

Katarzyna NOWIŃSKA

Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

FORMY WYSTĘPOWANIA PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH W ODPADACH Z TECHNOLOGII IMPERIAL SMELTING PROCESS

Streszczenie. W pracy przedstawiono formy występowania wybranych pierwiastków śladowych As, Cd, Sb, Tl w odpadach pochodzących z wydziału spiekalni oraz wydziału pieca szybowego Huty cynku „Miasteczko Śląskie”. Pierwiastki te tworzą złożone układy wielofazowe, których różnorodność uwarunkowana jest przebiegiem procesu technologicznego oraz składem chemicznym materiału wsadowego.

OCCURENCE FORMS MINOR ELEMENTS IN SCRAP MATERIAL FROM IMPERIAL SMELTING PROCESS TECHNOLOGY

Summary. The paper presents occurrence form of the chosen minor elements AS, Cd, Sb, Tl in scrap material from Sintering Plant and Shaft Furnace Department of zinc plant “Miasteczko Śląskie”. These elements create complex polyphase systems and the systems variety is conditioned by the course of technological process and chemical constitution of charge material.

1. Wprowadzenie

Huta cynku „Miasteczko Śląskie” jest jedynym w Polsce producentem cynku i ołowiu wytapianych metodą ogniową w procesie Imperial Smelting Process (ISP), którego ciąg technologiczny składa się: ze spiekalni, z fabryki kwasu siarkowego, z oddziału kadmu, z pieca szybowego oraz z rafinacji ołowiu [2]. Odpady powstające w procesie technologicznym ISP (pyły, żużle) zawierają w swym składzie szereg pierwiastków śladowych (As, Cd, Sb, Tl, Bi, Hg), które tworzą złożone formy wielofazowe.

W pracy przedstawiono formy występowania wybranych pierwiastków (As, Cd, Sb, Tl) w odpadach technologicznych procesu ISP w Hucie cynku „Miasteczko Śląskie”. Wybór analizowanych pierwiastków podyktowany był wielkością ich emisji do środowiska w odpadach.

Poznanie form występowania powyższych pierwiastków wraz z powiązaniem ich z wielkościami strumieni materiałowych pozwala na prognozowanie wpływu odpadów powstających w procesie ISP na środowisko naturalne.

2. Charakterystyka próbek

Opróbowanie materiałów do badań w ciągu technologicznym wydziału spiekalni i wydziału pieca szybowego przeprowadzono w trakcie jednego roku, w okresie gdy piec zasilany był spiekami cynkowo-ołowiowym z bieżącej produkcji spiekalni. W trakcie badań opróbowano w 9 seriach następujące odpady:

- z wydziału spiekalni: pyły z filtra tkaninowego (FT-12:24), pyły z elektrofiltra suchego, pyły z filtra tkaninowego (FT 12R),
- z wydziału pieca szybowego: pyły z filtra tkaninowego (PSP), żużel granulowany.

Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w odpadach oznaczono metodą ICP-AES z wykorzystaniem spektrometru JY 2000 z plazmą wzbudzaną indukcyjnie.

Odpady te charakteryzują się zróżnicowaną zawartością analizowanych pierwiastków śladowych (tabl.1). Arsen kumuluje się w pyłach PSP, natomiast najniższa koncentracja tego pierwiastka występuje w pyłach 12R. Kadm, antymon i tal koncentrują się w pyłach z elektrofiltra przy najniższej zawartości Cd i Sb w żużlu, a Sb w pyłach PSP.

Tablica 1

Zawartości pierwiastków towarzyszących w wytypowanych do badań w mikroanalizatorze rentgenowskim próbkach

Wytypowane próbki	Oznaczany pierwiastek [%]							
	As		Cd		Sb		Tl	
	1	2	1	2	1	2	1	2
<i>wydział spiekalni</i>								
pyły 12:24	0,113	0,096	2,168	2,671	0,232	0,210	0,126	0,113
pyły z elektrofiltra	0,115	0,157	10,011	11,675	0,596	0,013	0,279	0,220
pyły 12R	0,096	0,119	0,974	0,960	0,272	0,197	0,103	0,070
<i>wydział pieca szybowego</i>								
pyły PSP	0,219	0,247	0,169	0,270	0,042	0,046	0,003	0,003
żużel	0,119	0,181	0,006	0,015	0,027	0,073	0,004	0,004

1- wartość średnia z serii pomiarowych, 2- wartość oznaczona w wytypowanej próbce

Do badań składu fazowego wytypowano te próbki (ze wszystkich pobranych próbek), w których zawartość wybranych pierwiastków śladowych była najbardziej zbliżona do wartości średniej uzyskanej z serii pomiarowych (tabl.1).

3. Skład fazowy odpadów technologicznych Huty cynku „Miasteczko Śląskie”

Badania dotyczące identyfikacji poszczególnych faz wykonano przy wykorzystaniu mikroanalizatora rentgenowskiego JCXA 733 firmy Jeol, wyposażonego w spektrometr energodispersyjny ISIS 300 firmy Oxford Instruments, co pozwoliło na uzyskanie zarówno informacji na temat jakościowego, jak i ilościowego składu chemicznego analizowanej próbki.

Badania metodą mikroanalizy rentgenowskiej wykazały duże zróżnicowanie zarówno w składzie chemicznym (tabl. 1), jak i składzie fazowym odpadów pochodzących z poszczególnych węzłów procesu technologicznego Huty cynku „Miasteczko Śląskie”.

Identyfikacji składu fazowego odpadów dokonano na podstawie obliczeń z wykorzystaniem danych dotyczących koncentracji poszczególnych pierwiastków w mikroobszarze próbki oraz ich mas atomowych.

Wydział spiekalni

Pyły z filtra tkaninowego (FT – 12:24)

Pyły z filtra tkaninowego zawierają w swym składzie tlenki cynku ZnO (cynkit), ferryty $ZnO \cdot Fe_2O_3$, krzemiany Zn, Pb, Ca oraz tlenki ołowiu PbO. Obok form tlenkowych stwierdzono obecność siarczków, głównie cynku ZnS oraz siarczków ołowiu PbS i siarczków żelaza FeS_2 (tab. 2).

Kadm stanowi domieszki w siarczkach cynku i ołowiu, **antymon** tworzy podstawienia głównie w formach tlenkowych (ZnO , PbO_2 , $ZnO \cdot Fe_2O_3$, CaO , SiO_2), natomiast **arsen** tworzy domieszki we wszystkich zidentyfikowanych fazach [2].

Pyły z elektrofiltra suchego

W pyłach pochodzących z elektrofiltra suchego dominują formy tlenkowe i siarczanowe [4]. Formy tlenkowe reprezentowane są przez tlenki ołowiu PbO, tlenki cynku ZnO (cynkit) oraz konglomeraty tlenków cynku i ołowiu PbO i ZnO, natomiast formy siarczanowe przez $PbSO_4$ (anglezyt) (tabl. 2).

Kadm występuje w znacznych ilościach tworząc wrostki CdS i CdSO_4 w zidentyfikowanych formach siarczanowych i tlenkowych. **Arsen** występuje jako domieszka we wszystkich zidentyfikowanych fazach, natomiast **antymon** jedynie w cynkicie i anglezycie. W żadnej ze zidentyfikowanych faz nie stwierdzono obecności **Tl**.

Pyły z filtra tkaninowego (12R)

W pyłach z filtra tkaninowego 12 stwierdzono występowanie siarczków ołowiu, siarczków cynku i żelaza oraz tlenków cynku i złożonych tlenków Fe, Zn lub Fe, Zn, Cu, Pb, Al. Siarczek ołowiu pod względem stechiometrycznym odpowiada galenie. Siarczek cynku, odpowiadający stechiometrycznemu ZnS , reprezentowany jest przez sfaleryt. Siarczki żelaza reprezentowane są przez stechiometryczny FeS_2 oraz niestechiometryczny $\text{Fe}_x\text{S}_{2-x}$, będący wynikiem przeobrażeń termicznych, całkowitego lub częściowego utlenienia (tabl. 2).

Kadm stanowi głównie domieszki w siarczkowych minerałach cynku (ZnS) oraz w siarczkowych minerałach żelaza (FeS_2 , $\text{Fe}_x\text{S}_{2-x}$). W formie tlenkowej kadm występuje jedynie jako domieszka w $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Arsen występuje w postaci domieszek zarówno w siarczku cynku (ZnS), jak i ołowiu, natomiast w formie tlenkowej w tlenku cynku oraz w konglomeracie $(\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Ca})\text{O}_2$, **antymon** natomiast w formie siarczkowej, wchodząc w skład siarczków.

Wydział pieca szybowego

Pyły z filtra tkaninowego

W pyłach tych dominują formy tlenkowe, tj. tlenek cynku odpowiadający stechiometrycznemu ZnO (cynkit) oraz tlenek ołowiu PbO (tabl. 2). Próbka ta zawiera także niewielką ilość form siarczkowych w postaci siarczku żelaza FeS_2 , siarczku cynku ZnS , stwierdzono również obecność ołowiu w formie metalicznej. Mniejszy udział związków Pb w składzie fazowym próbki pyłu jest spowodowany silnie redukcyjnymi warunkami panującymi w piecu szybowym [1].

Analizowane pierwiastki stanowią jedynie domieszki we wszystkich zidentyfikowanych fazach.

Żużel granulowany

W żużlach występują jedynie formy tlenkowe charakterystyczne dla tego typu materiałów, a mianowicie krzemiany żelaza $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (fajalit). W próbce żużla stwierdzono obecność

konglomeratów tlenkowych złożonych z : $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, CaO , Al_2O_3 , ZnO , a także tlenków ołowiu (tabl. 2).

Zarówno **arsen** jak i **tal** występują głównie jako domieszki form tlenkowych. **Kadm** występuje w niewielkich ilościach w konglomeracie Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CaO i $3\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, CaO , Al_2O_3 , ZnO . **Antymon** tworzy domieszki we wszystkich zidentyfikowanych formach.

Tablica 2

Podstawowy skład fazowy badanych próbek

Rodzaj próbki	Skład fazowy (główne formy)
<i>wydział spiekalni</i>	
Pyły z elektrofiltra	PbSO_4 , PbO , ZnO
Pyły z filtra tkaninowego 12:24	$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , ZnS i PbS
Pyły z filtra tkaninowego 12R	ZnS , PbS , FeS_2 , $\text{Fe}_x\text{S}_{2-x}$ oraz ZnO
<i>wydział pieca szybowego</i>	
Pyły z filtra tkaninowego	ZnO , PbO ,
Żużel	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, FeO , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , CaO , PbO

4. Ocena możliwości wpływu odpadów ISP na środowisko pod kątem form występowania w nich pierwiastków śladowych

Odpady (pyły, żużle) stanowią ujście pierwiastków śladowych do środowiska. W pyłach z elektrofiltra suchego wydziału spiekalni oraz pyłach wentylacyjnych z filtra tkaninowego wydziału pieca szybowego, stwierdzono kumulację **arsenu** oraz **kadm**, a w pyłach z elektrofiltra suchego dodatkowo **tal**.

Roczna wielkość emisji **As**, **Cd**, **Sb** i **Tl** zawartych w pyłach z filtrów tkaninowych i elektrofiltra, wynikająca ze skuteczności odpylania równej 99,99 % oraz obliczeń strumieni materiałowych, wynosi odpowiednio: **As** - 0,052 Mg/rok oraz 0,0027 Mg/rok, **Cd** - 0,004 Mg/rok oraz 0,235 Mg/rok, **Sb** - 0,0028 Mg/rok, **Tl** - 0,065 Mg/rok [5]. Ze względu na znaczną gęstość (powyżej 5 g/cm³) zasadnicza większość emitowanych pyłów jest deponowana w niezbyt dużych odległościach od źródeł emisji - kilka do kilkunastu kilometrów.

Obok pyłów drugie źródło zanieczyszczenia środowiska pierwiastkami towarzyszącymi mogą stanowić żużle, które są jedynym produktem odpadowym procesu, wyprowadzanym z obiegu technologicznego. Żużle charakteryzują się znaczną zawartością arsenu (120 Mg/rok) oraz talu (116 Mg/rok) występujących w formach tlenkowych.

Trwałość form analizowanych pierwiastków w środowisku hipergenicznym decyduje o ich toksyczności. Pyły oraz żużle, a wraz z nimi metale mogą być dostarczone do tego środowiska. Analizowane pierwiastki (As, Cd, Sb, Tl), a także ich związki, występujące w odpadach (tabl. 2), w środowisku hipergenicznym są nietrwałe, ze względu na panujące w nim warunki utleniające [5]. Z powodu różnorodności form występowania tych pierwiastków w materiałach emitowanych do środowiska (pyły, żużle) oraz zmienności ich potencjału utleniająco – redukcyjnego i pH środowiska nie można jednoznacznie określić ich mobilności w środowisku.

5. Wnioski

1. Pierwiastki śladowe w odpadach tworzą złożone formy wielofazowe:
 - w pyłach z elektrofiltra dominują formy siarczanowe $PbSO_4$, zawierające domieszki, głównie Cd, w mniejszej ilości As, Fe oraz Sb,
 - w pyłach z filtra tkaninowego typu 12:24 Fe występuje głównie w postaci ferrytów ($ZnO \cdot Fe_2O_3$); Cd, Sb, As jako domieszki w formach tlenkowych, natomiast Cu w formach siarczkowych,
 - w pyłach z filtra tkaninowego typu 12R oraz w szlamach z osadnika Dorre'a analizowane pierwiastki tworzą domieszki w formach siarczkowych, z wyjątkiem miedzi, która występuje jako domieszka w formach tlenkowych,
 - w żużlach obok fajalitu dominują tlenki żelaza, wapnia, magnezu domieszkowane Cu, Cd, Sb, Tl.
2. Pyły i żużle stanowią podstawowe ujście As, Cd, Sb, Tl do środowiska hipergenicznego. Analizowane pierwiastki śladowe, ze względu na formę występowania w odpadach, wykazują się wysoką nietrwałością w środowisku.

LITERATURA

1. Lee F. T., Hayes P. C.: Microstructural changes on the reduction of imperial smelting furnace sinters, *Metallurgical Transactions*, v.24B, n.1, 1993, p.39-47.
2. Ney R. (red.): Surowce mineralne Polski: cynk, ołów. Wydawnictwo CPPGSMiE PAN, Kraków 1997.
3. Nowińska K.: Dystrybucja niektórych pierwiastków śladowych na drodze od koncentratu rudy Zn - Pb do odpadów na przykładzie Huty cynku „Miasteczko Śląskie”, Praca doktorska – materiały niepublikowane, Gliwice 2004.
4. Płonka J. i in: Spiekanie siarczkowo-tlenkowych koncentratów cynkowo-ołowiowych z dodatkiem koksiku. *Prace Instytutów Hutniczych*, 1971, tom 23, s.145.
5. Polański A., Smulikowski K.: *Geochemia*. Wyd. Geol., Warszawa 1969.
6. Warczak J.: Problem arsenu w procesie Imperial Smelting. *Biuletyn Metali Nieżelaznych IMN*, 1978, R XIII nr 1 (dodatek).

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński