

Ewa SIEDLECKA  
Tomasz DONIECKI  
Politechnika Częstochowska

## OCENA MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA ODPADOWEGO WODOROTLENKU CYNKU Z TECHNOLOGII UTYLIZACJI ELEKTROLITU AKUMULATOROWEGO

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań możliwości zagospodarowania odpadowego wodorotlenku cynku, który w postaci osadu wydzielany jest w procesie technologicznym utylizacji elektrolitu akumulatorowego odpadem z flotacji blendy cynkowej, pochodzącym z osadnika usytuowanego w rejonie bytomskim. W technologii tej głównym węzłem jest neutralizacja elektrolitu akumulatorowego. Zastosowanie metod hydrometalurgicznych umożliwiło efektywne oczyszczenie roztworu poneutralizacyjnego, lecz jednocześnie doprowadziło do powstania produktów pośrednich w postaci osadów  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Metale ciężkie występujące w postaci produktów ubocznych mogą wywierać szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka oraz na środowisko naturalne. Normy polskie określają dla wszystkich klas wód powierzchniowych stężenie cynku poniżej  $0,2 \mu\text{g/ml}$ . W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu czynników fizykochemicznych na wydzielanie cynku w formie  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  oraz analizę termograwimetryczną i chemiczną osadów  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , co stanowi podstawę do wstępnego określenia sposobu zagospodarowania odpadowego wodorotlenku cynku w technologiach przemysłowych.

### 1. Wprowadzenie

Problem zagospodarowania odpadów w warunkach wzrastającej konsumpcji i działalności przemysłowej nabiera coraz większego znaczenia. Odpady wytwarzane w masowych ilościach stanowią nie tylko zagrożenie dla środowiska, ale także pojawiają się trudności związane ze znalezieniem miejsc do ich składowania. Do takich odpadów należą bez wątpienia elektrolit ze zużytych akumulatorów ołowiowych oraz odpady z flotacji blendy cynkowej zgromadzone w rejonie śląsko-krakowskim.

Odpady poflotacyjne z przemysłu cynkowo-ołowiowego nagromadzone przez kilkadziesiąt lat zajmują powierzchnię ok. 400 ha. Odpady te stanowią zagrożenie dla środowiska glebowego ze względu na ich drobnoziarnistość, a także z powodu występowania w nich metali ciężkich [26]. Wywiewany z osadników pył zanieczyszcza powietrze [11, 18, 27] i glebę, na której się osa-

dza, powodując jej skażenie metalami ciężkimi [5, 12, 23]. Metale pochodzące z odpadów, tj. Fe, Zn, Pb, As, Cd, Tl, powodują przemiany biochemiczne i chemiczne zachodzące w glebie [5]. Procesy zachodzące w odpadach (utlenianie, redukcja, hydratacja i ługowanie) zwiększają dostępność metali ciężkich w podłożu [24], w wyniku czego są jedną z przyczyn zanieczyszczenia gleb w gminie Bolesław (tab. 1.) [14].

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w glebach gminy Bolesław

Wyszczególnienie	Stężenie metali [mg/kg gleby]					
	cynk		ołów		kadm	
	min.	maks.	min.	maks.	min.	maks.
Zawartość metali w gruntach rolnych gminy Bolesław	90	9200	46	1520	1	42
Naturalna zawartość metali w glebach polskich	14	100	14	100	0,1	0,6
Dopuszczalna zawartość metali w glebie*	300		100		3	

\* źródło: opracowanie własne na podstawie pracy [25].

Odpady poflotacyjne Zn-Pb były przedmiotem licznych opracowań naukowych, w których starano się wykorzystać właściwości wytrzymałościowe tychże odpadów, ich drobnoziarnistość i skład chemiczny. Próby wykorzystania drobnoziarnistości i składu chemicznego odpadów w przemyśle gumowym, budownictwie drogowym (jako wypełniaczy tworzyw sztucznych) czy przemyśle papierniczym i rolnictwie nie przyniosły pozytywnych rezultatów ze względu na zawartość metali ciężkich [9, 21]. Parametry wytrzymałościowe odpadów poflotacyjnych odpowiadają wszystkim wymaganiom stawianym gruntem przeznaczonym do budowy zapór ziemnych i zapewniają bezpieczną pracę wykonanych z nich wałów, przy wysokości piętrzenia 15m i nachyleniu skarp 1:3 [15, 22]. Cechy te wykorzystuje się jedynie do budowy obwałowań czynnych stawów osadowych, przeznaczając na ten cel rocznie ok. 15% odpadów z produkcji bieżącej [17].

Najnowsze opracowania wykorzystania odpadów poflotacyjnych zmierzają do otrzymywania podsadzki samozestalającej, w wyniku czego 28% odpadów znalazłoby zastosowanie. Warunkiem tego rozwiązania jest jednak to, aby odpad poflotacyjny, będący substytutem podsadzki piaskowej, nigdy nie znalazł się w strefie saturacji, a jedynym czynnikiem powodującym kontakt z wodami gruntowymi byłaby woda infiltracyjna [7, 8].

Problem wielkich mas odpadów poflotacyjnych występuje nie tylko w Polsce [18]. Wykorzystanie w skali masowej odpadów flotacyjnych udało się w Ameryce w prowincji Tennessee. Odpady te zawierają tylko 0,1% Zn i praktycznie pozbawione są ołowiu i kadmu. Amerykańskie odpady zużywane są głównie do produkcji wapna nawozowego. W Polsce zawartość metali ciężkich

w omawianych odpadach jest stosunkowo duża, dlatego też wszelkie próby przeniesienia doświadczeń z Tennessee na grunt polski okazały się nietrafne. Problem składowisk odpadów poflotacyjnych istnieje więc nadal i wymaga podejmowania badań w kierunku ich utylizacji bądź rekultywacji. Ilość odpadów, ich skład chemiczny oraz warunki panujące na składowisku stwarzają istotne przeszkody utrudniające zarówno ich utylizację, jak i rekultywację.

W publikacji przedstawiono koncepcję technologiczną (opracowaną w ramach badań własnych) utylizacji odpadowego kwasu siarkowego (akumulatorowego) odpadem poflotacyjnym Zn-Pb, w której wyniku otrzymuje się płynny nawóz mineralny.

W Polsce istnieją dwa zakłady zajmujące się przerobem zużytych akumulatorów kwasowo-ołowiowych, oba zlokalizowane na terenie województwa śląskiego: Baterpol S.A. z mocą przerobową 70 tys. Mg/rok i Orzeł Biały S.A. z mocą przerobową 100 tys. Mg/rok [16]. W zakładzie Baterpol S.A. kwestie utylizacji kwasu akumulatorowego rozwiązano poprzez jego neutralizację węglanem sodu. W wyniku procesu otrzymano siarczan sodu o wysokiej czystości, który znajduje zastosowanie przemysłowe. Pewne trudności mogą stanowić roztwory pokryształizacyjne, których oczyszczanie jest kosztowne i energochłonne.

Metoda zagospodarowania elektrolitu w zakładzie Orzeł Biały S.A. polega na mechanicznym oddzieleniu kwasu od części stałych akumulatora i zastosowaniu alternatywnych sposobów postępowania: neutralizacji wapnem lub oczyszczania kwasu do dalszego jego wykorzystania. Na produkty uzyskane tymi sposobami nie ma jednak zapotrzebowania rynkowego [2, 20]. Neutralizacja wapnem daje siarczan wapnia zanieczyszczony żelazem, cynkiem, ołowiem, kadmem, kobaltiem i manganem, który jest lokowany na składowisku [20]. Wyczerpanie się pojemności składowiska jest kwestią czasu. Konieczne jest zatem poszukiwanie technologii alternatywnych, aby zapewnić ciągłość pracy tego zakładu, jak i zabezpieczyć moc przerobową złomu akumulatorowego w skali kraju.

Rozwiązaniem tych problemów może być proponowana bezodpadowa technologia utylizacji kwasu akumulatorowego odpadem blendy cynkowej. Odpady poflotacyjne blendy cynkowej wykazują wysoką alkaliczność [10], co wiąże się z ich zdolnością do reakcji z roztworami kwasu siarkowego i ich neutralizacji. Skład chemiczny odpadu poflotacyjnego wykazuje, że podstawowym jego składnikiem jest dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – 75-80%. Odpad ten zawiera także: 6% Fe, 1,5% Zn, 0,44% Pb oraz Co, Cd, Cu, Mn, As [4]. Odpadowy elektrolit akumulatorowy o stężeniu 9-10% zawiera  $8,3 \cdot 10^3 \text{ mg/dm}^3$  Fe,  $5,0 \cdot 10^3 \text{ mg/dm}^3$  Zn oraz Cu, Cd, Co, As, Mn.

Występowanie tych samych metali (Zn, Pb, Co, Cd, Cu, Fe, Mn, As) w obydwu odpadach jest korzystne, gdyż nie zwiększa ilości procesów jednostkowych stosowanych w celu oczyszczenia roztworu poneutralizacyjnego. Zanieczyszczenie odpadowego elektrolitu akumulatorowego metalami ciężkimi i jego

niskie stężenie ~9% czyni go mało atrakcyjnym produktem, powodując tym samym trudności z jego zbytem [2]. Zateżnienie kwasu jest przedsięwzięciem niekorzystnym, gdyż zwiększa stężenie występujących w nim zanieczyszczeń, poza tym koszt procesu jest duży, a cena kwasu siarkowego niska.

Warto podkreślić, że proponowany schemat utylizacji dwóch uciążliwych odpadów w jednym procesie neutralizacji jest podstawą jego opłacalności. W konsekwencji powstaje produkt o znaczeniu gospodarczym, niezwykle ważny w rolnictwie.

Wykorzystanie odpadów poflotacyjnych będących źródłem magnezu niesie ze sobą ważną korzyść, tj. węglan magnezu, biorąc udział w reakcji neutralizacji, nie daje osadów i przechodzi do roztworu poneutralizacyjnego w 99%. Roztwór oczyszczony metodami hydrometalurgicznymi stanowi płynny magnezowy nawóz mineralny. Procesy hydrometalurgiczne znajdują coraz częstsze zastosowanie w produkcji metali nieżelaznych, jak również w utylizacji produktów poprocesowych i odpadowych. Pozwalają one bowiem na rozdzielenie i odzyskanie składników użytecznych, które mogą zostać ponownie włączone do obiegu produkcyjnego bez strat jakościowych związanych z odzyskiem [1, 3, 6].

Opracowanie bezodpadowej technologii zagospodarowania obydwu odpadów w jednym procesie neutralizacji wydaje się być rozwiązaniem korzystnym i oryginalnym. Na podstawie wyników pracy będzie możliwe zagospodarowanie odpadu poflotacyjnego blendy cynkowej i odpadowego elektrolitu akumulatorowego z jednoczesnym pozyskaniem płynnego magnezowego nawozu mineralnego, jakim jest roztwór  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Pozwoli to na uniknięcie kosztownego (ze względu na duże zużycie energii) węzła krystalizacji i pylenia w procesie konfekcjonowania produktów oraz na zabezpieczenie mocy przerobowych utylizacji złomu akumulatorowego, wykorzystując odpady znajdujące się w bezpośredniej odległości od zakładów Orzeł Biały S.A. Pozwoli to także na ograniczenie kosztów i na zwiększenie konkurencyjności zakładu.

## 2. Metodyka badań

W badaniach wykorzystano odpady poflotacyjne pobrane z osadników rejonu Orzeł Biały w Bytomiu. Analiza chemiczna (tab. 2.) i analiza składu ziarnowego (tab. 3.) wykazały, że podstawowymi metalami w odpadzie są wapń i magnez, pozostałe metale to żelazo, cynk, ołów, mangan, glin, arsen, krzem, kadm, miedź i kobalt.

Tabela 2. Skład chemiczny odpadu poflotacyjnego Zn-Pb

Metal	Mg	Ca	Co	Al	Si	As	Cu	Fe	Pb	Cd	Zn	Mn
[%]	9,0	20,0	0,0002	0,26	0,022	0,12	0,0049	6,0	0,44	0,0098	1,52	0,43

Tabela 3. Analiza składu ziarnowego odpadu poflotacyjnego Zn-Pb

Wymiar [mm]	Udział [%]	Suma [%]
>2	0,10	0,10
2-1	0,30	0,40
1-0,63	0,53	0,93
0,63-0,2	4,80	5,73
0,2-0,09	13,27	19,00
0,09-0,06	15,57	34,57
0,06-0,02	31,92	66,49
0,02-0,01	9,80	76,29
<0,01	23,71	100,00

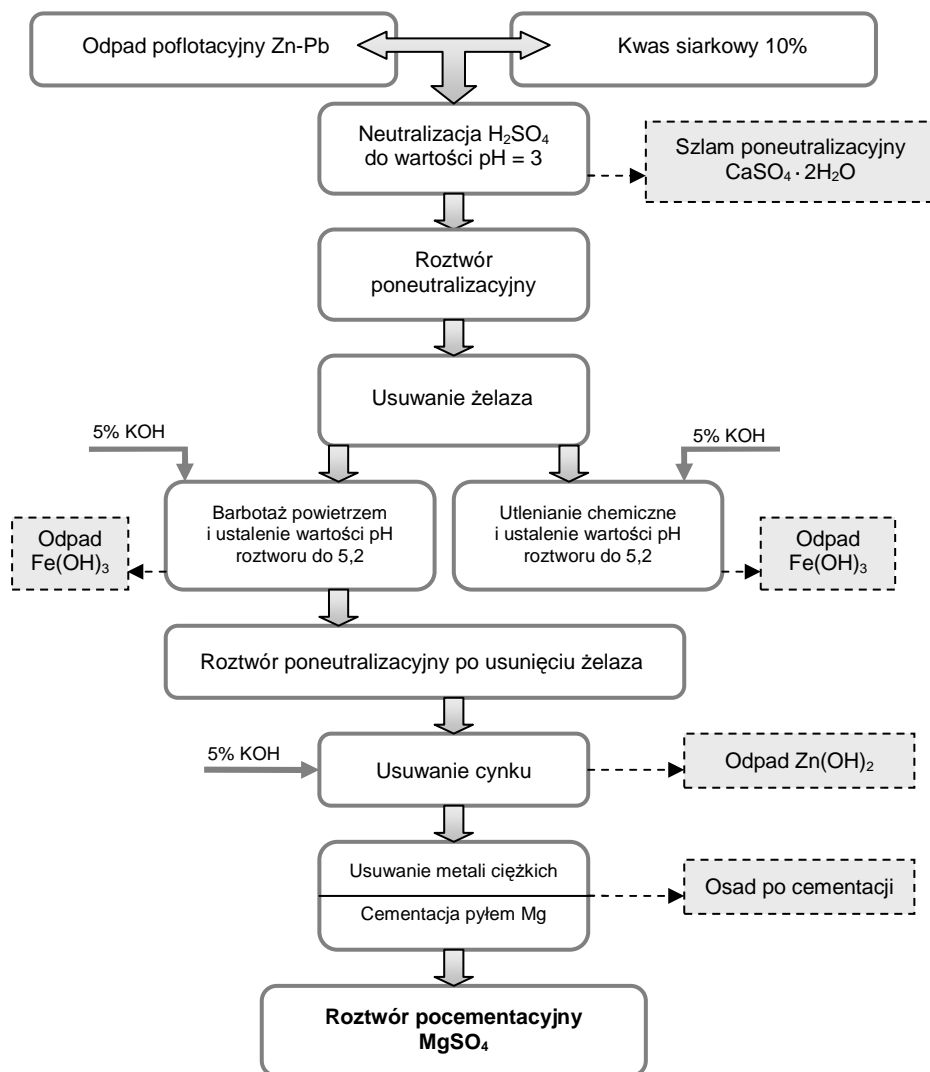
Podstawowym minerałem wchodzącym w skład odpadu jest dolomit, któremu towarzyszą: gips, kaolinit, kalcyt, kwarc, smitsonit, getyt, sfaleryt, piryt i markasyt. Z analizy składu ziarnowego odpadu wynika, że 2/3 masy materiału stanowią ziarna poniżej 60  $\mu\text{m}$ , natomiast klasa ziarnowa poniżej 10  $\mu\text{m}$  to 24% masy odpadu. Analiza derywatograficzna odpadu poflotacyjnego [19] określa zawartość głównego składnika – dolomitu na poziomie 70%. Dużą zawartość składników alkalicznych w odpadzie ( $\text{CaCO}_3$  i  $\text{MgCO}_3$ ) można wykorzystać do neutralizacji odpadowych kwasów siarkowych, w tym również odpadowego elektrolitu akumulatorowego, który zawiera w swoim składzie metale występujące w odpadzie poflotacyjnym (tab. 4.). Jest to korzystny czynnik, gdyż nie zwiększa liczby procesów jednostkowych zastosowanych do oczyszczenia roztworu poreaakcyjnego i przekształcenia go w produkt o znaczeniu gospodarczym.

Tabela 4. Stężenie metali w odpadowym elektrolicie akumulatorowym

Metal	Fe	Zn	Cu	Cd	As	Pb	Mn	Sn	Co
Stężenie [mg/dm <sup>3</sup> ]	$8,3 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^2$	69	18	4,5	4,0	2,5	2	0,58

### 3. Wyniki badań

Procesy jednostkowe zastosowane w badaniach doprowadziły do powstania ideowego schematu technologicznego otrzymywania siarczanu magnezu z odpadów poflotacyjnych i kwasu siarkowego (rys. 1.). Podstawowym węzłem w podanym schemacie technologicznym jest proces neutralizacji decydujący o ilości cieczy poneutralizacyjnej, ilości uzyskanych metali w eluacie i jakości szlamu poneutralizacyjnego. Roztwór poneutralizacyjny charakteryzuje się dużą zawartością żelaza (tab. 5.), którą należy usunąć ze względu na bezpieczeństwo środowiska, a także na ekonomiczne i techniczne warunki oczyszczania eluatu z cynku, arsenu, kadmu i pozostałych metali.

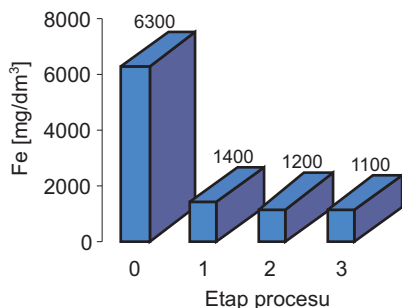


Rys. 1. Ideowy schemat technologiczny otrzymywania siarczanu magnezu z odpadu poflotacyjnego i kwasu siarkowego

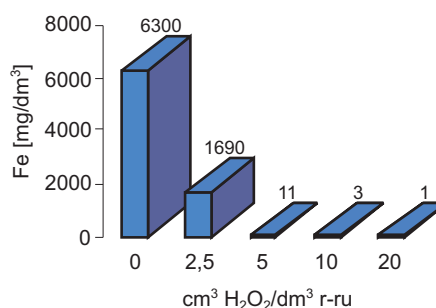
Tabela 5. Zawartość metali Mg, Zn, Pb, Cd i Fe w roztworze poneutralizacyjnym

pH	Mg [mg/dm <sup>3</sup> ]	Zn [mg/dm <sup>3</sup> ]	Pb [mg/dm <sup>3</sup> ]	Cd [mg/dm <sup>3</sup> ]	Fe [mg/dm <sup>3</sup> ]
1	6,3 · 10 <sup>3</sup>	1248	2,80	7,46	2560
2	12,6 · 10 <sup>3</sup>	2482	3,60	15,5	4677
3	2,1 · 10 <sup>4</sup>	3556	3,50	22,0	6400
4	2,2 · 10 <sup>4</sup>	3461	7,50	21,07	6145

Proces oczyszczania roztworu z żelaza prowadzono metodą hydrolizy, zobojętniając roztwór poneutralizacyjny 5% roztworem KOH do wartości pH 5,2. Konieczne było więc wcześniejsze przeprowadzenie Fe II do Fe III. W tym celu zastosowano barbotaż powietrzem i utlenianie chemiczne. Wyniki oczyszczania roztworu poneutralizacyjnego z żelaza przedstawiają rys. 2. i 3.



Rys. 2. Usunięcie żelaza w procesach barbotażu powietrzem i zobojętniania



Rys. 3. Usunięcie żelaza w procesach utleniania H₂O₂ i zobojętniania

Wraz z żelazem usunięto arsen, miedź i ołów oraz w niewielkim stopniu kadm i mangan. Cynk występujący w roztworze poneutralizacyjnym usunięto w procesie alkalizacji za pomocą 5% roztworu KOH do wartości pH = 8,2. Końcowym etapem oczyszczania roztworu była cementacja, w której wyniku nastąpiła prawie całkowita eliminacja metali ciężkich z roztworu poneutralizacyjnego (tab. 6. i 7.).

W wyniku proponowanego rozwiązania otrzymano produkt końcowy – płynny nawóz mineralny spełniający normy (według Rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska w sprawie nawozów i nawożenia) dla nawozów mineralnych o zawartości magnezu 18g/dm³ (tab. 8.).

Tabela 6. Oczyszczanie roztworu poneutralizacyjnego z cynku

Metal Materiał procesowy	Mg	K	As	Cu	Fe	Pb	Cd	Zn	Mn	Ba
Roztwór 1* [mg/dm³]	$2,1 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^3$	<0,01	0,082	$1,1 \cdot 10^3$	0,2	19	$2,8 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^2$	<0,01
Osad [mg]	$0,3 \cdot 10^4$	$0,11 \cdot 10^3$	0	0,022	1098,8	0,19	6	2799,16	$3,5 \cdot 10^2$	0
Roztwór po alkalizacji [mg/dm³]	$1,8 \cdot 10^4$	$7,59 \cdot 10^3$	<0,01	0,06	1,2	<0,01	13	0,84	$5,2 \cdot 10^2$	<0,01

\* roztwór poneutralizacyjny po usunięciu żelaza

Tabela 7. Cementacja roztworu

Metal Materiał procesowy	Mg	Cu	Fe	Pb	Cd	Zn	Mn	Co
Roztwór po alkalizacji [mg/dm <sup>3</sup> ]	$1,8 \cdot 10^4$	0,06	1,2	<0,01	13	0,84	$5,2 \cdot 10^2$	0,46
Osad [mg]	0	0,052	1,129	0	12,99	0,79	519,85	0,45
Roztwór po cementacji [mg/dm <sup>3</sup> ]	$1,8 \cdot 10^4$	0,008	0,071	<0,01	0,01	0,05	0,15	<0,01

Tabela 8. Zawartość metali w MgSO<sub>4</sub> i w MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O w 1 kg suchej masy

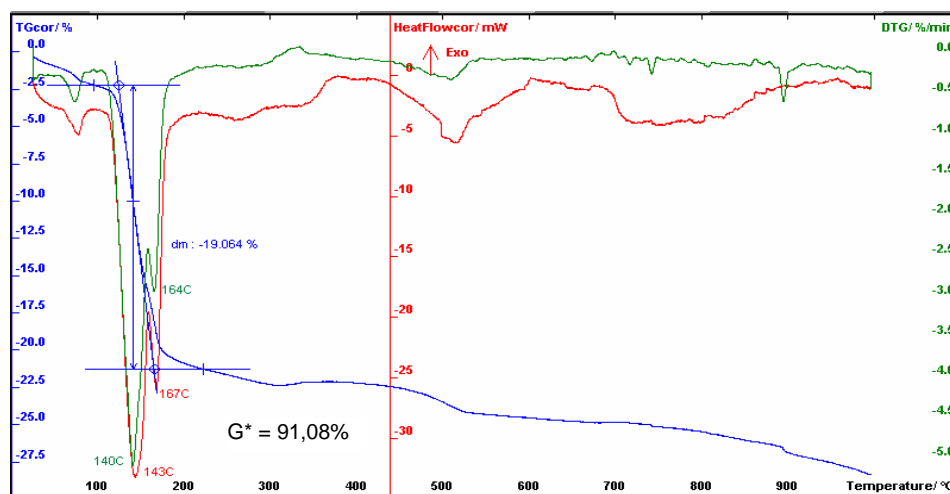
Metal	Zawartość w MgSO <sub>4</sub> [mg/kg s.m.]		Dopuszczalne wartości [mg/kg s.m. nawozu]
	A*	B**	
Cu	0,09	0,09	400
Fe	0,8	1,12	–
Pb	<0,11	<0,11	140
Zn	0,6	3,03	1500
Mn	1,7	2,58	–
Cd	0,11	0,11	50
Co	<0,11	<0,11	–
As	<0,11	<0,11	50

\* roztwór po cementacji w pH = 5,8

\*\* roztwór po cementacji w pH = 7,0

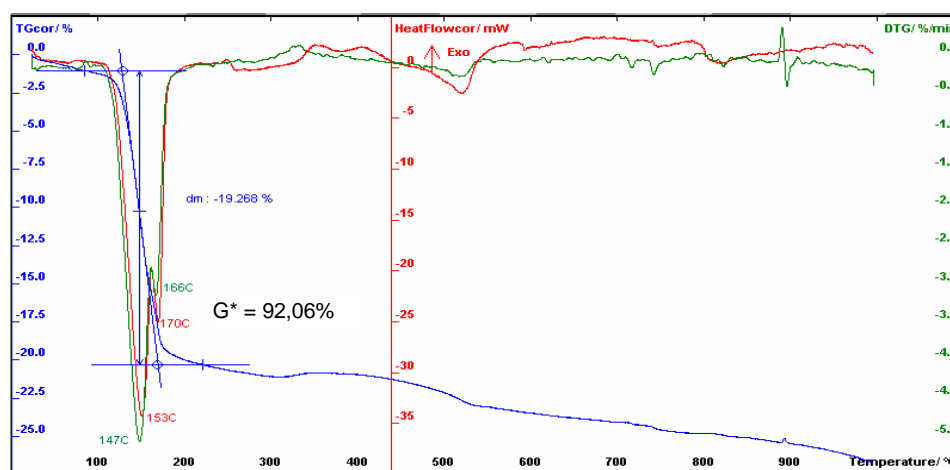
Proponowany ideowy schemat technologiczny zakłada powstanie produktów ubocznych: gipsu, wodorotlenku żelaza, wodorotlenku cynku i osadów po-cementacyjnych. Szlam poneutralizacyjny przy zawartości gipsu 91% może być wykorzystany w przemyśle cementowym jako dodatek do spowalniania wiązania cementu. Jakość szlamu poneutralizacyjnego spełnia te wymagania. Otrzymany w procesie szlam zawiera głównie gips (91-92%), co potwierdza analiza termogravimetryczna (rys. 4. i 5.).





\* G – zawartość gipsu [%]

Rys. 4. Derywatogram szlamu poneutralizacyjnego



\* G – zawartość gipsu [%]

Rys. 5. Derywatogram szlamu poneutralizacyjnego

Analiza wyników procesu oczyszczania roztworu poneutralizacyjnego z cynku przy wartości  $\text{pH} = 8,2$  wskazuje na wysoki stopień usunięcia cynku z roztworu 99,97%. Jednakże przy tej wartości  $\text{pH}$  następuje współstrącanie magnezu (strata 14% Mg) z roztworu, co jest zjawiskiem niekorzystnym dla całej technologii. Próby optymalizacji procesu wydzielania cynku z roztworu poneutralizacyjnego przedstawiają tab. 9. i 10.

Tabela 9. Zawartość metali w roztworze w zależności od wartości pH

Metal	Mg	Co	As	Cu	Fe	Pb	Cd	Zn	Mn
Roztwór po usunięciu Fe [mg/dm <sup>3</sup> ]	$2,0 \cdot 10^4$	0,6	<0,01	0,082	3,0	0,2	19	2400	810
pH 7,0	$2,0 \cdot 10^4$	0,6	<0,01	0,08	3,0	0,2	19	1176	810
pH 7,2	$2,0 \cdot 10^4$	0,6	<0,01	0,08	3,0	0,2	19	320	810
pH 7,4	$2,0 \cdot 10^4$	0,6	<0,01	0,08	3,0	0,2	19	300	810
pH 7,6	$2,0 \cdot 10^4$	0,5	<0,01	0,07	2,5	0,2	19	136,8	810
pH 7,8	$1,9 \cdot 10^4$	0,5	<0,01	0,07	2,0	0,015	18	68	700
pH 8,0	$1,9 \cdot 10^4$	0,4	<0,01	0,06	0,5	0,015	18	1,8	600
pH 8,2	$1,8 \cdot 10^4$	0,3	<0,01	0,04	0,5	0,01	18	1,4	520

Tabela 10. Wpływ końcowej wartości pH roztworu na zawartość cynku i masę osadu

pH	5,2	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	8,2
Zawartość Zn w roztworze [mg/dm <sup>3</sup> ]	2400	1176	320	300	136,8	68	1,8	1,4
Masa osadu [g]	0	1860,5	3161,6	3192	3440	3544,5	3645,3	3645,8
Rozdział Zn [%]	roztwór [mg/dm <sup>3</sup> ]	100	49	13,3	12,5	5,7	2,8	0,07
	osad [g]	0	51	86,7	87,5	94,3	97,2	99,94

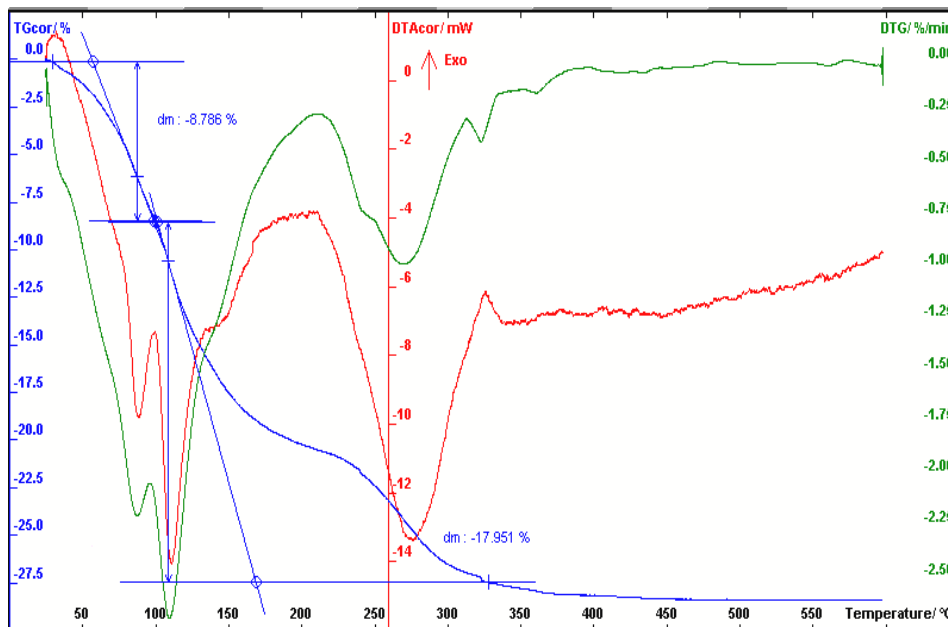
Analiza wyników zawartych w tab. 9. i 10. wskazuje na wysoki stopień usunięcia cynku z roztworu. Zmiana warunków wytrącania cynku w procesie alkalizacji od wartości pH 7,0 do 8,2 zwiększa jego uzysk w osadzie od 51 (przy wartości pH 7,0) do 99,94% (przy wartości pH 8,2). Przy uzyskanych najwyższych wartościach pH roztworu następuje jednak niekorzystne dla całej technologii zmniejszenie zawartości magnezu.

Aby uniknąć zbyt dużej straty magnezu, należałoby przeprowadzić dwustopniowy proces wydzielania cynku z roztworu. Osad wydzielony w pierwszym etapie po alkalizacji do wartości pH 7,6, praktycznie pozbawiony domieszek innych metali, mógłby stanowić produkt o istotnym znaczeniu gospodarczym. Dużą zawartość ZnO w wydzielonym osadzie potwierdza derywatogram (rys. 6.).

Osad z drugiego etapu, po alkalizacji do pH = 8,0, mógłby być substratem przeznaczonym do produkcji cynku metodą hydrometalurgiczną. Dwuetapowość procesu powodowałaby jednak zbyt złożony układ technologiczny, a tego w praktyce przemysłowej należy unikać.

Uwzględniając brak selektywności w procesie oczyszczania roztworu poneutralizacyjnego z żelaza, w której wyniku otrzymuje się osad Fe(OH)<sub>3</sub>

z dużą (~30%) zawartością cynku, oraz komplikacje w pozyskaniu czystych koncentratów  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  postanowiono zagospodarować oba produkty łącznie. Taką możliwość stwarza grupa pigmentów nieorganicznych określana jako brunaty żelazowe.



Rys. 6. Derywatogram osadu  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  wydzielonego z roztworu przy pH = 7,6

Brunaty żelazowe zawierają kompozycje tlenków żelazowych, tlenków cynku i magnezu lub manganu. Przykładowa kompozycja brunatów żelazowych może zawierać mieszaninę tlenków w ilości 33,7%  $\text{ZnO}$  i 66,3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sposób jej otrzymywania polega na wypaleniu mieszaniny w odpowiednich warunkach temperaturowych [13]. Analiza chemiczna oraz obliczenia udziałów masowych określiły procentowy skład kompozycji po zmieszaniu całości osadu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i koncentratu  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , który wynosił:  $\text{ZnO} = 32,2\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 67,8\%$ .

W celu uzyskania właściwego składu surowcowego mieszanki kierowanej do wypalania należy do niej wprowadzić dodatkowo 7,4%  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  w stosunku do całości  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  w mieszaninie.

Wykorzystanie obydwu odpadowych produktów do wytworzenia pigmentu nieorganicznego wydaje się być logicznym i najkorzystniejszym sposobem ich zagospodarowania. Obecnie prowadzone są badania w skali półtechnicznej związane z otrzymaniem większej ilości mieszaniny i uzyskaniem atestów branżowych.

## Literatura

1. Anthony M.T., Flett D.S.: Hydrometallurgy – an environmentally sustainable technology? Proc. Intl. Symp. Hydrometallurgy'94, Cambridge, IMM and SCI Chapman&Hall, London 1994.
2. Burchan M., Gnys J., Kuzio B., Labryga B.: Rozeznanie możliwości zagospodarowania zużytego elektrolitu pochodzącego z utylizacji akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Prace Instytutu Gospodarki Odpadami w Katowicach, Katowice 1999.
3. Burkin A.R.: Hydrometallurgy: theory and principles. Imperial College Press, London 2001.
4. Cabała J.: Koncentracja pierwiastków śladowych w rudach Zn-Pb i możliwość przechodzenia ich do odpadów. VI Konferencja „Problemy Geologii i Górnictwie Podziemnym”, Ustroń 1996.
5. Cabała J., Teper E., Teper L.: Mine-waste impact on soils in the Olkusz Zn-Pb ore district. Balkema Publ., Leiden, 2004, 755-760.
6. Charewicz W.A.: Technologie hydrometalurgiczne w utylizacji odpadów. Inżynieria Mineralna, 2002, 1(7), 156-163.
7. Chwastek J., Gołda T.: Wykorzystanie wyrobisk górnictwa odkrywkowego rud cynku i ołowiu pod składowiska odpadów poflotacyjnych. Górnictwo Odkrywkowe, XXXIX, 1997, 4-5, 46-52.
8. Eckes T., Gołda T., Gruszczyński S., Trafas M.: Możliwości wykorzystania odpadów poflotacyjnych rud cynku i ołowiu do rekultywacji terenów pogórnich. Archiwum Ochrony Środowiska, 1998, 24, 2, 95-117.
9. Girczys J., Sobik-Szołtysek J.: Odpady przemysłu cynkowo-ołowiowego. Wydaw. Politechniki Częstochowskiej. Monografie 2002, 87.
10. Girczys J., Sobik Szołtysek J.: Uwalnianie i eliminacja metali ciężkich w osadnikach odpadów flotacji blendy. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 33, 1999.
11. Girczys J. i in.: Patent nr 186256. Sposób składowania odpadów niebezpiecznych zawierających metale ciężkie. Urząd Patentowy RP, 1998.
12. Gruszczyński S., Trafas M.: Próba oceny zasięgu oddziaływania osadnika odpadów poflotacyjnych rud Zn i Pb na zmiany właściwości gleb. Inżynieria Środowiska. Wydaw. AGH w Krakowie, t. 1, 137-148.
13. Kula M., Sobolewski W.: Tlenki żelaza – ważne pigmenty dla przemysłu budowlanego. Tworzywa Sztuczne i Chemia, 2005, 1.
14. Program Ochrony Środowiska dla Gminy Bolesław, marzec 2005.
15. Publikacja huty cynku. Miasteczko Śląskie. Rozwój przemysłu w regionie. Publikacja internetowa 2002, [www.hcm.com.pl](http://www.hcm.com.pl).
16. Pyssa J.: Gospodarka odpadami przemysłowymi na przykładzie odzysku ołowiu ze zużytych akumulatorów. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 2006, 22, 2.
17. Riesenkauf W.: Perspektywy rozwoju hydrometalurgii w Polsce. Rudy Metale, R 39, 1994, 4.
18. Rosik-Dulewska C., Karwaczyńska U., Cichy K., Wróbel R.: Ocena zagrożenia środowiska naturalnego odpadami poflotacyjnymi rud cynku i ołowiu ze składowi-

- ska w Piekarach Śląskich oraz odpadami powtórnej flotacji. *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1998, 24, 2, 119-130.
19. Siedlecka E.: Utylizacja odpadowego elektrolitu akumulatorowego. XXVI Międzynarodowe Sympozjum im. Bolesława Krzysztofika, AQUA, Płock 2006.
  20. Sobik Szołtysek J., Girczys J.: Składowanie gipsu z neutralizacji elektrolitu akumulatorowego z wykorzystaniem jako podłoża odpadów flotacji blendy. *Mat. konf. „Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka”*, Ustroń 2002.
  21. Sztaba K., Kuczyńska I., Sanak-Rydlowska S., Ociepa Z.: Utylizacja odpadów cynkowo-ołowiowych. *Rudy i Metale Nieżelazne*, 1996, 41, 3, 154-158.
  22. Sztaba K., Ociepa Z., Sanak-Rydlowska S., Kuczyńska I.: Wstępne wyniki prac nad utylizacją poflotacyjnych odpadów cynkowo-ołowiowych. *Zeszyty Naukowe AGH nr 1262, Górnictwo*, 1989, 146, 143.
  23. Trafas M.: Problemy i efekty rekultywacji osadników odpadów poflotacyjnych rud Zn i Pb na przykładzie osadnika ZG Trzebionka. *Zeszyty Naukowe AGH nr 1222, Sozologia i Sozotechnika*, 1988, 26, 85-199.
  24. Wierzbicka M.: Przystosowanie roślin do wzrostu na hałdach cynkowo-ołowiowych okolic Olkusza. *Problemy Nauk Biologicznych, Kosmos* 21, 2002, 2255, 139-150.
  25. Zarządzenie MOŚZNiL z dnia 7 lipca 1986 r. *Monitor Polski*, 1986, 23.
  26. Zawislak L., Kubica L.: Mineralogia odpadów flotacyjnych zalegających w stawach osadowych niecki bytomskiej. *Rudy i Metale*, 1982, 5, 229-232.
  27. Żelazny S., Włodarczyk B.: Ocena stanu środowiska wokół osadników odpadów poflotacyjnych w ZG Trzebionka. *CUPRUM*, 2003, 3.

*Badania wykonano w ramach BW – 401-204/07.*

## THE MANAGEMENT POTENTIAL OF ZINC HYDROXIDE WASTE RESULTING FROM ACCUMULATOR ELECTROLYTE UTILIZATION TECHNOLOGY

### Abstract

The article presents the results of the research regarding the zinc hydroxide deposit management resulting from technology based on neutralization of the accumulator electrolyte with the

Zn-Pb flotation tailings. The Zn-Pb flotation tailings were derived from the storage area in the Bytom region. The applying of the hydrometallurgical methods enabled to purify the solution after neutralization, but simultaneous the secondary products as  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  deposits were precipitated from the solution. The secondary products containing heavy metals may have harmful effects on human health and environmental. The standards for the waters define the concentration of zinc under  $0,2 \mu\text{g/ml}$ .

In this study the influence of physicochemical factors on the  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  precipitation and thermogravimetric and chemical analysis of  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  deposits were presented. These parameters can be the base of determining management potential of zinc hydroxide waste in the industrial technologies.

*Wpłynęło do Oficyny Wydawniczej w marcu 2009 r.*