

Edyta MELANIUK-WOLNY, Katarzyna NOWIŃSKA, Zdzisław ADAMCZYK
Politechnika Śląska, Gliwice

SKŁAD FAZOWY PYŁU POWSTAJĄCEGO W PROCESIE TECHNOLOGICZNYM HUTY CYNKU „MIASTECZKO ŚLĄSKIE”

Streszczenie. Uciążliwość hutnictwa cynku i ołowiu dla środowiska wynika obecnie przede wszystkim z faktu powstawania w źródłach technologicznych zakładów tej branży znacznych ilości pyłu o dużym rozdrobnieniu, bogatych w metale ciężkie, które emitowane do środowiska mogą stanowić zagrożenie dla jego poszczególnych komponentów oraz powodować poważne skutki zdrowotne. Dlatego istotne jest poznanie jego składu frakcyjnego, chemicznego i mineralogicznego. W pracy przedstawiono wyniki badań składu fazowego pyłu zatrzymanego w odpylaczach tkaninowych głównych węzłów technologicznych Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”. Stwierdzono znaczne zróżnicowanie badanych próbek zależnie od mechanizmu tworzenia się pyłu, a tym samym od warunków prowadzenia procesu technologicznego oraz składu przetwarzanych surowców.

PHASE COMPOSITION OF DUST RELEASED FROM ZINC PLANT „MIASTECZKO ŚLĄSKIE” TECHNOLOGICAL PROCESS

Summary. Environmental nuisance of zinc and lead smelting steams mainly from the fact that large amounts of fine dust particles containing heavy metals are released from the technological sources. That was the reason to undertake the research on granulomeric, chemical and mineralogical composition of dust from major technological sources in Zinc Plant “Miasteczko Śląskie”. The paper presents phase composition of technological and ventilation dust found in bag filters at different stage of the production process. Significant diversification of phase composition of the dust samples tested was observed depending on the mechanism of dust release i.e. on the conditions in which the technological process was carried out and composition of the raw materials processed.

1. Wprowadzenie

Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” jest jedynym w Polsce producentem cynku i ołowiu wytapianych metodą pirometalurgiczną w procesie Imperial Smelting Process (ISP) [1, 2].

Proces otrzymywania cynku i ołowiu realizowany w Miasteczku Śląskim stwarza potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego na skutek powstawania w poszczególnych etapach procesu technologicznego znacznych ilości substancji zanieczyszczających o dużej toksyczności, wśród których jednymi z najistotniejszych są zanieczyszczenia pyłowe z zawartymi w nich pierwiastkami, m.in.: Pb, Zn, Cd, As, Tl, Cu, Mn [3, 4, 5], mogącymi powodować wiele niekorzystnych oddziaływań w poszczególnych komponentach środowiska, oraz zaburzającymi szereg czynności organizmu ludzkiego i będącymi – w przypadku kadmu i arsenu – kancerogenami.

Stopień szkodliwego oddziaływania pyłu na środowisko zależy zarówno od jego składu frakcyjnego, determinującego możliwość wnikania do organizmów żywych oraz rozprzestrzeniania w powietrzu atmosferycznym, a przez nie w pozostałych komponentach środowiska, składu chemicznego i mineralogicznego, warunkujących mobilność i biodostępność zanieczyszczenia [4, 5]. Dokładne poznanie właściwości fizykochemicznych zanieczyszczeń pyłowych pozwala zrozumieć ich zachowanie się w środowisku, prześledzić drogi migracji. Stanowi więc podstawę ograniczenia ich wpływu na środowisko poprzez zwiększenie efektywności działań ochronnych.

Ciąg technologiczny Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” składa się z: Wydziału Spiekalni, Fabryki Kwasu Siarkowego, Wydziału Pieca Szybowego, Wydziału Rafinacji Ołowiu oraz Wydziału Rektyfikacji Cynku.

Źródłami pyłu są właściwie wszystkie etapy procesu produkcyjnego (urządzenia transportu, przygotowania rudy i wsadu, piece hutnicze oraz procesy rafinacyjne i inne, związane z zagospodarowaniem odpadów i metali towarzyszących). Ilość i charakterystyka emitowanego pyłu zależy m. in. od: składu przetwarzanych surowców, mechanizmu tworzenia się pyłu, zastosowanych parametrów procesowych, np.: prędkości przesuwu taśmy spiekalniczej, stanu technicznego urządzeń technologicznych, organizacji procesu produkcyjnego i zmienia się w szerokim zakresie.

Największe ilości pyłu wydzielają się w procesie spiekania, prowadzonym na taśmie Dwight-Lloyda, w piecu szybowym oraz podczas przetopu materiałów ołowionośnych w KPO, dlatego też źródła te zostały wyposażone w filtry workowe o skuteczności przekraczającej 99,9%.

Pyły te charakteryzują się dużą różnorodnością właściwości fizykochemicznych, w tym składu ziarnowego i zawartości metali ciężkich [6]. Stężenia ich głównych składników, tj. Zn i Pb, zmieniają się w szerokim zakresie (odpowiednio 19,3% ÷ 47,5% oraz 24,2% ÷ 36,1%).

2. Charakterystyka badanych próbek pyłu

Wykonanie pełnej charakterystyki pyłu emitowanego w HC „Miasteczko Śląskie” wymagałoby przeprowadzenia badań i analiz próbek pochodzących z 14 emitorów technologicznych (emisja zorganizowana) i bardzo licznych źródeł emisji niezorganizowanej. Ze względu na ograniczenia techniczne związane z możliwością poboru próbek dokonano selekcji źródeł emisji pyłu podlegających analizie. Wybrane punkty poboru próbek obejmowały źródła charakterystyczne dla technologii, istotne ze względu na wielkość przetwarzanych strumieni surowców oraz o podstawowym znaczeniu ze względu na unos największych strumieni pyłu, a tym samym o potencjalnie największym wpływie na środowisko w przypadku awarii urządzeń odpylających.

Uwzględniając powyższe warunki zdecydowano, że analizie poddane zostaną pyły odpylane w filtrach workowych wydziałów: Spiekalni, Pieca Szybowego i Rafinerii Ołowiu, a mianowicie:

- Pył 1** – z rozdrabialni spiekalni (filtr 12-komorowy obsługujący operacje kruszenia i transportu międzyoperacyjnego spieku),
- Pył 2** – ze spiekalni (filtr 12-komorowy obejmujący między innymi obszar przesyphu przenośnika zbiorczego namiaru, zasypu namiaru na maszynę spiekalniczą oraz kruszarki walcowej I stopnia),
- Pył 3** – z pieca szybowego (filtr 21-komorowy obejmujący rejon spustu żużla i ołowiu, kondensatora par cynku oraz rafinacji cynku),
- Pył 4** – ze spiekalni (filtr 24-komorowy obsługujący rejon zrzutu z taśmy spiekalniczej gorącego spieku oraz wstępnego kruszenia spieku),

Pył 5 – z rafinerii łożu (filtr 10-komorowy obsługujący wszystkie źródła technologiczne wydziału, mianowicie: kotły rafinacyjne, KPO, piec destylacyjny i muflowy).

3. Metodyka badań

Przedmiotem badań były pyły technologiczne i wentylacyjne zatrzymane w odpylaczach tkaninowych poszczególnych wydziałów Huty (łącznie 5 źródeł). Poboru i uśrednienia 33 próbek o masie ok. 5 kg każda dokonano zgodnie z normą PN- 74/Z-04097, arkusz 00.

Zebrane próbki pyłu po wysuszeniu w temperaturze 105°C przesiano przez sito o średnicy zastępczej oczka 250 μm , następnie próbki zatopiono w żywicy syntetycznej (Duracryl), po czym oszlifowano i wypolerowano. W celu zapewnienia możliwości przeprowadzenia badań metodą mikroanalizy rentgenowskiej, a w szczególności odprowadzenia ładunków elektrycznych z powierzchni próbki oraz zwiększenia emisji wtórnej elektronów w trakcie analizy, powierzchnie próbek pokryto warstwą węgla o grubości ok. 20 nm.

3.1. Identyfikacja składu fazowego i badanie morfologii pyłu

Identyfikację składu fazowego próbek pyłu przeprowadzono w oparciu o wyniki badań składu chemicznego i obliczenia składu stechiometrycznego analizowanych ziaren próbek.

Skład chemiczny ziaren ustalono stosując mikroanalizator rentgenowski JCXA 733 firmy Joel, wyposażony w spektrometr energodispersyjny IBIS 300 firmy Oxford Instruments, uzyskując informacje o jakościowym i ilościowym składzie pierwiastkowym w danym mikroobszarze [7].

Z uwagi na duże zróżnicowanie składu chemicznego i fazowego w obrębie jednej próbki istotnym elementem tych badań było wytypowanie ziarna (obszaru) w celu ustalenia jego składu chemicznego. Wykorzystano obrazy kompozycyjne, uzyskane na skutek detekcji elektronów wtórnie rozproszonych (fot. 1). 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.

Dla każdej z próbek wykonano serie mikroanaliz, obejmujące kilkanaście do kilkudziesięciu pomiarów składu chemicznego, charakterystycznych (przeważających) ziaren pyłów. Dzięki temu ustalono dominujące formy chemiczne poszczególnych pierwiastków, przede wszystkim głównych, tj. Zn i Pb, oraz powiązania uzyskanych informacji o składzie chemicznym z morfologią poszczególnych ziaren pyłu.

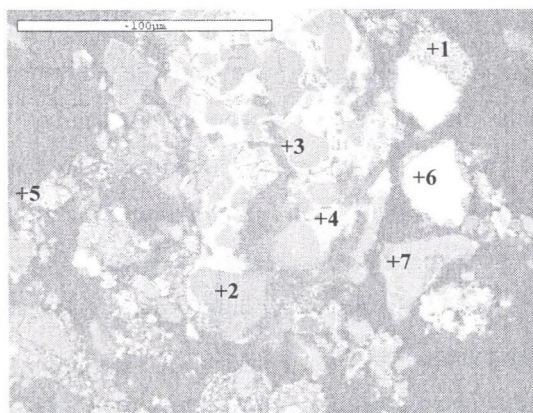
W oparciu o otrzymane wyniki składu chemicznego w określonych punktach mikroobszaru i o dane dotyczące mas atomowych powyższych pierwiastków obliczono liczbę molekuł wchodzących w skład identyfikowanego związku chemicznego.

4. Wyniki badań i ich analiza

Pył 1 tworzą ziarna o nieregularnych kształtach i często ostrych krawędziach. Jest to skomplikowany układ wielofazowy, przy czym zwłaszcza ziarna o średnicach zbliżonych lub przekraczających 100 μm stanowią trwałe zrosty wielu różnorodnych faz (fot. 1). Dominującą formą ołowiu jest PbSO_4 , przy czym stwierdzono również obecność nieutlenionych lub częściowo utlenionych ziaren galeny. Cynk występuje głównie w postaci ZnO i ferrytów cynku, w dalszej kolejności sfalerytu i ZnSO_4 . W przypadku ziaren większych fazą spajającą są połączenia krzemianowe ołowiu z domieszkami PbSO_4 , ZnO i ferrytów cynku.

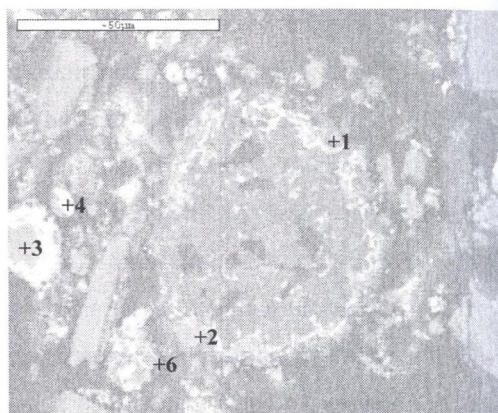
Pył 2 charakteryzuje się zbliżonym do *pyłu 1* składem fazowym (fot. 2), przy czym mniej widoczne są tu porowate formy siarczanu ołowiu oraz duże cząstki stanowiące połączenia wielofazowe.

Obrazy mikroskopowe *pyłu 3* uwidaczniają pojedyncze ziarna o średnicach najczęściej poniżej 50 μm i nieregularnych kształtach (fot. 3). Widoczne są nieliczne ziarna ZnO i ferrytów ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), a także ziarna o stosunkowo jednorodnym składzie, których głównym składnikiem są formy tlenkowe żelaza.



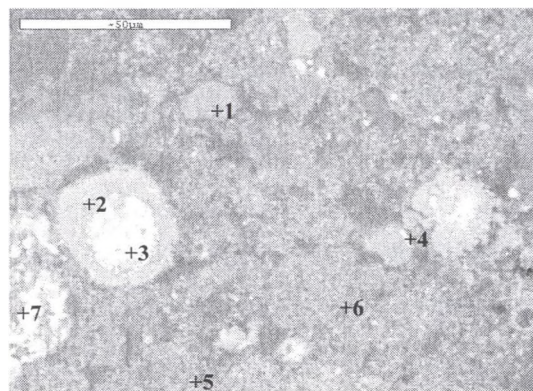
Fot. 1. Obraz mikroskopowy próbki pyłu 1: 1 – PbSO_4 , 2 – $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 3 – ZnO , 4 – konglomerat krzemianowo-siarczanowo-tlenkowy, 5 – konglomerat siarczanowo-tlenkowo-siarczkowy, 6 – PbS z wrostkami ZnS , 7 – ZnS

Phot. 1. Microscopic image of dust no. 1 sample: 1 – PbSO_4 , 2 – $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 3 – ZnO , 4 – silicate-sulfate-oxide conglomerate, 5 – sulfate-oxide-sulfide conglomerate, 6 – PbS with ZnS inclusions, 7 – ZnS



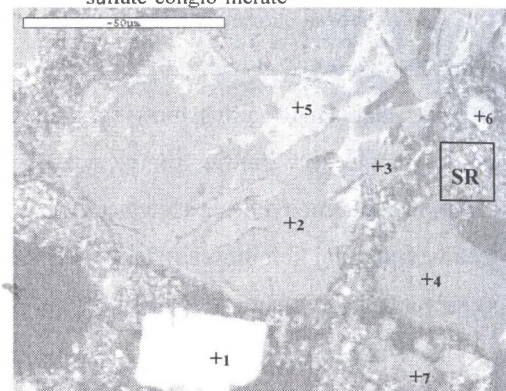
Fot. 2. Obraz mikroskopowy próbki pyłu 2: 1 – PbSO_4 , 2 – ZnO , 3 – ZnS , 4 – konglomerat siarczkowo-tlenkowy, 5 – konglomerat tlenkowo-siarczkowo-siarczanowo-krzemianowy, 6 – konglomerat krzemianowo-siarczanowo-tlenkowy

Phot. 2. Microscopic image of dust no. 2 sample: 1 – PbSO_4 , 2 – ZnO , 3 – ZnS , 4 – sulfide-oxide conglomerate 5 – oxide-sulfide-sulfate-silicate conglomerate, 6 – oxidesilicate-sulfate-conglomerate



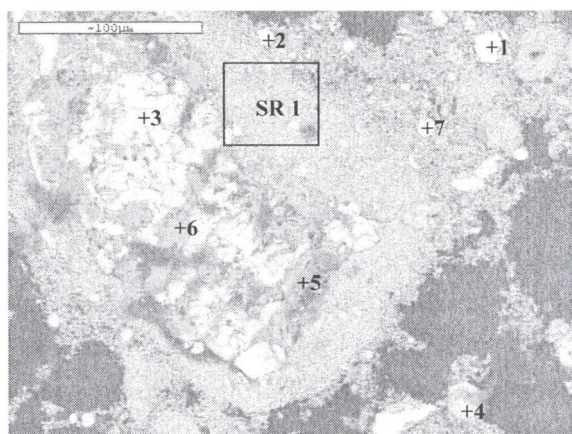
Fot. 3. Obraz mikroskopowy próbki pyłu 3: 1 – $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ z domieszką Al , Mn , Sb , 2 – ZnO , 3 – konglomerat tlenkowo-metaliczno-siarczkowy, 4 – ZnO , 5 – konglomerat tlenkowo-metaliczno-siarczkowy, 6 – konglomerat metaliczno-tlenkowo-siarczkowy, 7 – Pb met. z domieszkami Zn met., PbS , $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$, ZnO

Phot. 3. Microscopic image of dust no. 3 sample: 1 – $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ with admixture of Al , Mn , Sb , 2 – ZnO , 3 – oxide-metallic-sulfide conglomerate, 4 – ZnO , 5 – oxide-metallic-sulfide conglomerate, 6 – oxide-metallic-sulfide conglomerate, 7 – Pb met. with Zn met., $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$, ZnO admixtures



Fot. 4. Obraz mikroskopowy próbki pyłu 4: 1 – PbS z wrostkami ZnS , 2 – $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 3 – ZnO , 4 – FeS_2 , 5 – konglomerat tlenkowo-krzemianowo-siarczanowo-siarczkowy 6 – krzemianowo-tlenkowo-siarczanowy, 7 – ZnS , SR1 – konglomerat siarczanowo-siarczkowo-tlenkowo-krzemianowy

Phot. 4. Microscopic image of dust no. 4 sample: 1 – PbS with ZnS inclusions, 2 – $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 3 – ZnO , 4 – FeS_2 , 5 – oxide-sulfate-sulfide-silicate conglomerate, 6 – silicate-sulfate-oxide conglomerate, 7 – ZnS , SR1 – sulfate-sulfide-oxide-silicate conglomerate



Fot. 5. Obraz mikroskopowy próbki pyłu 5: 1 – konglomerat tlenkowo-siarczanowo-krzemianowy; 2 – połączenia międzymetaliczne Pb i As, 3 – PbSO_4 , 4 – CuO z domieszkami PbSO_4 , $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2 , 5 – ZnO , 6 – CuO , 7 – konglomerat tlenkowo-siarczanowo-krzemianowy; SR1 – konglomerat siarczanowo-tlenkowo-krzemianowy

Phot. 5. Microscopic image of dust no.5 sample: 1 – oxide-sulfate-silicate conglomerate, 2 – Pb and As metallic connections, PbSO_4 , CuO with PbSO_4 , $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2 admixtures, 5 – ZnO , 6 – CuO , 7 – oxide-sulfate-silicate conglomerate, SR1 – sulfate-oxide-silicate conglomerate

Znacznie częściej w pyłe z pieca szybowego występują ziarna o złożonej strukturze. Są to konglomeraty wielu faz, będące skutkiem przeobrażeń termicznych – całkowitego lub częściowego utlenienia, a udział w nich cynku i ołowiu, zdecydowanie wyższy od stechiometrycznego, wskazuje na możliwość występowania w pyłe metalicznych form tych pierwiastków.

Najbardziej liczną frakcją w próbce *pyłu 3* stanowią cząstki bardzo drobne (o średnicy poniżej $2,5\ \mu\text{m}$ i kształcie zbliżonym do kulistego), w których składzie zidentyfikowano głównie ZnO , cynk metaliczny oraz formy siarczanowe i krzemianowe ołowiu, a także mniejsze ilości PbO i PbS (pomiaru średniego składu chemicznego z zastosowaniem wiązki rozogniskowanej, obejmującej obszar maksymalnie do ok. $50\times 50\ \mu\text{m}$).

Pył 4 charakteryzuje duża różnorodność pod względem morfologii i składu chemicznego (fot. 4). W jego składzie uwidaczniają się ziarna o średnicach $20 - 50\ \mu\text{m}$, będące fragmentami rozkruszonego wsadu bądź też wynikiem przeobrażeń termicznych. Ziarna pyłu powstające na skutek procesów mechanicznych charakteryzują się stosunkowo jednorodnym składem - ZnS , PbS , FeS_2 , natomiast ziarna powstające w wyniku przeobrażeń termicznych występują w postaci złożonych konglomeratów: ZnO , ZnO i Fe_2O_3 , PbO , PbSO_4 , PbO i SiO_2 , CaO i SiO_2 . W *pyłe 4* najliczniej występują ziarna o średnicach poniżej $2,5\ \mu\text{m}$, przy czym dominują tu cząstki o kształcie zbliżonym do kulistego, w których głównymi formami są

PbSO₄ i PbS. Średnie analizy składu chemicznego frakcji bardzo drobnych wykonane wiązką rozogniskowaną potwierdziły dominujący udział w nich PbSO₄ i PbS. W mniejszych ilościach występują tu PbO, ZnS, ZnSO₄ i PbO·SiO₂. W powyższych frakcjach stwierdzono także znaczny udział kadmu, co wskazuje na ich wzbogacanie w ten pierwiastek poprzez kondensację.

W *pyle 5* przeważają ziarna bardzo drobne, a średnie analizy składu chemicznego tej grupy cząstek wykazały, że dominują tu ZnO i PbSO₄; zawierają także pewną ilość form siarczkowych Pb i Zn, As₂O₃ oraz szereg innych domieszek. Kulisty kształt cząstek drobnych wskazuje na ich kondensacyjne pochodzenie. Obserwowano również dość liczne ziarna o średnicach ok. 40 μm, charakteryzujące się niejednorodnym składem chemicznym (fot. 5). Główne fazy tworzące powyższe ziarna to PbSO₄ i PbO. W znacznych ilościach występują tu także: tlenek cynku, ferryty cynku, krzemiany ołowiu oraz tlenki miedzi. Ziarna pyłu z rafinerii ołowiu zawierają w swym składzie wiele różnorodnych domieszek, głównie As, Cd, Sn, Ag, Sb. W badanym pyłe stwierdzono również obecność ołowiu w formie metalicznej oraz międzymetalicznych połączeń ołowiu z arsenem.

5. Podsumowanie

1. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że analizowane pyły charakteryzują się zróżnicowanym składem mineralogicznym, a występujące w nich pierwiastki główne Pb i Zn często tworzą złożone układy wielofazowe.
2. Ołów w badanych pyłach występuje głównie w postaci PbSO₄, rzadziej PbO, PbS oraz form krzemianowych.
3. Dominującą formą cynku w analizowanych pyłach jest ZnO, a w dalszej kolejności ZnO · Fe₂O₃, stanowiące wysoki udział zwłaszcza w pyłach pochodzących z procesów wysokotemperaturowych.
4. Zarówno formy tlenkowe ołowiu, jak i cynku przeważają we frakcjach drobnych, natomiast we frakcjach grubych obserwowano znacznie wyższe udziały form siarczanowych i siarczkowych.

5. Występujące w pyłach liczne konglomeraty wielofazowe są wynikiem przeobrażeń termicznych zachodzących podczas procesu technologicznego: prażenie utleniające, redukcja.
6. Poznanie składu fazowego pyłów pochodzących z urządzeń odpylających Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” pod kątem zawartości metali ciężkich (Pb, Zn) może stanowić podstawę do prognozowania ich wpływu na środowisko oraz minimalizacji wielkości ich emisji.

BIBLIOGRAFIA

1. Technologia otrzymywania cynku i ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie, materiały własne HC „Miasteczko Śląskie” 2000 (niepublikowane).
2. Surowce mineralne Polski: Cynk, ołów. Red. R. Ney, Wydawnictwo CPPGSMiE PAN, Kraków 1997.
3. Bennett R.L., Knapp K.T.: Charakterization of Particulate Emissions from Non-ferrous Smelters, JAPCA, 1989, 39, 2, 169-174.
4. Salomons W., Forstner U., Mader P. (red.): Heavy metals. Problems and solutions, Springer, Berlin 1995.
5. Pacyna J.: Technological parameters affecting atmospheric emissions of trace elements from major anthropogenic sources, in: Pacyna J., Ottar B. (red.): Control and Fate of Atmospheric Trace Metals, Kluwer, Dordrecht 1989.
6. Melaniuk- Wolny E.: Właściwości pyłu emitowanego w hutnictwie cynku i ołowiu (praca doktorska), Politechnika Śląska, Gliwice 2001.
7. Szummer A. (red.): Podstawy mikroanalizy rentgenowskiej. WNT, Warszawa 1991.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Barbara Białecka