

Patrycja OSTROWSKA-POPIELSKA, Agata SOREK

Instytut Metalurgii Żelaza

PRZEGLĄD I WSTĘPNY DOBÓR TECHNOLOGII ODZYSKU CYNKU ZE SZLAMÓW I PYŁÓW STALOWNICZYCH

Nadmierna eksploatacja złóż naturalnych cynku oraz jego niszczące działanie na przebieg procesów metalurgicznych żelaza, a także fakt iż jest mikroelementem niezbędnym do życia i zachowania zdrowia ludzi, uzasadnia i skłania do stosowania nowoczesnych metod odzysku cynku z materiałów odpadowych. W prezentowanym artykule scharakteryzowano występowanie cynku w środowisku, produkcje cynku z surowców pierwotnych, główne zastosowanie w gospodarce, źródła zanieczyszczeń i wybrane metody recyklingu cynku z odpadów przemysłu stalowniczego.

Słowa kluczowe: pył, szlam, odzysk, produkcja, ochrona środowiska

REVIEW AND PRELIMINARY SELECTION OF TECHNOLOGY FOR RECOVERY TECHNOLOGY OF ZINC FROM STEELMAKING SLUDGE AND DUST

Excessive exploitation of natural deposits of zinc, its destroying effect on metallurgical processes of iron and the fact that zinc is the essential microelement necessary for human life and good health justify the use modern methods of zinc recycling from waste materials. This article characterizes the occurrence of zinc in environment, production of zinc from primary raw materials, main use in economy, sources of pollution and selected methods for of recycling of zinc from steelmaking waste.

Keywords: dust, sludge, recovery, production, environment

1. WPROWADZENIE

Zapotrzebowanie przemysłu przetwórczego nie jest w pełni pokrywane krajową produkcją górniczą cynku. Co przyczynia się do zwiększenia importu rudy, której w 2010 sprowadziliśmy 197 tys. ton i było to o ok. 15% więcej w stosunku do roku poprzedniego. Biorąc pod uwagę iż za tonę rudy cynku płaci się od 1800 do 2000 \$ oraz fakt że w skali globu za 38 lat złoża cynku ulegną wyczerpaniu.[1] Uzasadnione więc z punktu społecznego, ekonomicznego (tablica 2) i ekologicznego jest poszukiwanie nowych metod odzysku cynku z odpadów metalurgicznych i jego ponowne wykorzystanie w hutnictwie metali nieżelaznych. Procesy odzysku cynku z materiałów odpadowych są ważne nie tylko ze względu na rosnące koszty składowania odpadów hutniczych i wymogi ochrony środowiska ale również ze względu na ograniczoną możliwość pozyskiwania nowych źródeł tych surowców. Rudy cynku są wprawdzie rozpowszechnione jednak ich eksploatacja nie zawsze jest opłacalna a na pewno degraduje środowisko w sposób nieodwracalny.

2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA CYNKU

Charakterystyka: Cynk jest metalicznym pierwiastkiem, barwy niebiesko-białej, lśniącem, dima-



Rys. 1. Cynk w postaci blaszki

Fig. 1. Zinc in the plaques form

gnetyczny [2, 3]. Jest twardym i kruchym metalem, od 100 do 150°C staje się plastyczny, powyżej 210°C staje się kruchy, jego temperatura topienia wynosi 420°C a wrzenia 906°C [4].

Występowanie: stanowi ok. 70 mg/kg suchej masy skorupy ziemskiej, w niektórych częściach skorupy ziemskiej na skutek procesów geologicznych i geochemicznych koncentracji cynku zwiększa się do poziomu 50.000–150.0000 mg/kg suchej masy [5]. Cynk zajmuje

29 miejsce wśród wszystkich pierwiastków pod względem rozpowszechnienia [6].

Minerały cynku: na świecie znanych jest ok. 50 minerałów cynku [7]. Ze względu na skład rudy cynku dzielimy na:

- Siarczkowe (sfalerytowe, sfalerytowo-galenowe, galenowe), wydzielanie koncentratów Zn z rud siarczkowych prowadzi się na drodze flotacji kolektywnej bądź selektywnej. Flotacja kolektywna rozdziela składniki użytecznych rud polimetalicznych, w postaci koncentratu kolektywnego. Flotacja selektywna polega na rozdzielaniu rud na oddzielne koncentraty [8].
- Utlenione tzw. Galmanowe np. smitsonit, hydrocynkit. Rudy te stanowią 4–6% Zn. Należą do surowców trudno wzbogacanych metodami klasycznymi przeróbki mechanicznej, na drodze grawitacyjnej i flotacyjnej. Koncentraty takie nadają się do przeróbki na drodze hydrometalurgicznej [9]. Do rud utlenianych ubogich w Zn poniżej 5% stosuje się metodę wzbogacania ogniowego, zwanej procesem przewalowym, w piecach obrotowo-wahadłowych. Uzysk cynku wynosi 45–60%.



Rys. 2. Sfaleryt – minerał cynku [12]

Fig. 2. Sphalerite – zinc mineral

Głównym minerałem cynku w naszych złożach jest sfaleryt (ZnS) blenda cynkowa, zawierająca 61,7% Zn. Sfalerytowi towarzyszy galena (PbS) zawierająca 52,14% Zn [10] oraz piryt i markasyt (FeS_2) [11]. Tradycyjnym obszarem występowania złoża rud cynku o znaczeniu przemysłowym jest północne i północno-wschodnie obrzeże Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Występujące tu złoża związane są z formacją skał węglanowych obszaru śląsko-krakowskiego. W obszarze śląsko-krakowskim wyróżnia się rejon: chrzanowski, olkuski, bytomski i zawierciański. Obecnie wydobywanie rud prowadzi się ze złoża Balin-Trzebionka w rejonie olkuskim. Bytomski rejon złóż Zn-Pb ma jedynie znaczenie historyczne, natomiast złoża rejonu zawierciańskiego nie są dotychczas eksploatowane [13]. Złoża olkuskie eksploatowane są przez ZGH „Bolesław” S.A. natomiast chrzanowskie przez ZG „Trzebionka” S.A. zawartość metalu użytecznego w rudach złóż eksploatowanych przez TG „Trzebionka” S.A. jest niska i wynosi 3-3,3% Zn, natomiast złóż wykorzystywanych przez ZGH „Bolesław” S.A 4–4,2% Zn. W pro-

dukcji światowej najwięcej cynku wydobywa się w Azji, drugie miejsce zajmuje Ameryka Północna i Środkowa, a trzecie Oceania [14].

Zasoby geologiczne bilansowe krajowe rud cynku i ołowiu wynoszą 94,36 mln ton rudy zawierającej 4,06 mln ton cynku. Przy czym zasoby przemysłowe, czyli przeznaczone do eksploatacji w projekcie zagospodarowania złoża stanowią jedynie 15,9 mln ton w tym 0,7 mln ton cynku. Wydobywanie rud cynku i ołowiu w 2008 roku w Polsce wynosiło 4.065 tys. ton rudy, zawierającej 143 tys. ton cynku [15].

W tablicy 1 przedstawiono ważniejsze minerały cynku wraz z zawartością cynku.

Tablica 1. Ważniejsze minerały zawierające cynk [16]

Table 1. Major zinc minerals

Minerał		Maksymalna zawartość [% wag.]
Sfaleryt	ZnS (regularny)	67,1
Wurcyt	ZnS (heksagonalny)	67,1
Smitsonit	ZnCO_3	52,0
Cynkit	ZnO	80,3
Kalamin	$\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	58,5

Światową produkcję cynku metalicznego w 2008 przedstawia tablica 2.

Tablica 2. Światowa produkcja cynku w 2008 roku [17]

Table 2. World production of zinc in 2008

Region	Produkcja
Europa	2687
Azja	6309
Afryka	234
Ameryka	1986
Oceania	467
Ogółem	11683

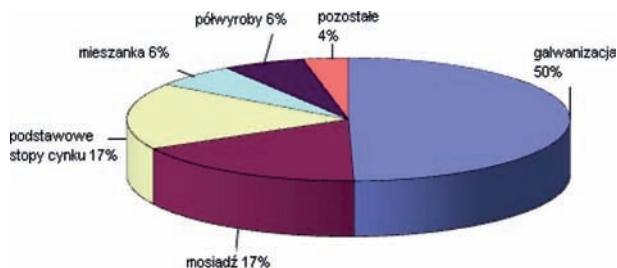
3. ZASTOSOWANIE CYNKU W GOSPODARCE

Cynk jest metalem szeroko stosowanym w licznych działach gospodarki, m.in. na:

- ochronne powlekanie innych metali zwłaszcza wyrobów stalowniczych – proces galwanizacji [18];
- elementy ogniw elektrycznych [19];
- niektóre części urządzeń radiowych i telegraficznych [19];
- kineskopy, komputery PC [19];
- w metalurgii do osrebrzania ołowiu lub cementacji metali bardziej elektrododatnich niż cynk z roztworów ich soli [19];
- jako osnowa lub składnik w stopach łożyskowych oraz stopach drukarskich [19];
- tlenek cynkowy ZnO – materiał dla przemysłu farbiarskiego, wchodzi w skład farb i emalii. Używa się go również w procesach wyrobu linoleum, opon samochodowych [19];
- siarczan cynkowy $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – używany jako odczynnik flotacyjny, oraz w przemyśle zapalczanym, włókienniczym i medycynie [19];
- siarczek cynkowy ZnS – w połączeniu z solami baru tzw. Litopon stosuje się w farbiarstwie [19];
- chlorek cynkowy ZnCl_2 – używany w przemyśle, jako środek przeciwgnilny do impregnowania drewna, w celu zapewnienia większej trwałości [19];

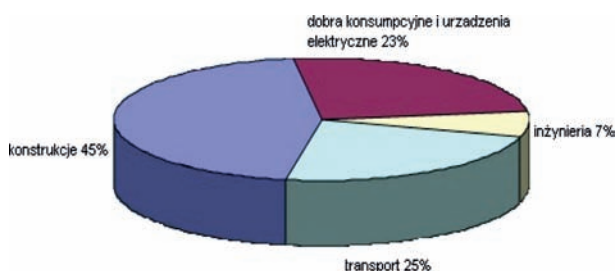
– medycyna, kosmetologia oraz środki dermatologiczne- zastosowanie dzięki właściwością przeciwwzapalnym i bakteriobójczym [19].

Stopy cynku: mosiądz – blachy, druty, rury, śruby; nowe srebro – ozdoby, sztuce, sprzęt medyczny; tombak – wyroby artystyczne i jubilerskie, instrumenty muzyczne; żal – okucia budowlane; durale cynkowe- wyrób elementów maszyn, tabory kolejowe, pojazdy samochodowe [20].



Rys. 3. Schemat pierwotnego wykorzystania cynku w gospodarce [5]

Fig. 3. Diagram of primary use of zinc in economy



Rys. 4. Schemat końcowego wykorzystania cynku w gospodarce [5]

Fig. 4. Amount of energy necessary for production of zinc

50% światowej produkcji cynku wykorzystywane jest do procesu galwanizacji stali przed procesem korozji. 19% wykorzystywane jest do produkcji mosiądzu, natomiast 16% do produkcji stopów cynku. Znacząca ilość cynku jest utylizowana do mieszanin tlenku cynku i siarczanu cynku wykorzystywanych w produkcji pokryć dachowych i rynien.

Wykorzystanie cynku w gospodarce możemy podzielić na pierwotne i końcowe, schematy powyższych zastosowań cynku przedstawiono na rysunku 3 i 4.

4. ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ CYNKIEM

- pył stalowniczy;
- szlam wielkopicowy;
- szlam konwertorowy;
- ścieki pochodzące z galwanizacji [11];
- zużyte baterie alkaiczne oraz cynkowo-węglowe;
- zużyte kineskopy, komputery, urządzenia radiowe i telegraficzne;

Wśród odpadów z hutnictwa cynku w największej ilości wytwarzane są żużle granulowane z pieców szybowych oraz żużle z pieców obrotowych stanowiących ok. 60% ogólnej ilości wytworzonych odpadów. Drugim co do wielkości rodzajem powstających odpadów są szlamy z oczyszczania gazów odlotowych stanowiące 17,5%

oraz zgary – 13%. Ilość pozostałych rodzajów odpadów z hutnictwa cynku mieszczą się w granicach od 1,8 do 4,5%.

Struktura gospodarki odpadami z hutnictwa jest następująca:

- odzysk – 98,8%;
- unieszkodliwianie poprzez składowanie – 1,2%;
- magazynowanie – 0,4%.

Odpadami odzyskiwanymi w 100% są: zgary, pyły z oczyszczania gazów odlotowych i żużle granulowane z pieców szybowych oraz z pieców obrotowych, a prawie w 100% szlamy z oczyszczania gazów odlotowych. Jedynymi składowanymi odpadami są żużle, które są deponowane w 66% [21]

Głównym kierunkiem wykorzystania odpadów takich jak; pyły, szlamy z oczyszczania gazów odlotowych, zgary, żużle jest ich powtórne zawracanie do procesów produkcyjnych jako materiału metalonośnego. Dodatkowo ok. 40% odpadów z hutnictwa cynku znajduje zastosowanie w innych kierunkach jak: drogownictwo, budownictwo, rekultywacja wyrobisk pokopalnianych [22].

5. PRODUKCJA CYNKU Z SUROWCÓW PIERWOTNYCH

Rosnące zapotrzebowanie przemysłu na metale nieżelazne w tym cynku, wiąże się z intensyfikacją i rozwojem przeróbki surowców naturalnych.

Metody produkcji cynku z surowców pierwotnych dzielimy na:

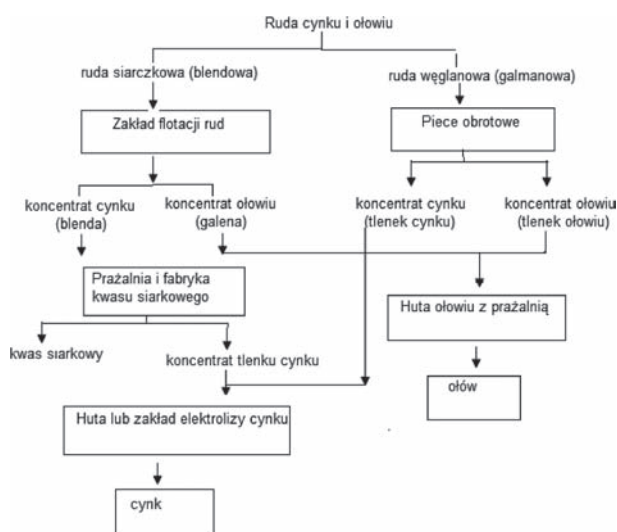
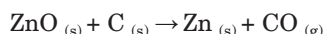
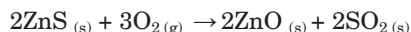
- pirometalurgiczne – gdzie tlenek cynku zredukowany jest węglem w piecach muflowych lub szybowych [23],
- hydrometalurgiczna – w którym tlenek cynku (prazonka) poddawana jest ługowaniu słabym roztworem kwasu siarkowego, powstały siarczan cynku stanowi elektrolit, z którego otrzymywany jest cynk [23],
- elektrolityczna tzw. elektrohydrometalurgiczna – obejmująca następujące operacje: przygotowanie koncentratu do ługowania, ługowanie roztworem kwasu siarkowego, oczyszczanie roztworu, przetańnianie i odlewanie cynku katodowego [24],
- elektrotermiczna – polegająca na otrzymywaniu cynku w piecach elektrycznych z wyprażonego koncentratu w wyniku redukcji tlenku cynkowego i destylacji cynku [25].

Produkcja cynku z surowców pierwotnych składa się z trzech etapów:

- Wzbogacanie rud w koncentraty- wydobywana ruda cynku jest zbyt uboga w cynk aby mogła być bezpośrednio wykorzystana jako materiał wsadowy w piecach hutniczych, gdyż koncentracja cynku w rudzie wynosi 5–15%. Podstawowym procesem wzbogacania rud cynkowo-olowiowych jest flotacja. W celu wzbogacenia rudy w cynk, przeprowadza się najpierw zgniatania, mielenie co umożliwia maksymalną separację cynku od innych minerałów [26]. Wzbogacona ruda zawiera ok. 55% Zn. Zwiększanie koncentracji cynku w rudzie przeprowadza się na miejscu w kopalni celem zmniejszenia kosztów transportu ;
- Prażenie koncentratów siarczkowych dla przemiany ich w postać tlenków – 95% światowej produkcji cynku pochodzi z blendy cynkowej (ZnS), koncentrat oprócz Zn zawiera ok. 25–30% siarki, żelaza, srebra,

ołowiu i innych towarzyszących złożu minerałów. Zanim metaliczny cynk zostanie odzyskany, poprzez wykorzystanie hydrometalurgicznych lub pirometalurgicznych metod skoncentrowana w rudzie siarka musi zostać usunięta. W tym celu stosuje się proces prażenia i spiekania. Koncentrat poddawany jest temperaturze większej niż 900°C, gdzie siarczek cynku przekształca się w aktywniejszy ZnO. W tym samym czasie siarka reaguje z tlenem przechodząc w SO₂, który później przerabiany jest H₂SO₄;

- Redukcja tlenków cynku do metali – proces redukcji przeprowadza się z wykorzystaniem drobno sproszkowanego węgla proces przebiega zgodnie z reakcją:



Rys. 5. Schemat produkcji cynku z surowców pierwotnych [29]

Fig. 5. Diagram of production zinc from raw materials

W wyniku szybkiej kondensacji par cynku otrzymujemy drobny proszek, zwany pyłem cynkowym [27]. Proces redukcji przeprowadzany jest w zamkniętych muflach szamotowych w temp. 1100–1300°C [28]

Na rysunku 5 przedstawiono schemat produkcji cynku z surowców pierwotnych.

6. PRODUKCJA CYNKU Z SUROWCÓW WTÓRNYCH

Ciągły rozwój gospodarki światowej jest przyczyną wzrostu zapotrzebowania na metale nieżelazne. Większa świadomość zagrożeń środowiska naturalnego zmniejszające się pokłady złóż naturalnych rud cynku przyczyniły się do rozwoju alternatywnych technologii

odzysku cynku z surowców wtórnych. Około 30% rocznego zużycia cynku z Europy stanowi cynk wtórny [30]. W odpadach hutniczych cynk zawartość waha się od kilku do kilkunastu procent w zależności od rodzaju odpadu.

W elektrycznych piecach łukowych (EAF) na Mg produktu powstaje 10÷15 kg pyłów, co – w odniesieniu do ówczesnej globalnej produkcji stali tą metodą – generuje m.in. 3,7 mln Mg pyłów w skali roku. Znacznie wyższe prognozowane ilości pyłów otrzymamy jeśli wziąć pod uwagę informacje podawane w pracy [31] oraz dane zamieszczone w roczniku statystycznym [32]. Jeśli pomnożyć wskaźnik 20 kg pyłów na Mg stali [31] przez globalną roczną produkcję stali surowej przy użyciu EAF i wynoszącą w 2010 roku 410,726 mln Mg, w wyniku otrzymujemy wielkość 8,2 mln Mg pyłów. Podczas produkcji stali w konwertorach tlenowych (LD) na Mg produktu powstaje – wg autorki pracy [33] – 8÷12 kg/Mg stali pyłów (szlamów – w przeliczeniu na stan suchy). Oszacowanie przez autorów pracy [34] łącznej ilości pyłów generowanych w konwertorach LD w skali światowej na poziomie 5÷7 mln Mg wydaje się być zasadne, bo przy ówczesnej produkcji stali tą metodą, wskaźnik wynosiłby m.in. 10 kg/Mg stali. Jeśli postąpić analogicznie jak w przypadku metody EAF, prognozowana wielkość łącznej ilości pyłów z konwertorów LD w 2010 roku, przy wykonanej produkcji w tym roku wynoszącej 988,592 mln Mg – [32], mieściłaby się w przedziale 7,9÷11,9 mln Mg. Z tego widać, że globalny przyrost roczny ilości pyłów generowanych przez podstawową metodę wytwarzania stali tj. konwertor LD, był bardzo duży i wyniósł w latach 2003÷2010 średnio m.in. 10%.

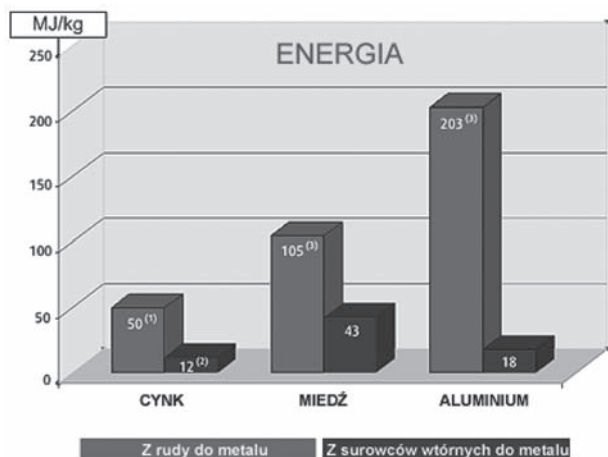
Sposób odzysku cynku zależy od formy materiału, zawartości cynku i poziomu stężeń innych zanieczyszczeń. Popioły powstające w trakcie cynkowania są zwykle mielone i poddawane segregacji. Tak wydzielona frakcja metaliczna jest przetapiana we wlewkę. Frakcję metaliczną powstającą podczas przerobu złomu samochodowego przetapia się w piecu płomiennym lub obrotowym. Materiały cynkonośne bogate w Zn (zanieczyszczone w niewielkim stopniu) stosowane są do produkcji bieli cynkowej.

Ilość energii potrzebnej do wyprodukowania cynku z rudy okazuje się niska, gdy ją porównać z ilością energii pochłanianej przy produkcji innych metali nieżelaznych stosowanych w budownictwie (aluminium, miedź, stal nierdzewna) – rys. 6. Odpowiednio mniejsza jest również emisja CO₂ i innych gazów cieplarnianych. Ponadto znacząco mniej energii wymaga odzysk cynku z surowców wtórnych niż jego wytwarzanie z rudy. Cena złomu cynkowego jest znacznie niższa niż cena czystych sztab cynkowych. Rozwój badań nad recyklingiem cynku umożliwi w bliskiej przyszłości zastąpienie stale rosnących ilości rudy cynkowej cynkiem pochodzącym z odzysku. Spowoduje to dalszy spadek zużycia energii [36, 37].

Tablica 3. Skład chemiczny (%mas.) pyłów i szlamów stalowniczych [35]

Table 3. Chemical composition (wt%) of steelmaking dust and sludge [35]

Pochodzenie pyłu i szlamu	Fe	CaO/SiO ₂	C	Zn	Na ₂ O+K ₂ O
pył ze stalowni elektrycznej	31,0÷32,0	1,1÷1,3	3,6	22,5÷25,0	2,3
pył ze stalowni konwertorowej	45,6÷59,8	9,7÷12,3	0,1÷1,78	2,72÷7,09	–
szlam ze stalowni konwertorowej	59,0÷63,7	1,5÷1,8	–	0,95÷1,45	0,35



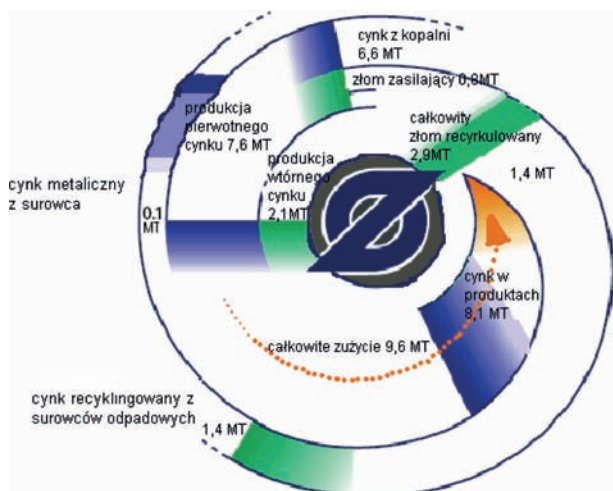
Rys. 6. Ilość energii potrzebna do wyprodukowania cynku, miedzi oraz aluminium

Fig. 6. Amount of energy needed to produce zinc, cooper and aluminum

Materiałami odpadowymi istotnymi dla procesu recyklingu są [38]:

- kawałki złomu miedzi oraz pyły z produkcji stopów miedzi – 32%;
- pozostałości po procesie galwanizacji – 23%;
- złom pochodzący z odlewania ciśnieniowego – 16%;
- złom blach stosowanych do pokrycia dachów – 10%;
- emisja pyłów podczas produkcji stali w EAF – 8%;
- pozostałości po procesach chemicznych – 4%;
- żużel z pieców hutniczych – 3%;
- frakcje uzyskane z przerobu złomu samochodowego i innego złomu stalowego, zawierające metale nieżelazne;
- pyły z filtrów przemysłowych – 3%;
- pozostałości kopalniane – 1%

Schemat obiegu recyklingu cynku przedstawiono na rysunku 7 [39].



Rys. 7. Szczegółowy schemat obiegu recyklingu cynku [39]

Fig. 7. Diagram of Enviroplast process [39]

Metody odzysku cynku z surowców wtórnych można podzielić na [39]:

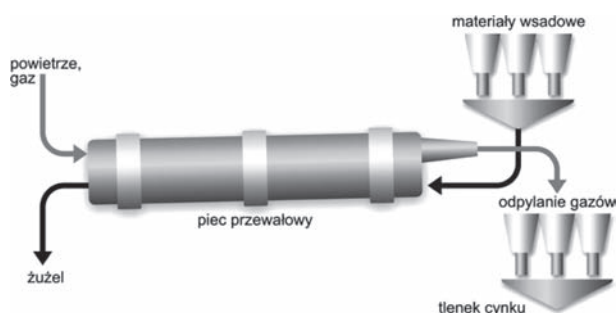
- pirometalurgiczne – polegające na wysokotemperaturowej przeróbce surowców metalonosnych;
- hydrometalurgiczne – wykorzystujące celem wydzielienia metali lub ich związków niskotemperaturowe

procesy chemiczne i fizykochemiczne przebiegające w roztworach wodnych.

6.1. METODY PIROMETALURGICZNE PRODUKCJI CYNKU Z SUROWCÓW WTÓRNYCH

6.1.1. Proces Wealza

Proces wymaga zawartości 18% Zn w pyle stalowniczym i w celu uzyskania takiego poziomu Zn stosuje się metody wzbogacania. Utworzona mieszkanka materiału wsadowego podaje się do pieca, gdzie następuje redukcja tlenków metali. Mieszaninę tlenków usuwa się z gazami i rozdziela w układzie oczyszczania gazów. Produktem jest surowy tlenek cynku o zawartości 55–58% Zn, który jest poddawany oczyszczeniu w celu usunięcia chlorków i fluorków, a następnie jest przekazywany do procesu elektrolitycznego otrzymywania cynku. Powstały żużel zostaje poddany kruszeniu z rozgniataciem i następnie wykorzystuje się go w budowie dróg jako materiał konstrukcyjny. Schemat procesu Wealza przedstawiono na rysunku 8 [40].



Rys. 8. Schemat procesu Wealza [41]

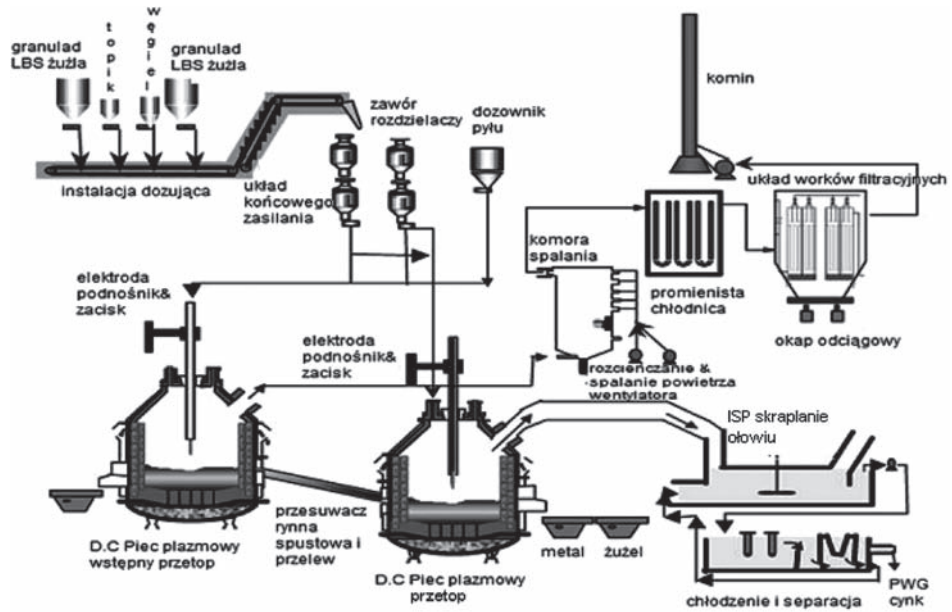
Fig. 8. Process Wealza

6.1.2. Proces Imperial Smelting

Proces umożliwia bezpośrednie przetwarzanie koncentratów i bogatych w cynk surowców wtórnych. Głównym źródłem energii jest koks. Oprócz zasadniczych produktów procesu – czyli cynku i ołowiu – powstaje także żużel, który znajduje zastosowanie w przemyśle budowlanym. Około 15% wytwarzanego na całym świecie cynku powstaje za pomocą tej metody. Etapy procesu to:

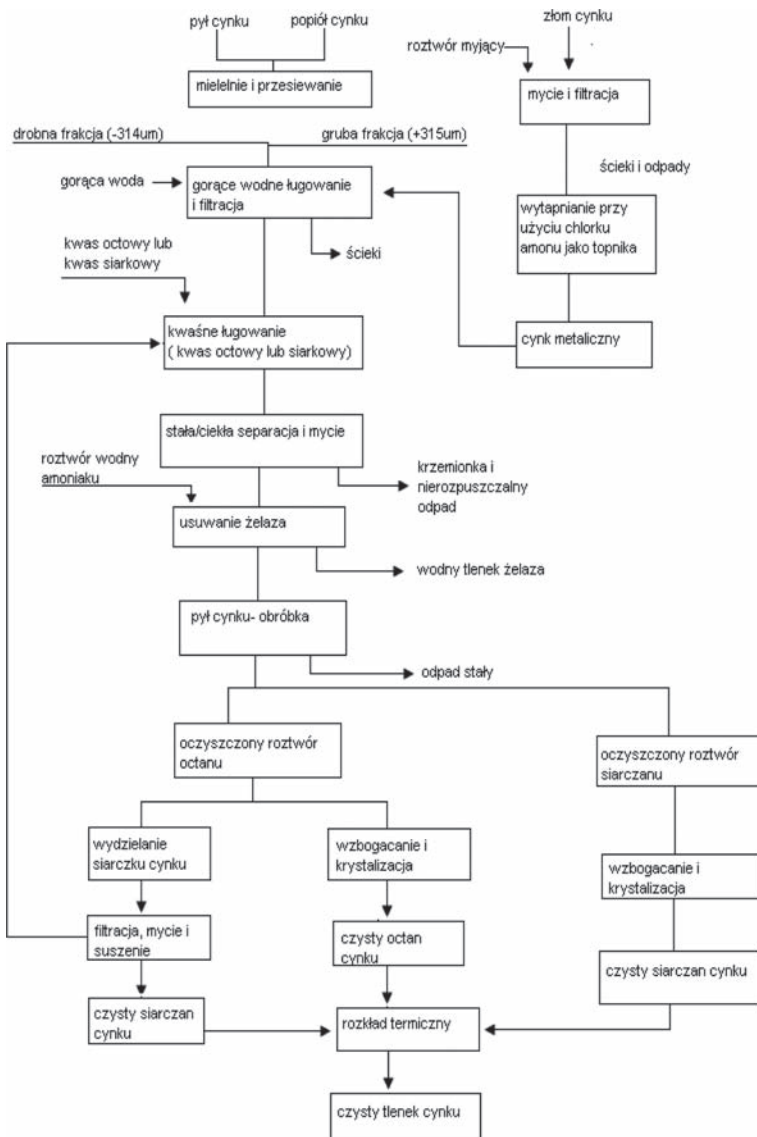
- brykietowanie – surowce wtórne oraz tlenek Wealza są poddawane brykietowaniu na gorąco;
- prażenie – następuje odsiarczanie koncentratów podczas prażenia do stanu spieczenia razem z materiałami odzyskanymi;
- redukcja oraz kondensacja w piecu ISP, gdzie gorące brykiety oraz spieki redukowane są koksem. Cynk odprowadzany jest razem z gazami pieca szybowego i kondensowany jako cynk surowy, natomiast ołów odkłada się w dolnej części pieca.

Celem uzyskania czystego cynku dodatkowo stosuje się dwustopniową destylację wg metody New-Jersey nazywaną termiczną produkcją cynku wysokiej czystości – cynk surowy z surowców wtórnych i pierwotnych destylowany jest w procesie jedno lub dwustopniowym [42].



Rys. 9. Schemat procesu Enviroplast [44]

Fig. 9. Process Enviroplast



Rys. 10. Przekrojowy schemat hydrometalurgicznego procesu odzysku cynku z surowców wtórnych

Fig. 10. Sectional diagram of hydrometallurgical zinc recovery process from recycled materials

5.1.3. Proces fumingowania

Proces ten wykorzystywany jest do odzysku cynku z żużli powstających przy produkcji ołowiu. Proces prowadzi się w piecach typu cyklonowego lub konwertorach. Temperatura procesu wynosi powyżej 1200°C, gdzie metale odparowują, tworząc mieszaninę tlenków. Powstały materiał wydzielany jest w filtrach workowych ze schłodzonych wcześniej gazów piecowych. Powstały żużel z procesu wykorzystywany jest w budownictwie [42].

5.1.4. Proces Enviroplas

W procesie tym materiałem wsadowym jest – granulowany żużel, – koks metalurgiczny wykorzystywany jako reduktor, dodatkowo mogą być dostarczane w sposób kontrolowany węgiel, węgiel drzewny i inne materiały węglonośne, które mogą być wykorzystywane jako środki redukcyjne. Oprócz wyżej wspomnianych materiałów wsadowych wykorzystuje się także pyły pochodzące z łukowych pieców elektrycznych, które poddawane są wstępnej obróbce celem usunięcia większości halogenków i innych niepożądanych substancji. Zasadniczy etap procesu przebiega w piecu plazmowym [43]. Cynk i tlenki ołowiu zawarte w ciekłej kąpieli są redukowane do par ich metali w temp. od 1400 do 1500°C i w ten sposób przechodzą do fazy gazowej. Z pieca następuje spust żużla oraz stopów żelaza. Ulatniający się cynk i ołów są wyprowadzane z pieca przez przewód z wyłożeniem ogniotrwałym i wyjściem do skraplacza ołowiu prowadzony w temp. 500–550°C, gdzie następuje ich kondensacja. Mieszanina cynkowo-ołowiowa jest ochładzana w celu separacji cynku w temp. 450°C. Produktem jest surowy cynk. Skroplony gaz odlotowy przechodzi przez komorę spalania i tlenki metali są wychwytywane w stacji filtrów workowych. Schemat procesu przedstawiono na rysunku 9 [44].

6.2. METODY HYDROMETALURGICZNE PRODUKCJI CYNKU Z SUROWCÓW WTÓRNYCH

Do najczęściej stosowanych procesów hydrometalurgicznych odzysku cynku z pyłów [45] i szlamów stalowniczych i wielkopieczowych zaliczamy: proces SERH,

proces Zincex, proces Ezinex, proces Cashman, proces Rezeda, proces Terra Gaia [39].

Proces SERH: polega na wstępnej separacji magnetycznej EAFD (Electric Arc Furnace Dust) Frakcja niemagnetyczna jest następnie ługowana roztworem zawierającym 240 g/l NaOH w temperaturze 95°C, podczas gdy frakcja magnetyczna, zawierająca ferryty cynku ługowana jest roztworem zawierającym 450 g/l NaOH w temperaturze 95°C [39].

Zmodyfikowany Proces Zincex: polega na ługowaniu EAFD roztworem H₂SO₄ w temperaturze 40°C. Roztwór po procesie ługowania jest oczyszczany i poddawany ekstrakcji [46, 47] Cynk otrzymywany jest z roztworu przez elektrolizę. Pozostałość po ługowaniu, zawierająca ołów i resztki cynku jest poddawana procesowi ługowania na gorąco [48].

Proces Ezinex: istotą procesu jest ługowanie amoniakalne EAFD. W wyniku procesu ługowania do roztworu przechodzi oprócz cynku Pb, Cu i Cd. Roztwór po ługowaniu oczyszcza się przez cementację, w wyniku czego otrzymuje się koncentrat bogaty w Pb. Cynk odzyskuje się z roztworu w postaci katod w procesie elektrolizy [49]. Proces Ezinex jest jedynym procesem hydrometalurgicznym stosowanym na skalę przemysłową. Stosowaną linię pilotową o zdolności przerobowej wynoszącej 10 tys. Mg EAFD/rok uruchomiono w 1996 r. we Włoszech. Przekrojowy schemat hydrometalurgicznego procesu odzysku cynku z surowców wtórnych przedstawiono na rysunku 10 [50].

7. PODSUMOWANIE

Należy podkreślić, że mimo tak wielu znanych procesów nadal są prowadzone badania na poziomie podstawowym nad nowymi metodami odzysku cynku z pyłów stalowniczych, także w kraju.

Biorąc pod uwagę treści niniejszego artykułu można stwierdzić, że negatywny aspekt procesu stalowniczego, jakim niewątpliwie jest generowanie dużych ilości pyłów, może mieć pozytywne rozwiązanie. Zawarty w pyłach cynk może być odzyskany z dodatnim efektem ekonomicznym, a ponadto neutralizacja odpadu niebezpiecznego to pożądany efekt ekologiczny.

LITERATURA

1. Hwong-wen Ma, Kazuyo Matsubae, Kenichi Nakajima, Min-Shing Tsai, Kung-Hsien Shao, Pi-Cheng Chen, Chia-Ho Lee, Tetsuya Nagasaka, Substance flow analysis of zinc cycle and current status of electric arc furnace dust management for zinc recovery in Taiwan; Resources, Conservation and Recycling, vol. 56, 2011, s.134-140
2. Encyklopedia powszechna PWN, tom 1, Wydawnictwo Zielona Sowa, 2009
3. Banaś J., Kilarska M., Pelek-Borkowski W., Mazurkiewicz B., Moskwa K., SolarSKI W., Stypuła B., Zawada J.: Chemia dla inżynierów, Wydział Odlewnictwa AGH, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo- dydaktyczne, Kraków 2008, s. 487
4. Lee I.D.: Związki chemia nieorganiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997, s. 383-392
5. WWW.zincworld.org 8.09.2010
6. Bielański A.: Podstawy chemii nieorganicznej, część 3, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998, s.258-261
7. Selectiv leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid, Hydrometallurgy, vol. 95, issue 3-4, 2009, s.179-182
8. Brożek M., Kijanka Z., Pudło W.: Możliwości podwyższenia stopnia utylizacji rud cynkowo-ołowiowych, materiały sympozjum, AGH, Kraków, 1988
9. Drzymała J.: Podstawy mineralogii, Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2001
10. Shiel A.E., Weis D., Orians K.J.: Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fraction during smelting and refining, Science of the total Environment, vol. 408, 2010, s. 2357-2368
11. Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.L.: Chemia nieorganiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, warszawa, 1995, 485
12. Duda R., Rejl L.: Wielka encyklopedia minerałów, 1994, s.164-165

13. Państwowy Instytut Geologiczny, Zakład Geologii Gospodarczej – Surowce Mineralne Polski – www.pgi.gov.pl 1.09.2010
14. Roman M., Międzynarodowe rynki metali i surowców mineralnych, Uczelniane wydawnictwo Naukowo-dydaktyczne, Kraków 2006, Geological Survey 2008, Mineral Commodity Summaries
15. www.pgi.gov.pl/surowce_mineralne/znpb.htm 7.09.2010
16. Nowak A., Ekologiczno-techniczne aspekty procesów pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu, Politechnika Krakowska, 2008
17. Ulewicz M., Siwka J.: Procesy odzysku i recyklingu wybranych materiałów, wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2010, s.243
18. Biddulph C., Marzano M.: Zinc planting, *Metal Finishing*, vol. 105, issue 10, 2007, p.282-290
19. Chodkowski Sz.: Metalurgia metali nieżelaznych, wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1971
20. Saternus M., Fornalczyk A., Dankymeyer-Lączny J.: Chemia ogólna dla metalurgów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007, s. 253
21. Stocks C., Wood J., Guy S.: Minimization and recycling of spend wastes from galvanizing plants, *Resources conservation and Recycling*, vol. 44, 2006, s. 153-166
22. Gordon R.B., Gracdel T.E., Bertman M., Fuse K., Lifset R., Rechberger H., Spataro S., The characterization of technological zinc cycle, *Resources conservation and Recycling*, vol. 39, issue 2, 2003, s.107, 135
23. Barcik J., Kopka M., Wala A.: Metalurgia ekstrakcyjna, tom 1, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1998, s. 264
24. Tabor A., Krakowska P.: Metalurgia, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 1999, s.101-105
25. Girczys J., Sobik-Szołtysek J.: Odpady przemysłu cynkowo-olowiowego, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002, s. 91
26. Feng L., Yang X., Shen O., Xu M., Jin B., Palletizing and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores, *Hydrometallurgy* 89, 2007, s.305-310
27. Sienko M.J., Plane R.A.: Chemia podstawy i zastosowanie, wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996, 558
28. Bielański A.: Chemia ogólna i nieorganiczna, wyd. VIII, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1982, s.645
29. Kubiak M., Paliński J., Metale Nieżelazne, Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, 1979
30. www.ippc.mos.gov.pl/BAT 7.07.2010
31. Guézennec A-G., Huber J-C., Patisson F. a. oth.: Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles, *Powder Technology*, 156 (2005), pp. 2-11
32. World Steel Association: Steel Statistical Yearbook 2011, Ed. World Steel Committee on Economics Studies – Brussels, 2011, pp. 3-5
33. Lis T.: Współczesne metody otrzymywania stali, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000
34. Kelebek S., Yörük S., Davis B.: Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching, *Minerals Engineering*, 17 (2004), pp. 285-291
35. Mróz J.: „Recykling i utylizacja materiałów odpadowych w agregatach metalurgicznych”. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006
36. "L'impact du zinc et de ses composés sur l'homme et l'environnement", P.Ciarletta et F.Van Assche, Colloque CEFRACOR – Le centre du zinc – Saint-Ouen – mars 1993
37. "Zinc in the environment", International Zinc Association, 1997 Edition
38. Chmielarz A., Wężyk W., Kamiński K., Bratek Ł., Malec W.: Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) wytyczne dla produkcji i przetwórstwa metali nieżelaznych. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2007
39. Ostrowska P., Mierzwa K.: Odzysk cynku z wybranych odpadów hutniczych, *Hutnik-Wiadomości Hutnicze*, nr 7, 2007, s. 369-373
40. Mager K., Meurer U., a oth.: Recovery of zinc oxide from secondary raw materials: New developments of Waelz process, *Recycling of Metals and Engineered Materials*, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, pp. 329-344
41. Kucharski M.: Recykling metali nieżelaznych, Wydawnictwa AGH, Kraków 2010
42. Assis G.: Emerging pyrometallurgical proces for zinc and lead recovery from zinc-bearing waste materials, *Zinc and Lead Processing Symposium*, Metallurgical Society of CIM, Calgary, Canada 1998
43. Barcza N.A., Robertson D.G.C., Schoukens A.F.S.: Enviroplas technology for the recovery of lead and zinc from lead blast furnace slags, *Proceedings of International lead and zinc study group 6th International Conference „Recycling lead and zinc into the 21st century*, Madrid, Spain, 1995
44. Abdel-Latif M.A.: Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the enviroplast process, *Minerals Engineering*, vol.15/2002, s.945-952
45. Gęga J.: Hydrometalurgiczna przeróbka pyłów z elektrostałowni, *hutnik – wiadomości hutnicze*, 6/2006, s.289-293
46. Turan M.D., Altundugan H.S., Tumen F., Recovery of zinc and lead from zinc plant residue, *Hydrometallurgy*, vol. 75, issue 1-4, 2004, s. 169-176
47. Diaz G., Martin C., Frias C., Sanchez F.: Emerging applications of ZINCEX and PLACID technologies, *JOM*, 2001, PP. 30-31. pp. 85-98
48. Zaydabadi B.A., Mowla D., Shoriat M.H., Kalajahi J.F., Zinc recovery from blast furnace flue dust, *Hydrometallurgy* 47, s. 113-125
49. Olper M.: The EZINEX process – a new way and advanced way zinc from a for electrowinning zinc from a chloride solution, *World Zinc '93*.g. Matthew (Ed.), Australian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, Australia, 1993, pp. 491-494
50. Olper M., Maccagni M.: From C.Z.O. to zinc cathode without any pretreatment, *The Ezinex process*, International Symposium on Lead and Zinc Processing, Johannesburg, South Africa, 2008