

Jan GUŚPIEL ; Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków
Wanda WAŻEWSKA-RIESENKAMPF ; Inst. Met. i Inż. Mat. PAN, Kraków
Krzysztof GIERAT ; Zakłady Górniczo-Hutnicze "Boleśław"
Julian KZIBUT ; "INTERMAG" Sp. z o.o., Olkusz
Zdzisław POLONKA ; Huta Cynku "Miasteczko Śląskie"

KOMPLEKSOWA KONCEPCJA ZAGOSPODAROWANIA CYNKONOŚNYCH SUROWCÓW WTÓRNYCH

Streszczenie. Zaproponowano technologię dwustopniowego przerobu krajowych odpadów cynkonośnych. Etap pierwszy zakłada wykorzystanie procesu przewałowego do przerobu mieszanki odpadów o stosunkowo niskiej zawartości cynku: szlamów z zakładów elektrolizy cynku, pyłów stalowniczych szlamów z ocynkowni, żużli z pieców Dörschla i szlamów Inhoffa, wzbogaconych dodatkiem popiołów cynkowych. Uzyskany w ten sposób surowy tlenek cynku, po zbrzykietowaniu z odpadami bogatymi w cynk: zgarami i popiołami, byłby poddawany drugiemu etapowi przeróbki jako wsad uzupełniający pieca szybowego Imperial Smelting. Wprowadzenie powyższej technologii do praktyki przemysłowej z wykorzystaniem agregatów pracujących w Zakładach Górniczo-Hutniczych "Boleśław" i w Hucie Cynku "Miasteczko Śląskie" umożliwiłoby odzyskanie około 12 tys. ton cynku i prawie 3,9 tys. ton ołowiu rocznie. W odniesieniu do procesu przewałowego przedstawiono możliwość poprawy wskaźników pracy pieców drogą wstępnego przesuszania wsadu i rozważono możliwość uzyskania żużla obojętnego dla środowiska.

A COMPLEX APPROACH TO THE UTILIZATION OF SECONDARY ZINCIFEROUS RAW MATERIALS

Summary. A two-step processing of local zinciferous waste materials is proposed. The first step consists in employment of the rolldown technology to process the waste of relative low zinc contents. Thus obtained the raw zinc oxide would be submitted to the second step of the proposed technology as a charge component in the "Imperial Smelting" shaft furnace. Moreover a preliminary drying of the charge to improve economic factors has been proposed and a possibility of obtaining environment friendly neutral slags has been considered.

1. Wstęp

Przemiany gospodarcze oraz pogarszający się stan środowiska naturalnego sprawiają, że właściwa gospodarka surowcami naturalnymi, a w szczególności surowcami wtórnymi, nabiera coraz większego znaczenia. Problem ten jest szczególnie istotny w odniesieniu do przemysłu cynkowego. Zarówno stan techniczny hut, jak i wyczerpywanie się krajowych złóż rud [1, 2, 3] skłaniają do szukania nowych rozwiązań, gwarantujących podtrzymanie produkcji tego (tak szeroko stosowanego w różnych gałęziach przemysłu) metalu.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań umożliwiające zagospodarowanie prawie wszystkich typów cynkonośnych materiałów odpadowych powstających na terenie polskich zakładów przemysłowych. Zaproponowana dwustopniowa technologia utylizacji odpadów zakłada wykorzystanie pieców obrotowych (przewalowych) funkcjonujących na terenie ZGH "Bolesław" do przeróbki surowców wtórnych ubogich w cynk z odzyskaniem Zn i Pb w postaci surowego tlenku cynku, który, po przeprowadzeniu w postaci brykietów w mieszaninie z materiałami odpadowymi bogatymi w cynk, może stanowić uzupełniający wsad do pieca szybowego pracującego w HC "Miasteczko Śląskie". Produktem odpadowym zaproponowanego rozwiązania byłby w efekcie końcowym obojętny dla środowiska naturalnego żużel.

2. Charakterystyka głównych cynkonośnych materiałów odpadowych

Spośród wytwarzanych przez przemysł cynkonośnych surowców wtórnych można wyróżnić 7 podstawowych grup różniących się między sobą miejscem powstawania oraz zawartością cynku [4, 5] (tabl.1).

Tablica 1

Krajowe odpady cynkonośne

lp.	rodzaj materiału	zawartość Zn	szacowana ilość, [t/rok]
1	cynk twardy	ok. 98 %	3000 - 4000
2	zgary i popioły	60 - 90 %	4000 - 5000
3	szlam ocynkowniczy	15 - 25 %	2000 - 3000
4	szlamy hutnicze	12 - 18 %	ok. 45000
5	pyły stalownicze	2 - 11 %	ok. 30000
6	żużle hutnicze	7 - 9 %	ok. 50000
7	odpady flotacyjne	ok. 1 %	zapas 120000000

W ogólnym bilansie należy również uwzględnić zgromadzone na zwałach szlamy hutnicze (w ilości ok. 180000 t), żuźle hutnicze, które próbuje się wykorzystać głównie w budownictwie drogowym i kolejowym [7] (ok. 300000 t), a także pewne ilości zalegających na terenie ZGH "Bolesław" odpadów z pieca Dörschla, zawierających około 8% Zn i 10% Pb. Zagospodarowanie odpadów flotacyjnych jest zagadnieniem odrębnym [2].

3. Dobór składu mieszanki wsadowej do pieca przepałowego

Przedstawiona we wstępie kompleksowa koncepcja utylizacji cynkonośnych materiałów odpadowych zakłada wykorzystanie procesu przepałowego do przetworzenia materiałów o niskiej zawartości cynku w postać tzw. surowego tlenku cynku. Skład chemiczny tych odpadów przedstawia tabl. 2 (pozycje 1-5). Skład mieszanki wsadowej należało dobrać w taki sposób, aby utrzymać średnią zawartość Cd, Cl, Na, K, Mg i SiO₂ na dopuszczalnym poziomie. Wobec wysokich udziałów żelaza w pyłach stalowniczych, szlamach dyskowych i ocynkowanych oraz w odpadach z pieców Dörschla chodziło zwłaszcza o ograniczenie ilości Mg i SiO₂, składniki te zdolne są bowiem do tworzenia ortokrzemianów Fe₂SiO₄-Mg₂SiO₄, powodujących powstawanie narostów na ściankach pieca. Dla zapewnienia dostatecznej zawartości cynku, mieszankę wsadową wzbogacono pewnym dodatkiem zgarów i popiołów. Dlatego też, obok materiałów o stosunkowo niskim udziale tego pierwiastka, wybrana mieszanka zawiera także oba powyższe składniki (tabl.2, pozycja 6). Dostatecznie wysoką zawartość ołowiu w nadawie pieca zapewnia obecność szlamu dyskowego i odpadów z pieca Dörschla.

Wsad do pieca przepałowego powinien, zdaniem autorów, stanowić mieszaninę zawierającą: 41000 t szlamów dyskowych, 30000 t pyłów stalowniczych, 5000 t popiołów, 2000 t szlamów ocynkowanych, 1500 t żużli z pieca Dörschla oraz 500 t szlamów Inhoffa.

Przetworzenie w skali roku 80000 t ww. wsadu (aktualna wydajność pieców przepałowych ZGH "Bolesław") pozwoli na otrzymanie ok. 20000 t surowego tlenku cynku o składzie umożliwiającym wykorzystanie tego materiału w procesie szybowym (Zn ok. 48-49%, Pb 15-18, Fe 3.5-4.5%, Cd 0.35-0.42%). Przyjmując następujące wskaźniki techniczno-ekonomiczne: uzysk cynku (przy aktualnie stosowanych w ZGH "Bolesław" parametrach procesu przepałowego) - 76%; zawartość Zn w tlenku surowym - 48%; udział koksiku we wsadzie 20%; zużycie miazgi węglowej -15%; zużycie energii elektrycznej w odniesieniu do

1t wsadu 85 kWh; cena koksiku 150 zł/t; cena miazgu węglowego -107 zł/t; koszt energii elektrycznej - 0.9 zł/kWh (ceny nie uwzględniają podatku VAT); miesięczne wynagrodzenie pracownika wraz z narzutami - 1080 zł; liczba pracowników - 70, oraz zakładając, że surowce wtórne będą (w celu uniknięcia opłat za składowanie) przekazywane przez wytwarzające zakłady za darmo, koszt produkcji 1 tony surowego tlenku cynku oszacowano na poziomie 607 zł. Przy kursie 1 USD=2.4505 zł (tabela NBP nr 191/95 z 4.10. 95) daje to kwotę 247.7 USD. Kwota ta jest porównywalna z ceną zakupu 1 tony koncentratu o zawartości 50% Zn wynoszącą aktualnie 255 USD.

Tablica 2

Średni skład chemiczny materiałów odpadowych wybranych
do przerobu w piecach przewalowych

Składnik	Średnia zawartość w próbkach wysuszonych [% cięż.]					
	nr próbki					
	1	2	3	4	5	6
Zn	9.4	18.0	16.0	20.0	8.06	75.0
Pb	2.9	9.0	3.0	0.2	10.34	2.5
Fe	38.5	20.0	5.0	20.0	24.31	2.0
Cd	0.05	0.2	0.5	> 0.01	0.15	>0.01
Na	0.7	0.05	0.06	0.1	n.o.	n.o.
K	0.5	0.03	0.14	1.3	n.o.	n.o.
Cl	1.6	0.01	n.o.	3.0	0.15	1.5
S	0.06	8.3	7.7	0.8	9.0	0.5
CaO	6.4	n.o.	n.o.	n.o.	1.85	n.o.
SiO ₂	4.2	4.0	10.0	2.0	10.5	n.o.
MgO	1.4	1.2	10.0	3.0	1.1	n.o.

n.o. - nie oznaczano

1 - pył stalowniczy, 2 - szlam dyskowy, 3 - szlam Inhoffa, 4 - szlam ocynkowniczy,

5 - odpady z pieca Dörschla, 6 - zgary i popioły

4. Możliwości wstępnego przesuszania wsadu pieca przewalowego i wytworzenia żużla obojętnego dla środowiska naturalnego

Stosowana w ZGH "Bolesław" technologia produkcji surowego tlenku cynku w piecach przewalowych umożliwia odzyskanie około 76% Zn zawartego we wsadzie. Pomijając straty dodatkowe, prawie 24% Zn przechodzi do odpadów stanowiąc w nich ok. 6% ogólnej masy powstającego żużla. Woda obecna w materiałach wprowadzanych do pieca obrotowego obniża wydajność procesu (część energii niezbędnej do przebiegu reakcji chemicznych jest zużywana na wysuszenie wsadu). Zdaniem autorów zastosowanie wstępnego przesuszania odpadów do zawartości 10% H₂O we wsadzie (koszt inwestycji umożliwiającej przesuszenie wsadu bez dodatkowego zużycia energii - ok. 2 mln. zł) podniosłoby uzysk cynku do 91%, dzięki czemu jego straty obniżyłyby się do około 9%, a zawartość w żużlu spadłaby z 6% do około 2.5%, przy obniżonej masie odpadu o 10%. Dzięki wzrostowi ilości uzyskanego w taki sposób surowego tlenku cynku (około 25000 t/rok) koszt wytworzenia 1 tony tego materiału wyniosłoby w przybliżeniu 200 USD. Jeżeli koszt sprzedaży zostanie ustalony na poziomie 240-250 USD/t, przy cenie 255 USD za tonę porównywalnego koncentratu, koszty ww. inwestycji (uwzględniając 40-procentowy podatek od zysku) uległyby amortyzacji po okresie 2-3 lat. Przykłady obliczeń bilansowych przedstawiono w tabl. 3, 3a i 4.

Tablica 3

Przewidywany bilans wybranych materiałów przetwarzanych w procesie przewalowym przy zastosowaniu wstępnego suszenia odpadów do zawartości 10% H₂O we wsadzie

Materiał	Masa wilgotna		Masa sucha		Zawartość		
	t	H ₂ O	t	udział	Zn		
		%			%	t	udział %
1	41000	10	36900	51.2	18	6642	50.8
2	30000	10	27000	37.5	9.4	2538	19.4
3	5000	10	4500	6.3	75	3375	25.8
4	2000	10	1800	2.5	20	360	2.7
5	1500	10	1350	1.9	8	108	0.8
6	500	10	450	0.6	16	72	0.5
Wsad metalonośny	80000	10	72000	100	18.2	13095	100
Surowy tlenek cynku			24825	34.5	48	11916	91

1 - szlam dyskowy,

2 - pył stalowniczy,

3 - zgary i popioły z cynkowni ogniowych,

4 - szlam ocynkowniczy,

5 - odpady z pieca Dörschla,

6 - szlam Inhoffa

Tablica 3a

Przewidywany bilans wybranych materiałów przetwarzanych w procesie przewałowym przy zastosowaniu wstępnego suszenia wsadu - c.d.

Materiał	Zawartość								
	Cd			Pb			Fe		
	%	t	udział %	%	t	udział %	%	t	udział %
1	0.2	73.8	80.1	9.0	321.0	76.0	20.0	7380	39.7
2	0.05	13.5	14.6	2.9	783.0	17.9	34.4	10395	56.0
3	0.01	0.5	0.5	2.5	112.5	2.6	3.2	90	0.5
4	0.01	0.2	0.2	0.2	3.6	0.1	20.0	360	1.9
5	0.15	2.0	2.2	10.3	139.0	3.2	24.3	328	1.8
6	0.5	2.2	2.4	3.0	13.5	0.2	5.0	22.5	0.1
Wsad metalonośny	0.13	92.2	100	6.1	4373	100	25.8	18575	100
Surowy tlenek cynku	0.35	88.5	96	15.6	3870	88.5	3.7	929	5

Tablica 4

Koszty produkcji 1 t surowego tlenku cynku przy zastosowaniu wstępnego przesuszania wsadu. Roczna produkcja surowego tlenku cynku 25 000 t

Materiał	Koszty odniesione do 1 tony surowego tlenku cynku [zł]
-koksik	96.0
-miel węglowy	51.4
-energia elektryczna	244.8
-roczne wynagrodzenie 70 pracowników (wraz z narzutami)	36.3
Razem	428.5
-koszty amortyzacji - 7.5 %	32.1
-koszty ogólnozakładowe - 7 %	30.0
Koszt produkcji 1 t surowego tlenku cynku	491

Zastosowanie procesu przewałowego do utylizacji cynkonośnych surowców wtórnych przyczynia się do powstania odpadu o średnim składzie uwidocznionym w tabl. 5.

Tablica 5

Skład chemiczny i fazowy żużla z aktualnej produkcji pieca przewałowego

Składnik	Średnia zawartość [% cięż]	Podstawowe fazy krystaliczne
Zn	6.03	ZnS,
Pb	2.54	SiO ₂ ,
Fe	27.17	(Zn,Mg,Ca)Fe ₂ O ₄ ,
Mg	2.16	Fe ₃ O ₄ ,
CaO	5.86	PbS,Cu ₂ S, Mn ₃ O ₄ , PbO, ZnO
SiO ₂	10.40	prawdopodobny (Fe,Mn) ₂ SiO ₄ ,
S	6.31	
Cu	0.58	
Mn	1.97	

Obecność w powyższym materiale takich składników, jak SiO₂, PbO, Fe₃O₄, CaO może prowadzić w temperaturze przekraczającej 1200 °C do powstawania żużla o korzystnej dla środowiska postaci zeszkłonej. Przeprowadzone na zlecenie ZGH "Bolesław" w Zakładach "Hutmen" we Wrocławiu próby utylizacji w łukowym piecu elektrycznym odpadów pochodzących z pieca przewałowego potwierdziły taką ewentualność: odzyskano (w postaci pyłów) pozostający w żużlu Zn i Pb, otrzymując jednocześnie szklisty materiał dający się zaliczyć do IV grupy odpadów (obecnie grupa I) [6]. Powyższa metoda otrzymywania żużla w postaci obojętnej dla środowiska jest godna uwagi z punktu widzenia wymogów ekologii, jednak ze względu na koszty związane z energochłonnością procesu, przy aktualnej polityce finansowej, na razie nieopłacalna.

5. Możliwości przerobu surowego tlenku cynku w Hucie Cynku "Miasteczko Śląskie"

Pracujący na terenie HC "Miasteczko Śląskie" w oparciu o proces Imperial Smelting piec szybowy, służący do jednoczesnego wytopu cynku i ołowiu, jest agregatem wymagającym wsadu o odpowiednim składzie i granulacji. Składniki wyjściowe: blendę cynkową ZnS, galenę PbS, krzemionkę SiO₂ oraz węgiel wapnia CaCO₃ poddaje się procesowi spiekania. Uzyskany spiek o uziarnieniu mieszczącym się w granicach 20 -100 mm po zmieszaniu z koksem stanowi podstawowy wsad pieca szybowego. Jako uzupełnienie nadawy wykorzystuje się obecnie złom cynku twardego. Technologia stosowana w HC "Miasteczko Śląskie"

dopuszcza wzbogacenie wsadu podstawowego również poprzez dodanie 10-25% brykietów zawierających między innymi surowy tlenek cynku. Podobne rozwiązania są stosowane w kilku hutach wykorzystujących proces IS: Ammi Sarda (Włochy), Cockle-Creek (Australia), Avonmouth (Anglia), Hachinohe (Japonia), Berzelius (RFN).

Wytworzony w procesie przewałowym surowy tlenek cynku ze względu na bardzo drobne ziarno (70% ziarn o wielkości nie przekraczającej 0.1 mm) nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania w piecu szybowym. Nie nadaje się również do bezpośredniego sprasowania w postaci brykietów o wytrzymałości wymaganej przez proces S. Przeprowadzone na terenie HC "Miasteczko Śląskie" badania wykazały jednak, że istnieje możliwość niskotemperaturowego uzyskania żądanych brykietów z surowego tlenku cynku wzbogaconego dodatkowo o zgary i popioły. Materiały te zmieszane w odpowiednio dobranych proporcjach z lepiszczem, na które składały się zgary sodowe z rafinacji końcowej ołowiu (PRO-HCM), cement szybkowiązący i wapno hydratyzowane już po okresie 24-36 godz. uzyskiwały wytrzymałość umożliwiającą wykorzystanie ich jako wsadu uzupełniającego pieca. Wraz z upływem czasu wytrzymałość brykietów rosta, osiągając po trzech dobach wartość (wskaźnik Rattler 'a >80%) pozwalającą transportować brykiety na większe odległości. Cecha ta miałaby istotne znaczenie w przypadku produkcji brykietów poza terenem HC "Miasteczko Śląskie".

6. Podsumowanie

Chcąc wykorzystać wyniki niniejszej pracy, należałoby w pierwszym etapie rozważyć możliwość modyfikacji warunków technologicznych procesu przewałowego stosowanego aktualnie w praktyce przemysłowej. Zastosowanie wstępnego przesuszania wsadu umożliwiłoby obniżenie w żużlu zawartości pierwiastków szkodliwych w żużlu do 1% Pb, około 2.5% Zn oraz poniżej 0.007 % Cd.

Wykonanie badań w skali półtechnicznej, obejmujących wszystkie elementy przedstawionego rozwiązania, stanowiłoby podstawę do wprowadzenia zaproponowanej technologii do praktyki przemysłowej. Jej wdrożenie umożliwiłoby z jednej strony utylizację prawie wszystkich typów krajowych odpadów cynkonośnych, z drugiej odzyskanie w skali

roku około 12000 t cynku i prawie 3900 t ołowiu oraz zmniejszenie ilości składowanych odpadów. W przyszłości po wyczerpaniu się krajowych rud cynku i ołowiu zaproponowana technologia ułatwiłaby podtrzymanie produkcji obu metali w naszym kraju.

7. Wnioski

1. Zaproponowano dwustopniową technologię kompleksowego przerobu krajowych odpadów cynkonośnych.
2. Etap pierwszy przewiduje zastosowanie procesu przewałowego do przerobu odpadów o niskiej zawartości cynku: szlamów dyskowych, pyłów stalowniczych, szlamów z ocynkowni, żużli z pieca Dörschla i szlamów Inhoffa, wzbogaconych pyłami w ilościach odpowiednio 41, 30, 2, 1, 0.5 oraz 5 tys. ton w skali rocznej.
3. W odniesieniu do powyższego etapu technologii zaproponowano poprawienie wskaźników pracy pieców przewałowych drogą wstępnego przesuszania wsadu i wskazano możliwości wytwarzania żużla w postaci zeszlonej, obojętnej dla środowiska naturalnego.
4. Drugi etap technologii zakłada wykorzystanie procesu szybowego Imperial Smelting do przeróbki materiałów o wysokiej zawartości cynku: uzyskanego w procesie przewałowym surowego tlenku cynku, a także zgarów i popiołów cynkowych oraz zgarów z rafinacji ołowiu. Materiały te, po zbrakietowaniu niskotemperaturowym z cementem szybkowiążącym i wapnem hydrotyzowanym będą stanowiły wsad uzupełniający pieców IS.
5. Wprowadzenie do praktyki przemysłowej zaproponowanej technologii z wykorzystaniem pieców przewałowych w Zakładach Górniczo-Hutniczych "Bolesław" i pieca szybowego w Hucie Cynku "Miasteczko Śląskie" pozwoliłoby na odzyskanie około 12 tys. ton cynku i prawie 3.9 tys. ton ołowiu rocznie.

LITERATURA

1. Vrabetz.E.: M.Ślusarek.: Proekologiczna technologia wzbogacania rudy Zn-Pb ze złoża Zawiercie. Rudy Metale 1993, R 38, nr 6, s. 151-155.
2. Riesenkampf.W.: Perspektywy rozwoju hydrometalurgii cynku w Polsce. Rudy Metale 1994, R 39, nr 4, s. 87-95.

3. Smakowski T.: Kierunki rozwoju gospodarki surowcami mineralnymi. V Konferencja Aktualia i perspektywy gospodarki surowcami mineralnymi, Rytyo 15-17 listopada 1995, s. 2-1 - 2-9.
4. Riesenkampf W., Guśpiel J.: Wykorzystanie badań z zakresu hydrometalurgii i mineralogii stosowanej w rozwiązywaniu problemów przemysłu cynkowego. Rudy Metale 1993, R 38, nr 11, s. 281-285.
5. Guśpiel J., Wązewska-Riesenkampf, Gierat K., Kzibut J., Polonka Z.: Kompleksowa metoda utylizacji odpadów cynkonośnych, złożone do druku w marcu 1996 r.
6. Rozporządzenie Rady Ministrów z 28 grudnia 1994 (Dz.U.140/772 z 31.12.1994 - zał. nr 3).
7. Chmielarz A.: Problematyka ekologiczna w przemyśle metali nieżelaznych. Rudy Metale 1994, R.39, nr 7 s.

Recenzent: Dr Stanisława Sanok-Rydlowska

Wpłynęło do Redakcji 23.09.1996 r.

Abstract

A two-step processing of local zinciferous waste materials is proposed. The first step consists in employment of the rolldown technology to process the waste of relative low zinc contents like: slimes from electrolytic zinc plants, dust from steel-works, slimes from hot-dip galvanizing plants, slags from Dörschel's furnace and Inhoff's slimes, enriched with zinc ashes. Thus obtained the raw zinc oxide would be submitted to the second step of the proposed technology: after briquetting with zinc-rich melting losses and ashes it would be used a complementary charge component in the "Imperial Smelting" shaft furnace. The application of the above technology by using the installation working in "Bolesław" Mining and Metallurgy Plant and "Miasteczko Śląskie" Zinc Plant would enable to recover about 12 t of zinc and almost 3.9 t of lead per year. Moreover a preliminary drying of the charge to improve economic factors has been proposed and a possibility of obtaining environment friendly neutral slags has been considered.