



# Sorpcja cynku na dolomicie ze złóż rudnych

## Sorption of zinc on dolomite from ore deposits

Janusz GIRCZYS<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Prof. dr hab. inż.; Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Utylizacji Odpadów i Ochrony Gleby; ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa; tel.: (+ 48-34) 325 09 17 wewn. 36; e-mail: jgircz@is.pcz.czest.pl

RECENZENCI: Prof. dr. eng. Sanda KRAUSZ, Prof. dr hab. Jerzy SABLIK

### Streszczenie

Oznaczano wielkość sorpcji cynku z roztworów wodnych na drobnoziarnistym dolomicie ze złoża rud Zn-Pb rejonu bytomskiego. Wykazano, że sorpcja ma charakter reakcji heterogenicznej, w której decydującym o wydajności czynnikiem jest dyfuzja substratów i produktów w warstwie przy powierzchni ziarna. Wskazano na warunki zmieniające wartość sorpcji i ich znaczenie dla możliwości wykorzystania drobnoziarnistego dolomitu jako podłoża składowisk, chroniącego przed migracją jonów metali ciężkich do środowiska.

Słowa kluczowe: sorpcja, dolomit, metale ciężkie, cynk, reakcja heterogeniczna, migracja jonów

### 1. Wprowadzenie

Deponowanie w środowisku materiałów zawierających metale ciężkie musi spełniać warunki skutecznej izolacji zapobiegającej migracji metali do otoczenia. Jednym z proponowanych rozwiązań takiej izolacji jest składowanie odpadów niebezpiecznych na aktywnym mineralnym podłożu [1,2,3]. Rozwiązanie takie zostało opracowane w wyniku wieloletnich obserwacji środowiska w otoczeniu składowisk przemysłu cynkowo-ołowiowego [4,5]. Wykorzystano je do składowania żużli z wytopu ołowiu w piecach Dürschla. Jako podłoże aktywne uniemożliwiające migrację jonów cynku, kadmu i ołowiu zastosowano w praktyce odpady flotacji blendy cynkowej. Głównym i równocześnie aktywnym składnikiem tych odpadów jest drobnoziarnisty dolomit. Materiał ten pozostawiony na powierzchni, poddany działaniu czynników zwietrzeniowych, pod wpływem infiltrujących wód zawierających jony metali ciężkich ulega przemianom składu ziarnowego i chemicznego. Charakter i wartość zmian jakie zaszły w ciągu kilkudziesięciu lat poddano analizie statystycznej [6]. Wyniki analizy wskazują, że przemiany te mogą mieć istotne znaczenie dla funkcjonowania aktywnego podłoża, które może zabezpieczyć środowisko w bardzo dużym okresie czasowym; praktycznie nieskończenie długo.

Żeby zweryfikować przemiany zachodzące w procesie blokowania jonów na barierze aktywnego pod-

### Summary

The value of sorption of zinc from water solutions on fine-grained dolomite coming from a Zn-Pb ore deposit of the Bytom area (Poland). It has been demonstrated that sorption has a nature of a heterogeneous reaction, in which the factor that decides on the efficiency is the diffusion of substrates and products in the layer close to grain surface. It has been pointed at the conditions changing the value of sorption and their importance for the possibility of using the fine-grained dolomite as a base of landfills, protecting against the migration heavy metal ions into the environment.

Keywords: sorption, dolomite, heavy metals, zinc, heterogeneous reaction, ion migration

### 1. Introduction

Depositing materials with heavy metal content in the natural environment must shall fulfil the conditions of effective isolation preventing the migration of metals into this environment. One of the proposed solutions of such an isolation is the deposition of hazardous waste on an active mineral base [1,2,3]. Such a solution has been developed as a result of many-years' observation of the environment in the surroundings of storage yards of waste from zinc-and-lead industry [4,5]. These have been used to storing slag from smelting lead in the Durschl furnaces. As an active bed prohibiting migration of zinc, cadmium and lead ions, the waste from flotation of zinc blende were used. The main, and, at the same time, component of fine-grained waste is dolomite. This material, when left on the surface and subject to the effects of weathering agents, undergoes, under the influence of infiltrating water containing heavy metal ions, the changes in the grain and chemical composition. The character and value of the changes that had taken place over the several tens of years, were subjected to a statistical analysis [6]. The results point out that these changes may be of importance for functioning of the active bed, which is capable to protect the environment over a very long time, practically infinite.

In order to verify the changes taking place in the process of blocking of the ions on the active bed

łoża wykonano laboratoryjne badania tego procesu. Powiązано w nich pomiar wartości sorpcji metali z określonymi warunkami uziarnienia sorbenta i jego składu. Obserwowane zależności mają istotne znaczenie dla praktycznego stosowania odpadowego dolomitu jako aktywnego podłoża składowisk przemysłu metali kolorowych.

## 2. Metody i zakres badań

### 2.1. Materiał

Badania prowadzono na próbkach dolomitu z dwu źródeł:

- drobnoziarnisty odpad poflotacyjny z nieczynnego od 50 lat osadnika, zawierający 80,5%  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
- rozdrobnione okazy dolomitu wybrane z gruboziarnistych odpadów górniczych, zawierające 92%  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

W obu przypadkach dolomit pochodził ze złoża kopalni rud Zn-Pb „Marchlewski” rejonu bytomskiego.

### 2.2. Badania sorpcji

Sorpcję prowadzono stosując mieszanie, w ciągu 2h, zawiesiny drobnoziarnistego dolomitu z roztworem zawierającym jony cynku. Po dwugodzinnym mieszanym próbkę pozostawiano na 24h po czym dekantowano 80% roztworu. Po dekantacji ponownie uzupełniano próbkę do pierwotnej objętości roztworem o stężeniu wyjściowym i powtarzano czynności mieszania i sedymentacji. Operację powtarzano dziesięciokrotnie z tą samą próbką sorbenta. Z różnicy stężeń przed kontaktem roztworu z próbką dolomitu i po kontakcie, liczono wartość sorpcji z pojedynczych porcji sorbenta i sumaryczną – narastająco.

Roztwory cynku sporządzano na wodzie dejonizowanej z azotanu cynku cz.d.a.; pH roztworu ustalano na poziomie 3–7 używając kwasu azotowego. Stosunek sorbenta do sorbatu  $s : c = 1 : 10$  — wagowo.

### 2.3. Metody pomiarowe

Analizę stężenia cynku w roztworach prowadzono zgodnie z normą PN-92/C-04570/01. Używano spektrometru adsorpcji atomowej typ TRCHNOTRON-640 przystosowanego do pracy z płomieniem acetyleno-powietrznym.

Próbki sorbenta (drobnoziarnisty dolomit) poddawano analizie granulometrycznej i analizie termogravimetrycznej.

Analizy granulometryczne wykonano używając laserowego analizatora uziarnienia LAU-10. Zakres pomiarowy aparatu obejmuje uziarnienie od 1,5 do 200  $\mu\text{m}$ ; wydruk zakresu 0-15  $\mu\text{m}$  pochodzi z aproksymacji.

barrier, the laboratory investigation of this process was carried out. The measurement of the value of metal sorption with defined grain-size state of the sorbent and its composition were interrelated. The observed relationships are of importance for practical application of waste dolomite, considered as an active bed of storage yards of non-ferrous metals.

## 2. Methodology and scope of testing

### 2.1. The material

The tests were performed on the dolomite samples taken from two sources:

- fine-grained post-flotation waste from the settling pond inactive for 50 years, and containing 80.5 %  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ,
- crushed dolomite specimens selected from coarse-grained mining waste, and containing 92%  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ .

In both cases, dolomite was taken from the “Marchlewski” Zn-Pb mine from the Bytom area.

### 2.2. Investigation of sorption

The sorption was conducted by mixing the suspension of fine-grained dolomite, over the 2h period of time, with the solution containing zinc ions. After the sample have been mixed for two hours, it was left for 24 hours, and then 80% of solution decanted. After the process of decantation has been finished, the sample was again filled up to the primary volume, and the functions of mixing and decantation were repeated. This operation was repeated ten times with the same sorbent sample. From the difference of concentrations before the contact of the solvent with the dolomite sample, and after the contact, the values of sorption were calculated for individual portions of sorbent, and the total value-increasingly.

The solutions of zinc were prepared using de-ionised water and analytically pure zinc nitrate. The pH of the solution was set at a level of 3–7, with the use of nitric acid. The proportion of sorbent to sorbate  $s:c= 1:10$  — by weight.

### 2.3. Measuring methods

An analysis of zinc concentration in the solutions was conducted in accordance with the PN-92/C-04570/01 standard. A Techtron-640 atomic adsorption spectrometer was used, adapted to work with acetylene-air flame.

The samples of sorbent (fine-grained dolomite) were subject to the grain-size and thermogravimetric analyses.

The grain-size analysis was performed using the LAU-10 laser grain-size analyser. The measuring range of the instrument includes the range of grain size from 1.5 to 200  $\mu\text{m}$ . The printout of the range 0–1.5  $\mu\text{m}$  comes from an approximation.

Analizę termogravimetryczną wykonywano używając derywatografu typu LABSYS TG-DTA/DSC.

#### 2.4. Zakres badań

Badaniami objęto sorpcję cynku z roztworów o stężeniu 20-100mg/dm<sup>3</sup>. Sorbentem był materiał o uziarnieniu +50-200µm wydzielony na mokro przy pomocy sit. Wielokrotna sorpcja z każdorazowo odnawianego roztworu modeluje proces ciągły. Zakresem badań objęto ponadto sorpcję z roztworów zawierających jony chlorkowe i amonowe w stężeniach przy których jon cynku występuje w postaci kompleksu.

Próbki sorbenta przed i po sorpcji poddawano analizom – ziarnowej i termogravimetrycznej.

Nie rejestrowano jednak, stosując tę metodę, przemian o wartości przekraczającej błąd pomiaru.

### 3. Wyniki badań

Niezależnie od odczynu roztworu z którego prowadzono sorpcję cynku na odpadach flotacji blendy pH po procesie stabilizowało się w przedziale 7,3–8,0. Sorpcja z roztworów o pH=3 była wyraźnie niższa. W zakresie który najlepiej odpowiada naturalnym roztworom wodnym tj. w pH 5–7 sorpcja rosła wraz z liczbą wprowadzanych porcji sorbatu. Nie obserwowano punktu przekroczenia pojemności sorpcyjnej dla wprowadzanych nowych dawek roztworzonego cynku, nawet przy stężeniu 100mg/dm<sup>3</sup>.

Również na próbce dolomitu wydzielonej z rozdrobionej skały sorpcja rosła wraz z kolejnymi porcjami sorbatu. Niemniej wartość jej była 2–3 krotnie mniejsza niż na odpadzie flotacyjnym, mimo zbliżonego składu ziarnowego obu próbek [rys.1 i 2] oraz wyższej zawartości CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> w próbce uzyskanej z rozdrobionego okazu skalnego [rys.3 i 4].

Czysty chemicznie CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> przy całkowitym rozkładzie termicznym traci 47,73% masy. Do analizy termogramów przyjmujemy, że w temp. 700°–795°C rozkłada się węglan magnezu. Drugi pik występujący w zakresie 795°–870°C odpowiada rozkładowi węglanu wapnia. Z wykresów wynika, że w obu próbkach Mg i Ca występują w stosunku molowym 1:1. Nie obserwuje się efektów wzbogacenia żadnej z próbek w wapień. Próbka wydzielona z okazu skalnego zawiera 90% czystego minerału. Zawartość dolomitu w próbce pochodzącej z odpadów flotacyjnych jest nieco niższa (80,4%). Słabo zaznaczony egzotermiczny pik na krzywej DTA [rys.3] świadczy o występowaniu markasytu w odpadach flotacyjnych. Nie rejestruje się go w próbce pozyskanej z okazu skalnego [rys.4].

The thermogravimetric analysis was performed using a LABSYS TG-DTA/DSC derivatograph.

#### 2.4. Scope of testing

The sorption of zinc from solutions with concentrations from 20 to 100 mg/dm<sup>3</sup> was investigated. As sorbent, the material with the grain size of + 50- 200 mm, separated using the wet method by means of screens. The multiple sorption from the solution renewed each time models a continuous process. The scope of testing included additionally the sorption from solutions containing chloride and ammonium ions with concentrations at which the zinc ion exists in the form of a complex.

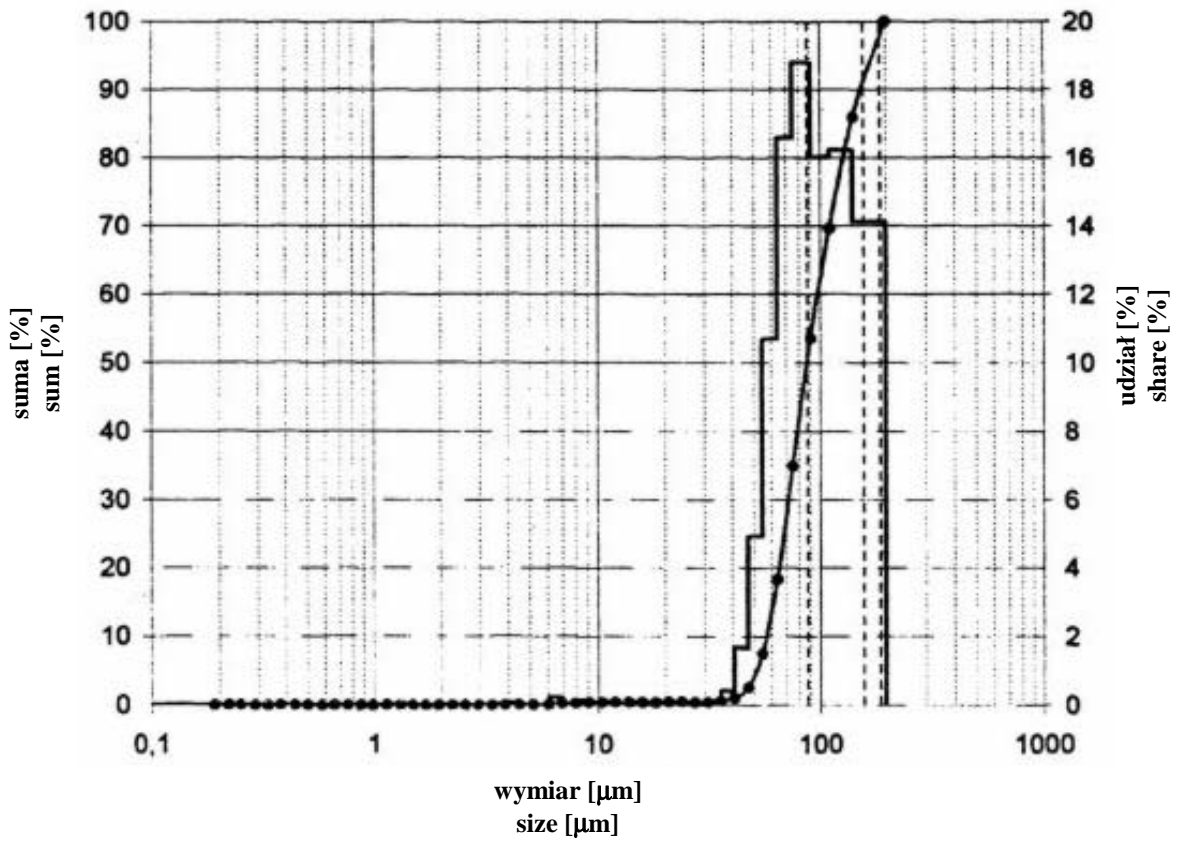
The sorbent samples, before and after sorption were subject to grain- size and thermogravimetric analyses. However, in the course of using this method, no change has been recorded with a value exceeding the measurement error.

### 3. Results of tests

Irrespective of reaction of the solution from which the sorption of zinc on the flotation waste of blende, the pH became stabilised in the range 7.3–8.0. The sorption from solutions with pH=3 was distinctly lower. In the range which best corresponds with natural water solutions, that is with pH from 5 to 7, the sorption increased with the number of introduced doses of sorbate. No point was observed of exceeding the sorption capacity for the introduced new doses of dissolved zinc, even at the concentration of 100 mg/dm<sup>3</sup>.

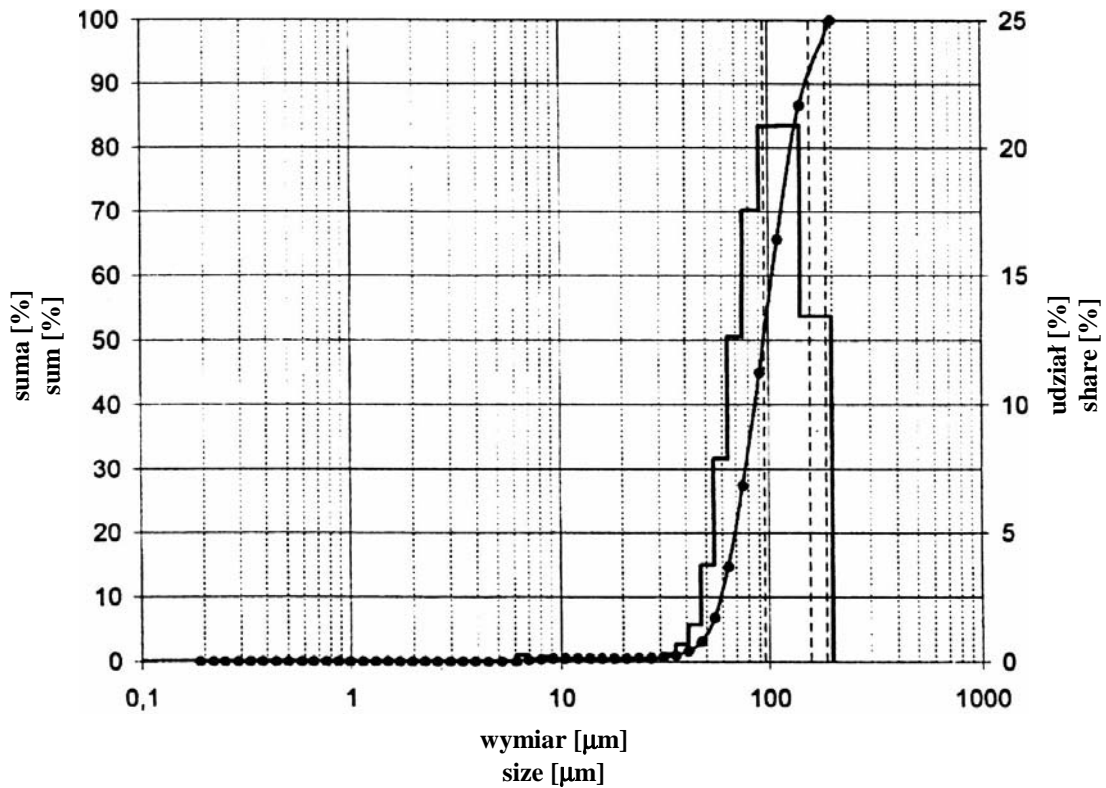
Also on the dolomite sample separated from broken up rock, the sorption increased in parallel with consecutive portions of sorbate. Nevertheless, this value was 2–3 times lower as compared to the flotation tailings, despite the similar grain- size composition of both samples [Figs. 1 and 2] and higher content of CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> in the sample obtained from the broken up rock specimen [Figs. 3 and 4].

Chemically pure CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> loses 47.73% of its mass at complete thermal disintegration. In analysing the thermograms it is assumed that in the temperature range 700°–795°C magnesium carbonate undergoes decomposition. The second peak appearing in the range 795°–870°C corresponds with the decomposition of calcium carbonate. From the diagrams it follows that in both samples magnesium and calcium occur in the molar ratio 1:1. No effect of enrichment of any of the samples in calcium has been observed. The sample separated from the rock specimen contains 90% of pure mineral. The content of dolomite in the sample coming from flotation tailings is slightly lower (80.4%). The weakly marked exothermal peak on the DTA curve evidences the presence of marcasite in the flotation tailings. It has not been observed in the sample taken from the rock specimen [Fig. 4].



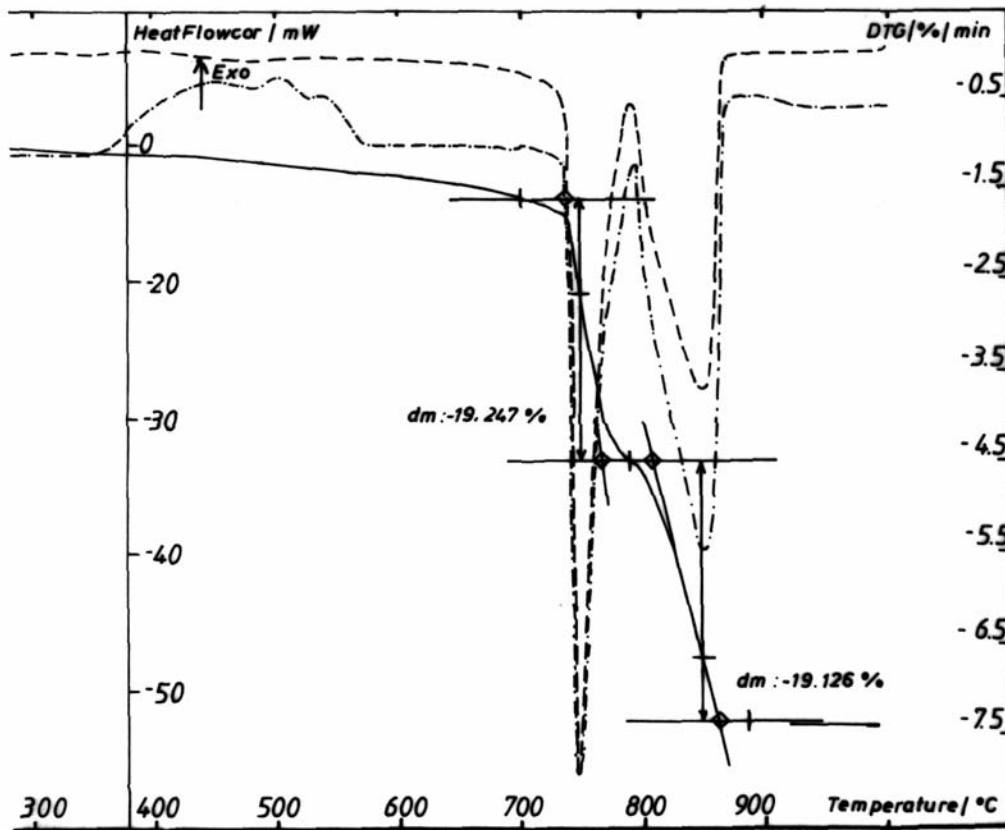
Rys.1  
Skład ziarnowy próbki wydzielonej z odpadów flotacyjnych

Fig. 1  
Grain-size composition of sample separated from flotation tailings



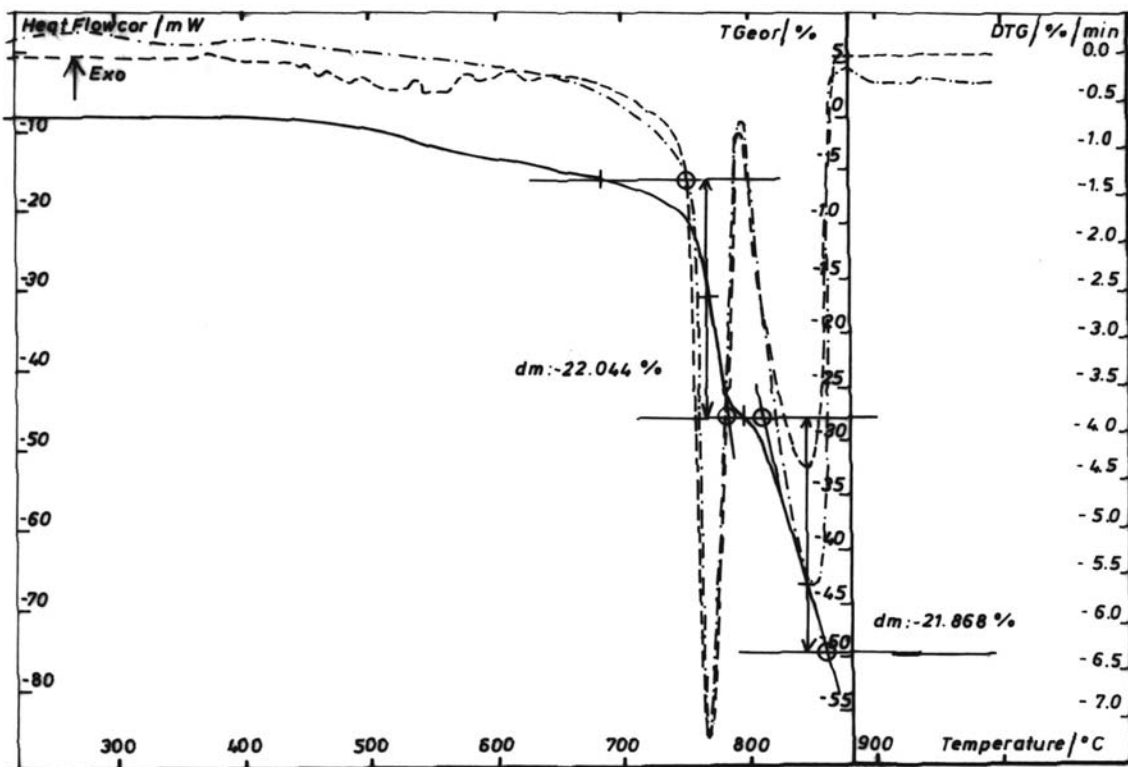
Rys.2  
Skład ziarnowy próbki z rozdrobionego okazu skalnego

Fig.2  
Grain- size composition of sample from broken up rock specimen



Rys.3  
Derywatogram próbki wydzielonej  
z odpadów flotacyjnych

Fig.3  
Derivatogram of sample separated  
from flotation tailings



Rys.4  
Derywatogram próbki z rozdrobionego okazu skalnego

Fig.4  
Derivatogram of sample from broken up rock specimen

Wyniki sorpcji cynku przedstawiono w tabeli 1 i na wykresach rys.5.

W tabeli 1 ujęto wyniki sorpcji prowadzonej na próbce pochodzącej z odpadów flotacyjnych w warunkach skrajnych liczby porcji sorbatu i stężeń roztworu.

Na wykresie [rys.5] przedstawiono sorpcję na dolomicie jako funkcję ilości podanych porcji roztworu cynku.

The results of sorption of zinc are presented in Table 1 and on the diagrams, Fig.5.

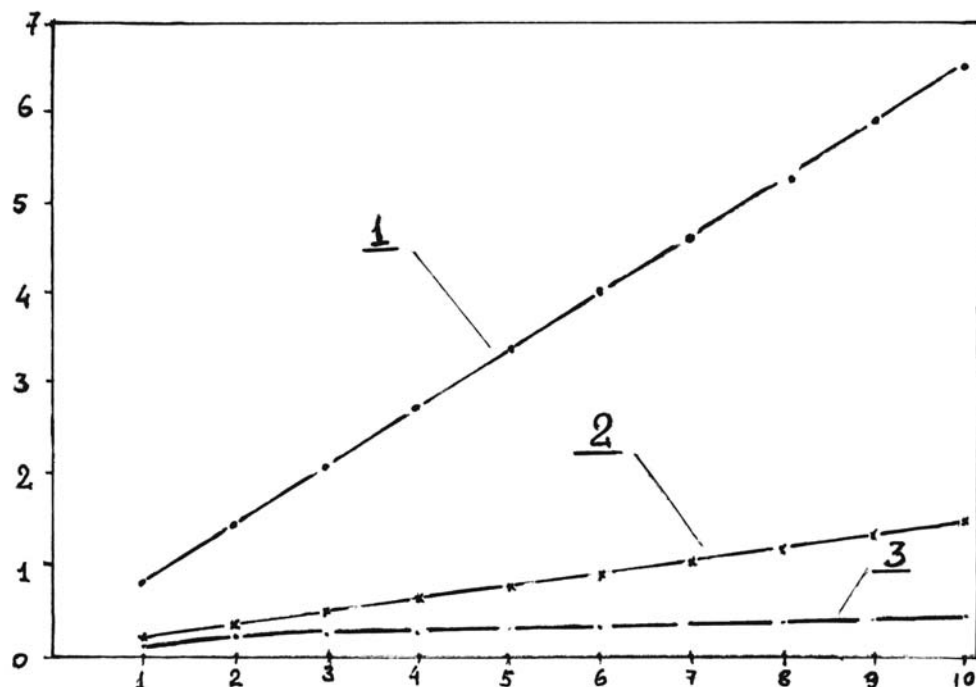
Table 1 includes the results of sorption conducted on a sample coming from flotation tailings in the extreme conditions of the number of sorbate portions and concentrations of the solution.

The diagram in Fig. 5 presents the sorption on dolomite as a function of the number of introduced portions of zinc solution.

Tablica 1  
Wpływ warunków sorpcji na usuwanie cynku z roztworu [%]

Table 1  
Effect of conditions of sorption on removal of zinc from the solution [%]

Warunki sorpcji Conditions of sorption			Wyadsorbowanie z wprowadzonych porcji, [%] Adsorbed value from introduced portions, [%]
pH	Stężenie Zn, [mg/dm <sup>3</sup> ] Zn concentration, [mg/dm <sup>3</sup> ]	Sorbat Liczba wprowadzonych porcji Sorbent Number of portions introduced	
5	20	1	95
		10	87,5
	100	1	83
		10	50
7	20	1	94,5
		10	86
	100	1	81
		10	78



Rys.5  
Wartość sorpcji Zn z roztworów:

1. stężenie 100mg/dm<sup>3</sup>, pH=7 na odpadzie flotacyjnym
2. stężenie 20mg/dm<sup>3</sup>, pH=5 na odpadzie flotacyjnym
3. stężenie 20mg/dm<sup>3</sup>, pH=5 na rozdrobionym dolomicie

Fig. 5  
Value of Zn sorption from solutions:

1. concentration 100 mg/dm<sup>3</sup>, pH=7 on flotation tailings
2. concentration 20 mg/dm<sup>3</sup>, pH=5 on flotation tailings
3. concentration 20 mg/dm<sup>3</sup>, pH=5 on broken up dolomite

#### 4. Omówienie

Cynk jest jednym z metali kolorowych występujących w dużych koncentracjach w odpadach lokowanych na składowiskach. Równocześnie posiada wysoką zdolność do migracji w środowiskach wodnym i glebowym. Dlatego wybrano właśnie ten metal do przesłedzenia skuteczności sorpcji na materiale aktywnym jakim jest drobnoziarnisty dolomit. W badaniach stosowano dużo wyższe stężenia od występujących w przyrodzie i duże dawki sorbatu. Mimo to pojemność sorpcyjna dolomitu nie została przekroczona w żadnej z prowadzonych prób.

Geometryczna powierzchnia właściwa próbki sorbenta, wyliczona przy założeniu rozmiarów średnich ziarna w dolnej granicy składu ziarnowego [rys.1 i 2] to jest  $d = 60 \mu\text{m}$  i gęstości ziarna dolomitu  $\rho = 2,5 \text{g/cm}^3$  wyniesie

$$P = \frac{6}{\rho \cdot d} = 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$$

gdzie:

- $P$  — powierzchnia  $\text{m}^2/\text{g}$
- $\rho$  — gęstość  $2,5 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$
- $d$  — średnica  $60 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

W rzeczywistości średnica ziarna  $d_{50} \approx 90 \mu\text{m}$  czemu odpowiada mniejsza powierzchnia właściwa. Największa, ale nie przekraczająca pojemności sorpcja wyniosła  $6,5 \text{ mg/g}$ . Średnica atomu cynku ma wymiar  $133 \text{ pm}$ . Oznacza to, że jako element pełnego pokrycia może on zająć powierzchnię ok.  $1,77 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . Masa  $6,5 \text{ mg}$  cynku zawiera  $n = 6 \cdot 10^{19}$  atomów. Zaadsorbowana w jednej warstwie powinna zająć powierzchnię  $1,062 \text{ m}^2$ . W przypadku sorpcji na  $1 \text{ g}$  sorbenta odpowiada to 27 krotnemu pełnemu pokryciu powierzchni geometrycznej. Taki wynik nie może być spowodowany rozwinięciem powierzchni ani dyfuzją produktów reakcji do wnętrza ziarna. *Jedynym rozwiązaniem jest odprowadzanie produktów reakcji zachodzącej na powierzchni poza obszar reakcji i ciągłe odnawianie się zdolności powierzchni do reakcji z jonami metalu.* Masa i przekrój ziaren maleją przy tym wskutek reakcji, której szybkość można zapisać [7] równaniem

$$N = k c^m \pi d^2$$

gdzie:

- $N$  — liczba moli reagujących w jednostce czasu
- $k$  — stała szybkości reakcji na jednostce powierzchni
- $c$  — stężenie substratu w cieczy
- $d$  — średnica ziarna kulistego
- $m$  — rząd reakcji

#### 4. Discussion

Zinc is one of non-ferrous metals that appear in large concentrations in the waste material deposited in the landfills. At the same time, it has a high migration capability both in the water and soil environment. Therefore, this metal has been selected to determine the effectiveness of sorption on such an active material as fine-grained dolomite. In the tests, much higher concentrations as compared to those existing in the natural state, as well as high doses of sorbent were used. In spite of this, the sorption capacity of dolomite was not exceeded in any of the tests conducted.

The geometrical specific surface of the sorbent sample, calculated on the basis of mean grain size in the lower limit of the grain-size composition [Figs. 1 and 2], that is  $d = 60 \mu\text{m}$  and density of dolomite particle  $\rho = 2.5 \text{ g/cm}^3$  is

where:

- $P$  — surface  $\text{m}^2/\text{g}$
- $\rho$  — density  $2,5 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$
- $d$  — diameter  $60 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

In real conditions, the grain diameter  $d_{50} \approx 90 \mu\text{m}$ , which is related to a smaller specific area. The highest sorption, but not exceeding the volume, was  $6.5 \text{ mg/g}$ . The diameter of zinc atom is  $133 \text{ pm}$ . This means that as an element of full coverage, it can take an area  $1.77 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . The mass of zinc of  $6.5 \text{ mg}$  contains  $n = 6 \cdot 10^{19}$  atoms. When adsorbed in a single layer, it should take an area of  $1.062 \text{ m}^2$ . In the case of sorption of  $1 \text{ g}$  of sorbent, this corresponds to 27 times repeated full coverage of the geometrical surface. Such a result can not be caused by neither the expansion of the area nor the diffusion of reaction products into the interior of the grain. *The only solution is to take the products of reaction occurring at the surface out of the reaction are, and continuous renewal of the surface to reaction with the metal ions.* The mass and cross-section of the grains decrease correspondingly in consequence of a reaction, the rate of which can be written [7] in the form of an equation

Where:

- $N$  — number of moles reacting in a unit of time
- $k$  — constant of reaction rate at the unit area
- $c$  — concentration of substrate in the liquid
- $d$  — diameter of spherical grain
- $m$  — reaction order.

Interesującym zjawiskiem jest dwu-, a nawet trzykrotnie niższa sorpcja na próbce sorbenta pochodzącej z rozdrobionego okazu dolomitu (krzywa 3 na rys.5) w stosunku do sorpcji na dolomicie odpadowym (krzywa 2).

W reakcji heterogenicznej na wydajność może mieć wpływ:

1. transport materiału z cieczy do powierzchni ziarna,
2. dyfuzja w głąb ziarna (pory, szczeliny),
3. adsorpcja na powierzchni,
4. reakcja na powierzchni,
5. desorpcja produktów reakcji,
6. dyfuzja z głębi ziarna,
7. przejście produktów do fazy ciekłej.

Traktując sorpcję na próbkach dolomitu jako proces heterogeniczny z odprowadzaniem produktu z fazy p[owierzchniowej można szukać przyczyny różnic analizując wymienione etapy reakcji. W warunkach doświadczenia różnice te mogą występować wyłącznie na etapach 2 i 6 tj. dyfuzji w rozwiniętej powierzchni ziarna. Różnice uziarnienia [rys. 1, 2] i składu [rys. 3, 4] nie mogą być przyczyną gorszej sorpcji na próbce pochodzącej z rozdrobionego okazu skalnego. Wydajność reakcji jest oceniana na podstawie spadku stężenia cynku w roztworze w określonym czasie. Można więc uznać, że przyczyną są różnice w kinetyce procesu. Próbka z odpadów flotacyjnych pozostających w warunkach hipergenicznych co najmniej przez 50 lat mogła ulegać przemianom nie rejestrowanym w pomiarze uziarnienia i termogravimetrycznym. Mimo to mogło nastąpić rozwinięcie powierzchni ziarna zmieniające jej rozmiar i warunki dyfuzji.

Praktyczny wniosek jest korzystny dla składowania odpadów zawierających metale ciężkie na podłożu drobnoziarnistego dolomitu. Skuteczność eliminacji jonów metali ciężkich będzie zależała od warunków kontaktu ciecz-ziarno i będzie miała charakter rosnący z upływem czasu składowania. Trzeba podkreślić, że z wiekiem składowiska wiąże się również poprawa warunków uszczelnienia warstwy podłoża wynikająca z pomniejszenia ziarn i ich przemieszczania.

Najlepszą sorpcję obserwowano w przypadku roztworów rozcieńczonych. Z roztworów o stężeniu cynku 20 mg/dm<sup>3</sup> wyadsorbowanie przekracza 95%. W przypadku stężeń wyższych udział niewysorbowanego metalu rośnie. Obecność w roztworze takich ligandów jonu Zn<sup>2+</sup> jak Cl<sup>-</sup> i NH<sup>4+</sup> nie wpływa na % wysorbowanego metalu. Wskazuje to na silne przesunięcie równowagi reakcji od utworzonego kompleksu do wiązania na powierzchni dolomitu. Ten wynik minimalizuje obawy przed niekontrolowanym uruchomieniem migracji jonów metalu do

An interesting phenomenon is the two- or even three times lower sorption on the sample of sorbent coming from a crushed dolomite specimen (curve 3, Fig. 5), in relation to sorption on the waste dolomite (curve 2).

The efficiency of a heterogeneous reaction can be influenced by:

1. transport of material from the liquid to the grain surface,
2. diffusion into the depth of the grain (pores, fissures),
3. adsorption on the surface,
4. reaction on the surface,
5. desorption of reaction products,
6. diffusion from the depth of grain,
7. transition of products into the liquid phase.

By considering the sorption on dolomite samples to be a heterogeneous process with removal of the product from the surface phase, one can look for the differences by analysing the specified phases of reaction. In the conditions of the experiment, these differences can appear only in the phases 2 and 6, that is in the diffusion in a developed grain surface. The differences in the grain size [Figs. 1, 2] and composition [Figs. 3, 4] can be a cause of worse sorption on a sample coming from a crushed rock specimen. The efficiency of the reaction is evaluated on the basis of the drop of zinc concentration in the solution in a given time. Therefore one can assume that the cause of this are the differences in the kinetics of the process. A sample of flotation tailings remaining in the hypergeneous conditions at least for 50 years could have been subject to changes not recorded in the measurement of the grain size and thermogravimetric one. In spite of this, the expansion of the grain surface could take place, changing its size and conditions of diffusion.

Practical conclusions are advantageous in relation to deposition of waste containing heavy metals on the basis of fine-grained dolomite. The effectiveness of elimination of heavy metal ions will depend on the conditions of the liquid-grain contact, and will present an increasing trend with the lapse of storage time. It should be emphasised that in parallel with increasing age of the landfill, the isolation conditions of the base layer will be improved in consequence of reduction of the size of grains and their displacement.

The best sorption was observed in the case of dissolved solutions. The ratio of adsorbance from solutions with zinc concentration of 20 mg/dm<sup>3</sup> is 95%. In the case of higher concentrations, the contribution of non-adsorbed metal increases. The presence in the solution of such ligands of Zn<sup>2+</sup> as Cl<sup>-</sup> and NH<sup>4+</sup> does not affect the percentage of adsorbed out metal. This points to a strong shift of the equilibrium of the reaction from the formed complex to the fixation on the surface of dolomite. This result minimises the anxiety about the non-controlled start of migration



środowiska, zależnym od postaci w której wystąpi w odpadzie.

Model heterogeniczny reaktora chemicznego wypełnionego ziarnem, które podlega rozтворzeniu, przyjęty dla podłoża aktywnego ma swoje konsekwencje. Wskazuje nie tylko na konieczność uwzględnienia dynamicznych warunków wynikających z siedmiu etapów reakcji. Jako istotny czynnik optymalizacji procesu sorpcji należy uznać w tym przypadku czas kontaktu roztworu z ziarnem, a więc warunki przepływu. Cennych informacji mogą także dostarczyć badania produktów sorpcji i warunków usuwania ich z przestrzeni reakcji. Badania te będą niezbędne dla opracowania dojrzałych technicznie rozwiązań składowania na aktywnym podłożu z drobnoziarnistego dolomitu zdolnego do heterogenicznej reakcji z infiltrującym roztworem.

## 5. Wnioski

- Sorpcja cynku z roztworów wodnych na dolomicie przebiega z ciągłym odtwarzaniem zdolności powierzchni ziarna do reagowania z jonami metalu.
- Mechanizm sorpcji w którym odnawia i rozwija się powierzchnia ziaren sorbenta powoduje, że skuteczność blokady migracji jonów metali na podłożu składowiska z drobnoziarnistego dolomitu rośnie z czasem.
- Odpad flotacyjny przebywający wiele lat na składowisku posiada wielokrotnie większą aktywność sorpcyjną w stosunku do świeżo uzyskanych ziaren z rozdrobnionego okazu skalnego.
- Nie rejestruje się określonego poziomu sorpcji odpowiadającego maksymalnej pojemności sorbenta. Wydajność reakcji zależna jest od czasu kontaktu i stopnia zniekształcenia ziaren.
- Ze wzrostem stężenia sorbentu udział procentowy wyadsorbowania jonów metalu z roztworu maleje sukcesywnie.
- Konieczna jest weryfikacja tezy, że skuteczność blokowania migracji jonów metali ciężkich na warstwie wykonanej z drobnoziarnistego dolomitu zależy przede wszystkim od czasu kontaktu, co wiąże się ze współczynnikiem wodoprzepuszczalności. Nieistotną jest natomiast ilość nagromadzonego materiału aktywnego; gdy zapewni się odpowiednie warunki stężeń wyjściowych i filtracji roztworu.

of metal ions to the environment, depending on the form in which it will appear in the waste.

The heterogeneous model of a chemical reactor filled with grains, and subject to dissolution, assumed for an active base has its own consequences. This points not only to the necessity of considering the dynamic conditions resulting from seven stages of the reaction. As an important factor of optimisation of the process of sorption, one can recognise, in this case, the time of contact of the solution with the grain, namely the conditions of flow. Valuable information can also be obtained from investigation of the sorption products and conditions of their removal from the reaction area. These investigations will be necessary for elaborating the technically grown-up solutions of storing on an active base of fine-grained dolomite, being capable to enter into reaction with the infiltrating solution.

## 5. Conclusions

- Sorption of zinc from water solutions occurs with continuous reproduction of the capability of grain surface to react with metal ions.
- Mechanism of sorption, in which the surface of grains renews and develops, causes that the effectiveness of blocking of metal ion migration on the fine-grained dolomite base of the landfill increases with time.
- Flotation tailings lying for many years in the landfill, have a many-times greater sorption capacity as compared to the newly obtained grains from a crushed rock specimen.
- No defined level of sorption is recorded that would correspond to the maximum capacity of the sorbent. The reaction efficiency depends on the time of contact and degree of distortion of the grains.
- When the concentration of increases the percentage of adsorbing of metal ions out of the solution gradually decreases.
- Verification of the argument is needed that the effectiveness of blocking of migration of heavy metal ions on a layer made of fine-grained dolomite depends, first of all, on the time of contact, which is related to the coefficient of water permeability. In turn, the amount of collected active material is not important, which will assure proper conditions of initial concentrations and filtration of the solvent.

## Literatura — References

1. Girczys J. i in. 1998, Patent nr 186766, Sposób budowy składowiska dla odpadów niebezpiecznych zawierających metale ciężkie.

2. *Girczys J. i in. 1998, Patent nr 186256, Sposób składowania odpadów niebezpiecznych zawierających metale ciężkie.*
3. *Sobik-Szoltysek J., 2001, Metoda składowania odpadów na aktywnym podłożu szlamów flotacji blendy cynkowej, Rozprawa doktorska, Główny Instytut Górnictwa, Katowice.*
4. *Girczys J., Sobik-Szoltysek J., 1998, Wody powierzchniowe w obszarze odpadów flotacyjnych rejonu bytomskiego, Rudy i Metale Nieżelazne, R.43, nr 8, s.371-375.*
5. *Girczys J., Sobik-Szoltysek J., 1999, Zawartość metali w roślinności osadników poflotacyjnych rud Zn-Pb rejonu bytomskiego, Rudy i metale Nieżelazne, R.44, nr 10, s.500-506.*
6. *Girczys J., 2004, Changes In metal kontent and grain size inside the body of Pb/Zn flotation dumps., do druku.*
7. *Denbigh K.G., Turner J.C.R., 1971, Chemical Reactor Theory An Introduction, Camb. University Press, London.*