

Edyta MELANIUK-WOLNY, Katarzyna NOWIŃSKA
Politechnika Śląska, Gliwice

SPECJACJA WYBRANYCH METALI ZAWARTYCH W PYLE POWSTAJĄCYM W PROCESIE TECHNOLOGICZNYM HUTY CYNKU „MIASTECZKO ŚLĄSKIE”

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki analiz specjacyjnych cynku, ołowiu i kadmu w próbkach pyłu pochodzącego ze źródeł technologicznych Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”. Badania te pozwoliły na określenie potencjalnej biodostępności powyższych metali, a tym samym na ocenę ich mobilności w środowisku. Najwyższe stężenia form rozpuszczalnych analizowanych pierwiastków występują we frakcji 0-2,5 μm pyłu pobranego ze: składowiska Magazynu Spiekalni II (Zn), filtra workowego hali pieca szybowego (Pb) oraz 24-komorowego filtra workowego spiekalni (Cd). Dominującą formą specjacji Zn i Pb w badanych pyłach jest forma łatwo redukowalna, natomiast Cd wymienna.

SPECIATION OF CHOSEN METALS EMITTED WITH DUSTS FROM ZINC PLANT „MIASTECZKO ŚLĄSKIE” TECHNOLOGICAL PROCESS

Summary. The paper presents results of speciation analysis of zinc, lead and cadmium in dust released from Zinc Plant “Miasteczko Śląskie”. This results allowed to determine of zinc, lead and cadmium potential bio-accessibility and their mobility in environment. The highest concentrations of soluble forms of analyzed elements are in 0-2,5 μm dust fraction taken from: Sinter Plant Storage Yard (Zn), Blast Furnace Hall bag filter (Pb) and Sinter Plant bag filter (Cd). Dominant speciation form of Zn and Pb is reduceable form, while Cd is exchangeable form.

1. Wprowadzenie

Hutnictwo metali nieżelaznych należy do istotnych źródeł emisji metali ciężkich [1, 2]. Pyły powstające w źródłach technologicznych tej branży są pyłami metalicznymi o dużym

rozdrobieniu. Zawierają w swym składzie metale podstawowe w wysokich stężeniach (Zn, Pb) oraz szereg pierwiastków towarzyszących, występujących w nich w znacznie niższych stężeniach, lecz charakteryzujących się często bardzo wysoką toksycznością (Cd, As, Tl), co stanowi w głównej mierze o uciążliwości tej branży dla środowiska.

Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” jest największym producentem cynku i ołowiu w Polsce. Zakład pracuje w oparciu o technologię Imperial Smelting Process (ISP), będącą jedyną nowoczesną metodą pirometalurgiczną w technologii cynku. Proces ten umożliwia jednocześnie otrzymywanie Zn i Pb, co podnosi ekonomikę produkcji tych metali. Dodatkowym atutem technologii ISP jest możliwość przetwarzania szerokiej gamy surowców zarówno pierwotnych, jak i wtórnych, np. złożonych surowców wielo-metalicznych, których przetwarzanie innymi metodami jest nieefektywne.

Z uwagi na dużą toksyczność niektórych metali występujących w przetwarzanych przez hutę surowcach, zanieczyszczenia pyłowe powstające w procesie technologicznym HC „Miasteczko Śląskie” mogą stanowić poważne zagrożenie zdrowotne i ekologiczne. Poznanie właściwości fizykochemicznych, w tym składu frakcyjnego i mineralogicznego pyłów metalurgicznych oraz określenie biodostępności metali ciężkich w nich zawartych może być przydatne do oceny ich rzeczywistej uciążliwości powodowanej emisją do powietrza atmosferycznego bądź też w trakcie ich składowania [3].

W pracy przedstawiono wyniki analiz dotyczące określania specjacji cynku, ołowiu i kadmu. Wybór ten był uwarunkowany znaczną zawartością tych metali (kilka do kilkadziesiąt % wag.) w analizowanych pyłach oraz ich toksycznością.

2. Metodyka badań

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.

Przedmiotem badań były pyły technologiczne i wentylacyjne zatrzymane w wysoko skutecznych odpylaczach tkaninowych poszczególnych wydziałów huty (łącznie 5 źródeł). W celu pozyskania informacji na temat uśrednionych właściwości pyłów pochodzących zarówno ze strumienia gazów technologicznych pieca szybowego, jak i z pozostałych źródeł odpylanych przy użyciu metod mokrych, przewidziano analizę materiału pobranego ze składowiska Magazynu Spiekalni II, stanowiącego mieszaninę wszystkich materiałów zwrotnych kierowanych do procesu spiekania.

Ostatecznie badaniom i analizie poddano próbki pyłu pochodzące z następujących węzłów procesu technologicznego realizowanego w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”:

pył 1 – z rozdrabialni spiekalni (filtr 12-komorowy (FT-12R) obsługujący operacje kruszenia i transportu międzyoperacyjnego spieku),

pył 2 – ze spiekalni (filtr 12-komorowy (FT-12) obejmujący między innymi obszar przesypu przenośnika zbiorczego namiaru, zasypu namiaru na maszynę spiekalniczą oraz kruszarki walcowej I stopnia),

pył 3 – z pieca szybowego (filtr 21-komorowy (FT-21) obejmujący rejon spustu żużla i ołowiu, kondensatora par cynku oraz rafinacji cynku),

pył 4 – ze spiekalni (filtr 24-komorowy (FT-24) obsługujący rejon zrzutu z taśmy spiekalniczej gorącego spieku oraz wstępnego kruszenia spieku),

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

pył 6 – ze składowiska Magazynu Spiekalni II, stanowiącego zawroty wszystkich pyłów zatrzymanych w odpylaczach suchych i mokrych zakładu oraz odpadów powstających w poszczególnych węzłach technologicznych, kierowanych ponownie do procesu spiekania (pyły, szlamy, szlikry, zgary).

Poboru i uśredniania próbek o masie ok. 5 kg każda dokonano zgodnie z normą PN-74/Z-04097, arkusz 00.

Zebrane próbki pyłów po wysuszeniu w temperaturze 105°C przesiano przez sito o średnicy oczek 250 μm w celu usunięcia większych ziaren, stanowiących zanieczyszczenia. Odsiew w większości przypadków stanowił marginalną część próbki. Wyjątek stanowiły

próbki pyłu ze składowiska Magazynu Spiekalni II, w których znajdowały się znaczne ilości cząstek o większych średnicach, w postaci trwałych konglomeratów, cząstek żużla itp. Jednak ze względu na niewielki zasięg takich cząstek po wprowadzeniu do powietrza atmosferycznego nie prowadzono ich dalszej analizy.

Celem przeprowadzonej analizy specjacyjnej było określenie ilościowe cynku, ołowiu i kadmu w postaci form o zróżnicowanej dostępności dla środowiska. Zastosowano ekstrakcję sekwencyjną, polegającą na kolejnym zadawaniu badanej próbki ekstrahentami o rosnącej sile ługowania [4, 5]. Badania przeprowadzono w oparciu o trzystopniową procedurę specjacji sekwencyjnej. Wykorzystana procedura jest zalecana przez Unię Europejską w ramach programu Standards, Measurements and Testing (SM&T) do badania gleb [6].

Do analizy wytypowano próbki nierozfrakcjonowanych pyłów technologicznych oraz wydzielone z nich frakcje ziarnowe ($0 \div 2,5$; $10 \div 20$ i $40 \div 63 \mu\text{m}$) z trzech serii pomiarowych. Przeprowadzone analizy są analizami funkcjonalnymi, rozróżniają bowiem jedynie formy różniące się mobilnością lub dostępnością dla organizmów żywych a nie specyficznego związku lub stopnia utlenienia danego pierwiastka (specjacja chemiczna).

Zastosowana procedura umożliwia wydzielenie form: wymiennej (I etap), łatwo redukowalnej (II etap) oraz łatwo utleniającej (III etap). Pozostałość po analizie stanowią metale związane w sieci krystalicznej, które nie mogą być ekstrahowane przez roztwory występujące w przyrodzie. Mogą one być uruchamiane do środowiska jedynie podczas wietrzenia chemicznego, któremu ulegają nie wszystkie minerały. Z tego powodu nie stanowią zagrożenia dla środowiska.

Z uśrednionych próbek laboratoryjnych pyłów pobierano próbki analityczne o masie około 0,15 g i zadawano sekwencyjnie 20 cm^3 następujących ekstrahentów:

I etap: CH_3COOH $0,01 \text{ mol/dm}^3$

II etap: $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ($\text{pH}=2$) $0,1 \text{ mol/dm}^3$

III etap: 30% H_2O_2 /1 mol $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Próbki zadane ekstrahentem poddawano wytrząsaniu na wytrząsarce laboratoryjnej typu 358 firmy „ELPIN PLUS” w czasie 2,5 godziny oraz odwirowaniu na wirówce MPW 6 przy prędkości obrotowej 2500 obrotów/min przez okres 0,5 godziny. Następnie roztwór z osadu przesączono do kolb miarowych o objętości 25 cm^3 , w których techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej, w wariantcie płomieniowym (atomizacja w płomieniu acetylen–powietrze) z deuterową korektą tła (spektrometr AAS 3 produkcji firmy Carl Zeiss Jena, lampy typu HCL), oznaczano stężenia Zn, Pb i Cd. Oznaczenia prowadzono stosując kalibrację metodą dodatku wzorca.

Dokonano również oznaczenia całkowitych zawartości Zn, Pb i Cd w badanych próbkach pyłów. W tym celu próbki analityczne o masie ok. 50 mg poddano mineralizacji mikrofalowej w mieszaninie stężonych kwasów HCl i HNO₃ w stosunku objętościowym 4,5/2 cm³. Korzystano z systemu składającego się z dwóch jednostanowiskowych, modułowych mineralizatorów ciśnieniowych Uni Clever firmy Plazmatronika, wyposażonych w wodny obieg chłodzący. Utrzymywanie podwyższonych parametrów mineralizacji (temperatura w naczyniu reakcyjnym wynosząca 200+250°C oraz ciśnienie do 42·10⁵ Pa) zapewniło całkowite roztworzenie próbek.

Po mineralizacji próbki odparowywano do niewielkiej objętości (ok. 1 cm³) przy użyciu rotora MCR-6-E i modułu do zatężania kwasów FAM 40, wchodzącego w skład układu do mineralizacji MLS 1200 firmy Milestone, następnie dodawano 0,5 cm³ kwasu azotowego i przenoszono mineralizaty ilościowo do kolb miarowych o objętości 50 cm³, uzupełniając je do nominalnej objętości wodą redestylowaną.

Stężenia badanych metali w roztworzonych próbkach oznaczano podobnie jak w przypadku analizy sekwencyjnej metodą ASA. Do kalibracji przyrządu stosowano metody krzywej wzorcowej i dodatku wzorca.

3. Wyniki badań

Przeprowadzone analizy potwierdziły wyraźne zróżnicowanie badanych próbek pyłu pod względem udziału form o określonej rozpuszczalności zawartych w nich metali, zależnie od źródła pochodzenia pyłu. Średnie stężenia form rozpuszczalnych **Zn**, **Pb** i **Cd** w nierozfrakcjonowanych próbkach pyłów uzyskane w kolejnych etapach specjacji sekwencyjnej przedstawiono w tabelicy 1.

Stężenia *formy wymiennej cynku* wynoszą od 1,5% wag. dla pyłu z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4) do ok. 3% wag. w pyłe z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5). Stężenia **ołowiu** w tej samej formie zmieniały się od 0,19% wag. (pył z filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2)) do 0,8% wag. (pył z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4)), a **kadm** od 0,02% wag. w przypadku pyłu z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) do 0,98% wag. w pyłe z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24 (pył 4).

Tablica 1

Średnie stężenia form rozpuszczalnych Zn, Pb, Cd w nierozfrakcjonowanych próbkach pyłu zadawanych kolejno ekstrahentami o rosnącej sile ługowania

Oznaczenie pyłu	Stężenie metalu, % wag.								
	Forma wymienna			Forma łatwo redukowalna			Forma łatwo utlenialna		
	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd
Pył 1	1,61	0,21	0,062	8,35	3,96	0,074	8,27	0,065	0,26
Pył 2	1,88	0,19	0,16	6,34	3,84	0,13	5,60	0,32	0,44
Pył 3	1,70	0,40	0,025	12,29	2,79	0,016	11,816	2,22	0,043
Pył 4	1,51	0,82	0,98	3,85	4,03	0,32	6,593	0,062	0,82
Pył 5	2,97	0,16	0,70	8,67	2,86	0,20	2,38	0,021	0,050
Pył 6	1,86	0,20	0,065	14,21	3,05	0,043	12,92	1,21	0,060

Pył 1- pył z filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (FT- 12R), **Pył 2**- pył z filtra tkaninowego spiekalni (FT-12), **Pył 3**- pył z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (FT-21), **Pył 4**- pył z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24), **Pył 5**- pył z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (FT-10), **Pył 6**- pył ze składowiska Magazynu Spiekalni II

W przypadku **Pb** i **Cd** minimalne stężenia *formy redukowalnej* określono dla pyłu z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) (odpowiednio 2,79 i 0,015% wag.), a maksymalne dla pyłu z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4) (odpowiednio 4,03 i 0,32% wag.). Minimalne stężenia *formy łatwo utleniałej* **Zn** i **Pb**, wynoszące odpowiednio 2,38 i 0,02% wag., odnotowano dla pyłu z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5), a **Cd** w pyle z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) (0,04% wag.). Maksymalne wartości uzyskano natomiast w pyle ze składowiska Magazynu Spiekalni II (pył 6) dla **Zn** (12,9% wag.), w pyle z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) dla **Pb** (2,2% wag.) i w pyle z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24 (pył 4) w odniesieniu do **Cd** (0,82% wag.).

Wyniki przeprowadzonych ekstrakcji sekwencyjnych w odniesieniu do wybranych frakcji badanych pyłów przedstawiono w tablicy 2.

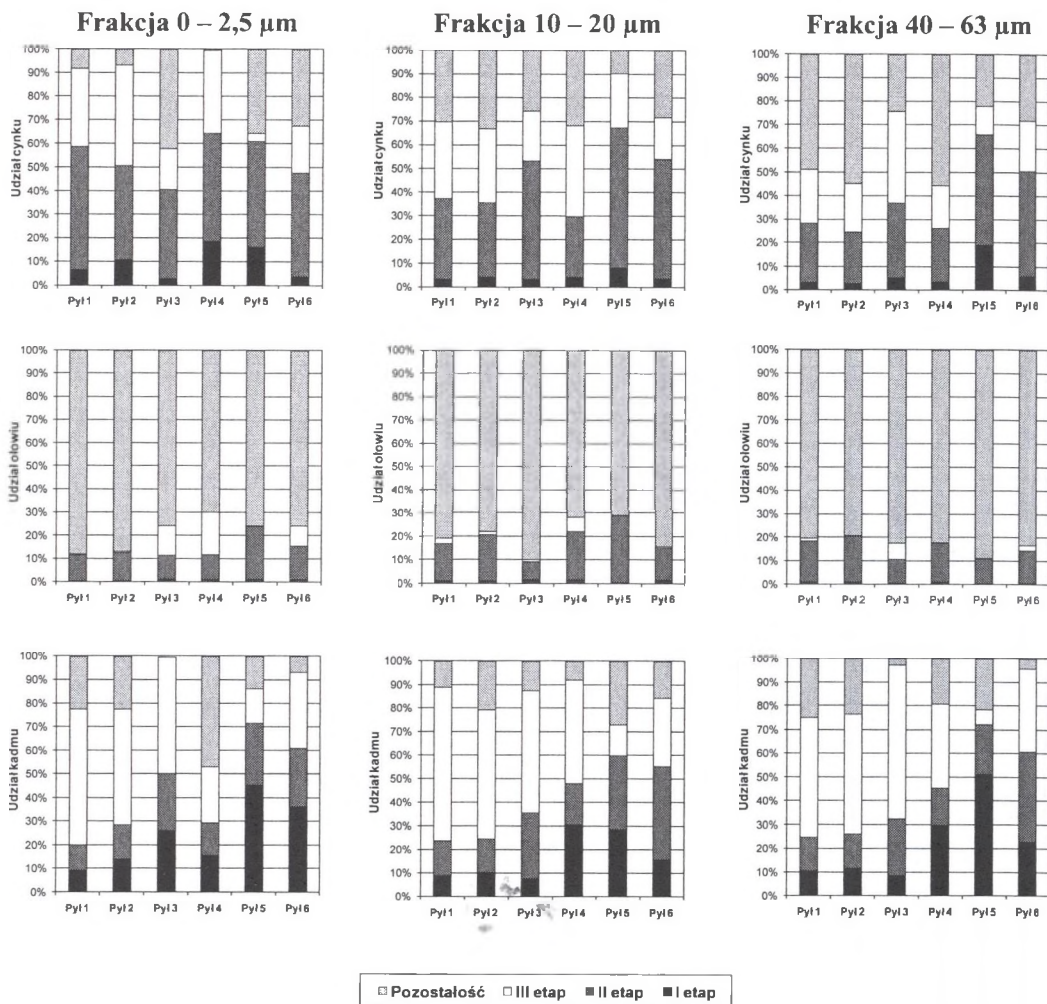
Stwierdzono znaczne różnice w stężeniach form rozpuszczalnych badanych metali w zależności od wielkości ziarna pyłu. W celu zwiększenia czytelności uzyskanych wyników odniesiono je do stężeń całkowitych, uzyskując udziały procentowe danej formy metalu w poszczególnych frakcjach ziarnowych pyłów (rys. 1).

Tablica 2

Średnie stężenia form rozpuszczalnych cynku, ołowiu i kadmu w wybranych frakcjach ziarnowych pyłów

Oznaczenie pyłu	Frakcja, μm	Stężenie metalu, % wag.								
		Forma wymienna			Forma łatwo redukowalna			Forma łatwo utlenialna		
		Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd
Pył 1	0 – 2,5	1,52	0,22	1,10	11,75	4,68	0,13	7,41	0,062	0,69
	10 – 20	1,45	0,30	0,46	14,08	4,15	0,070	13,31	0,64	0,35
	40 – 63	1,23	0,25	0,052	9,78	4,54	0,072	8,98	0,34	0,25
Pył 2	0 – 2,5	1,89	0,28	0,28	7,38	5,13	0,271	7,64	0,23	0,98
	10 – 20	1,73	0,28	0,070	12,42	4,94	0,092	12,40	0,40	0,34
	40 – 63	1,14	0,23	0,69	9,30	3,97	0,083	8,77	0,043	0,031
Pył 3	0 – 2,5	1,66	0,27	0,36	20,86	2,25	0,041	9,39	2,89	0,073
	10 – 20	1,39	0,70	0,010	19,72	2,74	0,039	8,19	0,37	0,075
	40 – 63	1,84	0,20	0,007	10,60	3,11	0,021	13,31	2,05	0,057
Pył 4	0 – 2,5	1,79	0,57	0,49	4,56	6,11	0,44	3,35	10,32	0,82
	10 – 20	1,67	0,42	0,28	9,51	5,11	0,15	14,43	1,44	0,39
	40 – 63	1,27	0,23	0,34	8,24	4,08	0,18	6,64	0,041	0,41
Pył 5	0 – 2,5	2,78	0,43	0,73	8,35	8,30	0,30	0,83	0,055	0,072
	10 – 20	1,15	0,31	0,12	8,31	13,90	0,12	3,20	0,029	0,041
	40 – 63	2,82	0,19	0,43	8,10	4,07	0,17	2,07	0,032	0,033
Pył 6	0 – 2,5	1,78	0,23	0,15	20,24	3,82	0,080	9,18	2,18	0,094
	10 – 20	1,40	0,56	0,026	19,27	4,65	0,067	6,76	0,16	0,050
	40 – 63	1,90	0,26	0,028	13,96	4,22	0,050	6,56	0,76	0,044

Pył 1- pył z filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (FT- 12R), Pył 2- pył z filtra tkaninowego spiekalni (FT-12), Pył 3- pył z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (FT-21), Pył 4- pył z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24), Pył 5- pył z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (FT-10), Pył 6- pył ze Składowiska Magazynu Spiekalni.



Rys. 1. Udział różnych form cynku, ołowiu i kadmu w wybranych frakcjach ziarnowych badanych pyłów
 Fig. 1. Participation of various zinc, lead and cadmium forms in chosen grain fractions of analyzed dusts

Udział formy wymiennej **cynku** wahał się od 2,68% w pyłe z filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2) do 18,54% w pyłe z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4). W przypadku wszystkich pyłów pochodzących z węzłów technologicznych Wydziału Spiekalni (pyły 1, 2 i 4) obserwowano wzrost udziału formy wymiennej Zn w miarę zmniejszania się wielkości ziaren pyłów, natomiast w odniesieniu do pyłu z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) widoczna była tendencja odwrotna. W pyłe z filtra

tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) maksymalny udział formy wymiennej Zn stwierdzono we frakcji 40÷63 μm , a minimalny w 10÷20 μm .

Przeprowadzona analiza sekwencyjna badanych pyłów wykazała znaczny udział połączeń cynku w *formie łatwo redukowalnej*, wynoszący 21,9÷58,9%. W pyłach zatrzymanych w filtrach tkaninowych Wydziału Spiekalni (pyły 1, 2 i 4), podobnie jak w przypadku formy wymiennej, obserwowano wyraźny wzrost jej udziałów w kierunku frakcji drobnych. W odniesieniu do pozostałych pyłów maksymalne udziały formy redukowalnej określono dla frakcji 10÷20 μm , przy czym różnice pomiędzy udziałami w poszczególnych frakcjach zazwyczaj były mniejsze od błędu analizy.

Udział Zn w *formie łatwo utleniającej* był zmienny od 3,5 do 42%. Także w odniesieniu do powyższej formy zachowane zostały tendencje obserwowane w poprzednich etapach analizy – wzrost w kierunku frakcji drobnych dla pyłów z odpylaczy tkaninowych Spiekalni (pyły 1, 2 i 4) oraz spadek dla pyłu z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3). W pyłach z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) maksymalny udział formy utleniającej cynku stwierdzono we frakcji 10÷20 μm .

Udział połączeń cynku w *formie pozostałości* po przeprowadzonych ekstrakcjach, stanowiącej formy niedostępne dla środowiska, zawierał się w przedziale 0,04÷55,6%, przy czym najwyższe wartości odnotowano dla frakcji 40÷63 μm pyłów pochodzących z Wydziału Spiekalni (pyły 1, 2 i 4) (48,76÷55,61%), a najniższe we frakcji 0÷2,5 μm tych samych pyłów (0,04÷8,10%). W pyłach z: filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3), filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) oraz składowiska Magazynu Spiekalni II (pył 6) najwyższy udział formy niedostępnej dla środowiska wystąpił we frakcji 0÷2,5 μm , lecz różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi dla poszczególnych frakcji były niewielkie.

Udział *formy wymiennej ołowiu* w badanych pyłach wynosił 0,53÷1,88% odpowiednio w pyłach z: filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) i filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3). Pyły z: filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (pył 1) i filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2) charakteryzował wzrost udziałów tej formy we frakcjach grubszych, a w pyłach z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) – we frakcjach drobnych. W pyłach z: filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3), filtra tkaninowego

spiekalni (FT-24) (pył 4) i składowiska Magazynu Spiekalni II (pył 6) najwyższe wartości stwierdzono dla cząstek o wielkości $10\div 20\ \mu\text{m}$.

Udział *formy redukowalnej* Pb zmieniał się w zakresie 7,36% w pyle z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) do 28,4% w pyle z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5). W odniesieniu do pyłów z: filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (pył 1) i filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2) także zaobserwowano wzrost udziałów we frakcjach grubszych. W pyłach z: filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4) i z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) maksymalne udziały powyższej formy występowały we frakcji $10\div 20\ \mu\text{m}$, natomiast w pyle z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) stwierdzono zbliżone udziały formy redukowalnej we wszystkich badanych frakcjach ziarnowych.

Udziały *formy utleniającej* ołowiu wahały się od 0,1% (pył z filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (pył 1)) do 18,2% (pył z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4). W pyłach z: filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3), filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4), filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) i składowiska Magazynu Spiekalni II (pył 6) najwyższe jej udziały stwierdzono we frakcjach $0\div 2,5\ \mu\text{m}$, natomiast w pyłach z: filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (pył 1) i filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2) – we frakcji $10\div 20\ \mu\text{m}$.

Pozostałość po przeprowadzonych ekstrakcjach stanowiła $69,99\div 89,74\%$ całkowitej zawartości ołowiu w badanych pyłach. Najwyższy udział *form trudno dostępnych* dla środowiska stwierdzono we frakcji $0\div 2,5\ \mu\text{m}$ pyłów z: filtra tkaninowego rozdrabialni spiekalni (pył 1) i filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2), co związane jest z obecnością drobnych cząstek dyspersyjnych PbS, wynikającym z bardzo dużej kruchości tego minerału, oraz frakcji $10\div 20\ \mu\text{m}$ pyłu z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3), co może sugerować tworzenie się w piecu szybowym znacznych ilości siarczku ołowiu w wyniku redukcji form siarczanowych tego metalu pod wpływem silnie redukcyjnych warunków, w jakich przebiega proces technologiczny. Łączny udział ołowiu w postaci połączeń łatwo dostępnych dla środowiska dla żadnego pyłu (bez względu na wielkość ziarna) nie przekroczył 30%.

Przeprowadzona analiza specjacyjna pozwala stwierdzić, że związki **kadm** zawarte w badanych pyłach charakteryzuje duża dostępność dla środowiska. Średni udział *formy*

wymiennej Cd wynosił od 7,66% (pył z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3)) do 51,12% (pył z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5)). W pyłach z: filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2), filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) i składowiska Magazynu Spiekalni II (pył 6) widoczny był wzrost udziałów powyższej formy we frakcjach drobnych, a w pyłe z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4) ich wyraźny spadek. Udział formy wymiennej Cd w pyłe z filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (pył 1) był zbliżony we wszystkich badanych frakcjach, natomiast w przypadku pyłu z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) stwierdzono wyższy jej udział we frakcjach $40\div 63$ i $0\div 2,5$ μm (51,2 i 45,4%) i znacznie niższy (28,65%) we frakcji $10\div 20$ μm .

Udziały formy redukowanej Cd wynosiły od 10,84% (pył z filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3)) do 39,49% (pył ze składowiska Magazynu Spiekalni II (pył 6)). W odniesieniu do pyłów z: filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3), filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4) i filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) stwierdzono najwyższe udziały tej formy we frakcji $10\div 20$ μm , w pyłach z: filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (pył 1) i składowiska Magazynu Spiekalni II (pył 6) we frakcji $40\div 63$ μm , natomiast w pyłe z filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2) jej udział utrzymywał się na stałym poziomie, bez względu na wielkość ziarna.

Udziały formy utleniającej kadmu wahały się od 6,2% w pyłe z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) do 65,2% w pyłe z filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (pył 1). Najwyższe udziały powyższej formy w pyłach z: filtra tkaninowego rozdrabiali spiekalni (pył 1), filtra tkaninowego spiekalni (FT-12) (pył 2) i filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4) stwierdzono we frakcji $10\div 20$ μm , pyły z: filtra tkaninowego hali pieca szybowego (pył 3) i składowiska Magazynu Spiekalni II (pył 6) zawierały najwyższe udziały formy utleniającej we frakcji $40\div 63$ μm , natomiast w odniesieniu do pyłu z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu (pył 5) obserwowano wzrost udziału tej formy w kierunku frakcji drobnych. Łączny udział form kadmu dostępnych dla środowiska przekraczał 73%.

Udziały połączeń kadmu w formie pozostałości po przeprowadzonych ekstrakcjach wynosiły $0,2\div 47,01\%$, przy czym tak wysoką wartość uzyskano jedynie w odniesieniu do frakcji $0\div 2,5$ μm pyłu z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (pył 4), co sugeruje, że kadm zawarty w tej frakcji występuje przede wszystkim w formie CdS (kondensacja lotnego

siarczku kadmu uwalnianego w trakcie zrzutu gorącego spieku z taśmy spiekalniczej), w pozostałych przypadkach udziały te były znacznie niższe.

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonej analizy specjacyjnej stwierdzono, że najwyższe średnie stężenie form rozpuszczalnych **cynku** występuje w pyłe pobrany z składowiska Magazynu Spiekalni II (ok. 30%), **ołowiu i kadmu** w pyłe z filtra tkaninowego spiekalni (FT-24) (ok. 18 i 1,8% odpowiednio), przy czym stężenia analizowanych metali, w odniesieniu do powyższych pyłów, podlegają tendencji wzrostowej w kierunku frakcji drobnych.

Przeprowadzone badania pozwoliły ponadto na stwierdzenie znacznego udziału form łatwo dostępnych *kadmu* w badanych pyłach, zwłaszcza w ich frakcjach drobnych (10 - 85%), przy czym widoczne jest tu duże zróżnicowanie w zależności od źródła powstawania pyłu. Główną formą łatwo dostępną kadmu jest forma wymienna.

Udział form mobilnych *cynku* zawierał się w zakresie 0,3 - 76%, jednak z wyjątkiem pyłu z filtra tkaninowego rafinerii ołowiu, dla którego udział form rozpuszczalnych wynosił ok. 10%, obserwowano niewielką możliwość przechodzenia Zn do środowiska w wyniku fizycznego rozpuszczania (0,3 - 2,6%). Cynk występuje w analizowanych pyłach głównie w formie łatwo redukowalnej.

Najniższy udział form łatwo dostępnych stwierdzono w przypadku **ołowiu** (0,1 - 1,9%). Dominującą formą specjacyjną ołowiu jest forma łatwo redukowalna.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wartości stężeń ekstrahowanych pierwiastków zmieniają się w szerokim zakresie, co związane jest z różną rozpuszczalnością związków, w postaci których dane pierwiastki występują.

Analiza udziału form łatwo dostępnych cynku, a przede wszystkim ołowiu oraz kadmu w poszczególnych pyłach pozwoliła na stwierdzenie, że pyłami mogącymi stwarzać największe potencjalne zagrożenie dla otaczającego środowiska są: pył pobrany z filtra tkaninowego hali pieca szybowego, pył pobrany z składowiska Magazynu Spiekalni II oraz pył pochodzący z filtra 24-komorowego Wydziału Spiekalni.

Uzyskane wyniki mogą być przydatne do oceny faktycznej uciążliwości badanych pyłów powodowanej ich emisją do powietrza atmosferycznego bądź też w trakcie ich składowania.

BIBLIOGRAFIA

1. Chmielarz A.: Problematyka ekologiczna w przemyśle metali nieżelaznych, Rudy i Metale Nieżelazne, 1994.
2. Chmielarz A.: Ochrona środowiska w polskim przemyśle cynkowo-ołowiowym i aluminiowym. Seminarium „Uregulowania prawne w zakresie ochrony środowiska w Polsce i w krajach Unii Europejskiej”, Wisła 1999.
3. Melaniuk-Wolny E.: Właściwości pyłu emitowanego w hutnictwie cynku i ołowiu (praca doktorska), Politechnika Śląska, Gliwice 2001.
4. Chruściński L.: Problemy specjacji metali w lotnych pyłach i popiołach. III Międzynarodowa Konferencja „Spalanie odpadów- technologie i problemy”, Szczyrk 1997. Materiały Konferencyjne.
5. Kulveitowa H., Kacmarcikova S., Lesko J.: Chemical speciation of Zn and Pb solid metallurgical emissions, Chemické Listy, 1997.
6. Sępak J. (red.): Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych. Wydawnictwo im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 1998.

Recenzent: Doc. dr hab. Izabela Bojakowska