

ANDRZEJ JAROSIŃSKI, SYLWESTER ŻELAZNY, ANNA K. NOWAK*

**WARUNKI OTRZYMYWANIA SPOIWA GIPSOWEGO
Z PRODUKTU ODPADOWEGO POCHODZĄCEGO
Z PROCESU POZYSKIWIANIA KONCENTRATU CYNKU**

**CONDITIONS OF GYPSUM BINDER PRODUCTION
FROM WASTE PRODUCT DERIVED
IN ZINC CONCENTRATE WINNING PROCESS**

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną odpadowego gipsu pochodzącego z procesu pozyskiwania koncentratu cynku o podwyższonych parametrach jakościowych. Omówiono także warunki konieczne do otrzymania spoiwa gipsowego i podano jego właściwości fizyczne. Wypowiedziano się na temat praktycznego zastosowania gipsu odpadowego do produkcji spoiw.

Słowa kluczowe: utylizacja gipsu, koncentraty cynku

Abstract

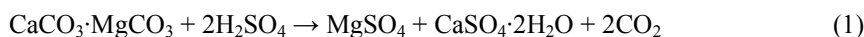
In his work physicochemical characteristics of waste gypsum derived from process of zinc concentrate wining from domestic zinc and lead ores was presented. Conditions of gypsum binder obtaining from above material was discussed and physical properties of this binder were given. Possibilities of practical application of waste gypsum for binder production were proposed.

Keywords: gypsum utilization, zinc concentrate

* Dr hab. inż. Andrzej Jarosiński, dr inż. Sylwester Żelazny, mgr inż. Anna K. Nowak, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Siarczkowe rudy cynku mają zazwyczaj charakter związków polimetalicznych. Dlatego też otrzymywanie z nich metali towarzyszących, a zwłaszcza ołowiu, jest zagadnieniem ważnym nie tylko z powodu powiększenia bazy surowcowej, ale także ze względów ekologicznych. Aby uzyskać koncentraty tych metali, jako operację zasadniczą stosuje się flotację. Krajowe zakłady przeróbki tych rud stosują flotację selektywną bądź kolektywną. Różnice w poszczególnych procesach pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu z krajowych rud przedstawiono w pracy [1]. Oprócz zasadniczej operacji stosuje się dodatkowo wzbogacanie grawitacyjne. Wydzielony surowy koncentrat cynku jest poddawany obróbce chemicznej, mającej na celu usunięcie wapnia i magnezu. Obecność magnezu w koncentracie jest niepożądana, szczególnie w procesach hydrometalurgicznych otrzymywania cynku. Przechodzi on bowiem do roztworu elektrolitycznego, powodując pogorszenie jakości cynku elektrolitycznego, a także parametrów procesu elektrolizy, co powoduje zwiększenie zużycia energii elektrycznej. Z praktyki przemysłowej wynika, że istnieje zainteresowanie procedurami usuwania magnezu na drodze ługowania roztworami kwasu siarkowego, wykorzystując różnicę w szybkości roztwarzania minerałów magnezu–dolomitu, a minerałów cynku–sfalerytu. Proces sumaryczny opisuje równanie



Siarczan(VI) magnezu jest łatwo rozpuszczalny, natomiast siarczan wapnia krystalizuje się w postaci gipsu. Niewielka część cynku zawartego w minerałach występuje w postaci utlenionej (do 4% wag.). Cynk i ołów w tych postaciach w toku procesu ługowania przechodzą do roztworu bądź wtórnie wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnych soli. Aby usunąć gips z koncentratu cynku, wymagane jest zastosowanie flotacji odgipsowującej. Taki tok postępowania umożliwi otrzymanie koncentratu cynku o podwyższonych parametrach jakościowych, to jest o obniżonej zawartości magnezu i podwyższonej zawartości cynku.

Zasadniczą wadą takiego rozwiązania technologicznego jest jednak powstawanie odpadowego gipsu oraz dodatkowe generowanie ścieków zawierających metale ciężkie.

W literaturze dostrzega się brak opracowań zezwalających na gospodarcze wykorzystanie odpadów i utylizacji ścieków pochodzących z procesu pozyskiwania koncentratów cynku z siarczkowych rud cynku i ołowiu.

W niniejszym artykule skoncentrowano się na charakterystyce koncentratu cynku i odpadowego gipsu. Ponadto zwrócono uwagę na możliwości gospodarczego wykorzystania tych odpadów. Jakość koncentratu cynku jest bezpośrednio związana z ilością powstającego odpadu i w ogólnym bilansie oddziałuje na ekonomikę całego procesu pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu.

2. Część doświadczalna

Do badań użyto produktów stałych uzyskanych w procesie otrzymywania koncentratu cynku o podwyższonych parametrach jakościowych. Proces ten obejmował dwa etapy: pierwszy – usuwanie magnezu na drodze ługowania kwasem siarkowym w temperaturze

otoczenia przez okres czterech godzin, natomiast drugi etap sprowadzał się do rozdzielania koncentratu cynku od gipsu na drodze flotacji odgipsowującej. Jako czynnika flotującego użyto etylowego ksantogenianu sodu. W trakcie prowadzonych badań nie stwierdzono żadnych zakłóceń przebiegu obu procesów. Materiałem wyjściowym była nadawa różniąca się składem mineralno-chemicznym. Skład chemiczny otrzymanych produktów zamieszczono w tablicach 1 i 2.

Tablica 1

Skład chemiczny koncentratu cynku o podwyższonych parametrach jakościowych

Nr próbki	Skład [% wag.]						
	Zn	Pb	ZnO	PbO	Fe	CaO	MgO
1	62,0	2,2	0,53	0,72	1,2	1,3	0,22
2	62,7	2,5	0,23	0,56	1,1	1,2	0,13
3	61,5	2,5	0,37	0,89	1,2	1,4	0,29
4	61,3	2,4	0,38	0,95	1,2	1,6	0,30
5	60,9	2,7	0,67	1,40	1,3	1,6	0,30

Tablica 2

Skład chemiczny odpadów z flotacji odgipsowującej

Nr próbki	Skład [% wag.]						
	Zn	Pb	ZnO	PbO	Fe	CaO	MgO
1	0,49	1,96	0,22	1,28	3,0	29,7	3,6
2	0,48	2,07	0,22	1,15	3,21	32,1	3,0
3	0,56	2,10	0,23	1,44	2,54	29,6	2,7
4	0,81	2,38	0,30	1,72	3,57	28,8	2,2
5	0,87	2,73	0,33	1,62	3,68	28,8	4,0
6	0,99	2,10	0,29	1,34	3,26	29,6	3,2
7	1,99	2,53	0,27	1,32	4,56	29,6	3,2
8	2,45	5,32	0,34	1,43	9,02	20,6	2,9

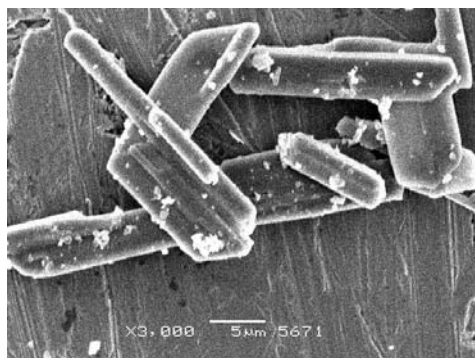
Wartości odpowiadające ZnO i PbO (tabl. 1, 2) odnoszą się do minerałów smitsonitu – $ZnCO_3$ i galmanu – $PbCO_3$, zwanych w technologii minerałami utlenionymi w odróżnieniu od minerałów siarczkowych. Dane te umożliwiają zbilansowanie węzła flotacji odgipsowującej.

3. Charakterystyka produktów wzbogacania

Dane z tabl. 1 potwierdzają, że koncentraty cynku zawierają od 60,9 do 62,7% Zn przy zawartości $MgO \leq 0,3\%$, $CaO \approx 1,4\%$. Średni stopień wzbogacania koncentratu cynku w stosunku do koncentratu wyjściowego wynosił 1,12. Jak już sygnalizowano w pracy [1], koncentraty o takiej zawartości cynku i obniżonej zawartości magnezu są zaliczone do koncentratów o podwyższonych parametrach jakościowych. Zawartość minerału – sfalerytu w koncentracie kształtowała się na poziomie 89,7–93% ZnS. Należy podkreślić, że takie koncentraty są bardziej konkurencyjne na rynku surowcowym.

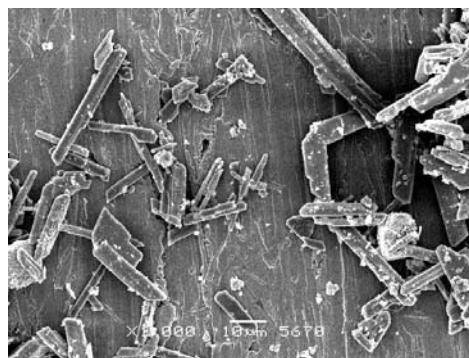
Drugi produkt to odpadowy gips z flotacji odgipsowującej, który jest materiałem niejednorodnym pod względem składu chemicznego. Cechuje się on zmiennością zawartości metali ciężkich, co jest spowodowane brakiem stabilności składu nadawy. Odpady te zawierają stosunkowo dużo magnezu, który występuje w przeważającej części w postaci dobrze rozpuszczalnego siarczanu(VI) magnezu. Również cynk, występujący w koncentracji wyjściowym w postaci utlenionej, w toku przeróbki chemicznej przechodzi w siarczan(VI) cynku. Zarówno związki magnezu, jak i cynku są zaokładowane na dobrze rozwiniętej powierzchni odpadowego gipsu. Znaczna zawartość tych soli jest uwarunkowana niedokładnością przemysłu, na którą istotny wpływ mają wielkość i pokrój kryształów dihydratu. Obecność tych kationów w zaccynie sprzyja tworzeniu się kryształów tabliczkowego pokroju, co wpływa na właściwości mechaniczne spoiw gipsowych. Zawartość podstawowej fazy w omawianym materiale wynosiła od 89 do 98%, a w jednym przypadku nawet 63%. Przeciętną zawartość tej fazy w odpadzie szacuje się na ok. 90–92%.

Odczyny badanych gipsów wynosiły powyżej pH 6 i odpowiadały wymaganiom normowym. Obrazy mikroskopowe niektórych próbek przedstawiono na ryc. 1 i 2. Widoczne jest na nich duże zróżnicowanie wymiarów i pokroju ziaren. Obok dobrze wykształconych jednoskośnych kryształów dihydratu występowały kryształy nieregularne o ostrych krawędziach. Pod względem morfologii odpadowy gips jest porównywalny z gipsem pochodzenia naturalnego. Należy zaznaczyć, że gipsy syntetyczne zazwyczaj różnią się pod względem morfologii od gipsu naturalnego.



Ryc. 1. Zdjęcie mikroskopowe odpadowego gipsu próbka III (pow. 3000×)

Fig. 1. Microstructure of waste gypsum, sample III, magnification 3000×



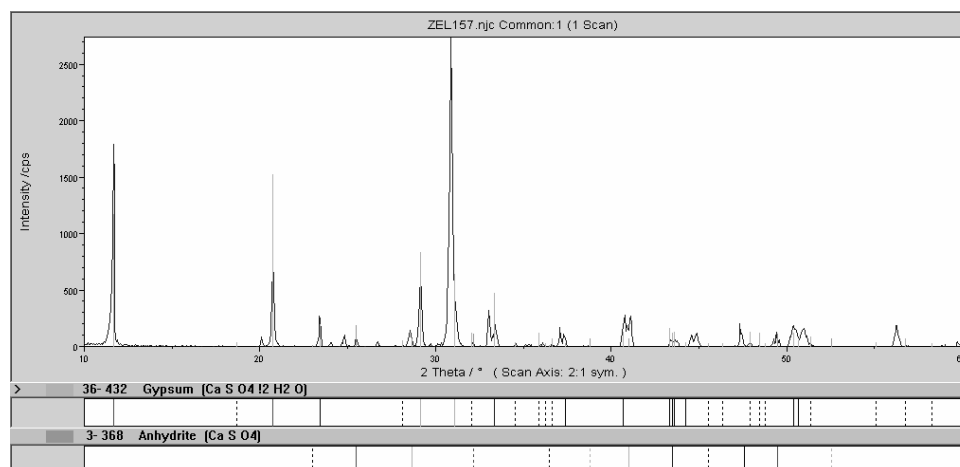
Ryc. 2. Zdjęcie mikroskopowe odpadowego gipsu próbka (pow. 3000×)

Fig. 2. Micrograph of waste gypsum, magnification 3000×

Skład mineralny odpadów gipsowych jest także zróżnicowany. Zgodnie z założeniem technologicznym zasadniczą fazą jest dihydrat siarczanu wapnia. Obecność tej fazy została potwierdzona na drodze rentgenograficznej i termicznej analizy różnicowej. Przykładowo na ryc. 3 podano dyfraktogram badanego materiału.

W testowanych próbkach występowały niewielkie ilości anhydrytu. Obecność tej odmiany siarczanu wapnia można wytłumaczyć tym, że do usuwania magnezu stosowano kwas siarkowy, w którym termodynamicznie trwałą fazą jest anhydryt.

W miarę zużywania kwasu siarkowego następuje przemiana anhydrytu w gips zgodnie z układem: $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.



Ryc. 3. Rentgenogram gipsu odpadowego z procesu odmagnesowania blendy

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of waste gypsum from process of magnesium removal

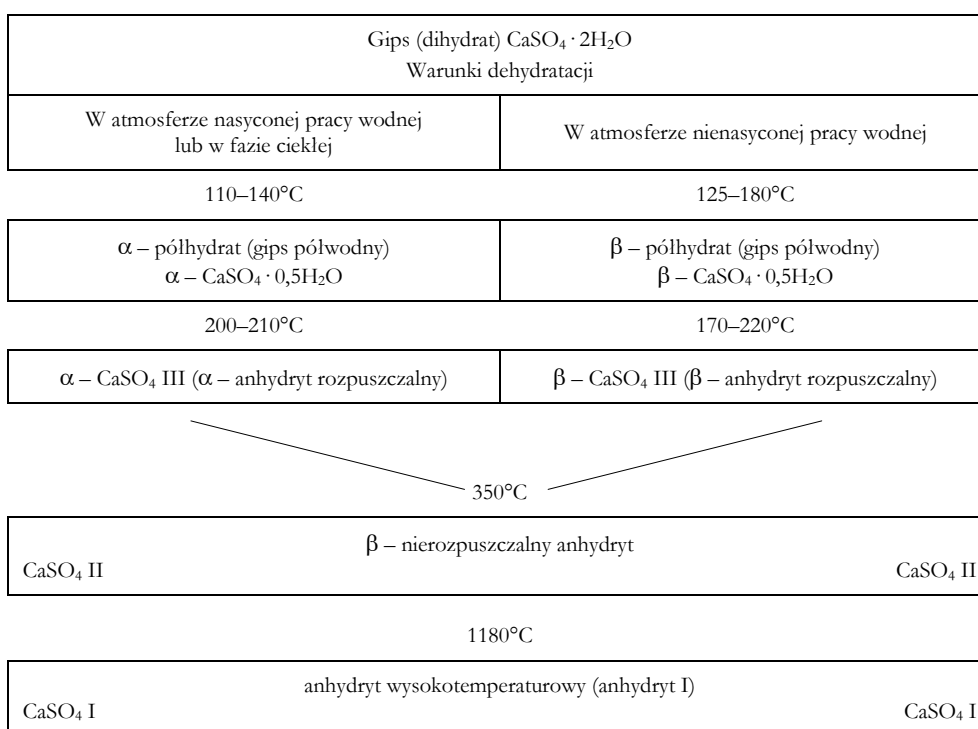
W przypadku syntetycznych gipsów, przykładowo fosfogipsów, podobnie jak dla gipsów naturalnych, na krzywych DTA występują dwa efekty endotermiczne. Zazwyczaj dla gipsów syntetycznych proces dehydratacji gipsu przebiega odmiennie niż dla gipsu naturalnego. Różnice te spowodowane są obecnością niektórych zanieczyszczeń i ich zmienną ilością w odpadowych gipsach oraz ich budową krystaliczną. Zawartość zanieczyszczeń oraz zróżnicowany pokrój ziaren kryształów gipsów odpadowych są przyczyną przesunięcia początku dehydratacji dihydratu siarczanu wapnia, zazwyczaj w zakres wyższych temperatur, w porównaniu z gipsem naturalnym [2, 3]. Jak wykazano w pracy [4], w przypadku badanego materiału wartości maksymalne efektów endotermicznych są analogiczne jak dla gipsu pochodzenia naturalnego. Amplituda pierwszego efektu endotermicznego przy 160°C jest większa od drugiego, który występował w temperaturze od 180 do 200°C w zależności od badanego gipsu.

Dane te wskazują, że zanieczyszczenia stanowią samodzielne fazy nie zakłócające przebiegu procesu dehydratacji gipsu a pokrój kryształów gipsu jest podobny. W przypadku odpadowych gipsów zawierających kryształy o tabliczkowym pokroju początek dehydratacji dihydratu jest wcześniejszy niż dla dwuwodnego siarczanu wapnia występującego w postaci agregatów [3].

Reasumując, należy stwierdzić, że odpadowy gips pochodzący z procesu pozyskiwania koncentratu cynku o podwyższonych parametrach jakościowych jest materiałem o zróżnicowanym składzie mineralno-chemicznym, zależnym od składu nadawy oraz stabilności technologicznego procesu. Uwzględniając rodzaj i ilość zanieczyszczeń, skład mineralny oraz morfologię podstawowego składnika, należy traktować omawiany materiał jako surowiec o zróżnicowanych cechach. Z tych też względów metody przetwarzania odpadowego gipsu na spoiwa gipsowe bądź anhydrytowe muszą uwzględniać zmienność składu, a co za tym idzie różne jego właściwości fizykochemiczne.

4. Aspekty technologiczne

Metody przetwarzania gipsu pochodzenia naturalnego lub odpadowego opierają się na właściwościach fizykochemicznych wynikających z układu $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ i sprowadzają się do otrzymania odpowiedniej postaci siarczanu wapnia. Z układu tego wynika, że niezależnie od wyjściowej postaci CaSO_4 można otrzymać żądaną postać omawianych soli, wybierając odpowiednią koncepcję technologiczną rekrystalizacji (ryc. 4).



Ryc. 4. Postacie technologiczne siarczanu wapnia

Fig. 4. Technological forms of calcium sulfate

Niemniej postuluje się, aby otrzymać produkt o wysokiej zawartości siarczanu wapnia i odpowiedniej strukturze krystalicznej, niskiej zawartości zanieczyszczeń i niskim stopniu zawilgocenia oraz cechujący się stałością składu mineralno-chemicznego. W przypadku omawianego gipsu odpadowego napotyka się duże trudności, aby utrzymać jego stałość składu mineralno-chemicznego. Z przedstawionej charakterystyki wynika, że przeróbka gipsu odpadowego na spoiwa gipsowe bądź anhydrytowe powinna obejmować dwa zasadnicze etapy: przygotowanie odpadów (usuwanie zanieczyszczeń, filtracja itp.) oraz obróbkę termiczną, na którą składa się suszenie i dehydratacja gipsu do żądanej postaci.

Drobnoziarnistość tego materiału i związana z tym trudność odmycia osadu i jego suszenie rzutuje niekorzystnie na ekonomikę procesu wytwarzania z niego spoiwa. Eliminacja procesu przygotowawczego wymusza stosowanie substancji wpływających na mody-

fikację właściwości fizycznych zaczynu gipsowego. Obecność zokludowanych jonów magnezu i cynku powoduje zakłócenie procesu jego twardnienia – praktycznie natychmiastowe wiązanie zaczynu gipsowego. Ponadto sole te wpływają na pogorszenie plastyczności zaczynu. Z tych też względów do sporządzania zaczynów stosowano opóźniacz – kwas cytrynowy, nie wpływający ujemnie na cechy fizykochemiczne spoiwa.

Ponadto na podstawowe cechy zaczynu mają wpływ temperatura i czas prażenia gipsu odpadowego. Na podstawie wyników badań termogravimetrycznych za racjonalną temperaturę prażenia wybrano 160°C przy czasie 2 h. Właściwości fizyczne tak przygotowanego gipsu przedstawiono w tabl. 3.

Tablica 3

Właściwości spoiwa gipsowego otrzymanego z odpadowego gipsu dla w/g = 0,65

Właściwość	Jednostka	Rodzaj spoiwa			
		I	II	III	IV
Czas wiązania:					
– początek	[min]	poniżej 1	7	7	8
– koniec		3	11	10	14
Wytrzymałość na ściskanie	[MPa]	9,6	8	7,5	10,1

- I – gips bez opóźniacza.
 II – gips z opóźniaczem 0,05% kwasu cytrynowego – 2,5% MgSO₄.
 III – gips z opóźniaczem 0,05% kwasu cytrynowego – 3% MgSO₄.
 IV – gips naturalny.

Z powyższych danych wynika, że przy konsystencji normowej zaczynów czasy wiązania tych spoiw są podobne.

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy udowodniono, że istnieją realne możliwości gospodarczego wykorzystania gipsu pochodzącego z procesu pozyskiwania koncentratów cynku o podwyższonych parametrach jakościowych do otrzymywania spoiw gipsowych. Spoiwa takie spełniają wymagania normowe.

Wytrzymałość na ściskanie zaczynów o konsystencji normowej wynosiła od 7,5 do 9,6 MPa. Wartości tych wytrzymałości znajdują się w górnej granicy podanej przez normę PN-B30041, co pozwala zaliczyć testowane spoiwa do spoiw o cechach podobnych do gipsu naturalnego.

Wymywanie składników zaadsorbowanych na powierzchni gipsu jest procesem technologicznie skomplikowanym i generującym ścieki.

Brak stałości składu mineralno-chemicznego oraz pokrój ziaren materiału wymagają częstego korygowania ilości wprowadzanego opóźniacza.

Literatura

- [1] Jarosiński A., Włodarczyk B., *Aktualne kierunki pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu w warunkach krajowych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Górnictwo, 226, 2005, 45-55.
- [2] Osiecka E., *Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane*, Warszawa 1980.
- [3] Jarosiński A., *Zasady kompleksowego zagospodarowania złoża wtórnego na przykładzie gospodarczego wykorzystania fosfogipsu apatytowego*, Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, seria: Inżynieria i Technologia Chemiczna nr 27, Kraków 2001.
- [4] Jarosiński A., Żelazny S., Nowak A.K., *Technological aspects of tailings processing deriving from zinc and lead concentrate production*, [in:] *A sustainable supply of minerals for Europe – from waste to Resources*, (edit.) C. Hebestreit, J. Kudełko, J. Kulczycka, Wrocław 2007, 77-85.