

## Próby zagospodarowania odpadowego roztworu z procesu odmagnezowania blendy cynkowej

W obecnych czasach przemysł górniczy stanowi wciąż poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Pomimo modernizacji technologii oraz wprowadzanych restrykcyjnych norm i rozporządzeń środowiskowych, pozostaje nadal nierozwiązany problem wytwarzanych odpadów, jak również tych zgromadzonych na hałdach i zwalówiskach. Nie bez znaczenia pozostaje wynikające z tego zanieczyszczenie wód, powietrza i gleby. Kopalnie surowców energetycznych, rud metali nieżelaznych oraz innych minerałów wykorzystywanych w różnych gałęziach przemysłu przyczyniają się w znaczący sposób do pogarszania stanu środowiska.

Generowane przez kopalnie rud metali nieżelaznych odpady, w dużych ilościach gromadzone na powierzchni w postaci szlamów poflotacyjnych, w znacznym stopniu odpowiadają za degradację środowiska w obszarach składowania, w wyniku pylenia oraz wymywania substancji niebezpiecznych przez wody opadowe.

Obecnie powszechne stało się wykorzystywanie odpadów z różnych gałęzi gospodarki jako surowców do procesów wytwarzania żądanych produktów. Związane jest to z narastającą potrzebą ochrony środowiska, jak również względami ekonomicznymi.

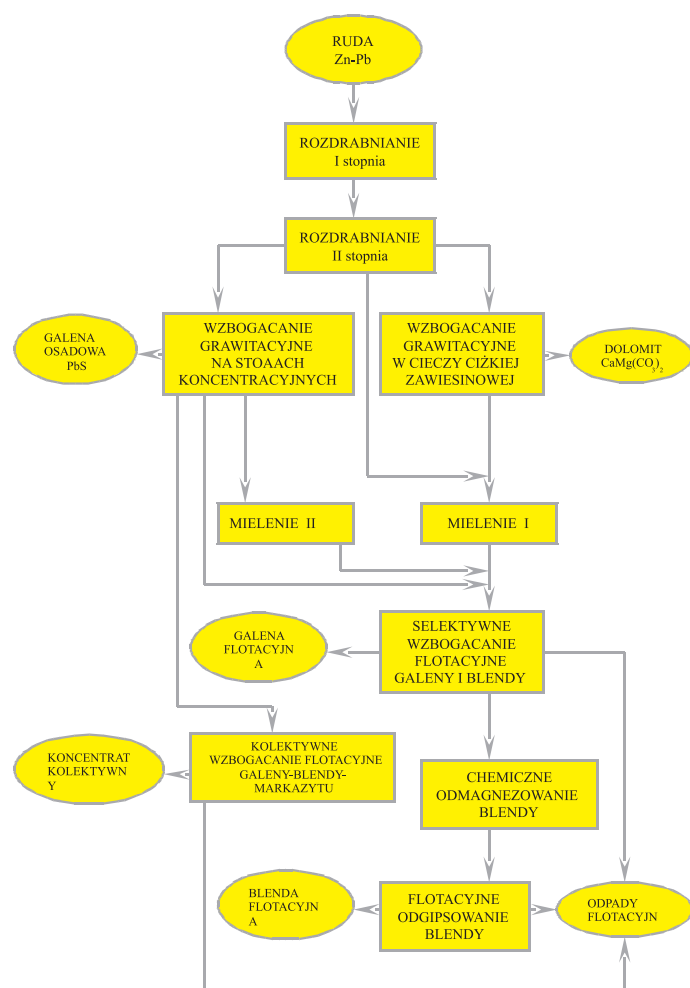
Postępujący wzrost cen surowców mineralnych na rynkach światowych zmusza niejako do zmiany myślenia o odpadach jako materiałach nie nadających się do wykorzystania, lecz jako o takim, dostępnym i przydatnym surowcu. Istotny wpływ na wydobycie surowców mineralnych ma bilans ekonomiczny związany z wydobyciem i wzbogacaniem surowców oraz zagadnienia związane z kosztami składowania, czy też rekultywacji terenów pogórnich.

Racjonalne gospodarowanie surowcami mineralnymi wymusza ograniczenie ich wydobycia do niezbędnego minimum. Zmiana technologii na małodopadową w powiązaniu z wykorzystaniem odpadów jako surowców, będzie miało znaczący wpływ na kształt wytwarzania produktu i jakość środowiska w przyszłości.

Znaczną część odpadów przemysłowych stanowią odpady powstałe podczas procesu wzbogacania rud cynku i ołowiu. Jednym z zakładów prowadzących wydobycie oraz wzbogacanie rudy cynku i ołowiu jest Z.G.Trzebionka S.A. w Trzebini.

**Zakład Górniczy TRZEBIONKA S.A** prowadzi podziemną eksploatację rud cynku i ołowiu od ponad 40 lat. Obszar górniczy eksploatowanej kopalni znajduje się na terenie dwóch sąsiednich gmin: Chrzanowa i Trzebini. Głównymi minerałami rudy cynku i ołowiu są sfaleryt i galena, z takimi domieszkami jak siarczki żelaza. Wydobywana ruda w wyniku procesów wzbogacania

jest przekształcana w koncentrat cynku - blendę flotacyjną (ZnS) i koncentraty ołowiu: galena osadowa, galena flotacyjna (PbS) oraz koncentrat kolektywny cynku i ołowiu. Udział wymienionych minerałów w rudzie i ich wzajemny stosunek w zasadniczy sposób wpływają na wskaźniki technologiczne. Na rysunku 1 przedstawiono schemat technologiczny otrzymywania koncentratów rud cynku i ołowiu w Z.G. Trzebionka.



Rys. 1. Schemat produkcji koncentratów cynku i ołowiu w ZG „Trzebionka” SA

Ruda posiada stosunkowo niską zawartość metali – cynku około 3,3%, a ołowiu około 1,2% [1]. Niska zawartość tych metali wiąże się z wytwarzaniem dużej ilości odpadów. W trakcie procesu wzbogacania rudy cynku i ołowiu powstają odpady różnego typu. Zdecydowaną większość stanowią odpady poflotacyjne, składające się głównie z dołomitu.

S. Żelazny, A. Jarosiński – Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska

W ostatnim procesie otrzymania wzbogaconego koncentratu surowa blenda cynkowa jest poddawana procesowi odmagnezowania. Proces odmagnezowania blendy cynkowej zasadniczo opiera się na eliminacji dolomitu ( $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ) z flotacyjnego koncentratu cynku, przy użyciu kwasu siarkowego. Wykorzystuje się tu zjawisko odporności siarczków cynku i ołowiu na działanie kwasu siarkowego oraz łatwość reakcji dolomitu z tym kwasem.

Zachodzące reakcje chemiczne można opisać następującymi równaniami:



W wyniku reakcji jest otrzymywany siarczan magnezu, który przechodzi do roztworu oraz uwodniony siarczan wapnia, który tworzy koloidalną zawiesinę w wodzie.

Celem badań było określenie możliwości zagospodarowania odpadowego roztworu siarczanu magnezu do produkcji fosforanowych związków magnezu.

### Część doświadczalna

Kwas siarkowy wykorzystywany w procesie odmagnezowania blendy działa na zawarte w blendzie utleniane minerały, takie jak: dolomit ( $Ca \cdot Mg(CO_3)_2$ ), smitsonit ( $ZnCO_3$ ), cerusyt ( $PbCO_3$ ) i limonit ( $Fe(OH)_3$ ).

W roztworze po odmagnezowaniu blendy znajdują się siarczany wszystkich wymienionych metali, a przede wszystkim siarczany wapnia i magnezu. Większość powstałych siarczanów jest dobrze rozpuszczalnych w wodzie, poza siarczanem ołowiu oraz siarczanem wapnia, który w tym roztworze występuje w stanie nasycenia. Gips -  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  stanowi odpad stały w procesie. Odpadem płynnym z odmagnezowania koncentratu blendowego jest roztwór, w którego skład wchodzi przede wszystkim siarczan magnezu i nieznaczne ilości siarczanów cynku i żelaza [2].

Do usunięcia z roztworów poługowych jonów metali ciężkich, wykorzystuje się ich zdolność do przechodzenia w postaci wodorotlenków przy podwyższonym pH roztworu. W wyniku podwyższenia pH w pierwszej kolejności strącają się metale ciężkie (Pb, Fe, Zn, Cd). Magnez ulega strąceniu przy wyższym pH, dzięki temu możemy zatrzymać jego jony w roztworze przy jednoczesnym usunięciu jonów metali, których obecność w produkcie końcowym jest niepożądana. W tym celu został użyty wodorotlenek wapnia, który powodując podwyższenie pH przyspieszył proces strącenia przeszkadzających metali. Zamieszczona poniżej tabela 1 przedstawia wyniki analiz na

Tab. 1. Wyniki analizy zawartości metali ciężkich dla trzech roztworów

Roztwór	Zn, mg/dm <sup>3</sup>	Cd, mg/dm <sup>3</sup>	Pb, mg/dm <sup>3</sup>
R-r 1	0,932	1,820	4,170
R-r 2	0,511	1,420	0,530
R-r 3	0,011	0,075	0,220

R-r 1 – roztwór po odmagnezowaniu blendy cynkowej przed strąceniem niepożądanych jonów

R-r 2 – po strąceniu niepożądanych jonów za pomocą CaO 1g/dm<sup>3</sup> (0,1%)

R-r 3 – po strąceniu niepożądanych jonów za pomocą CaO 5g/dm<sup>3</sup> (0,5%)

zawartość metali ciężkich dla trzech badanych roztworów, które poddano obróbce chemicznej stosując tlenek wapnia.

Po oczyszczeniu roztworu z żelaza, cynku, kadmu i ołowiu poddano go analizie na zawartość magnezu. Analizę wykonano metodą miareczkową. Do miareczkowania został użyty 0,05 molowy roztwór EDTA. Miareczkowanie zostało wykonane wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika, oraz z dodatkiem buforu amonowego.

Stwierdzono, że w roztworze stężenie magnezu wynosi **6,2 g/dm<sup>3</sup>**.

Pozyskiwanie magnezu w postaci fosforanów było realizowane poprzez dodawanie do roztworu odpadowego:

- kwasu fosforowego,
- kwasu fosforowego i wodorotlenku amonu,

Ilości odpowiednich czynników wytrącających, jakie należy dodać do odpadu, zostały obliczone na podstawie równania stechiometrycznego odpowiedniej reakcji.

### Pozyskiwanie magnezu w postaci fosforanu amonowo-magnezowego (struwitu)

W celu oczyszczenia odpadowego roztworu z jonów magnezu z jednoczesnym uzyskaniem użytecznego produktu użyto 85% kwasu fosforowego oraz 25% wodnego roztworu amoniaku.

Równanie stechiometryczne reakcji pozyskiwania magnezu w postaci struwitu, z roztworu odpadowego za pomocą kwasu fosforowego i wodorotlenku amonu, można przedstawić następująco:



W tabeli 2 przedstawiono podstawowe dane fizykochemiczne fosforanu amonowo-magnezowego.

Tab. 2. Właściwości fizykochemiczne fosforanu amonowo-magnezowego [3]

Wzór chemiczny	$NH_4Mg(PO)_4 \cdot 6H_2O$
Masa cząsteczkowa	245,41 g/mol
Rozpuszczalność	$5,5 \cdot 10^{-3}$ g/dm <sup>3</sup>
Odczyn przy strącaniu	ok. 9-10 pH

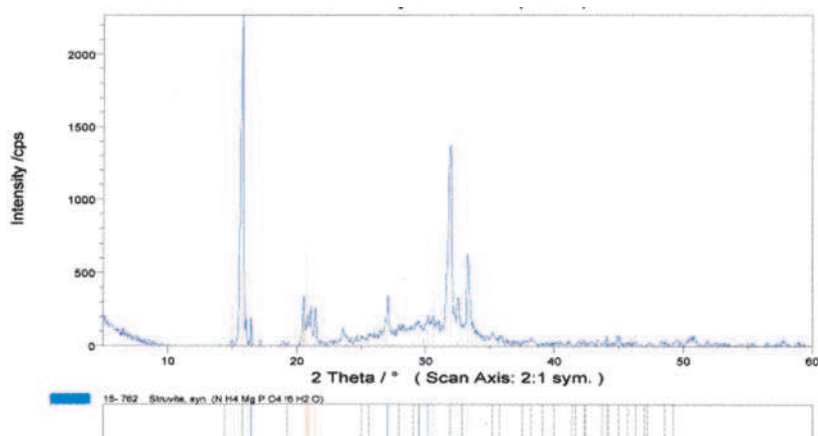
Po dodaniu do określonej ilości odpadowego roztworu odpowiednich ilości kwasu fosforowego i amoniaku, z roztworu wytrącił się biały osad, który po odsączeniu i wysuszeniu poddano analizie rentgenograficznej. Na rysunku 2 pokazano dyfraktogram rentgenowski otrzymanego produktu.

Analiza wykazała, że otrzymany produkt jest sześciowodnym fosforanem amonowo-magnezowym. Otrzymany produkt jest produktem technicznie czystym i może znaleźć zastosowanie jako nawóz mineralny.

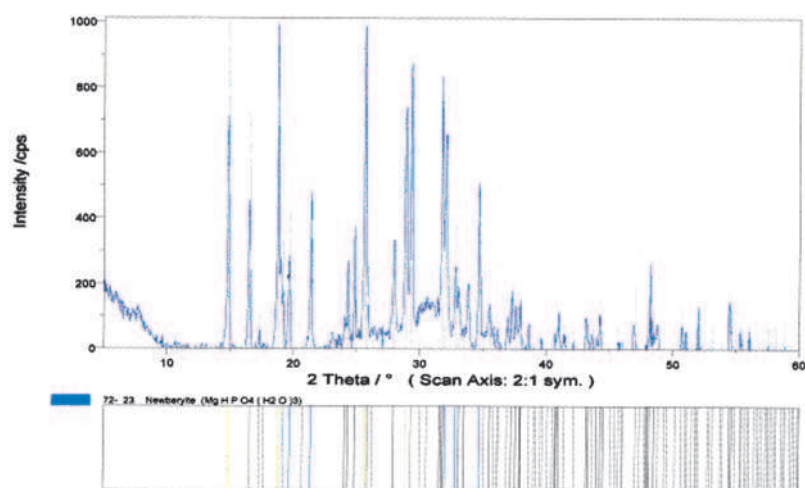
### Pozyskiwanie magnezu w postaci fosforanu magnezu

Fosforan magnezu jest cennym związkiem chemicznym i może znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Mając na względzie ten fakt postanowiono odzyskać magnez z odpadu w postaci fosforanu magnezu.

Rys. 2. Widmo rentgenograficzne struwitu



Rys. 3. Widmo rentgenograficzne trójwodorofosforanu magnezu



Według normy PN-C-87006-2, dopuszczalne stężenia metali ciężkich w nawozach wapniowo-magnezowych wynoszą dla:

- Pb max zawartość 600 ppm
- Cd max zawartość 15 ppm

Wyniki przeprowadzonej analizy wykazują bardzo niskie stężenia metali ciężkich w otrzymanym produkcie. Stężenia Cd i Pb są poniżej granicy wykrywalności metody, natomiast zawartość żelaza i cynku można traktować jako mikroelementy. W związku z tym produkt może być stosowany do celów nawozowych bądź paszowych.

Równanie stechiometryczne reakcji pozyskiwania magnezu w postaci fosforanu magnezu z roztworu odpadowego, za pomocą kwasu fosforowego, można przedstawić następująco:



Po zmieszaniu odpowiedniej ilości kwasu z roztworem zawierającym magnez wytrącił się osad. Podobnie jak poprzednio roztwór przesączono, a oddzielony osad wysuszono i poddano analizie rentgenograficznej. Na rysunku 3 przedstawiono wynik tej analizy.

Analiza rentgenograficzna kryształów, otrzymywanych w wyniku działania kwasu fosforowego na roztwór odpadowy, wykazała obecność trójwodorofosforanu magnezu. Otrzymany związek zawiera niewielkie ilości zanieczyszczeń, poniżej wykrywalności metody. W celu określenia dokładnej ilości zanieczyszczeń produktu metalami ciężkimi określono ich zawartość w produkcie za pomocą analizy AAS. Wynik analizy przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Wynik analizy AAS na zawartość metali ciężkich w trójwodorofosforanie magnezu

Pierwiastek	Stężenie pierwiastka w produkcie, mg/cm <sup>3</sup>
Fe	0,06
Pb	0
Cd	0
Zn	0,11

## Wnioski

1. Przedstawione wyniki badań potwierdzają możliwość zagospodarowania odpadu z procesu odmagnezowania blendy cynkowej.
2. W procesie zagospodarowywania otrzymuje się magnez w postaci fosforanów.
3. Otrzymane związki charakteryzują się wysoką czystością.
4. Otrzymane związki spełniają obowiązujące normy, dlatego mogą być wykorzystywane w rolnictwie jako nawóz (struwit, fosforan amonowo-magnezowy) lub też jako dodatek do pasz (fosforan magnezowy).

## LITERATURA

- [1] Jarosiński A., Żelazny S.: Application of fly ashes to solidification of flotation wastes by backfilling of mining excavations, 9<sup>th</sup> Conference on environment and mineral processing, Part I. 223-227, VŠB-TU Ostrawa 2005
- [2] Pistelok F.: Opinia usuwania metali ciężkich, tj. cynku, ołowiu i kadmu z roztworów po flotacji odgipsowującej blendę cynkową, wzbogaconą w procesie odmagnezowania., Katowice 20.09.1995
- [3] Gorazda K., Wzorek Z., Jodko M., Nowak A.K.: Struwit-własności fizykochemiczne i zastosowanie. Część I, *Chemik* 1/2004

\* \* \*

*Praca wykonana w ramach grantu w Politechnice Krakowskiej, finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, umowa nr 1 T09B 119 30*