

MAREK POZZI\*, KATARZYNA NOWIŃSKA\*\*

## **Dystrybucja wybranych pierwiastków towarzyszących w procesie technologicznym ISP w HC „Miasteczko Śląskie” w aspekcie ich odzysku i wpływu na środowisko**

### Słowa kluczowe

Pierwiastki towarzyszące, Huta Cynku „Miasteczko Śląskie”, model bilansowania

### Streszczenie

W materiałach hutnictwa cynkowego występuje szereg pierwiastków towarzyszących głównym składnikiem, tj. Zn, Pb, takich jak: In, Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl. W pracy przedstawiono model bilansowania składników (tj. pierwiastków towarzyszących), a także ich skład fazowy, co z kolei stanowiło podstawę oceny możliwości ich odzysku, a także wpływu na środowisko.

### Wprowadzenie

Pierwiastki towarzyszące występujące w surowcach, produktach, półproduktach oraz odpadach hutnictwa cynku i ołowiu są emitowane do środowiska podczas procesu technologicznego. Prócz istotnej roli pełnionej przez pierwiastki metaliczne w środowisku znane jest ich toksyczne działanie, dotyczące zwłaszcza metali ciężkich, w przypadku ich podwyższonych stężeń i długiego czasu ekspozycji (Wolak, Leboła, Hudlicki 1995). Pierwiastki te mogłyby być również odzyskiwane z materiałów odpadowych z procesu technologicznego. Dlatego też wytypowanie materiałów charakteryzujących się podwyższoną zawartością

---

\* Dr hab. inż., prof. Pol. Śl., \*\* Dr inż., Politechnika Śląska, Gliwice.

Recenzował prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

pierwiastków towarzyszących oraz określenie ich form występowania pozwala z jednej strony na określenie możliwości ich odzysku, z drugiej zaś na ocenę negatywnego oddziaływania na środowisko. W pracy przedstawiono dystrybucję pierwiastków towarzyszących (Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl) w procesie ISP w oparciu o znajomość ich zawartości w materiałach (Pozzi, Nowińska 2006) oraz o bilans materiałowy sporządzony dla Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”, z uwzględnieniem składu fazowego analizowanych materiałów (surowców, produktów, półproduktów i odpadów).

## 1. Metodyka badań

### 1.1. Sporządzenie bilansu pierwiastków towarzyszących

Badania nad obiegiem pierwiastków towarzyszących Fe, Cu, As, Cd, Sb, Tl w ciągu technologicznym spiekalni i pieca szybowego przeprowadzono w trakcie jednego roku, w okresie gdy piec zasilany był spiekami cynkowo-ołowiowym z bieżącej produkcji spiekalni. W trakcie badań opróbowano podstawowe materiały (Pozzi, Nowińska 2006):

- Wydziału Spiekalni: koncentrat blendy cynkowej, koncentrat galeny, pyły z elektrofiltra suchego, pyły z filtra tkaninowego (FT-12:24), pyły z filtra tkaninowego (FT 12R), szlamy z osadnika Dorra, spiek Zn-Pb, spiek zwrotny;
- Wydziału Pieca Szybowego: pyły z filtra tkaninowego, szlamy, ołów surowy, cynk hutniczy, zgary ze studzienki pomp, żużel granulowany.

Przy sporządzaniu bilansu wykorzystano wartości koncentracji rozpatrywanych pierwiastków towarzyszących uzyskane w trakcie badań spektrometrycznych, a także dane roczne dotyczące ilości materiałów stanowiących surowiec, bądź produkt w poszczególnych węzłach technologicznych huty (tab. 1) (Pozzi, Nowińska 2006). Do obliczeń wykorzystano ogólną zależność:

$$X = A \cdot Y/100\% \quad (1)$$

gdzie:

- X — ilość składnika w materiale,
- A — % zawartość składnika,
- Y — ilość materiału.

Informacje dotyczące ilości danego składnika (pierwiastka towarzyszącego) w materiale występującym w procesie technologicznym ISP (*Imperial Smelting Process*) stanowią podstawę dla zbilansowania badanych pierwiastków, poprzez sporządzenie równań tworzących model ich obiegu w procesie ISP. Wynikiem rozwiązania powyższych równań jest udział poszczególnych pierwiastków wyrażony w % bilansowych (% bil.).

TABELA 1

Ilość materiałów w strumieniach materiałowych wraz z zawartością pierwiastków towarzyszących

TABLE 1

Materials amount in material's streams with accompanying elements content

Rodzaj materiału	Ilość materiału [Mg/rok]	Zawartość pierwiastka [%]					
		Fe	As	Cu	Cd	Sb	Tl
Wydział Spiekalni							
Konc. blendy cynk.	125 000	5,62	0,06	0,50	0,11	0,016	0,051
Konc. galeny	60 000	5,11	0,09	0,08	0,09	0,025	0,083
Tlenek cynku	11 000	4,55	0,04	0,25	0,82	0,011	0,033
Pyły z elektr.	2 350	0,11	0,12	0,09	10,01	0,012	0,28
Pyły 12:24	1 820	3,75	0,11	0,26	2,17	0,013	0,13
Pyły 12R	2 434	3,74	0,10	0,25	0,95	0,015	0,10
Szlamy	1 500	4,76	0,14	0,37	0,71	0,023	0,076
Spiek Zn-Pb	178 000	6,12	0,10	0,16	0,08	0,028	0,056
Zawroty	950 000	6,01	0,10	0,13	0,08	0,036	0,05
Wydział Pieca Szybowego							
Zn hutniczy	76 200	0,06	0,003	0,02	0,04	0,005	0,004
Pb surowy	31 600	0,04	0,006	0,87	0,01	0,275	0,005
Żużel	60 000	20,05	0,12	0,38	0,01	0,027	0,042
Zgary	9 600	3,04	0,06	0,12	0,10	0,030	0,003
Szlamy PSP	14 300	1,68	0,05	0,10	0,27	0,015	0,015
Pyły PSP	2 387	1,53	0,22	0,13	0,17	0,042	0,013

Obliczenia dokonywane były w odniesieniu do materiałów wprowadzanych ze wsadem świeżym, tj. blendy, galeny, tlenku cynku, w oparciu o następującą zależność:

$$Z = X/B \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

Z — % bilansowy składnika,

X — ilość składnika w materiale,

B — ilość składnika we wszystkich materiałach wprowadzanych ze wsadem świeżym.

Przyjętą metodę obliczeń, uwzględniając fakt dużej zmienności wielkości materiału zwrotnego w procesie spiekania, uznano za bardziej precyzyjną niż stosowana dla takich celów metoda odnosząca się do całkowitego materiału wsadowego (Pozzi, Nowińska 2006).

Do sporządzenia bilansu, który pozwolił na określenie dystrybucji pierwiastków towarzyszących: Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl w obrębie procesu technologicznego Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” wykorzystano wykresy Sankey’a. Dla potrzeb niniejszej publikacji dystrybucję podanych pierwiastków przedstawiono na schemacie zbiorczym (rys. 1).

## 1.2. Identyfikacja składu fazowego badanych materiałów HC „Miasteczko Śląskie”

Identyfikację składu fazowego przeprowadzono w oparciu o wyniki badań koncentracji pierwiastków metodą mikroanalizy rentgenowskiej i obliczenia składu stechiometrycznego analizowanej fazy.

Wykorzystując dane dotyczące koncentracji analizowanych pierwiastków głównych (Zn, Pb, S, O) i towarzyszących (Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl) w określonych punktach mikroobszaru i dane dotyczące mas atomowych powyższych pierwiastków, obliczono liczbę molekuł wchodzących w skład identyfikowanego związku chemicznego.

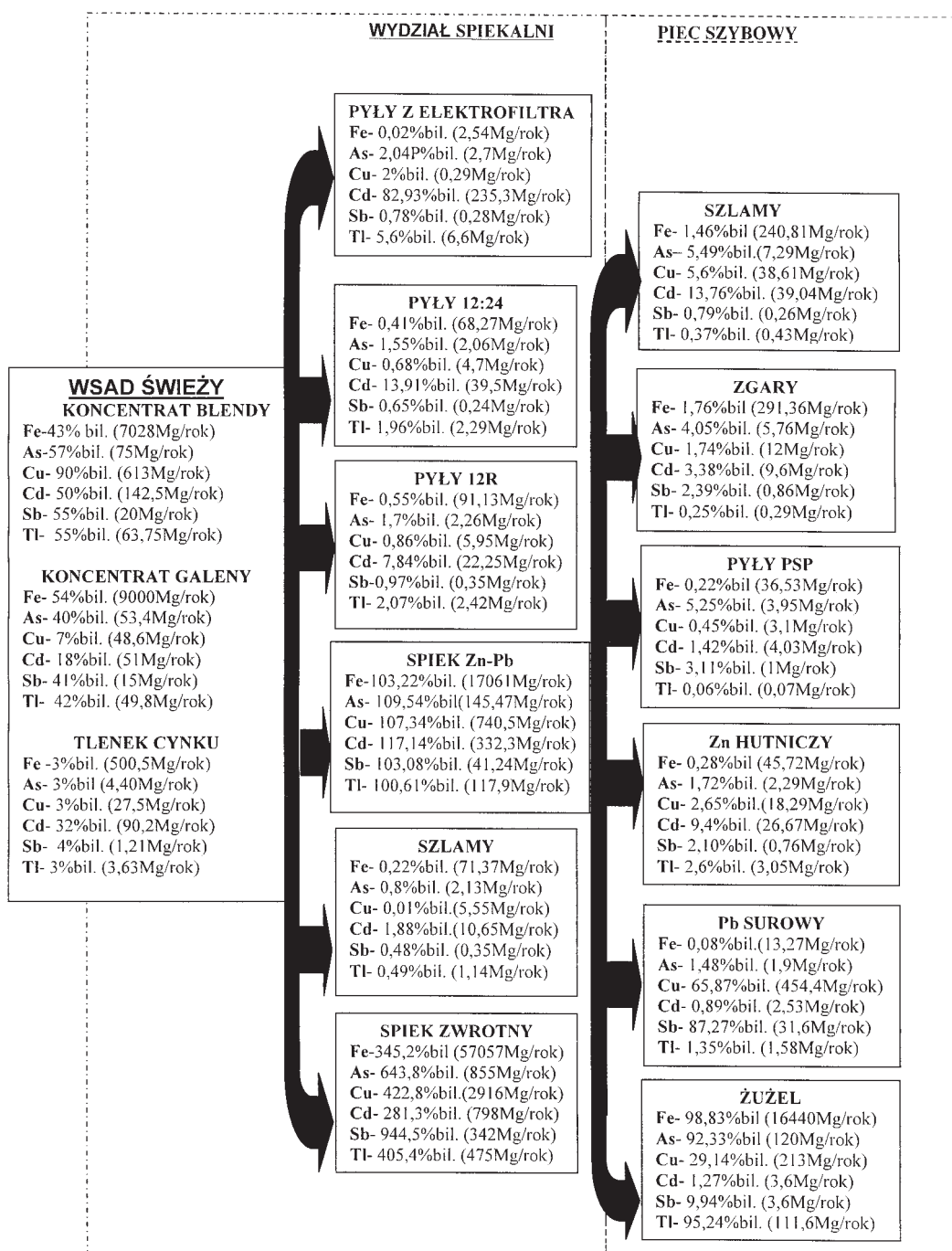
Badaniom w mikroobszarze poddano próbki z Wydziału Spiekalni, tj.: koncentrat blendy cynkowej, koncentrat galeny, mieszanek wsadową, pyły z filtrów tkaninowych (FT — 12:24), pyły z elektrofiltra suchego, pyły z filtra tkaninowego (FT 12R), szlamy, oraz z Wydziału Pieca Szybowego, tj.: spiek Zn-Pb, spiek zwrotny, pyły z filtra tkaninowego, szlamy, ołów surowy, cynk surowy, zgary, żużel granulowany. Próbki do badań zostały wytypowane spośród wszystkich poddanych analizie metodą ICP na zawartość pierwiastków towarzyszących o koncentracji pierwiastków najbardziej zbliżonej do wartości średniej (Pozzi, Nowińska 2006).

Ponieważ analizowane materiały charakteryzowały się różnorodnością składu chemicznego i fazowego w obrębie poszczególnych ziaren próbki, ważne było odpowiednie wytypowanie obszaru analizy. W tym celu wykorzystano obrazy kompozycyjne, uzyskane na skutek detekcji elektronów wtórnie rozproszonych (fot. 1—15). Kontrast w tych obrazach zależy wyłącznie od różnic w składzie chemicznym (najjaśniejsze obszary stanowią miejsca występowania pierwiastków o największej masie atomowej), uwidacznia więc zróżnicowanie struktury ziaren, przez co w zasadniczy sposób ułatwia dokonanie właściwego wyboru punktu analizy.

## 2. Dystrybucja pierwiastków towarzyszących i formy ich występowania w obrębie Wydziału Spiekalni oraz Pieca Szybowego

### Żelazo

Największa ilość żelaza jest wprowadzana do procesu wraz z koncentratem galeny (rys. 1). Ponieważ związki żelaza wykazują słabą zdolność do ulatniania się w temperaturze prażenia spiekającego, znaczna jego część jest zawracana do procesu wraz ze spiekami zwrotnymi (57 057 Mg/rok). Ilość żelaza w pyłach pochodzących z Wydziału Spiekalni jest



Rys. 1. Dystrybucja Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl w procesie technologicznym HC „Miasteczko Śląskie”

Fig. 1. Distribution of Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl in technological process of Zinc Plant “Miasteczko Śląskie”

zdecydowanie niższa i bardzo zróżnicowana; największa ilość Fe jest wyprowadzana wraz z pyłami z filtra tkaninowego 12R (91,13 Mg/rok), natomiast najmniejsza wraz z pyłami z elektrofiltra suchego (2,54 Mg/rok) (rys. 1).

Z kompleksu Piec Szybowy–Spiekalnia żużel stanowi podstawowe ujęcie żelaza i jego związków (16 440 Mg/rok). W węźle technologicznym Pieca Szybowego z pyłami PSP, zgarami i szlamami z osadnika Dorra odprowadzana jest nieznaczna ilość żelaza (odpowiednio: 36,53 Mg/rok, 291,36 Mg/rok, 240,81 Mg/rok) (rys. 1).

Podczas procesu prażenia spiekającego siarczki żelaza utleniają się, stąd też w spieku zwrotnym, pyłach prażalniczych pierwiastek ten występuje głównie w postaci ferrytów  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ , a także w postaci domieszek w tlenkach cynku i ołowiu oraz krzemianach (tab. 2).

W żużlu żelazo występuje w różnorodnych układach wielofazowych najczęściej tworząc ferryty  $ZnO \cdot Fe_2O_3$  (w zgarach) oraz krzemiany żelaza  $2FeO \cdot SiO_2$  i tlenki FeO (w żużlach).

TABELA 2

Skład fazowy analizowanych materiałów

TABLE 2

Chemical constitution of analysed materials

Rodzaj próbki	Skład fazowy (główne formy)
Wydział Spiekalni	
Koncentrat blendy cynkowej oraz galeny	ZnS, PbS, FeS <sub>2</sub>
Mieszanka wsadowa	PbS, ZnS, ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , krzemiany Pb, Cu, Fe, Ca, krzemiany Ca, Pb, Zn
Pyły z elektrofiltra	PbSO <sub>4</sub> , PbO, ZnO
Pyły z filtra tkaninowego 12:24	ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, ZnS i PbS
Pyły z filtra tkaninowego 12R	ZnS, PbS, FeS <sub>2</sub> oraz ZnO
Szlamy z osadnika Dorra	ZnS, PbS, FeS <sub>2</sub> , ZnO, PbO
Spiek Zn-Pb oraz spiek zwrotny	Krzemiany Zn, Pb, Ca, ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, PbO, PbO <sub>2</sub>
Wydział Pieca Szybowego	
Pyły z filtra tkaninowego	ZnO, PbO
Szlamy z osadnika Dorra	ZnO, PbO, PbO <sub>2</sub>
Ołów surowy	Stopy Cu-Pb, Cu-Zn oraz Pb metaliczny
Cynk hutniczy	Zn metaliczny, stopy Zn-Pb
Zgary	PbO, ZnO oraz ZnO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Żużel	2FeO · SiO <sub>2</sub> , FeO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnO, CaO, PbO

### **Arsen**

Ilość arsenu w głównych składnikach wsadu, tj. blendzie cynkowej i galenie (rys. 1), jest zbliżona, natomiast znacznie mniejsza ilość As jest wprowadzana wraz z tlenkiem cynku. Wysoka zawartość arsenu w spieku zwrotnym (855 Mg/rok) wskazuje, że znaczna część As wprowadzanego ze wsadem świeżym jest zawracana do procesu technologicznego. Na uwagę zasługuje fakt, iż pomimo dużej lotności związków tego pierwiastka w temperaturze prażenia spiekającego (Kapias i in. 1978), jego koncentracja w pyłach pochodzących ze spiekalni jest niewielka i nie przekracza 2,04% bil. (rys. 1).

Główne ujęcie dla arsenu z procesu technologicznego stanowi żużel, z którym rocznie wyprowadzane jest 120 Mg/rok As wraz ze wsadem świeżym. Znacznie mniejsza ilość As wyprowadzana jest wraz z pyłami PSP (3,95 Mg/rok), szlamami (7,29 Mg/rok) oraz zgarami (5,76 Mg/rok) (rys. 1).

Ze względu na niewielkie koncentracje arsenu (w odniesieniu do pierwiastków głównych Pb, Zn), pierwiastek ten występuje zarówno w pyłach prażalniczych jak i żużlach głównie w formie domieszek, nie tworząc własnych faz (tab. 2).

### **Miedź**

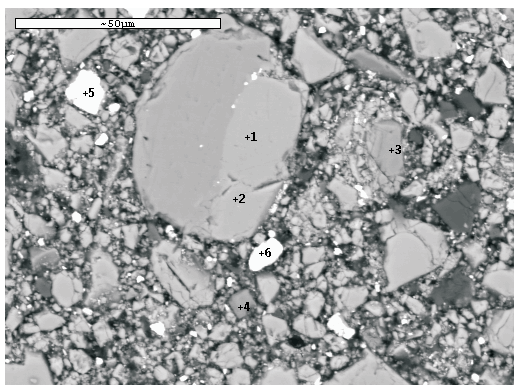
Głównym źródłem miedzi w obiegu technologicznym jest koncentrat blendy cynkowej (rys.1). Związki miedzi, podobnie jak związki żelaza, nie wykazują dużej zdolności do ulatniania się w temperaturze prażenia spiekającego, dlatego też znaczna ilość Cu pozostaje w węźle technologicznym Wydziału Spiekalni w spieku zwrotnym (2916 Mg/rok). Z Wydziału Spiekalni nieznaczna ilość miedzi jest wyprowadzana poprzez pyły (maksymalnie 5,95 Mg/rok) i szlamy z osadnika Dorra (5,55 Mg/rok) (rys. 1).

W obrębie pieca szybowego stwierdzono, że głównym ujęciem miedzi jest ołów surowy (454,41 Mg/rok). Znacznie mniejszą ilość miedzi wyprowadzanej z procesu szybowego stwierdzono w szlamach (38,61 Mg/rok), cynku surowym (18,29 Mg/rok), zgarach (12 Mg/rok) oraz w żużlu (213 Mg/rok) (rys. 1).

W pyłach prażalniczych oraz w szlamach stwierdzono obecność miedzi w postaci domieszek w wurcyicie i sfalerycie, przy czym zaznacza się wyraźny wzrost zawartości Cu, przy wzroście zawartości Fe w identyfikowanej fazie. Ponadto w pyłach miedź występuje również jako domieszka form tlenkowych (tlenki cynku, wielofazowe konglomeraty), a w szlamach tworzy własną fazę w postaci chalkopiryty. Miedź stanowi główne zanieczyszczenie ołowiu surowego tworząc stopy z cynkiem lub ołowiem (mosiądze).

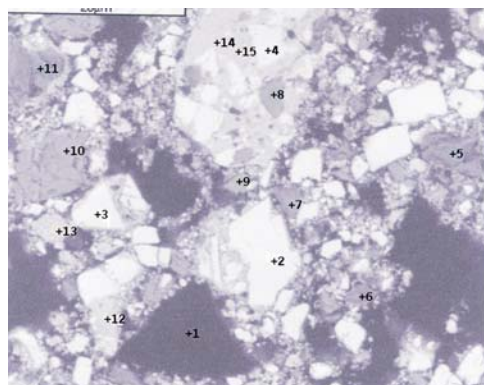
### **Kadm**

Największa ilość kadmu jest wprowadzana do procesu wraz z koncentratem blendy cynkowej (rys.1). Główne ujęcie kadmu z procesu technologicznego stanowią pyły pochodzące z elektrofiltra suchego, z którymi rocznie wyprowadzane jest 82,93% kadmu zawartego we wsadzie świeżym. Materiałem, który obok pyłów z elektrofiltra stanowi podstawowy materiał zawierający kadm jest spiek zwrotny (798 Mg/rok) (rys. 1).



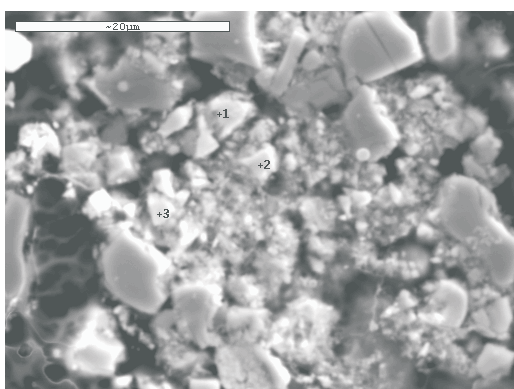
Fot. 1. Obraz mikroskopowy próbki blendy cynkowej:  
1, 2, 3 — ZnS, 4 — PbS, 5, 6 — FeS<sub>2</sub>

Photo 1. Microscopic image of blende sample:  
1, 2, 3 — ZnS, 4 — PbS, 5, 6 — FeS<sub>2</sub>



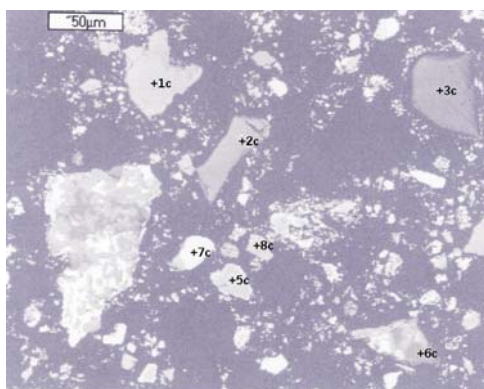
Fot. 2. Obraz mikroskopowy próbki galeny:  
1, 2, 15 — PbS, 3, 4, 8, 9, 10, 1 — ZnS,  
5, 6, 7 — FeS<sub>2</sub>, 12, 13, 14 — PbSO<sub>4</sub>

Photo 2. Microscopic image of galena sample:  
1, 2, 15 — PbS, 3, 4, 8, 9, 10, 1 — ZnS,  
5, 6, 7 — FeS<sub>2</sub>, 12, 13, 14 — PbSO<sub>4</sub>



Fot. 3. Obraz mikroskopowy próbki mieszanki  
wsadowej: 1, 2 — PbS, 3 — ZnS + FeS<sub>2</sub>

Photo 3. Microscopic image of metallic charge sample:  
1, 2 — PbS, 3 — ZnS + FeS<sub>2</sub>



Fot. 4. Obraz mikroskopowy próbki pyłu 12:24:  
1c, 4c, 5c, 8c — ZnO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2c, 3c — PbS

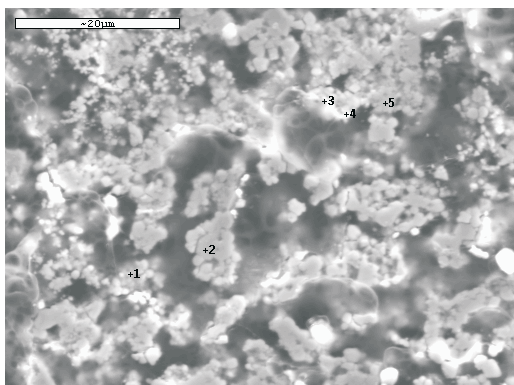
Photo 4. Microscopic image of dust type 12:24 sample:  
1c, 4c, 5c, 8c — ZnO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2c, 3c — PbS

W trakcie procesu redukcji Cd wyprowadzany jest z obiegu wraz z cynkiem hutniczym (26,67 Mg/rok) stanowiąc jego zanieczyszczenie (rys. 1).

W pyłach z elektrofiltra Cd związany jest w siarczanach (PbSO<sub>4</sub>) i tlenkach (ZnO, PbO), gdzie ze względu na wysoką koncentrację może tworzyć własne fazy (CdSO<sub>4</sub>, CdO) (tab. 2).

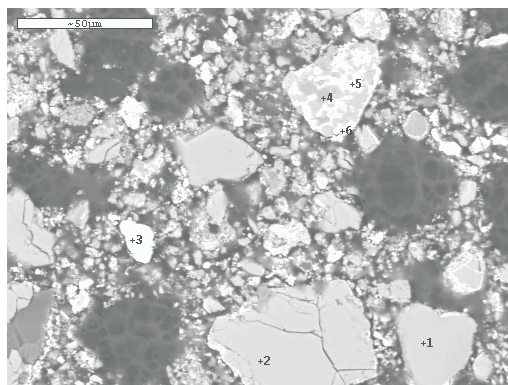
W cynku hutniczym pierwiastek ten występuje głównie w formie domieszek w tlenkach cynku i ołowiu, ale także tworzy międzymetaliczne połączenia z cynkiem, natomiast w zgazach z cynkiem i ołowiem (tab. 2).





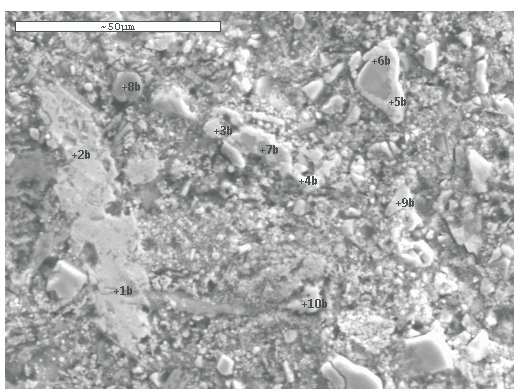
Fot. 5. Obraz mikroskopowy próbki pyłu z elektrofiltra:  
1, 2, 5 —  $\text{PbSO}_4$ , 3, 4 —  $\text{PbO}$

Photo 5. Microscopic image of dust from elektro-filter sample: 1, 2, 5 —  $\text{PbSO}_4$ , 3, 4 —  $\text{PbO}$



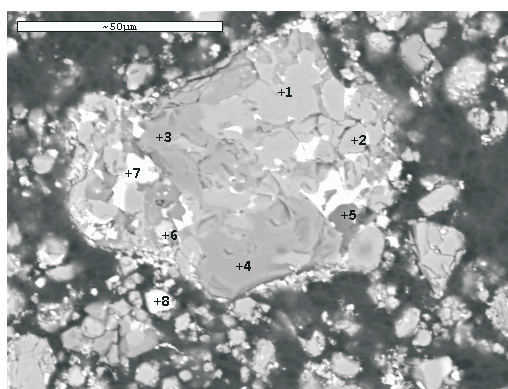
Fot. 6. Obraz mikroskopowy próbki pyłu 12R:  
1, 4 —  $\text{ZnO}$ , 2 —  $\text{ZnS}$ , 3 —  $\text{PbS}$

Photo 6. Microscopic image of 12R dust sample:  
1, 4 —  $\text{ZnO}$ , 2 —  $\text{ZnS}$ , 3 —  $\text{PbS}$



Fot. 7. Obraz mikroskopowy próbki szlamu:  
1, 3, 4 — 10 —  $\text{ZnS}$ , 2 —  $\text{FeS}_2$

Photo 7. Microscopic image of sludge sample:  
1, 3, 4 — 10 —  $\text{ZnS}$ , 2 —  $\text{FeS}_2$

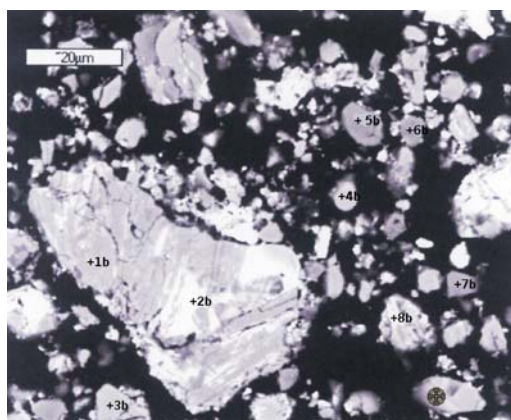


Fot. 8. Obraz mikroskopowy próbki spieku Zn-Pb:  
1, 2 —  $\text{ZnO}$ , 3, 4, 5 —  $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7, 8 —  $\text{PbO}_2$ ,  
6 — krzemiany

Photo 8. Microscopic image of Zn-Pb sinter sample:  
1, 2 —  $\text{ZnO}$ , 3, 4, 5 —  $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7, 8 —  $\text{PbO}_2$ ,  
6 — silicate

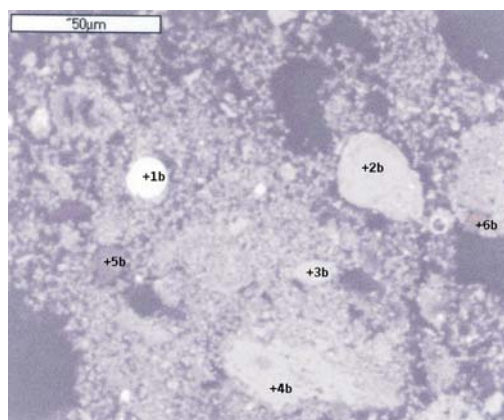
### Antymon

Ilość antymonu wprowadzanego rocznie do procesu ISP wraz ze wsadem świeżym jest zbliżona dla koncentratu blendy cynkowej i galeny, natomiast dla tlenku cynku jest znacznie niższa (rys. 1). Największa część Sb zawracana jest do obiegu technologicznego wraz ze spiekem zwrotnym (342 Mg/rok), nieznaczna jego ilość występuje w pyłach (maksimum 0,35 Mg/rok) i szlamach (0,35 Mg/rok) (rys. 1).



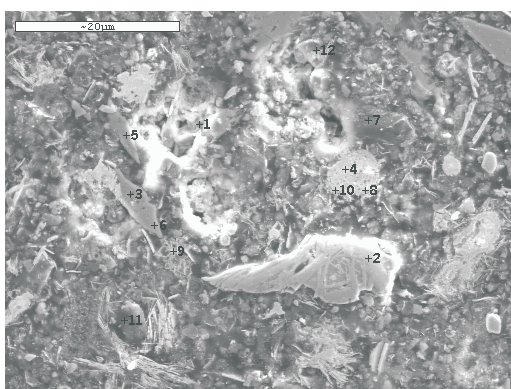
Fot. 9. Obraz mikroskopowy próbki spieku zwrotnego:  
1b—4b — ZnO, 5b—8b — ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Photo 9. Microscopic image of return sinter sample:  
1b—4b — ZnO, 5b—8b — ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



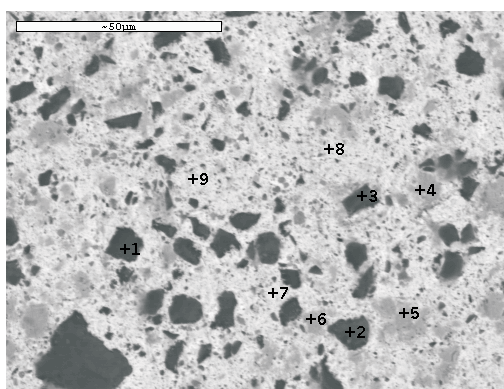
Fot. 10. Obraz mikroskopowy próbki pyłu PSP:  
1—3b — Pb, 4b — PbO, 5b, 6b — ZnO

Photo 10. Microscopic image of PSP dust sample:  
1—3b — Pb, 4b — PbO, 5b, 6b — ZnO



Fot. 11. Obraz mikroskopowy próbki szlamu PSP:  
1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 11, 12 — ZnO, 8, 10 — PbO, 4 — PbO<sub>2</sub>

Photo 11. Microscopic image of PSP sludge sample:  
1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, 11, 12 — ZnO, 8, 10 — PbO, 4 — PbO<sub>2</sub>

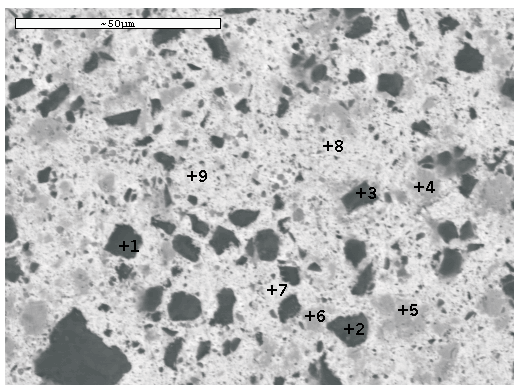


Fot. 12. Obraz mikroskopowy próbki ołowiu surowego:  
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 — Pb met., 5, 6 — stopy Cu

Photo 12. Microscopic image of raw lead sample:  
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 — Pb met., 5, 6 — Cu alloy

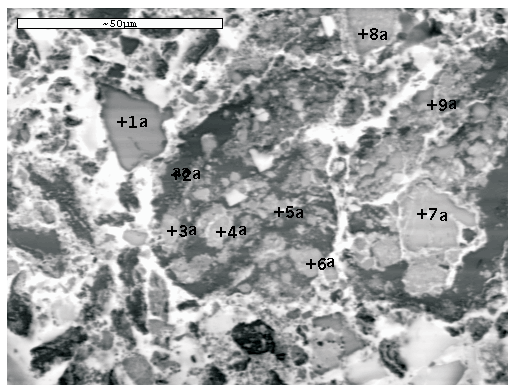
Z Pieca Szybowego największa ilość antymonu wyprowadzana jest wraz z ołowiem surowym (31,6 Mg/rok). Na uwagę zasługuje znaczny udział Sb w zgarach, szlamach z pieca szybowego oraz cynku hutniczym, będący wskaźnikiem przeniesienia antymonu do kondensatora. Niewielka ilość Sb jest wyprowadzana z ciągu technologicznego Pieca Szybowego wraz z żużłem (3,6 Mg/rok) (rys. 1).

Ze względu na niewielką koncentrację antymonu w materiałach procesu ISP, występuje on jedynie w formie domieszek, nie tworząc własnych faz.



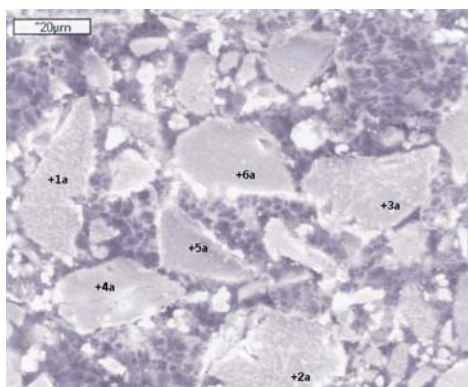
Fot. 13. Obraz mikroskopowy próbki cynku hutniczego:  
1a, 4a, 5a — Zn met., 2a, 3a — stopy Zn

Photo 13. Microscopic image of raw zinc sample: 1a, 4a,  
5a — Zn met., 2a, 3a — Zn alloy



Fot. 14. Obraz mikroskopowy próbki cynku hutniczego:  
1a, 3a, 4a, 7a, 8a — ZnO, 2a — PbO, 6a — ZnS,  
9a — ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Photo 14. Microscopic image of melting loss sample:  
1a, 3a, 4a, 7a, 8a — ZnO, 2a — PbO, 6a — ZnS,  
9a — ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fot. 15. Obraz mikroskopowy próbki żużla:  
1a—6a — 2FeO·SiO<sub>2</sub>, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub>, ZnO, CaO, PbO

Photo 15. Microscopic image of slug sample:  
1a—6a — 2FeO·SiO<sub>2</sub>, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, SiO<sub>2</sub>, ZnO, CaO, PbO

W pyłach z filtra tkaninowego 12:24 antymon występuje głównie jako domieszka w formach tlenkowych i siarczkowych, a w szlamach dodatkowo CuFeS<sub>2</sub> (tab. 2). W ołowiu surowym Sb tworzy wiązania międzymetaliczne (tab. 2).

### Tal

Ilość talu wprowadzanego rocznie do procesu ISP wraz ze wsadem świeżym jest zbliżona dla koncentratu blendy cynkowej i galeny, natomiast dla tlenku cynku jest znacznie niższa

(rys. 1). Największa ilość talu zawracana jest do Wydziału Spiekalni ze spiekami zwrotnym (475 Mg/rok). Na uwagę zasługuje znaczny udział Tl w pyłach z elektrofiltra suchego (6,6 Mg/rok) (rys. 1).

Główne ujęcie talu z procesu technologicznego stanowi żużel granulowany (111,6 Mg/rok). Przy tak niewielkich zawartościach talu bardzo trudne jest jednoznaczne określenie form jego występowania. Tal występuje jako domieszka w nielicznych materiałach, zarówno Wydziału Spiekalni jak i Wydziału Pieca Szybowego (tab. 2).

### **3. Ocena możliwości odzysku pierwiastków towarzyszących oraz ich wpływu na środowisko**

Z przeprowadzanych badań wynika, że materiałami, które mogą stanowić źródło pozyskiwania analizowanych pierwiastków są: pyły z elektrofiltra (Cd, Tl), żużel (Cu) oraz ołów surowy (Sb, Cu)

Pyły z elektrofiltra suchego Wydziału Spiekalni stanowią podstawowe źródło pozyskiwania Cd oraz Tl. Głównym składnikiem pyłów są formy siarczanowe, które wykazują dużą rozpuszczalność w kwasie siarkowym. Przy pirometalurgicznym sposobie otrzymywania cynku i ołowiu głównym źródłem kadmu są pyły powstające w procesie suchego odpylania gazów prażalniczych. Jedną z metod odzysku Cd jest ługowanie pyłów rozcieńczonym kwasem siarkowym. Proces ten jest przeprowadzany w Zakładzie Kadmu Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”. Jednakże, ze względu na narastający problem składowania powstającego węglanu kadmu, stosowaną obecnie metodą usuwania kadmu z pyłów prażalniczych jest otrzymywanie kadmu metalicznego z  $CdCO_3$  na drodze cementacji.

Pierwiastkami, które kumulują się w żużlu są żelazo, miedź oraz tal. Pierwiastki te występują w postaci krzemianów (Fe, Tl) lub też jako domieszki form tlenkowych (Cu). Miedź z żużli może być pozyskiwana na drodze fumingu (redukcja tlenków metali tlenkiem węgla) bądź też procesu przewałowego (wysokotemperaturowa redukcja związków metali) (tab. 3) (Malinowski i in. 1998). Produktami procesu są faza metaliczno-siarczkowa oraz pyły, a otrzymane żużle mają formę szklaną (Malinowski i in. 1998). Żelazo, stanowiące czynnik żużłotwórczy, nie jest przedmiotem zainteresowania, natomiast pozyskanie Tl (ze względu formę występowania) jest procesem niezwykle trudnym i kosztownym.

Ze względu na znaczną zawartość antymonu i miedzi w ołowiu surowym, materiał ten może stanowić źródło odzysku antymonu (zawartość miedzi jest niższa, ponadto istnieją inne możliwości jej pozyskiwania). Główną formą występowania Sb w ołowiu surowym jest forma metaliczna, dlatego też w procesie odzysku tego metalu może być stosowana metoda Harrisa (klasyczna lub sucha) lub też metoda odsrebrzania (Kapias i in. 2000; Prajsnar, Bednarek, Bojanowski 1998) (tab. 3).

Pierwiastki towarzyszące usuwane są z procesu ISP wraz z produktami (cynk hutniczy, ołów surowy) i odpadami (żużle), a znaczna część (z pyłami szlamami, zgarami) jest zawracana do obiegu powodując ich nagromadzenie w procesie, a tym samym wzrost

TABELA 3

Możliwość odzysku pierwiastków towarzyszących z wybranych materiałów

TABLE 3

Possibility of accompanying elements retrieval from chosen materials

Rodzaj materiału	Pierwiastek	Forma występowania	Metoda odzysku	Produkt	Możliwy uzysk [%]	Możliwy uzysk [Mg/rok]
Ołów surowy	Sb	połączenia między metaliczne	Harrisa utlenianie za pomocą tlenu	sole tlenki	60	10
	Cu		odsrebrzanie	stop Pb-Ag z 10% Cu	60	273
Żużle	Cu	domieszka w formach tlenkowych	fuming proces przewałowy	forma metaliczno-siarczkowa	60	128
Pyły z elektrofiltra	Cd	domieszka w PbSO <sub>4</sub>	ługowanie cementowanie	gąbka kadmowa cynk metaliczny	60—90	141—215
	Tl	—	ługowanie cementowanie	chlerek talu	60—80	4—5

zawartości w produktach odpadowych (pyłach), które oddziałują negatywnie na środowisko (zarówno glebę, powietrze jak i wody).

W pyłach z elektrofiltra suchego Wydziału Spiekalni oraz pyłach wentylacyjnych z filtra tkaninowego Wydziału Pieca Szybowego stwierdzono kumulację **kadm** oraz **arsenu**, a w pyłach z elektrofiltra suchego dodatkowo **tal**. Jeżeli przyjąć skuteczność odpylania 99,99% oraz oznaczone zawartości As i Cd zarówno dla elektrofiltra jak i dla filtra workowego, roczna wielkość emisji wynosi odpowiednio: dla As 0,0027 Mg/rok oraz 0,0052 Mg/rok; dla Cd 0,235 Mg/rok oraz 0,004 Mg/rok; dla Tl 0,065 Mg/rok. Pierwiastki te występują w pyłach z elektrofiltra w formie domieszek w anizacji PbSO<sub>4</sub>, natomiast w pyłach z filtra tkaninowego głównie w formie domieszek w tlenkach cynku i ołowiu (tab. 3).

Obok pyłów drugie źródło zanieczyszczenia mogą stanowić żużle, które są jedynym produktem odpadowym procesu wyprowadzanym z obiegu technologicznego. Żużle charakteryzują się znaczną zawartością żelaza (16 440 Mg/rok), miedzi (213 Mg/rok), arsenu (120 Mg/rok) oraz talu (116 Mg/rok). Główną formą występowania Fe jest fajalit, natomiast pozostałe pierwiastki występują w formach tlenkowych (tab. 3).

Ze względu na znaczną zawartość antymonu (32 Mg/rok) oraz miedzi (454 Mg/rok) w ołowiu surowym, metale te mogą być emitowane do środowiska w procesie jego rafinacji.

Analizowane pierwiastki, a także ich związki, towarzyszące siarczkowym minerałom Zn-Pb (Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl), w środowisku hipergenicznym są nietrwałe, ze względu na panujące w nim warunki utleniające, co powoduje ich dużą mobilność i zasięg rozprzestrzeniania się.

### Podsumowanie

1. Analizowane pierwiastki towarzyszące rozdzielają się pomiędzy surowce, produkty, półprodukty i odpady w różnych proporcjach zależnych od wielu czynników technologicznych oraz od składu chemicznego wsadu.
2. Materiałami, w których kumulują się badane pierwiastki są:
  - pyły z elektrofiltra (Cd — 235,26 Mg/rok, Tl — 6,6 Mg/rok),
  - spiek zwrotny (Fe — 57 057 Mg/rok, As — 855 Mg/rok, Cu — 2916 Mg/rok, Cd — 798 Mg/rok, Sb — 342 Mg/rok, Tl — 475 Mg/rok),
  - ołów surowy (Sb — 31,6 Mg/rok, Cu — 454,41 Mg/rok),
  - żużle (As — 120 Mg/rok, Fe — 16 440 Mg/rok, Cu — 213 Mg/rok, Tl — 111,6 Mg/rok).
3. Poszczególne pierwiastki towarzyszące uchodzą z układu technologicznego do środowiska w następujących ilościach i materiałach:
  - żelazo 16 440 Mg/rok, arsen 120 Mg/rok, tal 111,6 Mg/rok (Fe — w formie fajalitu i tlenków Fe), As i Tl (domieszki w fajalicie, tlenkach Fe, Mg, Ca) — w żużlu,
  - kadm 0,235 Mg/rok, tal — 0,065 Mg/rok (domieszki w PbSO<sub>4</sub>) — w pyłach z elektrofiltra,
  - arsen — 0,0027 Mg/rok (domieszki w tlenkach i siarczkach Fe, Zn i Pb) — w pyłach z filtrów tkaninowych,
  - miedź — 454,4 Mg/rok, antymon — 31,6 Mg/rok (domieszki w formach połączeń międzymetalicznych) — w ołowiu surowym.

Pierwiastki te tworzą niestabilne formy w środowisku hipergenicznym.
4. Materiałami mogącymi stanowić źródło odzysku poszczególnych pierwiastków towarzyszących (ze względu na ich koncentrację i formę występowania) są: pyły z elektrofiltra (Cd, Tl — metoda ługowania, cementowania), żużle (Cu — metoda fuming, proces przewałowy) oraz ołów surowy (Sb, As — proces Harrisa, utlenianie tlenem). Ze względu na wysokie koszty procesów, zaleca się usuwanie pierwiastków toksycznych mogących negatywnie wpływać na środowisko, tj. Tl, Cd, As, natomiast odzysk dla celów handlowych jedynie Sb.

## LITERATURA

- Kapias i in., 1978 — Określenie rozdziału arsenu w ciągu technologicznym spiekalni i pieca szybowego oraz występowanie miejsc, w których występuje on w związkach toksycznych. Sprawozdanie IMN nr 2299 (niepublikowane).
- Kapias P., Bednarek K., Brzezina E., Wójcik S., Kołodziej T., 2000 — Opracowanie technologii i stosownej instalacji przeznaczonej do rafinacji ołowiu tlenem. Sprawozdanie Politechniki Śląskiej nr PC 4/RM1/2000K.
- Malinowski C., Małecki S., Orlicz J., Stasik T., Utracki R., 1998 — Odzysk cynku i ołowiu z żużli pod kątem uzyskania odpadów ekologicznie obojętnych. I Międzynarodowa Konferencja pt. „Tendencje rozwojowe przemysłu cynkowo-ołowiowego”, Szczyrk, s. 103—113.
- Malinowski C., Małecki S., Orlicz J., Stasik T., Utracki R., 1998 — Otrzymywanie kadmu przez selektywną redukcję tlenkowych materiałów zawierających kadm i cynk. I Międzynarodowa Konferencja pt. „Tendencje rozwojowe przemysłu cynkowo-ołowiowego”, Szczyrk, s. 139—149.
- Pozzi M., Nowińska K., 2006 — Zawartość pierwiastków towarzyszących w materiałach procesu technologicznego Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Prajsnar R., Bednarek P., Bojanowski A., 1998 — Wybrane aspekty modernizacji technologii rafinacji w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”. I Międzynarodowa Konferencja pt. „Tendencje rozwojowe przemysłu cynkowo-ołowiowego”, Szczyrk, s. 17—30.
- Wolak W., Lebeda R., Hudlicki Z., 1995 — Metale ciężkie w środowisku i ich analiza. Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ Chelm.

MAREK POZZI, KATARZYNA NOWIŃSKA

**DISTRIBUTION OF THE CHOSEN ACCOMPANYING ELEMENTS IN TECHNOLOGICAL PROCESS OF ZINC PLANT  
“MIASTECZKO ŚLĄSKIE” ACCORDING TO ITS RETRIEVAL AND INFLUENCE ON ENVIRONMENT**

**Key words**

Accompanying elements, Zinc Plant “Miasteczko Śląskie”, metallurgical balance-sheet

**Abstract**

Materials of zinc metallurgical process comprise many accompanying elements such as Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl. Content of these elements depends on chemical constitution of raw materials and the course of technological process.

During manufacturing process accompanying elements concentrate which gives opportunities of its recovery but also the danger of its increased discharge into the environment appears. Determining of accompanying elements' concentration and forms of its occurrence in particular materials in all technological knots gives the knowledge of its distribution in metallurgical process, which allows to determine possibilities of its recovery and estimation of its influence upon environment.

This paper presents metallurgical balance-sheet which shows dependence between raw materials and products, which is basis for assessment of the accompanying elements retrieval and influence on environment.