan. Pierwiastki te w żużlach nie tworzą własnych minerałów, występują jako podstawienia zarówno w fazach tlenkowych, jak i krzemianowych.

Znaczna część pierwiastków jest rozproszona w szkliwie. Podczas gwałtownego chłodzenia żużli krystalizacja faz zapoczątkowana w warunkach pieca hutniczego zostaje przerwana, co prowadzi do szybkiego zastygnięcia stopu i tym samym powstania szkliwa. Podstawowymi tlenkami wchodzącymi w jego skład są:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  oraz  $\text{MnO}$ . Obok nich pojawiają się tlenki wanadu, cynku, tytanu, chromu, ołowiu oraz siarki. Zawartość poszczególnych tlenków w szkliwie może wahać się w szerokich granicach, od kilku do kilkudziesięciu procent. W badanych żużlach oznaczono szkliwo bogate w krzemionkę oraz tlenek glinu lub tlenek wapnia wraz z domieszkami innych pierwiastków, w tym metali ciężkich (fot. 2, 3, tab. 4, 5). W otoczeniu szkliwa często obserwowano wytrącenia metalu nieoddzielone od żużła w trakcie procesu hutniczego (fot. 1, 2, tab. 3, 4).



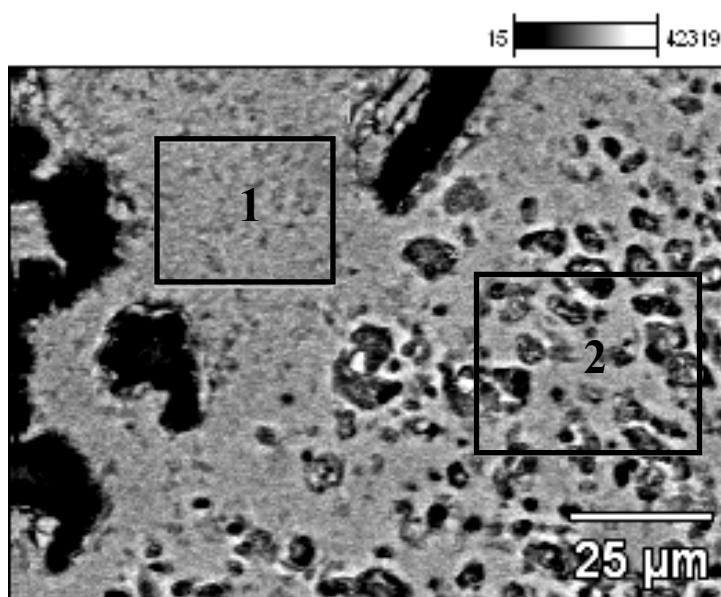
Fot. 2. Wytrącenie metaliczne w otoczeniu szkliwa – żużel wielkopiecowy; rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach

Photo 2. Metallic precipitation surrounded by glaze – blast furnace slag; X-ray spectral analysis in microareas

Tabela 4

Skład chemiczny wytrącenia metalicznego oraz szkliwa  
w żuźlu wielkopieczowym, wg fot. 2

Punkt analizy wg fot. 2	Pierwiastek [% mas.]													Σ
	O	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	S	P	V	Pb	Zn	
1	0,14	0,06	-	-	94,50	0,08	-	1,02	0,02	3,91	0,07	0,09	0,11	100,00
2	38,84	18,48	0,20	4,35	0,06	0,12	3,51	33,61	0,80	-	-	0,05	-	100,02



Fot. 3. Szkliwo w żuźlu konwertorowym; mikrofotografia BSE (mikroskopia skaningowa)  
Photo 3. Glaze of converter slag (scanning microscopy)

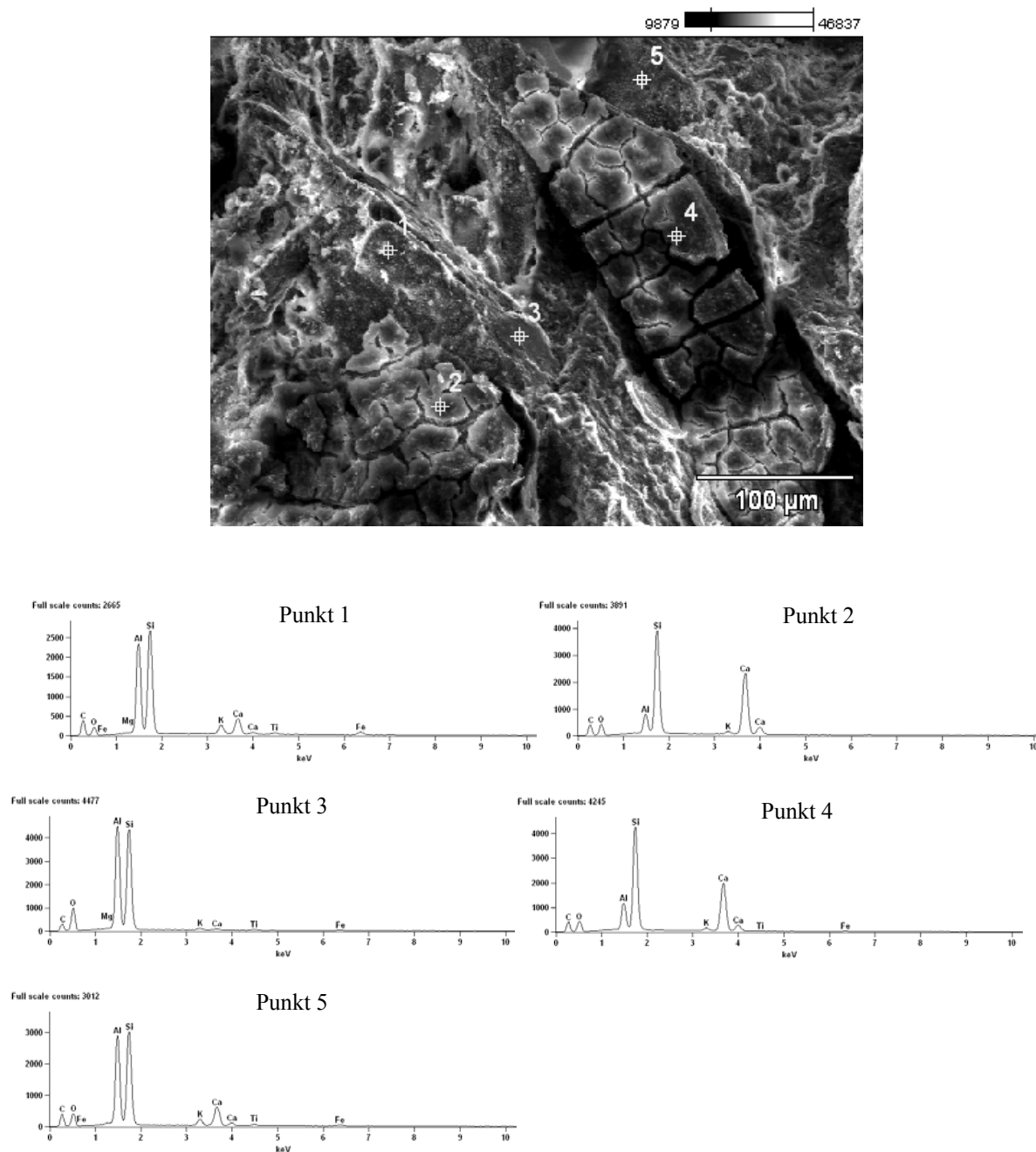
Tabela 5

Skład chemiczny szkliwa z żuźli konwertorowych, wg fot. 3

Obszar analizy wg fot. 3	Związek [% mas.]							Σ
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
1	56,73	0,83	38,12	1,63	0,57	2,12	-	100,00
2	57,69	0,85	36,00	1,89	1,07	2,02	0,48	100,00

Wykorzystując mikroskopię skaningową, skład chemiczny poszczególnych faz można przedstawić w obrazowy sposób za pomocą wykresów widm EDS zarówno dla analiz w obrazie elektronów wstecznie rozproszonych BSE dla płytek cienkich, jak i w obrazie elektronów wtórnych SEM dla preparatów nasypowych. Poniżej zaprezentowano wyniki analizy przeprowadzonej na powierzchni żuźla konwertorowego (mikrofotografia SEM), która pozwoliła również na obserwację morfologii powierzchni żuźla (fot. 4).





Fot. 4. Mikrofotografia SEM żużla konwertorowego wraz z widmami EDS  
Photo 4. SEM microphotography of converter slag with EDS spectrums

Podczas badań mikroskopowych szczególną uwagę należy zwrócić na stopień zwietrzenia składników budujących żużle. W zależności od ich odporności na działanie czynników zewnętrznych będą one ulegały przeobrażeniom prowadzącym do uwalniania z ich struktur metali ciężkich. W sprzyjających warunkach, związanych m.in. z kwaśnym odczynem środowiska, metale wraz z roztworami mogą migrować do środowiska, stając się źródłem jego zanieczyszczenia.

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań składu chemicznego żużli konwertorowych oraz wielkopieczowych wykazano, że materiał ten charakteryzuje się dużą różnorodnością zawartych w nim pierwiastków. Oprócz dominujących Si, Ca, Al, Fe, Mg, Mn, Ti wykazano zaznaczającą się obecność Cr, V, Zn, Pb i Sr oraz niewielkich ilości pierwiastków z grupy lantanowców i aktynowców. Żużle zbadano również pod względem zawartości cyjanków i węglowodorów aromatycznych, które z uwagi na swoją toksyczność są w nich niepożądanym składnikiem. Badania przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej wykazały, że pierwiastki występujące w żużlach mogą tworzyć własne fazy lub roztwory mieszane; część z nich (zwłaszcza metale ciężkie) ukrywa się w strukturach krzemianów, a także w szklawie. Poznanie zawartości pierwiastków, form ich występowania oraz ich połączeń w składnikach żużli jest istotna, gdyż na tej podstawie można stwierdzić, które ze składników żużli będą najbardziej narażone na oddziaływanie wietrzenia i które z nich będą źródłem uwalniania metali ciężkich do środowiska. Jest to szczególnie ważne podczas produkcji kruszyw na bazie żużli hutniczych. Wielkość koncentracji metali oraz znajomość form ich występowania w żużlach może również być wskazówką podczas prac mających na celu ich wtórny odzysk.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Chodyniecka L.: Wpływ zwałowisk odpadów hutniczych na środowisko Górnego Śląska. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Górniczo, z. 256, Gliwice 2003.
2. Chodyniecka L., Dudkiewicz J.: Ostrożnie z rekultywacją składowisk odpadów hutniczych. Aura nr 12, Kraków 1996.
3. Francik P., Burchart-Korol D.: Wybrane aspekty stosowania materiałów odpadowych w procesie spiekania rud żelaza. Hutnik – Wiadomości Hutnicze, nr 8-9, 2006.
4. Gruchot A., Zawisza E.: Badania parametrów geotechnicznych wybranych odpadów przemysłowych w aspekcie wykorzystania ich do budownictwa drogowego. Przegląd Górniczy, nr 10, Katowice 2007.
5. Jonczy I.: Formy występowania wybranych metali w żużlach hutniczych na tle ich właściwości geochemicznych. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 28, zeszyt 1, 2012.
6. Jonczy I., Nowak J., Porszke A., Strzałkowska E.: Składniki fazowe wybranych mineralnych surowców odpadowych w obrazach mikroskopowych. Phase components of selected mineral waste materials in microscope images. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
7. Michalski R., Głowała K.: Cyjanki w środowisku – występowanie, metody oznaczania oraz regulacje prawne. Ekologia i Technika, nr 6, 2004.

8. Mikoś T., Stewarski E.: Górnicza eksploatacja hałd odpadów pohutniczych. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie*, nr 5 (105), 2003.
9. Pogorzałek J., Różański P.: Utylizacja żużli stalowniczych. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza im. St. Staszica*, nr 1, Gliwice 2010.
10. Sobczyński P.: Żużle hutnicze – ich natura i przydatność gospodarcza. Konferencja naukowo-techniczna „Odpady przemysłowe i komunalne – powstawanie oraz możliwości ich wykorzystania”, Kraków 1999.
11. Wyderko-Delekta M., Bolewski A.: *Mineralogia spieków i grudek rudnych*. Wydawnictwo AGH, Kraków 1995.

### **Abstract**

Metallurgical slags after iron and steel production are characterized by diverse and variable chemical composition, what is the result of metallurgical process and is directly connected with the type of charge material. Research has shown that in the chemical composition of the analyzed slags, non-metals are mainly represented by silicon and calcium. Among metals, iron, manganese, titanium, chromium, zinc and lead are dominated. Iron in slags can create substitutions in silicate phases, occurs in the form of microinclusions as well as metallic precipitations. The presence of iron oxides and their solid solutions has also been recorded. Other metals do not form their own minerals; they are usually dispersed in the glaze or form substitutions in the internal structures of silicate phases. Rich chemical composition of slags and wide possibilities of their utilization require a detailed knowledge of this material. Utilization of slag should be safe for the environment so as not to become the source of its pollution.