

AMELIA WOYNAROWSKA, SYLWESTER ŻELAZNY, WITOLD ŻUKOWSKI

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej  
Politechnika Krakowska

## OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW POWSTAJĄCYCH W PROCESIE OTRZYMYWANIA KONCENTRATÓW CYNKU I OŁOWIU ZA POMOCĄ WYMIENIACZY JONOWYCH

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono metodę oczyszczania ścieków pochodzących z procesu wzbogacania rud cynku i ołowiu w Zakładach Górniczych Trzebieńka S.A. z wykorzystaniem wymienniczy jonowych. W trakcie badań przebadano trzy typy wymienniczy kationowych (C100E, S-940, S-950), dwa typy wymienniczy anionowych (Amberlite IRA-400, A400TL) oraz złoża mieszane zbudowane z kationitu i anionitu w stosunku 1:1. Do badań wykorzystano metody: ICP-MS do oznaczania stężenia jonów cynku i ołowiu w roztworach wodnych, wolumetryczną do oznaczania stężenia jonów wapnia i magnezu, wagową do oznaczania siarczanów oraz Mohra do oznaczania jonów chlorkowych. W badaniach zwrócono szczególną uwagę na usuwanie jonów siarczanowych, cynkowych i ołowiowych z powodu ich szkodliwości dla środowiska naturalnego oraz kancerogenności. Najlepsze wyniki uzyskano po oczyszczeniu ścieków za pomocą kationitu C100E, anionitu Amberlite IRA-400 oraz złoża mieszanego zbudowanego z kationitu C-100E i anionitu A400TL.

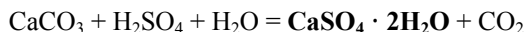
**Słowa kluczowe:** wymiennicze jonowe, koncentraty cynkowe, koncentraty ołowiowe

### Wstęp

W Zakładach Górniczych Trzebieńka S.A. realizowano czynności wydobywczo-podziemne oraz powierzchniowe w procesie otrzymywania koncentratów cynku i ołowiu. Procesy podziemne miały na celu urabianie rud cynku i ołowiu materiałami wybuchowymi oraz ich eksploatację na powierzchni (KACZMARSKA i IN. 2000). Ruda ulegała rozdrobnieniu pierwszego stopnia przed wydobyciem na powierzchnię, a po wydobyciu była poddawana dalszej obróbce (PUCHALSKI i IN. 1995).

Podczas selektywnego wzbogacania flotacyjnego otrzymywano koncentrat flotacyjny galeny PbS o zawartości 73% ołowiu oraz koncentrat flotacyjny blendy ZnS o zawartości 54% cynku. Ostatnimi etapami procesu były: chemiczne odmagniezowanie oraz

flotacyjne odgipsowanie blendy, których celem było zmniejszenie zawartości związków wapnia i magnezu w koncentracie blendowym oraz wzbogacenie tego koncentratu w cynk. Chemiczne odmagniezowanie polegało na działaniu kwasem siarkowym na dolomit zawarty w koncentracie blendy flotacyjnej. Dolomit, czyli kompleks węglanowy wapnia i magnezu, reaguje z kwasem siarkowym według następujących równań:



W wyniku tego procesu magnez przechodzi do roztworu w postaci dobrze rozpuszczalnego w wodzie siarczanu magnezu, a z reakcji węglanu wapnia z kwasem siarkowym powstaje gips jako faza stała.

Odmagniezowany koncentrat blendy zawierał około 6% gipsu. Usunięcie świeżo strąconego gipsu było korzystne ze względu na zwiększenie jakości koncentratu dzięki wzrostowi zawartości w nim cynku. Na skutek chemicznego odmagniezowania i flotacyjnego odgipsowania otrzymywano koncentrat blendy o zawartości 62-64% cynku, a także odpady poflotacyjne o dużej zawartości siarczanu wapnia i magnezu, deponowane w stawie osadowym wraz z innymi odpadami powstałymi w czasie procesu (PISTOLEK 1995). Celem pracy było opracowanie technologii oczyszczania ciekłych odpadów poflotacyjnych, zawierających duże ilości jonów siarczanowych oraz jony metali ciężkich, takich jak cynk i ołów, za pomocą wymiennicy jonowych.

## Material i metody

Jako materiał badany wykorzystano ściek ze stawu osadowego Zakładów Górniczych Trzebieńka S.A. Ponadto zastosowano wymiennicze kationowe: C100E, S-940, S-950 (KARTA KATALOGOWA 1998) i wymiennicze anionowe: Amberlite IRA-400, A400TL (KARTA KATALOGOWA 2000) oraz odczynniki: kwas chlorowodorowy, wodorotlenek sodu oraz chlorek sodu.

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę wymiennicy jonowych zastosowanych w badaniach. W pracy użyto pięć jonitów w celu wykazania kationitu i anionitu znajdującego najlepsze zastosowanie podczas oczyszczania tego typu ścieków. Do badań wykorzystano dwie kolumny o wymiarach:  $\varphi = 1,6$  cm i  $h = 11,7$  cm oraz  $\varphi = 2,8$  cm i  $h = 13,5$  cm.

Odpowiednio przygotowane złożo poddawano regeneracji, w wypadku kationitu za pomocą 10% roztworu HCl i 10% roztworu NaCl, w anionicie za pomocą 10% roztworu NaOH i 10% roztworu NaCl, a złoża mieszane zbudowane z kationitu i anionitu w stosunku 1:1 regenerowano roztworem NaCl o stężeniu 10%.

Ostatnim krokiem było przepuszczenie ścieków przez zregenerowane wymiennicze jonowe oraz poddanie roztworu analizie na zawartość jonów cynku i ołowiu oraz jonów siarczanowych i chlorkowych.

Natężenie przepływu, z jakim przepuszczano ścieki przez wymiennicze jonowe, wynosiła  $36,70$  m<sup>3</sup>/h w odniesieniu do 1 kg jonitu, a czas pracy do uzyskania punktu przecięcia wynosił 40 min.

Tabela 1 Charakterystyka wymiennicy jonowych  
Table 1. Characteristics of ion exchangers

	C-100E	S-940 / S-950	A400TL	Amberlite
Struktura polimeru	polistyren żelowy sieciowany diwinylobenzenem	kopolimer styren-diwinylobenzen	polistyren sieciowany diwinylobenzenem	polimer styrenowy
Grupy funkcyjne	R-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	RCH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	R-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Ciężar nasypowy	850 g/l	710-745 g/l	680-705 g/l	670 g/l
Pęcznienie odwracalne	5%	45%	20%	15%
Wilgoć	46-50%	60-65%	48-54%	57-63%
Całkowita pojemność wymienna	1,9 val/l	2,0 val/l	1,3 val/l	1,25 val/l
Temperatura pracy	150°C	90°C	60°C	100°C

W pracy wykorzystano następujące metody analizy:

- stężenie jonów cynku i ołowiu oznaczono metodą spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie – ICP-MS,
- stężenia jonów wapnia i magnezu oznaczono metodą miareczkową (MICHAŁOWSKI i NIZIŃSKA-PSTRUSIŃSKA 2002),
- stężenie jonów siarczanowych oznaczono metodą wagową (MICHAŁOWSKI i NIZIŃSKA-PSTRUSIŃSKA 2002),
- stężenie jonów chlorkowych oznaczono metodą Mohra (MICHAŁOWSKI i NIZIŃSKA-PSTRUSIŃSKA 2002).

## Wyniki i dyskusja

Wstępnym etapem części doświadczalnej była analiza ścieków ze stawu osadowego Zakładów Górniczych Trzebieńka S.A. Wyniki analiz ścieków przedstawiono w tabeli 2. Pokazują one, że największym zagrożeniem dla środowiska są jony siarczanowe, gdyż ich największa dopuszczalna zawartość, zgodnie z ROZPORZĄDZENIEM Ministra Środowiska (2009), była przekroczona około ośmiu razy. Ponadto niebezpieczeństwem dla środowiska są jony cynku i ołowiu, stąd też w dalszej części badań minimalizowano ich zawartość w ściekach.

Drugim etapem było oczyszczanie ścieków wymiennicami jonowymi. Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 3 można stwierdzić, że kationit C-100E najskuteczniej oczyścił ścieki z jonów cynku i ołowiu, gdyż po procesie oczyszczania ścieków zawierał 0,26 mg/dm<sup>3</sup> jonów cynku oraz 0,00077 mg/dm<sup>3</sup> jonów ołowiu. Efektywność oczyszczania tym wymiennicem jonowym wynosiła dla cynku 68,5%, a dla ołowiu 99%.

W tabeli 3 przedstawiono również wyniki analiz po oczyszczeniu ścieków na anionitach, które wykazały, że zarówno Amberlite IRA-400, jak i A400TL skutecznie oczyściły

Tabela 2. Wyniki analizy ścieków ze stawu osadowego  
Table 2. Wastewater analysis results from sludge pond

Składnik analizowany	Stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )
Zn <sup>2+</sup>	0,826
Pb <sup>2+</sup>	0,073
Ca <sup>2+</sup>	492,98
Mg <sup>2+</sup>	681,89
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3 584
Cl <sup>-</sup>	75,26

Tabela 3. Wyniki analizy ścieków oczyszczonych za pomocą kationitów i anionitów – stężenia jonów (mg/dm<sup>3</sup>)

Table 3. Wastewater analysis results using cation and anion exchangers (mg/dm<sup>3</sup>)

Substancja	C-100E	S-940	S-950	Amberlite	A400TL
Zn <sup>+2</sup>	0,26	0,44	0,63	–	–
Pb <sup>+2</sup>	0,00077	0,053	0,036	–	–
Ca <sup>+2</sup>	150	260	214	–	–
Mg <sup>+2</sup>	289	356	329	–	–
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	–	–	–	315	480
Cl <sup>-</sup>	–	–	–	20	28

ścieki z jonów siarczanowych. Jednak spośród dwóch anionitów skuteczniejszy okazał się Amberlite IRA-400, bo po oczyszczeniu na nim ścieki zawierały 315,0 mg/dm<sup>3</sup> (co było zgodne z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 2009 roku), po oczyszczeniu zaś na anionicie A400TL ścieki zawierały 480,0 mg/dm<sup>3</sup>. Analizy wykazały, że podobnie jak w jonach siarczanowych, skuteczniej oczyszcza ścieki z jonów chlorkowych anionit Amberlite IRA-400. Po oczyszczeniu na Amberlite IRA-400 otrzymano ścieki o zawartości 20,0 mg/dm<sup>3</sup> jonów chlorkowych, a po oczyszczeniu na A400TL ściek zawierał 28,0 mg/dm<sup>3</sup> jonów chlorkowych. Efektywność oczyszczania ścieków, jaką uzyskano dla anionitów, wynosiła: Amberlite IRA-400: dla SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 91,20% i dla Cl<sup>-</sup> 73,40% oraz A400TL: dla SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 86,60% i dla Cl<sup>-</sup> 62,80%.

Ostatnim etapem badań było przeprowadzenie równoczesnego usuwania kationów (Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) i anionów (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Cl<sup>-</sup>) za pomocą złoża mieszanego zbudowanego z kationitu (C-100E, S-940 lub S-950) i anionitu (Amberlite IRA-400 lub A400TL) w stosunku 1:1.

Wyniki przedstawione w tabeli 4 wskazują, że najlepsze zastosowanie wykazuje złoże zbudowane z kationitu C-100E i anionitu A400TL.

Analizy wykazały, że ścieki najskuteczniej zostały oczyszczone z jonów cynku i ołowiu, a także jonów siarczanowych i chlorkowych za pomocą złoża mieszanego

Wojnarowska A., Żelazny S., Żukowski W., 2011. Oczyszczanie ścieków powstających w procesie otrzymywania koncentratów cynku i ołowiu za pomocą wymiennicy jonowych. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #50.

Tabela 4. Wyniki analizy ścieków oczyszczonych za pomocą złoża zbudowanego z kationitu i anionitu w stosunku 1:1 – stężenia jonów (mg/dm<sup>3</sup>)

Table 4. Wastewater analysis results using mixed ion exchanger 1:1 ratio (mg/dm<sup>3</sup>)

Substancja	C-100E Amberlite	S-940 Amberlite	S-950 Amberlite	C-100E A400TL	S-940 A400TL	S-950 A400TL
Zn <sup>2+</sup>	0,462	0,509	0,441	0,37	0,51	0,44
Pb <sup>2+</sup>	0,032	0,002	0,005	0,003	0,005	0,015
Ca <sup>2+</sup>	182	342	270	55	350	312
Mg <sup>2+</sup>	327	564	512	157	535	413
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	317	290	264	231	396	480
Cl <sup>-</sup>	28	38	24	22	24	11

zbudowanego z kationitu C-100E i anionitu A400TL w stosunku 1:1. Analiza ścieków po oczyszczeniu na tym złożu wykazała zawartość jonów cynku 0,37 mg/dm<sup>3</sup>, ołowiu 0,003 mg/dm<sup>3</sup> oraz jonów siarczanowych 231,0 mg/dm<sup>3</sup>. Efektywność oczyszczania ścieków, jaką uzyskano w wypadku tego złoża mieszanego, wynosiła dla poszczególnych jonów: Zn<sup>2+</sup> 55,20%, Pb<sup>2+</sup> 95,90%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 93,50%.

Badania wykazały, że metodą wymiany jonowej skutecznie można oczyścić ścieki ze stawu osadowego w Zakładach Górniczych Trzebieńka S.A. z niepożądanych substancji, otrzymując ścieki o parametrach nieprzekraczających największych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń zgodnie z ROZPORZĄDZENIEM Ministra Środowiska (2009).

## Wnioski

1. Metoda wymiany jonowej jest stosunkowo prosta i ekonomicznie opłacalna, gdyż nie wiąże się ze skomplikowaną aparaturą, nie wymaga wysokich nakładów energetycznych, a także nie pochłania dużej ilości surowców.

2. Zastosowanie złoża mieszanego zbudowanego z kationitu i anionitu w stosunku 1:1 pozwala na zmniejszenie czasu pracy oraz ilości zużytych surowców.

3. Najlepsze wyniki uzyskano po oczyszczeniu ścieków przez kationit C-100E, anionit Amberlite IRA-400 oraz złożo mieszane zbudowane z kationitu C-100E i anionitu A400TL w stosunku 1:1.

4. Ścieki po oczyszczeniu na wymiennicach jonowych spełniały wymogi dla wprowadzenia ich do wód lub do ziemi zgodnie z ROZPORZĄDZENIEM Ministra Środowiska (2009).

5. Stężenie magnezu w roztworze po regeneracji kolumny może sugerować, że roztwór ten mógłby być wykorzystany do produkcji soli magnezu, mającej zastosowanie w rolnictwie.

## Literatura

- KACZMARSKA J., TYRKA S., RAPACZ-KRÓL O., 2000. Ocena wpływu oddziaływania na środowisko Zakładu Górniczego „Trzebieńka” wraz z weryfikacją zakresu strefy ochronnej”. Biuro usług Ekologiczno-Inżynierskich „Akryt”, Kraków.
- KARTA Katalogowa Purolite C-100E, 1998 – Dotyczy następujących rodzajów i zakresów granulacji ziaren: Standard, PL, FL, DL, S, Purofine i Puropack. The Purolite Company.
- KARTA Katalogowa Purolite A400TL, 2000 – Zakłady Purolite International LTD.
- MADEJSKA L., NAJMAN J., 2004. Gospodarka odpadami przemysłowymi na przykładzie małopolskiej gminy Trzebinia. *Czasop. Techn. Chemia 1.* Kraków.
- MICHAŁOWSKI T., NIZIŃSKA-PSTRUSIŃSKA M., 2002. Ćwiczenia laboratoryjne z chemii analitycznej. Analiza miareczkowa i wagowa. PK, Kraków.
- PISTOLEK F., 1995. Opinia: „N/T usuwanie metali ciężkich tj. cynku, ołowiu i kadmu z roztworów po flotacji odgipsowującej blendę cynkową wzbogaconą w procesie odmagniezowania”. Katowice.
- PUCHAŁSKI H., GUBAŁA E., HUĆ J., 1995. Ocena oddziaływania na środowisko inwestycji p.n. Instalacja odmagniezowania koncentratu blendowego w Z.G. „Trzebieńka” S.A. Piekary Śląskie.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi. 2009. *Dz. U.* Nr 27, poz. 169.
- ŻELAZNY S., WŁODARCZYK B., 2003. Ocena stanu środowiska wokół osadników odpadów poflotacyjnych w Z.G. „Trzebieńka” S.A. *Cuprum* 3, 28.

## SEWAGE DEPOLLUTION OF ZINC AND LEAD CONCENTRATE USING METHOD OF ION EXCHANGE

**Summary.** In this paper original sewage depollution method is proposed. Sewage came from zinc and lead enrichment process in Mining Factory Trzebieńka S.A. Three cation exchangers were used in the research (C-100E, S-940, S-950), furthermore two anion exchangers (Amberlite IRA-400, A400TL) and mixed deposits were utilized. Different analysis methods were used: ICP-MS to zinc and lead ions assay, titrometric method to calcium and magnesium assay, weight method to sulphate assay, Mohr method to chlorides assay. Sulphate ions disposal was taken into special consideration during the process of analysis, zinc and lead ions – negative interaction with the environment (those ions are considered to have toxic, carcinogenic and biogenic properties). The best results were obtained in the method, which used cation exchanger: C-100E, anion exchanger: Amberlite IRA-400 and mixed deposit made of cation exchanger C-100E mixed with anion exchanger A400TL.

**Key words:** ions exchangers, zinc concentrate, lead concentrate

Woynarowska A., Żelazny S., Żukowski W., 2011. Oczyszczanie ścieków powstających w procesie otrzymywania koncentratów cynku i ołowiu za pomocą wymiennicy jonowych. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #50.

---

*Adres do korespondencji – Corresponding address:*

*Amelia Woynarowska, Instytut Chemii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland, e-mail: amelia\_woynarowska@o2.pl*

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print:*

*11.05.2011*

*Do cytowania – For citation:*

*Woynarowska A., Żelazny S., Żukowski W., 2011. Oczyszczanie ścieków powstających w procesie otrzymywania koncentratów cynku i ołowiu za pomocą wymiennicy jonowych. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #50.*