

Marek POZZI, Katarzyna NOWIŃSKA  
Politechnika Śląska, Gliwice

## **SZACOWANIE ILOŚCI METALI CIĘŻKICH W SKŁADOWISKU ODPADÓW NIEBEZPIECZNYCH HUTY CYNKU „MIASTECZKO ŚLĄSKIE”**

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono zmienność zawartości As, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb, Zn w obrębie poszczególnych warstw Składowiska Odpadów Niebezpiecznych Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”, opierając się na analizie statystycznej. Na podstawie reprezentatywnej liczby pobranych próbek żużla zdeponowanego na składowisku, dokonano również oszacowania ilości badanych metali w całej bryle składowiska.

## **ESTIMATION OF HEAVY METALS QUANTITY IN DANGEROUS WASTES STORAGE YARD OF ZINC PLANT „MIASTECZKO ŚLĄSKIE”**

**Summary.** The paper presents variability of As, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb, Zn concentration within the particular layers of Zinc Plant “Miasteczko Śląskie” Dangerous Wastes Stockyard. On the basis of representative samples amount of slugs deposited on the stockyard, also estimated quantity of analyzed metals within whole stockyard lump.

### **1. Wprowadzenie**

Dobór odpowiedniej metodyki opróbowania danego składowiska determinuje uzyskanie reprezentatywnej próbki analitycznej, a tym samym prawidłowe sformułowanie wniosków z przeprowadzonych badań.

Pobieranie próbek ma na celu uzyskanie niewielkiej ilości materiału, która reprezentowałaby wszystkie cechy jakościowe i ilościowe badanej części (całości) składowiska. Dla określenia zmienności badanych parametrów stosowane są różnego rodzaju metody matematyczne – statystyczne, a w szczególności geostatystyczne. Metody te polegają

na ocenie cech populacji generalnej (zbioru wartości danego parametru) na podstawie pewnej liczby obserwacji, zwanej populacją próbkową.

Ścisłe określenie właściwości badanego materiału w dowolnym, wcześniej nieopróbowanym punkcie obiektu badań (złoża lub składowiska) jest zadaniem nierealnym. Dopiero obliczając średnie wartości na podstawie pewnej liczby próbek, mamy szansę uzyskać wartość niewiele różniącą się od rzeczywistej średniej, charakteryzującej obszar, z którego zostały pobrane próbki. Teoretycznych podstaw do uzyskania takich wartości dostarczają metody statystyczne.

Ze względu na dużą heterogeniczność żużli zdeponowanych na Składowisku Odpadów Niebezpiecznych Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”, niezbędny jest, dla prawidłowego oszacowanie ilości metali zawartych w jego bryle, dobór prawidłowej metodyki opróbowania na podstawie analizy statystycznej.

## **2. Krótka charakterystyka technologii stosowanej w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”**

Metoda Imperial Smelting Process, wykorzystywana w HC „Miasteczko Śląskie”, polega na redukcji wyprążonego koncentratu koksem. Cechą charakterystyczną procesu ISP jest jednoczesne otrzymywanie cynku i ołowiu [8].

Podstawowy ciąg produkcyjny HC „Miasteczko Śląskie” stanowi Kompleks Metalurgiczny Pieca Szybowego, w skład którego wchodzi [2, 8]:

1. Wydział Spiekalni wraz z Fabryką Kwasu Siarkowego i Zakładem Kadmu.
2. Wydział Pieca Szybowego (oparty na procesie redukcji związków cynku i ołowiu).
3. Wydziały Rafinacji Cynku i Ołowiu (pirometalurgiczne usuwanie zanieczyszczeń z produktów procesu szybowego).

**Wydział Pieca Szybowego** składa się z dwóch ciągów technologicznych: namiarowni wsadu i hali pieca szybowego, gdzie przebiegają procesy redukcji i destylacji związków cynku i redukcji związków ołowiu w temperaturze 1000°C. Produktami procesu szybowego są: cynk (w postaci pary) oraz ciekły ołów. Powstające w procesie odpady (zgary i pyły) są zawracane do Wydziału Spiekalni, natomiast żużle (tzw. żużle szybowe) są poddawane granulacji. Rocznie z procesu szybowego odprowadzane jest ok. 60000 Mg żużli [8].

**Wydział Rafinacji Ołowiu** składa się z kilku ciągów technologicznych, obejmujących wiele następujących sekwencyjnie operacji, tj. szlikowanie, odmiedziowanie, zmiękczenie, odsrebrzanie, odbizmutowanie, rafinacja końcowa [8]. Technologia ta pozwala na przeprowadzenie pełnej rafinacji ołowiu, tzn. usunięcie takich domieszek, jak: Cu, Sn, As, Sb, Ag, Bi. Produktem procesu jest ołów rafinowany, natomiast jedynym odpadem usuwanym z procesu i składowanym są żużle powstające w Krótkim Piecu Obrotowym (KPO). Rocznie składowanych jest ok. 700 Mg żużli [8].

### **3. Charakterystyka Składowiska Odpadów Niebezpiecznych w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”**

Składowisko Odpadów Niebezpiecznych jest jednokwaterowe, nadpoziomowe, o wypiętrzeniu ok. 3 – 5 m ponad poziom otaczającego terenu, zajmuje obszar o powierzchni 5,43 ha [3]. Składowane odpady (w tym żużle) zajmują powierzchnię 1,2 ha. Całkowita masa składowanych odpadów wynosi 48 000 Mg (stan na 29.03.2008), w tym 32 500 Mg to żużel z Wydziału Rafinerii Ołowiu, a pozostałą część stanowi żużel granulowany z pieca szybowego, spełniający funkcję warstwy inertyjnej, która izoluje różniące się wiekiem warstwy zdeponowanych żużli z rafinerii ołowiu [1, 7].

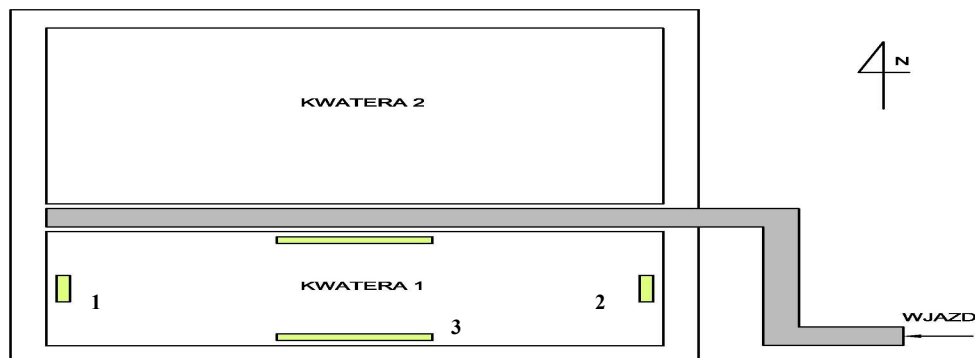
### **4. Opróbowanie i metodyka badań**

Do badań wstępnych opróbowano żużle z bieżącej produkcji z Wydziału Pieca Szybowego i Wydziału Rafinacji Ołowiu oraz żużle zdeponowane na składowisku.

Próbki ze składowiska pobrano metodą warstwową i systematyczno-losową, wydzielając w profilu składowiska trzy pola podstawowe (rys. 1).

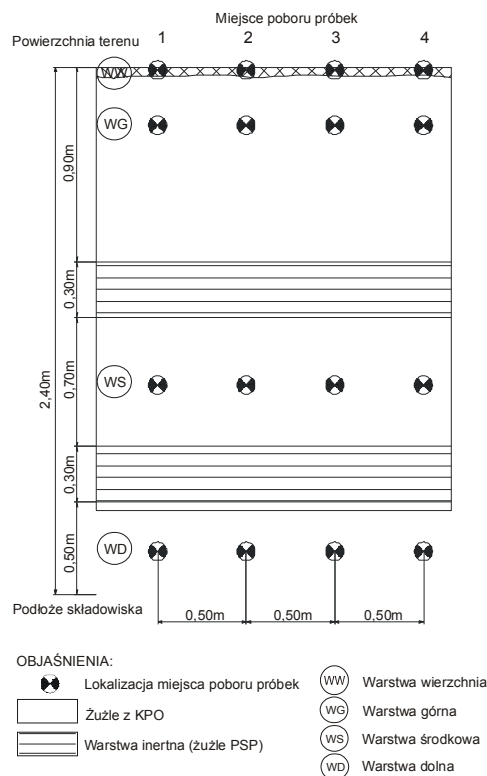
Żużle z poszczególnych warstw różniły się wiekiem i wykazywały duże zróżnicowanie pod względem cech makroskopowych, głównie związanych z ich uziarnieniem. Całkowita liczba pobranych próbek, stanowiących 4 niezależne populacje (warstwy), wyniosła 80 sztuk.

W obrębie każdego z pól podstawowych wydzielono cztery warstwy, w których zdeponowane żuźle różniły się wiekiem (rys. 1) oraz cechami makroskopowymi. Próbkę pobrano z: warstwy dolnej (WD), warstwy środkowej (WS), warstwy górnej (WG) i warstwy wierzchniej (WW) (rys. 2).



Rys. 1. Składowisko Odpadów Niebezpiecznych wraz z polami podstawowymi poboru próbek – rzut z góry  
Fig. 1. Dangerous Wastes Storage Yard with sampling basic field – orthogonal projection

Próbki punktowe pobrano w układzie sieciowym (co 0,5 m) w liczbie 80 sztuk (rys. 2), po 3 kg każda, przy czym w obrębie pól 1, 2 pobrano po 16 próbek żuźla (4 próbki z każdej warstwy), natomiast w obrębie pola 3 pobrano 48 próbek (12 próbek z każdej warstwy) [3, 6].



Rys. 2. Schemat poboru próbek z profilu składowiska – pole 1 [1]  
Fig. 2. Scheme of sampling from storage yard profile – field 1 [1]

Pobrane próbki żużla rozdrobiono, uśredniono, zmineralizowano, a następnie poddano analizie metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ICP-AES na zawartość As, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb, Zn.

## 5. Charakterystyka zmienności zawartości metali w obrębie poszczególnych warstw składowiska na podstawie analizy statystycznej

Zmienność zawartości metali w obrębie poszczególnych warstw składowiska opisano za pomocą trzech podstawowych parametrów statystycznych: średniej arytmetycznej  $\bar{x}$ , odchylenia standardowego  $S$  i współczynnika zmienności  $v$  (tab. 2) [4, 5]. Typ rozkładu empirycznego zawartości metali określono przy zastosowaniu testu  $\lambda$ -Kolmogorowa-Smirnowa.

Tablica 1

Średnia arytmetyczna, odchylenie standardowe i współczynnik zmienności zawartości analizowanych metali w poszczególnych warstwach Składowiska Odpadów Niebezpiecznych Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”

Pierwiast	Średnia arytmetyczna [%]				Odchylenie standardowe [%]				Współczynnik zmienności (v) [%]			
	WD	WS	WG	WW	WD	WS	WG	WW	WD	WS	WG	WW
As	0,211	0,045	0,410	0,517	0,052	0,014	0,117	0,021	23,7	44,4	27,0	3,90
Cd	0,786	0,076	2,90	1,402	0,177	0,005	0,574	0,040	20,5	6,60	19,8	2,90
Cu	2,44	0,789	3,12	11,5	0,364	0,029	0,661	0,037	14,8	3,80	21,2	0,320
Fe	16,0	19,7	7,21	13,5	6,324	1,553	2,56	0,524	38,8	7,90	35,5	3,90
Pb	10,9	0,567	15,820	15,1	3,14	0,120	4,78	6,762	29,4	21,1	30,2	23,0
Sb	0,034	0,023	0,045	0,042	0,009	0,004	0,008	0,003	27,1	15,6	17,8	4,90
Zn	8,61	4,22	7,98	8,56	2,26	0,139	3,36	0,265	26,2	3,30	42,1	3,10

Średnie zawartości metali w próbkach żużli pobranych z poszczególnych warstw składowiska mieszczą się w przedziałach: As – 0,045-0,517%, Cd – 0,076-2,900%, Cu – 0,789 -11,5%, Fe – 7,21-19,7%, Pb – 0,567-15,82%, Sb – 0,023-0,045% oraz Zn – 4,22-8,61% (tabl. 1). Największą zmiennością zawartości większości analizowanych metali (wyjątek stanowi Cu) odznacza się warstwa dolna, dla której współczynnik zmienności koncentracji As, Cd, Fe, Pb, Sb, Zn jest większy od 20% (tabl. 2). Na podstawie

przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, iż ze statystycznego punktu widzenia omawiane serie oznaczeń nie są jednorodne – w większości przypadków  $v > 10\%$ .

Na podstawie porównania zawartości metali w próbkach z poszczególnych warstw, przy zastosowaniu testu  $\lambda$ -Kołmogorowa-Smirnowa, stwierdzono, że na przyjętym poziomie istotności (0,05) rozkład zmienności zawartości metali w opróbowanych warstwach Składowiska można uznać za normalny.

Dla ustalenia zasad opróbowania niezbędne jest określenie typu rozkładu zawartości metali w obrębie składowiska. Stwierdzono, że rozkład ten jest rozkładem losowym normalnym, dlatego też dla obliczenia niezbędnej ilości próbki reprezentatywnej dla danego obszaru opróbowania zastosowano poniższy wzór [4, 5]:

$$n_{\min} = \frac{z^2 v^2}{\varepsilon^2}, \quad (1)$$

gdzie:  $z$  – współczynnik ufności wyznaczony jako funkcja przyjętego poziomu prawdopodobieństwa, w obliczeniach przyjęto stosowany najczęściej w zagadnieniach geologicznych poziom prawdopodobieństwa  $P=0,95$ , któremu odpowiada wartość  $z = 1,96$ ;

$v$  – współczynnik zmienności rozpatrywanego parametru (tabl. 2);

$\varepsilon$  – błąd względny oceny średniej wartości parametru; rozpatrzono dwa warianty: 5% i 10%.

Tablica 2

Niezbędna minimalna liczba próbek żużla  $n$  o masie  $m=3$  kg i założonej wielkości błędu względnego  $\varepsilon = 5\%$

Próbka	Minimalna liczba próbek przy oznaczeniu wybranego pierwiastka						
	Zn	Pb	Sb	Cu	As	Cd	Fe
<b>WD</b>	<b>106</b>	<b>133</b>	<b>113</b>	<b>34</b>	<b>86</b>	<b>65</b>	<b>231</b>
<b>WS</b>	2	<b>69</b>	<b>38</b>	3	<b>302</b>	7	10
<b>WG</b>	<b>272</b>	<b>141</b>	<b>49</b>	<b>69</b>	<b>112</b>	<b>61</b>	<b>95</b>
<b>WW</b>	2	<b>82</b>	4	1	3	2	3

Tablica 3

Niezbędna minimalna liczba próbek żużla  $n$  o masie  $m=3$  kg  
i założonej wielkości błędu względnego  $\varepsilon = 10\%$

Próbka	Minimalna liczba próbek przy oznaczeniu wybranego pierwiastka						
	Zn	Pb	Sb	Cu	As	Cd	Fe
WD	27	34	29	9	22	17	58
WS	1	18	10	1	76	2	3
WG	68	36	13	18	28	16	24
WW	1	20	1	1	1	1	1

Dla założonego błędu względnego  $\varepsilon = 5\%$  pobrana ilość 20 prób z warstw: dolnej środkowej (WS) oraz górnej (WG), nie jest wystarczająca, aby uzyskać wyniki zawartości metali odzwierciedlające ilość badanych metali w poszczególnych warstwach składowiska. W przypadku warstwy wierzchniej (WW), z wyjątkiem ołowiu, liczba ta jest wystarczająca.

Dla założonego błędu względnego  $\varepsilon = 10\%$  liczba 20 pobranych próbek żużla jest reprezentatywna dla zawartości wszystkich analizowanych metali w warstwie wierzchniej (WW), w warstwie środkowej reprezentatywność nie jest uzyskana dla As, w warstwie górnej dla Zn, Pb, As, Fe, natomiast w warstwie dolnej liczba pobranych prób jest reprezentatywna jedynie dla oznaczenia zawartości Cu i Cd.

Na obecnym etapie badań zasadne wydaje się jedynie oszacowanie ilości tych metali, dla których liczba 20 próbek jest reprezentatywna.

## 6. Wstępne oszacowanie ilości metali w poszczególnych warstwach Składowiska Odpadów Niebezpiecznych

Oszacowania ilości Zn, Pb, Sb, Cu, As, Cd, Fe dokonano na podstawie informacji dotyczących całkowitej masy odpadów zdeponowanych w bryle składowiska oraz oznaczonych metodą spektrometryczną średnich koncentracji analizowanych metali (tab. 1). Obliczeń dokonano jedynie dla tych warstw, dla których pobrana liczba próbek żużla jest reprezentatywna (w odniesieniu do poszczególnych pierwiastków). Przyjęto błąd względny równy 10%. Ze względu na dużą różnorodność składu chemicznego pomiędzy poszczególnymi warstwami składowiska stwierdzono znaczny zakres zmienności oszacowanej ilości metali, odpowiednio: Zn – 4620 Mg (WS) oraz 8800 Mg (WW),

Pb – 616 Mg (WS) oraz 16500Mg (WW), Fe – 1540 Mg (WW) oraz 20900 Mg (WS), Cd – od 880 Mg (WS) do 3190 Mg (WG), Cu – od 869 Mg (WS) do 12 100 Mg (WW), As – 568 Mg (WW), Sb – 37 Mg (WS), 49 Mg (WG), 46 Mg (WW).

Analizowane odpady (żużle), ze względu na różnorodność składu chemicznego, stanowią materiał heterogeniczny. Opracowanie optymalnej metodyki opróbowania składowiska rozpatrywanych odpadów jest niezbędnym czynnikiem determinującym reprezentatywność próbek branych następnie do określonych analiz.

Przeprowadzona analiza statystyczna pozwoliła na określenie minimalnej liczby próbek żużla pobranych z poszczególnych warstw Składowiska Odpadów Niebezpiecznych Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”, których skład odzwierciedla z żadaną dokładnością skład chemiczny poszczególnych warstw składowiska. Pozwala to zracjonalizować proces opróbowania składowiska przez uniknięcie niepotrzebnego pobierania zbyt wielkich próbek.

Na podstawie uzyskanych wyników analiz oszacowano ilość metali zawartych w bryle składowiska, przy reprezentatywnej liczbie pobranych próbek żużla dla błędu względnego 10%: Zn – 4620 Mg (WS) oraz 8800Mg (WW), Pb – 616 Mg (WS) oraz 16500Mg (WW), Fe – 1540 Mg (WW) oraz 20900 Mg (WS), Cd – od 880 Mg (WS) do 3190 Mg (WG), Cu – od 869 Mg (WS) do 12 100Mg (WW), As – 568 Mg (WW), Sb – 37 Mg (WS), 49 Mg (WG), 46 Mg (WW).

Ze względu na tak duże ilości metali w poszczególnych warstwach Składowiska, może ono stanowić potencjalne źródło ich odzysku. Dlatego też, ze względów ekonomicznych, niezmiernie ważny jest dobór odpowiedniej metodyki opróbowania w celu uniknięcia błędów oszacowania ilości metali zawartych w bryle składowiska.

## BIBLIOGRAFIA

1. Adamczyk Z., Nowińska K., Pozzi M.: Składowisko żużli z rafinacji ołowiu antropogenicznym złożem niektórych metali, [w:] Malina G. (red): Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych, Puck 22 – 25.04.2009 r. Wydawnictwo PZITS, Poznań 2009.
2. Chodkowski S.: Metalurgia metali nieżelaznych. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1971.
3. Ingamells C.O., Switzer P.A.: Proposed sampling constant for use in geochemical analysis. *Talanta* 1973.
4. Mucha J., Wasilewska M.: Teoria opróbowania JY i przykłady jej zastosowań w geologii górniczej w Polsce. *Przegląd Górniczy*, t. 62, nr 12, 2006.
5. Nieć M.: Geologia kopalniana. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1990.



6. Piątkowski J: Normalizacja pobierania próbek rudy cynkowo-ołowiowej. Biuletyn Instytutu Geologicznego, nr 241, 1971.
7. Składowisko odpadów przemysłowych dla Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”. Materiały własne HC „Miasteczko Śląskie”, 2008 (niepublikowane).
8. Technologia otrzymywania cynku i ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”. Materiały własne HC „Miasteczko Śląskie”, 2000 (niepublikowane).

Recenzent: Dr hab. inż. Barbara Białecka