

ZDZISŁAW ADAMCZYK, KATARZYNA NOWIŃSKA \*

## PIERWIASTKI TOWARZYSZĄCE W FAZACH SZLAMÓW POWSTAJĄCYCH W PROCESIE SZYBOWYM PIROMETA- LURGICZNEGO OTRZYMYWANIA CYNKU I OŁOWIU

### *Streszczenie*

*W pirometalurgicznym procesie otrzymywania cynku i ołowiu jednym z powstających odpadów są szlamy z pieca szybowego (PSP). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że głównymi fazami występującymi w szlamach PSP, są siarczek ołowiu (II), siarczek cynku, niestechiometryczne siarczki żelaza, tlenek ołowiu (II) oraz chalkopiryt i tlenek cynku. We wszystkich zidentyfikowanych fazach stwierdzono obecność pierwiastków towarzyszących: Si, Fe, Cd, As, Ca, Mn, Sn, In, Sb, Te w zróżnicowanych koncentracjach. Szlamy PSP, ze względu na obecność w ich fazach licznych pierwiastków towarzyszących, mogą stanowić, w przypadku ich deponowania, potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego.*

Słowa kluczowe: odpady, szlamy, pirometalurgia, cynk, ołów, pierwiastki towarzyszące, fazy

### WSTĘP

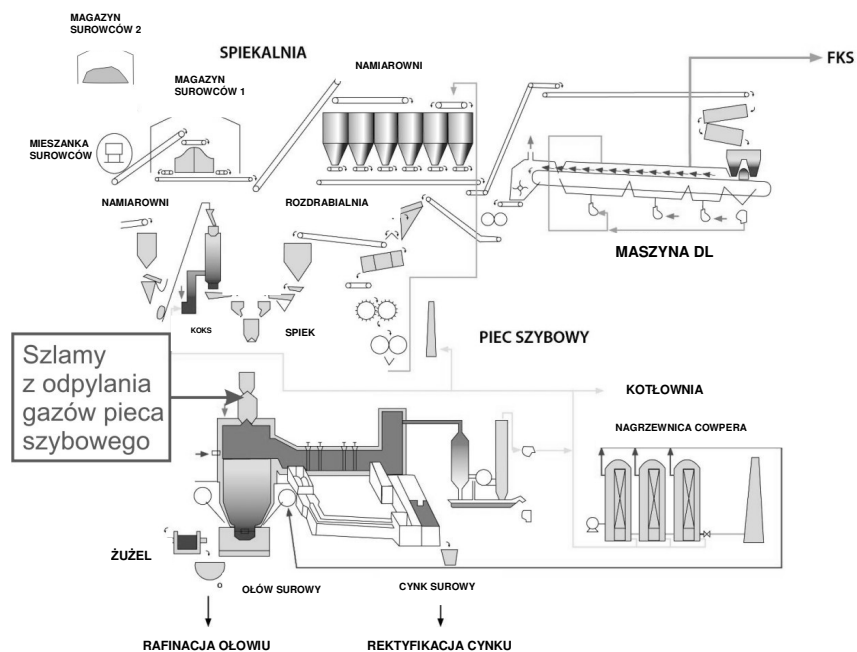
Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” S. A. jest jedynym w Europie producentem cynku i ołowiu, wytapianych w procesie pirometalurgicznym Imperial Smelting Process (ISP). Podstawowy ciąg technologiczny Huty stanowią: Wydział Spiekalni oraz Wydział Pieca Szybowego (rys. 1). Cykl technologiczny Wydziału Pieca Szybowego prowadzony jest w dwóch ciągach technologicznych:

- namiarowni wsadu – zadaniem urządzeń znajdujących się w namiarowni jest przygotowanie wsadu dla pieca szybowego tj. spieku cynkowo-ołowiowego, koksu i okresowo złomu cynkowego,

---

\* Instytut Geologii Stosowanej, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska

- pieca szybowego, gdzie przebiega proces redukcji i destylacji związków cynku i redukcji związków ołowiu w temperaturze 1000°C [Technologia... 2010].



Rys. 1. Schemat technologiczny Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. wraz z miejscem poboru próbek szlamów [Technologia... 2010]  
 Fig. 1. Technological scheme of Smelting Plant „Miasteczko Śląskie” with the place of sampling [Technologia... 2010]

Surowiec wsadowy do procesu ISP stanowi mieszanka koncentratu blendy cynkowej i koncentratu galeny. Do wsadu dodawane są również pyły, szlamy i zgary pochodzące z różnych odcinków technologicznych. W materiałach tych znajdują się zarówno cynk, jak i ołów w znacznych koncentracjach, co jest powodem ich zwracania do procesu.

W piecu szybowym, w wyniku zachodzących w nim reakcji, powstaje cynk w postaci pary i ołów w postaci ciekłej. Pary cynku odprowadzane z pieca wraz z gazami poredukcyjnymi kierowane są do kondensatora, gdzie następuje ich kondensacja w rozbryzgiwanym ciekłym ołowiu, cyrkulującym w obiegu zamkniętym.

W procesie technologicznym powstaje szereg odpadów: pyły, szlasy, zgary, żużle. Odpady te charakteryzują się różnorodnym składem chemicznym oraz mineralnym. W piecu szybowym rocznie powstaje średnio 14 155 Mg szlamów (szlasy PSP), będących produktem mokrego odpylania gazów poredukcyjnych powstających w procesie szybowym [Technologia... 2010; Adamczyk Z. i in. 2010].

Na podstawie wyników uzyskanych z wcześniejszych badań, można stwierdzić, że [Technologia... 2010] szlasy są silnie zawilgocone, mogą bowiem zawierać do 35% wag. wody (tab. 1). Dochodzi w nich do koncentracji znacznych ilości cynku i ołowiu. Udział tych dwóch metali wynosi ok. 30% wag. każdego z osobna. Z tego też względu szlasy te zawracane są do procesu. Obok tych trzech dominujących składników, których łączny udział wynosi ponad 90% wag., w szlamach występują w mniejszych ilościach Cd, Fe, S, CaO, SiO<sub>2</sub> i MgO.

*Tab. 1. Zróżnicowanie składu chemicznego (w % wag.) szlamów z odpylania gazów pieca szybowego w procesie otrzymywania cynku i ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. [Technologia... 2010]*

*Tab. 1. Diversity of chemical composition (mass %) of sludges from furnace shaft gas dedusting in zinc and lead technological process of Smelting Plant “Miasteczko Śląskie” [Technologia... 2010]*

Rodzaj odpadu	H <sub>2</sub> O (wilgość) (moisture)	Zn	Pb	Cd	Fe	S	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO
Szlasy z odpylania pieca	29,0-35,0	25,0-31,0	32,0-35,0	1,0-2,0	1,0-2,0	2,0-3,0	1,0-2,0	1,8-2,2	0,1-0,4
	As*	Sb*	Tl*	Cd*	Fe*	Cu*	-	-	-
Sludges from furnace shaft gas dedusting	0,14	0,11	0,08	0,71	4,76	0,37	-	-	-

\* [Pozzi, Nowińska 2006]

Jak wskazują inne badania [Pozzi M., Nowińska K. 2006] szlasy zawierają pierwiastki towarzyszące, takie jak: As, Sb, Tl i Cu (tab. 1). Koncentracje tych pierwiastków w szlamach wprawdzie są niewielkie, gdyż ich udział zmienia się w zakresie od 0,076% wag. Tl do 0,367% wag. Cu, to jednak szlasy te, zgodnie z technologią przyjętą w hucie, mogą przez pewien czas być zdeponowane na składowisku odpadów, zanim zostaną zawrócone do procesu. Może to powodować zmiany w środowisku gruntowo-wodnym z uwagi na mobilność tych pierwiastków w tym środowisku. Istotnym zatem czynnikiem tej mobilności jest forma występowania tych pierwiastków, w szczególności faz, w których pierwiastki te są obecne.

Identyfikacja form występowania pierwiastków towarzyszących w fazach szlamów PSP, stanowi podstawę określenia mobilności tych pierwiastków w środowisku gruntowo-wodnym, a tym samym prognozowania ich negatywnego wpływu na środowisko. Celem pracy jest określenie form występowania pierwiastków towarzyszących w fazach wchodzących w skład przedmiotowych szlamów.

### METODYKA BADAŃ

Do badań pobrane zostały próbki szlamów z pieca szybowego w odstępach 1 miesięcznych (w sumie 10 serii badawczych) w ilości ok. 0,5 kg każda. Opróbowanie przeprowadzono w trakcie jednego roku, w okresie, gdy piec zasilany był spiekami cynkowo-ołowiowym z bieżącej produkcji spiekalni.

Z wysuszonych, uśrednionych i odpowiednio przygotowanych próbek szlamów wykonano preparaty, które zostały wykorzystane do ustalenia składu chemicznego ziarn wchodzących w skład szlamów, przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JCXA 733 firmy Jeol, wyposażonego w spektrometr wavenlength-dispersive (WDS) ISIS 300 firmy Oxford Instruments. Dzięki tym badaniom uzyskano skład chemiczny ziarn, zarówno jakościowy jak i ilościowy, który posłużył do identyfikacji faz, wchodzących w ich skład.

Dla każdej z próbek wykonano serie mikroanaliz, które obejmowały kilkanaście do kilkudziesięciu pomiarów składu chemicznego charakterystycznych ziarn szlamów. W wyniku tak przeprowadzonych pomiarów ustalono zawartości dominujących składników chemicznych tych ziarn oraz zawartości pierwiastków towarzyszących. Dla danego mikroobszaru ziarna dokonywano ok. 10 pomiarów składu chemicznego, a wynik końcowy stanowi średnia arytmetyczna, z tych pomiarów (średnia arytmetyczna z ok. 10 wyników pomiarów dla każdego mikroobszaru). Wyboru obszaru przeznaczanego do pomiaru dokonywano na podstawie skaningowych obserwacji obrazów mikroskopowych uzyskiwanych w wyniku detekcji elektronów wtórnych, jak i elektronów wstecznie rozproszonych. Obrazy powstałe poprzez detekcję elektronów wtórnych służyły głównie obserwacjom morfologii ziarn, natomiast sygnał pochodzący od elektronów wstecznie rozproszonych, po odpowiednim przetworzeniu, pozwalał na uzyskanie obrazu skaningowego z kontrastem zależnym wyłącznie od różnic w składzie chemicznym (kompozycja chemiczna), ułatwiającym wybór punktów wytypowanych do pomiarów [Sokołowski i in. 1980; Szummer 1994].

### DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Badania składu chemicznego ziaren szlamu w mikroobszarze wykazały (tab. 2 i 3), że wśród składników fazowych można wyróżnić:

- siarczek ołowiu (II),
- siarczek cynku,
- niestechiometryczne siarczki żelaza ( $\text{FeS}_2\text{-FeS}$ ),
- tlenek ołowiu (II),
- siarczan (VI) ołowiu (II).

W szlamach wykazano także obecność takich faz jak chalkopiryt i tlenek cynku [Pozzi, Nowińska 2006].

Zwracają uwagę ziarna siarczku cynku i niestechiometrycznych siarczków żelaza, które nie są jednorodne pod względem fazowym, gdyż zawierają wrostki:

- siarczek cynku – wrostki tlenku cynku, cynku metalicznego i ołowiu metalicznego oraz siarczku żelaza ( $\text{FeS}$ ),
- niestechiometryczne siarczki żelaza – wrostki cynku metalicznego i ołowiu metalicznego,

natomiast pozostałe fazy tworzą ziarna nie zawierające wrostków innych faz. Jednakże w badaniach prowadzonych przez Pozziego i Nowińską (2006) wykazano, że:

- siarczek ołowiu (II) może zawierać wrostki siarczku cynku,
- tlenek ołowiu (II) i tlenek cynku nie zawierają wrostków innych faz.

Badane ziarna, niezależnie od składu fazowego, zawierają domieszki pierwiastków towarzyszących. Występują one w zróżnicowanych ilościach w poszczególnych fazach.

We wszystkich fazach obecne są domieszki Si, których ilość zmienia się w zakresie od 0,13 do 0,29% wag. Bardziej zróżnicowane zawartości niż dla Si obserwuje się w przypadku domieszek Fe w poszczególnych fazach (w siarczku Zn, siarczku Pb (II) oraz siarczanie (VI) Pb (II)), gdyż średni udział tego pierwiastka zmienia się w zakresie 0,07-0,81% wag., natomiast nie tworzy on domieszek w tlenku Pb.

Istotnym pierwiastkiem występującym w większości badanych ziaren jest kadm, którego średnia zawartość zmienia się w szerokim zakresie od 0,02 (ziarno C-14) do 0,27% wag. (ziarno A-2). Pierwiastek ten stanowi domieszkę w siarczku cynku oraz w niektórych ziarnach siarczku ołowiu (II) i niestechiometrycznego siarczku żelaza.

Tab. 2. Skład chemiczny i fazowy ziarn siarczku ołowiu i siarczku cynku badanego szlamu wraz z koncentracją pierwiastków towarzyszących w tych ziarnach (w % wag.). *Objaśnienia: SPT – suma pierwiastków towarzyszących*

Tab. 2. Chemical and phase composition of lead sulphide and zinc sulphide grains of sludge with concentration of accompanying elements (mass %): SPT – sum of accompanying elements

Pierwiastek Element	Symbol ziarna pomiarowego Symbol of grain							
	A-1	B-2	C-2	C-2	C-3	A-3	B-8	C-14
O	-	-	-	-	-	1,12	-	0,37
Si	0,19	0,28	0,16	0,21	0,24	0,29	0,19	0,14
S	14,19	13,14	13,47	13,67	13,88	29,41	30,17	29,67
Ca	-	0,05	-	-	-	0,08	0,07	-
Mn	0,01	0,12	-	-	-	0,18	1,57	-
Fe	0,33	0,07	0,08	0,33	0,44	0,81	5,94	0,34
Zn	0,17	0,04	0,35	0,63	0,46	64,83	60,05	68,14
As	0,09	-	0,03	0,26	0,21	-	-	-
Se	-	-	-	0,11	0,07	-	0,07	-
Cd	-	0,19	-	0,07	-	0,23	0,23	0,02
Sn	-	-	0,15	0,11	-	-	0,14	0,04
Sb	-	-	-	0,38	-	-	-	-
Pb	85,02	85,78	85,76	84,04	84,7	2,91	1,49	1,28
In	-	-	-	0,19	-	0,14	-	-
Te	-	0,33	-	-	-	-	0,08	-
Suma Sum	100	100	100	100	100	100	100	100
Udział fazowy w ziarnie szlamu Contribution of phase in grain of sludge								
PbS	99,2	98,9	99,2	97,7	98,6	-	-	-
ZnS	-	-	-	-	-	89,4	84,7	90,2
ZnO	-	-	-	-	-	5,7	-	1,9
Zn <sub>met</sub>	-	-	-	-	-	0,3	2,1	6,1
Pb <sub>met</sub>	-	-	-	-	-	2,9	1,5	1,3
FeS	-	-	-	-	-	-	9,4	-
SPT	0,79	1,08	0,77	2,29	1,42	1,73	2,35	0,54

Na uwagę zasługuje również arsen, charakteryzujący się koncentracjami często przekraczającymi 0,2 % wag. (ziarna C-2, C-3, B-5, C-5), występujący jednak tylko w 6 z 15 zidentyfikowanych ziaren. Są to ziarna siarczku ołowiu (II) oraz niestechiometrycznego siarczku żelaza (tab. 2 i 3).

Tab. 3. Skład chemiczny i fazowy ziarn siarczku żelaza, tlenku ołowiu i siarczanu ołowiu badanego szlamu wraz z koncentracją pierwiastków towarzyszących w tych ziarnach (w % wag.). Objaśnienia: SPT – suma pierwiastków towarzyszących

Tab. 3. Chemical and phase composition of iron sulphide, lead oxide and lead sulphate grains of sludge with concentration of accompanying elements (mass %): SPT-sum of accompanying elements

Pierwiastek Element	Symbol ziarna pomiarowego Symbol of grain						
	B-5	B-11	C-4	C-5	A-2	C-10	B-12
O	-	-	-	-	7,51	7,5	21,9
Si	0,15	0,14	0,16	0,17	0,13	0,23	0,23
S	51,13	50,47	51,33	50,81	-	-	11,14
Ca	0,01	-	0,07	-	0,4	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-
Fe	45,9	44,9	46,87	46,66	-	-	0,28
Zn	-	0,41	0,04	0,16	-	0,74	0,57
As	0,36	-	-	0,64	-	-	-
Se	-	0,01	0,06	0,1	0,27	0,09	0,05
Cd	0,15	0,09	-	-	-	-	-
Sn	-	0,51	-	-	-	-	0,39
Sb	-	0,27	-	-	-	-	0,51
Pb	2,3	2,93	1,47	1,46	91,69	91,44	64,22
In	-	0,06	-	-	-	-	0,39
Te	-	0,21	-	-	-	-	0,32
Suma Sum	100	100	100	100	100	100	100
Udział fazowy w ziarnie szlamu Contribution of phase in grain of sludge							
FeS <sub>2</sub> -FeS	97,03	95,37	98,2	97,47	-	-	-
Zn <sub>met</sub>	-	0,41	0,04	0,16	-	-	-
Pb <sub>met</sub>	2,3	2,93	1,47	1,46	-	-	-
PbO	-	-	-	-	99,19	98,94	-
PbSO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	97,26
SPT	0,67	1,29	0,29	0,91	0,81	1,06	2,74

Średnie udziały pozostałych pierwiastków (Ca, Mn, Se, Sn, In) w badanych ziarnach, obecne są sporadycznie i rzadko przekraczają 0,2 % wag., a ich zawartość zmienia się w szerokim zakresie (Ca – 0,01÷0,40% wag.; Mn – 0,01÷1,57% wag.; Se – 0,01÷0,27% wag.; Sn – 0,04÷0,51% wag.; In – 0,06÷0,39% wag.)

Wyjątek stanowią antymon i tellur, występujące sporadycznie (Sb w trzech ziarnach: siarczku ołowiu (II), niestechiometrycznym siarczku żelaza oraz siarczanie (VI) ołowiu (II); Te w czterech ziarnach: siarczku ołowiu, siarczku cyn-

ku, niestechiometrycznym siarczku żelaza oraz siarczanie ołowiu), jednakże charakteryzują się one podwyższonymi zawartościami, w porównaniu do większości analizowanych pierwiastków. Zawartości te wynoszą odpowiednio: 0,38% wag. Sb w ziarnie C-2, 0,27% wag. Sb w ziarnie B-11, 0,51% wag. Sb w ziarnie B-12 oraz 0,33% wag. Te w ziarnie B-2, 0,08% wag. Te w ziarnie B-8, 0,21% wag. w ziarnie B-11 i 0,32% wag. w ziarnie B-12 (tab. 2 i 3).

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że różne składniki mineralne badanych szlamów PSP posiadają domieszki różnych pierwiastków towarzyszących i w różnych, niezależnych od faz, koncentracjach. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, iż szlamy te zawracane są do procesu, w którym fazy wchodzące w ich skład nie są stabilne (zróżnicowane warunki na poszczególnych etapach technologicznych), co może przyczynić się do zmian w ich składzie chemicznym. Równocześnie pierwiastki towarzyszące mogą migrować z faz szlamów do produktów (cynk, ołów) i odpadów.

Wydaje się zatem, że każdy ze składników fazowych tych szlamów może stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego w przypadku zdeponowania szlamów na składowisku.

## WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków.

Głównymi fazami występującymi w szlamach pochodzących z pieca szybego procesu ISP są: siarczek ołowiu (II), siarczek cynku, niestechiometryczne siarczki żelaza, tlenek ołowiu (II), siarczan (VI) ołowiu (II) oraz chalkopiryt i tlenek cynku. Siarczek cynku oraz niestechiometryczne siarczki żelaza są niejednorodne po względem fazowym i zawierają wrostki: tlenku cynku, cynku metalicznego i ołowiu metalicznego oraz siarczku żelaza (FeS).

Pierwiastki towarzyszące w poszczególnych fazach szlamów PSP występują w formie domieszek, a ich zawartości wykazują duże zróżnicowanie. Pierwiastkami, które występują we wszystkich zidentyfikowanych fazach są krzem i żelazo, a ich średnia zawartość zmienia się w zakresach: od 0,13 do 0,29% wag. Si oraz 0,07-0,81% wag. Fe. Pozostałe pierwiastki występują w formie domieszek w większości faz (głównie w siarczku ołowiu (II) i niestechiometrycznych siarczku żelaza), w ilościach rzadko przekraczających 0,2% wag. Wyjątek stanowią antymon i tellur, występujące w nielicznych badanych ziarnach, jednakże charakteryzujące się podwyższonymi, w porównaniu do pozostałych pierwiastków towarzyszących, koncentracjami.

Zróżnicowanie zawartości poszczególnych pierwiastków towarzyszących w ziarnach poszczególnych faz obecnych w szlamach PSP, może świadczyć



o migracji tych pierwiastków ze szlamów do produktów procesu (cynk, ołów) lub odpadów w trakcie procesu pirometalurgicznego.

Szlamy z pieca szybowego, ze względu na obecność w ich fazach licznych pierwiastków towarzyszących, mogą stanowić, w przypadku ich deponowania, potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego.

#### LITERATURA

1. ADAMCZYK, Z.; MELANIUK-WOLNY, E.; NOWIŃSKA, K.; 2010. The mineralogical and chemical study of feedstock mixtures and by-products from pyrometallurgical process of zinc and lead production. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
2. POZZI, M.; NOWIŃSKA, K.; 2006. Dystrybucja wybranych pierwiastków towarzyszących koncentratom Zn- Pb w technologii Imperial Smelting Process, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
3. SOKOŁOWSKI, J.; NOSIŁA, M.; PLUTA, B., 1980. Podstawy mikroanalizy rentgenowskiej, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
4. SZUMMER, A.; (red. ), 1994. Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej, WNT, Warszawa.
5. TECHNOLOGIA otrzymywania cynku i ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie, materiały własne HC „Miasteczko Śląskie”, 2010 (niepublikowane).

#### ACCOMPANYING ELEMENTS IN PHASES OF SLUDGES FORMED DURING SHAFT FURNACE PYROMETALLURGICAL PROCESS OF ZINC AND LEAD PRODUCTION

##### *S u m m a r y*

*Zinc Plant “Miasteczko Śląskie” produces zinc and lead by using pyrometallurgical method Imperial Smelting Process (ISP). Technological line of the plant consists of two main units: sinter plant and shaft furnace. Many wastes (sludges, drosses, slags) are produced during ISP process. These wastes, deposited on the landfill, may be a source of environment pollution. Determination of the chemical composition and mineral constitution of the wastes, is the base of forecasting of the wastes impact on the ground-water environment. The subject of the studies conducted by the authors were sludges, produced during wet scrubbing of the waste gases of shaft furnace. On the basis of the studies, was found that the main phases of the sludges PSP are: lead sulphide, zinc sulphide, non-stoichiometric iron sulfides, lead oxide, chalcopyrite and zinc oxide. In all identified phases, the accompanying elements: Si, Fe, Cd, As, Ca, Mn, Sn,*

*In, Sb, Te, in different concentrations, were found. Sludges PSP, due to the presence in their phases of numerous accompanying elements, may be a potential source of ground-water environment pollution.*

Key words: wastes, sludges, pyrometallurgy, zinc, lead, accompanying elements, phases