

MAREK POZZI*, KATARZYNA NOWIŃSKA**

Zawartość pierwiastków towarzyszących w materiałach procesu technologicznego ISP Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”

Słowa kluczowe

Pierwiastki towarzyszące, *Imperial Smelting Process*, rudy cynku i ołowiu

Streszczenie

W pracy przedstawiono zawartość wybranych pierwiastków towarzyszących Fe, Cu, As, Cd, Sb, Tl w materiałach Wydziału Spiekalni oraz Wydziału Pieca Szybowego Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”. Przedstawiono zmienność ich zawartości uwarunkowaną przebiegiem procesu technologicznego ISP oraz różnorodnością materiału wsadowego.

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, fabryki kwasu siarkowego, oddziału kadmu, pieca szybowego oraz rafinacji ołowiu (Surowce... 1997) (rys. 1). Surowce wsadowe, tj. koncentraty Zn-Pb, zawierają obok pierwiastków głównych liczne pierwiastki towarzyszące, tj. Fe, Cu, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Tl (Surowce... 1978).

Oznaczenie koncentracji pierwiastków towarzyszących w surowcach, półproduktach, produktach i odpadach pozwala na określenie ich obiegu w procesie produkcyjnym.

* Dr hab. inż., prof. Pol. Śl., ** Dr inż., Politechnika Śląska, Gliwice.

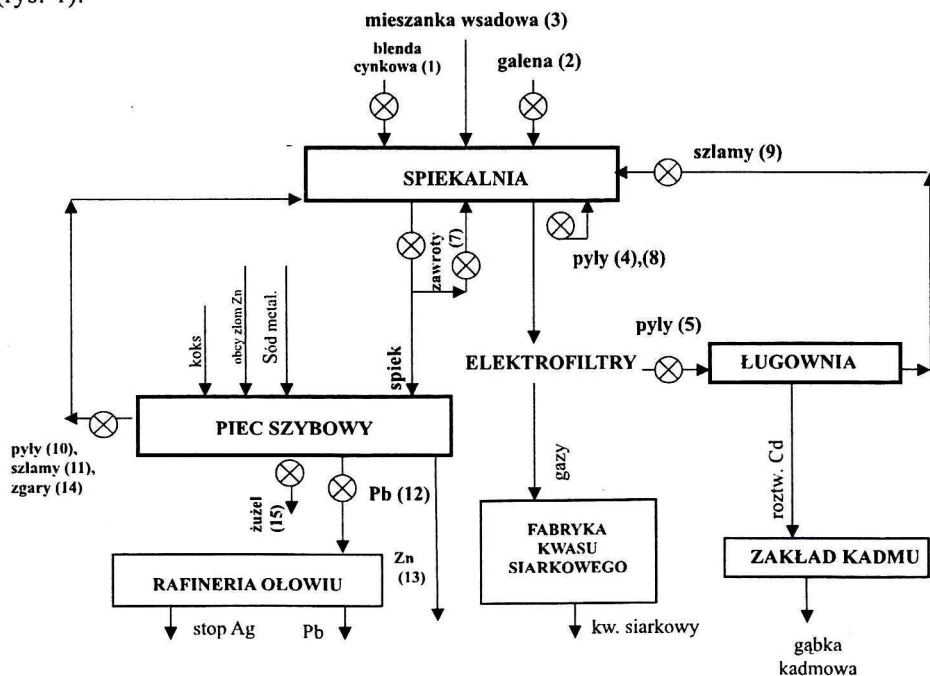
Recenzował prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

W pracy przedstawiono zawartości wybranych metali (Fe, Cu, As, Cd, Sb, Tl) w surowcach, produktach, półproduktach oraz odpadach procesu ISP w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”. Wybór analizowanych pierwiastków podyktowany był względami ekologicznymi (Cd, Tl, As), ekonomicznymi (Tl, Sb, Cu) oraz technologicznymi (Fe, Cu).

Celem prowadzonych badań było określenie materiałów charakteryzujących się podwyższonymi zawartościami analizowanych pierwiastków. Materiały te mogą z jednej strony negatywnie oddziaływać na środowisko, z drugiej zaś stanowić cenne źródło pozyskiwania pierwiastków towarzyszących.

1. Metodyka badań

Opróbowanie materiałów do badań nad obiegiem pierwiastków towarzyszących głównym metalom procesu ISP (Fe, Cu, As, Cd, Sb, Tl) w ciągu technologicznym Wydziału Spiekalni i Wydziału Pieca Szybowego przeprowadzono w trakcie jednego roku, w okresie, gdy piec zasilany był spiekami cynkowo-olowiowymi z bieżącej produkcji spiekalni. W trakcie badań opróbowano w 9 seriach (po 15 próbek) podstawowe materiały (rys. 1):



Rys. 1. Schemat opróbowania ciągu technologicznego ISP

Fig. 1. Diagram of sampling in ISP manufacturing process

- Wydziału Spiekalni: koncentrat blendy cynkowej (1), koncentrat galeny (2), mieszankę wsadową (3), pyły z filtra tkaninowego (FT-12:24) (4), pyły z elektrofiltra suchego (5), spiek Zn-Pb (6), spiek zwrotny (7), pyły z filtra tkaninowego (FT 12R) (8), szlamy z osadnika Dorra (9).
- Wydziału Pieca Szybowego: pyły z filtra tkaninowego (10), szlamy (11), ołów surowy (12), cynk hutniczy (13), zgary ze studzienki pomp (14), żużel granulowany (15).

Badania laboratoryjne zawartości wymienionych pierwiastków wykonano przy wykorzystaniu spektrometru z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES) JY-2000 w Instytucie Geologii Stosowanej Politechniki Śląskiej w Gliwicach, po uprzedniej mineralizacji próbek metodą klasyczną (Vandecasteele, Block 1985).

W artykule przedstawiono wartości minimalne i maksymalne, średnie arytmetyczne wyników pomiarów dla każdego z analizowanych pierwiastków ze wszystkich serii pomiarowych, podano odchylenia standardowe oraz przeprowadzono dyskusję uzyskanych wyników.

2. Zawartość pierwiastków towarzyszących w materiałach Wydziału Spiekalni i Wydziału Pieca Szybowego

2.1. Wydział Spiekalni

Żelazo

Średnie stężenie żelaza całkowitego w koncentracie blendy cynkowej wynosi 5,623% (max. 9,381%, min. 2,180%), w koncentracie galeny 5,114% (max. 9,165%, min. 2,606%), mieszance wsadowej 6,868% (max 11,009%, min 2,380%), natomiast w zawrotach i spieku Zn-Pb odpowiednio: 6,006% (max. 8,278%, min. 2,537%) i 6,116% (max. 8,434%, min. 3,100%). Jako że zarówno żelazo jak i jego związki wykazują niewielką zdolność parowania i ulatniania się w temperaturach prażenia spiekającego, koncentracja tego pierwiastka w pyłach prażalniczych jest niewielka, ale zróżnicowana (Byrtus 1977). Dla pyłu z elektrofiltra wynosi 0,108% (max. 0,223%, min. 0,066%), pyłu z filtra tkaninowego typu 12:24 — 3,751% (max. 4,538%, min. 1,819%), a dla pyłu z filtra tkaninowego typu 12R — 3,744% (max. 5,887%, min. 1,776%) (tab. 1a). Wyższe zawartości tego pierwiastka w pyłach z filtrów tkaninowych i szlamach prawdopodobnie związane są z wpływem procesów mechanicznego kruszenia spieku i jego rzutu z taśmy spiekalniczej na stopień ulatniania się żelaza i jego związków (Chodkowski 1971).

Największe wahania wykazują zawartości żelaza w obrębie próbek mieszanki wsadowej, co jest spowodowane zmiennością materiału wsadowego, tj. koncentratów Zn-Pb oraz zawrotów z procesu technologicznego (Pozzi, Nowińska 2006).

Miedź

W przypadku miedzi średnie zawartości tego pierwiastka w koncentracie blendy cynkowej i koncentracie galeny są zróżnicowane od 0,491% (max. 1,842%, min. 0,036%) do

0,081% (max. 0,371%, min. 0,011%). W pozostałych materiałach spiekalni, z wyjątkiem pyłu z elektrofiltra (max. 0,589%, min. 0,010%), koncentracja miedzi kształtuje się na podobnym poziomie od 0,258% w mieszance wsadowej (max. 0,420%, min. 0,020%) do 0,367% w szlamach (max. 0,918%, min. 0,053%) (tab. 1a). Znacznie niższa zawartość tego pierwiastka w pyłe (0,085%) (max. 0,589%, min. 0,01%) pochodzącym z filtra zlokalizowanego w pierwszym etapie procesu spiekania może być związana z małą lotnością siarczków i tlenków miedzi w procesie prażenia spiekającego (Chodkowski 1971). Najszerszy zakres zmian zawartości miedzi zaznacza się w próbce blendy cynkowej i jest wynikiem różnorodnych źródeł pochodzenia koncentratów wykorzystywanych w poszczególnych cyklach produkcyjnych.

Arsen

Średnia zawartość arsenu w mieszance wsadowej, spieku Zn-Pb i zawrotach kształtuje się na podobnym poziomie, odpowiednio: 0,088% (max. 0,128%, min. 0,065%), 0,098% (max. 0,160%, min. 0,070%), 0,090% (max. 0,134%, min. 0,067%) (tab. 1a) (Pozzi, Nowińska 2006). Podwyższona zawartość tego pierwiastka w pyłach z filtrów tkaninowych (0,113%) i z elektrofiltra (0,115%) wskazuje na dużą zdolność parowania i ulatniania się jego związków w temperaturach prażenia spiekającego (podobnie jak w przypadku kadmu) i w związku z tym przechodzenia z pyłami do instalacji odpylających dla gazów technologicznych.

Największe zmiany zawartości arsenu wykazują materiały zwrotne procesu ISP, na których skład ma wpływ z jednej strony przebieg procesu prażenia spiekającego, a z drugiej zawartość tego pierwiastka w materiałach wsadowych.

Kadm

Średnia zawartość kadmu w poszczególnych materiałach spiekalni wykazuje duże zróżnicowanie od 0,088% (max. 0,280%, min. 0,002%) w spieku do 10,011% w pyłe z elektrofiltra), z wyraźną tendencją kumulacji tego pierwiastka w pyłe z elektrofiltra (min. 8,139% max. 12,760%) (tab. 1b) (Vandecasteele, Block 1985). Jest to prawdopodobnie spowodowane dużą zdolnością ulatniania się i parowania siarczków i tlenków kadmu w temperaturach spiekania (1200°C). Większa zawartość kadmu w koncentraty blendy cynkowej (0,114%) w porównaniu z koncentratem galeny (0,085%) związana jest z jego obecnością w sfalerycie i wircycie.

Szeroki zakres zmian zawartości kadmu w próbkach pyłu tkaninowego 12:24 jest prawdopodobnie spowodowany zmiennością przebiegu procesu prażenia spiekającego w obrębie Wydziału Spiekalni.

Antymon

Zarówno materiały wsadowe (koncentrat galeny — 0,025% (max. 0,046%, min. 0,009%), koncentrat blendy cynkowej — 0,016% (max. 0,037%, min. 0,002%), mieszanka wsadowa — 0,033% (max. 0,069%, min. 0,010%), półprodukty (spiek Zn-Pb — 0,028%

(max. 0,076% min. 0,007%) i odpady (pyły z filtra tkaninowego 12:24 — 0,013% (max. 0,028, min. 0,004%), pyły z elektrofiltra — 0,012% (max. 0,021%, min. 0,002%), pyły z filtra tkaninowego 12R — 0,015% (max. 0,030%, min. 0,001%), szlamy — 0,023% (max. 0,047%, min. 0,003%), zawroty — 0,036% (max. 0,101%, min. 0,006%), charakteryzują się zbliżonymi i niewielkimi średnimi zawartościami antymonu (tab. 1b) (Pozzi, Nowińska 2006). Pyły prażalnicze wykazują najniższą zawartość antymonu w porównaniu z innymi materiałami spiekalni oraz największą zmienność koncentracji tego pierwiastka. Zmienność ta jest spowodowana, podobnie jak w przypadku arsenu, różnorodnością materiału wsadowego, a także przebiegiem procesu prażenia spiekającego.

Tal

Średnia zawartość talu wynosi w koncentratkach blendy cynowej — 0,051% (max. 0,074%, min. 0,036%) i galeny — 0,083% (max. 0,126%, min. 0,043%). Pierwiastek ten koncentruje się w pyłach z filtra tkaninowego 12:24 — 0,126% (max. 0,232%, min. 0,062%), z filtra tkaninowego 12R — 0,103% (max. 0,272%, min. 0,057%), a zwłaszcza w pyłach z elektrofiltra — 0,279% (max. 0,596%, min. 0,094%) (tab. 1b), co spowodowane jest dużą zdolnością parowania i ulatniania się w temperaturach prażenia spiekającego siarczków i tlenków talu (Recovery... 1990). Podobnie jak w przypadku arsenu i antymonu, szeroki zakres zmienności koncentracji talu w pyłach prażalniczych spowodowany jest różnorodnością materiału wsadowego (mieszanki spiekalniczej) oraz przebiegiem procesu prażenia spiekającego.

2.2. Wydział Pieca Szybowego

Żelazo

Koncentracja żelaza w żużlu wynosząca 20,482% (max. 27,823%, min. 15,304%) wynika z tego, że w procesie ISP pierwiastek ten stanowi jeden z podstawowych składników, decydujących o właściwościach fizykochemicznych żużli. Stężenia żelaza są znacznie mniejsze w próbkach pyłu — 1,684% (max. 7,383%, min. 0,308%), szlamu — 1,684% (max. 7,383%, min. 0,380%), ołowiu surowego — 0,042% (max. 0,085%, min. 0,011%), cynku surowego — 0,060% (max. 0,090%, min. 0,034%) i zgarów — 3,035% (max. 4,496%, min. 1,860%) (tab. 2a).

Miedź

Średnie stężenie miedzi wynosi 0,133% (max. 0,560%, min. 0,033%) dla pyłu pobranego z pieca szybowego, 0,103% (max. 0,540%, min. 0,003%) dla szlamu, 0,383% (max. 0,611%, min. 0,229%) dla żużla, 0,125% (max. 0,315%, min. 0,060%) dla zgarów, 0,024% (max. 0,061%, min. 0,001%) dla cynku surowego. W próbce ołowiu surowego koncentracja Cu jest najwyższa — 0,865% (max. 1,438%, min. 0,078%), co jest uwarunkowane jej redukcją i przejściem do kadzi z ołowiem (tab. 2a) (Pozzi, Nowińska 2006).

Arsen

Średnia zawartość As w pyłach wynosi 0,219% (max. 0,275%, min. 0,133%) i jest wynikiem utleniania się i unoszenia się tego metalu wraz z parami cynku w procesie redukcyjnym Pieca Szybowego. Znaczna zawartość As zaznacza się w żużlu — 0,119% (max. 0,181%, min. 0,045%), który stanowi główne ujście tego pierwiastka. Koncentracja As w szlamie, zgarach, ołowiu surowym, cynku surowym jest niewielka i wynosi odpowiednio: 0,051% (max. 0,116%, min. 0,005%); 0,056% (max. 0,095%, min. 0,020%); 0,006% (max. 0,009%, min. 0,002%) i 0,003% (max. 0,005%, min. 0,001%) (tab. 2a).

Kadm

W przypadku kadmu zaznacza się wyraźny wzrost zawartości tego pierwiastka w pyłe — 0,169% (max. 0,343%, min. 0,005%), szlamie — 0,273% (max. 0,610%, min. 0,007%), zgarach — 0,100% (max. 0,266%, min. 0,010%), będący rezultatem dużej zdolności związków kadmu do ulatniania się i unoszenia wraz z parami cynku w temperaturze pieca szybowego. Stężenia Cd w pozostałych materiałach są wyraźnie niższe i wynoszą: w żużlu 0,006% (max. 0,015%, min. 0,002%), ołowiu surowym 0,008% (max. 0,020%, min. 0,001%) i cynku surowym 0,035% (max. 0,072%, min. 0,008%) (tab. 2b), przy czym podwyższona zawartość Cd w cynku surowym jest związana z przechodzeniem tego metalu do kondensatora.

Antymon

Antymon w procesie redukcyjnym pieca szybowego zachowuje się podobnie jak miedź, przechodząc do ołowiu surowego, który zawiera 0,275% (max. 0,456%, min. 0,110%) tego pierwiastka. W pozostałych materiałach średnia koncentracja antymonu jest wyraźnie niższa; w pyłe 0,042% (max. 0,068%, min. 0,013%), w szlamie 0,015% (max. 0,044%, min. 0,002%), w żużlu 0,027% (max. 0,073%, min. 0,005%), w zgarach 0,030% (max. 0,073%, min. 0,009%) i w cynku surowym 0,005% (max. 0,009%, min. 0,001%) (tab. 2b).

Tal

Średnia zawartość talu we wszystkich rodzajach próbek kształtuje się na podobnym poziomie wynosząc dla pyłu 0,003% (max. 0,009%, min. 0,001%), dla zgarów 0,003% (max. 0,005%, min. 0,001%), ołowiu surowego 0,005% (max. 0,008%, min. 0,001%) i cynku surowego 0,004% (max. 0,006%, min. 0,002%). Jedynie w żużlu i szlamie następuje niewielki wzrost stężenia Tl do wartości odpowiednio: 0,042% (max. 0,17%, min. 0,003%) oraz 0,013% (max. 0,028%, min. 0,003%) (tab. 2b).

Materiałem, który charakteryzuje się najszerszym zakresem zmienności wszystkich analizowanych pierwiastków jest szlam z mokrego odpylania pyłów z pieca szybowego. Zmienność ta jest wynikiem różnorodności materiału wsadowego do pieca szybowego (spieku Zn — Pb), a także przebiegu procesu redukcji.

TABELA 1A

Zawartość pierwiastków towarzyszących w próbkach Wydziału Spiekalni wraz z wartościami odchyień standardowych SD i RSD

TABLE 1A

Content of accompanying elements in sintering plant's samples with standard deviation SD I RSD values

Nr próbki	Nazwa próbki	Zawartość pierwiastka [%]														
		Fe					Cu					As				
		max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]	max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]	max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]
1	blenda cynk.	9,381	2,180	5,623	2,71	0,5—3,2	1,842	0,036	0,491	0,605	1,8—5,9	0,138	0,003	0,060	0,047	0,59—6,0
2	galena	9,165	2,606	5,114	1,40	0,61—8,5	0,371	0,011	0,081	0,109	2,0—13	0,136	0,062	0,089	0,025	0,33—6,2
3	miesz. wsad.	11,009	2,380	6,868	1,47	1,5—11	0,420	0,020	0,258	1,018	1,6—10	0,128	0,065	0,088	0,019	1,7—4,7
4	zawroty	8,278	2,537	6,006	2,24	1,8—8,7	0,429	0,121	0,307	0,091	2,1—7,0	0,134	0,067	0,090	0,037	2,0—5,7
5	spiek	8,434	3,100	6,116	2,14	1,2—9,2	0,475	0,119	0,331	0,094	1,9—6,3	0,160	0,070	0,098	0,041	2,4—6,3
6	pyły 12:24	4,538	1,819	3,751	0,77	2,0—10	0,346	0,093	0,258	0,090	2,0—7,1	0,152	0,070	0,113	0,032	1,4—15
7	pyły z elektr.	0,223	0,066	0,108	0,05	0,74—9,7	0,589	0,010	0,085	0,184	3,3—12	0,208	0,042	0,115	0,054	0,89—10
8	pyły 12(R)	5,887	1,776	3,744	1,36	0,7—12	0,420	0,123	0,253	0,083	1,2—6,8	0,128	0,037	0,096	0,025	0,89—8,3
9	szlamy	6,342	1,645	4,758	0,90	0,86—14	0,918	0,053	0,367	0,307	0,7—9,1	0,256	0,053	0,142	0,071	1,3—11

TABELA 1B

Zawartość pierwiastków towarzyszących w próbkach Wydziału Spiekalni wraz z wartościami odchyień standardowych SD i RSD

TABLE 1B

Content of accompanying elements in sintering plant's samples with standard deviation SD I RSD values

Nr próbki	Nazwa próbki	Zawartość pierwiastka [%]														
		Cd					Sb					Tl				
		max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]	max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]	max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]
1	blenda cynk.	0,272	0,001	0,114	0,097	1,4—22	0,037	0,002	0,016	0,013	0,2—3,8	0,074	0,036	0,051	0,017	2,6—19
2	galena	0,420	0,002	0,085	0,129	3,0—11	0,046	0,009	0,025	0,015	0,7—4,9	0,126	0,043	0,083	0,045	8,5—37
3	miesz. wsad.	0,273	0,013	0,146	0,081	1,6—11	0,069	0,010	0,033	0,018	1,1—4,6	0,087	0,016	0,061	0,046	5,1—55
4	zawroty	0,267	0,001	0,084	0,108	1,5—10	0,101	0,006	0,036	0,035	2,4—14	0,069	0,037	0,050	0,012	6,4—32
5	spiek	0,280	0,002	0,088	0,105	1,7—14	0,076	0,007	0,028	0,033	3,3—21	0,075	0,043	0,065	0,161	5,4—24
6	pyły 12:24	3,662	0,142	2,168	1,043	3,6—24	0,028	0,004	0,013	0,007	0,72—20	0,232	0,062	0,126	0,073	4,5—53
7	pyły z elektr.	12,760	8,139	10,011	1,748	1,1—23	0,021	0,002	0,012	0,005	2,7—10	0,596	0,094	0,279	0,165	17—71
8	pyły 12(R)	1,769	0,278	0,974	0,476	1,35—11	0,030	0,001	0,015	0,010	1,6—10	0,272	0,057	0,103	0,063	19—47
9	szlamy	1,254	0,475	0,713	0,289	1,59—7,8	0,047	0,003	0,023	0,013	1,8—12	0,113	0,044	0,076	0,024	1,4—59

TABELA 2A

Zawartość pierwiastków towarzyszących w próbkach Wydziału Pieca Szybowego wraz z wartościami odchyłeń standardowych SD i RSD

TABLE 2A

Content of accompanying elements in shaft furnace samples with standard deviation SD I RSD values

Nr próbki	Nazwa próbki	Zawartość pierwiastka [%]														
		Fe					Cu					As				
		max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]	max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]	max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]
1	pyły PSP	2,932	0,837	1,530	0,64	3,4—6,1	0,560	0,033	0,133	0,183	1,2—6,8	0,275	0,133	0,219	0,059	2,3—9,2
2	szlamy	7,383	0,380	1,684	2,36	1,2—1,6	0,540	0,003	0,103	0,180	3,1—21	0,116	0,005	0,051	0,036	2,3—10
3	żużel	27,823	15,304	20,482	2,94	0,5—3,2	0,611	0,229	0,383	0,128	1,8—6,0	0,181	0,045	0,119	0,046	1,4—5,7
4	zgary	4,496	1,860	3,035	0,732	5,6—13	0,315	0,060	0,125	0,081	3,6—8,1	0,095	0,020	0,056	0,022	6,0—12
5	cynk	0,090	0,034	0,060	0,019	0,61—1,1	0,061	0,001	0,024	0,022	5,0—7,5	0,005	0,001	0,003	0,001	5,5—18
6	ołów	0,085	0,011	0,042	0,025	0,65—1,4	1,438	0,078	0,865	0,534	3,8—8,2	0,009	0,002	0,006	0,003	8,6—17

TABELA 2B

Zawartość pierwiastków towarzyszących w próbkach Wydziału Pieca Szybowego wraz z wartościami odchyłeń standardowych SD i RSD

TABLE 2B

Content of accompanying elements in shaft furnace samples with standard deviation SD I RSD values

Nr próbki	Nazwa próbki	Zawartość pierwiastka [%]														
		Cd					Sb					Tl				
		max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]	max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]	max.	min.	śr. arytm.	SD[ppm]	RSD[%]
1	pyły PSP	0,343	0,005	0,169	0,116	4,1—5,5	0,068	0,013	0,042	0,017	4,7—80	0,009	0,001	0,003	0,003	3,5—24
2	szlamy	0,610	0,017	0,273	0,259	1,2—7,8	0,044	0,002	0,015	0,013	1,2—14	0,028	0,003	0,013	0,010	1,2—11
3	żużel	0,015	0,002	0,006	0,004	3,2—14	0,073	0,005	0,027	0,027	4,4—56	0,17	0,003	0,042	0,001	3,3—38
4	zgary	0,266	0,010	0,100	0,088	4,2—12	0,073	0,009	0,030	0,022	0,7—4,9	0,005	0,001	0,003	0,002	8,5—37
5	cynk	0,072	0,008	0,035	0,027	1,5—16	0,009	0,001	0,005	0,002	7,5—26	0,006	0,002	0,004	0,001	3,8—52
6	ołów	0,020	0,001	0,008	0,006	1,2—12	0,456	0,110	0,275	0,107	16—26	0,008	0,001	0,005	0,002	2,8—10

3. Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania spektrometryczne odznaczały się wysoką powtarzalnością wyników zawartości pierwiastków w próbkach pochodzących z poszczególnych serii pomiarowych, szczególnie w odniesieniu do takich pierwiastków, jak Fe, Cu, As, Cd (tab. 1a, 1b, 2a, 2b). W tabelach 1a, 1b, 2a, 2b przedstawiono w sposób uproszczony zakresy zmienności względnych odchyłeń standardowych (RSD), wyznaczonych automatycznie przez spektrometr podczas pomiarów średnich zawartości pierwiastków, w próbkach pochodzących z poszczególnych serii pomiarowych. Najmniejsze wartości względnego odchylenia standardowego RSD dla Fe, Cu odnotowano w blendzie cynkowej i żużlu, dla As w mieszance wsadowej, natomiast dla Cd w szlamach z pieca szybowego (tab. 1a, 1b, 2b). Znacznie większe różnice poziomów stężeń występują dla Sb i Tl, przede wszystkim w próbkach pyłu z pieca szybowego oraz próbkach pyłu z elektrofiltra, gdzie wartość względnego odchylenia standardowego osiąga odpowiednio 80 i 71%. Tak duża zmienność zawartości Sb, Tl w próbkach wynika z faktu, że pierwiastki te występują w ilościach śladowych, w materiałach charakteryzujących się dużym wpływem matrycy na mierzoną intensywność linii analizowanego pierwiastka (Pozzi, Nowińska 2006).

Obok powyższych wartości względnego odchylenia standardowego (RSD) wyników pomiarów z poszczególnych serii, obliczono wartość odchylenia standardowego SD zgodnie ze wzorem:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n (x_i - X)^2 \right)}$$

gdzie:

X — średnia ważona,

x_i — średnia wartość pomiaru o wadze w_i , natomiast $w_i = 1/\text{RSD}$,

n — liczba pomiarów.

Wartości odchylenia standardowego (SD) wyników pomiarów, uzyskanych ze wszystkich serii pomiarowych, wykazują znaczne zróżnicowanie (tab. 1a, 1b, 2a, 2b).

W obrębie próbek pobranych z Wydziału Spiekalni, dla żelaza i miedzi największe odchylenie standardowe w odniesieniu do wartości średniej ważonej odnotowano dla blendy cynkowej oraz mieszanki wsadowej, natomiast w przypadku próbek z Wydziału Pieca Szybowego dla produktów procesu, tj. cynku i ołowiu surowego (tab. 2a, 2b).

Odmienne przedstawia się zmienność wartości SD dla pierwiastków występujących w formach lotnych: arsenu i kadmu. W obrębie Wydziału Spiekalni, obok dużych wartości SD dla blendy cynkowej i galeny, zaznacza się duża wartość odchylenia dla zawrotów oraz spieku Zn-Pb, będących produktami prażenia utleniającego. Ponieważ spiek Zn-Pb stanowi surowiec dla Wydziału Pieca Szybowego, konsekwencją jest znaczna wartość SD dla wszystkich materiałów powstających w procesie szybowym.

Odrębną grupę stanowią pierwiastki występujące w znacznie mniejszych ilościach w materiałach procesu technologicznego (Sb, Tl). W tym przypadku znaczne wartości SD dla wszystkich próbek wynikają z dużych wartości RSD (tab. 1b, 2b), spowodowanych efektami matrycowymi, które przy tak śladowych zawartościach analizowanych pierwiastków nie mogą być całkowicie wyeliminowane.

Dla potwierdzenia wiarygodności uzyskanych wyników przeprowadzono badania kontrolne certyfikowanych materiałów referencyjnych CPB-1 oraz CZN-3 firmy CANMET. Ponieważ błąd oznaczenia poszczególnych pierwiastków nie przekraczał wartości podanej w certyfikacie i przyjmował następujące wartości: Fe < 3%, Cu < 2%, As < 5%, Cd < 1%, Sb < 5,5%, wyniki analiz materiałów certyfikowanych wykazały poprawność wykonywanej analizy spektrometrycznej (tab. 3).

TABELA 3

Wyniki uzyskane z pomiarów na spektrometrze JY 2000 w odniesieniu do materiałów certyfikowanych

TABLE 3

Results of spectrometer's JY 2000 analysis in comparison with certificated materials

Analizowany pierwiastek	Zawartość pierwiastka [%]			
	CZN-3		CPB-1	
	wartość certyfikowana	wartość mierzona	wartość certyfikowana	wartość mierzona
Fe	9,970	9,890	8,430	8,220
Cu	0,685	0,680	0,254	0,249
As	0,039	0,041	0,056	0,054
Cd	0,248	0,244	—	—
Sb	—	—	0,360	0,380

TABELA 4

Zawartość Sb w wybranych próbkach z jednej serii oznaczona metodą ICP i AAS

TABLE 4

Sb content in chosen materials measured by ICP and AAS methods

Oznaczana próbka (4.10.00)	Zawartość Sb [%]		Błąd [%]
	ISP	AAS	
Pył PSP (10)	0,060	0,048	20%
Szlam (11)	0,020	0,023	13%
Żużel (15)	0,019	0,020	5%
zgary (14)	0,196	0,194	1,02%
Ołów surowy (12)	0,104	0,107	2,80%
Cynk surowy (13)	11 [ppm]	13 [ppm]	15%

Ponadto, dla potwierdzenia rzetelności przeprowadzonych badań metodą spektrometryczną, przeprowadzono analizę zawartości antymonu — pierwiastka o śladowej ilości w analizowanych materiałach oraz znacznej wartości SD — metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej AAS w wybranych próbkach, pobranych w jednej serii z Wydziału Pieca Szybowego w dniu 4.10.2000 (tab. 4).

Pomiary kontrolne zostały przeprowadzone metodą kuwetową ETA-AAS, w której granica wykrywalności Sb jest niższa niż w przypadku metody ISP-AES i wynosi 0,1 $\mu\text{g/g}$. Z tabeli 4 wynika, że błąd przeprowadzonych analiz nie przekroczył 20% i wynosił odpowiednio: 1,02% dla zgarów, 2,80% dla ołowiu surowego, 5% dla żużla, 13% dla szlamu, 15% dla cynku surowego oraz 20% dla pyłu PSP.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących spostrzeżeń:

1. Surowce (koncentrat blendy cynkowej, koncentrat galeny), odpady (pyły, szlamy, zgary, żużle), półprodukty (spiek Zn-Pb, mieszanka wsadowa), produkty (cynk hutniczy, ołów surowy) wykazały znaczną różnorodność pod względem zawartości pierwiastków towarzyszących: Fe, Cu, As, Cd, Sb, Tl, uwarunkowaną zmiennością surowców wsadowych, a także przebiegiem procesu technologicznego.
2. Żelazo występuje w materiałach procesu technologicznego w znacznych ilościach, sięgających kilku procent. Najwyższą jego średnią zawartość w obrębie Wydziału Spiekalni stwierdzono w mieszance wsadowej (6,868%), znacznie niższa koncentracja tego pierwiastka w pyłach prażalniczych (od 0,066 do 1,819%) jest wynikiem małej zdolności unoszenia się jego związków w temperaturze spiekania. W procesie szybowym Fe koncentruje się w żużlu, gdzie jego średnia zawartość wynosi 20,482%.
3. W procesie prażenia spiekającego miedź koncentruje się głównie w spieku zwrotnym (0,307%) oraz w spieku Zn-Pb (0,331%) i szlamach z osadnika Dorra (0,367%). Znacznie niższa zawartość tego pierwiastka w pyłach z elektrofiltra (0,085%) jest wynikiem słabej zdolności ulatniania się i parowania związków w miedzi w temperaturze spiekania. W obrębie pieca szybowego najwyższą średnią zawartość miedzi stwierdzono w ołowiu surowym (0,865%) oraz w żużlach (0,383%), co wynika z całkowitej redukcji tego metalu w procesie szybowym.
4. Arsen rozdziela się pomiędzy otrzymane produkty i odpady w różnych proporcjach zależnych od wielu czynników technologicznych oraz od składu chemicznego wsadu. W procesie prażenia spiekającego arsen koncentruje się w pyłach z elektrofiltra (0,115%), z filtra tkaninowego (0,113%) oraz szlamach z osadnika Dorra (0,142%), co jest wynikiem dużej zdolności ulatniania się i parowania związków tego pierwiastka (tlenków) w temperaturze procesu.
5. W procesie szybowym, w wyniku silnych warunków redukcyjnych w piecu, arsen koncentruje się w pyłach (0,219%). Znaczna zawartość tego pierwiastka w żużlu,

wynosząca 0,119%, jest prawdopodobnie wynikiem tworzenia się roztworów w układzie Pb-Fe-Cu-As-S, które występują w kamieniach ołowiuowo-miedziowych oraz szpejzie (związki Fe-As), wchodzących w skład żużli.

6. Zawartość kadmu w materiałach procesu technologicznego ISP jest bardzo zróżnicowana. W trakcie spiekania mieszanki wsadowej na taśmie spiekalniczej Wydziału Spiekalni kadm koncentruje się w pyłach powstających podczas suchego odpylania gazów prażalniczych (elektrofiltr), gdzie jego średnia zawartość wynosi 10,011%. W pozostałych materiałach spiekalni (koncentraty Zn-Pb, mieszanka wsadowa, szlamy z osadnika Dorre'a, pyły z filtrów tkaninowych) średnia zawartość tego pierwiastka jest znacznie niższa i nie przekracza 3%. W obrębie pieca szybowego zaznacza się wyraźna koncentracja kadmu w szlamach (0,273%), pyłach (0,169%) i zgarach (0,100%), przy znacznie niższej średniej zawartości tego pierwiastka w żużlach (0,006%), cynku surowym (0,035%) oraz ołowiu surowym (0,008%).
7. Średnia zawartość antymonu w materiałach Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” jest niewielka i nie przekracza 0,3%. Podczas przebiegu procesu prażenia spiekającego Sb koncentruje się w spieku Zn-Pb (0,028%), a tym samym w mieszance wsadowej (0,033%). W obrębie pieca szybowego zaznacza się wyraźna tendencja do kumulacji tego pierwiastka w ołowiu surowym (0,275%), przy minimalnej średniej zawartości w cynku surowym (0,005%). Stosunkowo wysoka zawartość Sb w pyłach (0,042%) i zgarach (0,030%) wskazuje na redukcję tlenków tego pierwiastka do niższych tlenków, które mają zdolność do ulatniania się.
8. Tal występuje w materiałach procesu ISP w ilościach nie przekraczających 0,3%. W obrębie Wydziału Spiekalni zaznacza się wyraźna koncentracja tego metalu w pyłach z elektrofiltra (0,279%) oraz w pyłach z filtra tkaninowego 12:24 (0,126%), wynikająca z dużej lotności jego związków w temperaturze spiekania. Materiały procesu szybowego zawierają tal w ilościach rzędu kilku tysięcznych procenta, za wyjątkiem szlamów, w których zawartość tego pierwiastka wynosi 0,013% oraz żużla — 0,042%.

Podwyższona koncentracja Cd w pyłach z elektrofiltra, Tl w żużlach i pyłach z elektrofiltra, As w pyłach z filtra tkaninowego może mieć negatywny wpływ na środowisko. Natomiast podwyższona zawartość Tl w żużlu, Sb i Cu w ołowiu surowym może stanowić podstawę dla przeprowadzenia prób odzysku tych pierwiastków.

LITERATURA

- Byrtus F. i in., 1977 — Hutnictwo ogólne. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice.
 Chodkowski S., 1971 — Metalurgia metali nieżelaznych. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice.
 Pozzi M., Nowińska K., 2006 — Dystrybucja wybranych pierwiastków towarzyszących koncentratom Zn-Pb w technologii Imperial Smelting Process. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
 Recovery of indium and thalium from cadmium process at Harima work, 1990. ISP Conference, paper 2.8, s. 1—4.

Surowce mineralne Polski: Cynk, ołów. Red. R. Ney. Kraków, Wydawnictwo CPPGSMiE PAN, 1997.

Surowce mineralne świata: Cynk, ołów. Red. A. Bolewski. Warszawa. Wydawnictwo Geologiczne, 1978.

Vandecasteele C., Block C. B., 1985 — Modern Methods for Trace Element Determination. Wileys & Sons, New York.

MAREK POZZI, KATARZYNA NOWIŃSKA

CONTENT OF ACCOMPANYING ELEMENTS IN TECHNOLOGICAL PROCESS ISP OF ZINC PLANT „MIASTECZKO ŚLĄSKIE”

Key words

Accompanying elements, Imperial Smelting Process, zinc and lead ores

Abstract

The paper presents results of analysis of accompanying elements' content in raw materials, products, semi-finished products and wastes in ISP technology. Close to the main elements, there are accompanying elements Fe, Cu, As, Cd, Sb, Tl in metallurgical process of zinc, lead and cadmium production.

Determination of the elements' content was done with the use of spectrometry with inductively activated plasma (AES-ICP), which allows for precise and convenient analysis of concentration of elements appearing in minute quantities in analysed materials.

Knowledge of elements' content allows for definition of materials characterised by increased concentration of the analysed elements, which gives the basis for defining the proper method of obtaining some elements and analysing of possible negative influence of some toxic elements.