

Iwona JONCZY
Politechnika Śląska, Gliwice

ZMIENNOŚĆ KONCENTRACJI WYBRANYCH METALI W ZWAŁOWISKACH ODPADÓW HUTNICZYCH I PERSPEKTYWY ICH PONOWNEGO POZYSKIWANIA

Streszczenie. W artykule podjęto próbę oceny możliwości pozyskiwania wybranych metali z odpadów hutniczych (po hutnictwie żelaza i stali oraz rud Zn-Pb) zgromadzonych na zwałowiskach w Gliwicach-Łabędach, Chorzowie i w Rudzie Śląskiej-Wirku. Oznaczono zawartość wybranych metali ciężkich w odpadach oraz przeanalizowano ich koncentracje w poszczególnych partiach zwałowisk. Ponadto, przeprowadzono analizę składu fazowego odpadów, aby określić, z którymi składnikami odpadów związane są metale ciężkie.

VARIABILITY OF THE CHOSEN HEAVY METALS CONCENTRATION IN THE WASTE DUMPS AND POSSIBILITIES OF THEIR RECLAIMED RECOVERY

Summary. The possibilities of the recovery chosen heavy metals from the waste dumps (after iron and steel production and zinc and lead production) in Gliwice-Łabędy, Chorzów and Ruda Śląska-Wirek were presented in this article. The concentration of the chosen heavy metals were recognized in the waste material. Distribution of the concentration of heavy metals in the dumps was also analysed. Moreover the analysis of the phase composition of waste material was executed. It was done to show which waste material's components contain heavy metals.

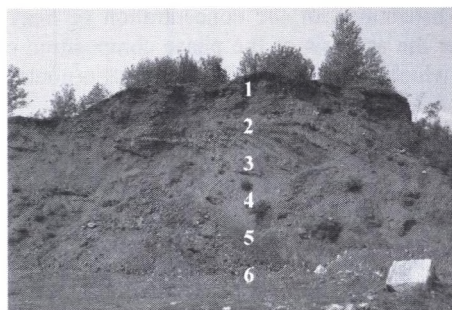
1. Wstęp

Zwałowiska odpadów hutniczych stanowią jeden z niekorzystnych elementów krajobrazu na Górnym Śląsku. Zajmują one znaczne obszary, są źródłem pylenia, a zawarte w odpadach metale ciężkie są potencjalnym źródłem zanieczyszczenia środowiska [1]. Na części zwałowisk prowadzona jest rekultywacja, część poddawana jest rozbiórce, a pozyskany w ten

sposób materiał jest wykorzystywany w pracach inżynierskich [7]. Należy jednak pamiętać, że odpady mimo długoletniego składowania nadal zawierają metale ciężkie, których stężenia mogą osiągać wartości nawet do kilku %. W takich przypadkach wykorzystanie materiału odpadowego w drogownictwie lub budownictwie jest niewskazane, gdyż przemiany fizykochemiczne zachodzące w odpadach pod wpływem kontaktu z powietrzem atmosferycznym i wodą mogą prowadzić do zmiany pH, zakwaszenia środowiska i uwalniania metali ze składników odpadów [1, 5]. W związku z tym coraz częściej pojawiają się propozycje wtórnego pozyskiwania pierwiastków z odpadów zalegających na zwałowiskach. Podjęto więc próbę oceny możliwości pozyskiwania wybranych metali na przykładzie zwałowisk: w Gliwicach-Łabędach, Chorzowie i Rudzie Śląskiej-Wirku.

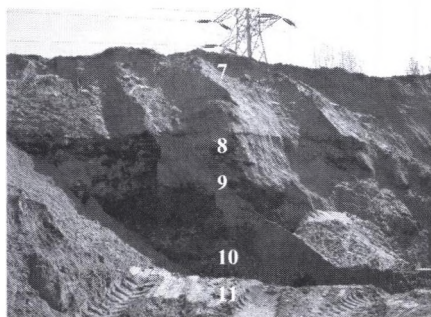
2. Zakres i metodyka badań

Zakres badań objął odpady (żużle) ze zwałowisk: Huty Łabędy w Gliwicach-Łabędach (odpady 50- i 30-letnie) i Huty Kościuszko w Chorzowie – odpady po hutnictwie żelaza i stali oraz ze zwałowiska po hutnictwie rud Zn-Pb, będącego pozostałością po dawnej cynkowni Hugo (1812-1932) w Rudzie Śląskiej-Wirku [3]. Do badań pobrano próbki z odsłoniętych pracami rozbiórkowymi skarp zwałowisk w Gliwicach-Łabędach i Chorzowie oraz z otworów wykonanych na zwałowisku w Wirku (fot. 1-3, rys. 1). Badania dotyczyły oznaczenia składu chemicznego odpadów (metody INAA i TD-ICP), a także analizy ich składu fazowego na podstawie badań mikroskopowych oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej w mikroobszarach.



Fot. 1. Zwałowisko Huty Łabędy – część 50-letnia; 1-6 miejsca opróbowania (fot. I. Jonczy)

Phot. 1. Dump of the Łabędy Steel Works – 50-year-old part of the dump



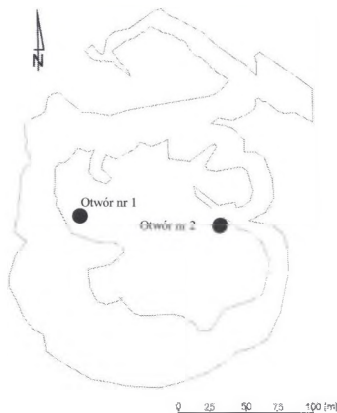
Fot. 2. Zwałowisko Huty Łabędy – część 30-letnia; 7-11 miejsca opróbowania (fot. I. Jonczy)

Phot. 2. Dump of the Łabędy Steel Works – 30-year-old part of the dump



Fot. 3. Zwałowisko Huty Kościuszko w Chorzowie z zaznaczonymi miejscami opróbowania (fot. I. Jonczy)

Phot. 3. Dump of the Kościuszko Steel Works with the sampling points



Rys. 1. Schematyczna mapa zwałowiska w Rudzie Śląskiej-Wirku; 1, 2 – miejsca wykonania otworów wiertniczych [5]

Fig. 1. Schematic map of the dump in Ruda Śląska-Wirek; 1, 2 – places of making bore holes [5]

3. Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych analiz chemicznych stwierdzono, że koncentracja metali w odpadach zmienia się w szerokich granicach (tab. 1-2).

W odpadach po hutnictwie żelaza i stali dominujący udział ma Fe i Mn, w mniejszych ilościach Cr, Cu, Pb i Zn (tab. 1).

As – Zawartość As waha się w granicach: 7,8-36,7 ppm dla odpadów 50-letnich z Huty Łabędy, 5,3-14,8 ppm dla odpadów 30-letnich z Huty Łabędy i 1,5-45,1 ppm dla odpadów z Huty Kościuszko. Minimalna zawartość As w złożu bilansowym wynosi 2%. W żadnej z badanych próbek warunek ten nie jest spełniony.

Cd – Kadm odzyskuje się z rud Zn-Pb zawierających co najmniej 0,05% tego pierwiastka. Zawartość kadmu w odpadach jest zdecydowanie niższa, jedynie w dwóch próbkach odpadów 30-letnich z Huty Łabędy dochodzi do 0,01%.

Co – W odpadach zawartość Co waha się od kilku do maksymalnie 36 ppm. Za rudy przemysłowe uważa się te, które zawierają 0,1-0,3% Co.

Cu – Badane odpady zawierają zmienne ilości miedzi od 3-1380 ppm. W złożach bilansowych w niecce północnosudeckiej koncentracja miedzi wynosi 0,5-0,6%, nieco wyższą zawartością miedzi charakteryzują się złoża monokliny przedsudeckiej (ruda piaskowcowa 2%, ruda łupkowa 4-6%, ruda węglanowa 1-2%).

Tabela 1
 Udział pierwiastków w składzie chemicznym odpadów po hutnictwie żelaza i stali

Nr próbki*	Pierwiastki										
	As [ppm]	Cd [ppm]	Co [ppm]	Cr [ppm]	Cu [ppm]	Fe [%]	Mn [ppm]	Ni [ppm]	Pb [ppm]	Ti [%]	Zn [ppm]
Huta Łabędy – odpady 50-letnie											
1	28,4	1,7	24	992	143	8,93	11800	155	172	0,20	469
2	15,4	7,8	25	989	250	9,52	12500	190	569	0,25	590
3	36,4	10,3	25	10500	147	12,56	8300	257	650	0,24	3950
4	35,2	12,5	36	13100	1325	14,58	10650	290	1150	0,19	4050
5	36,7	12,9	33	13600	1380	15,90	6650	286	1200	0,15	4280
6	7,8	2,8	11	1360	90	4,20	2270	146	253	0,24	845
Huta Łabędy – odpady 30-letnie											
7	5,3	1,6	6	4460	125	9,42	20000	40	161	0,17	608
8	5,7	10,4	10	2500	250	10,16	21590	45	456	0,18	1800
9	10,2	1,2	9	4560	190	12,30	18500	69	1800	0,20	40500
10	14,8	100,0	10	3590	490	12,90	19600	58	>5000	0,22	39050
11	14,8	103,0	12	2670	459	11,80	11100	68	>5000	0,16	39100
Huta Kościuszko											
1	3,3	0,4	36	214	837	11,90	14900	93	19	0,23	463
2	23,8	3,1	8	2810	107	8,04	27600	34	1010	0,20	901
3	1,5	<0,3	<1	19	3	0,18	1540	<1	8	0,11	<1
4	45,1	18,4	29	172	289	11,30	23900	89	1560	0,26	2630

* - oznaczenia próbek odpowiednio wg fot. 1-3

Fe – Żelazo jest jednym z dominujących pierwiastków, jednak jego zawartość nie dochodzi do 25% (dolna granica zawartości Fe w złożu, przy której eksploatacja jest opłacalna) i wynosi: 4,20-15,90% dla odpadów 50-letnich z Huty Łabędy, 9,42-12,90% dla odpadów 30-letnich z Huty Łabędy i 0,18-11,90% dla odpadów z Huty Kościuszko.

Mn – Zawartość Mn wynosi ~1-2%, w niektórych próbkach spada do dziesiątych %. W metalurgii zwykle używa się rud zawierających powyżej 30% Mn.

Ni – W odpadach 30-letnich z Huty Łabędy i w odpadach z Huty Kościuszko zawartość Ni wynosi kilkadziesiąt ppm, jedynie w odpadach 50-letnich z Huty Łabędy dochodzi do 290 ppm. Jednak w porównaniu z koncentracją Ni w złożach są to wartości znikome, siarczkowe rudy Ni eksploatuje się przy zawartości tego pierwiastka wynoszącej powyżej 0,5%.

Pb i Zn – w okręgu śląsko-krakowskim za złoża bilansowe uważa się te, które zawierają 3% Zn i 0,8% Pb. Zawartość tych pierwiastków w odpadach jest niższa, jedynie w niektórych próbkach odpadów 30-letnich ze zwałowiska Huty Łabędy koncentracja ołowiu jest powyżej 5000 ppm.

Równie niska jest zawartość Cr i Ti, dla których opłacalną ekonomicznie zawartość w złożu określa się na podstawie ilości tlenków, odpowiednio Cr_2O_3 (37%) i TiO_2 w rudach ilmenitowych powyżej 5%, natomiast w rudach rutyłowych 1,5%.

Metale występują więc w odpadach w ilościach, które są znacznie niższe od koncentracji, która jest opłacalna dla eksploatacji rud w polskich złożach [2].

W profilu pionowym zwałowisk brak jest wyraźnych tendencji rozmieszczenia pierwiastków w odpadach. Zaobserwowano jedynie, że w odpadach 30-letnich z Huty Łabędy z głębokością generalnie rośnie zawartość As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, pozostałe pierwiastki charakteryzują się zmienną koncentracją. W odpadach 50-letnich z Huty Łabędy odnotowano naprzemienny wzrost i spadek stężenia metali w odpadach. W odpadach z Huty Kościuszkowo stwierdzono natomiast znaczny spadek zawartości metali w próbce nr 3.

Odpady po hutnictwie Zn i Pb w porównaniu z odpadami po hutnictwie żelaza i stali zawierają wyższe koncentracje: As, Cd, Pb, Zn, w zbliżonych ilościach występują Co, Fe, Ti, Ni, mniej natomiast jest Cu i Mn (tab. 2).

Tabela 2

Udział pierwiastków w składzie chemicznym odpadów ze zwałowiska dawnej cynkowni Hugo

Pierwiastek	Głębokość pobrania próbki z danego profilu otworu wiertniczego [m]						
	Otwór nr 1			Otwór nr 2			
	0,2-1	1-1,5	1,5-2	0,2-1	1-1,5	1,5-2	Ponizej 2
As [ppm]	2560,0	2400,0	2060,0	3190,0	9650,0	17400,0	12400,0
Cd [ppm]	79,8	73,2	111,9	150,0	36,1	52,7	91,0
Co [ppm]	10	14	21	35	19	16	19
Cr [ppm]	42	40	61	64	64	59	43
Cu [ppm]	71	66	70	989	663	365	1318
Fe [%]	16,90	16,60	13,40	15,20	18,00	17,90	20,60
Mn [ppm]	430	918	1851	2223	653	521	745
Ni [ppm]	80	90	110	146	97	85	100
Pb [ppm]	7731	7368	8448	13732	10559	14857	12788
Ti [%]	0,17	0,15	0,33	0,24	0,19	0,22	0,14
Zn [ppm]	41500	83700	51100	42300	9300	9250	14600

As – Koncentracja arsenu w otworze nr 1 wynosi ponad 2000 ppm, natomiast w otworze nr 2 zmienia się w granicach od 3190,0 ppm do 17400,0 ppm.

Cd – Zawartość Cd w otworze nr 1 waha się od 73,2 do 111,9 ppm, w otworze nr 2 wynosi od 36,1 do 150,0 ppm, jednak nie osiąga wartości 0,05%, przy której eksploatacja jest opłacalna.

Pb – Koncentracja Pb we wszystkich próbkach jest zbliżona albo przekracza 0,8%, czyli ilość Pb, przy której eksploatuje się rudy siarczkowe w okręgu śląsko-krakowskim.

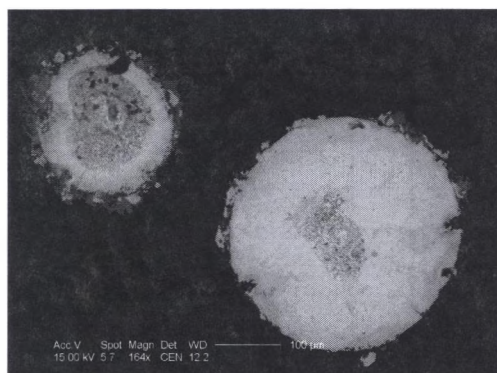
Zn – zawartość cynku jest bardzo zróżnicowana; w otworze nr 1 przekracza nawet 8%, natomiast w otworze nr 2 wynosi od 0,9 do ponad 4%. Rudy siarczkowe w okręgu śląsko-krakowskim eksploatuje się przy zawartości cynku wynoszącej 3% [2].

W profilu pionowym zwałowiska generalnie obserwuje się wzrost zawartości większości pierwiastków wraz z głębokością. Zwraca jednak uwagę fakt, że zawartość metali, np. Zn, w poszczególnych otworach wiertniczych zmienia się w bardzo szerokich granicach, nawet w obrębie jednego poziomu głębokości. Przykładowo, na głębokości 1-1,5 m koncentracja cynku w otworze nr 1 przekracza 8%, natomiast w otworze nr 2 wynosi 0,93%.

Kolejnym ważnym aspektem, na który należy zwrócić uwagę przy rozpatrywaniu możliwości pozyskiwania metali z odpadów, jest forma, w jakiej one występują. Metale ciężkie w odpadach są związane bezpośrednio ze składnikami odpadów, które generalnie można podzielić na dwie grupy. Pierwszą z nich stanowią składniki powstałe w procesie hutniczym: szkliwo, fazy metaliczne, fazy krzemianowe. Do drugiej grupy należą fazy krystalizujące na zwałowisku (kalcyt, gips).

Szkliwo, niezależnie od rodzaju odpadów, stanowi jeden z ich głównych składników, jest też jednym z głównych nośników metali ciężkich. W jego składzie chemicznym stwierdzono obecność licznych pierwiastków, w tym metali ciężkich: As, Cd, Cu, Fe, Pb, Ti, Zn i in. [5].

Fazy metaliczne reprezentowane są przez trzy generacje. Pierwszą z nich stanowią metale zachowane w żużlu, tworzące zróżnicowane formy: nieregularne, włókniste, dendrytyczne, kuliste (fot. 4). Sporadycznie w odpadach po hutnictwie rud Zn-Pb spotykano pojedyncze krople srebra.



Fot. 4. Kropla Pb z domieszką Zn w odpadach po hutnictwie rud Zn-Pb ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej-Wirku

Phot. 4. Drop of the Pb and Zn in the waste material after zinc and lead works from the dump in Ruda Śląska-Wirek

Druga generacja to drobne wrostki w szklawie, które wydzieliły się w czasie jego dewitryfikacji. Trzecią generację stanowią fazy tlenkowe: magnetyt i hematyt, które oznaczono przede wszystkim w odpadach po hutnictwie żelaza i stali.

Fazy krzemianowe w odpadach po hutnictwie żelaza i stali to: pirokseny (augit, omfacyt, jadeit, diopsyd), melility (melilit, gehlenit), wollastonit, pseudowollastonit. Natomiast w odpadach po hutnictwie Zn-Pb reprezentowane są przez: pirokseny (augit zwyczajny lub augit diopsydowy), plagioklasy (anortyt), pseudowollastonit, monticellity, krzemiany dwuwapniowe, sporadycznie stwierdzono obecność oliwinów (forsterytu). Ponadto, wśród faz krzemianowych wszystkich rodzajów odpadów można wyróżnić kwarc i jego polimorficzne odmiany (trydymit i krystobalit). W strukturach oznaczonych faz krzemianowych, oprócz kwarcu i jego polimorficznych odmian, ukrywają się metale ciężkie, np.

$(\text{Ca}_{0,69} \text{Mg}_{0,60} \text{Fe}_{0,29} \text{Al}_{0,14} \text{Mn}_{0,02} \text{Ti}_{0,02} \text{Zn}_{0,006}) [\text{Si}_{2,08} \text{O}_6]$ augit z domieszką Zn,

$(\text{Ca}_{1,40} \text{Mg}_{0,59} \text{K}_{0,01}) (\text{Al}_{0,52} \text{Mg}_{0,26} \text{Mn}_{0,02} \text{Ti}_{0,005}) [(\text{Si}_{1,89} \text{Al}_{0,11}) \text{O}_7]$ melilit,

$(\text{Mg}_{1,89} \text{Ca}_{0,10} \text{Zn}_{0,04} \text{Fe}^{2+}_{0,03}) [(\text{Si}_{0,87} \text{Al}_{0,13}) \text{O}_4]$ forsteryt [4, 5, 6].

4. Podsumowanie

Koncentracje metali w odpadach ze wszystkich analizowanych zwałowisk są zróżnicowane. Ich zawartość waha się w szerokich granicach, od wartości na granicy wykrywalności do kilku procent. Należy jednak zauważyć, że w profilach pionowych zwałowisk nie ma wyraźnej, generalnej tendencji co do rozmieszczenia i koncentracji metali. Gdyby rozpatrywać poszczególne partie zwałowisk punktowo, wydawać by się mogło, że stanowią one doskonały materiał do odzysku metali, gdyż czasem ich koncentracje znacznie przekraczają wartość koncentracji tych pierwiastków w warunkach naturalnych złóż.

W niektórych partiach zwałowisk, zwłaszcza w przypadku zwałowiska po hutnictwie rud Zn-Pb, odnotowano miejsca znacznej koncentracji pierwiastków, np. Zn ~8%. Są to jednak tylko pojedyncze punkty w całej bryle zwałowiska. W celu określenia ich występowania w zwałowisku należałoby dokonać bardzo szczegółowego opróbowania materiału odpadowego. Zdarza się tak, że próbki pobrane w odległości zaledwie kilku cm od siebie charakteryzowały się zdecydowanie odmienną koncentracją metali. Związane jest to z tym, że odpady nigdy nie były składowane selektywnie, stanowią one mieszaninę odpadów pochodzących z różnych procesów technologicznych i w związku z tym nie można wskazać żadnej tendencji co do rozmieszczenia w nich metali. Jedynie w niektórych przypadkach

dotyczących bardzo starych zwałowisk (ponad 100-letnich), których przykładem może być omawiane zwałowisko w Rudzie Śląskiej-Wirku, można zaobserwować większą koncentrację metali w dolnych partiach zwałowiska. Jest to efekt migracji metali wraz z roztworami infiltrującymi odpady w profilu pionowym zwałowiska w trakcie wieloletnich procesów wietrzenia. Jednak wiek zwałowiska nie może być tu jedynym wyznacznikiem, trzeba wziąć pod uwagę rodzaj odpadów, warunki fizykochemiczne, w tym odczyn środowiska.

Ważna jest również forma występowania metali w odpadach. Najbardziej interesujące dla wtórnego odzysku byłyby krople metalu zachowane w żużlu, jednak ich ilość w porównaniu do całej masy odpadów zgromadzonych na zwałowisku jest znikoma. Większość metali związana jest ze szkliwem i tworzącą się w wyniku jego dewitryfikacji substancją amorficzną oraz z fazami krzemianowymi, w których metale występują w postaci podstawień w strukturach sieciowych lub tworzą mikrowrostki. Odzysk metali z tych składników odpadów wymagałby opracowania odpowiedniej technologii i kalkulacji ekonomicznej pod względem opłacalności ich odzysku.

BIBLIOGRAFIA

1. Chodyniecka L., Dudkiewicz J.: Ostrożnie z rekultywacją składowisk odpadów hutniczych. *Aura* nr 12, 1996.
2. Chodyniecka L., Zawisłak L.: *Mineralogia i petrografia kopalin metalicznych i chemicznych*. Skrypt Politechniki Śląskiej nr 1768, Gliwice 1993.
3. Dworak J.S., Ratka A.: *Ruda Śląska – przewodnik*. Towarzystwo Przyjaciół Miasta Rudy Śląskiej, Oddział Miejski Polskiego Towarzystwa Turystyczno-Krajoznawczego w Rudzie Śląskiej, Ruda Śląska 1985.
4. Jonczy I.: Charakterystyka mineralogiczna składników odpadów hutniczych rud Zn-Pb ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej-Wirku. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*. Tom 22 – Zeszyt Specjalny 3, Kraków 2006.
5. Jonczy I.: Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna zwałowiska odpadów poprodukcyjnych huty cynku i ołowiu w Rudzie Śląskiej-Wirku oraz jego wpływ na środowisko. *Monografia*, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2006.
6. Jonczy I.: Fazy krzemianowe jako składnik odpadów po hutnictwie żelaza i stali, na przykładzie odpadów ze zwałowiska Huty Kościuszko. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, tom 25, zeszyt 1, 2009.
7. Mikoś T., Stewarski E.: Górnicza eksploatacja hałd odpadów pohutniczych. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie* nr 5 (105), 2003.