ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1990

Seria: GÓRNICTWO z. 175 Nr kol. 986

Krystyna GRABOWSKA
Edward CEMPIEL

WYNIKI BADAŃ LABORATORYJNYCH W ZAKRESIE WPŁYWU ODPADÓW PONEUTRALIZACYJNYCH Z PROCESU CHEMICZNEGO POLEROWANIA SZKŁA KRYSZTAŁOWEGO NA ŚRODOWISKO NATURALNE

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań składu chemicznego, mineralogicznego i rozpuszczalności w wodzie odpadów pneutralizacyjnych z procesu chemicznego polerowania szkła kryształowego, w aspekcie ochrony środowiska naturalnego w rejonie składowisk tych odpadów. Z przeprowadzonych badań osadu wynika, że głównymi składnikami odpadów są CaO i SO_3, które stanowią 87,93%. Zawartość takich składników toksycznych, jak fluor i ołów wynosi odpowiednio 5,60% i 0,26%. Stwierdzono ponadto obecność takich pierwiastków śladowych, jak: miedź, kadm, kobalt, chrom, mangan i nikiel. Identyfikację składu mineralnego przeprowadzono metodą rentgenograficzną. Badania te wykazały, że główną fazą krystaliczną jest gips, obok fluorytu, kalcytu, krzemionki, wodzianów i anglezytu.

Na podstawie wykonanych badań rozpuszczalności odpadów w wodzie stwierdzono obecność składników toksycznych, takich jak fluor i ołów, które stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego.

W artykule przeanalizowano ponadto możliwość wykorzystania odpadów pneutralizacyjnych dla celów gospodarczych.

1. Wprowadzenie

W celu ustalenia wpływu odpadów poneutralizacyjnych z procesu chemicznego polerowania szkła kryształowego na środowisko naturalne wykonano badania laboratoryjne składu chemicznego i mineralogicznego osadu pneutralizacyjnego, składu chemicznego cieczy poneutralizacyjnej oraz badania modelowe ługowania w wodzie części rozpuszczalnych zawartych w osadzie. Proces chemicznego polerowania szkła kryształowego odbywa się w mieszaninie kwasów fluorowodorowego i siarkowego. Mieszaninę tych kwasów neutralizuje się mlekiem wapiennym, a produktem tej neutralizacji są odpady poneutralizacyjne stanowiące osad oraz ciecz poneutralizacyjna. W Hucie Szkła Gospodarczego "Zawiercie" ilość odpadów poneutralizacyjnych wynosi około 1300 t/rok.

2. Skład chemiczny odpadów poneutralizacyjnych

W celu określenia składu chemicznego odpadów poneutralizacyjnych pobrano z odstojnika Huty Szkła Gospodarczego próbki osadu i cieczy poneutralizacyjnej.

Wyniki analizy chemicznej osadu z odstojnika przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Skład chemiczny osadu poneutralizacyjnego

Oznaczane składniki	Zawartość w %
CaO	37,00
Ca	5,60
SO_3	43,12
CO_2	4,96
F	5,40
PbO	0,26
Fe_2O_3	0,39
SiO_2	0,24
Na_2O	0,04
K_2O	0,21
Al_2O_3	0,29
NiO	0,005
ZnO	0,007
MnO	0,009
Cr_2O_3	0,006
H_2O	2,21
Cu	ślady
Cd	ślady
Co	ślady

Z analizy chemicznej przedstawionej w tablicy 1 wynika, że głównymi składnikami tego osadu jest CaO i SO_3, które stanowią 87,93%. Z pozostałych składników na uwagę zasługuje ze względu na ewentualną toksyczność fluor i PbO, których zawartość wynosi odpowiednio 5,40% i 0,26%. Pierwiastki śladowe jak Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Zn i Ni stanowią łącznie około 0,03%.

Obok osadu wapna poneutralizacyjnego produktem neutralizacji jest ciecz. Z przeprowadzonych analiz wynika, że ciecz poneutralizacyjna zawiera 13,6 mg/dm^3 fluoru oraz 0,32 mg/dm^3 ołowiu. Są to ilości wyższe niż by na to wskazywały wyniki badań rozpuszczalności osadu. Ilości te wskazują na nie całkowitą neutralizację kwasów wapnem gaszonym.

Tablica 2

Zestawienie przeliczenia analizy chemicznej osadu na składniki mineralne (wg T. Kapuścińskiego)

Składniki chemiczne	% wag.	Stosunki molekularne	Fazy mineralne						
			fluoryt	gips	kalcyt	krzemionka	wodziany Fe i Al	pierwiastki śladowe	anglezyt
			st.m % wag.	st.m % wag	st.m % wag.	st.m % wag.	st.m % wag.	st.m % wag	st.m % wag
CaO	37,00	6600		5408 30,89	1102 6,12				
Ca	5,60	1420	1420 5,60						
SO_3	43,12	5410		5410 43,12					
CO_2	4,96	1128			1128 4,96				
F	5,40	2840	2840 5,40						
PbO	0,26	13							13 0,26
Fe_2O_3	0,39	29					29 0,39		
SiO_2	0,24	40				40 0,24			
Na_2O	0,04	4			4 0,04				
K_2O	0,21	21			21 0,21				
Al_2O_3	0,29	28					28 0,28		
ZnO	0,007	1						1 0,007	
NiO	0,005	0,5						0,5 0,005	
MnO	0,009	1,3						1,3 0,009	
Cr_2O_3	0,006	0,4						0,4 0,006	
Cu	śl.	-							
Cd	śl.	-							
Co	śl.	-							
H_2O	2,21	13360		10800 1,94			0,27		
Suma	99,74		11,00	75,95	11,33	0,24	0,94	0,027	0,26

3. Skład mineralogiczny osadu poneutralizacyjnego

Identyfikację składu mineralogicznego przeprowadzono metodą rentgenograficzną. Analiza dyfraktogramu wykonanego przy zastosowaniu promieniowania CuKα wskazuje, że główną fazą krystaliczną jest gips, który stanowi 75,94%. Obok gipsu stwierdzono obecność fluorytu - 11,0%, następnie kalcytu - 11,33%, krzemionki - 0,24%, wodzianów - 0,94%, anglezytu - 0,26% i pierwiastków śladowych - 0,027%. Ilościowy skład mineralny osadu wyznaczono metodą przeliczania stechiometrycznego składników chemicznych wykazanych w analizie chemicznej na oznaczone rentgenograficznie składniki mineralne. Wyniki przeliczeń zestawiono w tablicy 2.

4. Badania rozpuszczalności w wodzie osadu poneutralizacyjnego w zakresie wpływu na środowisko naturalne

Analiza chemiczna i mineralogiczna osadu wykazała, że zawiera on pewne ilości fluorku wapnia (fluorytu) oraz siarczanu ołowiu (anglezytu). Badania rozpuszczalności osadu w wodzie miały na celu określenie stopnia rozpuszczalności tych związków w wodzie. Badania te przeprowadzono następująco. Próbkę wapnia poneutralizacyjnego o masie 5 kg umieszczono w pojemniku plastikowym i zalano 10 dm^3 wody destylowanej. Następnie pobierano w okresie sześciu tygodni w odstępach tygodniowych próbki wody w ilości 200 cm^3. W wodzie tej oznaczano zawartość fluoru i ołowiu. Fluor oznaczano metodą elektrometryczną, a ołów polarograficznie. Wyniki analiz zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Zawartość fluoru i ołowiu w wodzie ługującej osady poneutralizacyjne

Czas pobrania próbki	Stężenie jonów	
	F^-, mg/dm^3	Pb^{2+}, mg/dm^3
7 dni	3,0	0,29
14 dni	3,5	0,29
21 dni	3,1	0,29
28 dni	3,2	0,24
35 dni	3,3	0,24
42 dni	3,2	-
Średnio	3,2	0,28

Z przedstawionych analiz wynika, że zawartość jonów fluoru i ołowiu w wodzie w różnych okresach była na tym samym poziomie, to jest średnio jonów fluoru 3,2 mg/dm^3 i jonów ołowiu 0,28 mg/dm^3.

Porównując dane teoretyczne rozpuszczalności fluorytu CaF_2 (Ir = 3,4 . . 10^{-11}) z wynikami przeprowadzonych badań, uzyskujemy w warunkach laboratoryjnych 2,5-krotnie niższą rozpuszczalność jonów fluorkowych w stosunku do teoretycznej rozpuszczalności. Jest to związane z obecnością w osadzie znacznych ilości $CaSO_4$, który zmniejsza rozpuszczalność CaF_2, a tym samym obniża zawartość jonu fluoru. Pomimo tego jednak migracja wymienionych składników toksycznych ze składowisk odpadów pneutralizacyjnych stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego terenów przyległych. Ze względu na ochronę środowiska, składowiska te należy zabezpieczyć poprzez ich uszczelnienie i lokalizowanie na gruntach nieprzepuszczalnych.

5. Możliwość wykorzystania odpadów poneutralizacyjnych

Surowiec fluorytowy ma szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, ceramicznym, metalurgicznym i optycznym. Wykorzystanie tego surowca w wyżej wymienionych gałęziach przemysłu stawia określone wymagania ilościowe i jakościowe. Dotyczą one minimalnej zawartości fluorytu w koncentracie oraz zawartości maksymalnej takich głównych zanieczyszczeń, jak: SiO_2, $CaCO_3$, Fe_2O_3, S i P co przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Skład chemiczny koncentratów fluorytu wymagany w różnych gałęziach przemysłu

Zastosowanie		Zawartość w % wagowych						Uwagi
		CaF_2	SiO_2	$CaCO_3$	Fe_2O_3	S	P	
Wg RWPG (RS SEW--1202-67)	sortyment 98-92	98-92	0,8-5	0,5-6	1-4			
	sortyment 85-65	85-65	5-30	6-20	4-10			
	sortyment 55-20	55-20						
Przemysł chemiczny	sortyment 97	98	0,8-1,6	1,7	1,5			
	sortyment 95	95	1,5-2,0	2,0	2,5	0,1-0,3		
	sortyment 92	92	3,0-5,0	6,0	6,0			
Przemysł szklarski i emalierski		92						
Przemysł metalurgiczny		85			0,5	0,15-0,3	0,1-0,3	
Odpady z HSG Zawiercie		11,0	0,24	ok.11	0,39	16		

W chwili obecnej w Polsce nie wydobywa się fluorytu, a całość zapotrzebowania jest pokrywana importem. Największe złoże fluorytu w Kletnie, zawierające od 50 do 91% CaF_2, zostało już wyeksploatowane i obecnie ma tylko znaczenie historyczne. Stwierdzona zawartość fluorytu w dolnośląskich złożach barytu jest niewielka i wynosi: w złożu Boguszów 0,8%, w złożu Jedlinka do 2,0%, w złożu Jeżów Sudecki do 10,0% i w złożu Stanisławów do 17,0%. Ostatnio stwierdzono przejawy mineralizacji fluorytem na zboczach Śnieżnika Kłodzkiego [1].

W świecie wymagania jakościowe i kryteria bilansowości odnośnie złóż fluorytu ulegają ciągłym zmianom w kierunku obniżania wymaganej zawartości CaF_2 w kopalinie. Do niedawna, gdy powszechnie stosowano wzbogacanie grawitacyjne, za bilansowe uważano złoża z minimalną zawartością CaF_2 wynoszącą 35% fluorytu grubo- i średniokrystalicznego. Po wprowadzeniu wzbogacania flotacyjnego fluorytu jego wymagana zawartość w eksploatowanych złożach została obniżona do 20% [1].

W świetle powyższych danych wynika, że ze względu na brak surowca fluorytowego krajowego, należy zwrócić szczególną uwagę na możliwość odzysku CaF_2 z odpadów poneutralizacyjnych. Wykorzystanie tych odpadów jako surowca fluorytowego jest jak najbardziej uzasadnione, konieczne jest jednak obniżenie zawartości siarki z 16% do zawartości poniżej 0,3%, a w celu podwyższenia zawartości CaF_2 z 11% do ponad 20%, należy odpady poddać procesowi flotacji.

6. Wnioski końcowe

Z przedstawionych wyżej badań rozpuszczalności osadu poneutralizacyjnego w wodzie wynika, że takie składniki toksyczne, jak fluor i ołów, wyługowywane są z osadu w następujących ilościach:

- zawartość jonów fluoru w wodzie po ługowaniu osadu wynosi średnio 3,2 mg/dm^3,
- zawartość jonów ołowiu w wodzie po ługowaniu osadu wynosi średnio 0,28 mg/dm^3.

W celu zabezpieczenia przyległych obszarów przed migracją toksycznych związków fluoru i ołowiu poza obręb składowisk odpadów poneutralizacyjnych, należy te składowiska lokalizować na gruntach nieprzepuszczalnych, składających się z glin i iłów. Jako obwałowania należy również stosować grunty nieprzepuszczalne.

Wykorzystanie odpadów poneutralizacyjnych jako surowca fluorytowego jest wskazane i uzasadnione względami ochrony środowiska naturalnego. W celu podwyższenia zawartości CaF_2 z 11% do ponad 20%, należy osad poddać procesowi flotacji.

LITERATURA

[1] Praca zbiorowa pod redakcją A. Bolewskiego. Surowce mineralne świata Bar - Ba, Bor - B, Fluor - F, Stront - Sr. Wyd. Geologiczne. Warszawa 1979.

[2] Ekspertyza wykonana pod kierunkiem prof. J. Sztelaka. Wpływ składowanych odpadów wapna poneutralizacyjnego z procesu chemicznego polerowania szkła kryształowego w mieszaninie kwasów fluorowodorowego i siarkowego na podstawowe elementy środowiska, jak gleby i woda. Praca niepublikowana. Archiwum Instytutu Geologii Stosowanej Pol. Śląskiej Gliwice 1981.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Erast Konstantynowicz

Wpłynęło do Redakcji w czerwcu 1988 r.

ИТОГИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В ОБЬЁМЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ НА ЕСТЕСТВЕННУЮ СРЕДУ
НЕУТРАЛИЗОВАНЫХ ОТХОДОВ С ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ
КРИСТАЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Р е з ю м е

Приведены резултаты исследование химического и минералогического состава а тоже растворяемости в воде отходов с процесса химического полирования кристаллического стекла с точки зрения защиты естественной среды в районах складирования отходов. Подтверждено что главные компоненты отходов это CaO и SO_3 содержание которых 87,9%. Содержание токсических компонентов: фтора и свинца составлают соотвественно 5,60% и 0,26%. Кроме того в составе отходов выступают такие микроэлементы как: медь, кадмий, кобальт, хром, марганец и никель.

Минералогический состав отходов определено рентгеноструктурным методом. Плабная кристалическая фаза это гипс нараду с флюоритом, калцитом, кремнеземом, гидратом и англезитом. Угрозу естественной среды составлают такие токсические элементы как фтор и свинец.

Кроме того в статьие проанализировано возможность использования неутрализованых отходов с хозяйственной целю.

RESULTS OF THE LABORATORY TEST WITHIN THE RANGE OF THE INFLUENCE OF NEUTRALIZATION WASTE MATERIALS FROM THE CRISTAL GLASS CHEMICAL POLISHING PROCESS ON NATURAL ENVIRONMENT

S u m m a r y

Test results of chemical composition, mineralogical composition and water solubility of neutralization waste materials from the process of cristal glass chemical polishing in the aspect of natural environment protection in the area of these waste materials yards have been presented in the paper.

It results from the deposit examinations carried out that the main conponents of the waste materials are CaO and SO_3 which make 87,93%. Contens of such toxic components as fluorine and lead amounts to 5,60% and 0,26% respecively. Apart from this, the presence of such elements as copper, cadmium, cobalt, chromium, manganese and nickel has been found.

Identyfication of the mineral composition has been carried out by X-ray radiography.

These tests have proved that the main crystalline phase is gypsum beside fluorite, calcite, silicon dioxide, hydrates and anglesite. On the basis of the tests carried out on water solubility of the waste materials, the presence of such toxic components as fluorine and lead that are dangerous for natural environment has been found.

Furthermore, the possibility of using the neutralization waste materials for economic purposes has been analysed in the paper.