

KATARZYNA NOWIŃSKA*

**ODPADY Z PROCESU SZYBOWEGO
PIROMETALURGICZNEGO OTRZYMYWANIA
CYNKU I OŁOWIU ORAZ ICH MOBILNOŚĆ
W ŚRODOWISKU GRUNTOWO-WODNYM**

Streszczenie

W pracy przedstawiono, ocenę wpływu na środowisko szlamów z procesu szybowego Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A., w oparciu o wykonane diagramy Eh-pH. Na podstawie sporządzonych diagramów Eh-pH w temperaturach w zakresie $-5\div+30^{\circ}\text{C}$, określono warunki stabilności wybranych głównych faz szlamów oraz warunki, w których może dojść do ich rozkładu, a tym samym uwolnienia do środowiska gruntowo-wodnego zawartych w fazach pierwiastków toksycznych.

Słowa kluczowe: odpady, szlamy, pirometalurgia, cynk, ołów, diagramy Eh-pH, środowisko gruntowo-wodne

WSTĘP

Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. jest producentem cynku i ołowiu wytapianych pirometalurgiczną metodą Imperial Smelting Process (ISP). Na ciąg technologiczny huty składają się dwa podstawowe Wydziały: Maszyny Spiekalniczej (SP) oraz Pieca Szybowego (PSP). Surowiec wsadowy do procesu stanowi mieszanka wsadowa będąca mieszaniną surowców pierwotnych (koncentraty cynkowo-ołowiowe) oraz wtórnych (surowce odpadowe z procesu ISP). W trakcie przebiegu procesu technologicznego powstaje szereg odpadów: pyły, szlamy, zgary, żużle [Technologia... 2010]. Odpady te charakteryzują się różnorodnym składem chemicznym i mineralnym. W procesie technologicznym huty, część odpadów jest zwracana do procesu technologicznego (pyły, zgary, szlamy), a część deponowana na składowisku (żużle, szlamy) [Yong Li i in. 2010].

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

Szlamy powstające w piecu szybowym, będące produktem mokrego odpylania gazów odlotowych, zawierają w swym składzie ok. 30% Zn i 33% Pb oraz szereg pierwiastków towarzyszących [Technologia... 2010; Adameczyk i in. 2010].

Na podstawie badań [Adameczyk i Nowińska 2015] stwierdzono, że podstawowymi formami występowania cynku i ołowiu, w wyżej wymienionych szlamach są: tlenek ołowiu, tlenek cynku, siarczek ołowiu, siarczek cynku oraz siarczan ołowiu.

Celem pracy jest określenie mobilności tlenku ołowiu oraz tlenku cynku w środowisku gruntowo-wodnym, w oparciu o diagramy Eh-pH.

METODYKA BADAŃ

Przedmiot badań stanowiły próbki szlamów z pieca szybowego, pobrane w ilości 0,5 kg w odstępach 1 miesięcznych (10 serii).

Identyfikacji składu mineralnego próbek szlamów, dokonano w oparciu o pomiary ich składu chemicznego (Zn, Pb, S, O, Si, Cu, Mn, Fe, As, Se, Cd, Sn, Sb, In, Te), przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JCXA 733 firmy Jeol, wyposażonego w spektrometr wavelenght-dispersive (WDS) ISIS 300, firmy Oxford Instruments. Pomiary wykonano seriami, które obejmowały kilkanaście do kilkudziesięciu pomiarów składu chemicznego w mikroobszarze, w celu ustalenia dominujących form chemicznych poszczególnych pierwiastków. Dla danego mikroobszaru ziarna wykonano analizy w 10 powtórzeniach.

W pracy przeanalizowano trwałość w środowisku hipergenicznym, dwóch głównych składników mineralnych szlamów pieca szybowego, a mianowicie tlenku ołowiu i tlenku cynku.

Dla określenia mobilności PbO i ZnO, wykorzystano modelowanie geochemiczne oparte na diagramach Eh i pH. Diagramy te sporządzono dla warunków charakterystycznych dla środowiska gruntowo-wodnego rejonu huty.

W rozważaniach przyjęto następujące wartości parametrów charakteryzujących rejon HC „Miasteczko Śląskie” S. A.: średni opad: 700 mm/rok, średnia temperatura w zimie: -5°C , maksymalna temperatura lata: $+30^{\circ}\text{C}$. Rozważania prowadzono w granicach pola trwałości wody dla zakresu wartości Eh – $0,6\div+1,2\text{V}$ i wartości pH $4\div 10$ (środowisko gruntowo-wodne obszaru badań charakteryzuje się wartościami pH od 4,5 do 7,5). Diagramy Eh-pH zostały sporządzone dla temperatur -5°C , $+10^{\circ}\text{C}$, $+20^{\circ}\text{C}$, $+30^{\circ}\text{C}$, co pozwoliło na prześledzenie tendencji zachowania się form występowania rozważanych pierwiastków wraz ze wzrostem temperatury, w warunkach naturalnych. Stężenia ołowiu i cynku przyjęte do obliczeń założono na poziomie wartości dopuszczalnych wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi,

oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984), tj.: Zn - $3,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Pb - $2,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Przy sporządzaniu diagramów eH – pH uwzględniono również dwutlenek węgla, będący naturalnym składnikiem wód, a stężenie C – $4,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l – określono również na poziomie wartości wg powyższego Rozporządzenia.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Tlenek cynku i tlenek ołowiu, jedne z głównych składników szlamów pochodzących z procesu szybowego PSP, będą ulegały w środowisku gruntowo-wodnym rozkładowi pod wpływem procesów hipergenicznych. Na przebieg procesów hipergenicznych mają wpływ następujące czynniki: sezonowa zmienność temperatury, opady atmosferyczne, nasłonecznienie oraz wartości Eh i pH środowiska gruntowo-wodnego.

Zmiany Eh i pH, określające pole trwałości tlenku ołowiu i tlenku cynku w środowisku gruntowo-wodnym, mogą wywoływać ich rozkład. Na podstawie sporządzonych diagramów Eh-pH stwierdzono, że produktami rozkładu są (rys. 1):

- PbO : Pb^{2+} , $PbCO_3$, $PbOH^+$, PbO i Pb,
- ZnO : Zn^{2+} , $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ i ZnO.

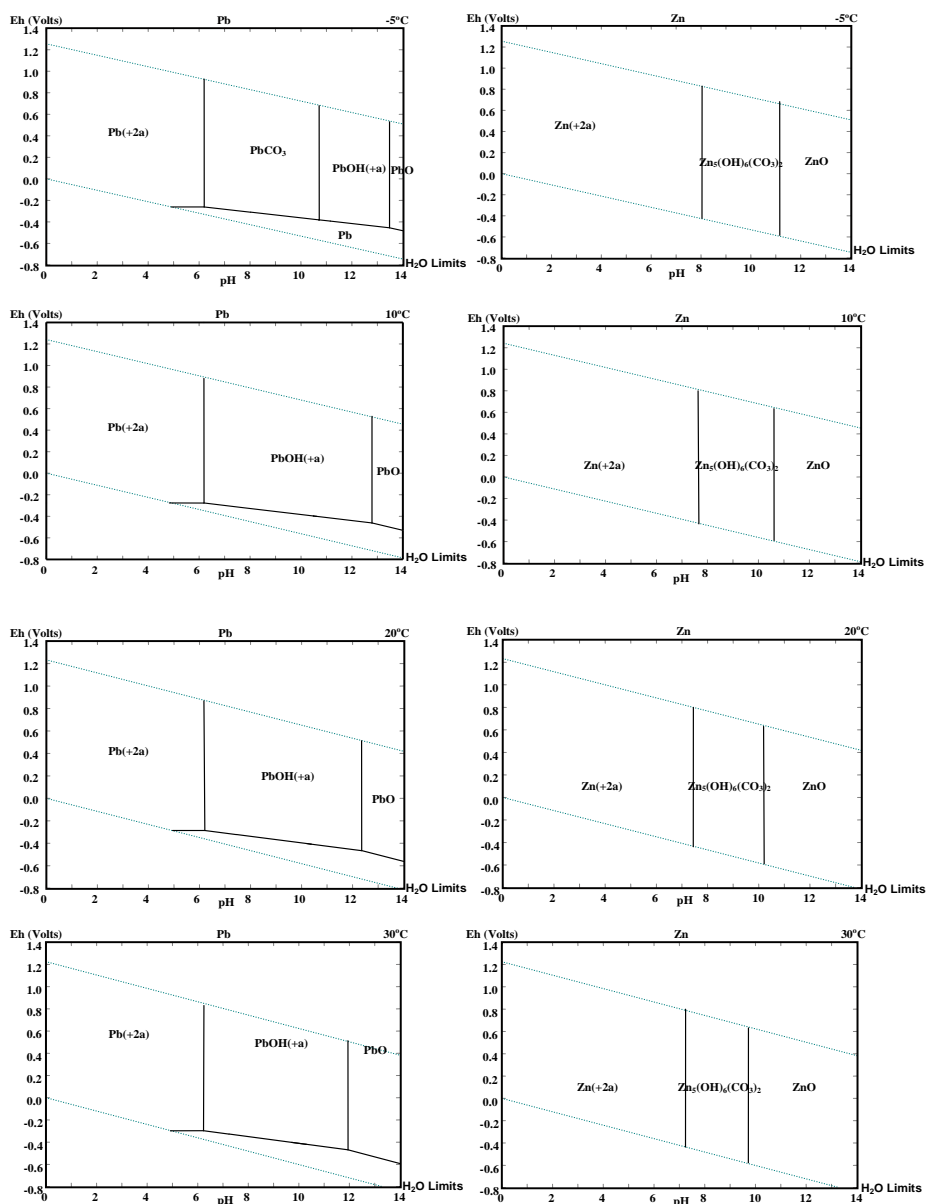
Wśród form w jakich występują ołów i cynk w środowisku hipergenicznym można wyróżnić zarówno formy stałe ($PbCO_3$, PbO, Pb, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, ZnO) jak i jonowe (Pb^{2+} , $PbOH^+$, Zn^{2+}). Obecność poszczególnych form występowania pierwiastków zależy głównie od wartości Eh i pH, z uwzględnieniem zmian temperatury.

Należy podkreślić, że ze względu na utleniające warunki rozpatrywanego środowiska, ołów metaliczny nie będzie w nim występował.

Na podstawie sporządzonych diagramów Eh i pH (rys. 1) można stwierdzić, że zmiana wartości Eh ma ograniczony wpływ na trwałość tlenku ołowiu i tlenku cynku w środowisku gruntowo-wodnym. Zjawisko to można wytłumaczyć stabilnością tego parametru w warunkach, jakie są rozważane. Istotnym czynnikiem wpływającym na mobilność tlenku ołowiu i tlenku cynku w rozpatrywanym środowisku jest wartość pH. Parametr ten ulega sezonowym wahaniom, między innymi z uwagi na zabiegi rolnicze związane z nawożeniem gleb.

Zgodnie ze sporządzonymi diagramami w temperaturze $-5^{\circ}C$ zmiana wartości pH przyczynia się do przejścia Pb w formy (rys. 1):

- jonową $PbOH^+$ przy $pH= 10,7 \div 13,5$,
- stałą $PbCO_3$ w zakresie $pH= 6,2 \div 10,7$,
- jonową Pb^{2+} przy $pH= 0,0 \div 6,2$.



Rys. 1. Diagramy Eh-pH trwałości tlenku cynku i tlenku ołowiu w temperaturach -5°C, +10°C, +20°C, +30°C
 Fig. 1. Eh-pH diagrams of stability of zinc oxide and lead oxide at temperature: -5°C, +10°C, +20°C, +30°C

W tej samej temperaturze ZnO ulegnie rozkładowi, w zależności od wartości pH, na formy (rys. 1):

- stałą $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ przy $pH=8,0\div 11,1$,
- jonową Zn^{2+} w zakresie $pH=0\div 8,0$.

Analizując powyższe dane można stwierdzić, że tlenek ołowiu występujący w szlamach z pieca szybowego PSP, w temperaturze $-5^{\circ}C$ wykazuje znaczną mobilność w środowisku gruntowo-wodnym, przechodząc przy wysokich wartościach pH (w środowisku alkalicznym) w formę jonową $PbOH^+$, a następnie kolejno w formę rozpuszczalną ołowiu $PbCO_3$ i formę jonową Pb^{2+} . Tlenek cynku występujący w badanych szlamach, wykazuje natomiast mniejszą mobilność w środowisku hipergenicznym, w porównaniu do PbO , ulegając rozkładowi, przy wartości $pH=11,1$, na formę stałą $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, a następnie przy $pH=8,0$, na formę jonową Zn^{2+} . Obecność $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ w środowisku gruntowo-wodnym wykazał również Cabała [2009] w glebach terenów hutnictwa i górnictwa cynku i ołowiu rejonu olkuskiego. Genezę powstania tego minerału wiąże on z wtórnymi przemianami mineralnymi zachodzącymi w środowisku utleniającym.

W badaniach zaobserwowano, że w temperaturach dodatnich tj. $+10^{\circ}C$, $+20^{\circ}C$ i $+30^{\circ}C$ nie występuje stała forma $PbCO_3$ oraz, że tlenek ołowiu, wraz z obniżaniem się pH środowiska gruntowo-wodnego przechodzi w formy jonowe, takie jak: $Pb(OH)^+$ (w środowisku zasadowym) oraz Pb^{2+} (w środowisku kwaśnym). Ponadto, zaobserwowano, że pole trwałości $Pb(OH)^+$ w temperaturach $+10^{\circ}C$, $+20^{\circ}C$, $+30^{\circ}C$, ulega wyraźnemu rozszerzeniu w porównaniu do temperatury $-5^{\circ}C$ (rys. 1).

Tlenek cynku we wszystkich rozważanych temperaturach ($-5^{\circ}C$, $+10^{\circ}C$, $+20^{\circ}C$, $+30^{\circ}C$), wraz ze zmianą wartości pH, ulegał rozkładowi na dwie formy: $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ i Zn^{2+} . Zwraca uwagę, że pole trwałości ZnO zwiększa się poprzez przesunięcie linii granicznej pomiędzy ZnO, a $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ w temperaturze $-5^{\circ}C$ przy $pH=11,1$ do wartości $pH=9,80$ w temperaturze $30^{\circ}C$.

WNIOSKI

Tlenek ołowiu i tlenek cynku są jednymi z głównych składników mineralnych szlamów powstających w procesie szybowym PSP. Na podstawie sporządzonych diagramów Eh-pH stwierdzono, że składniki te nie są trwałe w środowisku gruntowo-wodnym i ulegają rozkładowi przy wysokich wartościach pH. Produktami rozkładu PbO , w rozpatrywanych temperaturach ($-5^{\circ}C$, $+10^{\circ}C$, $+20^{\circ}C$, $+30^{\circ}C$) są formy jonowe: $Pb(OH)^+$ (w środowisku zasadowym) oraz Pb^{2+} (w środowisku kwaśnym), przy czym w temperaturze $-5^{\circ}C$, w zakresie wartości $pH=6,2\div 10,7$, ołów występuje w formie stałej $PbCO_3$.

Tlenek cynku ulegał rozkładowi, we wszystkich rozpatrywanych temperaturach, do formy stałej $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ (środowisko zasadowe) oraz formy jonowej Zn^{2+} (środowisko kwaśne).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w środowisku gruntowo-wodnym rozpatrywanego rejonu Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”, charakteryzującego się zakresem pH od 4,5 do 7,5, zarówno tlenek ołowiu, jak i tlenek cynku, zawarte w szlamach z pieca szybowego PSP, wykazują dużą mobilność. Dlatego też szlamy te, w przypadku ich deponowania na składowisku, mogą stanowić 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. ADAMCZYK Z., NOWIŃSKA K., 2015. Pierwiastki towarzyszące w fazach szlamów powstających w procesie szybowym pirometalurgicznego otrzymywania cynku i ołowiu, (przekazane do recenzji).
3. CABAŁA J., 2009. Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji złóż Zn-Pb, Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
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).
6. YONG Li, JI-KUN Wang, CHANG Wei, CHUN-XIA Liu, JI-BO Jiang, FAN Wang, 2010. Sulfidation roasting of low grade lead-zinc oxide ore with elemental sulphur, Minerals Engineering, vol. 23, iss. 7.

WASTES FROM PYROMETALLURGICAL PROCESS OF LEAD AND ZINC PRODUCTION AND THEIR MOBILITY IN GROUND-WATER ENVIRONMENT

S u m m a r y

The wastes (sludges, drosses, slags) produced during pyrometallurgical process of zinc and lead production of Zinc Plant „Miasteczko Śląskie”, contain a lot of metals and may have a potential impact on the environment. During depositing of the wastes, toxic elements contained in them, may be released into the water environment, causing its pollution. The following factors have an impact on mobility of the elements in environment: (i) concentration of elements and (ii) forms of occurrence of elements in the wastes. The paper presents the assessment of the impact of sludges from shaft furnace of Zinc Plant “Miasteczko Śląskie” on the environment. On the basis of Eh-pH diagrams, in the temperature range $-3 \div +25^{\circ}\text{C}$, conditions of stability and dissolution of some main phases of the sludges in the ground-water environment, were determined.

Key words: wastes, sludges, pyrometallurgy, zinc, lead, Eh-pH diagrams, ground-water environment.