ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2003
Seria: GÓRNICTWO z.256 Nr kol. 1592

Lidia CHODYNIECKA
Politechnika Śląska, Instytut Geologii Stosowanej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2

WPŁYW ZWAŁOWISK ODPADÓW HUTNICZYCH NA ŚRODOWISKO GÓRNEGO ŚLĄSKA

Streszczenie. Odpady hutnicze po produkcji żelaza, cynku i ołowiu zgromadzone na zwałowiskach mają bardzo zróżnicowany skład chemiczny składników głównych, zawierają także znaczne ilości metali ciężkich, w tym ołowiu, chromu, niklu, manganu, cynku i in. Odpady zbudowane są ze szkliwa oraz kilku generacji minerałów w różnym stopniu podatnych na wietrzenie. W czasie wietrzenia uwalniane metale ciężkie przemieszczają się w zwałowisku a także poza jego obręb. Zwałowiska powinny być rewitalizowane poprzez zagospodarowanie ich terenów na cele rekreacyjne.

THE METALLURGIC WASTES STORAGE IMPACT ON THE UPPER SILESIAN ENVIRONMENT

Summary. The metallurgic wastes formed during iron, lead and zinc production, accumulated on deposits present very diverential chemical constitution of main components. The wastes contains also considerable quantities of heavy metals: lead, chrome, nickel, manganese, zinc and the others. The wastes are built of glaze as well as several generations of minerals. The minerals present different degree of susceptibility on weathering. During the weathering heavy metals are liberated and migrate in deposit and outside of it. Storage should be restored by farm implements of their terrains for recreational using.

Wydobywanie rud i wytapianie metali żelaza, ołowiu, srebra i cynku odbywało się na Śląsku od dawna. Eksploatowanymi rudami żelaza były rudy darniowe – limonity, w mniejszych ilościach syderyty ilaste, rudami ołowiu i srebra była galena, rudami cynku sfaleryt i galmany.

Pierwszym pisanym dokumentem mówiącym o wydobywaniu w okolicach Bytomia srebra, ołowiu, a także żelaza jest wydana w 1136 roku przez papieża Inocentego II bulla gnieźniańska [5,8]. Do zabezpieczenia wyrobisk górniczych i wytopu metali potrzebne były znaczne ilości drewna, nastąpił wyrąb lasów. Ubytek lasów był tak znaczny, że Książe Jan Opolski dla ich ochrony wydaje w 1528 roku ordynację „...aby drewna nie rąbali bez wiadomości a pozwolenia naszego hetmana świerklańskiego..." [5]. Dowodzi to, że już w tym czasie nastąpił konflikt przemysłu ze środowiskiem. Wokół kuźnic, a później hut składowane były odpady. Zwałowiska tych starych odpadów obecnie są słabo zauważalne w krajobrazie, dopatrzeć się ich można np. w rejonie Raciborza i Tarnowskich Gór, gdzie tworzą niewielkie wzniesienia.

Intensywny rozwój hutnictwa nastąpił w XVIII wieku, który trwał do XX wieku. W 1703 roku zainstalowano na Śląsku wielki piec hutniczy, wygasły wtedy dymarki i kuźnice.

W 1769 roku pracuje już 14 wielkich pieców, do których dostarczane są rudy z kilkunastu kopalń podziemnych [7].

Tabela 1

Produkcja stali, cynku i ołowiu na Śląsku w latach 1850-1959, (tys.ton) [5,6]

Rok	Stal	Cynk	Ołów
1850	62	29	0,4
1870	231	36	7,4
1890	508	89	19,6
1910	901	140	41,2
1930	476	23	22,8
1950	2515	110	42,0

W 2000 roku w Polsce produkcja wynosiła: stali 10.498 tys. t, cynku 179 tys. t, ołowiu 55,9 tys. t [9].

Wokół zakładów hutniczych powstają zwałowiska zajmujące wiele hektarów powierzchni, na której nagromadzone są miliony ton odpadów.

Odpady hutnictwa żelaza

Hutnictwo żelaza opierało się na surowcach ze złóż krajowych, a w miarę ich wyczerpywania lub nieopłacalności wydobycia - na rudach importowanych. Obecnie hutnictwo pracuje wyłącznie na surowcach importowanych, które pochodzą między innymi ze złóż Rosji, Ukrainy, Brazylii, przetapiany jest także złom. Zależnie od przeznaczenia stali dodawane są do rud różne dodatki uszlachetniające, zmienne są także topniki.

Przyjmuje się, że przy pozyskaniu 1 tony stali powstaje 1,3 tony odpadów. Zależnie od technologii produkcji stali, powstają zróżnicowane żużle, np. w Hucie Katowice tworzą się żużle konwertorowe, wielkopiecowe, grzewcze i pieców wgłębnych różniące się między sobą składem chemicznym i budową mineralną. Żużle stanowią 80% masy odpadów, pozostałe to pyły, zgorzel, popioły, gruz z materiałów ogniotrwałych okładzin pieców, odpady formierskie i inne. Zróżnicowane odpady huty składowane są na jednym wspólnym składowisku.

Zróżnicowany wsad i technologie odzwierciedlają się w składzie chemicznym i mineralnym odpadów. Skład chemiczny odpadów z poszczególnych hut, a nawet jak np. w jednym zwałowisku Huty Katowice – Lipówka, zależnie od miejsca próbowania jest silnie zróżnicowany, np. Fe_2O_3 wynosi od 1,87 do 56,00%, Mn od ilości śl. do 15,27%, CaO – 0,67 do 41,45%. Obok głównych składników chemicznych występują także metale ciężkie (tab. 2).

Skład mineralny żużli jest niejednorodny, w inwentarzu występuje kilka generacji minerałów:

- minerały pierwotne wprowadzone do pieca wraz z wsadem i nie przeobrażone w czasie procesu hutniczego – kwarc, skalenie, granaty, cyrkon, a także magnetyt (I), są one silnie spękane, nadtopione,
- minerały powstałe w czasie stygnięcia stopu: spinele - chromopikotyt, alumochromit, magnetyt (II); krzemiany wapnia i magnezu – monticzellit, merwinit; krzemiany glinu – mullit i sillimanit; tlenki – hematyt i peryklaz. W znacznych ilościach występuje szkliwo, w którym gromadzą się krople metalu,
- trzecią generację stanowią składniki powstałe w czasie wietrzenia odpadów: goethyt, brucyt, kalcyt, portlandyt oraz amorficzna substancja.

Metale ciężkie nie tworzą samodzielnych minerałów, lecz wchodzą w struktury powszechnie występujących, a także ukryte są w szkliwie i substancji amorficznej.

Struktura odpadów jest mikrokrystaliczna, szklista, czasami pylasta. Tekstura jest porowata, często pory są otwarte, pozwalające na infiltrację w nie roztworów.

Tabela 2

Analizy chemiczne odpadów hutnictwa żelaza

Oznaczenie [% mas.]	Huta Mała Panew	Huta Pokój	Huta Katowice	
	1	2	3	4
SiO_2	57,05	29,83	38,12	12,60
TiO_2	0,20	0,10	0,10	1,06
Al_2O_3	8,42	7,70	6,98	19,47
Fe_2O_3	10,10	4,56	1,87	56,00
FeO	6,00	0,39	0,25	8,11
MnO	1,16	15,27	-	-
MgO	2,99	7,23	7,72	0,48
CaO	8,20	29,04	41,45	0,67
Na_2O	0,42	0,16	0,26	0,36
K_2O	0,72	0,01	0,52	0,21
CO_2	0,87	0,50	-	śl.
SO_3	0,14	3,20	2,55	śl.
H_2O	4,00	2,50	0,39	1,20
suma	100,27	100,49	100,21	100,16
Metale ciężkie [ppm]	1	2	3	4
Cu	350	93	63	57
Pb	110	1.631	27	30
Zn	120	510	104	80
Ni	500	393	375	276
Cd	20	49	30	śl.
Cr	13.800	40	345	176
As	30	n.o.	30	20

Odpady hutnictwa cynku i ołowiu

Hutnictwo cynku i ołowiu wykorzystuje rudy krajowe, importowane [1], a także złom. Ilość odpadów hutniczych znacznie przewyższa masę uzyskanych wytopów. Są to szlaki hutnicze, okruchy obudowy pieców, pyły i inne.

Głównymi składnikami chemicznymi odpadów są żelazo (Fe_2O_3 do 32,82%), krzemionka (~ 22%) i wapń (5 - 15,92%), obecna jest także w zmiennych ilościach siarka. Na uwagę zasługuje znaczna zawartość metali ciężkich w omawianych odpadach, wśród nich wysoka zawartość ołowiu dochodząca do 8.647 ppm (tab.3 an. 1, 2).

W składzie mineralnym odpadów występują minerały powstałe w czasie zastygania szlaki: spinele – gahnit, magnetyt, franklinit; krzemiany – pirokseny, melility; tlenki – hematyt; siarczki – oldhamit, a także skupienia metaliczne i znaczne ilości szkliwa. W czasie wietrzenia zwałowiska powstają goethyt, hematyt, gips, anglezyt, szkliwo ulega dewitryfikacji, powstaje amorficzna substancja.

Tabela 3

Analizy chemiczne odpadów hutnictwa cynku i ołowiu

Oznaczenie [% mas]	Huta Rozamunda [3]	Huta Hugo [4]	Odpad ulica Stawowa, Ruda Śląska [2]
	1	2	3
SiO_2	21,48	21,74	8,12
TiO_2	0,69	n.o.	n.o.
Al_2O_3	7,96	2,66	3,41
Fe_2O_3	32,82	25,62	25,17
FeO	3,45	8,45	13,30
CaO	15,92	5,04	10,97
MnO	0,20	0,08	7,24
MgO	1,32	6,74	3,74
Na_2O	0,16	1,13	0,21
K_2O	śl.		0,05
SO_3	3,07	0,88	1,42
straty prażenia	13,11	27,56	25,81
suma	99,86	99,90	100,00
Metale ciężkie [ppm]	1	2	3
Cu	1.847	200	93
Pb	8.647	6.100	1.632
Zn	1.394	5.300	510
Ni	117	40	393
Cd	89	300	49
Cr	22	n.o.	40
Hg	226	n.o.	n.o.

Wpływ zwałowisk na środowisko

Odpady hutnicze są lokowane w bliskim sąsiedztwie hut. Stare zwałowiska tworzą niewielkie wzniesienia wskazujące lokalizację hut dawno już zlikwidowanych. Wyraźnie natomiast zaznaczają się na Śląsku zwałowiska utworzone w XIX i XX wieku. Występują one na terenie Chorzowa, Rudy Śląskiej, Świętochłowic, Bytomia i in., zajmują wielohektarowe powierzchnie, a ich wysokość dochodzi do kilkudziesięciu metrów.

Zwałowiska są zwykle odsłonięte, miejscami tylko pokryte skąpą roślinnością, z ich powierzchni wywiewane są pyły zanieczyszczające okolicę.

Odpady pod wpływem atmosferycznych opadów i wód ulegają wietrzeniu, strefa poddana ich penetracji sięga ~ 1,5 metra w głąb zwałowiska. Wody w zwałowisku ulegają pod wpływem zawartej w odpadach siarki zakwaszeniu, co znacznie podnosi ich agresywność. Najbardziej podatne na wietrzenie jest szkliwo, które przeobraża się w amorficzną substancję. Głębsze partie zwałowiska zawierają znaczne ilości szkliwa – są bardzo słabo zwietrzałe. W wyniku wietrzenia uwalniane pierwiastki – metale ciężkie przemieszczają się w głębsze partie, a także poza jego obręb skażając otoczenie. Wewnętrzne partie zwałowisk zawierają znaczne ilości metali ciężkich (tab. 3 an. 1). Pewne ograniczenie migracji pierwiastków stanowi w niektórych zwałowiskach większa zawartość wapnia i magnezu działająca neutralizująco na kwaśne roztwory i tym samym utrudniająca przemieszczanie się metali ciężkich. Mała ruchliwość metali ciężkich w zwałowiskach związana jest także ze znaczną obecnością w nich amorficznej substancji i wodorotlenków żelaza o dużych własnościach sorpcyjnych.

W wielu rejonach Śląska nastąpiła kumulacja procesów dewastujących środowisko. Pod starymi zwałowiskami hutniczymi prowadzona była eksploatacja pokładów węgla. W wyniku działalności górniczej nastąpiła denudacja terenu i zwałowiska hutnicze znalazły się

w obniżeniach i nieckach, są zrównane z powierzchnią, czasami znajdują się w zalewiskach. Takie utwory znajdują się np. w Rudzie Śląskiej przy ulicy Stawowej [2].

Zwałowiska te są trudno dostrzegalne, a zawarte w nich odpady bardzo silnie przeobrażone. Odzwierciedla się to w ich składzie chemicznym (tab. 3 an. 3), dominującymi składnikami są żelazo, wapń i mangan, zawierają także znaczne ilości metali ciężkich.

Skład mineralny jest ubogi, wyróżniono kalcyt, kaolinit, kwarc, dolomit, a także złożone mieszaniny wodorotlenków żelaza i manganu, są to typowe produkty przeobrażeń chemicznych odpadów [2].

Na podstawie składu chemicznego i mineralnego nie można się jednoznacznie wypowiedzieć o ich związku z rodzajem hutnictwa. Obecność w nich tak znacznej ilości metali ciężkich wskazuje, że pierwiastki te są zaadsorbowane przez wodorotlenki żelaza i manganu i mimo silnego przeobrażenia odpadów mogą się utrzymywać w danym środowisku bardzo długo.

Obecnie jest tendencja wykorzystania odpadów hutniczych. Są to odpady z produkcji bieżącej hut, jak i ze starych zwałowisk, używane głównie w drogownictwie i robotach inżynieryjnych. Decyzje o ich użytkowaniu, a zwłaszcza decyzje o likwidacji starych zwałowisk muszą być poprzedzone dokładnymi badaniami ich budowy, a zwłaszcza obecności w nich metali ciężkich.

Jak wykazano, z powierzchniowych partii starych zwałowisk znaczna część metali ciężkich została usunięta, gromadząc się w jego centralnych i dolnych partiach. Rozbiórka zwałowisk i umieszczenie odpadów w innych warunkach, a szczególnie przy zmianie pH spowoduje migrację zawartych w nich metali ciężkich do środowiska, przyczyni się do jego poważnego skażenia.

Stare zwałowiska hutnicze należy rewitalizować poprzez nawiezienie na nie gleby i pokrycie szatą roślinną, tworząc na ich obszarach tereny rekreacyjne.

Konieczna jest inwentaryzacja zwałowisk nie zaznaczających się w krajobrazie, np. dokładna ewidencja gleb śląskich. Stanowią one duże zagrożenie, gdyż na niektórych z nich prowadzone są uprawy.

LITERATURA

1. Boryczka A., Blacha L.: Hutnictwo cynku na Śląsku w XX wieku, Rudy i Metale nr 2, Katowice 2002.
2. Chodyniecka L, Dudkiewicz J.: Ostrożnie z rekultywacją składowisk odpadów hutniczych, Aura nr 12, Kraków 1996.
3. Chodyniecka L, Bartela A.: Charakterystyka mineralogiczna zwałowiska odpadów hutniczych po produkcji cynku „Rozamunda" i jego wpływ na środowisko. Zesz. Nauk. Polit. Koszalińskiej, Wydz. Budownictwa i Inż. Środowiska nr 15, Koszalin 1999.
4. Mzyk I.: Charakterystyka geochemiczna odpadów po hutnictwie rud cynkowo-ołowiowych ze zwałowiska w Rudzie Śląsliej-Wirku. Praca niepublikowana, Inst. Geol. Stosowanej, Gliwice 2003.
5. Pazdur J. (pod red.): Zarys dziejów górnictwa na ziemiach polskich SiTG. Wyd. Górniczo-Hutnicze, Katowice 1960.
6. Popiołek K.: Górnośląski przemysł górniczo-hutniczy w drugiej połowie XIX w. PWN, Katowice 1965.
7. Popiołek K.: Historia Śląska. Wyd. "Śląsk", Katowice 1984.
8. Probierz K.: Górnictwo na cenzurowanym. Wyd. Polit. Śląskiej, Gliwice 2001.
9. Rocznik statystyczny przemysłu, Warszawa 2002.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński

Abstract

Wastes deposits after iron, lead and zinc production present very differential chemical constitution. The wastes after iron production contain Fe_2O_3 from 87,00 up to 56,00%, MnO form vestigial quantity up to 15,27 %, Cr form vestigial quantity up to 13800 ppm. The wastes after lead and zinc production contain considerable quantities of heavy metals: Pb – 8646 ppm, Cu – 1847 ppm, Zn – 5300 ppm and also considerable quantities of sulphur. These elements create minerals and glaze. During the weathering, toxical elements accumulate in the weathering products mainly in amorphous substance after glaze transformation and in iron and manganese hydroxide. Weathering elements shift inside and outside of the deposit. Independently of the storage time, the wastes are dangerous for environment. The deposits should being observed continuously. Most of the wastes are being used in engineering works. The scientific research of toxical elements and theirs migration are necessary. Storage should be restored by farm implements of their terrains for recreation.