

*BARBARA LIPOWSKA\**  
*JÓZEF WOJSA\*\**

# **Badania nad możliwością zagospodarowania odpadów z procesu flotacji rud cynku i ołowiu**

W pracy podjęto próbę określenia możliwości zestalenia opadów z procesu flotacji rud cynku i ołowiu z jednoczesnym trwałym związaniem lub usunięciem zawartych w nich szkodliwych związków. Do zestalenia wykorzystano własności wiążące składników odpadu: wiązanie za pomocą cementu Sorela oraz proces karbonizacji wodorotlenków wapnia i magnezu. Zestalany odpad poddawano granulacji lub formowano z niego kształtki na prasie hydraulicznej. Najlepsze wyniki uzyskano, formując odpowiednio spreparowany odpad pod ciśnieniem 30 MPa i poddając go działaniu CO<sub>2</sub> w podwyższonej temperaturze. Tak zagęszczony materiał wykazuje wytrzymałość na ściskanie nie mniejszą niż 5 MPa i nie ulega rozmywaniu w wodzie. W dodatkowej obróbce termicznej odpadu toksyczne składniki zostają unieszkodliwione poprzez rozkład lub przemiany w formy nierozpuszczalne w wodzie.

## **1. Wprowadzenie**

Odpady poflotacyjne należą do odpadów przemysłowych powstających w procesie wzbogacania surowców mineralnych. Można je zdefiniować jako bardzo drobno zmieloną skałę płonną, zawierającą śladowe ilości minerałów użytecznych i dodatków zastosowanych w procesie wzbogacania. Powstawanie tego typu odpadów towarzyszy m.in. wydobywaniu i przeróbce rud cynku i ołowiu. Rudy te są lub były wydobywane w naszym kraju w trzech rejonach górniczych: chrzanowsko-trzebińskim, olkusko-siewierskim i bytomsko-tarnogórskim. Kopalnie rejonu bytomsko-tarnogórskiego zaprzestały wydobywania surowca pod koniec XX w., natomiast kopalnie z pozostałych dwóch rejonów znajdują się w końcowej fazie działalności.

\*Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

\*\*Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

Składowiska odpadów poflotacyjnych znajdują się we wszystkich wymienionych rejonach wydobywania. Zajmują powierzchnię około 200 ha, a ilość zgromadzonych na nich odpadów wynosi ponad 100 mln ton. Ze względu na erozję wodną jak i powietrzną składowiska przyczyniają się do skażenia wód powierzchniowych i podziemnych, gleby, a także zapylenia powietrza.

Problem gospodarczego wykorzystania odpadów z flotacji rud cynku i ołowiu jest od wielu lat przedmiotem badań. Odpady te stosowano np. do produkcji wapna nawozowego. Metoda została jednak zawieszona wraz z weryfikacją normy, zaostrożającą wymagania w zakresie zawartości metali ciężkich, co dyskwalifikowało surowe odpady jako materiał do celów rolniczych. Przy okazji rozpatrywania możliwości wykorzystania odpadów poflotacyjnych jako surowca do produkcji koncentratów metali opracowano także metodę wykorzystania odpadów jako nawozu, po uprzednim oddzieleniu nadmiaru metali. Jednak ze względu na niską jakość surowca oraz konieczność zastosowania technologii wzbogacania, całkowicie odmiennej od stosowanej w czynnych zakładach, przedsięwzięcie okazało się nierentowne [1]. Sugerowano także wykorzystanie nieczynnych osadników do składowania odpadów niebezpiecznych ze względu na zawartość metali, z jednoczesną rekultywacją podłoża pod zazielenienie [2]. Problem przeróbki tego typu odpadów był także tematem pracy badawczej realizowanej w IMO. Podjęto próbę granulowania odpadów do wykorzystania ich w wybranych kierunkach zastosowań, np. jako materiał do rekultywacji terenów poprzemysłowych nieprzewidzianych do wykorzystania rolniczego lub do utwardzania poboczy dróg [3].

Obecnie coraz bardziej rozpowszechnia się wykorzystanie odpadów poflotacyjnych jako składnika podsadzki [2, 4–7]. Jednak z wprowadzeniem tego typu odpadów w wyrobiska kopalniane wiąże się problem zminimalizowania ewentualnego zagrożenia ekologicznego. W szczególności dotyczy to możliwości wymywania przez filtrującą przez odpady wodę toksycznych związków chemicznych. Z odpadów przerobczych kopalń rud cynku i ołowiu mogą być wymywane głównie ołów i cynk w postaci łatwo rozpuszczalnych związków. Czynnikiemami toksycznymi są także pozostałości odczynników stosowanych w procesie flotacji, w tym głównie ksantogeniany – sole lub estry kwasu ksantogenowego – stosowane jako odczynniki zbierające.

Dodatkowym problemem uniemożliwiającym bezpośrednie stosowanie odpadu jako podsadzki jest zbyt drobne – niezgodne z normą określającą właściwości materiału do podsadzki hydraulicznej [8] – uziarnienie odpadu. Do bezpośredniego zastosowania nadaje się jedynie frakcja powyżej 0,1 mm. Frakcje drobniejsze, stanowiące przewagę w odpadach poflotacyjnych, wymagają wstępnej stabilizacji przy zastosowaniu cementu lub popiołów lotnych z elektrowni.

Celem podjętych badań było rozpoznanie możliwości zestalania odpadów z procesu flotacji rud cynku i ołowiu pozwalające na jednoczesną immobilizację zawartych w nich szkodliwych związków. Wspólną cechą zaproponowanych metod jest wykorzystanie własności wiążących składników odpadu.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Charakterystyka odpadu poflotacyjnego

Badaniom poddano odpady poflotacyjne z osadnika Zakładów Górniczych „Trzebieńka” S.A. w Trzebieńcu. Wykonano analizę jego składu ziarnowego, fazowego oraz chemicznego.

Ze względu na zbyt dużą (wyższą niż 20%) zawartość ziarn o wymiarach poniżej 0,1 mm (tab. 1) badany materiał pod względem uziarnienia znajduje się, zgodnie z normą [8], poza przewidywanymi klasami.

Tabela 1

*Skład ziarnowy odpadu poflotacyjnego*

Uziarnienie [mm]	Udział [%]
pow. 0,5	0,05
0,5 ÷ 0,25	13,42
0,25 ÷ 0,125	30,43
0,125 ÷ 0,09	13,96
0,09 ÷ 0,06	22,06
pon. 0,06	20,08

Na podstawie analizy fazowej stwierdzono, że głównym składnikiem odpadu jest dolomit. Poza nim występuje także kwarc oraz śladowe ilości sfalerytu oraz kalcytu. Z analizy chemicznej wynika (tab. 2), że odpad zawiera pozostałości niewyflotowanych związków cynku i ołowiu.

Tabela 2

*Skład chemiczny odpadu poflotacyjnego*

Rodzaj oznaczenia	Udział [%]
Starta prażenia	44,24
CaO	29,30
MgO	18,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,24
SiO <sub>2</sub>	3,43
Zn	0,96
Pb	0,35

## 2.2. Próby wiązania odpadu

Do prób wiązania odpadu zastosowano dwie metody. Pierwsza z nich polegała na zastosowaniu cementu Sorela, a w drugiej wykorzystano proces karbonizacji wodorotlenków  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . W obu przypadkach wstępnie przygotowany odpad poddawano granulacji oraz formowano z niego na prasie hydraulicznej kształtki, stosując ciśnienie 30 MPa.

### 2.2.1. Wiązanie odpadu za pomocą cementu Sorela

Cement Sorela, zwany również spoiwem magnezjowym, otrzymuje się przez zarobienie magnezytu kaustycznego ( $\text{MgO}$ ) lub dolomitu kaustycznego ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$ ) roztworem soli dwuwartościowych, przy czym najlepsze cechy techniczne uzyskuje się przy użyciu jako cieczy zarobowej roztworu chlorku lub siarczynu magnezu.

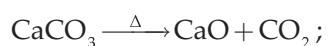
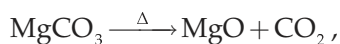
Otrzymanie aktywnego tlenku magnezu z dolomitu polega na niepełnym wypaleniu surowca, prowadzącym do uzyskania dolomitu kaustycznego. Pełny rozkład  $\text{MgCO}_3$  zachodzi w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . W tych warunkach zaczyna się rozkładać także węglan wapnia, w związku z tym odpad wypalono w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  w czasie 2 h. Analiza fazowa wykazała, że głównymi składnikami odpadu wypalonego w takich warunkach są  $\text{MgO}$  i  $\text{CaCO}_3$ .

Do przeprowadzenia procesu wiązania zastosowano nasycone roztwory  $\text{MgCl}_2$  o stężeniu 25% oraz  $\text{MgSO}_4$  o stężeniu 30%. Odpad, po nawilżeniu odpowiednią ilością roztworów, poddano granulowaniu oraz formowano na prasie. Walce oraz granulaty uzyskane w tych próbach po 2 h suszenia w temperaturze otoczenia suszono w suszarce w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  przez 10 h.

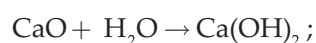
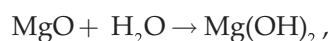
### 2.2.2. Wykorzystanie do wiązania odpadu procesu karbonizacji wodorotlenków $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Ta metoda wymagała wypalenia części odpadu w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez 2 h, co umożliwiło całkowity rozkład termiczny dolomitu do tlenków:  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$ . Wypalony odpad połączono wodą w stosunku wagowym 1:1, przeprowadzając tlenki w wodorotlenki, a następnie uzyskaną zawiesinę wymieszano z odpadem pierwotnym w stosunku masowym 1:3. Granule i walce uformowane z tak przygotowanej masy poddano procesowi karbonizacji, w celu ponownego powstania węglanów  $\text{MgCO}_3$  i  $\text{CaCO}_3$ . Wykorzystano do tego komorę adsorbera podłączoną do ciągu odprowadzającego spaliny z pieca wypołowego. Proces prowadzono w temperaturze  $140 \div 200^\circ\text{C}$  przez 2 h, w obecności gazów spalinowych z pieca, zawierających  $5 \div 6\%$  objętości  $\text{CO}_2$ . Opisaną metodę obrazują następujące reakcje:

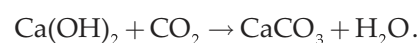
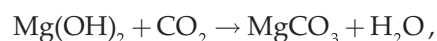
- rozkład termiczny węglanów:



- hydratacja tlenków:



- karbonizacja wodorotlenków:



### 2.3. Ocena skuteczności sposobu wiązania odpadu

Aby wstępnie ocenić skuteczność badanych metod, oznaczano wytrzymałość granulatów oraz kształtek po suszeniu oraz po 24-godzinnym przetrzymaniu w wodzie.

Granulacja odpadu poflotacyjnego z zastosowaniem wymienionych sposobów nie przyniosła pozytywnych rezultatów. Granule z procesu karbonizacji były kruche i rozsypywały się pod niewielkim naciskiem. Granule wiązane cementem Sorela wykazywały większą wytrzymałość po wysuszeniu, ale ulegały niemal natychmiastowemu rozmyciu w wodzie.

Kształtki uformowane z odpadu wiazanego cementem Sorela charakteryzowały się wysoką wytrzymałością na ściskanie (tab. 3), przy czym lepsze własności mechaniczne miały walce wiązane chlorkiem magnezu. Jednak 24-godzinne poddawanie ich działaniu wody spowodowało 30-procentowy spadek ich wytrzymałości. Wytrzymałość kształtek poddanych karbonizacji była co prawda niższa, ale nie ulegały one osłabieniu na skutek działania wody. Wytrzymałość ta nie ulegała także zmianie po wydłużeniu czasu przetrzymania w wodzie do 30 dni.

Zgodnie z normą [8] wykonano także badania toksyczności odpadu pierwotnego oraz związanego, oznaczając w ekstraktach wodnych zawartość Zn i Pb. Stwierdzono (tab. 4), że wypalenie odpadu powoduje zmniejszenie ilości wypłukiwanych metali toksycznych poniżej najwyższych dopuszczalnych stężeń.

T a b e l a 3

## Wytrzymałość na ściskanie uformowanych walców

Sposób wiązania	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	
	po suszeniu 110°C/4 h	przetrzymanie w wodzie 24 h
Wiązanie cementem Sorela: – nasycony roztwór MgCl <sub>2</sub> – nasycony roztwór MgSO <sub>4</sub>	9,3 8,1	6,1 4,2
Karbonizacja Ca(OH) <sub>2</sub> i Mg(OH) <sub>2</sub>	6,85	7,0

T a b e l a 4

## Zawartość substancji toksycznych w wyciągach wodnych

Rodzaj zanieczyszczeń	Najwyższa dopuszczalna wartość [mg/dm <sup>3</sup> ] według PN-93/G-11010	Zawartość w wyciągu wodnym z odpadu [mg/dm <sup>3</sup> ]		
		pierwotnego	związanego	
			cementem Sorela	metodą wykorzystującą proces karbonizacji
Zn	2,0	1,37	0,53	0,35
Pb	0,5	0,58	0,39	0,15

Spadek stężenia cynku i ołowiu w wyciągach wodnych jest prawdopodobnie spowodowany reakcjami utleniania, jakie zaszły w odpadzie w trakcie wypalania. Obróbka termiczna prawdopodobnie spowodowała także rozkład ksantogenianu, ponieważ, zgodnie z danymi literaturowymi [9,] ksantogeniany metali ulegają rozkładowi w temperaturach niższych od 200°C.

### 3. Podsumowanie

Próby zestalenia odpadów powstających podczas procesu przeróbki rud cynku i ołowiu przeprowadzono w ZG „Trzebionka” S.A. w Trzebini. Własności fizykochemiczne zestalonego odpadu miały spełniać wymagania stawiane materiałom podszkawkowym. Zaproponowano metody umożliwiające wykorzystanie własności wiążących składników odpadu oraz jednocześnie trwałe związanie lub usunięcie toksycznych związków zawartych w odpadach.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że częściowy rozkład odpadu poprzez jego obróbkę termiczną w temperaturze 800°C, a następnie zastosowanie nasyconych roztworów MgCl<sub>2</sub> lub MgSO<sub>4</sub> umożliwia uzyskanie granul oraz materiału formowanego o dużej wytrzymałości, jednak istotną wadą tego materiału jest jego wrażliwość na działanie wody.

Wykorzystanie do wiązania odpadu procesu karbonizacji wodorotlenków  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , otrzymanych przez odpowiednią obróbkę części odpadu, umożliwia uzyskanie – metodą formowania pod ciśnieniem – materiału charakteryzującego się dobrą wytrzymałością mechaniczną. Jego wytrzymałość nie ulega zmianie na skutek długotrwałego działania wody.

Dodatkową zaletą tego materiału jest to, że obróbka termiczna towarzysząca rozkładowi części odpadu do tlenków  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$  oraz działanie gorących gazów spalinowych podczas procesu karbonizacji powoduje, że toksyczne składniki odpadu, które mogłyby ulec wypłukaniu i stanowiłyby zagrożenie ekologiczne, ulegają rozkładowi lub przemianie w związki trudnorozpuszczalne.

Zaproponowana koncepcja może stanowić podstawę nowej, racjonalnej technologii gospodarczego wykorzystania odpadów.

## Literatura

- [1] Szwarzynski M., Kryza A., *Problem odpadów flotacyjnych w górnictwie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskiej prowincji złóżowej*, „Przegląd Geologiczny” 1993, vol. 41, nr 9, s. 629–633.
- [2] Girczyk J.K., Sobik-Szołtysek J., *Problemy wykorzystania osadników poflotacyjnych rud Zn-Pb rejonu bytomskiego*, „Rudy Metale” 1997, nr 7, s. 297–302.
- [3] Łukwiński L., Witek J. i in., *Próby granulowania odpadów z procesu flotacji rud cynkowo-ołowiowych z wykorzystaniem w wybranych kierunkach*. Sprawozdanie z pracy statutowej, IMO, Gliwice 1999.
- [4] Butra J., Dębowski R., Mizera A., *Zagospodarowanie odpadów poflotacyjnych*, „Rudy Metale” 1997, nr 8, s. 322–328.
- [5] Korzeniowski W., Mazurkiewicz M., Piechota S., *Podsadzanie odpadami górniczymi a jakość wód podziemnych na przykładzie ZG „Trzebieńka”*, „Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej” 1990, nr 8, s. 95–101.
- [6] Riesenkauf W., Guśpiel J., Ozga P., *Wykorzystanie badań z zakresu hydrometalurgii i mineralogii stosowanej w rozwiązaniu problemów przemysłu cynkowego*, „Rudy Metale” 1993, nr 11, s. 281–285.
- [7] Goszcz A., *Problemy podziemnego składowania odpadów*, „Miesięcznik WUG” 1998, nr 7, s. 11–18.
- [8] PN-93/G-11010 „Górnictwo. Materiały do podsadzki hydraulicznej. Wymagania i badania”.
- [9] Reugdenhil A.J., Brienne S.H.R. i in., *Infrared spectroscopic determination of the gas-phase thermal decomposition products of metal-ethylthiocarbonate complexes*, „Spectrochimica Acta” 1997. Part A, No 53, s. 2139–2151.

BARBARA LIPOWSKA  
JÓZEF WOJSA

## INVESTIGATIONS INTO THE POSSIBILITY OF MANAGING WASTE FROM THE PROCESS OF ZINC AND LEAD ORES' FLOTATION

The aim of the research presented in this work was to establish the possibilities of solidifying waste from the process of zinc and lead ores' flotation with

a simultaneous permanent binding or removal of the harmful compounds they contain. Solidifying properties of waste components were used, in particular binding by means of Sorel cement, and the process of calcium and magnesium hydroxides' carbonisation. The solidified waste was subjected to granulation or formed into shapes in hydraulic press. The best results were obtained when the appropriately prepared waste was subjected to pressure of 30 MPa and exposed to CO<sub>2</sub> in an increased temperature. So condensed material is characterised by compression strength no lower than 5 MPa and does not wash in water. Owing to additionally applied thermal treatment of waste the toxic components are made harmless through decomposition or transformation into forms insoluble in water.