

WEBINARIUM

FORMY WYSTĘPOWANIA METALI W ŻUŻŁACH Z HUTNICTWA CYNKU I OŁOWIU W ASPEKTCIE ŚRODOWISKOWYM I MOŻLIWOŚCI ICH ODZYSKU

*dr hab. inż. Katarzyna Nowińska, prof. PŚ
- Politechnika Śląska w Gliwicach, Członek Komisji
Ochrony Środowiska i Gospodarki Odpadami – Oddział
PAN Katowice*

12 czerwca 2025 r.





Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

FORMY WYSTĘPOWANIA METALI W ŻUŻŁACH Z PROCESU ISP W ASPEKCIE ŚRODOWISKOWYM I MOŻLIWOŚCI ICH ODZYSKU

Dr hab. inż. Katarzyna Nowińska, prof. PŚ

Gliwice, 12.06.2025 r.

Plan prezentacji

01

Wprowadzenie

02

Metodyka badań

03

Wyniki badań

04

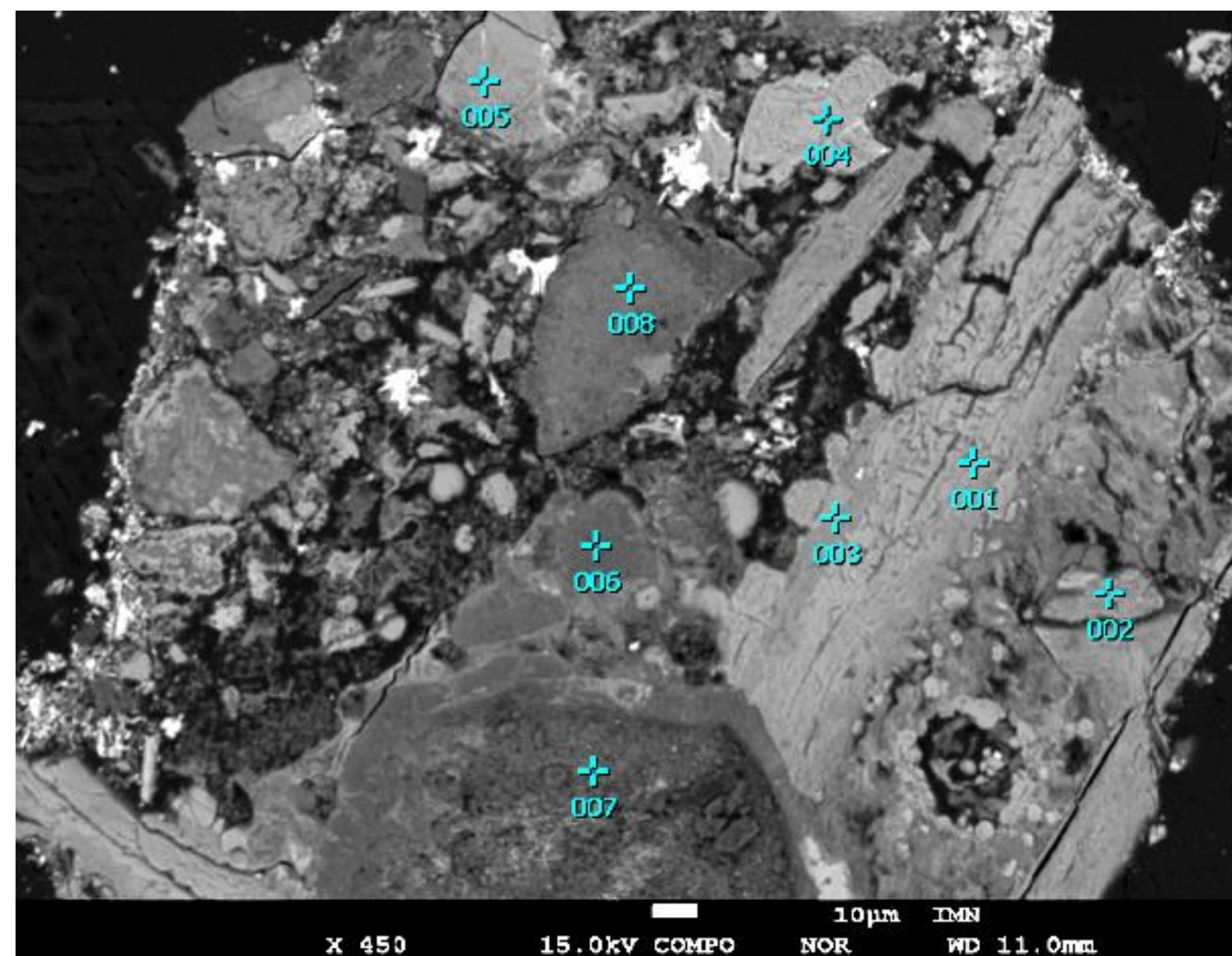
Podsumowanie i wnioski



Wprowadzenie

Żużle metalurgiczne powstające w procesach otrzymywania cynku i ołowiu charakteryzują się różnorodnością parametrów technicznych, składu chemicznego i mineralnego, które zależne są od rodzaju surowca wsadowego, zastosowanego procesu technologicznego oraz jego przebiegu.

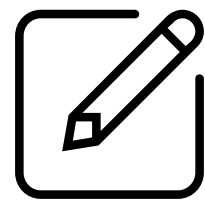
Żużle rafinacyjne deponowane na składowisku Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. nie były dotychczas obiektem szczegółowych badań, dlatego też zasadnym było ich podjęcie przez autorkę pracy, a ich rozpoznanie stanowi istotny wkład w poszerzenie stanu wiedzy na temat żużli z hutnictwa metali nieżelaznych.



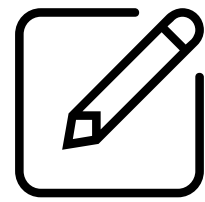
Teza pracy

Szczegółowe rozpoznanie składu mineralogiczno-chemicznego zdeponowanych na składowisku żużli rafinacyjnych umożliwia w oparciu o modelowanie geochemiczne ocenę stopnia uwalniania z nich i mobilność pierwiastków toksycznych w środowisku. Identyfikacja form występowania metali w żużlach pozwala na dobór metody ich odzysku.

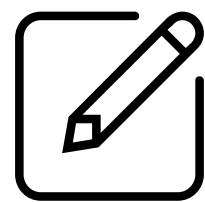
Cele pracy



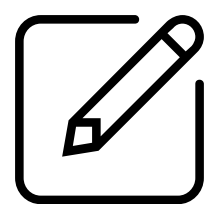
Zbadanie składu mineralogiczno- chemicznego żużli z procesu rafinacji ołowiu zdeponowanych na Składowisku Odpadów Niebezpiecznych



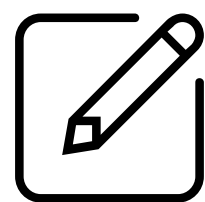
Określenie stopnia i dynamiki uwalniania do środowiska metali toksycznych z żużli oraz ich mobilności w środowisku hipergenicznym



Ocena możliwości odzysku metali z żużli oraz wskazanie technologii ich przerobu

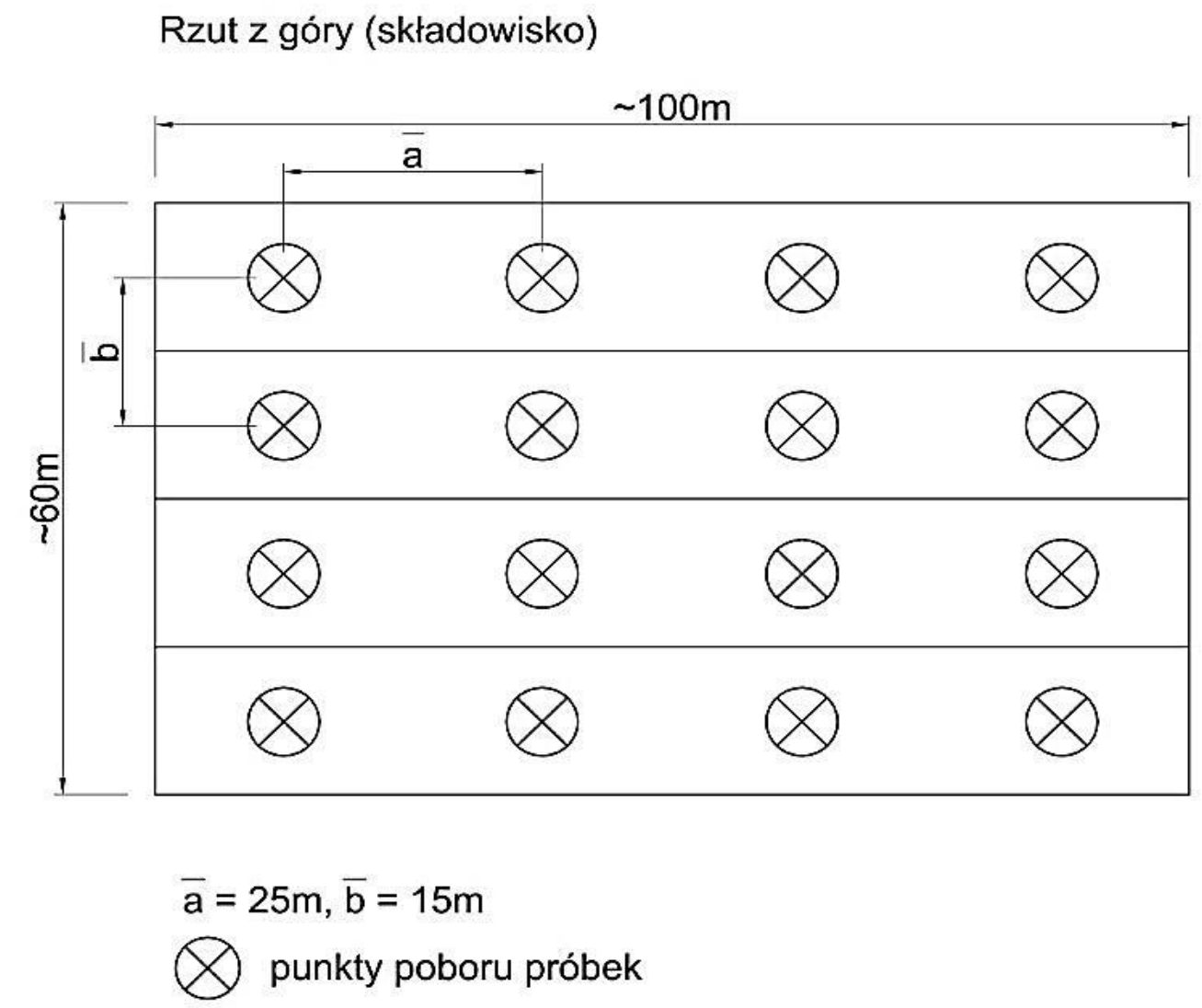


Oszacowanie zasobności składowiska jako złoża antropogenicznego

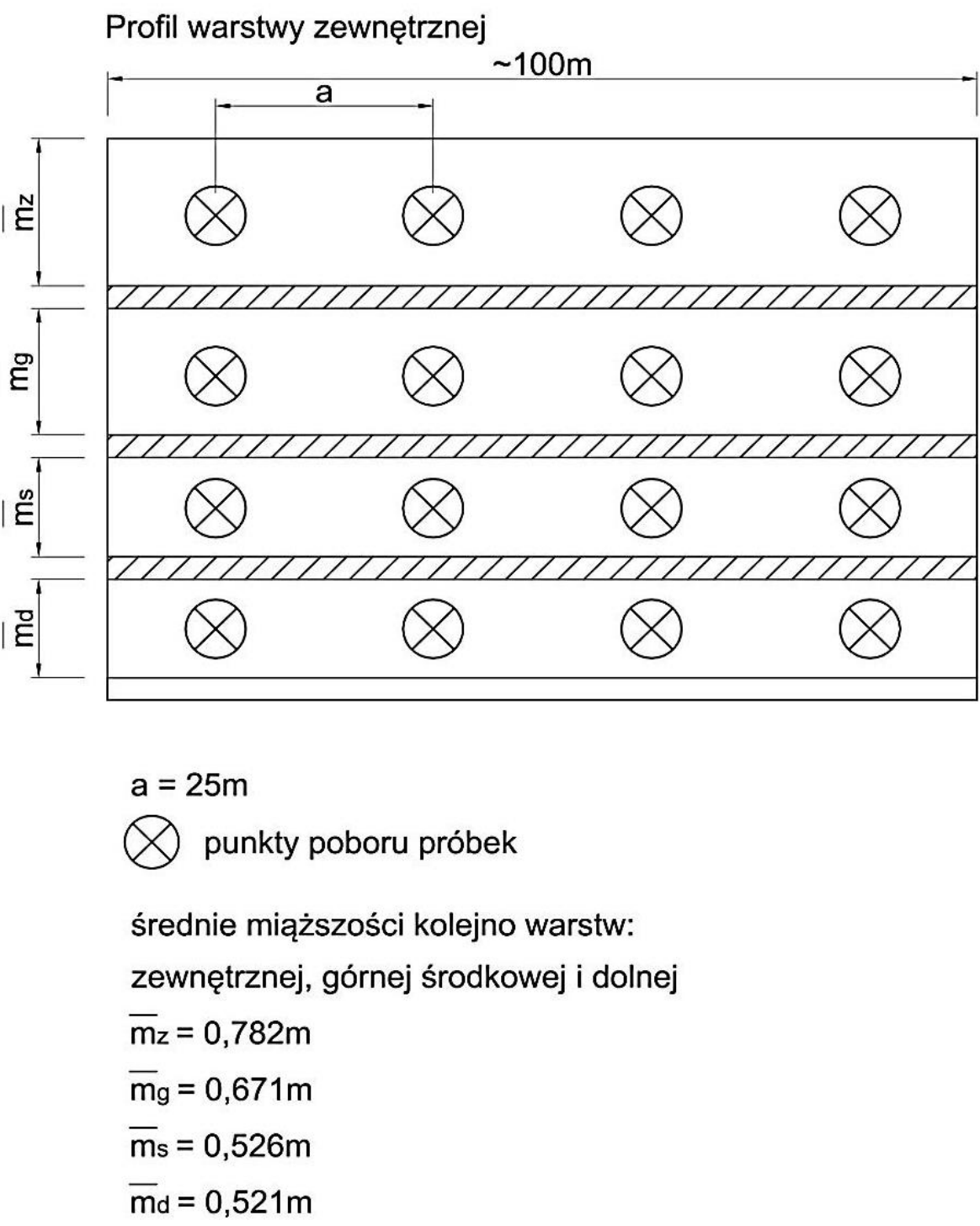


Wykazanie, że żużle rafinacyjne ze względu na swój skład chemiczny i mineralny stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska oraz mogą stanowić cenne źródło pozyskiwania metali strategicznych i deficytowych

Opróbowanie i metodyka badań



Rys. 1. Rzut z góry (składowisko).



Rys. 2. Profil warstwy zewnętrznej.

Opróbowanie i metodyka badań



Fot. 1. Żużle rafinacyjne pobrane ze składowiska.



Fot. 2. Żużle rafinacyjne pobrane ze składowiska.

Opróbowanie i metodyka badań

W badanych próbkach żużli ustalono skład chemiczny i skład mineralny z wykorzystaniem metod:

- ✓ fluorescencji rentgenowskiej (XRF) – skład chemiczny
- ✓ identyfikacji faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)
- ✓ mikrosondy rentgenowskiej (EPMA) – badania składu chemicznego w mikroobszarze.

Testy wymawialności pierwiastków z faz mineralnych żużli pochodzących z Huty Zn-Pb Miasteczko Śląskie wykonano na próbkach żużli ze wszystkich warstw składowiska– wiek żużli: świeże do kilkudziesięcioletnich.

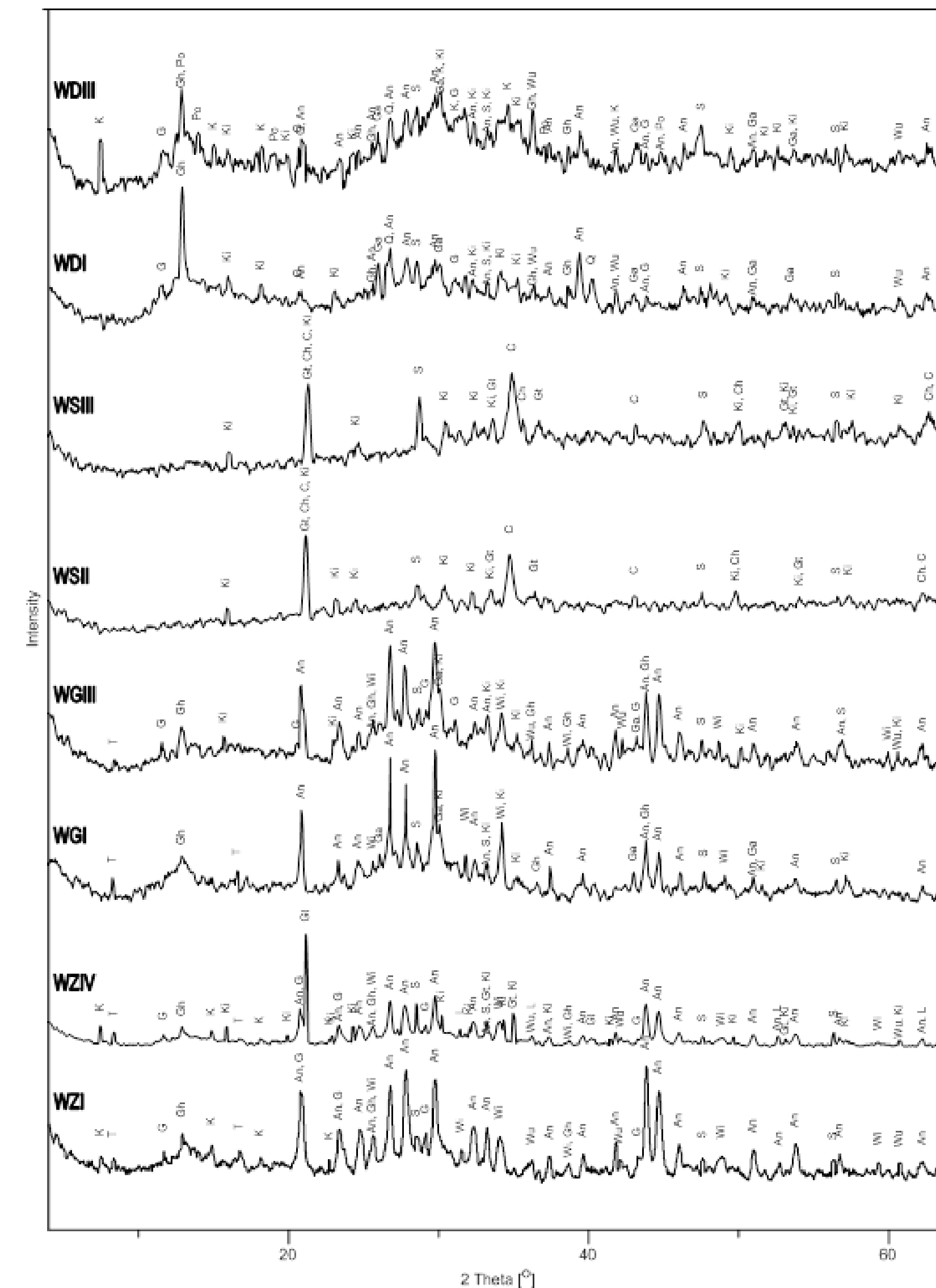
Opróbowanie i metodyka badań

Wymawialność określono na podstawie badań zawartości pierwiastków w roztworach (odciekach) zapełnionych żużłami lizymetrów w odcinkach czasowych – 24 h, 7 dni, 1 miesiąc, 3 miesiące, 6 miesięcy. Oznaczenie zawartości metali w eluatach wykonano metodą spektrometryczną przy użyciu spektrometru emisyjnego z plazmą sprzężoną indukcyjnie ICP-AES JY 2000.

Dla określenia mobilności głównych składników mineralnych żużli z KPO, zastosowano modelowanie geochemiczne oparte na diagramach Eh i pH wykorzystując oprogramowanie HSC Chemistry 8.

W celu określenia możliwości odzysku metali wykonano próby technologiczne odzysku cynku i ołowiu z żużli rafinacyjnych metodą pirometalurgiczną w temperaturze 1250 °C.

Objaśnienia:



Rys. 3. Przykładowe dyfraktogramy próbek żużli ze składowiska.

Tabela 1. Udział składników fazowych żużli rafinacyjnych w warstwach składowiska

Faza	Wzór chemiczny	WZI	WZII	WZIII	WZIV	WGI	WGII	WGIII	WGIV	WSI	WSII	WSIII	WSIV	WDI	WDII	WDIII	WDIV
Anglezyt	PbSO ₄	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	++					++	+	+	
Carnegieit	Na ₈ Al ₄ Si ₄ O ₁₈									+++	+++	+++	+++				
Chalcovit	Na ₂ Zn(Si ₂ O ₆)									+	+	+	+				
Galena	PbS					++	+		++					+	+	+	
Gerhardtyt	Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃	++	++	++	+	+	++	+	+					++	++	+	
Gips	CaSO ₄ 2H ₂ O	+	+	+	+		+	+					+	+	+	+	
Goethyt	FeOOH				+++					+	+	+	+				
Kirschteinit	Ca(Fe,Mn,Mg,Cr)SiO ₄		+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Ktenasyt	Zn ₂ [Cu _{5,2} Zn _{2,8}][SO ₄] ₄ (OH) ₁₂ · 12H ₂ O	+	+	+++	+				+	+			+		+	++	
Namuvit	(Zn,Cu)SO ₄ (OH) ₆		+	+++													
Oliwin	(Fe,Mg,Mn) ₂ SiO ₄															+	
Pb-ołów met	Pb				+												
Posnjakit	Cu ₄ [SO ₄](OH) ₆ · H ₂ O														+	++	
Sfaleryt	ZnS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Tochilinit	[Fe _{0,9}] ₆ S ₆ [Mg _{0,71} Fe _{0,29} (OH) ₂] ₅	+			+	+	+	+	+				+				
	Zn ₂ SiO ₄	++	+	++	+	+	+	+	+								
Wustyt	FeO	+	+	+	+		+	+	+				+	+	+		



Składniki podrzędne i śladowe

Śladowe składniki fazowe, które tworzą ziarna monofazowe w badanych próbkach żużli, podobnie jak w przypadku faz głównych, usystematyzowano w następujące grupy:

- ✓ krzemiany: alamosyt PbSiO_3 (WZ), fajalit $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$
- ✓ siarczki: kowelin CdS
- ✓ tlenki i wodorotlenki: ZnO (WZ, WG), PbO (WZ, WG, WD), franklinit Fe_2ZnO_4 (WZ)
- ✓ węglany: cerusyt PbCO_3 (WZ, WG), kalcyt CaCO_3 (WZ, WG)
- ✓ stopy (wszystkie warstwy).

Składniki podrzędne i śladowe

Stopy stanowią wytrącenia polimetaliczne, w których najczęściej występującym metalem jest ołów,

$\text{Pb}_{78}\text{O}_9\text{R}_{13}$, gdzie $\text{R}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Cd}, \text{Sn}$

$\text{Pb}_{55-68}\text{Sb}_{18-21}\text{O}_{5-6}\text{R}_{2-11}$, gdzie $\text{R}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{As}, \text{Sn}$

$\text{Pb}_{71}\text{As}_{11}\text{Na}_9\text{R}_9$, gdzie $\text{R}=\text{Sb}, \text{Si}, \text{Ca}, \text{Sn}$

$\text{Pb}_{81-82}\text{Si}_{12-13}\text{R}_6$, gdzie $\text{R}=\text{Sb}, \text{Sn}$

$\text{Pb}_{58}\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}\text{R}_{18}$, gdzie $\text{R}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sb}, \text{Sn}$

$\text{Pb}_{46}\text{Cd}_{17}\text{C}_{25}\text{R}_{12}$, gdzie $\text{R}=\text{Sb}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Tl}, \text{Si}$

$\text{Pb}_{43}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_{12}\text{Zn}_9\text{O}_{12}\text{R}$, gdzie $\text{R}=\text{Sb}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{S}, \text{Cd}, \text{Al}, \text{Mg}$

$\text{Pb}_{42}\text{Cu}_{32}\text{As}_6\text{Zn}_4\text{O}_{14}\text{R}_9$, gdzie $\text{R}=\text{Si}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Sb}, \text{S}, \text{As}, \text{Sn}$

$\text{Pb}_{27}\text{Fe}_{24}\text{Zn}_{10}\text{Cu}_{10}\text{O}_{16}\text{C}_7\text{R}_7$, gdzie $\text{R}=\text{Sb}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Cd}, \text{Al}, \text{Mg}$

Składniki podrzędne i śladowe

w dalszej kolejności miedź, cynk, żelazo i srebro:

$\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{35}\text{R}_5$, gdzie $\text{R}=\text{Na}, \text{Ca}$

$\text{Cu}_{28}\text{Pb}_{13}\text{Zn}_{10}\text{Fe}_9\text{O}_{10}\text{R}_{30}$, gdzie $\text{R}=\text{Na}, \text{S}, \text{Si}, \text{Cd}$

$\text{Cu}_{25}\text{Sb}_{23}\text{Zn}_{20}\text{Fe}_9\text{O}_{14}\text{R}_9$, gdzie $\text{R}=\text{Na}, \text{S}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{As}$

$\text{Zn}_{57}\text{Pb}_{12}\text{O}_{23}\text{R}_8$, gdzie $\text{R}=\text{Fe}, \text{Pb}, \text{Si}$

$\text{Zn}_{50}\text{Cu}_{42}\text{O}_4\text{R}_4$, gdzie $\text{R}=\text{Fe}, \text{S}$

$\text{Zn}_{60}\text{Pb}_{22}\text{Fe}_{17}\text{R}_1$, gdzie $\text{R}=\text{Sn}, \text{As}$

$\text{Fe}_{60}\text{Zn}_{11}\text{O}_{25}\text{R}_4$, gdzie $\text{R}=\text{Na}, \text{Ca}$

$\text{Fe}_{37}\text{Zn}_{21}\text{Na}_{25}\text{Al}_{12}\text{R}_5$, gdzie $\text{R}=\text{Si}, \text{S}, \text{Cd}, \text{Sn}$

$\text{Fe}_{23}\text{Zn}_{19}\text{Cu}_{11}\text{O}_{31}\text{R}_{16}$, gdzie $\text{R}=\text{Si}, \text{Pb}, \text{Na}, \text{S}, \text{Ca}, \text{Al}$

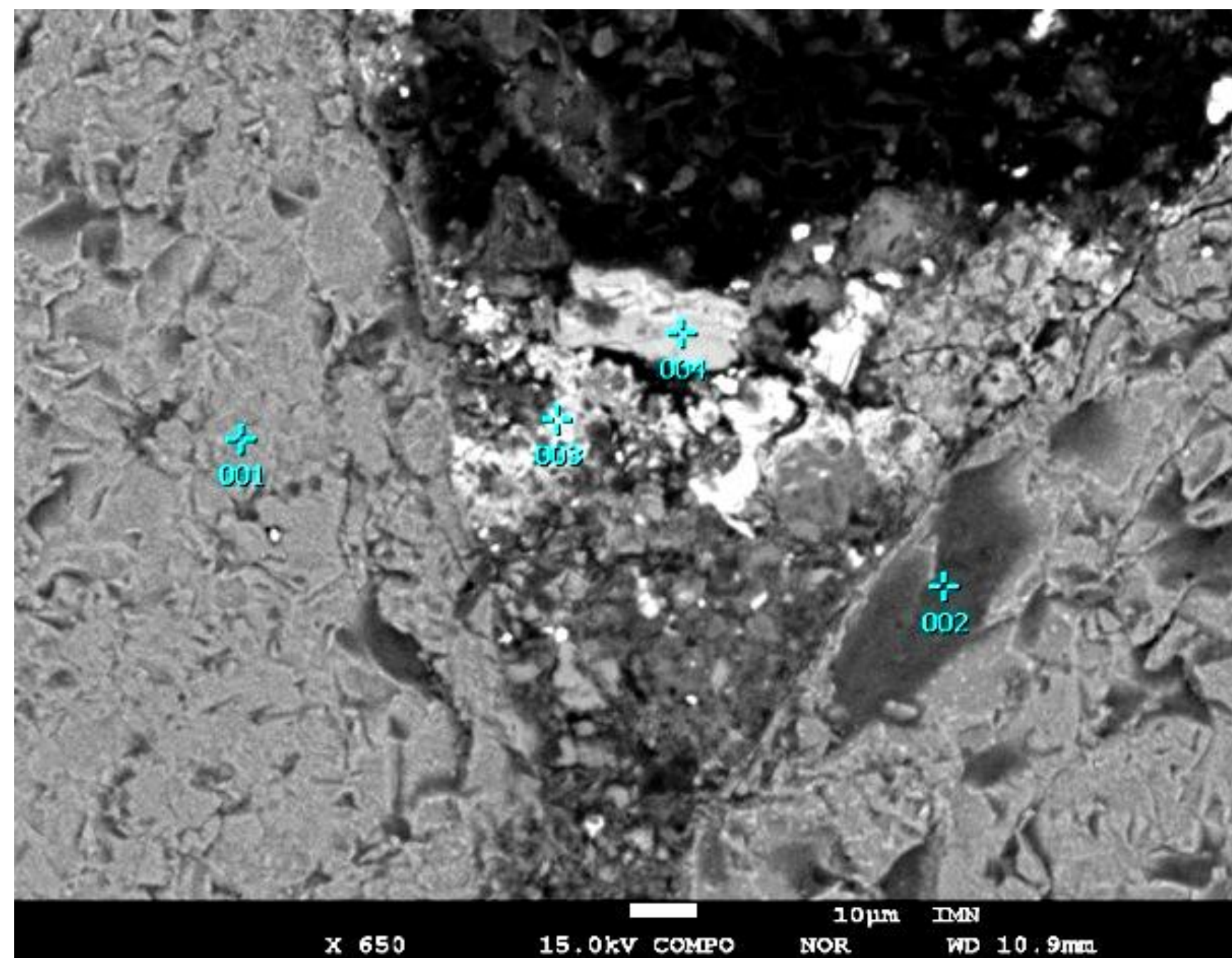
$\text{Ag}_{89-95}\text{Cu}_{2-4}\text{Zn}_{1-2}\text{R}_{1-4}$, gdzie $\text{R}=\text{Fe}$, rzadziej $\text{Si}, \text{Al}, \text{S}, \text{Ca}, \text{As}$

$\text{Ag}_{87-92}\text{Fe}_{3-7}\text{O}_{2-6}$

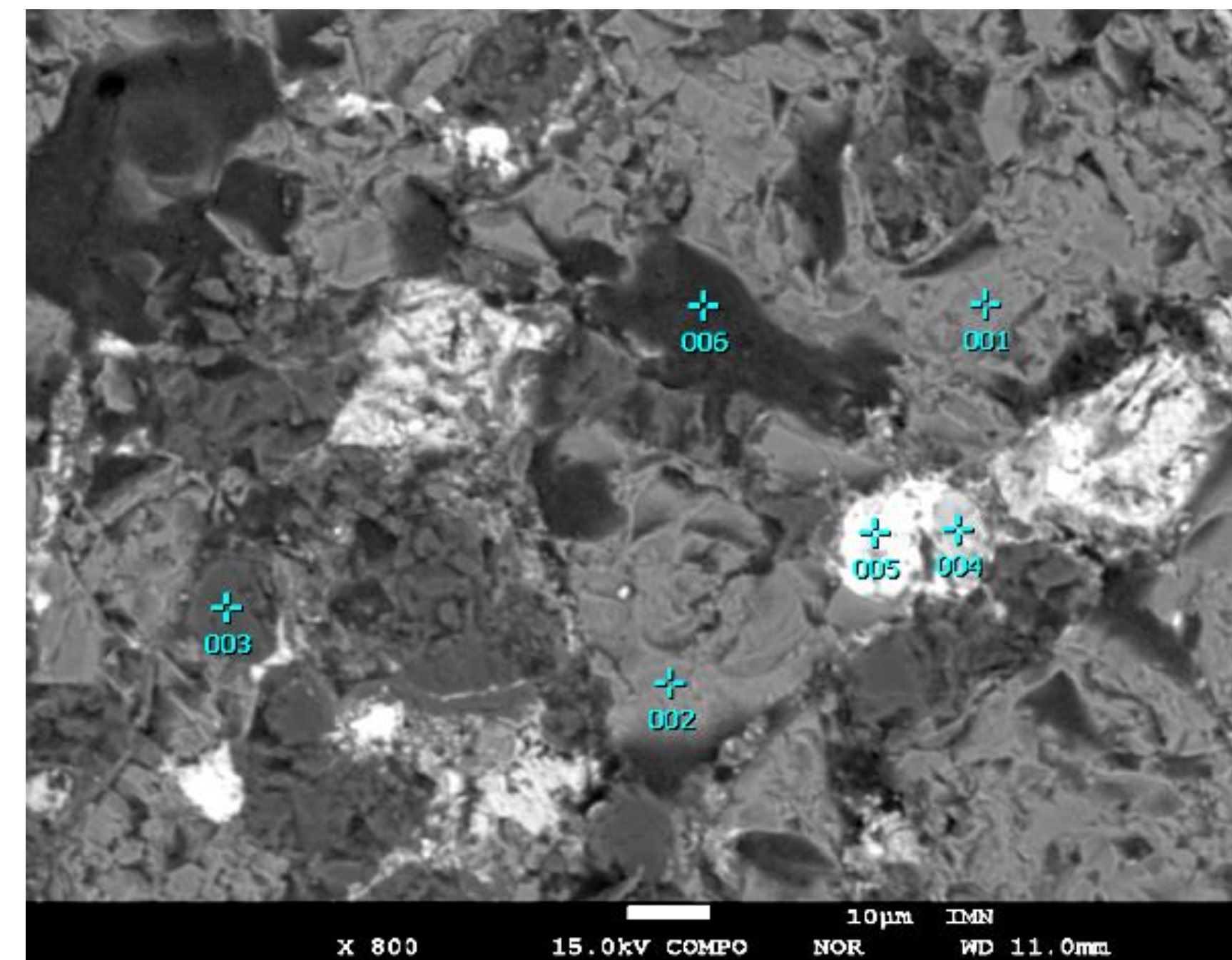
$\text{Ag}_{77}\text{Cd}_{17}\text{R}_6$, gdzie $\text{R}=\text{Pb}, \text{Fe}, \text{Si}$.



Składniki podrzędne i śladowe

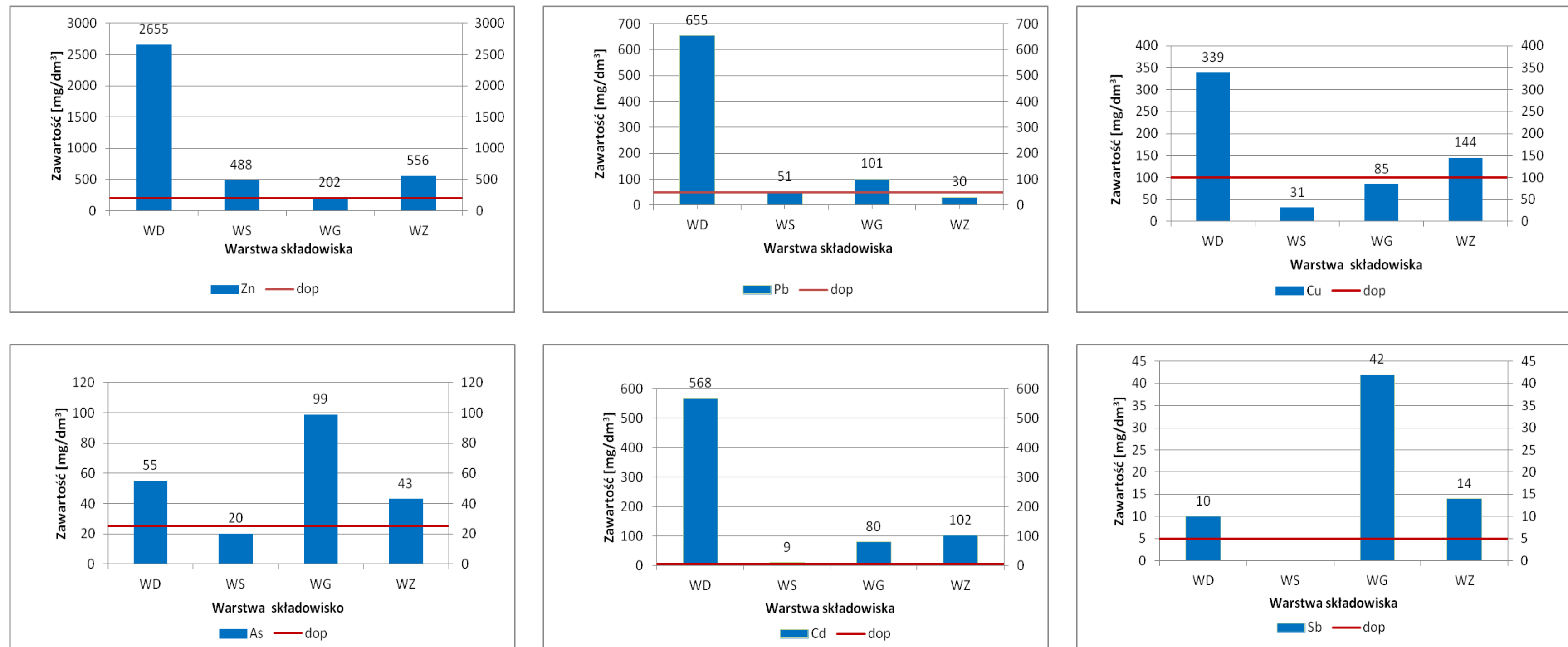


Fot.3. Mikroobszar- próbka WZIII, obraz 2: 1-kirschteinit z wustytem, 2-szkliwo, 3-wytrącenie metaliczne typu $Pb_{42}Cu_{32}As_6Zn_4O_{14}R_9$ z domieszką Au, 4-wytrącenie metaliczne typu $Pb_{27}Fe_{24}Zn_{10}Cu_{10}O_{16}C_7R_7$.



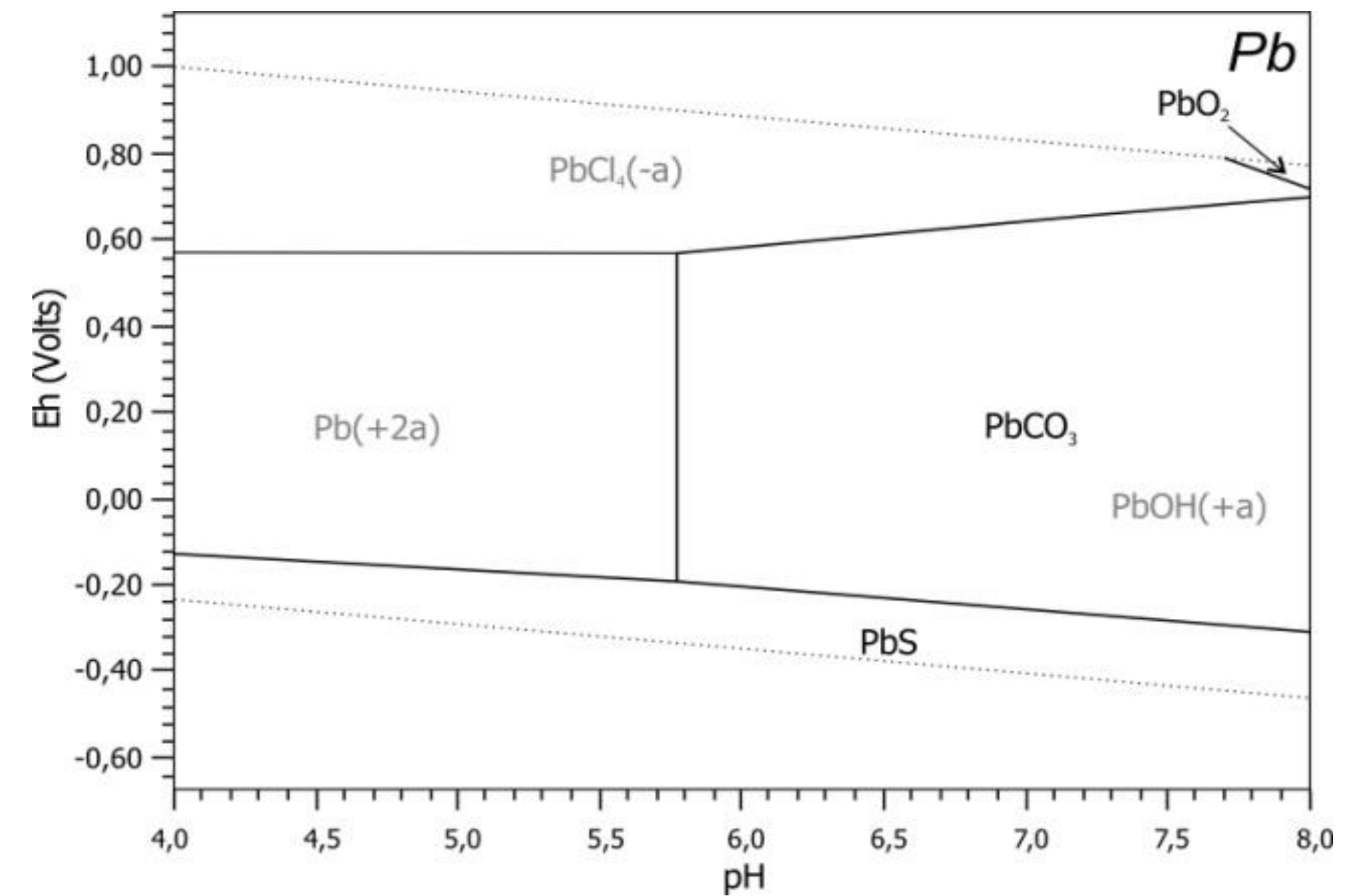
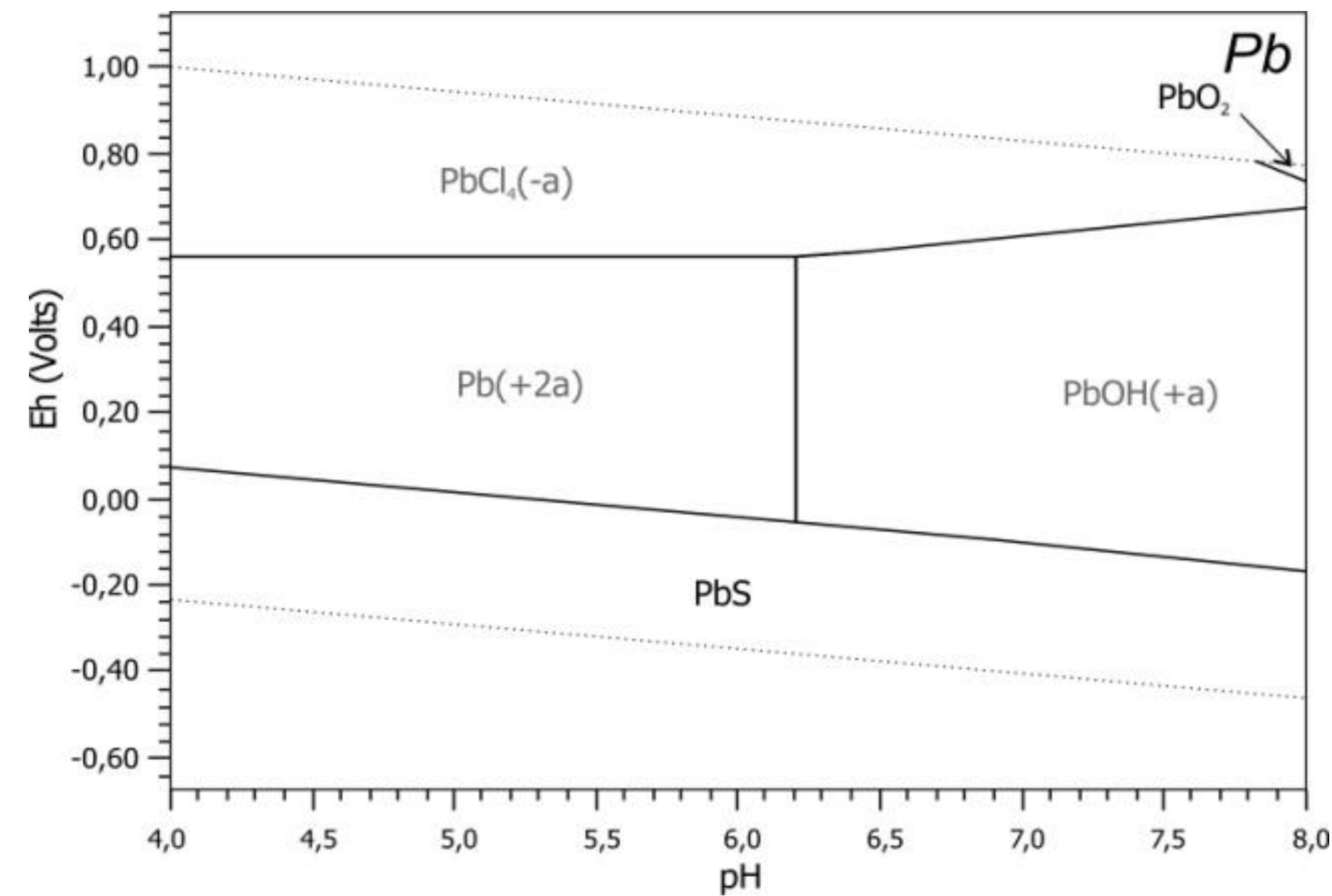
Fot. 4. Mikroobszar- próbka WZII, obraz 4: 1 i 2-wustyt i tlenek cynku w szkliwie, 3- willemit, 4-alamosyt, 5-tlenek ołowiu, 6-kwarc.

Stopień wymycia pierwiastków z żużli



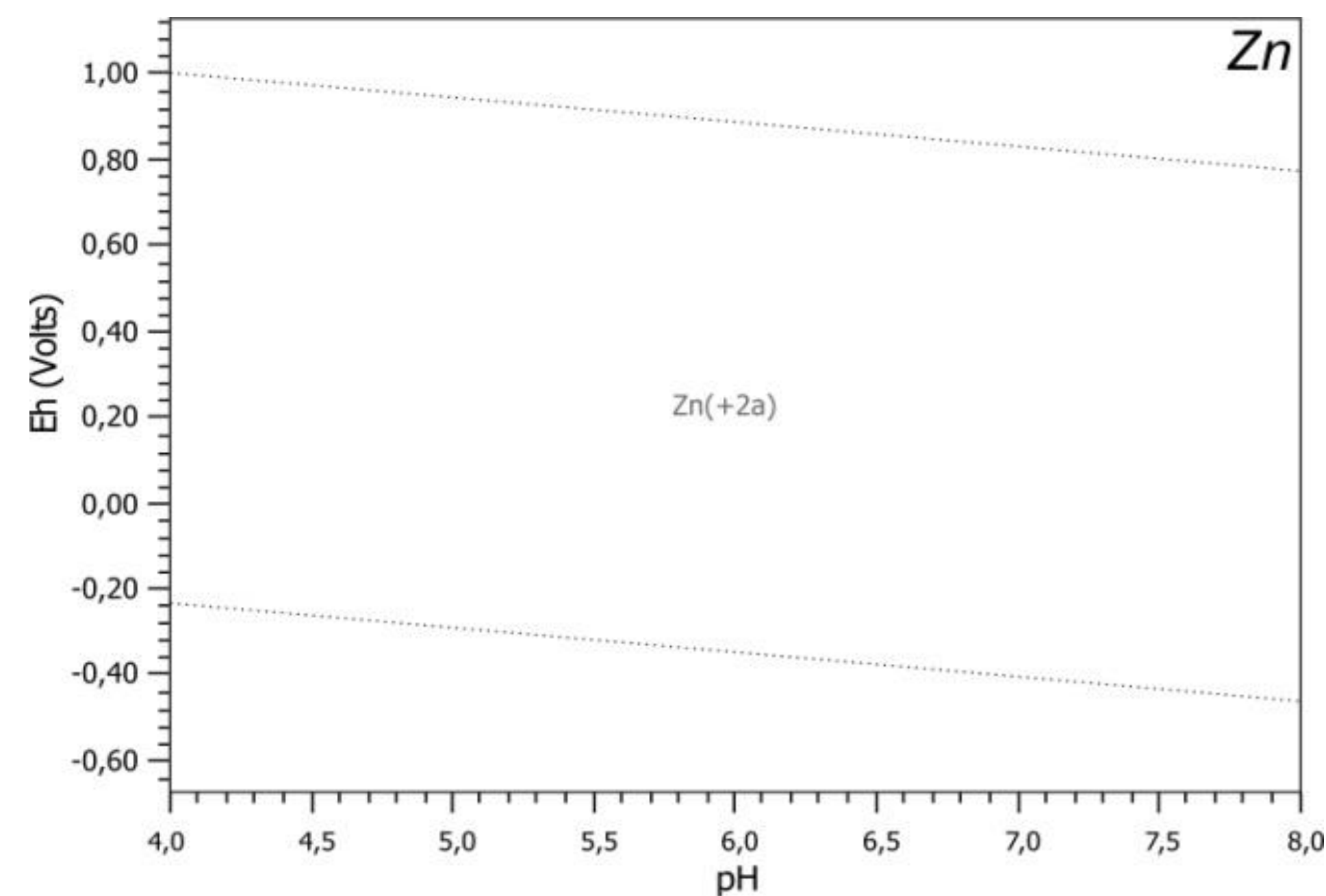
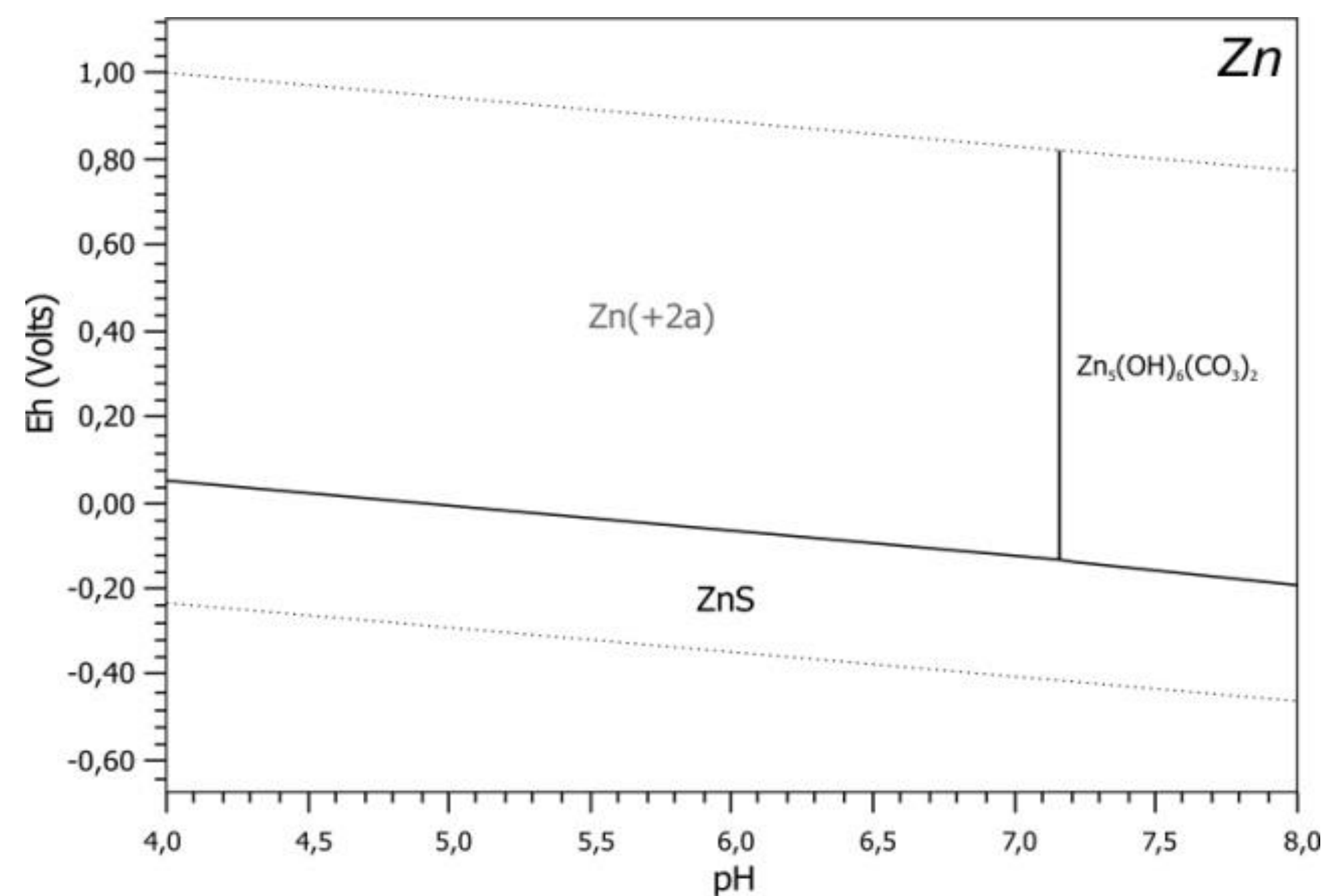
Rys. 4. Stężenia Zn, Pb, Cu, As, Cd, Sb w eluatach po 3 miesiącach wymywania z żużli w odniesieniu do dopuszczalnych wartości dla składowania odpadów niebezpiecznych wg [DzU poz. 1277, 2015).

Mobilność metali w środowisku gruntowo-wodnym



Rys. 5. Diagramy Eh-pH dla PbS , $PbSO_4$ uwalnianych do środowiska z uwzględnieniem obecności CO_2 oraz jonów Cl w środowisku.

Mobilność metali w środowisku gruntowo-wodnym



Rys. 6. Diagramy Eh-pH dla ZnS , $Zn_2[SiO_4]$ uwalnianych do środowiska uwzględnieniem obecności CO_2 oraz jonów Cl w środowisku.

Formy występowania Pb, Zn uwalnianych z faz głównych żużli do środowiska gruntowo-wodnego (na podstawie diagramów Eh-pH)

Faza w żużlu	Forma występowania		
	Środowisko	Warunki redukcyjne	Warunki utleniające
PbSO ₄	kwaśne	PbS, Cd ²⁺	PbCl ₄ ²⁻ , Pb ²⁺
	obojętne	PbS, Cd ²⁺	PbCl ₄ ²⁻ , PbOH ⁺
	zasadowe	PbS, PbOH ⁺	PbCl ₄ ²⁻ ,PbOH ⁺ , PbO ₂
PbS	kwaśne	Pb ²⁺ , PbS,	PbCl ₄ ²⁻ , Pb ²⁺ , PbS
	obojętne	PbCO ₃ , PbS	PbCl ₄ ²⁻ , PbS
	zasadowe	PbS, PbCO ₃	PbCl ₄ ²⁻ , PbO ₂
ZnS	kwaśne	ZnS	Zn ²⁺
	obojętne	ZnS	Zn ²⁺
	zasadowe	ZnS	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ ,
Zn ₂ SiO ₄	kwaśne	Zn ²⁺	Zn ²⁺
	obojętne	Zn ²⁺	Zn ²⁺
	zasadowe	Zn ²⁺	Zn ²⁺

Pirometalurgiczny przerób żużli pochodzących z procesu rafinacji ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A

Tabela 3. Podstawowe składniki wsadu.

Składnik	Masa [g]
Żużle rafinacyjne	280
Węgiel	140
CaCO ₃	28

Pirometalurgiczny przerób żużli pochodzących z procesu rafinacji ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A

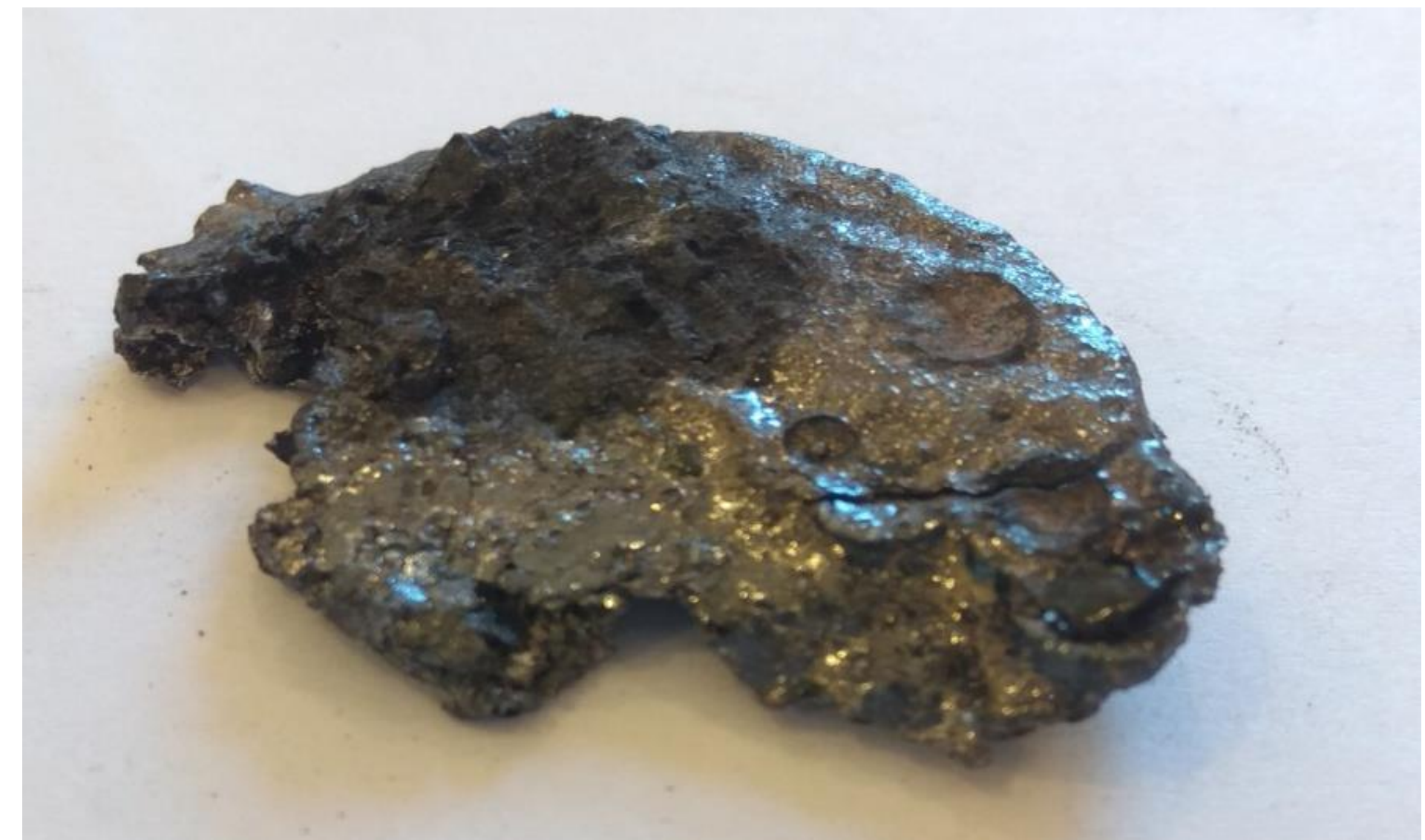
Należy zakładać, że w przestrzeni roboczej pieca miały miejsce głównie następujące reakcje:



Pirometalurgiczny przerób żużli pochodzących z procesu rafinacji ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A

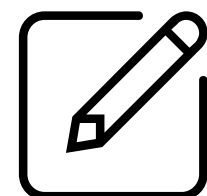


Fot. 5. Tlenek cynku osadzający się na filtrze.

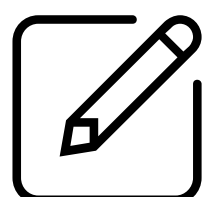


Fot. 6. Frakcja metaliczna po procesie przerobu żużli.

Wnioski

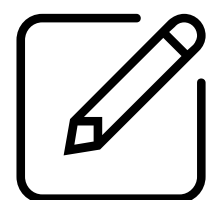


Skład chemiczny żużli rafinacyjnych zasadniczo różni się od składu żużli z procesu szybowego hutnictwa Zn- Pb, bowiem dominują w nich ZnO, PbO, CuO oraz SO₃, podczas gdy w żużlach z procesu szybowego ich zawartość jest kilkukrotnie niższa.

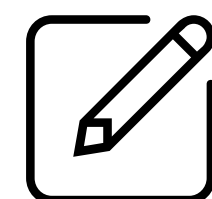


W składzie fazowym żużli, pod względem genezy, wyróżniono składniki: pochodzące z procesu technologicznego (krzemiany: carnegieit, chalcovit, oliwin, kirschteinit; siarczan: anglezyt; tlenki: wustyt, ZnO, PbO; wodorotlenki: alamosyt), krystalizujące w warunkach hipergenicznych na składowisku (siarczany i uwodnione siarczany: ktenasite, namuvite, posnjakit; tlenki i wodorotlenki: tohilinit, goethyt, gerhardtyt; węglany: cerusyt, kalcyt) oraz o charakterze minerałów wsadowych (głównie siarczki ZnS i PbS).

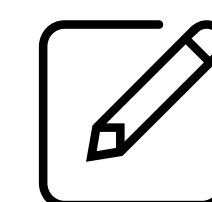
Wnioski



W żuźlach wyróżniono ziarna monofazowe (krzemiany - kirchsteinit; siarczki: ZnS, PbS, CdS; tlenki i wodorotlenki Zn i Pb; wytrącenia metaliczne - głównie Pb) oraz ziarna polifazowe, stanowiące zrosty drobnych, przerastających się wzajemnie skupień poszczególnych faz, wśród których zawsze jedna jest dominująca (krzemiany cynku, krzemiany wapniowe, tlenki ołowiu, tlenki i wodorotlenki żelaza oraz siarczany ołowiu i azotany miedzi).

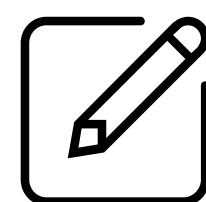


W żuźlach stwierdzono, pod względem ilościowym, fazy główne, podrzędne i śladowe, w których występują liczne domieszki takich pierwiastków jak: Sn, Sb, Na, Mg, Al, Ca, As, In, Cu, Cd oraz w mniejszej ilości: Ag, Au, Bi.



Żużle wykazują zwykle znaczną dynamikę wymycia pierwiastków głównych i domieszkujących, takich jak As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn, co czyni badane składowisko potencjalnym źródłem zanieczyszczeń środowiska gruntowo-wodnego rejonu Huty.

Wnioski

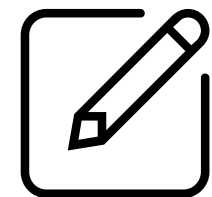


Najbardziej mobilnymi w badanym środowisku hipergenicznym składnikami głównymi żużli są fazy ołowiu (anglezyt i galena), w mniejszym stopniu fazy cynku (sfaleryt i willemitt). Anglezyt i galena niemal w całym zakresie Eh-pH ulegają, wraz z pierwiastkami domieszkującymi, rozkładowi na formy jonowe. Sfaleryt w środowisku gruntowo-wodnym Huty (warunki utleniające i kwaśne) będzie rozkładał się na mobilną formę jonową Zn^{2+} . Podobnemu rozkładowi będzie ulegał odporny na wietrzenie willemitt, ale mogą Zn^{2+} towarzyszyć formy krzemianowe uwolnionych z niego pierwiastków domieszkujących (Cu i Pb). Uwalniane z faz głównych do środowiska pierwiastki domieszkujące As i Cd występują głównie w mobilnych, toksycznych formach jonowych, zaś Cu i Sb stanowią znacznie mniejsze zagrożenie, z uwagi na trwałość ich form występowania. Widoczny jest wyraźny wzrost mobilności Cd i Sn uwalnianych z PbS do środowiska gruntowo-wodnego w porównaniu do PbSO_4 .

Wnioski



Możliwy jest dwuetapowy przerób żużli rafinacyjnych w celu odzysku metali strategicznych i deficytowych, takich jak Pb i Zn. Pierwszy etap, to odzysk ołowiu metodą pirometalurgiczną, którego efektywność wynosiła 75%. Drugi etap, to odzysk Zn, jednakże w tym przypadku niezbędne jest przeprowadzenie dalszych prób przerobu materiału po odzysku Pb w procesie hydrometalurgicznym.



Żużle rafinacyjne, zawierające ołów i cynk w znacznych ilościach w postaci anglezytu, galeny, sfalerytu i willemitu stanowią potencjalne źródło pozyskiwania tych metali.

Dziękuję za uwagę



**Politechnika
Śląska**



**UCZELNIA
BADAWCZA**
inicjatywa doskonalości