ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1990

Seria: GÓRNICTWO z. 187 Nr kol. 1066

Lidia CHODYNIECKA
Marek POZZI

Politechnika Śląska

BADANIA MINERALOGICZNO-CHEMICZNE ODPADÓW POWSTAŁYCH PRZY PRODUKCJI ŻELAZOCHROMU NA PRZYKŁADZIE HUTY SIECHNICA

Streszczenie. Przeprowadzono badania materiału wsadowego jako źródła pierwiastków toksycznych, a następnie odpadów powstałych przy produkcji żelazochromu: pyłów oraz żużli.
Żużle zbadano z produkcji bieżącej i składowane na zwałowisku celem prześledzenia przemian zachodzących w nich w czasie wietrzenia.
Pyły o wielkości 0,01-0,001 mm zbudowane są głównie z kalcytu i chromopikotytu; zawartość Cr_2O_3 wynosi w nich 27,92%, ponadto zawierają ZnO = 1,06%, PbO = 0,06%, SrO = 0,1%.
W skład żużli wchodzą: szkliwo, krzemiany wapnia, krzemiany wapnia i magnezu, spinele żelazowo-chromowe i metaliczny stop.
Zawartość Cr_2O_3 = 6,02-12,14%, który skupia się głównie w szkliwie, spinelach, i metalu.
Żużle łatwo ulegają wietrzeniu. Jako pierwsze przeobraża się szkliwo, następnie krzemiany wapnia, trudniej rozkładalne są krzemiany wapnia i magnezu, nierozkładalne są spinele i metal.
Produktami przeobrażeń są głównie: amorficzna substancja, kalcyt, rzadziej geothyt. Kalcyt gromadzi się wśród okruchów żużla tworząc scementowane o miąższości 3 cm strefy. Strefy są trudniej przepuszczalne dla migrujących w zwałowisku roztworów, absorbują także pierwiastki toksyczne: - Cr^{6+}, Pb, Zn, Sr.
Odpady po produkcji żelazochromu ze względu na ich znaczną uciążliwość dla środowiska wymagają bardzo starannego składowania.

Rozwinięty w kraju przemysł hutniczy, wytwarzający duże ilości odpadów, stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Z tego względu konieczne jest prowadzenie wszechstronnych badań nad budową tych odpadów oraz możliwością ich neutralizacji i utylizacji. Konieczne są prace podstawowe pozwalające określić budowę mineralogiczną odpadów, ich skład chemiczny, jak również kierunki przeobrażeń zachodzące na składowiskach.

Huta Siechnica, produkująca żelazochrom wytwarza odpady - żużle i pyły, trzykrotnie przewyższające ilość produkowanego metalicznego stopu. Od kilku lat toczyła się dyskusja nad wpływem tych odpadów na sąsiadujące z hutą gleby, jak również na stopień zanieczyszczenia Wrocławia. Pod wpływem opinii społecznej zapadła decyzja o likwidacji przestarzałej huty. Niemniej chrom jest niezbędny w wielu dziedzinach przemysłu. Wydaje się prawdopodobne, że jego produkcja zostanie podjęta w kraju w innej nowocześniejszej hucie. Dlatego celowe jest rozpracowanie na przykładzie huty

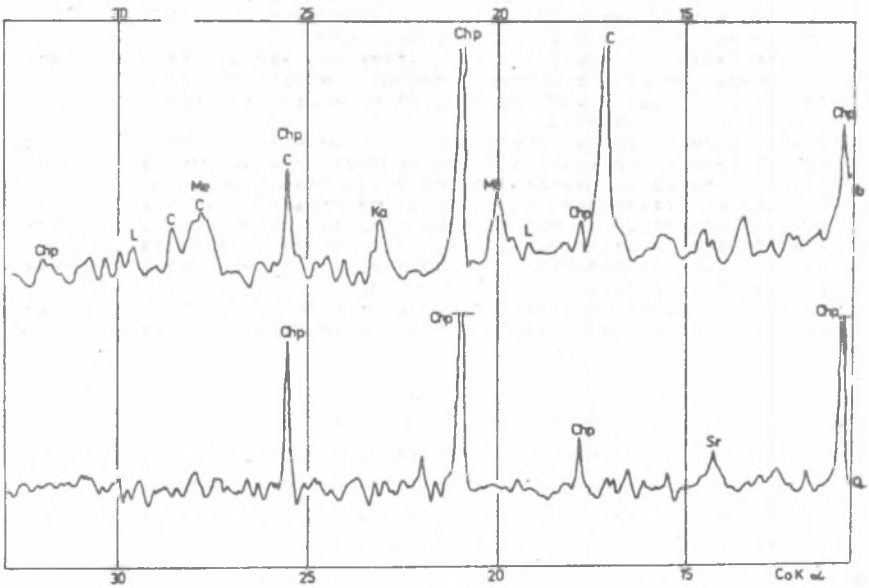
Siechnica budowy mineralnej i składu chemicznego odpadów powstających przy produkcji żelazochromu celem prognozowania procesów, jakie mogą zachodzić w przyszłych składowiskach, aby móc zapobiec wynikających z ich obecności zagrożeniom.

Niniejsze opracowanie obejmuje rozpoznanie składu mineralnego i chemicznego materiałów wsadowych jako źródła pierwiastków szkodliwych dla środowiska oraz żużli i pyłów wytworzonych w czasie produkcji żelazochromu przez hutę.

1. MATERIAŁ WSADOWY

Przeciętny skład wsadu przedstawia się następująco:

- ruda chromitowa 41,0%
- wapno palone 41,0%
- żelazokrzemochrom 17,9%
- odpad boronośny 0,9%.



Rys. 1. Dyfraktogramy rudy chromitowej i pyłów dymnicowych z huty Siechnica
a) ruda chromitowa, b) pyły dymnicowe
Chp - chromopikotyt, Sr - serpentynit, C - kalcyt, Me - melilit, L - larnit, Q - kwarc, A - anhydryt

Fig. 1. Diffractograms of chrome iron ore and smoke-box dusts from Siechnica Steelworks
a) chrome iron ore, b) smoke-box dusts
Chp - chromopicotite, Sr - serpentinite, C - calcite, Me-mellite, L - larnite, Q - quartz, A - anhydrite

Tabela 1

Analizy chemiczne materiału wsadowego

w %

Składnik	Ruda chromitowa	Wapno palone	Odpad boronośny
SiO_2	12,42	1,00	10,72
TiO_2	0,05	-	-
Cr_2O_3	44,96	-	-
Al_2O_3	9,20	0,20	3,40
Fe_2O_3	-	0,40	0,72
FeO	11,82	-	-
MnO	śl	0,25	-
CaO	0,78	98,20	41,95
MgO	18,15	0,60	2,80
Na_2O	-	-	0,50
K_2O	-	-	0,30
SO_3	śl	-	-
Str. praż.	3,12	-	1,00
CO_2	-	-	36,83
B_2O_3	-	-	1,90
Suma	100,50	100,65	100,12

Ruda chromitowa zbudowana jest z ziaren chromitu o wielkości 0,24-4,0 mm W świetle przechodzącym kryształy chromitu wykazują barwę brunatnoczerwoną o zmiennym odcieniu, świadczącą o różnej zawartości w nich żelaza i magnezu. Zmienny jest również współczynnik załamania światła wynoszący od 2,0 do 2,16. Chromit poprzerastany jest antygorytem i chrozotylem. Analiza rentgenostrukturalna (rys. 1a) wykazała, że głównym minerałem chromonośnym jest chromopikotyt Mg, Fe (Cr, Al, Fe)$_2$ O$_4$. Wyniki analizy chemicznej głównych pierwiastków rudy ilustruje tab. 1, natomiast pierwiastki charakterystyczne oznaczone spektralnie tab. 2, z której wynika, że w podwyższonych ilościach gromadzą się w rudzie chromitowej, wanad, mangan, miedź i nikiel.

Wapno palone występuje w ziarnach poniżej 0,001 mm. W niewielkim stopniu jest zanieczyszczone związkami magnezu, żelaza i manganu (tab. 1). Wśród pierwiastków charakterystycznych (tab. 2) na uwagę zasługuje podwyższona zawartość strontu.

Tabela 2

Analizy spektralne pierwiastków charakterystycznych występujących w materiale wsadowym

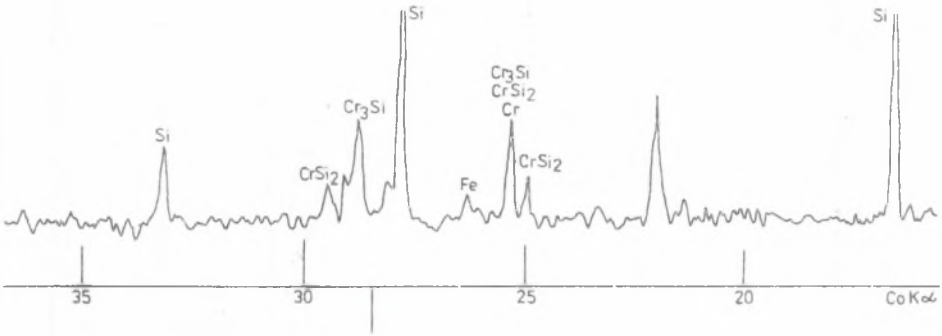
Pierwiastek	Ruda chromitowa	Wapno palone	Żelazo krzemo-chrom	Odpad boronośny
Cu	+	-	+ +	+
Pb	/+/	/+/	/+/	[/+/]
Mn	+ +	/+/	+ + +	[/+/]
Sr	śl	+	śl	-
Zn	/+/	/+/	/+/	-
Ag	/+/	/+/	/+/	-
B	-	[/+/]	-	+ + +!
Ni	+	-	+ +	-
V	+ +	-	+ +	-
As	śl	[/+/]	/+/	+ +
Bi	[/+/]	śl	śl	[/+/]
Sn	śl	śl	-	śl
Be	-	-	-	-
Ge	-	-	-	-
Cd	-	-	-	śl
Hg	-	/+/	-	śl
Zr	-	-	-	-

Objaśnienia:

++, +, /+/, [/+/] - kolejno zmniejszające się ilości
śl. - śladowe ilości
- - nie stwierdzono

Żelazokrzemochrom występuje w kryształach o wielkości 0,01-1,0 mm. Podstawowymi fazami oznaczonymi rentgenograficznie (rys. 2) są metaliczny krzem, chrom i żelazo oraz krzemki chromu $CrSiO_2$ i CrSi. W analizie chemicznej dominuje Si = 41,02%, Cr = 32,0% i Fe = 25,0% (tab. 3). Analiza spektralna wykazała wzbogacenie żelazokrzemochromu w nikiel, wanad i miedź.

Odpad boronośny zawiera głównie kalcyt, w niewielkich ilościach zanieczyszczony kwarcem, minerałami ilastymi i wodorlenkami żelaza, zawartość B_2O_3 = 1,90%, w ilościach oznaczalnych spektralnie występuje arsen i miedź (tab. 1 i 2).



Rys. 2. Dyfraktogram krzemochromu z huty Łaziska
Fe - żelazo metaliczne, $CrSi_2$, Cr_3Si - krzemki chromu, Si - krzem metaliczny

Fig. 2. Diffractogram of silicon chrome from Łaziska Steelworks
Fe - metallic iron, $CrSi_2$, $CrSi_3$ - chromium silicides, Si - metallic silicon

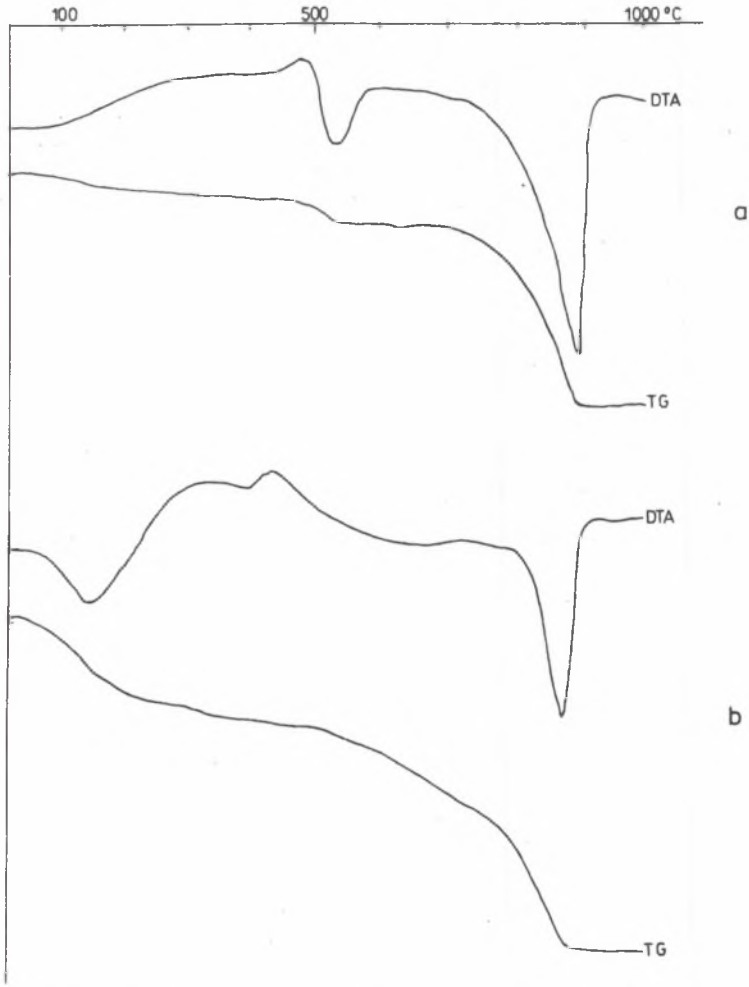
Tabela 3

Analiza chemiczna żelazokrzemochromu

Składnik	% wag.
Si	41,05
Ti	0,05
Cr	32,00
Al	0,20
Fe	25,00
Mn	0,20
Ca	1,09
Mg	0,05
Suma	99,64

2. PYŁY DYMNICOWE

Huta Siechnica emituje do atmosfery około 750 Mg pyłów rocznie. Pyły dymnicowe są utworami drobnoziarnistymi (0,01-0,002 mm). Głównym składnikiem pyłów jest kalcyt oraz chromopikotyt pochodzący z rozpylenia rudy chromitowej w piecu hutniczym. Na krzywej DTA (rys. 3b) widoczny jest sil-



Rys. 3. Termogramy odpadów z huty Siechnica
a - strefa cementacji 0,14-0,17 m, b - pyły dymnicowe
Fig. 3. Thermograpms of waste materials from Siechnica Steelworks
a - cementation zone 0,14-0,17 m, b - smoke - box dusts

ny efekt endotermiczny w 960°C charakterystyczny dla kalcytu oraz niewielki efekt endotermiczny z maksimum w temp. 520°C, który może świadczyć o obecności w pyłach domieszek siarczanów. Efekt egzotermiczny z maksimum w ok. 480°C prawdopodobnie związany jest z utlenieniem związków żelaza.

Analiza rentgenostrukturalna (rys. 1b) wykazała obok kalcytu i chromopikotytu również efekty o słabej intensywności należące do melilitu i larnitu. W badaniach chemicznych zwrócono uwagę na pierwiastki główne oraz pierwiastki charakterystyczne (tab. 4).

Tabela 4

Analiza chemiczna pyłów dymnicowych

Składnik	% zaw.
SiO_2	14,50
TiO_2	śl.
Al_2O_3	4,29
Cr_2O_3 x	27,82
B_2O_3	1,20
Fe_2O_3	6,65
FeO	0,80
MnO	śl.
CaO	26,82
MgO	3,80
SO_3	1,02
CO_2	11,56
H_2O	1,05
Suma	99,51

Cr^{6+}	0,580%
CuO	0,012%
PbO	0,060%
SrO	0,100%
ZnO	1,068%
NiO	0,050%
CdO	0,021%
TiO_2	<0,020%

x - chrom ogółem

Głównym składnikiem pyłów jest chrom (Cr_2O_3 = 27,82%). Celem określenia zdolności rozpuszczania się chromu oznaczono zarówno Cr^{3+}, jak i Cr^{6+}. Jak wiadomo, Cr^{6+} łatwo przechodzi do roztworów, dlatego oznaczono go w roztworze po uprzednim sześciogodzinnym gotowaniu próbki przy ciągłym mieszaniu. Zawartość Cr^{6+} jest w pyłach znaczna i wynosi 0,58%. Drugim składnikiem pyłów jest wapń, przy czym występuje on w dwóch formach: jako węglan (zawartość CO_2 = 11,58%, co w połączeniu z wapniem da-

je $CaCO_3$ = 26,31%) oraz jako tlenek wapnia 14,73%. Z pierwiastków charakterystycznych stwierdzono w pyłach większe nagromadzenie cynku, boru, ołowiu i miedzi.

3. ŻUŻLE

Przedmiotem badań były żużle z produkcji bieżącej - stabilizowane, jak i niestabilizowane oraz żużle złożone na składowiskach. Żużle z produkcji bieżącej opróbowano kierując się ich strukturą, żużle złożone na składowiskach opróbowano w zależności od głębokości zalegania.

3.1. Żużle z produkcji bieżącej

Żużle z produkcji bieżącej przedstawiają materiał bardzo niejednorodny - zróżnicowana jest ich struktura i porowatość. Spotyka się wśród nich partie szkliste, mikrokrystaliczne, jak również drobnoziarniste o wielkości ziaren 0,01 do 1 mm. Porowatość ich zmienia się w dużym zakresie. Spotyka się utwory zbite, które przechodzą w silnie porowate, prawie gąbczaste, o wielkości porów dochodzących do 40 mm. Większość porów jest otwarta - kontaktująca się ze sobą, co w znacznym stopniu ułatwia migrację roztworów w żużlach. Większość materiału jest zwięzła, w niewielkich ilościach występują okruchy sypkie - z łatwością pozwalające się rozkruszyć w palcach. Barwa żużli jest jasnoszara przechodząca w ciemnoszarą do prawie czarnej.

Żużel niestabilizowany jest utworem sypkim o zróżnicowanej wielkości okruchów i barwie. Występuje głównie jako utwór pylasty, jasnoszary; w znacznie mniejszych ilościach spotyka się go w okruchach ostrokrawędzistych o wielkości 5-100 mm, barwy ciemnoszarej.

Badania mikroskopowe pozwoliły wyróżnić w składzie mineralnym żużli następujące minerały:

- larnit $Ca_2[SiO_4]$ - n_ω = 1,752 , n_ε = 1,702, Δ = 0,04 /+/
- melility:
  - akermanit CaMg $[Si_2O_7]$ - n_ω = 1,631, n_ε = 1,638, Δ = 0,007/+/
  - gehlenit CaAl $[(SiAl_2)O_7]$ - n_γ = 1,669, n_α = 1,658 ,Δ = 0,011 /-/,
- merwinit Ca_3Mg $[SiO_4]_2$ - n_γ = 1,718, n_α = 1,706, Δ = 0,014 /+/
- spinele chromowe /?/ - n = 1,714
- monticellit CaMg $[SiO_4]$ - n_γ = 1,653, n_α = 1,639, Δ = 0,014 /-/
- wollastonit Ca_3 $[Si_3O_9]$- n_γ = 1,631, n_α = 1,616, Δ = 0,015 /-/
- diopsyd CaMg $[Si_2O_6]$ - n_γ = 1,694, n_α = 1,664, Δ = 0,030 /-/
- szkliwo - n = 1,640 - 1,645

- metaliczne skupienia
- kwarc - n_{ε} = 1,553, n_{ω} = 1,544, Δ = 0,009 /+/

Dominującymi składnikami w żużlach są: larnit, mellility, merwinit oraz szkliwo, pozostałe minerały występują w niewielkich ilościach, nie przekraczających kilku procent.

Stopień wykrystalizowania minerałów jest zmienny, zależny od szybkości zastygania. W partiach żużla bardzo szybko stygnących, np. na powierzchniach wylewów lub w sąsiedztwie porów, dominuje szkliwo i mikrokryształy. W obszarach, gdzie stygnięcie następuje wolniej, tworzą się żużle grubokrystaliczne.

Krzemiany w żużlach tworzą idiomorficzne kryształy o dobrze rozwiniętych ściankach, dochodzące do 1 mm. W larnicie wyróżnić można kryształy bezbarwne oraz słabo brunatno zabarwione.
Spinele występują o ziarnach nieprawidłowych znacznie mniejszych, o wielkości około 0,02 mm, tylko pojedyncze osobniki przypominają pokrój ośmiościanów.

Skupienia metaliczne występują w niewielkiej ilości, nie przekraczają 3% obj. Spotyka się je w dwóch formach - tworzą kuliste nagromadzenia, dochodzą do 0,05 mm, oraz występują w postaci bardzo drobnych, nieprawidłowych wpryśnięć o wielkości $<$0,01 mm, które spotyka się w częściowo zdewitryfikowanym szkliwie. Tak zróżnicowane formy pozwalają przypuszczać, że skupienia metaliczne są zróżnicowane genetycznie. Prawdopodobnie większe osobniki to krople metalicznego chromu zatrzymane przez żużle, które uwięziły go w czasie procesu hutniczego, utwory mikroziarniste o nieprawidłowych kształtach wydzieliły się ze szkliwa w czasie jego dewitryfikacji.

Kwarc występuje w ziarnach zaokrąglonych, nadtopionych, często silnie spękanych. Minerał ten ma inną genezę od wyżej opisanych, pochodzi z materiału wsadowego, a w żużlach stanowi relikt.

Fazy krystaliczne otoczone są szkliwem. Szkliwo posiada zróżnicowane zabarwienie - jest bezbarwne, żółtawe, niebieskawe. Niebieska barwa prawdopodobnie pochodzi od rozpuszczonego w nim chromu, żółtawa od częściowo utlenionych związków żelaza. W szkliwie dostrzega się jego dewitryfikację, przejawiającą się obecnością mikrospękań i mikrolitów.

Utwory sypkie są materiałem przeobrażonym. Jako pierwsza ulega przeobrażeniom faza szklista. Szkliwo mętnieje i w wyniku utlenienia zawartego w nim żelaza przyjmuje brunatną barwę, a następnie rozsypuje się na proszek.

Żużel niestabilizowany zbudowany jest głównie z bardzo drobnoziarnistej, bezpostaciowej substancji, sporadycznie tylko spotyka się jego ostrokrawędziste okruchy. W okruchach stwierdzono melility i larnit otoczone częściowo zdewitryfikowanym szkliwem.

Tabela 5

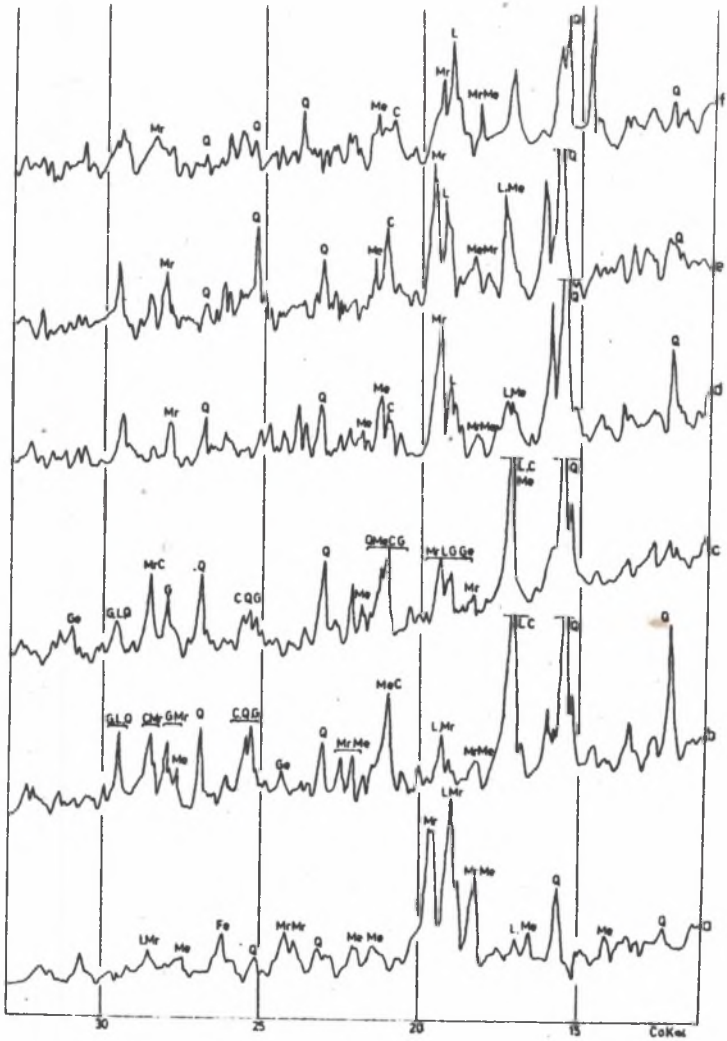
Analizy chemiczne żużli z produkcji bieżącej (% wag.)

Składnik	Próbka uśredniona	Żużel grubo-ziarnisty	Żużel szklisty	Żużel b. drobno-ziarnisty	Żużel niestabilizowany
SiO_2	28,58	29,98	30,65	24,99	34,49
TiO_2	0,25	0,22	0,35	0,20	0,23
Al_2O_3	7,37	8,24	7,47	5,67	7,40
Cr_2O_3 x	8,69	8,77	7,02	10,52	6,02
B_2O_3	1,30	1,22	1,35	1,03	0,80
Fe_2O_3	2,07	0,95	1,00	1,18	0,86
FeO	0,63	0,66	0,59	1,22	1,15
MnO	0,18	0,14	0,20	0,06	0,25
CaO	42,14	41,34	40,27	45,00	46,01
MgO	8,36	7,74	10,00	9,00	0,44
SO_3	0,05	śl.	śl.	śl.	-
H_2O	0,50	0,40	0,44	0,90	2,20
Suma	100,12	99,46	99,35	99,77	99,85
$M_k = \frac{SiO_2+Al_2O_3}{CaO + MgO}$	0,71	0,77	0,75	0,56	0,90
Cr^{6+}	0,008	0,005	0,005	0,009	0,006
CuO	0,012	0,012	0,015	0,015	0,012
PbO	0,12	0,11	0,14	0,054	0,024
SrO	0,080	0,083	0,07	0,095	0,07
ZnO	0,180	0,25	0,033	0,137	0,17
NiO	0,003	0,0034	0,0024	0,0044	0,003

x chrom ogółem

Analizie chemicznej poddano różniące się strukturalnie próbki żużli (tab. 5).

Badane żużle charakteryzują się znaczną zawartością wapnia (40,27 do 46,01%), zmienna jest w nich krzemionka od 26,02 do 35,29%. Wyliczony moduł kwasowości (stosunek wapnia i magnezu do krzemionki i glinki) M_K wynosi od 0,59 do 0,92, wskazuje na ich zasadowy charakter. Znaczna jest w nich zawartość chromu wynosząca od 6,02 do 10,52%. W żużlach niestabilizowanych dostrzega się spadek zawartości magnezu i chromu, przy wzroście zawartości wapnia i krzemionki. Wzrastają w nich także straty prażenia, co związane jest z hydratacją niektórych składników. Wśród oznaczonych pierwiastków charakterystycznych dostrzega się podwyższoną zawartość boru, ołowiu i cynku.



Rys. 4. Dyfraktogramy żużli z huty Siechnica

a - żużle z produkcji bieżącej, b - żużel z głębokości 0,08-0,10 m, c - żużel z głębokości 0,14-0,17 m (strefa cementacji), d - żużel z głębokości 0,30 m, e - żużel z głębokości 1,0 m, f - żużel z głębokości 7,0 m

Q - kwarc, C - kalcyt, G - gips, Ge - goethyt, Me - melilit, L - larnit, Mr - merwinit, Fe - żelazo metaliczne

Fig. 4. Diffractograms of slags from Siechnica Steelworks

a - slags from current production, b - slag from the level of 0,08-0,10 m, c - slag from the level of 0,14-0,17 m (cementation zone), d - slag from the level of 0,30 m, e - slag from the level of 1,0 m, f - slag from the level of 7,0 m

Q - quartz, C - calcite, G - gypsum, G - geothite, Mr - mellite, L - larnite, Mr - mervinite, Fe - metallic iron

Tabela 6

Zawartość pierwiastków w głównych minerałach żużli
(wyniki badań w mikroobrazie)

Składnik	Melility		Larnit		Spinel	Żelazochrom	
	akermanit	gehlenit	a	b		od	do
Cr			0,2	0,23	44,3	37,1	92,0
Ca	30,4	30,1	42,7	48,1	0,37	1,0	1,0
Mg	9,3		4,6	0,84	10,1		
Al		16,6	0,3	0,23	7,4		
Si	27,0	15,8	20,4	19,2			
Fe						5,4	62,1

a - kryształy bezbarwne
b - kryształy brunatnawe
od, do - zakres zmienności

Wykonane badania rentgenostrukturalne (rys. 4a) wykazały obecność jako głównych faz krystalicznych merwinitu, melilitów i larnitu, w mniejszych ilościach spineli.

Celem zbadania koncentracji chromu w minerałach żużlowych poddano żużel badaniom w mikroanalizatorze; uzyskane wyniki ilustruje tabela 6. Z przedstawionych badań wynika, że wśród podstawowych minerałów krzemianowych chrom występuje tylko w niewielkich ilościach w larnicie. Obecny jest w spinelach i skupieniach metalicznych żelazokrzemu. Biorąc pod uwagę, że ilość spineli i żelazochromu jest w żużlach niewielka, stanowiąca kilka procent, należy przyjąć, że główna masa chromu i żelaza zawarta jest w szkliwie.

3.2. Żużle ze zwałowiska

Przedmiotem badań były żużle ze strefy przypowierzchniowej zwałowiska, jak i z otworu wiertniczego, który opróbowano na różnych głębokościach.

Na powierzchni składowiska występują okruchy żużla o zróżnicowanej wielkości od kilku milimetrów do kilkunastu cm. W wewnętrznej części okruchów występuje żużel słabo przeobrażony, zewnętrzną część tworzy jasna pylasta otoczka. Na głębokości od kilku do kilkunastu centymetrów od powierzchni, okruchy żużla są scementowane kalcytem (analiza DTA,

rys. 3, uwidacznia silny efekt endotermiczny w 960°C), tworząc zwartą warstwę "skorupę" dochodzącą do miąższości około 3 cm.
Poniżej występują żużle słabiej przeobrażone od występujących na powierzchni. Żużle pochodzące z odwiertu są utworami silnie przeobrażonymi.

Intensywność przeobrażeń przebiega zmiennie w poszczególnych składnikach żużla. Jako pierwsze przeobraża się szkliwo przechodząc w amorficzną pylastą substancję. W czasie dewitryfikacji szkliwa wydzielają się z niego wodorotlenki żelaza głównie goethyt i w znacznie mniejszych ilościach metaliczny chrom.
Z faz krystalicznych wchodzących w skład żużla najłatwiej ulega wietrzeniu larnit, który ulega rozpadowi wapniowemu. Mniej podatne na wietrzenie są krzemiany wapniowo-magnezowe, odporne są spinele i krople metalu. Z minerałów wtórnych powstaje kalcyt oraz wspomniany już goethyt.

Porównując analizy chemiczne żużli ze starych zwałowisk (tab. 7) z żużlami z produkcji bieżącej dostrzega się, że wietrzenie znajduje wyraz w ich składzie chemicznym. Żużle starsze charakteryzują się większą zawartością krzemionki, żelaza trójwartościowego, chromu, większymi stratami prażenia, mniej natomiast zawierają wapnia i magnezu. Na uwagę zasługuje analiza obrazująca skład chemiczny "skorupy". Znaczna jest w niej zawartość wapnia i CO_2, składniki te wchodzą w skład oznaczonego mikroskopowo kalcytu.

W analizach żużli pochodzących z rdzenia wiertniczego wyraźnie uwidacznia się zróżnicowanie chemizmu wraz z głębokością. W żużlach leżących blisko powierzchni - silnie poddanych wietrzeniu - widoczny jest wzrost krzemionki i spadek wapnia. W utworach głębiej leżących zmiany te nie są tak wyraźnie zaznaczone.

Charakterystyczny jest wzrost zawartości chromu w żużlach bardziej zwietrzałych. Być może związane to jest ze wzrostem ilości w zwietrzelinie odpornych na wietrzenie spineli i kropli metalu, możliwa jest również absorpcja chromu przez powstałą jako wynik wietrzenia substancję amorficzną. Wyraźne wzbogacenie w chrom następuje w skorupie węglanowej.

Z pierwiastków charakterystycznych dostrzega się w żużlach zwietrzałych koncentrację ołowiu i cynku. Zawartość pozostałych pierwiastków jest zbliżona do ich koncentracji w żużlach nieprzeobrażonych. Wyjątek stanowi "skorupa", w której dostrzega się wyraźną koncentrację pierwiastków charakterystycznych. Prawdopodobnie krystalizujące węglany wytworzyły nieprzepuszczalny ekran zdolny zatrzymać migrujące w zwietrzelinie pierwiastki. Wyjątek stanowi ołów, którego nagromadzenie jest największe w górnych partiach zwałowiska.

Tabela 7

Analizy chemiczne żużli ze zwałowiska
(% wag.)

Składnik	Głębokość 0,0-0,10 m	Głębokość 0,14-0,17 m	Głębokość 0,30 m	Głębokość 1,0 m	Głębokość 7,0 m
SiO_2	31,79	25,62	39,40	35,18	31,71
TiO_2	0,19	0,17	0,15	0,21	0,18
Al_2O_3	3,35	3,25	8,05	7,25	5,60
Cr_2O_3 x	10,23	10,52	12,14	7,24	6,25
B_2O_3	0,50	1,38	0,60	0,62	0,65
Fe_2O_3	2,35	3,25	4,87	6,95	3,12
FeO	0,30	0,20	0,42	0,76	1,02
MnO	0,10	0,40	0,12	0,20	0,30
CaO	38,82	31,75	29,22	33,02	40,90
MgO	1,96	0,68	0,80	2,27	4,45
SO_3	0,40	0,80	-	-	0,20
Str. praż.	10,00	4,00	3,80	5,00	4,10
CO_2	śl.	18,00	0,60	1,05	1,20
Suma	99,99	100,02	99,77	99,75	99,68
$I_k = \frac{SiO_2+Al_2O_3}{CaO + MgO}$	0,86	0,89	1,58	1,20	0,82
Cr^{6+}	0,006	0,010	0,005	0,006	0,006
CuO	0,012	0,020	0,015	0,014	0,012
PbO	0,172	0,023	0,006	0,045	0,047
SrO	0,060	0,090	0,050	0,060	0,070
ZnO	0,141	0,171	0,092	0,291	0,240
NiO	0,003	0,006	0,003	0,004	0,004

x - chrom ogółem

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Przy produkcji żelazochromu metodą elektrosilikotermiczną powstaje znaczna ilość odpadów w postaci żużli i pyłów dymnicowych.

Żużle zbudowane są z krzemianów wapnia, krzemianów wapnia i magnezu, szkliwa, spineli i metalicznego stopu.

W wyniku stosowanej przez hutę Siechnica metody wytopu pozostaje w żużlach jeszcze znaczna ilość Cr_2O_3 wynosząca od 6,02 do 12,14%. Część chromu występuje w postaci utlenionej bardzo toksycznej jako Cr^{6+}, głównym nośnikiem chromu jest szkliwo, spinele i skupienia metaliczne. Obok chromu w żużlach koncentrują się pierwiastki występujące w śladowych ilościach w surowcach wsadowych, np. ołów, cynk. Tym samym zawartość składników toksycznych w żużlach jest znaczna.

Żużle łatwo ulegają wietrzeniu, przy czym jako pierwsze ulega rozkładowi szkliwo, a następnie z mniejszą intensywnością krzemiany wapnia i krzemiany wapnia i magnezu; powstaje z nich amorficzna pylasta substancja o dużych zdolnościach sorpcyjnych. Odporne na wietrzenia są skupienia metaliczne i spinele. Pod wpływem wietrzenia w zwałowisku żużli na skutek obecności w nim uwolnionego wapnia, który ma kontakt z CO_2 pochodzenia atmosferycznego, powstaje warstwa zbudowana z okruchów żużla scementowanych kalcytem. Warstwa ta jest słabo przepuszczalna dla migrujących w składowisku roztworów. Stwierdzono w niej podwyższoną zawartość pierwiastków charakterystycznych.

Można przyjąć, że jest ona ekranem absorbującym te pierwiastki i tym samym utrudnia ich migrację ze zwałowiska.

Obecność w zwałowisku stref węglanowych oraz amorficznej substancji przyczynia się do ograniczenia migracji składników toksycznych poza zwałowisko.

Emitowane do atmosfery pyły dymnicowe zbudowane są głównie z kalcytu, rudy chromitowej oraz niewielkich ilości krzemianów. Zawartość Cr_2O_3 dochodzi w nich do 27,82%, w tym Cr^{6+} 0,58%, występują w nich również podwyższone zawartości B_2O_3, ZnO, CdO i SrO; tym samym pyły te są bardzo toksyczne.

Przeprowadzone badania odpadów po produkcji żelazochromu wykazały znaczną zawartość w nich pierwiastków toksycznych.

W wypadku podjęcia produkcji chromu przez inne huty należy przygotować bardzo starannie teren pod przyszłe składowiska odpadów poprodukcyjnych. Należy utworzyć w podłożu szczelne ekrany izolujące, które uniemożliwiają przenikanie migrujących w składowisku roztworów do wód gruntowych. Konieczne będzie również zabezpieczenie składowiska przed jego rozpylaniem do atmosfery.

Celem zabezpieczenia otoczenia huty przed zatruciem związkami chromu zawartymi w pyłach należy zainstalować wysokiej klasy aparaturę odpylającą.

Recenzent: Doc. dr hab. Lubomira Zawiślak

ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРОХРОМ НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА СЕХНИЦА

Р е з ю м е

Проведены исследования шихты, как источника токсичных элементов, а также отходов, возникающих при производстве феррохрома - пыли, шлака. Шлак исследован с текущего производства и с мест для отвалов отбросов с целью прослеживания изменений, происходящих в нём во время выветривания.

Зернистая пыль величиной 0,01-0,001 мм состоит главным образом из кальцита и хромистого пикатита, содержание Cr_2O_3 составляет в ней 27,82%, кроме того содержит ZnO = 1,06%, PbO = 0,06%, SrO = 0,1%.
В состав шлака входит: глазурь, силикат кальция кремнекислого и магния, ферро-хромовые шпинели и металический сплав. Содержание Cr_2O_3 = 6,02-12,14% сосредоточено в глазури, шпинелях и металле.
Шлак легко выветривается. Первой подлежит преобразованию глазурь, затем силикаты магния, труднее разлагаются силикаты кальция и магния, не разлагаются шпинели.
Продуктами преобразований прежде всего являются: аморфное вещество, кальцит, реже геотит. Кальцит собирается среди крупинок шлака, создавая цементированные мощностю 3 см зоны. Эти зоны труднее пропускают растворы, мигрирующие в местах для отвалов, поглощают также токсичные элементы - Cr^{6+}, Pb, Zn, Sr.
Отходы от производства феррохрома из-за их значительных тяжёлых последствий для окружающей среды, требуют очень старательного складирования.

MINERALOGICAL AND CHEMICAL EXAMINATION OF WASTE MATERIALS WHEN PRODUCING FERROCHROME BY THE EXAMPLE OF SIECHNICA STEELWORKS

S u m m a r y

Some tests on charge materials as a source of toxic elements and then on waste materials: dusts and slags created when producing ferrochrome have been carried out.
The slags from current production as well as from dumping ground have been tested in order to observe changes occurring in them during weathering.

The dusts with grain sizes of 0,01-0,001 mm are formed mainly from calcite and chromopicotite; Cr_2O_3 content figures out at 27,82%, besides they contain 1,06% of ZnO, 0,06% of PbO and 0,1% of SrO.

The slags contain: glaze, calcium silicates, calcium magnesosilicates, ferro-chromium spinels and metallic alloy.

Cr_2O_3 content is equal to 6,02-12.14% Cr_2O_3 is concentrated mainly in glaze, spinels and metal.

The slags undergo weathering very easily.

The glaze is the first to be altered, then calcium silicates, calcium magneso-silicates are more difficult to decompose whereas the spinels are indecomposable.

Amorphic substance, calcite and, less frequently, geothite are mostly the products of these alterations. Calcite accumulates among slag bits forming domented strata 3 cm thick. The strata are less permeable for solutions migrating in the dumping ground, they also absorb toxic elements: Cr^{6+}, Pb, Zn, Sr.

The waste materials from ferrochrome production require very thorough storage cosidering their considerable noxiousness for natural environment.