15

SKŁAD MINERALNY I CHEMICZNY KRUSZYWA SZTUCZNEGO PRODUKOWANEGO NA BAZIE ODPADÓW Z HUTNICTWA Zn-Pb

15.1 WPROWADZENIE

W ostatnich latach coraz popularniejsze staje się produkowanie kruszyw sztucznych na bazie odpadów mineralnych. Najczęściej do tego celu stosowane są świeże oraz termicznie przeobrażone (przepalone) odpady z górnictwa węgla kamiennego, a także odpady z hutnictwa żelaza i stali. Także inne odpady, pochodzące z hutnictwa cynku i ołowiu znalazły zastosowanie jako substytut kruszyw naturalnych. Zastosowanie tych odpadów budzi wiele kontrowersji, gdyż zawierają one liczne metale ciężkie [5], które w warunkach hipergenicznych mogą być uwalniane do środowiska wodno gruntowego [1, 2, 4]

Istnieje wiele norm określających parametry, jakie muszą spełniać kruszywa. Jednak większość z nich odnosi się do parametrów technologicznych takich jak: mrozoodporność, nasiąkliwość, ścieralność, itp. Brak natomiast jasnych kryteriów dotyczących składu mineralnego, a co ważniejsze składu chemicznego i zdolności do uwalniania do środowiska substancji potencjalnie szkodliwych.

W artykule przedstawiono wyniki badań 5 próbek kruszywa sztucznego wyprodukowanego na bazie odpadów pochodzących z starego zwałowiska odpadów Huty Orzeł Biały w Piekarach Śląskich. Celem badań było określenie składu mineralnego i chemicznego kruszywa, a także zdolności do uwalniania z niego składników potencjalnie szkodliwych dla środowiska wodno-gruntowego.

15.2 METODYKA I OPRÓBOWANIE

Próbki pobrano losowo z pryzmy kruszywa dostarczonej w celu niwelacji terenu. Kruszywo pochodziło z zwałowiska odpadów Huty Orzeł Biały w Piekarach Śląskich, zlokalizowanego w Piekarach Śląskich w rejonie ul. Księdza Biskupa Herberta Bednorza (rys. 15.1). Próbki oznaczono numerami 1-5.

2016



Rys. 15.1 Zwałowisko odpadów po hutnictwie Zn-Pb, z których produkowane jest kruszywo

Próbki zostały opisane makroskopowo oraz mikroskopowo przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Axioskop firmy ZEISS. Z uwagi na fakt, że próbka 1 makroskopowo wykazywała znaczne zróżnicowanie warstwy zewnętrznej i wewnętrznej do badań składu mineralnego i chemicznego wydzielono z niej dwie podróbki 1w reprezentującą część wewnętrzną oraz 1z reprezentującą warstwę zewnętrzną.

Oznaczono skład fazowy próbek na dyfraktometrze Empirian firmy Panalytical. W czasie pomiaru używano lampy Cu, napięcie wynosiło 40 [kV], natężenie 30 mA. Skład chemiczny próbek oznaczono metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) na spektrometrze ZSX Primus II Rigaku. Napięcie wynosiło 4kW, zaś natężenia 60 kV. Zastosowany detektor pozwalał na analizę zawartości pierwiastków z zakresu Be-U.

Próbki poddano testom wymywalności. Przeprowadzono je zgodnie z normą PN-EN 12457-4. W eluatach oznaczono zawartość Zn, Pb, Mn, Cr, Ni, Cu, As, Sr, Sb. Oznaczenia tych pierwiastków wykonano przy użyciu spektrometru emisyjnego ICP-AES Jobin-Yvon 2000 z plazmą sprzężoną indukcyjnie. Zawartość siarczanów oznaczono fotometrycznie przy użyciu fotometru LF 205 Slandi.

15.3 WYNIKI BADAŃ

15.3.1 Opis makroskopowy próbek

Poddane badaniom próbki stanowiły nieregularne bryłki wielkości kilku do kilkunastu centymetrów. Na powierzchni pokryte były one szarobrunatnym nalotem stanowiącym prawdopodobnie produkt utleniania zawierający w swym skaldzie hematyt.

Na świeżych przełamach próbki wykazywały zróżnicowanie barwy oraz cech strukturalno teksturalnych. Opis makroskopowy próbek przedstawiono w tabeli 15.1 oraz na fotografiach (rys. 15.2-15.6).

Nr próbki	Opis makroskopowy					
1	Fragment żużla wielkości pięści, na powierzchni barwy szarej z odcieniem beżowym, w niektórych miejscach występują białe naloty, które silnie burzą z HCl, co wskazuje na obecność kalcytu lub aragonitu. Na świeżym przełamie ujawnia się strefowa budowa próbki, w części zewnętrznej materiał ma barwę ciemnoszarą i wykazuje półmetaliczny połysk. Ta zewnętrzna warstwa ma grubość 1-2 cm. Strefa wewnętrzna stanowi prawdopodobnie fragment ceramicznej wykładki pieca hutniczego, ma barwę brunatno-beżową z jasnymi ziarnami dochodzącymi do kilku milimetrów. Przypomina klinkier (rys. 15.2).					
2	Obły fragment żużla, na powierzchni pokryty szarobrunatnym nalotem, na świeżym przełamie jasno szary z licznymi ziarnami metalicznymi oraz fragmentami niespalonego węgla. Tekstura porowata, pory o zaokrąglonych krawędziach, drobne wielkości do 3 mm. (rys. 15.3).					
3	Nieregularny fragment żużla o barwie brunatnej, miejscami szarej. Na powierzchni zachowane ślady płynięcia roztopionego materiału. Na świeżym przełamie ujawnia się barwa ciemnoszara lokalnie z wiśniowymi nalotami (prawdopodobnie spowodowane przez obecność hematytu). Widoczne drobne kryształki o połysku szklistym do diamentowego. Tekstura porowata, występują liczne owalne pory dochodzące wielkością do 1 cm. (rys. 15.4).					
4	Owalny fragment żużla, na powierzchni barwy brunatnej z białymi nalotami. Na przełamie szary z ciemnoszarymi ziarnami o cechach zbliżonych do łupka węglowego oraz wyraźnymi białymi żyłkami wypełniającymi spękania. Żyłki oraz naloty intensywnie reagują z HCl, co wskazuje na obecność węglanów wapnia (kalcytu lub aragonitu). (rys. 15.5).					
5	Fragment żużla o nieregularnych kształtach, na powierzchni barwy brunatnej, na świeżym przełamie szary z zielonkawym odzieniem. Tekstura porowata, pory owalne i nieregularne, o wielkości do 7 mm. Wewnątrz porów widoczne bardzo drobne kryształki o połysku diamentowym. (rys. 15.6).					

Tabela 15.1 Opis makroskopowy próbek





Rys. 15.2 Próbka nr 1, widoczne dwie strefy różniące się barwą i cechami petrograficznymi

Rys. 15.3 Próbka nr 2, widoczne pozostałości węgla oraz pory



Rys. 15.4 Próbka nr 3



Rys. 15.5 Próbka nr 4, widoczne białe żyłki węglanu wapnia wypełniające spękania



Rys. 15.6 Próbka nr 5, widoczne liczne pory w szarozielonej masie

15.3.2 Skład mineralny

Badania mikroskopowe oraz analiza składu fazowego próbek pozwoliły na zidentyfikowanie składników mineralnych występujących w badanych próbkach. W zewnętrznej części próbki 1 (podróbka 1z) stwierdzono obecność szarobeżowej masy podstawowej, w której występowały liczne minerały nieprzeźroczyste, głównie o nieregularnych kształtach. Obserwowano także spękane ziarna kwarcu i cienkie pręciki mullitu, (rys. 15.7) pory często wypełnione były gipsem (rys. 15. 8).

Obserwacje mikroskopowe potwierdzone zostały badaniami dyfrakcyjnymi, ponadto badania te pozwoliły, poza gipsem, kwarcem i mullitem, zidentyfikować piroksen, akermanit, hematyt oraz ghanit – spinel zawierający Zn (rys. 15.13). Składnik ten jest prawdopodobnie głównym nośnikiem cynku, którego w tej próbce występuje w ilości powyżej 2% (tab. 15.2). Stwierdzono także obecność głównych refleksów pochodzących od trydymitu i cristobalitu.

Podpróbka 1w, reprezentująca wewnętrzną część próbki 1 wykazała odmienny skład mineralny. W szarej, izotropowej masie, która miejscami zabarwiona była na pomarańczowo drobnodyspersyjnym hematytem występowały pojedyncze spękane i obtopione ziarna kwarcu (rys. 15.9) oraz skupienia krzemionki. Obserwowano także skupienia mullitu. Na dyfraktogramie najsilniejsze refleksy pochodziły od mullitu oraz trydymitu, stwierdzono także obecność akermanitu oraz gahnitu, który prawdopodobnie jest nośnikiem cynku.



Rys. 15.7 Z prawej obtopione ziarno kwarcu, w centrum ciemnobrunatne szkliwo z igiełkami mulitu. Próbka 1z, pow. 100x, nikole równoległe



Rys. 15.8 Okrągła pora wypełniona gipsem, z lewej i u góry spękana ziarna kwarcu. Próbka 1z, pow. 100x nikole skrzyżowane







Rys. 15.10 Prakryształy piroksenów. Próbka 2, pow. 100x, nikole skrzyżowane

Próbka 2 w badaniach mikroskopowych cechowała się obecnością ciasta zbudowanego z bardzo drobnych kryształów (prawdopodobnie plagioklazów i piroksenów), w którym znajdowały się pojedyncze obtopione i spękane ziarna kwarcu, a także prakryształy piroksenów (rys. 15.10). Obserwowano także nieprzezroczyste minerały o pokroju kostkowym oraz brunatne, na obrzeżach przeświecające kryształy hematytu. W porach występowały promieniste skupienia minerałów węglanowych (rys. 15.11 i 15.12). Identyfikacja faz metodą XRD (rys. 15.14) potwierdziła obecność w próbce kwarcu, plagioklazów, hematytu i piroksenów, ponadto zidentyfikowano wyraźne refleksy pochodzące od gipsu i akermanitu. Analiza wartości dhkl przyporządkowanych do piroksenu, a także jego cech optycznych obserwowanych mikroskopowo pozwala stwierdzić, że piroksen ten ma cechy zbliżone do augitu. Stwierdzono także występowanie głównych refleksów pochodzących od magnetytu, co pozwala wnioskować, że kryształy nieprzezroczyste to właśnie ten minerał.



Rys. 15.11 Promieniste skupienie kryształów kalcytu. Próbka 2, pow. 200x, nikole równoległe



Rys. 15.12 Jak obok, nikole skrzyżowane

SYSTEMY WSPOMAGANIA w INŻYNIERII PRODUKCJI Geochemia i Geologia Środowiska Terenów Uprzemysłowionych z. 5(17)



Rys. 15. 13 Dyfraktogram próbki 1z G - gips, Ak - akermanit, M - mulit, Q - kwarc, Tr - trydymit, Cr - cristobalit, Px - piroksen, H – hematyt, Ga – ghanit



Rys. 15.14 Dyfraktogram próbki 2 G - gips, Q - kwarc, Px -piroksen, Pl - plagioklaz, Ma - magnetyt, Ak - akermanit



Rys. 15.15a Minerały nieprzezroczyste oraz igiełkowe kryształy gipsu krystalizujące w porze. Próbka 4, pow. 100x, nikole równoległe



Rys. 15.15b Jak obok, nikole skrzyżowane

2016



Rys. 15.16a Zielonkawo zabarwione pirokseny, plagioklazy i minerały nieprzezroczyste o pokroju kostkowym. Próbka 5, pow. 100x, nikole równoległe



Rys. 15.16b Jak obok, nikole skrzyżowane

Skład ten potwierdzono metodą XRD, ponadto podobnie jak w próbce nr 2 stwierdzono wyraźne refleksy pochodzące o plagioklazu – minerał ten prawdopodobnie jest podstawowym składnikiem ciasta skalnego – akermanitu, hematytu, magnetytu, a także spinelu.

Próbka nr 4 w obrazie mikroskopowym cechowała się obecnością dużych skupisk minerałów nieprzezroczystych o nieregularnych pokrojach. Stwierdzono także obecność ziaren kwarcu, piroksenów oraz wtórnych węglanów i siarczanów wypełniających pory i szczeliny (rys. 15.15a,b). Na dyfraktogramie poza kwarcem, gipsem i hematytem ujawniły się refleksy pochodzące od plagioklazów, piroksenów, magnetytu, akermanitu i prawdopodobnie spinelu.

Obraz mikroskopowy próbki 5 wykazał jej odmienny pod względem strukturalnym charakter (rys. 15.16a,b). O ile w poprzednio opisanych próbkach podstawową masę stanowiły szkliwo lub ciasto zbudowane z bardzo drobnych kryształów, to w próbce nr 5 przeważają duże i dobrze wykształcone kryształy piroksenów, a także plagioklazów kwaśnych, i minerałów nieprzezroczystych.



Potwierdzeniem tych obserwacji jest derywatogram (rys. 15.17), na którym zidentyfikowano refleksy pochodzące od piroksenu, gipsu, plagioklazów i kwarcu.

Skład mineralny, jaki został zidentyfikowany w próbkach jest zbliżony do składu odpadów pochodzących z innych składowisk odpadów z hutnictwa Zn-Pb [3]. Wyjątek stanowi zidentyfikowany w próbce nr 1 mullit, który prawdopodobnie nie jest związany bezpośrednio z odpadami hutniczymi, jego źródłem jest fragment ceramicznej wykładki pieca.

15.3.3 Skład chemiczny próbek

Skład chemiczny badanych próbek wykazuje wiele cech wspólnych. Wyjątek stanowi próbka 1w (wewnętrzna część próbki 1), której skład chemiczny znacząco odbiega od pozostałych. Jest to prawdopodobnie spowodowane jej innym charakterem petrograficznym oraz genezą materiału.

Głównym składnikiem próbek: 1z, 2, 3, 4 i 5 jest SiO2, którego zawartość waha się od 27,58% do 33,90%. Zawartość Fe2O3 wynosi od 13,53% do 18,57% zaś CaO od 11,42% do 18,6%. Zawartość Al2O3 jest silnie zróżnicowana i waha się od 6,77% do 16,01%. Także SO3 wykazuje duże zróżnicowanie od 2,08% do 12,27%. Wysoką zawartość wykazał także MgO od 3,5% do 8,71%. Zawartość CO2 wahała się od 3,21% do 6,39%, wyjątek stanowiła próbka 2, w której składnik ten osiągnął prawie 25%. Było to spowodowane obecnością pozostałości węgla. Pozostałe główne składniki nie przekraczały jednego procenta zawartości.

Skład próbki 1w był wyraźnie odmienny. Dominowało w nim SiO2 (prawie połowa składu) oraz Al2O3 (34,29%). Zawartość Fe2O3 wynosiła 3,42%, zaś CO2 niespełna 3%. Łącznie te 4 składniki stanowiły ponad 90% masy badanej próbki.

Spośród oznaczonych w próbkach metali i pierwiastków śladowych najwyższy udział wykazały: Zn oraz Pb. Zawartość Zn wahała się od 0,8% do 5,5%, zaś udział Pb od 0,1% do 0,7%. Mając na uwadze fakt, że zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska (Dz. U. Nr 116, poz. 978 z dnia 29 czerwca 2005 r.) kryterium bilansowości złóż kopalin dla Zn i Pb jest spełnione, jeśli suma Zn i Pb wynosi powyżej 2%, zasadne wydaje się przeanalizowanie możliwości odzysku tych metali z odpadu. W próbkach 1z, 2, 3, 4 i 5 najwyższe stężenia wykazały: As (od 827 ppm do 2550 ppm), Cu (od 748 ppm do 2030 ppm), Ba (od 823 ppm do 1630 ppm), Sr (od 261 ppm do 477 ppm), Cr (od 119 ppm do 246 ppm) oraz Ni (od 103 ppm do 246 ppm). Próbka 1w wykazała w większości przypadków niższe zawartości badanych pierwiastków, wyjątek stanowiły: Ni, Rb i Zr (tab. 15.2).

Clubadnile	Jednostka	Próbki						
SKIAUIIIK		1w	1z	2	3	4	5	
SiO ₂		49,68	30,42	27,96	29,29	27,58	33,90	
Al ₂ O ₃		34,29	16,01	9,35	8,70	6,77	10,18	
Na ₂ O		0,00	0,05	0,49	0,21	0,26	0,00	
K ₂ O		0,92	0,58	0,77	0,32	0,56	0,71	
CaO		1,36	15,27	11,42	24,36	18,60	18,29	
MgO		0,87	5,53	3,50	8,71	7,21	6,68	
Fe ₂ O ₃		3,42	13,53	13,78	14,12	18,57	17,56	
MnO		0,04	0,45	0,58	0,54	1,01	0,57	
P ₂ O ₅		0,15	0,13	0,13	0,17	0,13	0,22	
TiO ₂		0,99	0,55	0,50	0,48	0,29	0,49	
SO 3		0,20	8,30	4,32	7,11	12,27	2,08	
CO ₂		2,97	6,39	24,99	4,16	5,09	3,21	
Cl		0,0000	0,0086	0,0183	0,0000	0,0000	0,0000	
Zn		4,7200	2,0500	0,8130	1,3700	0,9040	5,5000	
Pb		0,1280	0,2290	0,7220	0,1410	0,3120	0,0991	
V	06 mag	0,0000	0,0174	0,0127	0,0000	0,0110	0,0000	
Со	% IIIdS.	0,0057	0,0000	0,0072	0,0000	0,0000	0,0000	
Cr		0,0000	0,0246	0,0127	0,0180	0,0123	0,0119	
Ni		0,0489	0,0246	0,0148	0,0103	0,0111	0,0172	
Cu		0,0127	0,1110	0,2030	0,0748	0,1060	0,1030	
Ga		0,0066	0,0000	0,0027	0,0000	0,0000	0,0000	
As		0,0155	0,1580	0,2550	0,0745	0,1650	0,0827	
Rb		0,0088	0,0040	0,0050	0,0015	0,0037	0,0042	
Sr		0,0256	0,0257	0,0398	0,0375	0,0261	0,0477	
Y		0,0038	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0027	
Zr		0,0733	0,0138	0,0240	0,0242	0,0127	0,0257	
Nb		0,0025	0,0018	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016	
Cd		0,0000	0,0000	0,0094	0,0000	0,0000	0,0000	
Sb		0,0000	0,0234	0,0206	0,0000	0,0000	0,0260	
Ba		0,0512	0,0802	0,0905	0,0916	0,0823	0,1630	
Th		0,0000	0,0000	0,0024	0,0000	0,0000	0,0006	
Suma		100	100	100	100	100	100	

Tabela 15.2 Skład chemiczny próbek kruszywa sztucznego wyprodukowanego na bazie odpadów Zn-Pb

15.3.4 Testy wymywalności

Do analizy zawartości w eluatach wytypowano pierwiastki, których koncentracja w badanych próbkach była najwyższa. W teście wymywalności próbka 1 nie została rozdzielona na dwie podróbki, gdyż w środowisku naturalnym materiał ten podlega oddziaływaniu środowiska wodnego jako całość. Stężenia składników uzyskane w eluatach przedstawiono w tabeli 15.3.

Najwyższe koncentracje w eluatach wykazał Zn, wahały się one od 81 do 125 mg/dm³. Jest to zapewne spowodowane wysoką zawartością tego pierwiastka w badanym kruszywie. Mn i Pb wykazały zdecydowanie niższe koncentracje (10-25 mg/dm³). Zawartości Ni i Cu były o rząd wielkości niższe (4-9 mg/dm³), zawartości Sr oscylowały od 0,5 do 1 mg/dm³, Cr, As i Sb jedynie w części próbek przekroczyły granice detekcji.

Zaznaczyć należy, że we wszystkich eluatach doszło do przekroczenia dopuszczalnej zawartości Zn, Pb, Ni, Cu, zaś w części także As i Sb.

Na saéhlei	Składnik [mg/dm ³]								
NF PFODKI	Zn	Pb	Mn	Cr	Ni	Cu	As	Sr	Sb
1	125,4	15,4	24,5	0,22	7,4	8,5	0,14	1,1	0,55
2	110,5	21,4	22,1	0,34	8,7	7,9	0,15	1,5	0,49
3	95,9	12,8	19,3	no	5,6	5,5	no	0,55	no
4	115,7	19,5	21,9	no	5,3	4,9	no	0,98	0,22
5	81,3	10,8	10,5	no	4,1	5,2	0,11	0,54	no
Wartość dopuszczalna *	2	0,5	b.d.	0,5	0,5	0,5	0,1	b.d.	0,3.

Tabela 15.3 Zawartość wybranych pierwiastków w eluatach

*Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń dla niektórych substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego według Rozporządzenia Ministra Środowiska Dz.U. 2014 poz. 1800 z dnia16 grudnia 2014 r

Porównując zawartość badanych pierwiastków w próbkach oraz ilości jakie przeszły do eluatu wydaje się, że są one relatywnie niewielkie. Spowodowane to może być dużą zawartością CaO i MgO, które będą przeciwdziałały zakwaszaniu się roztworu. Pamiętać jednak należy, że wymywanie zgodnie z procedurą normową jest bardzo krótkie, zaś procesy w środowisku hipergenicznym zachodzić będą stale, więc emisja metali z kruszywa może być rozłożona na wiele lat.

Z uwagi na wysoką zawartość siarki w próbkach w eluatach oznaczono także zawartość siarczanów. Jak widać w tab. 15.4 ilość siarczanów wahała się od 147 do 924 mg/dm³, i tylko w przypadku próbki 4 przekraczała wartość dopuszczalną. Był to eluat uzyskany z próbki o największej zawartości siarki.

Próbka	SO ₄ ² [mg/dm ³]			
1	398			
2	336			
3	357			
4	924			
5	147			
Wartość dopuszczalna*	500			
*zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska				
z dnia 18 listopada 2014				

Tabela 15.4 Zawartość siarczanów SO42 w eluatach

15.4 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zbadane próbki kruszywa cechowały się dość znacznym zróżnicowaniem składu mineralnego. Większość zidentyfikowanych minerałów w warunkach naturalnych charakterystyczna jest dla procesów wysokotemperaturowych. W większości próbek występował gips, w części także węglany. Minerały te są produktami przeobrażeń hipergenicznych odpadów.

Zbadane kruszywo sztuczne wytworzone na bazie odpadów z hutnictwa cynku i ołowiu wykazuje wysoką zawartość tych metali. Zawartość ta jest na tyle znacząca, że zasadne wydaje się przeanalizowanie możliwości odzysku Zn i Pb z odpadów.

Poza Zn i Pb w badanym kruszywie stwierdzono obecność wielu innych pierwiastków, w tym potencjalnie szkodliwych dla środowiska, jak: Cr, Cu, Ni, As, Sb.

2016

z. 5(17)

Przeprowadzone testy wymywalności wykazały, że metale te mogą przechodzić do roztworów. Pomimo, że zawartości metali w roztworach były niskie w porównaniu do zawartości w próbkach, to w przypadku Zn, Pb, Ni, Cu a w części próbek także As i Sb nastąpiło znaczne przekroczenie dopuszczalnych poziomów zawartości tych składników przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi (Dz. U. 2014 poz. 1800 z dnia16 grudnia 2014 r).

Kruszywo sztuczne wyprodukowane na bazie odpadów z hutnictwa Zn i Pb może stanowić potencjalne źródło zanieczyszczeń wód lub gleby. Brak unormowań prawnych w zakresie produkcji i stosowania takich kruszyw powoduje, że jest ono stosowane między innymi do utwardzania nawierzchni, jako podbudowa dróg itp. W przypadku stosowania takiego kruszywa zasadne wydaje się ograniczenie możliwości penetrowania przez wody opadowe, w celu zminimalizowania możliwości wymywania szkodliwych substancji z kruszywa.

LITERATURA

- [1] Z. Adamczyk, K. Nowinska. "Environmental mobility of trace elements present in dusts emitted from Zn-Pb metallurgical processes", *Environ Earth Sci*, 75:956, 2016.
- [2] I. Jonczy "Formy występowania wybranych metali w żużlach hutniczych na tle ich właściwości geochemicznych", *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Tom 28, Zeszyt 1, 2012.
- [3] I. Jonczy, J. Nowak, A. Porszke, E. Strzałkowska. *Phase components of selected mineral waste materials in microscope images*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [4] K. Nowinska, Z. Adamczyk. "Mobilność pierwiastków towarzyszących odpadom hutnictwa cynku i ołowiu w środowisku", *Górnictwo i Geologia*, Tom 8, Zeszyt 1, 2013.
- [5] M. Pozzi, K. Nowinska. "Szacowanie ilości metali ciężkich w składowisku odpadów niebezpiecznych huty cynku "Miasteczko Śląskie"", *Górnictwo i Geologia*, Tom 5 Zeszyt 4, 2010.
- [6] PN-EN 12457-4 Charakteryzowanie odpadów Wymywanie Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 czerwca 2005 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie kryteriów bilansowości złóż kopalin Dz. U. Nr 116, poz. 978 z dnia 29 czerwca 2005 r.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego Dz.U. 2014 poz. 1800 z dnia16 grudnia 2014 r.

SKŁAD CHEMICZNY PIRYTU W MIESZANCE WSADOWEJ DO PIROMETALURGICZNEGO PROCESU OTRZYMYWANIA CYNKU I OŁOWIU

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań mineralogicznych i chemicznych kruszywa sztucznego wyprodukowanego na bazie starych odpadów z hutnictwa Zn-Pb. Skład mineralny zdominowany był przez minerały powstające w procesie hutniczym w wyniku oddziaływania wysokiej temperaturze (pirokseny, plagioklazy, mulit, magnetyt, spinele) oraz minerały wtórne powstałe w wyniku procesów hipergenicznych (gips, węglany). W składzie chemicznym dominowały: SiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO a także Al₂O₃. Stwierdzono także wysoką zawartość Zn, która dochodziła nawet do 5,5%. Inne zidentyfikowane pierwiastki występujące w kruszywie to między innymi: Pb, Mn, Cr, Ni, Cu, As, Sr, Sb. Przeprowadzone testy wymywalności wykazały, że ilości metali jakie przechodzą do eluatu przekraczają dopuszczalne normy.

Słowa kluczowe: odpady Zn-Pb, kruszywa sztuczne, cynk, ołów, eluaty, metale ciężkie, Orzeł Biały

MINERAL AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE ARTIFICAL AGGREGATE PRODUCED ON THE BASIS OF Zn-Pb METALLURGICAL WASTES

Abstract: The paper presents results of mineralogical and chemical studies of artificial aggregate produced on the basis of the old metallurgical Zn-Pb wastes. Mineral composition is dominated by minerals formed during metallurgical process as a result of high temperature interaction (pyroxene, plagioclase, mullite, magnetite, spinel) and secondary minerals formed as a result of hypergenic processes (gypsum, carbonates). In the chemical composition SiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO dominate, but also Al₂O₃. The high concentration of Zn (even 5,5%) were also observed. Other elements identified in the artifical aggregate are: Pb, Mn, Cr, Ni, Cu, As, Sr, Sb. The leaching tests showed that the amounts of elements which were leached to the eluates exceed standards.

Key words: Zn-Pb wastes, artifical aggregate, zinc, lead, eluates, heavy metals, Orzeł Biały

dr inż. Jacek Nowak Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii Instytut Geologii Stosowanej ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice e-mail: jacek.nowak@polsl.pl

Data przesłania artykułu do Redakcji:06.2016Data akceptacji artykułu przez Redakcję:09.2016