

Katarzyna NOWIŃSKA

Politechnika Śląska, Instytut Geologii Stosowanej

44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2

DYSTRYBUCJA WYBRANYCH PIERWIĄSTKÓW W PROCESIE TECHNOLOGICZNYM HUTY CYNKU „MIASTECZKO ŚLĄSKIE” NA PODSTAWIE BILANSU MATERIAŁOWEGO

Streszczenie. W materiałach hutnictwa cynkowego występuje wiele pierwiastków towarzyszących m.in. Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl. Zawartość tych pierwiastków jest uwarunkowana składem chemicznym surowców wsadowych, a także przebiegiem procesu technologicznego.

W pracy przedstawiono model bilansowania składników (tj. pierwiastków towarzyszących), który ujmuje zależności pomiędzy materiałami wsadowymi a produktami procesu, co stanowi podstawę do oceny ich oddziaływania na środowisko.

DISTRIBUTION OF CHOSEN ELEMENTS IN ISP PROCESS OF ZINC PLANT ON THE BASIS OF METALLURGICAL BALANCE-SHEET

Summary. 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.

This paper presents metallurgical balance-sheet which shows dependence between raw materials and products, which is basis of assesment environment pollution.

Wstęp

W surowcach, produktach i odpadach z procesu technologicznego hutnictwa cynku i ołowiu występuje wiele pierwiastków towarzyszących, takich jak: Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl emitowanych do środowiska. Pierwiastki te działają toksycznie w przypadku ich podwyższonych stężeń i długiego czasu ekspozycji [1].

Podstawą do określenia głównych źródeł emisji z procesu technologicznego analizowanych pierwiastków do środowiska jest sporządzenie bilansu materiałowego.

W pracy przedstawiono dystrybucję tych pierwiastków opierając się na bilansie materiałowym sporządzonym dla Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”.

Krótką charakterystyka technologii stosowanej w HC „Miasteczko Śląskie”

Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” jest jedynym w Polsce producentem cynku i ołowiu otrzymywanych jednocześnie w piecu szybowym metodą Imperial Smelting Process (ISP). Podstawowy ciąg produkcyjny stanowi kompleks metalurgiczny II pieca szybowego, w skład którego wchodzi [2]:

- 1) wydział spiekalni wraz z fabryką kwasu siarkowego i zakładem kadmu, gdzie w temperaturze 1200°C zachodzi proces prażenia spiekającego mieszanki wsadowej, którego produktami są spiek cynkowo-ołowiowy i gazy poreakcyjne,
- 2) wydział pieca szybowego, gdzie przebiega proces redukcji związków cynku i ołowiu w temperaturze 1000°C, a produktami reakcji są pary cynku oraz ciekły ołów,
- 3) rafinacja ołowiu,
- 4) rafinacja cynku.

Dystrybucja pierwiastków towarzyszących w obrębie wydziału spiekalni oraz pieca szybowego

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

- 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 Dorre'a, spiek Zn-Pb, spiek zwrotny.

- wydziału pieca szybowego: pyły z filtra tkaninowego, szlamy, ołów surowy, cynk hutniczy, zgary ze studzienki pomp, żużel granulowany.

Bilans wykonano opierając się na średnich koncentracjach rozpatrywanych pierwiastków uzyskanych w trakcie badań spektrometrycznych (tab.1), a także danych rocznych dotyczących ilości surowców i produktów z węzłów technologicznych huty. Do obliczeń wykorzystano ogólną zależność [3]:

$$(\text{ilość składnika w materiale}) = (\% \text{ zawartość składnika}) \cdot (\text{ilość materiału}) / 100\% \quad (1)$$

Informacje dotyczące ilości danego pierwiastka towarzyszącego w materiale występującym w procesie technologicznym ISP stanowią podstawę do 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.). Obliczeń dokonano opierając się na następującej zależności:

$$(\% \text{ bilansowy składnika}) = (\text{ilość składnika w materiale}) / (\text{ilość składnika we wszystkich materiałach wprowadzanych ze wsadem świeżym}) \cdot 100\% \quad (2)$$

Sporządzony bilans pozwolił na określenie dystrybucji pierwiastków: Fe, As, Cu, Cd, Sb, Tl w obrębie procesu technologicznego Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” (rys.1).

Znaczna część żelaza jest zawracana do procesu wraz ze spiekami zwrotnymi. Ilość Fe w pyłach pochodzących z wydziału spiekalni jest zdecydowanie niższa i bardzo zróżnicowana; największa ilość Fe jest wyprowadzana wraz z pyłami z filtra tkaninowego (12R), natomiast najmniejsza wraz z pyłami z elektrofiltra suchego.

Z kompleksu piec szybowy- spiekalnia żużel stanowi podstawowe ujęcie żelaza i jego związków. W węzle technologicznym pieca szybowego z pyłami PSP, zgarami i szlamami z osadnika Dorre'a odprowadzana jest nieznaczna ilość żelaza.

Arsen w głównych składnikach wsadu, tj. blendzie cynkowej i galenie (rys.1), występuje w zbliżonych ilościach, natomiast znacznie mniejsza ilość As jest wprowadzana wraz z tlenkiem cynku. Wysoka zawartość arsenu w spieku zwrotnym (zawrotach) wskazuje,

że znaczna część As wprowadzanego ze wsadem świeżym jest zwracana do procesu technologicznego.

Pomimo dużej lotności związków tego pierwiastka w temperaturze prażenia spiekającego [4], jego koncentracja w pyłach pochodzących ze spiekalni jest niewielka i nie przekracza 2,04% bil. Główne ujęcie dla arsenu z procesu technologicznego stanowi zużel.

Tabela 1

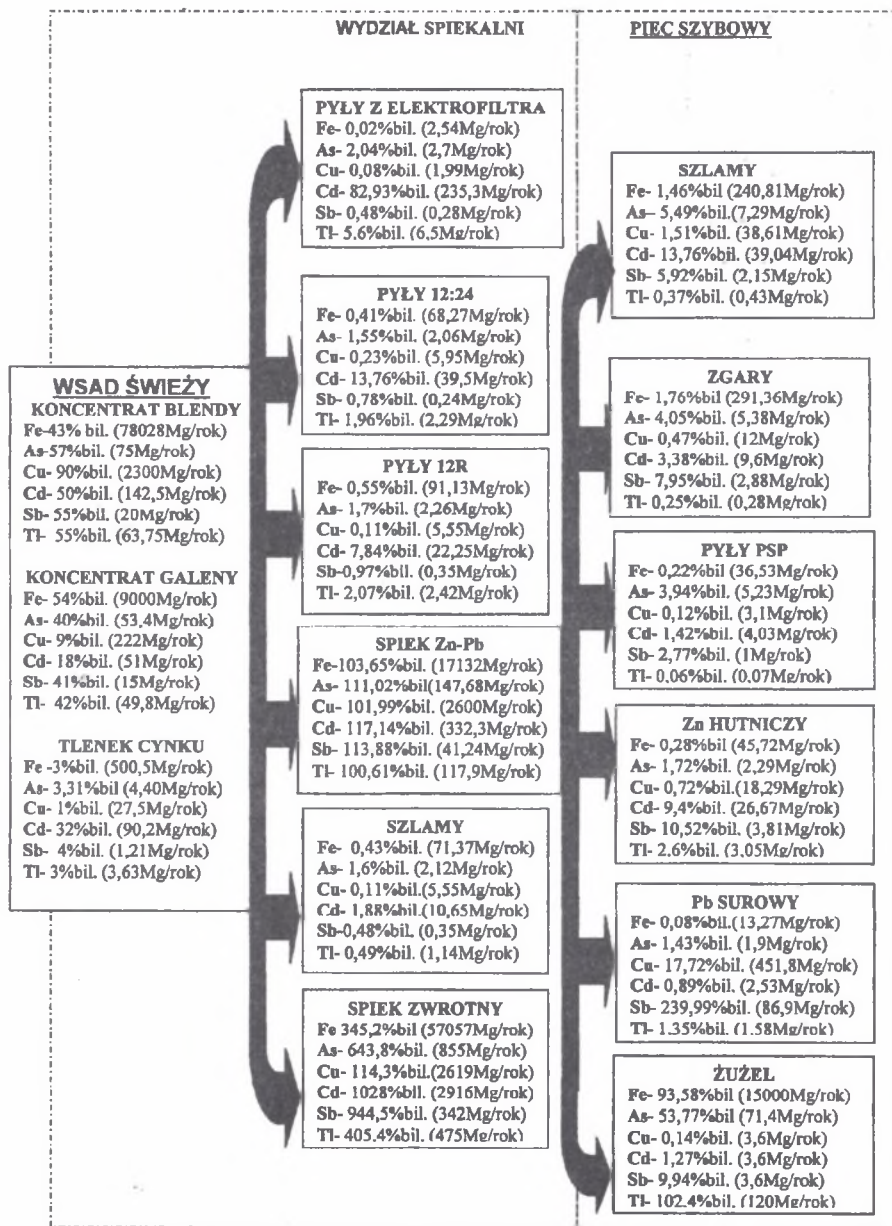
Ilość materiałów w strumieniach materiałowych wraz z zawartością pierwiastków towarzyszących

Rodzaj materiału	Ilość materiału Mg/rok	Zawartość pierwiastka [%]					
		Fe	As	Cu	Cd	Sb	Tl
<i>Wydział spiekalni</i>							
Konc. blendy cynk.	125000	5,62	0,06	1,84	0,11	0,016	0,051
Konc. galeny	60000	5,11	0,09	0,37	0,09	0,025	0,083
Tlenek cynku	11000	4,55	0,04	0,25	0,82	0,011	0,033
Pyły z elektr.	2350	0,11	0,12	0,09	10,01	0,012	0,28
Pyły 12:24	1820	3,75	0,11	0,26	2,17	0,013	0,13
Pyły 12R	2434	3,74	0,10	0,25	0,95	0,015	0,10
Szlamy	1500	4,76	0,14	0,37	0,71	0,023	0,076
Spiek Zn-Pb	178000	6,12	0,1	1,46	0,33	0,036	0,056
Zawroty	950000	6,01	0,09	0,31	0,08	0,036	0,05
<i>Wydział pieca szybowego</i>							
Zn hutniczy	76200	0,06	0,003	0,02	0,01	0,005	0,004
Pb surowy	31600	0,04	0,006	1,43	0,01	0,275	0,005
Zużel	60000	25,00	0,12	0,01	0,10	0,006	0,2
Zgary	9600	3,04	0,06	0,1	0,27	0,03	0,003
Szlamy PSP	14300	1,68	0,05	0,27	0,17	0,015	0,015
Pyły PSP	2387	1,53	0,22	0,13	0,17	0,042	0,013

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 [3], dlatego też znaczna ilość Cu kumuluje się w spieku zwrotnym.

W obrębie pieca szybowego stwierdzono, że głównym ujściem miedzi jest ołów surowy. Znacznie mniejszą ilość miedzi wyprowadzanej z procesu szybowego stwierdzono w szlamach, cynku hutniczym, zgarach oraz w zużlu.

Kadm wprowadzany jest do procesu głównie z koncentratem blendy cynkowej (rys.1). Ujęcie kadmu z procesu technologicznego stanowią pyły pochodzące z elektrofiltra suchego [4]. Materiałem, który obok pyłów z elektrofiltra stanowi podstawowy materiał zawierający kadm, jest spiek zwrotny. W materiałach powstających w procesie szybowym stwierdzono niższy udział Cd niż w wydziale spiekalni.



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”

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, nieznaczna jego ilość występuje w pyłach i szlamach.

Z pieca szybowego największa ilość antymonu wyprowadzana jest wraz z ołowiem surowym. Obserwuje się znaczny udział Sb w zgarach, szlamach z pieca szybowego oraz cynku hutniczym, będącą wskaźnikiem przeniesienia antymonu do kondensatora. Niewielka ilość Sb jest wyprowadzana z ciągu technologicznego pieca szybowego wraz z żużlem.

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 spiekaniem zwrotnym. Na uwagę zasługuje znaczny udział Tl w pyłach z elektrofiltra suchego. Główne ujście talu z procesu technologicznego stanowi żużel granulowany.

Podsumowanie

Na podstawie otrzymanego obiegu materiałowego pierwiastków towarzyszących w technologii ISP Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” można stwierdzić, że:

- znaczna ilość analizowanych pierwiastków jest zawracana do procesu wraz ze spiekaniem zwrotnym (zawrotami),
- materiałami mogącymi stanowić ujście badanych pierwiastków z ciągu technologicznego, a tym samym, które mogą negatywnie oddziaływać na środowisko są pyły, zgary, szlamy, cynk hutniczy, ołów surowy oraz żużle,
- poszczególne pierwiastki towarzyszące uchodzą z układu technologicznego do środowiska w następujących materiałach:
 - żelazo, arsen, tal w żużlu,
 - kadm w pyłach z elektrofiltra,
 - miedź, antymon w ołowiu surowym,
- ze względu na ilość, rodzaj materiału i toksyczność poszczególnych pierwiastków szczególnie zagrożenie stwarzają: kadm, tal, arsen oraz antymon.

LITERATURA

1. Wolak W., Lebeda.R., Hudlicki Z.: Metale ciężkie w środowisku i ich analiza, Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ. Chełm 1995
2. Technologia otrzymywania cynku i ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie, materiały własne HC „Miasteczko Śląskie” 2000 (niepublikowane).
3. Płonka J., Trawczyński J.: Model matematyczny obiegu materiałowego w procesie spiekania siarczkowych koncentratów Zn- Pb, Prace IMN, Tom XVII, nr 1- 2.
4. Behaviour of minor elements. ISP Conference 1967.

Recenzent: Prof. dr hab.inż. Tadeusz Kapuściński

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.

Drawing up the mathematical model of metallurgical balance-sheet is basis of determination of accompanying elements balance. This model comprise information about quantity of particular raw materials and products of technological important points.

In the paper authoress presents metallurgical balance-sheet which shows dependence between raw materials and products. Interpretation of obtained results allowed to indicate materials which include higher contents of studied elements, which is basis of assessment.