

Danuta ZIĘBA, Stanisława SANAK-RYDLEWSKA  
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

## WPLYW OBRÓBKII CHEMICZNEJ NA ŁUGOWANIE CA, MG, ZN, PB I INNYCH METALI Z KONCENTRATU BLENDY CYNKOWEJ

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych obróbki chemicznej koncentratu blendy cynkowej za pomocą kwasu siarkowego (VI). Zbadano wpływ stężenia kwasu, stosunku fazy stałej do ciekłej, płukania osadu koncentratu po ługowaniu. Proces oceniano na podstawie ilości wylugowanego wapnia i magnezu z koncentratu blendy oraz niektórych metali kolorowych, które przechodzą do roztworów potrawiennych.

## INFLUENCE OF CHEMICAL TREATMENT ON LEACHING CA, MG, ZN, PB AND OTHER METALS FROM ZINC BLENDE CONCENTRATE

**Summary.** In this work there were shown results of laboratory investigations on chemical treatment of zinc blende concentrate with sulphuric acid. There were studied: influence of acid concentration, proportion of solid to liquid phase, rinsing of concentrate's deposit after leaching. Process was judged basing on the amount of Ca and Mg leached from concentrate of zinc blende and concentration of some non-ferrous metals that are in spent pickling solutions.

### 1. Wstęp

#### *1.1. Ogólna charakterystyka mineralogiczna rud cynku*

Metallurgia cynku jest jedną z tych gałęzi przemysłu, która oparta jest głównie na krajowej bazie surowcowej. Złoża minerałów tego pierwiastka, o znaczeniu przemysłowym, występują w regionie śląsko-krakowskim, najczęściej z minerałami ołowiu. Mają one charakter poligeniczny, ale znaczna ich część jest pochodzenia hydrotermalnego [1].

Cynk tworzy minerały, które ze względów złożowych i technicznych podzielono na:

1. siarczkowe – sfaleryt (blendy cynkowa:  $ZnS$ ), wurcyt (heksagonalna odmiana sfalerytu),
2. tlenkowe – smitsonit ( $ZnCO_3$ ; główny składnik, określanych ogólną, górniczą nazwą tlenkowych rud tzw. galman), cynkit ( $ZnO$ ),
3. mieszane siarczkowo – tlenkowe [15].

Pewna część cynku została związana ze skałą płonną w postaci tzw. dolomitu cynkowego -  $\text{Ca}(\text{Zn}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$ . Jest to możliwe ze względu na podobieństwo promieni jonowych cynku i magnezu:  $\text{Zn}^{2+}$  - 0,74 Å;  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,66 Å (zjawisko diadocpii) [3,14]. Inne ważne składniki towarzyszące rudom cynku to: galena ( $\text{PbS}$ ), markasyt i piryt ( $\text{FeS}_2$ ), dolomit ( $\text{Ca}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ), kalcyt ( $\text{CaCO}_3$ ), kwarc ( $\text{SiO}_2$ ) [5].

W rudach siarczkowych zawartość cynku waha się obecnie w granicach od 3,2 do 4,5%, a zawartość ołowiu od 0,7 do 1,5%. Tak więc krajowe rudy należą do ubogich w stosunku do rud wzbogacanych przez głównych producentów w świecie (Australia, USA, Kanada), chociaż do połowy XX wieku eksploatowano rudy bogate o zawartości powyżej 10% Zn i powyżej 2% Pb [15].

Polskie rudy zaliczono do trudno wzbogacalnych, co wynika z niekorzystnego składu mineralnego zarówno mineralów użytecznych (duży udział mineralów tlenkowych), jak i składników płonnych (skały węglanowe i ilaste). Właśnie fakt, że nasze minerały cynkowe występują głównie w osnowie dolomitowej, był przyczyną trudności napotykanych przy hydrometalurgicznej przeróbce tych rud.

## 1.2. Zasada obróbki chemicznej a problem magnezu w hydrometalurgii cynku

Koncentraty rudne stanowią surowiec dwóch, różniących się głównie zakresem stosowanych temperatur, technologii: ogniowej (pirometalurgii) i hydrometalurgii. Ta ostatnia ma przeważający udział w produkcji światowej – 80% oraz w krajowej ponad 60% [2].

Podstawowym problemem tego typu technologii jest zbyt duża ilość magnezu w koncentraty cynkowych. W krajowych, dolomitowych koncentraty cynkowych jego zawartość zmienia się w granicach od 0,7 do 1  $\text{kg/m}^3$ , aby w końcowym etapie elektrolitycznego otrzymywania cynku osiągnąć wartość 30 do 49  $\text{kg/m}^3$  magnezu w roztworach obiegowych [2, 7, 11].

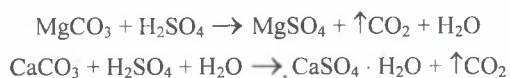
Ranga problemu wzrasta tym bardziej, że chemiczne właściwości cynku i magnezu są zbliżone (np. wytrącenie magnezu powoduje prawie równoczesne wytrącenie cynku z roztworu). Również rozpuszczalność siarczanu (VI) magnezu w roztworze siarczanu (VI) cynku jest stosunkowo wysoka. Na przykład, w obecności 100  $\text{gZn/dm}^3$  rozpuszczalność magnezu, w temperaturze 313°C (to temperatura, w której prowadzona jest elektroliza) wynosi około 55  $\text{gMg/dm}^3$  [3].

W celu uzyskania pożądanych parametrów elektrolitu przeprowadzono liczne badania, na podstawie których wykazano ujemny wpływ magnezu na jego właściwości fizyczno-chemiczne [3, 4, 6, 7].

Przed wszystkim obecność siarczanu (VI) magnezu zwiększa gęstość, lepkość i oporność elektryczną oraz zmniejsza rozpuszczalność siarczku cynku w elektrolicie obiegowym. Wzrost koncentracji magnezu o jeden gram w decymetrze sześciennym powoduje obniżenie zawartości cynku w roztworze nasyconym o około 3  $\text{g/dm}^3$  [4]. Ostatecznie następuje obniżenie przepustowości urządzeń technologicznych i istotny wzrost zużycia energii elektrycznej w procesie elektrolizy. Zwiększenie stężenia magnezu o 1  $\text{g/dm}^3$  w elektrolicie powoduje wzrost napięcia na elektrolizerze o około 0,008 do 0,01 V [4].

Dlatego też podstawową operacją w technologii hydrometalurgicznego otrzymywania cynku jest ługowanie surowców rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego (VI) w celu roztworzenia skały płonnej, tj. dolomitu. Najczęściej jako surowiec stosuje się produkt utleniającego prażenia, zwykle metodą fluidyzacyjną, koncentratu siarczku cynkowego, tzw. blendy prażonej. W ługowaniu wykorzystuje się zjawisko odporności siarczków cynku i ołowiu na działanie rozcieńzonego kwasu siarkowego (VI) oraz łatwość reakcji dolomitu z tym kwasem [9, 10]. Magnez jako metal bardziej zasadowy niż cynk łatwiej przechodzi do

roztworu w trakcie ługowania [6, 8]. Nośnik magnezu, czyli dolomit, jako kompleks węglanowy wapnia i magnezu reaguje z kwasem siarkowym (VI) wg poniższych reakcji:



Siarczan (VI) magnezu jest łatwo rozpuszczalny, zaś jednowodny siarczan (VI) wapnia (gips) występuje w formie zawiesiny koloidalnej. Minerale utlenione, które stanowią około 4% koncentratu, również pod wpływem kwasu przechodzą do roztworu w formie rozpuszczalnych siarczanów [10]. Stąd pewna strata cynku jest nieunikniona.

Metoda ta jest nazywana ługowaniem wstępnym (pre leaching) i jest rozpowszechniona na całym świecie, jednak jej szczegóły techniczne są objęte ochroną patentową [2].

Obecne warunki techniczno-ekonomiczne oraz ekologiczne wymuszają na producentach poprawę jakości koncentratu, w którym zawartość tlenku magnezu nie powinna przekraczać 0,5%, a tlenku wapnia 2% [10]. Zastosowanie obróbki chemicznej kwasem siarkowym (VI) pozwala osiągnąć te parametry. Wskazują na to już badania wykonane w IMN [10] oraz w AGH [7, 12, 17].

Wciąż jednak pozostaje nierozwiązany problem roztworów potrawiennych, które stanowią bardzo agresywny odpad po chemicznej obróbce koncentratu cynku. Niniejsza praca jest wstępem do badań nad sposobem trwałej, a nie doraźnej utylizacji tego rodzaju odpadów ciekłych.

## 2. Przedmiot i metodyka badań

Ługowaniu poddano koncentrat cynkowy jednego z polskich zakładów. Pierwsza część doświadczeń miała na celu określenie wpływu stężenia kwasu siarkowego (VI) na ługowanie takich metali, jak: Zn, Mg, Ca, Pb, Cd, Fe, Ni, Co, Cu.

W tym celu sporządzono roztwory kwasu siarkowego (cz.d.a.) o stężeniach 10, 20, 30, 40, 50, 70% obj. Proces ługowania uśrednionej próbki koncentratu cynku wykonano w zlewkach laboratoryjnych, stosując 10 g materiału i 100 cm<sup>3</sup> kwasu o odpowiednim stężeniu (stosunek fazy stałej do ciekłej wynosił 1:10). Próbka zawierała około 55,43% Zn; 1,94% Pb oraz 2,20% MgO. Próbka była termostatowana na łaźni wodnej, do temperatury 20°C ± 0,1. Zawiesinę mieszano przez dwie godziny za pomocą mieszadła mechanicznego typu R50D, przy stałej liczbie obrotów równej 600 obr./min. Do oceny efektów procesu ługowania pobierano próbki roztworu co 30 minut, za pomocą mikropipety w ilości 1 cm<sup>3</sup>. Następnie odwirowywano i pobierano 0,5 cm<sup>3</sup> do analizy chemicznej, metodą ASA, na zawartość wymienionych wyżej jonów metali.

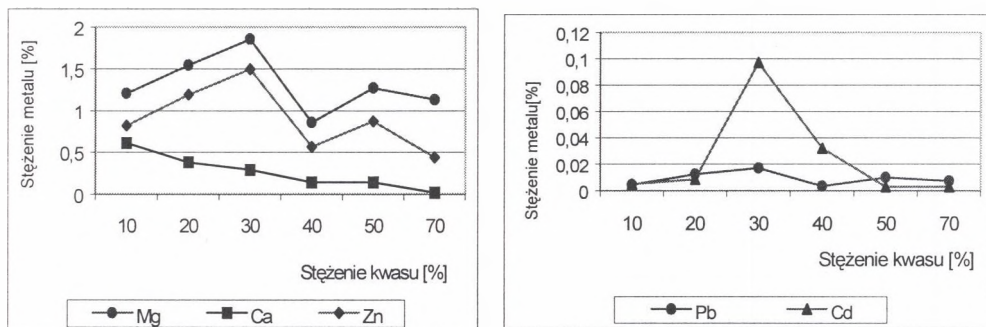
Otrzymane wyniki były podstawą do podjęcia dalszych badań, które miały na celu określenie wpływu gęstości zawiesiny na ługowanie wybranych metali. Dlatego też zastosowano tylko dwa stężenia kwasu siarkowego (VI) – 10 i 70% oraz skrócono czas do 90 minut. Ługowanie wykonywano przy następujących stosunkach fazy stałej do ciekłej: 1:10 (tab.1); 1:20; 1:5; 1:2 (tab. 2). Pozostałe warunki procesu utrzymano takie jak w poprzednich doświadczeniach.

Sprawdzono również wpływ przemywania wodą osadu otrzymanego po ługowaniu 70% kwasem - tab.3. Stwierdzono bowiem, że bez zastosowania płukania przesączenie i suszenie tego osadu jest praktycznie niemożliwe ze względu na jego agresywny charakter i mazistą konsystencję.

Uzyskane wyniki pozwoliły na wyciągnięcie interesujących wniosków i uchwycenie pewnych prawidłowości zgodnych z istniejącymi już przesłankami literaturowymi.

### 3. Omówienie wyników badań

W pracy wykorzystano informację na temat trudnej rozpuszczalności siarczków metali w roztworach kwasów. W cyjankach, tiosiarczanach i wielosiarczkach niektóre z siarczków rozpuszczają się bez równoczesnego utlenienia siarki. Pozostałe czynniki ługujące rozpuszczają je w obecności utleniaczy, którymi najczęściej są tlen, zwiększone ciśnienie tlenu lub powietrza [9]. Ze wzrostem temperatury rozpuszczalność większości siarczków rośnie. Uzasadnia to fakt, że w pracy badania prowadzono w temperaturze 293K.



Rys. 1. Wpływ stężenia kwasu siarkowego (VI) na poziom wylugowanych metali po 120 minutach  
Fig. 1. The influence of sulphuric acid (VI) concentration on the effect of metals leaching in 120 minutes

Pierwszy etap doświadczeń pozwolił określić wpływ stężenia kwasu siarkowego (VI) na rodzaj oraz ilość wylugowanych metali. Przede wszystkim należy podkreślić pewną ważną prawidłowość, wynikającą z chemicznego podobieństwa cynku i magnezu, a mianowicie, największą ilość magnezu, jak i cynku ługuje kwas o stężeniu 30% obj. (rys.1, tab.1). Jednocześnie jest to wynik niezadowolający ze względu na dość znaczne straty cynku. Dlatego najkorzystniejszym stężeniem do obróbki chemicznej koncentratu jest kwas 70%, ponieważ osiągnięty poziom ługowanego cynku jest najniższy. Zaobserwowano też, że im wyższe stężenie kwasu, tym niższe stężenie ługowanego cynku, co jest zgodne z przesłankami literaturowymi [9], a także z istnieniem w koncentracji cynku w postaci utlenionej. Interesujący jest jednak fakt, że kwas 10% ługuje niemal taką samą ilość cynku co kwas 40 i 50% (ok. 0,8% Zn), a jest to prawie dwa razy większe stężenie niż w obecności kwasu 70% (ok. 0,4% Zn) - rys.1. Ta właściwość odporności siarczków metali na działanie stężonego kwasu siarkowego (VI) jest wykorzystywana w hydrometalurgii [9].

Tabela 1

Zestawienie wyników ługowania koncentratu blendy za pomocą H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> przy stosunku faz 1:10

| CZAS<br>[min]                             | STĘŻENIA METALI [%] |        |        |        |        |       |       |       |        |
|---|---------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|
|   | Pb                  | Co     | Ni     | Fe     | Cu     | Ca    | Zn    | Mg    | Cd     |
| <b>10 [%] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> |                     |        |        |        |        |       |       |       |        |
| 30  | 0,0116              | 0,0035 | 0,0059 | 0,3521 | 0,0144 | 0,702 | 0,956 | 1,244 | 0,0057 |
| 60  | 0,0053              | 0,0023 | 0,0063 | 0,3426 | 0,0129 | 0,677 | 0,906 | 1,237 | 0,0055 |
| 90  | 0,007               | 0,001  | 0,0054 | 0,3531 | 0,0122 | 0,614 | 0,908 | 1,286 | 0,0053 |
| 120                                       | 0,0044              | 0,0015 | 0,0039 | 0,3206 | 0,0104 | 0,607 | 0,816 | 1,206 | 0,0048 |
| <b>20 [%] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> |                     |        |        |        |        |       |       |       |        |
| 30  | 0,0104              | 0,0021 | 0,0049 | 0,3353 | 0,0161 | 0,348 | 1,008 | 1,164 | 0,0064 |
| 60  | 0,0018              | 0,0023 | 0,0041 | 0,3657 | 0,0126 | 0,334 | 1,054 | 1,222 | 0,0066 |
| 90  | 0,0053              | 0,0    | 0,0085 | 0,3888 | 0,0033 | 0,39  | 1,097 | 1,436 | 0,0063 |
| 120                                       | 0,0123              | 0,0024 | 0,0054 | 0,4208 | 0,0114 | 0,38  | 1,192 | 1,545 | 0,0084 |
| <b>30 [%] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> |                     |        |        |        |        |       |       |       |        |
| 30  | 0,0                 | 0,0021 | 0,0057 | 0,3578 | 0,04   | 0,197 | 0,982 | 1,217 | 0,0063 |
| 60  | 0,0103              | 0,0034 | 0,0026 | 0,4183 | 0,0175 | 0,214 | 1,046 | 1,42  | 0,0072 |
| 90  | 0,0038              | 0,0025 | 0,0076 | 0,5013 | 0,0166 | 0,273 | 1,238 | 1,755 | 0,0084 |
| 120                                       | 0,017               | 0,0029 | 0,0029 | 0,5552 | 0,0135 | 0,287 | 1,495 | 1,856 | 0,0097 |
| <b>40 [%] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> |                     |        |        |        |        |       |       |       |        |
| 30  | 0,0011              | 0,0017 | 0,0042 | 0,3099 | 0,0037 | 0,164 | 0,871 | 1,265 | 0,006  |
| 60  | 0,0076              | 0,0019 | 0,0054 | 0,3058 | 0,0025 | 0,159 | 0,829 | 1,257 | 0,0056 |
| 90  | 0,0071              | 0,001  | 0,0053 | 0,2921 | 0,0019 | 0,145 | 0,791 | 1,136 | 0,0053 |
| 120                                       | 0,0035              | 0,0018 | 0,0041 | 0,203  | 0,0014 | 0,138 | 0,564 | 0,854 | 0,0032 |
| <b>50 [%] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> |                     |        |        |        |        |       |       |       |        |
| 30  | 0,004               | 0,0016 | 0,004  | 0,2931 | 0,008  | 0,14  | 0,781 | 1,194 | 0,003  |
| 60  | 0,0079              | 0,0025 | 0,0041 | 0,2986 | 0,0094 | 0,141 | 0,813 | 1,229 | 0,003  |
| 90  | 0,0099              | 0,0022 | 0,0027 | 0,3335 | 0,0243 | 0,147 | 0,89  | 1,339 | 0,0032 |
| 120                                       | 0,007               | 0,0013 | 0,0038 | 0,3059 | 0,0091 | 0,139 | 0,869 | 1,274 | 0,0028 |
| <b>70 [%] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> |                     |        |        |        |        |       |       |       |        |
| 30  | 0,0135              | 0,0022 | 0,0022 | 0,2384 | 0,0075 | 0,276 | 0,485 | 1,232 | 0,0024 |
| 60  | 0,0087              | 0,0018 | 0,0009 | 0,22   | 0,008  | 0,254 | 0,465 | 1,185 | 0,0025 |
| 90  | 0,0163              | 0,0015 | 0,0033 | 0,2257 | 0,047  | 0,225 | 0,449 | 1,133 | 0,003  |
| 120                                       | 0,0074              | 0,0017 | 0,0026 | 0,2047 | 0,0137 | 0,017 | 0,439 | 1,134 | 0,0027 |

Czynnikiem limitującym stopień wylugowania cynku obok stężenia kwasu jest również czas trwania procesu. W większości doświadczeń, po upływie 90 minut poziom cynku się zmniejszył (tab.1). Dlatego też, dla kolejnych serii doświadczeń przyjęto czas lugowania 90 minut jako wystarczający. Słuszność tego wyboru potwierdziły również wyniki uzyskane dla magnezu. Do 60 minut lugowania poziom stężenia magnezu dla większości stężeń kwasu zmienia się nieznacznie i wynosi około 1,2%, z wyjątkiem roztworu 30%, pod wpływem którego ilość lugowanego magnezu (wynosząca około 1,8%) szybko wzrasta w czasie (niemal prostoliniowo). Jednak 90 minut jest czasem optymalnym, ponieważ po jego upływie stężenie magnezu waha się, nieznacznie wzrasta (dla 20 i 30% kwasu) albo też maleje (np. 40%  $H_2SO_4$ ) – tab.1. Kwas 70%, który luguje minimalne ilości cynku, praktycznie cały czas rozpuszcza takie same ilości magnezu. Czyli można powiedzieć, że proces lugowania magnezu z próbki tego materiału jest „ustabilizowany”.

Zależność wylugowanego wapnia od stężenia  $H_2SO_4$  jest wyraźnie zróżnicowana dla jego niższych stężeń. Natomiast dla 40 i 50% kwasu ilość wapnia jest niezależna od czasu i taka sama dla obu stężeń. Dla 70% kwasu obserwuje się, że po 90 minutach gwałtownie spada jego ilość w roztworze. Jest to niekorzystne dla stosowanej technologii dalszej przeróbki tego koncentratu. Prawdopodobnie wapń wytrąca się w postaci osadu  $CaSO_4$ , który trzeba oddzielić we flotacji czyszczącej [17].

Zaobserwowano, że lugowanie ołowiu z koncentratu blendy zmienia się w zależności od stężenia kwasu i w czasie trwania procesu. Najmniej korzystnym stężeniem kwasu jest roztwór 20 i 30%, w obecności którego luguje się największa ilość ołowiu wynosząca około 0.17% Pb. Dla stałego stężenia kwasu ilość przechodzącego ołowiu do roztworu maleje, co prawdopodobnie można wiązać z jego podatnością na hydrolizę i do tworzenia kompleksów. Równocześnie stwierdzony poziom stężenia ołowiu w roztworze potrawiennym przekracza dopuszczalne stężenie ołowiu w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [16].

Drugim z istotnych, toksycznych metali lugujących się z blendy jest kadm. Pierwiastek ten łatwiej luguje się kwasem siarkowym (VI) o stężeniach niższych, natomiast 50 i 70% kwas luguje go prawie na stałym, niskim poziomie stężeń (około 0,003% Cd) (tab.1) [16].

Ługowanie żelaza zachodzi podobnie jak cynku i ołowiu (tab.1), a więc niskie stężenia kwasu lugują go w większym stopniu niż wysokie. Czas nie jest tu również czynnikiem limitującym ilość wylugowanego żelaza. 70% kwas siarkowy (VI) luguje najmniejszą ilość żelaza, co oczywiście sprzyja idei oczyszczania koncentratu blendy cynkowej.

Inne metale kolorowe: Co, Ni, Cu zachowują się bardzo różnie w zależności od stężenia kwasu i od czasu trwania procesu obróbki chemicznej. Jednocześnie kwas 70% utrzymywał ich stężenia na stosunkowo niskim poziomie, co i w tym wypadku potwierdza słuszność wyboru roztworu  $H_2SO_4$  o tym stężeniu do wstępnej obróbki. Można równocześnie stwierdzić, że mimo wszystko są to ilości przekraczające dopuszczalne stężenia podane w Rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa [16].

Druga część doświadczeń, obejmująca lugowanie kwasem 10 i 70%, przy różnych gęstościach zawiesiny, pozwoliła przede wszystkim stwierdzić, że stosunek fazy stałej do ciekłej jest istotnym parametrem procesu obróbki chemicznej i znacznie różnicuje poziomy stężeń metali wylugowanych z blendy cynkowej (tab.2). Szczególnie jest to widoczne w przypadku cynku, ponieważ im wyższa gęstość, tym większa ilość wylugowanego pierwiastka; przy największej gęstości wynosi 0,74% Zn dla kwasu o stężeniu 10%. Dla 70%  $H_2SO_4$  poziom wylugowanego cynku zupełnie nie zależy od gęstości zawiesiny i wynosi około 0,02 g (tab.2).

Tabela 2

Zestawienie wyników ługowania koncentratu przy różnych gęstościach zawiesiny

| MASA PRÓBK<br>[g]                         | CZAS<br>[min] | STĘŻENIA METALI [%] |         |         |         |         |        |          |        |         |
|---|---------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|--------|----------|--------|---------|
|   |               | Pb                  | Co      | Ni      | Fe      | Cu      | Ca     | Zn       | Mg     | Cd      |
| <b>10 [%] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> |               |                     |         |         |         |         |        |          |        |         |
| <b>5</b>                                  | 30            | 0,019               | 0,0058  | 0,0022  | 0,2554  | 0,0124  | 1,752  | 0,72178  | 0,648  | 0,0052  |
|   | 60            | 0,023               | 0,0044  | 0,0038  | 0,2696  | 0,0082  | 1,54   | 0,76142  | 0,703  | 0,0056  |
|   | 90            | 0,0138              | 0,0028  | 0,0018  | 0,1896  | 0,0132  | 1,122  | 0,54588  | 0,511  | 0,0036  |
| <b>20</b>                                 | 30            | 0,0595              | 0,0011  | 0,00055 | 0,20265 | 0,1236  | 0,3065 | 0,54957  | 2,124  | 0,003   |
|   | 60            | 0,00365             | 0,00125 | 0,0004  | 0,2618  | 0,003   | 0,365  | 0,71718  | 2,736  | 0,0041  |
|   | 90            | 0,03175             | 0,0015  | 0,00095 | 0,28895 | 0,82335 | 0,397  | 0,77913  | 3,128  | 0,0045  |
| <b>50</b>                                 | 30            | 0,00426             | 0,00044 | 0,00026 | 0,27834 | 0,00102 | 0,1414 | 0,72697  | 7,263  | 0,00446 |
|   | 60            | 0,00196             | 0,00052 | 0,00022 | 0,282   | 0,00104 | 0,1364 | 0,72733  | 7,212  | 0,00456 |
|   | 90            | 0,00254             | 0,00068 | 0       | 0,29668 | 0,00124 | 0,175  | 0,74019  | 7,441  | 0,00418 |
| <b>70 [%] H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> |               |                     |         |         |         |         |        |          |        |         |
| <b>5</b>                                  | 30            | 0,0172              | 0,0074  | 0,007   | 0,224   | 0,0246  | 0,74   | 0,56302  | 1,186  | 0,0032  |
|   | 60            | 0,0138              | 0,0052  | 0,0044  | 0,222   | 0,0092  | 0,626  | 0,58006  | 1,266  | 0,0032  |
|   | 90            | 0,0706              | 0,0068  | 0,0036  | 0,2046  | 2,4386  | 0,586  | 0,58212  | 1,17   | 0,003   |
| <b>20</b>                                 | 30            | 0,00425             | 0,00195 | 0,00085 | 0,1061  | 0,0018  | 0,073  | 0,13771  | 1,159  | 0,0008  |
|   | 60            | 0,0057              | 0,00105 | 0,0011  | 0,09495 | 0,0012  | 0,068  | 0,12512  | 1,036  | 0,0011  |
|   | 90            | 0,00675             | 0,00205 | 0,00115 | 0,097   | 0,0059  | 0,0625 | 0,128285 | 1,049  | 0,0011  |
| <b>50</b>                                 | 30            | 0,00118             | 0,0008  | 0,00048 | 0,02996 | 0,00028 | 0,0214 | 0,032108 | 0,7772 | 0,00042 |
|   | 60            | 0,00148             | 0,00054 | 0,00018 | 0,03048 | 0,00162 | 0,021  | 0,030498 | 0,807  | 0,00036 |
|   | 90            | 0,00264             | 0,00054 | 0,0006  | 0,03818 | 0,00166 | 0,021  | 0,038488 | 0,8154 | 0,00044 |

W przypadku magnezu zarówno gęstość, jak i zastosowane stężenie roztworu kwasu limituje poziom jego wylugowania. Im większa gęstość i im bardziej rozcieńczony kwas, tym większe stężenie magnezu. Kwas 10%, przy najwyższym, badanym stosunku fazy ciekłej do stałej, równym 1:2 ługuje około 0,75 g, podczas gdy jedynie 0,05 g przy stosunku faz 1:20 (tab.2). Jest to proces bardzo ustabilizowany w czasie.

Podobnie dla wapnia czas nie różnicuje ługowania kwasem 70%. Jednocześnie istotnym parametrem przy ługowaniu roztworem kwasu o najwyższym stężeniu jest gęstość. Im jest ona wyższa, tym mniej wapnia przechodzi do roztworu, który prawdopodobnie występuje w postaci gipsu. Dwa razy lepiej ługuje wapń kwas 10%, niezależnie od gęstości. Jest to proces bardzo niestabilny w czasie i trudno w tym przypadku zdefiniować wpływ gęstości (tab.2).

Gęstość wpływa identycznie na poziom wylugowanego ołowiu i kadmu. Maksymalne ich ilości przechodzą do roztworu o największej gęstości (50 g koncentratu na 100 cm<sup>3</sup> kwasu) i dla kwasu o stężeniu 10%. Stwierdzono dziesięć razy mniejsze stężenie obu metali w zawieszynie o najmniejszej gęstości (1:20, tab.2).

Jednocześnie należy podkreślić, że dla badanych gęstości oraz dla obydwu stężeń kwasu (10, 70%) proces lugowania metali jest nieznacznie zróżnicowany w czasie.

Interesujące wyniki uzyskano dla osadu przemywanego wodą, po lugowaniu kwasem 70%. Generalnie można mówić o dwóch typach zachowań, badanych metali:

- płukanie podwyższa stężenie metali (doługowuje), takich jak: wapń, kadm, ołów i cynk,
- płukanie zmniejsza ilość magnezu.

Proces przemywania zwiększa ilość ołowiu, co świadczy o obecności ołowiu wylugowanego z siarczku, ale zaadsorbowanego na osadzie. Potwierdzeniem na to jest również zależność od gęstości, ponieważ im większa ilość osadu, tym więcej ołowiu może się na nim zaadsorbować, czyli stężenie ołowiu w roztworze wzrasta po przemyciu go wodą. Przemycanie osadu po lugowaniu jest również niekorzystne ze względu na znaczne straty cynku. Przesącz jest więc wzbogacony w cynk, ale równocześnie w toksyczny kadm (tab.3).

Tabela 3

Porównanie wyników przemywania osadu wodą po lugowaniu 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> po czasie lugowania 90 minut

| MASA PRÓBKII [g] | Warunki      | STĘŻENIA METALI [%] |        |        |       |        |       |       |       |        |
|------------------|--------------|---------------------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|
|                  |              | Pb                  | Co     | Ni     | Fe    | Cu     | Ca    | Zn    | Mg    | Cd     |
| 5                | Po płukaniu  | 1,392               | 0,005  | 0,046  | 0,172 | 0,049  | 2,132 | 1,392 | 0,372 | 0,008  |
|                  | Bez płukania | 0,071               | 0,007  | 0,004  | 0,205 | 2,439  | 0,586 | 0,582 | 1,170 | 0,003  |
| 20               | Po płukaniu  | 1,250               | 0,0012 | 0,0006 | 0,229 | 0,0005 | 0,452 | 1,250 | 0,636 | 0,003  |
|                  | Bez płukania | 0,007               | 0,002  | 0,001  | 0,097 | 0,006  | 0,063 | 0,128 | 1,049 | 0,001  |
| 50               | Po płukaniu  | 0,306               | 0,0008 | 0,0004 | 0,082 | 0,0005 | 0,181 | 0,306 | 0,339 | 0,001  |
|                  | Bez płukania | 0,003               | 0,0005 | 0,0006 | 0,038 | 0,002  | 0,021 | 0,038 | 0,815 | 0,0004 |

Podsumowując, można stwierdzić, że kontakt osadu po lugowaniu z wodą powoduje przechodzenie m.in. cynku, kadmu i ołowiu do ścieków, które są kierowane na stawy odpadów poflotacyjnych [10].

Biorąc pod uwagę możliwość przechodzenia wymienionych metali do ścieków w ilościach przekraczających dopuszczalne stężenia przewidziane przez Polską Normę [16] wykonano wyżej przedstawione badania.

Dla ograniczenia ilości odprowadzonych metali na stawy osadowe planowane jest zastosowanie m.in. jonitów oraz węgla aktywnego jako materiałów sorpcyjnych w celu usunięcia metali z roztworów potrawiennych. Brane są pod uwagę również reakcje strącenia oraz neutralizacja, ponieważ pH tych ścieków (každorazowo mierzone) wahało się w okolicach 0.



#### 4. Podsumowanie

W trakcie przeróbki hydrometalurgicznej koncentratu blendy cynkowej następuje zwiększenie stężenia magnezu w roztworach obiegowych. Obecność magnezu jest przyczyną wielu niekorzystnych cech zarówno jakości otrzymanego cynku elektrolitycznego, jak i m.in. zwiększonego zużycia energii elektrycznej w procesie. Koncentraty blendy cynkowej, w których zawartość magnezu wynosi około 2,5% MgO, korzystnie jest kierować do wstępnej obróbki chemicznej celem usunięcia tego pierwiastka. Wzorując się na doświadczeniach zakładów z Kanady i Irlandii [18] oraz krajowych [7, 10] wykonano obróbkę chemiczną próbek koncentratu jednego z polskich zakładów przeróbki rud Zn-Pb za pomocą kwasu siarkowego (VI).

Stosowano stężony kwas, który łączy głównie magnez i wapń, a pozostałe metale w znacznie mniejszym stopniu (tab.1, 2). Stwierdzono, że im wyższe stężenie kwasu, tym niższy poziom wylugowanego cynku. Równocześnie ługowanie ołowiu w badanych warunkach procesu cały czas pozostaje na stałym, niewielkim poziomie.

Czas jest czynnikiem limitującym stopień wylugowania badanych metali (optymalny 90 minut).

Ze wzrostem gęstości zawiesiny w roztworze wzrasta stężenie metali szczególnie toksycznych, tj. Cd i Pb.

Przemywanie wodą pozostałego po ługowaniu osadu jest niekorzystne, dólugowuje niemal wszystkie badane metale oprócz magnezu.

Stężenie wszystkich badanych metali przekracza poziom dopuszczony Polską Normą [16]. Dlatego konieczna jest kontynuacja badań nad utylizacją ciekłych odpadów powstających w procesie hydrometalurgicznym.

#### LITERATURA

1. Surowce mineralne świata, Cynk-Zn, Ołów-Pb, Kadm-Cd, Wyd. Geol, Warszawa, 1978.
2. Riesenkampf W.: Perspektywy rozwoju hydrometalurgii cynku w Polsce, Rudy i Metale Nieżelazne, 1994, nr 4, s. 87-95.
3. Riesenkampf W., Ryczaj K., Guśpiel J.: Problemy magnezu w hydrometalurgii cynku, Rudy i Metale Nieżelazne, 1984, s.14-18.
4. Krupkova D.: Problemy magnezu w polskich zakładach elektrolizy cynku, Rudy i Metale Nieżelazne, nr 12, s. 581-585.
5. Riesenkampf W.: Sposoby występowania dolomitu w koncentracie flotacyjnym sfalerytu, Prace Mineralogiczne. 1981, nr 70, s.7-12.
6. Sanak-Rydlewska S., Borkowski J., Pudło W., Pasik J.: Problemy zawartości magnezu w koncentratkach blendy ZGH „Bolesław”, XXIII Krakowska Konferencja Przeróbki Kopalni, Bukowina Tatrzańska, 1991, s. 225-234.
7. Sanak-Rydlewska S., Małyś E.: Purification of Zinc Blende Concentrate by Chemical Flotation Treatment to Remove Magnesium, Archives of Metallurgy, 1996, nr 4, Vol. 41, s. 435-440.
8. Ważewska-Riesenkampf W., Guśpiel J., Ozga P.: Struktura surowców cynkowych a ich właściwości hydrometalurgiczne, Fizchem. Problemy. Mineralurgii, 1986, nr 18, s.11-21.
9. Łętowski F.: Podstawy hydrometalurgii, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1975.

10. Szolomicki Z.: Obróbka chemiczna koncentratu cynku, I Międzynarodowa Konferencja Przeróbki Kopalini, Zakopane 1995.
11. Shermak K.D.: An Approach to Reduce Magnesium from Zinc Electrolyte with Recovery of Zinc from Disposed Residue of an Effluent Treatment Plant, *Hydrometallurgy*, 1990, t.24, s. 407-415.
12. Sanak-Rydlewska S.: Możliwości obniżenia zawartości magnezu w koncentratkach blendy cynkowej, XXV Konferencja Krakowska Naukowo-Techniczna Przeróbki Kopalini, Szczawnica 1993, s.143-149.
13. Krupkowa D.: Osiągnięcia i prognozy rozwoju hydrometaurгии cynku, *Rudy i Metale Nieżelazne*, 1992, nr 11, s. 314-324.
14. Polański A.: Podstawy geochemii, PWN, Warszawa 1989.
15. Neya R.: Surowce mineralne Polski – Surowce metaliczne cynk, ołów, Wyd. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków 1997.
16. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzone do wód lub do ziemi (Dz.U. z dnia 16 grudnia 1991 r. Nr 116, poz.503).
17. Sanak-Rydlewska S., Małyś E., Borkowski J., Pasik J., Pilch W.: Badania nad oczyszczaniem koncentratów blendy cynkowej z ZGH Bolesław, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 1992, t. 8, z. 2, s. 253-258.
18. Duda T.: Analiza technologiczna obróbki chemicznej koncentratu blendowego w warunkach Z.G. "Trzebionka" S.A., Praca dyplomowa wykonana w ZPK, OŚ i UO, AGH (Biblioteka Instytutu), Kraków 1997.

Praca finansowana z badań własnych zarejestrowanych w AGH pod numerem 10.10.100.457.

Recenzent: Dr hab. inż. Andrzej Ślącza

## Abstract

In the article a short mineralogical characterisation of zinc ores is shown. Basing on available literature there are discussed means of chemical treatment of zinc blende and difficulties caused mainly by presence of Mg in circulating solutions. There are shown results of experiments, that is leaching zinc blende concentrate with sulphuric acid of different concentrations and of different proportions of solid to liquid phase.

The aim of this work was the maximal lowering of concentration of Mg in zinc solution. It was confirmed that the use of 70% sulphuric acid to leaching causes the smallest loses of Zn in concentrate, although the amount of Mg dissolved is not the largest. It was also observed that sulphuric acid leaches metals like Zn, Pb, Cu, Cd., Fe and others. It was also proved that density of suspension influences on the result of leaching the more, the lower is the concentration of the acid used.

This article is the introduction to further investigations on the methods of utilisation of liquid wastes produced in the process of chemical treatment of studied concentrate.