



Politechnika  
Śląska

Gliwice, 2025

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**BADANIE PROCESU EKSTRAKCJI METALI  
CIĘŻKICH Z ODPADÓW POCHODZĄCYCH  
Z HUTNICTWA CYNKU I OŁOWIU**

mgr inż. Milena Nocoń

**Promotor:**

dr hab. inż. Irena Korus

Politechnika Śląska w Gliwicach

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Katedra Inżynierii Wody i Ścieków

*Składam serdeczne podziękowania Promotorowi  
Pani dr hab. inż. Irenie Korus za ogromną pomoc,  
godziny rozmów, zaangażowanie oraz ogrom życzliwości.  
Za pomoc w wielu trudnościach pojawiających się w trakcie badań.  
To dzięki Pani osiągnęłam swój cel i dziś składam moją pracę doktorską.*

*Serdecznie dziękuję także dr hab. inż. Krzysztofowi Losce  
za poświęcony czas, cenne wskazówki i nieocenioną pomoc.*

*Pracę pragnę zadedykować mojemu mężowi.  
Bez Twojej pomocy realizacja tej pracy na pewno nie wyglądałaby tak samo.*

*Mojej kochanej rodzinie i przyjaciołom, za wsparcie i motywację.  
W każdej chwili zwątpienia mogłam liczyć na Wasze dobre słowo.*

*W szczególności dziękuję moim rodzicom,  
za ich zrozumienie oraz nieustanną wiarę we mnie.*

*Dziękuję Wam za wszystko*

*Pragnę również podziękować Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”  
za udostępnienie próbek niezbędnych do przeprowadzenia badań.*

## SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW .....	8
ROZDZIAŁ I - WPROWADZENIE .....	10
1. Wstęp .....	10
2. Hutnictwo cynku i ołowiu.....	12
2.1. Charakterystyka przemysłu hutniczego cynku i ołowiu w Polsce.....	12
2.2. Mineralogia złóż rud cynku i ołowiu stosowanych w hutnictwie .....	13
3. Charakterystyka wybranych związków metali ciężkich.....	14
3.1. Związki ołowiu .....	14
3.2. Związki cynku.....	15
3.3. Związki kadmu .....	16
3.4. Związki żelaza .....	17
3.5. Związki miedzi .....	18
3.6. Mobilność metali i jej ocena .....	19
4. Procesy separacji.....	21
4.1. Wstęp teoretyczny.....	21
4.2. Metody separacyjne wykorzystywane w odzysku metali z odpadów .....	22
4.3. Ekstrakcja i ługowanie .....	23
4.3.1. Ekstrakcja okresowa i ciągła.....	23
4.3.2. Kinetyka procesu .....	24
4.4. Mechanizmy wymywania metali .....	25
4.4.1. Wymywanie czynnikami kwasowymi .....	25
4.4.2. Wymywanie czynnikami kompleksującymi .....	26
4.4.3. Wymywanie czynnikami obojętnymi .....	28
4.4.4. Wymywanie czynnikami alkalicznymi .....	28
4.4.5. Parametry procesu wpływające na wydajność ługowania .....	28
5. Obróbka roztworów poekstrakcyjnych.....	33
5.1. Procesy membranowe wysokociśnieniowe .....	36
5.1.1. Nanofiltracja .....	36
6. Mineralizacja .....	37
7. Cel pracy oraz hipotezy badawcze.....	38
ROZDZIAŁ II – MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ.....	40
1. Odpady wykorzystane w badaniach i charakterystyka miejsca ich poboru.....	40
1.1. Charakterystyka miejsca poboru próbek.....	41
1.1.1. Produkty powstające w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” .....	41
1.1.2. Opis technologii Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” .....	43
1.1.3. Odpady powstające w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” .....	47

1.2.	Próbki żużli .....	48
1.3.	Próbka osadu.....	48
1.4.	Odczynniki chemiczne, aparatura i pozostałe materiały .....	49
2.	Metodyka badań.....	50
2.1.	Przygotowanie wstępne próbek .....	50
2.1.1.	Zmniejszanie wielkości ziarna i suszenie .....	50
2.1.2.	Analiza sitowa.....	52
2.1.3.	Rozdział na frakcje uziarnienia.....	52
2.2.	Metodyka doboru mineralizacji do badanych próbek.....	53
2.3.	Właściwości fizykochemiczne, analiza jakościowa i ilościowa oraz ocena topografii próbek.....	53
2.3.1.	Właściwości fizykochemiczne próbek.....	54
2.3.2.	Obrazowanie SEM oraz mikroanaliza rentgenowska EDS .....	55
2.3.3.	Absorpcyjna Spektrometria Atomowa (ASA) .....	55
2.4.	Analiza fazowa .....	55
2.4.1.	Ekstrakcja sekwencyjna metodą BCR .....	56
2.4.2.	Dyfrakcja rentgenowska (XRD) .....	58
2.5.	Ekstrakcja w układzie ciało stałe – ciecz.....	58
2.5.1.	Procedura przeprowadzania testu wymywania ciało stałe - ciecz .....	59
2.5.2.	Zmienne parametry procesowe stosowane podczas testów wymywania	60
2.6.	Ekstrakcja w kolumnie.....	63
2.7.	Nanofiltracja roztworów poekstrakcyjnych.....	65
2.8.	Charakterystyka membrany .....	68
	<b>ROZDZIAŁ III – WYNIKI I DYSKUSJA.....</b>	<b>69</b>
1.	Charakterystyka próbek .....	69
1.1.	Wygląd zewnętrzny badanych odpadów.....	69
1.1.1.	Żużel KPO i KPO SON .....	69
1.1.2.	Osad poneutralizacyjny.....	71
1.2.	Właściwości fizykochemiczne próbek.....	71
1.3.	Analiza sitowa.....	72
1.4.	Obrazowanie SEM oraz mikroanaliza rentgenowska EDS .....	74
1.5.	Całkowita zawartość metali w próbkach określona metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) .....	78
1.6.	Analiza fazowa XRD .....	81
1.7.	Dobór metody mineralizacji .....	83
2.	Wymywanie metali .....	84
2.1.	Wymywanie czynnikami kwasowymi .....	84
2.1.1.	Wpływ stężenia czynnika ługującego.....	84

2.1.2.	Wpływ wielkości uziarnienia żużli.....	88
2.1.3.	Wpływ stosunku S/L.....	91
2.1.4.	Wpływ temperatury .....	93
2.1.5.	Wpływ krotności procesu .....	95
2.1.6.	Wpływ czasu trwania procesu .....	95
2.2.	Wymywanie czynnikami kompleksującymi .....	98
2.2.1.	Wpływ stężenia czynnika ekstrahującego .....	98
2.2.2.	Wpływ pH czynnika ekstrahującego .....	102
2.2.3.	Wpływ wielkości uziarnienia żużli.....	106
2.2.4.	Wpływ stosunku S/L.....	108
2.2.5.	Wpływ temperatury .....	110
1.1.1.	Wpływ krotności ekstrakcji .....	110
1.1.2.	Wpływ czasu trwania procesu .....	112
1.2.	Wymywanie czynnikami obojętnymi i zasadowymi .....	114
1.2.1.	Wpływ stężenia czynnika ekstrahującego .....	114
1.2.2.	Wpływ wielkości uziarnienia.....	118
1.2.3.	Wpływ stosunku S/L.....	120
1.2.4.	Wpływ temperatury .....	121
1.2.5.	Wpływ krotności ekstrakcji .....	123
1.2.6.	Wpływ czasu trwania procesu .....	123
2.	Kinetyka ługowania Zn z badanych próbek .....	125
3.	Obróbka roztworów poekstrakcyjnych.....	129
3.1.	Charakterystyka membrany .....	130
3.2.	Strącanie.....	130
3.3.	Nanofiltracja .....	132
4.	Analiza specjacyjna .....	136
4.1.	Próbki surowe .....	137
4.2.	Próbki po procesie wymywania.....	138
5.	Wymywanie w kolumnie .....	140
ROZDZIAŁ IV – PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....		143
LITERATURA.....		149
SPIS RYSUNKÓW.....		161
SPIS TABEL .....		165
STRESZCZENIE.....		166
ABSTRACT.....		168
DOROBEK NAUKOWY .....		170

## WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

A	powierzchnia czynna membrany
$\alpha$	skumulowany wskaźnik wymywania
ANC	acid neutralization capacity
ANOVA	analiza wariancji (z ang. <i>analysis of variance</i> )
ASA	atomowa spektrometria absorpcyjna
$\beta$	stała trwałości kompleksu
BCR	community bureau of reference
BSE	elektrony wtórnie rozproszone (z ang. <i>backscattered electrons</i> )
c	zawartość metalu pozostała w próbce po procesie ekstrakcji
$c_i$	stężenie poszczególnych metali w pobranym odcieku
$c_n$	stężenie analizowanego metalu w nadawie
$c_p$	stężenie analizowanego metalu w permeacie
$c_0$	początkowa ilość badanego metalu w próbce
CSLT	chinese standard leaching test
DIA	dynamiczna analiza obrazu (z ang. <i>dynamic image analysis</i> )
DLS	dynamiczne rozpraszanie światła (z ang. <i>dynamic light scattering</i> )
EDS	spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (z ang. <i>energy dispersive spectroscopy</i> )
EDTA	kwas etylenodiaminotetraoctowy
F	obliczona wartość statystyki testu ANOVA
$F_{crit}$	wartość krytyczna F
F1	frakcja jonowymienna
F2	frakcja związana z tlenkami żelaza i manganu
F3	frakcja utleniająca
F4	frakcja rezydualna
HCM	huta cynku „Miasteczko Śląskie”
ICP-AES	spektrometria emisji atomowej ze wzbudzeniem plazmowym (z ang. <i>inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i> )
ICP-OES	spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem plazmowym (z ang. <i>inductively coupled plasma optic emission spectroscopy</i> )
IP	punkt izoelektryczny membrany
ISP	imperial smelting process
IUPAC	międzynarodowa unia chemii czystej i stosowanej (z ang. <i>international union of pure and applied chemistry</i> )
$J_v$	objętościowy strumień permeatu
$J_w$	strumień wody
$k_1$	stała szybkości chemicznej reakcji powierzchniowej
$k_2$	stała szybkości dyfuzji przez cienki film na powierzchni ciała stałego



$k_3$	stała szybkości dyfuzji przez warstewkę produktu wytworzonego na nieprzereagowanym rdzeniu fazy stałej
$k_4$	stała szybkości dyfuzji wewnętrznej
KPO	żużel pochodzący z Krótkiego Pieca Obrótowego
KPO SON	żużel pochodzący ze Składowiska Odpadów Niebezpiecznych
LD	dyfrakcja laserowa (z ang. <i>laser diffraction analysis</i> )
$M_i$	suma mas materiału pozostającego na sitach
MANC	modified acid neutralization capacity procedure
MF	mikrofiltracja
MTCLP	modified toxicity characteristic leaching procedure
MVT	missisipi valley type
NF	nanofiltracja
NTA	kwask nitrylotriochtowy
OSAD	osad poneutralizacyjny pochodzący z Zakładowej Oczyszczalni Ścieków
p	wartość prawdopodobieństwa
PA	poliamid
PVC	poli(chlorek) winylu
R	współczynnik retencji
$R_i$	masa materiału pozostającego na sicie
$R^2$	współczynnik korelacji
RO	odwrócona osmoza (z ang. <i>reverse osmosis</i> )
rpm	obroty na minutę (z ang. <i>revolutions per minute</i> )
SE	elektrony wtórne (z ang. <i>secondary electrons</i> )
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. <i>scanning electron microscopy</i> )
SIA	statyczna analiza obrazu (z ang. <i>static image analysis</i> )
SLS	statyczne rozpraszanie światła (z ang. <i>static light scattering</i> )
S/L	stosunek ciała stałego do cieczy (z ang. <i>solid to liquid</i> )
T	temperatura
T	czas
TCLP	toxicity characteristic leaching procedure
TFC	thin-film composite
TM	tona metryczna
UF	ultrafiltracja
USGS	united states geological survey
V	objętość uzyskanego permeatu
$v_i$	objętość pobieranych próbek odcieku
X	efekt wymycia metali
XRD	metoda dyfrakcji rentgenowskiej (z ang. <i>X-ray diffraction analysis</i> )
$\Delta p$	ciśnienie transmembranowe

# ROZDZIAŁ I - WPROWADZENIE

## 1. Wstęp

Postępujący rozwój przemysłu zwiększa popyt na kluczowe surowce i wyroby, powodując wzrost ich cen i zwiększenie zysków z ich sprzedaży. Do takich produktów zaliczają się metale nieżelazne, które w ostatnich latach odnotowują wyraźny sukces rynkowy pod względem zbytu i rosnących cen [1, 2]. Metale nieżelazne to metale nie będące żelazem i jego stopami. Ich zróżnicowane cechy sprawiają, że są one szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu. Produkty hutnictwa metali nieżelaznych obejmują szeroką gamę różnych metali (w tym metale szlachetne, metale ciężkie i metale lekkie), wśród których możemy wymienić: złoto, srebro, platynę, pallad, magnez, glin, bizmut, tytan, cynk, cynę, ołów, kobalt, nikiel, miedź, molibden, tantal, kadm czy wolfram. Wysokie zapotrzebowanie na pierwiastki zwiększające wytrzymałość materiałów oraz masowa ich produkcja w skali globalnej sprawiają, że naturalne złoża metali nieżelaznych, których dostępność i tak jest już mocno ograniczona, stopniowo się wyczerpują [2, 3]. Ceny tych surowców podlegają zatem ciągłym wyżynom i są silnie zależne od ogólnych wskaźników rynkowych. Wśród czynników istotnie wpływających na cenę metalu znajdują się przede wszystkim: rodzaj metalu, popyt i podaż na dany metal, uzależnione od sytuacji na rynkach metali, a także lokalizacja złóż ze względu na możliwe zawirowania polityczne, klęski żywiołowe czy niepokoje społeczne [1, 4, 5]. Notowania cen wielu metali są dość silnie skorelowane ze sobą w niektórych okresach, ale generalnie będą determinowane przez różne wydarzenia, więc rozbieżności i okresowe wahania mogą być bardzo duże.

W ostatnich latach konsekwentnie dąży się do zminimalizowania kosztów i zmaksymalizowania zysków z procesów produkcyjnych, w tym produkcji wyżej opisanych metali. Jednak zastosowanie odpowiednio dobranych i nowoczesnych technologii produkcji metali nieżelaznych oraz dbałość o jakość materiałów wejściowych do procesu, nie stanowią już dostatecznej gwarancji ekonomicznie opłacalnej produkcji. Ostatnimi czasy jednym z tematów szczególnie interesujących dla badaczy były odpady generowane na rynkach, które mogą być źródłem cennych metali. Zainteresowanie tymi materiałami doprowadziło do podjęcia przez badaczy licznych prób ich odzysku. Głównym celem stała się więc przede wszystkim ocena takich odpadów pod kątem możliwości odzysku metali, ale także zidentyfikowanie metody ich odzysku, która byłaby efektywna a przy tym jak najtańsza pod względem użytych surowców, rodzaju aparatury, a także zużycia energii. Ważnym źródłem wytwarzania odpadów wartych zainteresowania są zakłady przetwórcze, które do procesu produkcji używają materiały bogate w cenne metale, ale również skałę płonną. Takie procesy powodują powstawanie dużej ilości odpadów, których odpowiednie zagospodarowanie tego typu materiałów mogłoby zwiększyć zyski. Aktualnie wykorzystywane technologie odzyskiwania metali

z półproduktów i niektórych materiałów odpadowych generowanych w procesie są już dobrze poznane, ale głównym problemem jest zmienność materiałów wsadowych, a zatem i zmienność rodzaju odpadów. Jest to niezwykle złożone zagadnienie, a przy obecnym, wciąż niedostatecznym, poznaniu możliwości odzyskiwania surowców z odpadów, jest to bardzo istotny i perspektywiczny temat badawczy, z którym warto się zmierzyć. Gospodarka o Obiegu Zamkniętym, inaczej zwana gospodarką cyrkulacyjną (ang. *Circular Economy*), to innowacyjny sposób prowadzenia działalności gospodarczej, który ogranicza do minimum zużycie surowców i wytwarzanie odpadów. Jest to jedna z najbardziej obiecujących odpowiedzi na wyzwanie zrównoważonego rozwoju w gospodarce odpadami, a proces odzyskiwania metali z materiałów odpadowych może być jego kluczowym elementem [2, 6, 7]. Takie podejście będzie zamykać obieg produkcyjny, przekształcając odpady w surowce wtórne, które będzie można ponownie bezpośrednio wprowadzić do obiegu gospodarczego. Logika end-of-waste umożliwia zarówno odzyskiwanie metali, a także znacznie zmniejsza ilość odpadów, które muszą być składowane lub eksportowane, a złom staje się również strategicznym zasobem ekonomicznym. Jest to nowe, proste i przyszłościowe podejście, które już na etapie projektowania procesu produkcji może przynieść znaczne korzyści na wielu płaszczyznach [8].

Procesy chemiczne, a także operacje fizyczne, wykorzystywane na skalę przemysłową są zjawiskami na ogół bardzo złożonymi i dokładna ich analiza naukowa często napotyka problemy. Istotnym elementem inżynierii chemicznej i procesowej jest opracowanie technologii w skali laboratoryjnej, a dopiero kolejnym krokiem rozwinięcia danego rozwiązania technologicznego jest przeniesienie ogólnie zaobserwowanych zjawisk na większą skalę. Często, w wykonywanych badaniach laboratoryjnych, aby zastąpić skomplikowany układ rzeczywisty, stosuje się uproszczone układy modelowe [9]. Jednak to wyniki uzyskane podczas badań nad układami rzeczywistymi i ich analiza stanowią jedne z istotniejszych zagadnień inżynierii chemicznej i często silnie przyczyniają się do rozwiązania konkretnie zdefiniowanego problemu na skalę przemysłową. Inżynieria posługuje się ważnymi kwestiami: po pierwsze opisem matematycznym (w tym teoretyczną optymalizacją), „modelowaniem” (teoretycznym, a także doświadczalnym) operacji jednostkowych i procesów, a także „powiększaniem skali” operacji jednostkowych (przeniesieniem procesów ze skali laboratoryjnej, poprzez wielkolaboratoryjną, ćwierćtechniczną, półtechniczną („pilotażową”) do skali technicznej (procesowej), ale również wieloma innymi „narzędziami”. Zawsze poszukuje się jak najwyższej efektywności operacji/procesu w odniesieniu do kosztów łącznych, obejmujących koszty inwestycyjne, operacyjne i inne.

Niniejsza praca skupia się na badaniach laboratoryjnych wykorzystujących próbki rzeczywiste w celu poszukiwania jak najlepszych rozwiązań problemu odzysku metali

z materiałów odpadowych przemysłu hutnictwa cynku i ołowiu, uzupełnionych opisem i interpretacją otrzymanych wyników. Rozwijana metoda może stanowić podstawę do dalszych, ewentualnych analiz możliwości odzysku metali z materiałów odpadowych, a materiał uzyskany po wymywaniu mógłby znaleźć szersze zastosowanie, ponieważ poszerza możliwości bezpiecznego ich wykorzystania. Przedstawiona praca miała mieć przede wszystkim charakter badań podstawowych, nie stanowiła zaś podstawy do opracowania konkretnych rozwiązań technologicznych w zakresie badanego zagadnienia, chociaż przeprowadzone działania i wnioski z nich wypływające mogą być pomocne przy dalszym zgłębianiu tych zagadnień lub wykorzystane przez przyszłych twórców rozwiązań technologicznych. Ewentualne zastosowanie praktyczne otrzymanych wyników wymagałoby dalszych dogłębnych badań, prowadzonych głównie pod względem dokładnego opisu metody, opracowania kosztorysów, badań nad ewentualną selektywnością procesu, a także testów pilotażowych ewentualnych przyszłych technologii.

## 2. Hutnictwo cynku i ołowiu

Przemysł hutniczy, skupiający się głównie na produkcji takich metali jak cynk lub ołów, zlokalizowany jest w miejscach, które naturalnie są zasobne w odpowiednie surowce. Oprócz złóż bogatych w metale niezbędne do produkcji, równie ważnym elementem jest węgiel, szeroko stosowany w procesach hutniczych. O ile obecność rudy metali nie jest warunkiem niezbędnym do istnienia hutnictwa w określonym miejscu, ze względu na względnie niskie koszty transportu rud, o tyle obecność węgla wpływa decydująco na wybór miejsca przy powstaniu przemysłu metalurgicznego. Miejsc, które są zasobne w oba te surowce (rudy metali oraz węgiel) na ogół jest niewiele, a jednym z nich jest Okręg Śląsko-Krakowski bogaty w złoża Zn-Pb, który stał się miejscem powstania i rozwoju kopalnictwa i hutnictwa cynku i ołowiu w Polsce [5, 10].

### 2.1. Charakterystyka przemysłu hutniczego cynku i ołowiu w Polsce

Złoża rud cynku i ołowiu obecne w obszarze Śląsko-Krakowskim zostały odkryte w północnym oraz północno-wschodnim obrzeżeniu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Wyróżnia się cztery rejony: rejon olkuski, bytomski, chrzanowski i zawierciański, zajmujące teren o wielkości około 1200 km<sup>2</sup> [11]. Region Śląsko-Krakowski uważany jest za największy i najstarszy na świecie obszar występowania złóż Zn-Pb tzw. typu doliny rzeki Missisipi (ang. *Missisipi Valleytype deposits* – MVT) [12]. Górnictwo, a także hutnictwo cynku, ściśle wiążą się również z hutnictwem ołowiu i srebra, gdyż polskie rudy cynkowe, poprzerastane rudami ołowianymi, często zawierają jako domieszkę srebro. Do głównych minerałów rudnych tych metali należą siarczki: cynku (sfaleryt – ZnS) i ołowiu (galena – PbS), z których otrzymuje się 95% produkcji cynku i ołowiu [13]. Rejon Śląsko-Krakowski jest niezwykle interesujący, ponieważ

oprócz wspomnianych poprzednio rud siarczkowych Zn-Pb, obecne są również rudy tlenowe [14]. Szacuje się, że odkrycie i rozpoczęcie wydobycia złóż rud ołowiu i cynku, a także związanych z nimi rud srebra w tym rejonie sięga XI/XII wieku [10, 11]. Aktualnie wydobycie rud prowadzi się z rejonu olkuskiego. Wydobycie złóż z rejonu bytomskiego i chrzanowskiego ma już teraz znaczenie głównie historyczne, a złoża z rejonu zawierciańskiego nie były dotychczas eksploatowane [12].

W Polsce, do czołowych producentów cynku i ołowiu obecnie należą takie firmy jak Zakłady Górniczo – Hutnicze „Bolesław” w Bukownie, Huta Cynku „Miasteczko Śląskie” w Miasteczku Śląskim [15, 16], a także Huta Cynku „Oława” S.A. [17]. Huta „Miasteczko Śląskie”, przy wykorzystaniu zaawansowanej i rzadko spotykanej technologii, produkuje rafinowane postacie ołowiu i cynku. Na czele z Huta „Bolesław” stanowi najważniejszy zakład produkcyjny cynku i ołowiu w Polsce, istniejący od roku 1968. Huta „Bolesław” specjalizuje się w produkcji cynku elektrolitycznego, stopów cynku oraz tlenku cynku.

W Polsce obecne są również przedsiębiorstwa skupiające się głównie na przetwórstwie odpadów, jak na przykład Baterpol S.A. który zajmuje się recyklingiem akumulatorów ołowiowych i produkcją ołowiu rafinowanego [18], czy Cynkpol w Siemianowicach Śląskich [19]. Firmy te zajmują się odzyskiem metali nieżelaznych (w tym cynku, miedzi czy ołowiu), a następnie ich sprzedają.

## **2.2. Mineralogia złóż rud cynku i ołowiu stosowanych w hutnictwie**

Złoża wydobywane w okręgu Śląsko-Krakowskim (tak samo jak inne złoża typu MVT) charakteryzują się prostym i stabilnym składem mineralnym [11]. Jak wskazują autorzy badający skład chemiczny i mineralogiczny rud Zn-Pb, złoża te zawierają średnią zawartość cynku oraz niską zawartość ołowiu [20, 21]. Oprócz dwóch głównych metali, Zn oraz Pb, obecne są w nich inne pierwiastki towarzyszące. Jednymi z istotniejszych pierwiastków tego typu jest kadm, często odzyskiwany podczas przeróbki rud. Innymi pierwiastkami są Co, Ni, Cu, Rb, Hf, Nb, U, Y, Zr, Ga, Sb, Tl, Ag itd. [11, 20-22]. Na osobną uwagę zasługuje żelazo, ponieważ jest ono głównym składnikiem pirytu, który bardzo często jest rudą towarzyszącą rudom cynku i ołowiu [23].

Na podstawie analizy literaturowej prac skupiających się głównie na ocenie jakościowej i ilościowej faz metali występujących w wyżej opisanym typie rud można stwierdzić, że najczęściej spotykanymi związkami cynku i ołowiu są już wcześniej wspomniane związki siarczkowe tych metali – sfaleryt (ZnS) oraz galena (PbS). Rudy te zawierają od 2% do 4% Zn i od 1% do 2% Pb [21]. Częstym składnikiem rud Zn-Pb są także siarczkowe minerały żelaza (FeS – piryt). Oprócz często obecnych siarczków, węglanów i krzemianów w materiałach wsadowych do produkcji cynku i ołowiu możliwa jest obecność tlenków (ZnO, PbO, FeO), a także siarczanu ołowiu (PbSO<sub>4</sub>) znanego jako anglezyt. Nie zaznacza się obecności bardziej skomplikowanych form metali [13, 22].

### 3. Charakterystyka wybranych związków metali ciężkich

#### 3.1. Związki ołowiu

Pierwiastek ołów (symbol **Pb** – łac. *Plumbum*) znajduje się w 6. okresie i 14. grupie układu okresowego pierwiastków. Jest metalem bloku *p* o liczbie atomowej 82, i masie molowej 207,19 g/mol oraz gęstości 11,34 g/cm<sup>3</sup> [24]. Jako czysty pierwiastek w formie metalicznej przybiera kolor popielaty, a jego ilość w skorupie Ziemi i we Wszechświecie szacuje się na, odpowiednio 0,00099% i 1·10<sup>-6</sup>% [25]. Rodzimy ołów jest rzadko spotykany. Znacznie częściej ołów występuje jako wcześniej już wspomniany minerał siarczku ołowiu [26].

Specyficzna struktura elektronowa ołowiu (2 elektrony na orbitalu *s* i 2 na orbitalu *p*), umożliwia jego występowanie na stopniach utlenienia +II i +IV i sprawia, że pierwiastek ten może być obecny w wielu związkach chemicznych. W środowisku wodnym ołów występuje w postaci bezbarwnego jonu Pb<sup>2+</sup>, a w zależności od pH i anionów obecnych w roztworze mogą istnieć inne jego formy. W obecności jonów OH<sup>-</sup> ołów tworzy wodorotlenek ołowiu (II), a przy dalszym nadmiarze jonów hydroksylowych mogą powstawać hydroksykompleksy [Pb(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (możliwe jest także występowanie [Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>, i [Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>). W środowisku kwasowym ołów występuje w postaci Pb<sup>2+</sup>, jednak w roztworze o odczynie lekko kwasowym możliwe jest jeszcze współistnienie jonu Pb(OH)<sup>+</sup>. Jony chlorkowe z roztworów zawierających ołów strącają biały osad trudno rozpuszczalnej soli PbCl<sub>2</sub>, a wraz ze wzrostem stężenia jonów Cl<sup>-</sup>, powstają rozpuszczane jony kompleksowe [PbCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> lub [PbCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Gdy w roztworze są obecne węglany lub duże stężenie siarczanów to obecne mogą być również formy [Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> czy PbSO<sub>4(aq)</sub> [27]. Innymi, dobrze poznanymi związkami ołowiu są tlenki PbO, PbO<sub>2</sub>, a także PbO·PbO<sub>2</sub>, wykazujące właściwości amfoteryczne. Ołów często tworzy połączenie metaloorganiczne, a także połączenia chelatowe z ligandami organicznymi. Uznaje się, że najbardziej mobilnymi formami ołowiu są jony kompleksowe, a także kation Pb<sup>2+</sup> oraz utworzone chelaty organiczne. Wytrącone formy ołowiu są uważane za mało mobilne [28].

Aktualnie ołów jest powszechnie stosowany w licznych sektorach przemysłowych. Największe zużycie tego pierwiastka obserwuje się w produkcji akumulatorów, gdzie jest stosowany w postaci stopu z antymonem. Jako inhibitor korozji może wchodzić w skład budowy aparatury chemicznej. Wykorzystywany jest także przy produkcji przewodów elektrycznych. Ołów jest również składnikiem benzyny ołowiowej, w której działa jako środek przeciwstukowy, jednak stosowanie tego paliwa jest obecnie ograniczane. Metal ten używany jest do wytwarzania osłon przed promieniowaniem jonizującym i jako dodatek stopowy w produkcji mosiądzów i stopów z cyną w postaci spoiwa, a także w produkcji farb i barwników ochronnych. Według U.S. Geological Survey (USGS) światowe wydobycie surowców bogatych w ołów wynosiło 4300 tysięcy ton

metrażowych (TM) w roku 2024, podczas gdy w roku 2023 wartość ta była nieznacznie wyższa i wynosiła 4370 tys. TM [29].

Ołów, a w szczególności jego związek – tetraetylołów, był wykorzystywany do produkcji bojowych środków trujących, a samemu pierwiastkowi przypisuje się pewne znaczenie toksykologiczne. Znane są przypadki zatrucia tym pierwiastkiem, jednak wywoływana choroba (ołowica) może się ujawnić tylko w przypadku długotrwałego lub powtarzanego narażenia na wysokie stężenia mobilnych postaci tego metalu, takich jak na przykład: tlenki, zasadowe węglany, siarczany, chromiany, arseniany, azydki itd.. Zawartość ołowiu w wodach może być niska przez to, że większość jego związków wykazuje małą rozpuszczalność, zwłaszcza dla odczynu obojętnego. Z powodu utrudnionej migracji ołowiu, jego naturalne rozmieszczenie w profilu glebowym głównie odzwierciedla zawartość w skałach macierzystych i przez to często służy do prospekcji geochemicznej [28].

### 3.2. Związki cynku

Pierwiastek cynk (symbol **Zn** – łac. *Zincum*) znajduje się w 4. okresie i 12. grupie układu okresowego pierwiastków. Jest to metal przejściowy o liczbie atomowej 30, i masie molowej 65,37 g/mol. Jest ciałem stałym o gęstości 7,14 g/cm<sup>3</sup> i charakteryzuje się niebieskoszarawym kolorem [24]. Szacuje się, że ilość tego pierwiastka w skorupie Ziemi wynosi 0,0078%, a we Wszechświecie 0,00003% [25]. Cynk w przyrodzie występuje w postaci minerałów, między innymi w postaci żółto-brązowego siarczku cynku (ZnS - blenda cynkowa / sfaleryt) czy różnobarwnego węglanu cynku (ZnCO<sub>3</sub> – smitsonit; spat cynkowy). Blenda cynkowa jest głównym składnikiem rud tego pierwiastka i może zawierać domieszki innych metali, np. Mn, Ga, In lub Ge [30].

Cynk w roztworze wodnym i środowisku kwasowym występuje głównie w postaci bezbarwnego jonu dwuwartościowego Zn<sup>2+</sup>. Przy wyższych wartościach pH roztworu jon cynku będzie przechodził w inne formy takie jak [Zn(OH)]<sup>+</sup>, a także Zn(OH)<sub>2</sub>. W sytuacji nadmiaru jonów OH<sup>-</sup> trudno rozpuszczalny, biały związek wodorotlenku cynku ulegnie roztworzeniu do postaci [Zn(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> lub [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. W obecności jonów węglanowych, siarczanowych lub siarczkowych cynk jest łatwo strącany. Cynk w środowisku glebowym jest silnie wiązany przez tlenki Fe i Mn, a jego połączenia z materią organiczną cechują się wysoką mobilnością i trwałością, głównie w środowisku o odczynie alkalicznym [28]. Cynk w postaci stałej jest także często spotykany w formie tlenku (ZnO), który powstaje w wyniku prażenia blendy cynkowej lub smitsonitu.

Cynk stosowany jest głównie w produkcji szeroko wykorzystywanego stopu jakim jest mosiądz. Jest również stosowany do produkcji innych stopów, jako środek antykorozyjny, a także do galwanizacji. Metal ten znajduje również szerokie zastosowanie w przemyśle farbiarskim, farmaceutycznym i kosmetycznym, a także

w ograniczonych ilościach do produkcji preparatów ochrony roślin. Zgodnie z danymi USGS w roku 2024 światowa eksploatacja surowców bogatych w ten pierwiastek wynosiła 12000 tys. TM i w porównaniu z rokiem 2023 wartość ta była niższa o niecały 1% [31].

Cynk jest mikroelementem, niezbędnym pierwiastkiem występującym w organizmach, który pełni szereg podstawowych funkcji. Z drugiej strony potwierdzony jest jego niekorzystny wpływ na funkcjonowanie w przypadku niedoboru. Obecność tego pierwiastka w wodzie lub glebach podlega dużemu zróżnicowaniu przez jego wyjątkową podatność do migracji, na co wpływa obecność zarówno jego form wymiennych jak i związków z substancją organiczną [28].

### 3.3. Związki kadmu

Pierwiastek kadm (symbol **Cd** – łac. *Cadmium*) znajduje się w 5. okresie i 12. grupie układu okresowego pierwiastków. Jest to metal przejściowy o liczbie atomowej 48 oraz masie molowej 112,40 g/mol. Gęstość kadmu wynosi 8,65 g/cm<sup>3</sup> i charakteryzuje się on srebrnym kolorem [24]. Pierwiastek ten występuje w skorupie ziemskiej w zaledwie 0,000015% i 2·10<sup>-7</sup>% we Wszechświecie [25]. W przyrodzie spotykany jest w postaci grenokitu (CdS) o różnych barwach od żółtej do czerwonej, będącego wynikiem wtórnego wietrzenia kruszców, przez co może współwystępować z innymi minerałami [32].

W roztworze wodnym kadm występuje w postaci dwuwartościowego jonu Cd<sup>2+</sup>, ale może tworzyć również związki kompleksowe w zależności od tego jaki typ ligandów jest obecny w roztworze. Do często spotykanych kompleksów można zaliczyć [CdOH]<sup>+</sup>, [CdHCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, CdCl<sup>-</sup>, [Cd(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Kadm tworzy również połączenia z ligandami organicznymi tworząc związki chelatowe. Do związków kadmu dobrze rozpuszczalnych w wodzie zaliczane są związki chlorku kadmu, octanu kadmu i siarczanu kadmu, i sole te mają kolor biały. Związki takie jak czerwono-brązowy tlenek kadmu, żółty siarczek kadmu oraz biały węglan kadmu są praktycznie nierozpuszczalne. W glebie, w środowisku lekko kwasowym, kadm oraz jego kationowe formy kompleksowe są uważane za bardzo mobilne. Przy wyższych wartościach pH kadm ulega unieruchomieniu, głównie przez tworzenie węglanów. Ponadto wraz ze zwiększaniem alkaliczności gleb można spodziewać się obniżonej sorpcji kadmu, co można przypisać wypieraniu go z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali ziem alkalicznych (głównie wapnia i magnezu) [28].

Kadm jest szeroko stosowany w metalurgii do produkcji stopów i antykorozyjnych powłok. Znajduje również zastosowanie do produkcji barwników i stabilizatorów tworzyw sztucznych. Metal ten jest też używany do produkcji akumulatorów nikielowo-kadmowych. Prawie cała produkcja kadmu jest ściśle związana z przerobem rud Zn-Pb, w której kadm otrzymuje się jako produkt uboczny procesu [33].



Na podstawie danych USGS z roku 2024, światowa eksploatacja surowców bogatych w kadm wynosiła 24000 tys. TM a jej wielkość zmniejszyła się o jedynie 100 tys. TM w stosunku do roku 2023 [34].

Zainteresowanie występowaniem kadmu w organizmach zwierzęcych wiąże się bezpośrednio z podejrzeniem jego funkcji toksykologicznych, których poznanie stanowi cel badawczy wielu naukowców. Możliwe jest występowanie zatrucia przewlekłego po co najmniej kilkuletniej ekspozycji na wysokie stężenia tego pierwiastka. W glebach kadm wykazuje wysoką mobilność dla niższych wartości pH i ulega unieruchomieniu przy wyższych. Zawartość kadmu w wodach może przede wszystkim kształtować się pod wpływem czynników antropogenicznych [28].

### 3.4. Związki żelaza

Pierwiastek żelazo (symbol **Fe** – łac. *Ferrum*) znajduje się w 4. okresie i 8. grupie układu okresowego pierwiastków. Jest to metal przejściowy o liczbie atomowej 26 i masie molowej 55,85 g/mol. Jako ciało stałe o gęstości równej 7,86 g/cm<sup>3</sup>, charakteryzuje się srebrzystobiałym kolorem [24]. Udział żelaza w skorupie ziemskiej wynosi aż 6,3%, natomiast we Wszechświecie stanowi on 0,11% [25]. Przykładowym minerałem zawierającym ten pierwiastek jest węglan żelaza(II) (FeCO<sub>3</sub> – syderyt), często spotykany jako składnik żył kruszcowych. Inne popularne minerały żelaza, zawierające żelazo na +II i/lub +III stopniu utlenienia, to tlenek wodorotlenek żelaza (getyt), najtrwalszy minerał żelaza na powierzchni Ziemi, będący produktem wietrzenia pirytu lub magnetytu a także tlenki żelaza (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – magnetyt; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – hematyt).

Żelazo, przez to, że może występować w związkach na różnych stopniach utlenienia, tworzy wiele minerałów własnych, a także może z łatwością wymieniać Mg i Al w minerałach glinokrzemianowych. W roztworze wodnym żelazo może występować w postaci prostych kationów zielonego jonu Fe<sup>2+</sup> lub, w środowisku bardziej kwaśnym, w postaci żółtego Fe<sup>3+</sup>. Ponadto, oprócz prostych jonów, żelazo może występować w postaci jonów kompleksowych: [Fe(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Fe(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Żelazo obecne w glebie tworzy szereg minerałów: hematyt, magnetyt, ferrohydrit (Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>), a także piryt. Oprócz tego żelazo będzie występowało w postaci krzemianów, siarczanów, węglanów. Zakłada się, że wszystkie związki tworzone przez Fe<sup>2+</sup> są mobilne, łatwo rozpuszczalne w wodzie o pH < 7, podczas gdy tlenki, wodorotlenki, fosforany i węglany Fe(III) nie będą wykazywały ruchliwości i będą odznaczać się wysoką stabilnością. Ponadto związki żelaza (głównie jego minerały i ich konkracje, a także wodorotlenki i formy koloidalne) wykazują dużą pojemność sorpcyjną w stosunku do innych metali, stąd będą przyczyniać się wiązania innych pierwiastków z obecnymi formami żelaza w profilu glebowym [28].

Żelazo jest najpowszechniej stosowanym metalem na świecie, a historia jego pozyskiwania z rud sięga czasów około trzech tys. lat p.n.e.. Pierwiastek ten znajduje

zastosowanie w produkcji stali czy żeliwa, szeroko stosowanych jako materiał konstrukcyjny zarówno maszyn, samochodów, statków, jak i budynków. Ponadto żelazo może być wykorzystywane w przemyśle paliwowym, energetyce, medycynie, czy rolnictwie. Światowe wydobycie rud żelaza w roku 2024, według danych przedstawionych przez USGS, wynosiło 2500000 tys. TM. Zawartość czystego żelaza w tych rudach szacuje się na 1600000 tys. TM [35].

Żelazo pełni ważną funkcję w organizmach, odgrywając istotną rolę w procesach oksydacyjno-redukcyjnych. Jego niedobór uznawany jest za stan niekorzystny, a jego wchłanianie jest powiązane z oddziaływaniem innych pierwiastków. Rozmieszczenie i zawartość żelaza w glebie jest bardzo zróżnicowana, głównie przez fakt wysokiej ruchliwości tego metalu w porównaniu z innymi pierwiastkami, a jego mobilność może się zmieniać w zależności od okresowej zmiany warunków. Związki żelaza, w zależności od pH, są w różnym stopniu rozpuszczalne w wodzie, i mogą w prosty sposób ulegać utlenieniu i wytrąceniu. Droбноziarniste i koloidalne wodorotlenki żelaza występujące w wodach podlegają sorpcji na powierzchni mineralnych i organicznych cząstek. W związku z powyższym, stężenie żelaza w wodach również może podlegać ciągłym zmianom w zależności od występujących warunków [28].

### 3.5. Związki miedzi

Pierwiastek miedź (symbol **Cu** – łac. *Cuprum*) znajduje się w 4. okresie i 11. grupie układu okresowego pierwiastków. Jest to metal przejściowy o liczbie atomowej 29 oraz masie molowej 63,54 g/mol. Posiada on charakterystyczny tylko dla tego pierwiastka kolor – miedziany a gęstość tego metalu wynosi 8,96 g/cm<sup>3</sup> [24]. Jego obecność w skorupie ziemskiej szacowana jest na poziomie 0,0068%, a we Wszechświecie na 6·10<sup>-6</sup>% [25].

Najczęstszym stopniem utlenienia miedzi jest +II, jednak może ona tworzyć bezbarwne jony jednowartościowe i wiele różnych rodzajów jonów kompleksowych. W roztworze wodnym miedź najczęściej przyjmuje formę jasnoniebieskiego jonu Cu<sup>2+</sup>, ale w pewnych ograniczonych warunkach możliwe jest także występowanie jonu [HCuO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, a także [CuO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. W roztworze glebowym, oprócz prostych kationów często spotkać można także takie formy jak [CuOH]<sup>+</sup>, [Cu(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>. Mechanizmów wiązania miedzi w glebach jest wiele, w tym adsorpcja, okluzja, wytrącanie, chelatowanie, powstawanie związków kompleksowych lub też wiązanie przez mikroflorę [28].

Miedź jest powszechnie stosowana w przemyśle elektronicznym ze względu na dobre przewodnictwo elektryczne i wytrzymałość. Znaczne ilości miedzi są również wykorzystywane do produkcji rozmaitych stopów metali, wśród których można wyróżnić mosiądz czy też brąz. Pierwiastek ten znajduje również zastosowanie w innych gałęziach przemysłu, między innymi gumowym, farbiarskim, farmaceutycznym a także

tekstylnym. Według danych USGS światowe wydobycie miedzi w roku 2024 jest szacowane na 23000 tys. TM. Ponadto, w tym samym roku zakłada się, że wydobycie minerałów bogatych w ten metal na cele przetwórcze wynosiło 27000 tys. TM. [36].

Miedź i jej związki jest uważana za istotny mikroelement, którego pełne pokrycie zapotrzebowania jest warunkiem prawidłowego rozwoju i zdrowia organizmów żywych. W przypadku roślin, nadmiar tego pierwiastka może skutkować zahamowaniem wzrostu przez zmiany w przepuszczalności błon czy zahamowaniu transportu elektronów. W glebie miedź głównie związana jest z substancją organiczną, a także występuje w postaci wytrąconej. Substancja organiczna związana z miedzią, przez wysoką różnorodność występowania związków, może różnić się właściwościami, od bardzo stabilnych do wysoce ruchliwych. Postacie wytrącone będą głównie mało mobilne. Zachowanie miedzi zarówno w wodach jak i glebach będą zatem uzależnione od odczynu, postaci występowania tego metalu, a także możliwych interakcji z innymi pierwiastkami [28].

### 3.6. Mobilność metali i jej ocena

Informacja na temat tego jaki rodzaj i ilość analitu występuje w danym materiale jest zdecydowanie niewystarczająca, jeśli chodzi o ocenę metod odzyskiwania lub planowanie konkretnej metody separacji. Sama ta wiedza często nie pozwala na wystarczające scharakteryzowanie materiału pod względem chemicznym i biologicznym, biorąc pod uwagę fakt, że dany pierwiastek rzadko może występować w obojętnej - niezwiązanej formie. Naturalnie wszystkie pierwiastki przyjmują określone formy chemiczne (różniące się właściwościami) w zależności od środowiska, w którym występują. Z tego względu istotna jest znajomość pojęcia specjacji chemicznej, która jest kluczem do zrozumienia zjawiska mobilności metali.

Zgodnie z terminologią zdefiniowaną przez IUPAC (Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej, ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) [37], na określenie „specjacja chemiczna” składają się takie definicje jak:

- forma specjacyjna (ang. *chemical species*), czyli określona forma występowania pierwiastka zdefiniowana pod względem składu izotopowego, konformacji, stopnia utlenienia, stanu elektronowego, charakteru skompleksowania lub kowalencyjnego powiązania podstawników w cząsteczce.
- analiza specjacyjna (ang. *speciation analysis*) definiuje wszystkie czynności analityczne polegające na identyfikacji i/lub pomiarze ilości jednego lub więcej pojedynczych związków chemicznych w próbce.
- specjacja (pierwiastka) (ang. *speciation of an element; speciation*) to dystrybucja pierwiastka wśród określonych form specjacyjnych występujących w układzie. Specjacja chemiczna różnicuje reaktywność związku chemicznego i trwałość matrycy, w której występuje.

Ponadto, niezbędne jest również przedstawienie definicji frakcjonowania, która określa proces klasyfikacji analitu lub grupy analitów z określonej próbki zgodnie z właściwościami fizycznymi lub chemicznymi.

Metale mogą istnieć w formie stabilnej lub mobilnej. Te pierwiastki które występują w związkach rozpuszczalnych w wodzie, a także te związane z węglanami są uważane za najbardziej mobilne. W takich układach metale mogą występować w położeniach jonowymiennych w obrębie struktury lub na powierzchni materiału. Metale związane z tlenkami żelaza i manganu przyjmują formy, które są znacznie mniej mobilne. Za metale okresowo nieruchome są uważane te, które tworzą związki metaloorganiczne bądź występują w postaci siarczków. Metale niemobilne najczęściej związane są w strukturach krystalicznych składników mineralnych, jak na przykład glinokrzemianów [38, 39].

Stabilność pierwiastków jest ograniczona formą występowania oraz wartościami pH i Eh środowiska, w którym pierwiastek znajduje się w danym momencie. W praktyce, do prognozowania zachowania metali w środowiskach podlegających reakcjom utleniania-redukcji i/lub reakcjom kwasowo-zasadowym należy stosować wykresy Eh-pH (wykresy Pourbaix). Diagramy te, odnoszące się do układu pierwiastek-H<sub>2</sub>O, umożliwiają określenie poszczególnych zakresów wartości pH i Eh w jakich dany pierwiastek znajduje się w polu trwałym, a w jakich zakresach możliwe jest jego przekroczenie

i przejście pierwiastka do stanu nietrwałego (mobilnego). Możliwe jest wyznaczenie wykresów tego rodzaju dla nieco bardziej skomplikowanych układów (tj. obejmujących inne ligandy, temperaturę, ciśnienie, siłę jonową i inne) przy użyciu różnych metod matematycznych [40].

W celu określenia wszystkich form występowania pierwiastków stosuje się metodę ekstrakcji sekwencyjnej. Metoda ta może być wykonywana przy użyciu różnych, dobrze poznanych procedur, które różnią się rodzajem stosowanych ekstrahentów i/lub kolejnością ich stosowania. Metoda ekstrakcji sekwencyjnej bazuje na ekstrakcji roztworami o rosnącej sile wmywania i polega na ich kolejnym wykorzystaniu, co umożliwia stopniowe oddzielenie oznaczanych związków od matrycy, które są frakcjonowane zgodnie z ich rozpuszczalnością i reaktywnością. Do często stosowanych metod ekstrakcji sekwencyjnej zalicza się ekstrakcję sekwencyjną wg Tessiera i in., a także metodę BCR.

### **Ekstrakcja sekwencyjna wg Tessiera i in.**

Procedura ekstrakcji sekwencyjnej wprowadzonej przez Tessiera i in. umożliwia uzyskanie następujących frakcji pierwiastków: jonowymiennej, węglanowej, tlenkowej (związanej z tlenkami żelaza i manganu), organicznej i rezydualnej, które są otrzymywane w zależności od rodzaju użytego rozpuszczalnika, pH, temperatury oraz czasu prowadzenia analizy. Procedura ta jest bardzo często stosowana do określania

frakcji obecnych w osadach dennych, a także do analizy osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków [41], odpadów pochodzenia górniczego i hutniczego [42], a także żużli i innych odpadów hutniczych [43].

### **Ekstrakcja sekwencyjna metodą BCR**

Procedura BCR (ang. *Community Bureau of Reference*) jest trzyetapową, krótszą w porównaniu do opisanej powyżej, wersją ekstrakcji sekwencyjnej. Procedura ta, ze względu na swoją prostotę a jednocześnie dużą dokładność jest bardzo często stosowana do określania mobilności metali zawartych w osadach pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu [44] oraz żużlach [45]. Poprzez zastosowanie uproszczonego schematu całkowity czas wykonania analizy ulega znacznemu skróceniu, a dzięki właściwej optymalizacji zużycia niezbędnych ekstrahentów procedura ta jest znacznie mniej kosztowna, energochłonna i wymaga mniejszego nakładu pracy. Przedstawiana metoda umożliwia wyodrębnienie następujących frakcji pierwiastków: jonowymiennej, tlenkowej (związanej z tlenkami żelaza i manganu), organicznej i rezydualnej.

## **4. Procesy separacji**

### **4.1. Wstęp teoretyczny**

Przemysł chemiczny i pokrewne, w celu realizacji działań produkcyjnych, skupiają się na dwóch istotnych kwestiach, którymi są: przeprowadzenie zasadniczego procesu produkcji, jak na przykład przeprowadzenie reakcji chemicznych, a także realizacja operacji fizycznych i chemicznych (jednostkowych), których głównym celem jest odpowiednie przygotowanie substratów i przetworzenie otrzymanych w wyniku reakcji produktów. Operacje jednostkowe to procesy o charakterze fizycznym lub fizykochemicznym, które można opisywać w ramach jednego modelu matematycznego. Pomimo ogromnego wachlarza wytwarzanych produktów w różnych gałęziach przemysłu, liczba dobrze znanych i opisanych operacji jednostkowych jest stosunkowo niewielka. Do tego typu operacji zalicza się: przepływ płynów, opadanie cząstek ciał stałych w płynach, filtrację, mieszanie (są to operacje dynamiczne, w których występuje działanie siły), ruch ciepła, przenikanie ciepła, zateżanie roztworów w aparatach wyparnych (operacje cieplne związane z ruchem ciepła) oraz dyfuzję, destylację, rektyfikację, absorpcję, nawilżanie i suszenie powietrza, ekstrakcję i suszenie (operacje dyfuzyjne, których istotą jest dyfuzyjny ruch masy). Opis operacji jednostkowych obejmuje zasadę zachowania masy, zasadę zachowania energii, równowagi układu oraz kinetykę przebiegu danej operacji [9].

Głównym celem operacji jednostkowych jakimi są techniki (procesy) separacyjne jest selektywne rozdzielenie pierwiastków lub związków chemicznych z mieszanin, przy jednoczesnym określeniu ich rodzaju i ilości. Jest to zastosowanie analityczne, jednak

oprócz tego, techniki te wykorzystywane są również w procesach stwarzając możliwość wydzielenia większych ilości pojedynczych substancji, czy też frakcji wybranych związków o określonym dalszym zastosowaniu. Jedną z bardzo dobrze poznanych operacji jednostkowych, będących równocześnie procesem separacji składników z ciała stałego, jest proces ekstrakcji (ługowania), i to ten proces będzie przedstawiony w szczegółach w dalszej części pracy.

#### **4.2. Metody separacyjne wykorzystywane w odzysku metali z odpadów**

Ostatnie trendy badawcze w kwestii odzysku metali ciężkich z materiałów odpadowych pochodzenia hutniczego skupiają się głównie na procesach hydrometalurgicznych, czyli ługowaniu, a także procesach pirometalurgicznych, które wykorzystują piece do przeróbki żużli w wyższych temperaturach [46].

W porównaniu z pirometalurgicznymi metodami obróbki odpadów, ługowanie metali jest potencjalnie dużo bardziej atrakcyjne. Wynika to przede wszystkim z przyczyn ekonomicznych, technicznych i środowiskowych. Jest to metoda często tańsza, nie wymagająca skomplikowanej aparatury, a także nie generująca wysokich emisji zanieczyszczeń. Podczas gdy metody pirometalurgiczne tworzą koszty związane ze zużyciem dużej ilości energii do wykonywanych operacji wysokotemperaturowych oraz wykorzystywania wyłożenia ogniotrwałego w piecach, ługowanie zdaje się być dużo bardziej korzystne ze względu na niską temperaturę procesu, a także łatwości operacji. Niemniej jednak, istnieją pewne czynniki, które mogą powodować szereg trudności związanych z procesami hydrometalurgicznymi. Obejmują one nieraz niski stopień odzysku wydobytego metalu, możliwość utrudnionego oddzielania ciał stałych od cieczy, a także wpływ domieszek na skuteczność oczyszczania. Podstawową wadą operacji hydrometalurgicznych jest także czas wymagany do osiągnięcia wysokiego odzysku metalu, z uwagi na to, że procesy te są często przeprowadzane w niższych temperaturach niż procesy pirometalurgiczne.

Osobną, istotną kwestią jest zastosowanie licznych metod do badań wymywalności metali z odpadów pod kątem potencjalnego wydzielenia poszczególnych, wyjątkowo mobilnych form metali (takich jak rtęć, kadm, ołów czy tal). Jest to szczególnie ważne w przypadku składowania odpadów lub ich gospodarczego wykorzystania przez przedsiębiorstwa wytwarzające odpady. Ideą tego typu testów jest odtworzenie sytuacji potencjalnie występującej w naturze, którą może być na przykład okresowy kontakt wody deszczowej z niewłaściwie przechowywanym materiałem bogatym w mobilne metale, powszechnie uważane za możliwie szkodliwe, lub sam kontakt odpadów z roztworem glebowym. Taka ocena może posłużyć do ustalenia przewidywalnych zmian w składzie chemicznym odcieków generowanych podczas składowania lub użytkowania różnego rodzaju odpadów. Do metod często stosowanych należy między innymi procedura Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) [44, 47, 48], czy też polska norma

PN 12457-2 [49], pozaeuropejskie Chinese Standard Leaching Test (CSLT) [44], a także Modified Toxicity Characteristic Leaching Procedure (MTCLP), Acid Neutralization Capacity (ANC), czy Modified Acid Neutralization Capacity (MANC) [41]. Standaryzowane metody są interesujące, ponieważ zawsze wykonywane zgodnie z tymi samymi procedurami, są proste i szybkie do wykonania, a dzięki temu mogą być wykorzystywane także do celów porównawczych. Pomimo szeregu zalet procedur opisanych powyżej, metody te nie dają odpowiedzi na temat całkowitej zawartości metali. W przypadku projektowania procesów, czyli oceny i wykonywania prac badawczych nad technologią, procedury te nie mają zastosowania, a zainteresowanie skupia się na istocie odzysku metali przy zastosowaniu innych metod.

### **4.3. Ekstrakcja i ługowanie**

Proces ekstrakcji jest jedną z operacji dyfuzyjnych opierających się na podstawach zjawiska dyfuzji powodowanej różnicą stężeń danego składnika. Dyfuzja może występować w fazie gazowej (parowej) lub ciekłej, lub w obu fazach jednocześnie. Przebieg dyfuzji w ciałach stałych również jest obserwowany, jednak należy on do bardzo powolnych procesów. Sam proces ekstrakcji polega na przechodzeniu jednego (lub więcej) składników z jednej fazy (ciekłej lub stałej) do fazy drugiej (fazy ciekłej – rozpuszczalnika). W zależności od faz jakie biorą udział w procesie rozróżnia się ekstrakcję w układzie ciecz - ciecz (gdy obie fazy są cieczami) oraz ciało stałe – ciecz (gdy jedna z faz to ciało stałe) [50].

Ekstrakcja w układzie ciało stałe – ciecz (nazywana również ługowaniem) zakłada użycie rozpuszczalnika, czyli cieczy nazwanej również ekstrahentem, charakteryzującej się dużym powinowactwem do składnika wmywanego, przy jednoczesnym niskim względem pozostałych składników ciała stałego. Substancja ekstrahowana w porowatym ciele stałym może być obecna w roztworze wypełniającym pory i w takiej sytuacji ekstrakcja odbywa się na drodze dyfuzji. Wmywana substancja może także wchodzić w skład ciała stałego i w tym przypadku dyfuzja musi zostać poprzedzona rozpuszczeniem wmywanej substancji, która musi zostać poprzedzona rozpuszczeniem wmywanej substancji, które bezpośrednio będzie nieodłącznym etapem całego procesu. Przebieg operacji ekstrakcji jest silnie zależny od różnicy stężeń wmywanego składnika w roztworze wmywanym oraz porach substancji. W używanym do procesu ekstrahencie stężenie wmywanego składnika będzie zwiększać się w sposób ciągły i proces ten będzie trwał aż do ustalenia się stanu równowagi między fazami. Po osiągnięciu tego stanu, nie zmieniają się wartości stężeń w czynniku ługującym ani w materiale i otrzymywany jest roztwór dwu- (lub wiele-) składnikowy, który najczęściej nazywany jest ekstraktem.

#### **4.3.1. Ekstrakcja okresowa i ciągła**

Proces ekstrakcji może być prowadzony w sposób okresowy albo ciągły. Do obu metod stosuje się odmienną aparaturę zapewniającą odpowiednie warunki procesu.

W przemyśle, aparaty do ekstrakcji różnią się budową i funkcją w zależności od założeń procesu. Najprostsze urządzenia stosowane do przeprowadzenia ekstrakcji okresowej stanowią mieszalniki, a także rozdzielacze spełniające funkcję rozdziału surówki od ekstrahenta. Ten typ aparatów nazywany jest ekstraktorem. Możliwe jest także ustawienie szeregowo aparatów, co umożliwi przeprowadzenie ekstrakcji stopniowej (wielokrotnej). Do przeprowadzenia ekstrakcji ciągłej stosuje się kolumny ekstrakcyjne. Wśród tego typu aparatów wyróżnić można kolumny z rozdzielaniem, półkowe, wypełnione, z mieszałem itd. [51]. Zasadniczą, wspólną cechą wyżej wymienionych urządzeń jest zapewnienie, w zależności od rodzaju surowca i ekstrahowanego składnika, optymalnych warunków kontaktu między surówką a rozpuszczalnikiem wtórnym, co skutkuje uzyskaniem dużej powierzchni dyfuzyjnego ruchu masy [9].

Próby prowadzone w sposób okresowy (ang. *agitation leaching test, batch extraction*), w dalszej części pracy będą określane mianem prób statycznych. Istotą wykorzystania tego mechanizmu jest okresowy kontakt próbki z ekstrahentem, wzmocniony efektem mieszania lub wytrząsania w celu szybszego osiągnięcia stanu równowagi w układzie. W skali laboratoryjnej w tym celu stosuje się między innymi zlewki (w których zachodzi proces) wraz z mieszalnikiem magnetycznym opcjonalnie zaopatrzonym w funkcję grzania [52-54], a także plastikowe probówki wirówkowe [55]. Często do rozdziału faz stosuje się prostą filtrację na sączku [52, 55].

W ekstrakcji prowadzonej w sposób ciągły na małą skalę (ang. *column leaching tests*) stosuje się najczęściej proste kolumny wykonane z plexiglasu, PVC, szkła często w rozmiarach średnic na przykład 20 mm do 55 mm i wysokości sięgającej nawet 80 cm [52, 55, 56]. Mechanizm tej metody ekstrakcji opiera się na ciągłym kontakcie fazy ruchomej (świeżej porcji czynnika ekstrahującego przepływającego przez kolumnę) z fazą stałą (złożem w kolumnie). Przy odpowiedniej wartości współczynnika podziału ekstrahowanego składnika użycie metody prowadzonej w sposób ciągły może w znaczący sposób zmniejszyć zużycie czynnika ługującego i poprawić warunki prowadzenia procesu w porównaniu z metodą statyczną.

#### **4.3.2. Kinetyka procesu**

Badanie kinetyki procesu ługowania jest istotnym aspektem w określeniu mechanizmu ługowania metali z odpadów przemysłowych. Ważną kwestią jest więc opracowanie modelu kinetycznego, który mógłby dostarczyć danych teoretycznych do zastosowań przemysłowych [57]. Ekstrakcja metali typu ciało stałe-ciecz jest procesem zachodzącym w układzie heterogenicznym. Kinetyka uwalniania minerałów/substancji/metali jest kontrolowana głównie przez takie procesy jak reakcja chemiczna na powierzchni cząstek stałych, mieszana reakcja chemiczna i dyfuzja środka ługującego (przez warstwę graniczną (dyfuzja zewnętrzna) i przez wewnętrzną warstwę produktu stałego (dyfuzja wewnętrzna)). W praktyce do opisu kinetyki procesu stosuje



się różne modele matematyczne. Najczęściej stosowanym modelem do określenia szybkości procesów ługowania jest model kurczącego się rdzenia (ang. *shrinking-core model*), który zakłada że całkowita szybkość procesu ługowania zależy od najwolniejszej reakcji z wymienionych powyżej [53, 57-59]. W tym modelu kinetyka rozpuszczania jest powiązana z czterema równaniami oznaczającymi reakcję na powierzchni ciała stałego, dyfuzję przez cienki film na powierzchni ciała stałego, dyfuzję przez warstewkę produktu wytworzonego na nieprzereagowanym rdzeniu fazy stałej i dyfuzję wewnętrzną, jak wskazano odpowiednio w równaniach (1), (2), (3) i (4).

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = k_1 t \quad (1)$$

$$X = k_2 t \quad (2)$$

$$1 + 2(1 - X) - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} = k_3 t \quad (3)$$

$$\frac{1}{3} \ln - (1 - X) + [(1 - X)^{-\frac{1}{3}} - 1] = k_4 t \quad (4)$$

gdzie X – efekt wymywania metali,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  – stała szybkości, odpowiednio, chemicznej reakcji powierzchniowej, dyfuzji przez cienki film na powierzchni ciała stałego, dyfuzji przez warstewkę produktu wytworzonego na nieprzereagowanym rdzeniu fazy stałej, dyfuzji wewnętrznej, a  $t$  – czas [min].

Analiza wyników opiera się na wykreśleniu wyżej przedstawionych równań w funkcji czasu ługowania. Nachylenie linii dopasowania i  $R^2$  reprezentują odpowiednio stałą szybkości i współczynnik korelacji. Wysoki współczynnik  $R^2$  wskazuje na lepsze dopasowanie krzywej do modelu, a większe nachylenie linii dopasowania oznacza większą szybkość reakcji.

#### 4.4. Mechanizmy wymywania metali

##### 4.4.1. Wymywanie czynnikami kwasowymi

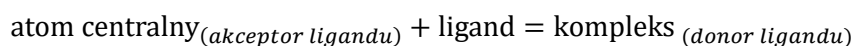
Istotą ługowania kwasowego jest wymiana jonu  $H_3O^+$  (protonu) obecnego w roztworze kwasu na kationy, lub grupy kationów występujących w żużlu. Jony  $H_3O^+$  są wymieniane z wolnymi, najslabiej związanymi z matrycą kationami, stąd często wysokie wartości stężenia metali są obserwowane w początkowym etapie procesu. Nadwyżka jonów  $H_3O^+$  może sprzyjać wymianie kationów związanych z węglanami lub tlenkami żelaza a nawet krzemianami. Im niższe pH, tym więcej jonów  $H_3O^+$  dostępnych w procesie wymiany z kationami, a co za tym idzie zwiększone zużycie  $H_3O^+$  odpowiadającej ilości kationów (w tym metali ciężkich) w roztworach poekstrakcyjnych. Świadczyć o tym mogą istotne korelacje wartości przewodnictwa elektrycznego, pH oraz stężenia metali ciężkich w roztworze. W literaturze najczęściej sam proces wymiany kationowej jest określany terminem „rozpuszczania” metali w roztworach kwasów i udowodniona jest silna zależność między niskim pH a dobrą rozpuszczalnością wielu metali w roztworze [60].

Oprócz prostej wymiany kationowej, szereg innych procesów może następować przy tak niskich wartościach pH jakie wywołuje obecność silnych kwasów. Do takich procesów należy między innymi adsorpcja przez oddziaływania z anionami w roztworze), co też często może być przyczyną uszkodzenia matrycy i bezpośrednio wpłynąć na wymycie względnie niemobilnych metali z materiału [60]. Te zjawiska, mogą także przyczynić się do redukcji jonów  $H_3O^+$  w procesie ługowania. Często może dochodzić do rozpuszczania w czynniku ługującym całych związków metali, a nie samych jonów metali. Zbyt wysokie stężenie kwasu może również powodować tworzenie się żeli krzemionkowych w roztworze. Sytuacja ta jest zdecydowanie niekorzystnym zjawiskiem, ponieważ na powstałym żelu mogą adsorbować się metale ciężkie i tym samym zmniejszać efektywność procesu wymywania [60]. Można ograniczać formowanie się żelu krzemionkowego poprzez stopniowe dodawanie czynnika ługującego, co powoduje rozpuszczanie krzemianu przy minimalnym tworzeniu się żelu krzemionkowego [61].

Ługowanie kwasami zazwyczaj nie jest procesem selektywnym. Wraz z wybranym do wymywania metalem do roztworu przechodzą inne metale towarzyszące. Wydajność ekstrakcji tych metali zależy od rodzaju zastosowanego kwasu oraz od warunków prowadzenia procesu ługowania (temperatura, mieszanie, pH (a zatem i stężenie), uziarnienie surowca, dodatek utleniaczy, napowietrzanie i inne).

#### 4.4.2. Wymywanie czynnikami kompleksującymi

Związki kompleksowe (kompleksy) to związki składające się z atomu (lub jonu) centralnego oraz otaczających go ligandów (jonów elektroujemnych lub cząsteczek obojętnych). Atom centralny, będący akceptorem ligandu, w wyniku reakcji tworzy kompleks, który od tego momentu może być dawcą ligandu. Liczba skoordynowanych ligandów wokół atomu centralnego jest określona przez liczbę koordynacyjną metalu. Kompleksy najczęściej powstają w wyniku reakcji kompleksowania, zachodzącej zgodnie z poniższym zapisem::



Tak samo jak w przypadku kwasów czy zasad, które można określać terminem „mocnych” czy też „słabych” w zależności od stopnia ich zdysocjowania, tak samo w przypadku związków kompleksowych, można mówić o kompleksach bardzo trwałych, średnio trwałych i o kompleksach słabych.

Miarą trwałości kompleksów jest stała trwałości / stała tworzenia się kompleksu wyrażaną wzorem:

$$\beta = \frac{[\text{kompleks}]}{[\text{atom centralny}][\text{ligand}]}$$

Stała ta jest wyrażana potęgami liczby 10, w związku z tym najwygodniejsze staje się używanie tych wartości w postaci ich logarytmów ( $\log\beta$ ) [24]. Wartości tej stałej silnie zależą między innymi od pH środowiska, siły jonowej i od temperatury [24, 62]. Im wyższa wartość tego współczynnika tym większa trwałość wytworzonych kompleksów.

Istota wymywania metali z użyciem związków kompleksujących ma swoją podstawę w wytworzeniu trwałych kompleksów: metal – czynnik kompleksujący, wymywanie zatem może mieć charakter selektywny – zależny głównie od rodzaju użytego czynnika kompleksującego, rodzaju kompleksowanego metalu, wartości stałej trwałości wytwarzanego kompleksu, a co za tym idzie również warunków prowadzenia procesu (w tym pH i temperatury), czy też mobilności metalu (rodzaju wiązania z matrycą).

Istnieje wiele rodzajów kompleksów, ale zasadniczym jest ich podział na kompleksy proste i chelatowe (pierścieniowe). Kompleksy proste powstają w wyniku reakcji jonu centralnego z ligandami jednofunkcyjnymi, czyli takimi, które zawierają tylko jeden atom ligandowy bezpośrednio związany z atomem metalu [24]. Kompleksy chelatowe zaś, zawierają więcej niż jeden atom ligandowy, dzięki czemu między jonem metalu a ligandem powstaje więcej niż jedno wiązanie koordynacyjne [48]. Chelaty mają znacznie wyższą stabilność termodynamiczną i kinetyczną niż proste kompleksy, ze względu na proces tworzenia pierścienia chelatowego, który charakteryzuje większa zmiana entropii. Najbardziej stabilne związki chelatowe zawierają pierścienie pięcio- i sześciocłonowe [62].

Metale mogące formować stabilne kompleksy wykazują parzystą liczbę koordynacyjną, najczęściej 6 lub 4, rzadziej 2 lub 8. Najbardziej trwałe kompleksy mogą zostać utworzone dla metali przejściowych, dzięki możliwości obsadzenia brakującymi elektronami niezapełnionej podpowłoki *d*. To właśnie korzystna konfiguracja elektronowa, a także wielkość promienia jonowego atomu metalu, zaraz obok odpowiednich właściwości ligandu, bezpośrednio wpływa na możliwość wytworzenia silnych wiązań między atomem centralnym a ligandem [24]. Ogromny wpływ na to, z którym metalem będzie wiązał się ligand związku kompleksowego, ma rodzaj atomu liganda, bezpośrednio z nim związanego. Atomami ligandowymi może być tlen, azot, siarka, aniony proste z grupy chlorowców czy też węgiel. Obecność tlenu wpływa na dość niską selektywność odczynnika kompleksotwórczego mającego właśnie ten pierwiastek za atom ligandowy. Odczynniki tego typu mogą tworzyć kompleksy ze wszystkimi jonami metali (z wyjątkiem niektórych jednowartościowych) jednak przy różnych wartościach pH reakcji wiązania jonów tych metali w kompleksy. Bardziej selektywne działanie w reakcjach tworzenia kompleksów wykazują ligandy zawierające inne atomy ligandowe, tj. azot, siarka, węgiel i cięższe chlorowce. Wszystko to wynika ze zdolności wytworzenia odpowiednio silnych wiązań koordynacyjnych pomiędzy atomem ligandowym a metalem [24].

#### 4.4.3. Wymywanie czynnikami obojętnymi

Podstawą wykorzystania związków chemicznych o charakterze obojętnym (na przykładzie chlorku sodu) jest proces wytworzenia rozpuszczalnych jonowych związków metali w roztworze. W przypadku gdy ługowany jest Pb, podczas procesu w roztworze powstać może jon tetrachloroołowianowy(II)  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ . Dzieje się tak jednak tylko przy bardzo wysokich wartościach stężeń chlorków  $\text{Cl}^-$ , jako że na początkowym etapie dochodzi do utworzenia związków takich jak nierozpuszczalny  $\text{PbCl}_2$ , następnie bardziej rozpuszczalny jon  $[\text{PbCl}_3]^-$ , aż do utworzenia rozpuszczalnego jonu  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  [63-65]. Systemy chlorkowe mogą również ługować nie samodzielne jony a konkretne formy specyjalne występujące w materiale jak na przykład galena. Wymaga to jednak zdecydowanie wyższego stężenia solanki i podwyższonych temperatur, aby promować tworzenie rozpuszczalnych kompleksów jonowych i zwiększenie rozpuszczalności chlorku ołowiu [66].

#### 4.4.4. Wymywanie czynnikami alkalicznymi

Ługowanie alkaliczne jest powszechnie stosowane, ale dość selektywne. Wynika to z faktu, że alkalia mogą łatwo ługować metale takie jak ołów i cynk, podczas gdy żelazo, miedź, kadm, kobalt i nikiel nie będą ługowane na zadowalającym poziomie, ponieważ stosunkowo wysokie pH procesu ogranicza rozpuszczalność tych metali w roztworach ługujących [67]. Zastosowanie alkalicznych środków ługujących może być szczególnie zalecane do ługowania metali z materiałów bogatych w węglany i tlenki metali, które dla uzyskania skutecznego ługowania kwaśnymi środkami ługującymi wymagają zastosowania większej ilości ekstrahenta.

Wysoka selektywność jest w rzeczywistości następstwem mechanizmu ługowania, jaki zachodzi w trakcie kontaktu materiału z na przykład wodorotlenkiem sodu. W wyniku tego procesu, w roztworze najczęściej dochodzi do wytworzenia szeregu hydroksykompleksów wymywanego metalu, mogących mieć różne formy. Na przykład Zn w roztworze może tworzyć następujące kompleksy  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^{2-}$ . Analizując wartości stałej tworzenia kompleksu przy określonej sile jonowej i temperaturze, można przewidzieć jaka forma będzie przeważającą w danych warunkach procesowych.

#### 4.4.5. Parametry procesu wpływające na wydajność ługowania

O efektywności wymywania składników w ekstrakcji ciało stałe – ciecz nie decyduje wyłącznie skład materiału poddawanego ługowaniu. Najczęściej uwalnianie pierwiastków z materiałów stałych jest spowodowane mechanizmami geochemicznymi i czynnikami fizycznymi (patrz: parametrami prowadzenia procesu). Ogólnie rzecz ujmując, wiele zmiennych uznaje się za parametry procesu znacząco wpływające na wydajność wymywania metali ciężkich z odpadów hutniczych. Do tej grupy czynników zaliczają się: rodzaj charakteru używanego czynnika ługującego [68], stężenie

używanego czynnika ługującego [53, 69, 70], pH prowadzenia procesu [59, 71, 72], czas ekstrakcji [41, 53, 59, 69, 70], stosunek ciała stałego do cieczy [41, 60, 67, 69], szybkość mieszania [67], wielkość cząstek uziarnienia badanego materiału [41, 53], temperatura [41, 53, 59, 67, 69, 70], obecność środków utleniających [53, 68, 69], wykorzystanie innych dodatków [68], czy też wspomaganie procesu mikrofalami [60]. Dobór odpowiednich wartości parametrów istotnych dla procesu jest niezwykle żmudnym i złożonym zagadnieniem, silnie zależnym od rodzaju badanych odpadów, a także od ustalonego efektu i oczekiwanej wydajności procesu wmywania.

### **Wpływ rodzaju czynnika ługującego na wydajność wmywania metali z ciał stałych**

Zastosowanie określonego rodzaju środka ługującego będzie miało bezpośredni wpływ na mechanizm ługowania wybranych metali, a w konsekwencji na wydajność całego procesu. Grupując środki ługujące według ich charakteru chemicznego (środki kwasowe, zasadowe, kompleksujące, obojętne), można uzyskać wstępną informację na temat przewidywanej wydajności i selektywności procesu ekstrakcji. Przy wyborze odpowiedniego środka ługującego konieczne jest dokładne określenie, jakie metale i w jakich formach występują w badanym materiale [46]. Niektóre środki będą wykazywać znaczną selektywność i wysoką wydajność procesu dla określonego rodzaju materiału i różnych metali, podczas gdy inne będą wykazywać odwrotne właściwości. Drugą, równie istotną kwestią, którą należy wziąć pod uwagę przy doborze środka ługującego jest określenie celu procesu, czyli między innymi określenie informacji z jaką wydajnością, a także w jakim czasie proces ma zostać zakończony. Założenie konkretnego celu procesu bardzo mocno wpłynie na koszt operacji, a także na planowanie metod recyklingu, czy kolejnych etapów przetwarzania powstałych w procesie roztworów poekstrakcyjnych.

Środki ługujące z grupy kwasów są często stosowane w badaniach separacji metali ciężkich z materiałów odpadowych pochodzenia hutniczego, rud metali czy gleb bogatych w te pierwiastki. Najczęściej wykorzystywanymi w tym celu kwasami jest kwas azotowy(V), kwas siarkowy(VI), kwas chlorowodorowy [57, 73, 74]. Najwięcej prac wskazuje na użycie kwasu siarkowego jako wysoce wydajnego w usuwaniu takich metali jak Co, Zn i Fe z materiałów żużli hutniczych [75, 76]. Jednocześnie ten kwas wykazał niższą efektywność dla wmywania Cu [49, 75], a także Pb [60] w porównaniu z pozostałymi, wyżej wymienionymi kwasami. Ponadto w literaturze często spotykane jest dodatek silnie utleniającego środka (np.  $H_2O_2$ ) do kwasu siarkowego(VI), co znacząco polepsza wydajność reakcji przy usuwaniu Cu, a także umożliwia ługowanie i jednoczesne strącanie jonów żelaza [53]. Zdecydowanie najskuteczniejsze wmywanie miedzi zauważane jest przy użyciu HCl [73]. Kwas ten z powodzeniem używany był do wmywania takich metali jak Fe [77], a także Ni czy Li [78]. Użycie kwasu azotowego odznacza się wysokim potencjałem utleniającym obecnych w roztworze kwasu jonów

$\text{NO}_3^-$ , co skutkuje wysokimi wydajnościami usunięcia metali takich jak Ni [57], a także Cd, Cu, Pb czy Zn [79]. Kwasy organiczne takie jak kwas octowy również są spotykane głównie ze względu na możliwość ich zastosowania w łagodnych warunkach kwasowych (pH od 3 – 5), a także ze względu na ich łatwą biodegradację [67, 74]. Oznaczają się jednak znacznie niższymi wartościami wydajności procesu w porównaniu z kwasami nieorganicznymi.

Wykorzystanie związków kompleksowych do wymywania metali ciężkich w praktyce odnosi się głównie do ich separacji z gleb [80, 81], ale także odpadów hutniczych [82, 83]. Jest wiele używanych rodzajów związków kompleksujących i większość z nich jest z powodzeniem wykorzystywana do wiązania metali w procesach ekstrakcji, wykazując przy tym wysoką wydajność. Jednym z częściej używanych czynników kompleksujących jest kwas etylenodiaminatetraoctowy (EDTA), który poprzez tworzenie wiązań koordynacyjnych z większością metali dwuwartościowych (wiążąc je w stosunku molowym 1:1) ułatwia ich przejście z ciała stałego do roztworu ługującego [80, 84, 85]. Stosując ten ekstrahent, Polettini i inni [86] wykazali zadowalającą skuteczność (min. 65%) usunięcia takich metali jak Pb, Cu, Zn, Cd z osadów, a podobne obserwacje potwierdziła Karwowska i inni [87]. Równie często stosowanym czynnikiem kompleksującym jest kwas nitrylotriooctowy (NTA), który okazał się być skuteczny w wymywaniu takich metali jak Cd, Pb czy Cu z gleb, a wydajność tego procesu osiągała niemal 100% [88]. Xie i inni również potwierdzili wysoką skuteczność użycia tego czynnika do wymywania Cd [81]. W literaturze spotkać można także użycie kwasu cytrynowego i jego soli [82, 89-91], które także mogą wykazywać wysoką skuteczność w procesie ekstrakcji metali.

Często do wymywania takich metali jak Cu, Ni, Co, a także Ca stosuje się zarówno chlorkowe czynniki wymywające, jak i roztwory na bazie soli amonowych jak  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  i inne [75, 82, 92, 93]. Systemy chlorkowe są stosowane od wielu lat i zaznaczają popularność w przetwarzaniu metali nieżelaznych w przetwórstwie minerałów na dużą skalę. Czynniki takie jak  $\text{FeCl}_3$  może być interesujący stanowiąc potencjalne źródło jonów żelaza – katalizatora utlenienia w wielu różnych procesach ługowania obejmujących utlenianie siarczków [57].  $\text{NaCl}$  jest również często używanym czynnikiem ługującym, który może być wydajny w separacji Zn (około 96%) i względnie wydajny do usunięcia Fe (około 40%) [94]. Początkowo, metody oparte na wykorzystaniu chlorków były rzadziej używane ze względu na wysoce korozyjny charakter, jednak teraz wraz z wprowadzeniem nowszych materiałów konstrukcyjnych zwiększyło się zainteresowanie wykorzystaniem tego typu czynników [57]. Ługowanie z użyciem czynników alkalicznych jest określane jako selektywne, ponieważ niemożliwe jest wymycie takich metali jak Fe, Cu, Cd, Co, Ni, itp. ze względu na ich charakter chemiczny. Z tego powodu wykorzystanie takich czynników jak  $\text{NaOH}$  określane jest jako bardziej opłacalne [67].

### **Wpływ stężenia czynników ługujących na wydajność wmywania metali z ciał stałych**

W przypadku kwasowych czynników ługujących, wraz ze zwiększonym stężeniem czynnika kwasowego należy spodziewać się zwiększonej ilości jonów  $H_3O^+$  w roztworze. W przypadku czynników kompleksujących wydajność wmywania jest silnie zależna od proporcji między dostępnymi ligandami czynników kompleksujących, a metalem, który stworzy z tymi cząsteczkami trwałe związki kompleksowe. Reakcje te zawsze będą limitowane przez mniejsze stężenie któregoś z tych składników i zawsze będą trwały albo do wyczerpania jednego z tych składników (przy zapewnieniu odpowiedniej ilości czasu trwania reakcji), albo do osiągnięcia stanu równowagi. Oznacza to, że przy mniejszych stężeniach czynników ługujących można spodziewać się zbyt dużej ilości metali w stosunku do zastosowanego czynnika. Czynnikiem limitującym w tym przypadku jest zatem czynnik kompleksujący, a przy braku jego dostatecznej dostępności ilość wmytych metali jest znacznie niższa od teoretycznie możliwej do uzyskania. Wraz ze wzrostem stężeń czynnika kompleksującego uzyskujemy stan równowagi i dalsze zwiększanie ilości czynnika ługującego nie wpłynie na zwiększenie wydajności reakcji, jako że metal został całkowicie wmyty z materiału.

### **Wpływ pH na wydajność wmywania metali z ciał stałych**

Wartość pH środowiska, w jakim prowadzi się proces ekstrakcji jest kluczowym czynnikiem wpływającym na wydajność wmywania w przypadku czynników kwasowych i kompleksujących. Nawet małe zmiany w wartości pH mogą zarówno zwiększyć, ale też zmniejszyć wydajność reakcji. Głównym czynnikiem stanowiącym o tym fakcie jest kwestia rozpuszczalności metali ciężkich, zwłaszcza w postaci tlenków, wodorotlenków, węglanów lub form mineralnych silnie zależnych od wartości pH [71]. Przy niskim pH, a więc wysokim stężeniu protonów w roztworze, dochodzi do wymiany jonów metali ciężkich zaadsorbowanych na fazie stałej na jony  $H_3O^+$  obecne w czynniku ługującym. Wodorotlenki metali ciężkich są w takich warunkach rozpuszczane [41]. Uwalnianie składników kationowych na ogół wzrasta przy niższych, a anionów przy wyższych wartościach pH. Samo stężenie kwasowych czynników ługujących wpływa również na pH roztworu wmywającego, a zatem i na rozpuszczalność powstających w wyniku ługowania związków. pH, w którym prowadzona jest reakcja kompleksowania wpływa bezpośrednio na wartość stałej trwałości danego kompleksu powstającego w procesie. W przypadku przeprowadzania reakcji kompleksowania, która przebiega w środowisku wodnym o pH kwasowym będzie zachodzić konkurencyjna reakcja przyłączenia protonu  $H^+$  do ligandu. Można stwierdzić, że jeżeli użyje się większej ilości protonów, nastąpi dysocjacja kompleksu. Jeśli zwiększymy pH roztworu nastąpi reakcja odwrotna – następuje wówczas wiązanie ligandów i metalu w kompleks.

Podsumowując, jeżeli stężenie protonów jest znacznie wyższe niż wartość stałej dysocjacji kwasu, to wtedy warunkowe stałe trwałości kompleksów są szczególnie zależne od pH. Jeśli natomiast ilość protonów jest znacznie niższa niż stała dysocjacji kwasu, to pH nie będzie miało większego wpływu na reakcję kompleksowania [24].

### **Wpływ temperatury na wydajność wmywania metali z ciał stałych**

Zwiększenie temperatury ekstrakcji może znacznie podnieść wydajność tego procesu. Przyczyną może być zwiększona liczba aktywowanych cząsteczek w podwyższonych temperaturach i wynikający z tego wzrost częstotliwości efektywnych zderzeń między cząsteczkami. Zjawisko to skutkuje zdolnością do zrywania lub osłabiania wiązań chemicznych w obecnych minerałach [53]. Na ogół jednak zwiększanie temperatury w małym zakresie nie wpływa znacząco na poprawę wydajności wmywania metali ciężkich z odpadów [53], co przy jednocześnie zwiększonym nakładzie energii dostarczanej w celu ogrzewania mieszaniny staje się od pewnego poziomu nieopłacalne. W literaturze spotkać można pewną liczbę prac, a także studiów literaturowych [95] opisujących wykorzystanie mikrofal do zwiększenia temperatury w celu poprawy wydajności procesu w porównaniu z tradycyjną ekstrakcją kwasem. Chao-Yin Kuo i inni [41], a także Jun Xue [60] badali wpływ zastosowania mikrofal i ich mocy, w porównaniu z tradycyjnym ługowaniem, na wydajność ekstrakcji miedzi z osadów przemysłowych. Zastosowanie ekstrakcji wspomaganiej mikrofalowo, a zatem drastyczne zwiększenie temperatury, istotnie wykazywało szybsze uzyskanie stanu równowagi, jednak wydajność procesu często pozostawała na podobnym lub nawet tym samym poziomie, co w tradycyjnej, nie wspomaganiej mikrofalami ekstrakcji.

### **Wpływ stosunku S/L na wydajność wmywania metali z ciał stałych**

Stosunek ciała stałego do cieczy bezpośrednio wpływa na proporcję pomiędzy wmywanymi metalami (obecnymi w pewnej ilości w materiale poddanym ługowaniu) i aktywnymi formami ekstrahenta. Ponadto zmienny stosunek ciała stałego do cieczy będzie wpływać na gęstość i lepkość wytworzonej zawiesiny wmywanego materiału w środku ługującym. Zmniejszona lepkość mieszaniny wpływa na zmniejszenie oporu dyfuzyjnego między fazą stałą i ciekłą, co znacząco wpływa na poprawę warunków wymiany masy a dyfuzja reagentów na powierzchni cząstek jest wzmocniona [53].

### **Wpływ wielkości rozdrobnienia na wydajność wmywania metali z ciał stałych**

Powszechnie uznaje się, że wielkość uziarnienia ciała stałego, z którego wmywane są metale ciężkie, jest istotnym parametrem wpływającym na wydajność procesu. W wielu badaniach, wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstek można zauważyć znaczący wzrost wydajności procesu ługowania [58]. W trakcie procesu mielenia zwiększa się nie tylko powierzchnia właściwa materiału, ale także rozbijane są minerały,



przez co jony metali stają się łatwiej dostępne [53]. W praktyce jednak niektóre prace ujawniają brak wpływu wielkości uziarnienia na wydajność procesu ługowania (na przykład w trakcie wymywania Pb, Cr i Cd z żużli hutniczych cynku i ołowiu [96]), podczas gdy według innych opracowań zwiększenie wydajności procesu dla cząstek o mniejszej wielkości było wyraźnie zauważalne [41, 53].

## 5. Obróbka roztworów poekstrakcyjnych

W procesie ługowania powstają znaczne ilości roztworów poekstrakcyjnych, które nie nadają się do dalszego wykorzystania (np. w procesie produkcyjnych) z uwagi na wysokie stężenia metali ciężkich. Aby opisana wyżej metoda ekstrakcji była opłacalna, równie istotnym zagadnieniem staje się sama obróbka otrzymanego w procesie roztworu metali. W ostatnich latach opisano szereg metod stosowanych do zatężania takich roztworów i do odzysku zawartych w nich metali. Procesy te obejmują strącanie chemiczne, wymianę jonową, adsorpcję, filtrację membranową, koagulację i flokulację, flotację i metody elektrochemiczne. Spośród wszystkich tych metod, to właśnie wymiana jonowa, adsorpcja i filtracja membranowa odgrywają znaczącą rolę wśród najczęściej stosowanych technik do zatężania lub odzysku metali z roztworów poekstrakcyjnych [97].

Strącanie chemiczne jest obecnie powszechnie stosowanym procesem separacji jonów metali ciężkich z roztworów. Do głównych zalet tego procesu należy prostota wykonania, niskie koszty, a także względna kontrola ilościowa procesu [97, 98]. Standardowe rozwiązania tej techniki koncentrują się na wytrącaniu metali w postaci wodorotlenków i siarczków [97], a istotą przebiegu procesu jest odpowiednia regulacja pH środowiska, które warunkuje zachodzenie reakcji strącania. Wydajność procesu jest również zależna od innych czynników, jak rodzaju strącanego metalu, tym samym wartości iloczynu rozpuszczalności wytrączanych związków, a także obecność innych substancji (np. zanieczyszczeń), które mogłyby zakłócić przebieg operacji [98]. Metoda strącania metali w postaci siarczków jest znacznie rzadziej stosowana w porównaniu do strącania wodorotlenków metali, głównie ze względu na niekorzystny charakter wytwarzanych osadów, wyższe koszty i trudności operacyjne [99]. Należy jednak zauważyć, że o ile proces wytrącania metali obecnych w roztworze w postaci wolnych jonów lub związanych w słabe kompleksy przy odpowiednio zastosowanych parametrach procesu nie powinien powodować istotnych trudności, o tyle metale związane w trwałe, dobrze rozpuszczalne kompleksy nie mogą być skutecznie usuwane poprzez wytrącanie wodorotlenków, co istotnie ogranicza uniwersalność zastosowania tej metody do różnych typów roztworów [99]. W tej sytuacji, przy odpowiednim prognozowaniu sprzyjających wytrącaniu warunków procesu, dodatek flokulanta lub metalu osłabiającego wiązanie pożądanego metalu z obecnym w kompleksie ligandem (np. wapnia), a także przeprowadzenie procesu przy wyższych wartościach pH, może wciąż skutkować wysoką

wydajnością. W związku z tym, w literaturze często spotkać można modyfikację prostej metody strącania chemicznego przez dodatek flokulanta [98], zastosowanie innego środka strącającego [100], a także połączenie procesu strącania z innymi metodami (np. nanofiltracją lub wymianą jonową) [101].

Proces wymiany jonowej polega na wymianie jonów mobilnych obecnych w roztworze na jony występujące w złożu żywicy jonowymiennej, potocznie zwanej jonitem. W przypadku roztworów bogatych w metale ciężkie bardzo skuteczne okazuje się zastosowanie jonitów w postaci prostych żywic chelatujących, czyli żywic jonowymiennych z reaktywnymi grupami funkcyjnymi, ale także ich form zmodyfikowanych (poprzez wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych do matrycy polimerowej żywicy). Kosisochi i inni [102] wykorzystali żywicę Lewatit MDS TP 220 do selektywnego usuwania Cu z roztworów kwaśnych, a Kang i współpracownicy [103] potwierdzili selektywne usuwanie takich metali jak Co, Ni i Cr przy użyciu żywicy Amberlite IRN-77. Opracowywanie nowych biopolimerowych żywic jonowymiennych z niedrogich materiałów naturalnych okazuje się być częstym obszarem badań. Sam proces wymiany jonowej charakteryzuje się wieloma zaletami jak wysoka wydajność i szybka kinetyka [97].

Adsorpcja jest postrzegana jako skuteczna i opłacalna metoda oczyszczania strumieni wody z metali ciężkich. Technologia adsorpcji jest niezwykle prosta w projektowaniu i obsłudze, a w wielu przypadkach pozwala na uzyskanie wysokiej jakości oczyszczonych ścieków. Co więcej, ponieważ adsorpcja jest procesem odwracalnym, adsorbenty mogą być regenerowane poprzez odpowiedni proces desorpcji [97]. W literaturze można natrafić na wiele adsorbentów wykorzystywanych do sorpcji metali ciężkich, a do najczęściej stosowanych należą węgiel aktywny, nanorurki węglowe, a także wiele materiałów pochodzenia naturalnego, często nazywanych biosorbentami. Sam proces adsorpcji prowadzony z wykorzystaniem ostatniej z wymienionych grupy sorbentów nosi nazwę biosorpcji i jest obecnie intensywnie badany. Granulowany węgiel aktywny został zastosowany przez Jusoh i innych [104] do sorpcji Cd oraz Pb, a Khezami i inni [105] wykorzystali go do usuwania Cr (VI). Wydajność usunięcia tych metali w przypadku tego sorbentu może osiągnąć nawet 99%. Innym przykładem są nanorurki węglowe, jednak ich zastosowanie do separacji metali ciężkich z roztworów pozostaje wciąż kwestią mało popularną. Kandah i inni [106] wykorzystali je do usunięcia Ni, Kabbashi ze współpracownikami [107] do usunięcia Pb(II) uzyskując aż 90% wydajność separacji, a Li i współautorzy [108] skutecznie usunęli Cd z roztworów wodnych. Często nanorurki zostają wcześniej poddane utlenianiu, co znacząco zwiększa wydajność procesu adsorpcji [106, 108]. Innym przykładem jest wykorzystanie sorbentów pochodzenia naturalnego – często roślin, grzybów, bakterii i innych mikroorganizmów. Przykładowo, Ajjabi i inni [109] wykorzystali suszone algi morskie w procesie biosorpcji  $\text{Cu}^{2+}$  oraz  $\text{Zn}^{2+}$  z roztworów

wodnych, a wydajność tego procesu osiągnęła niemal 50% dla obu metali. Z kolei inni badacze badali wpływ różnych gatunków grzybów na efektywność usunięcia Cr(VI) czy też Cd z roztworów wodnych [110, 111]. Wydajność procesu biosorpcji jest silnie zależna między innymi od pH, początkowej wartości stężeń usuwanych metali w roztworze wodnym czy ilości sorbentu stosowanego na jednostkę objętości cieczy.

Koagulacja w połączeniu z procesem flokulacji stanowi kolejną wydajną technikę stosowaną do usuwania metali i ich związków z roztworów wodnych. Oba zjawiska koagulacji i flokulacji polegają na wytworzeniu większych skupisk cząstek obecnych w roztworze (tzw. agregatów), jednak mechanizmy obu procesów są odmienne a rozmiary cząstek biorących w tych procesach różne. Koagulacja jest procesem wynikającym z destabilizacji układu bogatego w cząstki koloidalne poprzez dodanie elektrolitów, które modyfikują ładunek warstwy elektrycznej wokół cząstek [112]. Do najczęściej używanych koagulantów zalicza się m.in. uwodnione związki  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  czy też  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  [97, 112]. Flokulacja, jako proces łączenia powstałych mniejszych agregatów w większe skupiska, najczęściej jest stosowana po przeprowadzeniu procesu koagulacji w roztworze. W tym celu często stosowane są na przykład polimery, które adsorbując się na powierzchni cząstek tworzą obszary hydrofobowe umożliwiające proces łączenia (tzw. mostkowanie) [112]. Wykorzystanie procesu koagulacji i flokulacji w usuwaniu metali ciężkich zostało opisane m.in. przez Skotta i in. [113], którzy badali wykorzystanie bio-flokulanta do separacji Cu i Fe z wody. Ponadto przeglądy literaturowe w tym temacie dostarczają informacji na temat wysokiej wydajności procesu usuwania As, Sb, Pb, Cd, Cr, Mn, Cu, Ni, V, czy też Ba przy wykorzystaniu dobrze już poznanych typów koagulantów [114].

Proces flotacji znalazł szerokie zastosowanie w oczyszczaniu roztworów wodnych z metali ciężkich. Proces ten polega na utworzeniu mikropęcherzyków powietrza zawieszonych w wodzie, do których przyłączać się mogą jony metali ciężkich, a następnie wytworzone aglomeraty o mniejszej niż woda gęstości unoszone są na powierzchnię cieczy w postaci „kłaczków” [97]. Do najczęściej stosowanych typów flotacji zalicza się flotację jonową, strąceniową, oraz flotację prowadzoną rozpuszczonym powietrzem, i wszystkie z wymienionych typów tego procesu odznaczyły się wysoką wydajnością usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych.

Wśród metod elektrochemicznych wyróżnić można zarówno elektrolizę, elektrodializę, elektrokoagulację, elektroflotację, jak i elektrodepozycję [97, 115]. Metody elektrochemiczne polegają na rozładowaniu jonów metali na powierzchni katody, które następnie mogą być odzyskiwane w stanie pierwiastkowym. Niestety zastosowanie tych metod ściśle wiąże się ze stosunkowo wysokimi inwestycjami kapitałowymi i drogimi dostawami energii elektrycznej, więc ich zastosowanie wciąż nie jest popularne, chociaż szacuje się, że ze względu na wzrastające ceny metali metoda ta może stać się w pewnym momencie opłacalna [116].

Techniki membranowe stosowane do zateżniania roztworów metali ciężkich zostaną szczegółowo omówione w sekcji 5.1, z uwagi na fakt, że metoda ta została wykorzystana w niniejszej pracy do celów dalszej obróbki uzyskanych roztworów poekstrakcyjnych.

### 5.1. Procesy membranowe wysokociśnieniowe

Membranowe techniki ciśnieniowe zaliczane są do szerokiej grupy technik separacji mieszanin ciekłych lub gazowych, które pozwalają na separację składników na poziomie cząsteczkowym lub jonowym poprzez wykorzystanie właściwej przegrody fizycznej (membrany) [117]. Techniki filtracji membranowej z użyciem różnorodnych rodzajów membran są bardzo perspektywiczne w usuwaniu metali ciężkich, z uwagi na ich wysoką efektywność, prostotę użytkowania, kompaktowość instalacji, a także brak konieczności stosowania dodatkowych chemikaliów. Do procesów membranowych stosowanych przy oczyszczaniu roztworów wodnych z metali ciężkich zalicza się ultrafiltrację, odwróconą osmozę [118], nanofiltrację [119, 120] i elektrodializę.

#### 5.1.1. Nanofiltracja

Spośród czterech procesów napędzanych różnicą ciśnień (mikrofiltracji (MF), ultrafiltracji (UF), nanofiltracji (NF) i odwróconej osmozy (RO)) to NF jest najnowszą z nich, a użycie tej techniki w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, biotechnologicznym oraz do odsalania czy zmiękczenia wody gwałtownie wzrosło na przestrzeni ostatnich lat [120]. Ten typ procesów separacji charakteryzuje siła napędowa jako różnica potencjałów chemicznych po obu stronach membrany [117, 121, 122]. Do procesu nanofiltracji stosuje się porowate, asymetryczne lub kompozytowe membrany, o średnicy porów  $<2$  nm, i stosowane są różnice ciśnień w granicach 0,5-2,0 MPa [117, 120, 123]. Oprócz mechanizmu efektu sitowego silnie kontrolującego transport przez membranę NF, uważa się, że równie istotnym może być mechanizm rozpuszczania – dyfuzji. Nie wyklucza się także możliwości wystąpienia efektu Donnana, czy oddziaływań elektrostatycznych podczas procesu nanofiltracji [120].

NF typowo jest używana do separacji związków organicznych o masie cząsteczkowej rzędu 200-300 Da i większej (choć nie wielkocząsteczkowych, bo w takim przypadku stosowana jest z reguły ultrafiltracja) oraz jonów dwu- i wielowartościowych, jak jony  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (usuwanie twardości wody – zmiękczenie wody), jony metali ciężkich, siarczany, fosforany itp.

Do podstawowych membran, które znajdują swoje zastosowanie w procesach separacji kationów metali z roztworów są membrany polimerowe, w tym najczęściej spotykane membrany poliamidowe (PA) [120, 124]. W literaturze często spotkać można wersje kompozytowe tego polimeru (ang. *thin-film composite membranes (TFC)*), które odznaczają się również wysokimi wartościami współczynnika retencji w usuwaniu kationów metali. Al-Amoudi i inni [120], a także Kowalik-Klimczak ze współpracownikami [119] wykorzystali membrany kompozytowe serii DL i HF (obie

wykonane z poli(amidu piperazyny) i często używane przez różnych badaczy) do zatrzymywania jonów dwuwartościowych, a także do usuwania barwników lub zmiękczenia wody.

Do głównych czynników wpływających na wydajność procesów membranowych zalicza się pH nadawy [120-122, 124], ciśnienie transmembranowe [120, 121], siłę jonową [121, 122] a także rodzaj i rodzaj zatrzymywanej substancji i jej stężenie w nadawie [120, 121, 124].

## 6. Mineralizacja

Przeprowadzenie próbki ze stanu stałego do ciekłego jest kluczowym elementem niemal wszystkich procesów analitycznych. Z uwagi na fakt, iż większość metod analiz wymaga próbek ciekłych, konieczne jest uzyskanie właśnie tej formy materiału. W związku z tym niezwykle trudnym i złożonym zagadnieniem staje się wybór właściwej metody, aby możliwe było rozpuszczenie wszystkich składników obecnych w materiale, w tym również matrycy. Okazuje się, że to właśnie ten wstępny etap przygotowania próbki, powinien zasługiwać na szczególną uwagę. Odpowiednio dobrana metoda często wpływa nie tylko na kwestię finansową (jak na przykład zakup sprzętów niezbędnych do przeprowadzenia operacji), ale również na poprawność później wykonywanych analiz.

Metody przeprowadzania próbki z ciała stałego do cieczy dotyczą zarówno metod stosowanych na sucho, ale również metod na mokro. Sam termin „przemiana próbek stałych do ciekłych” jest bardzo nieprecyzyjny, jeżeli zostaną rozpatrzone mechanizmy zachodzące podczas tego procesu. W literaturze i procedurach, wiele różnych pojęć odnosi się do tego samego procesu i należą do nich takie pojęcia jak: roztwarzanie, mineralizacja, rozkład, rozkład z użyciem kwasów (utleniających), spopielenie, spopielenie na mokro. W tej pracy wyrażeniem ogólnie stosowanym będzie **mineralizacja**, określana jako rozkład próbki stałej na mokro wykorzystujący mieszaninę kwasów w określonych stosunkach objętościowych, wspomagana mikrofalowo.

W ostatnich latach zauważalnie wzrosło zainteresowanie badaczy poszukiwaniem odpowiednich metod rozkładu próbek. Poszukując stosowanych metod mineralizacji można wyróżnić ogromną różnorodność wykorzystywanych technik. Główne kryterium odnosi się do mineralizacji matryc organicznych, nieorganicznych lub też obu matryc jednocześnie. Równie ważna wśród badaczy jest kwestia użycia procedur rozkładu z udziałem energii mikrofalowej.

Próbki odpadów metalurgicznych również muszą zostać przeprowadzone w stan ciekły, zanim będą mogły zostać poddane odpowiedniej analizie jakościowej i ilościowej. W literaturze często pojawiają się informacje o użyciu stężonych kwasów, mieszanin kwasów w zmiennych stosunkach objętościowych lub stosowaniu innych środków utleniających, które powodują całkowitą mineralizację próbki stałej. Mineralizacja próbek żużli przy użyciu wody królewskiej ( $3\text{HCl}:\text{HNO}_3(\text{v:v})$ ) jest bardzo często

stosowaną metodą mineralizacji [71, 72, 96, 125]. Odwrócona woda królewska ( $\text{HCl}:\text{3HNO}_3(\text{v:v})$ ), jest rzadziej stosowana przy mineralizacji żużli z hutnictwa Zn-Pb, jednak jest również wysoko efektywna [41], a równocześnie jest wykorzystywana do mineralizacji innych materiałów bogatych w metale ciężkie (jak na przykład gleby) [89, 126]. Kilku naukowców badało nie tylko wpływ doboru odpowiedniej mieszaniny mineralizującej, ale także wykorzystanie energii mikrofalowej na efektywność procesu mineralizacji dostosowanego ściśle do rodzaju badanego materiału [127, 128]. Do mineralizacji osadów poneutralizacyjnych z hutnictwa cynku i ołowiu również stosuje zarówno roztwór wody królewskiej [129], a także odwróconej wody królewskiej [41]. Mieszaniny kwasów  $\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  [47, 130-132] lub  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  [49, 133] są stosowane do mineralizacji zarówno żużli jak i osadów pochodzących z przemysłu hutniczego. Często, aby zweryfikować poprawność dobranych mieszanin trawiących do badanego materiału, badacze wykorzystują certyfikowane materiały referencyjne [127, 134]. Ponadto stosowanie wspomaganą mikrofalowo mineralizacji tego typu odpadów stałych i osadów przy użyciu mieszanin stężonych kwasów  $\text{HCl-HNO}_3$  jest standaryzowane przez normy takie jak PN-EN 12457-4:2006 [135] oraz U.S.EPA. 2007 [136]. W niektórych przypadkach może się okazać, że dany rodzaj badanych odpadów nie zostanie całkowicie zmineralizowany mimo zastosowania najlepszej metody opisanej w wyżej wymienionych standardach lub literaturze. Dobór mineralizacji głównie będzie zależał od rodzaju badanego materiału i dopiero zastosowanie odpowiednio dobranej mieszaniny kwasów/czynników utleniających oraz parametrów prowadzenia procesu zdeterminuje najlepszą efektywność rozkładu próbki. Istotą problemu staje się wówczas sama kwestia doboru najlepszej metody mineralizacji do badanego materiału.

## 7. Cel pracy oraz hipotezy badawcze

Głównym celem pracy doktorskiej jest zbadanie możliwości separacji wybranych metali ciężkich (takich jak Pb, Zn, Cu, Fe, Cd) z odpadów metalurgicznych z zastosowaniem prostej metody ekstrakcji ciało stałe – ciecz oraz ocena skuteczności procesu. Aby osiągnąć wspomniany cel, plan badawczy został podzielony na następujące cele cząstkowe:

- Charakterystyka badanych materiałów odpadowych.
- Zbadanie możliwości separacji metali ciężkich z wybranych materiałów odpadowych pochodzących z przemysłu hutnictwa cynku i ołowiu, przy wykorzystaniu procesów ekstrakcji i dostosowaniu odpowiednich parametrów procesowych.
- Wykazanie zależności między właściwościami materiałów, a otrzymanymi wynikami stopnia usunięcia wybranych metali ciężkich.

- Określenie możliwości koncentracji wymytych metali ciężkich po procesach ekstrakcyjnych z roztworów ługujących, poprzez zastosowanie innych technik np. membranowych technik ciśnieniowych.

Ponadto sformułowano oraz zweryfikowano następujące hipotezy badawcze:

- Istnieje możliwość separacji wybranych metali ciężkich z sypkich materiałów odpadowych przy użyciu odpowiednich czynników ługujących za pomocą procesu ekstrakcji prowadzonej przy odpowiednich parametrach procesowych.
- Istnieje zależność pomiędzy warunkami prowadzenia procesu ekstrakcji przy zmiennych parametrach procesowych, a stopniem wymycia wybranych metali ciężkich z materiałów odpadowych.
- Wykorzystanie techniki nanofiltracji, w odpowiednich warunkach procesowych, jest wysoce efektywną metodą separacji metali z uzyskanych roztworów poekstrakcyjnych.

Istotą badań była weryfikacja możliwości separacji metali ciężkich z przemysłowych materiałów odpadowych, takich jak żużle i osady pochodzące z hutnictwa cynku i ołowiu, przy wykorzystaniu ekstrakcji w układzie ciało stałe - ciecz. Wynikiem uzyskanych w toku badań informacji miało być określenie efektywności wymywania oraz wskazanie możliwej selektywności procesu. Co więcej, rezultatem badań miało być również określenie albo zbadanie możliwości wykorzystania nanofiltracji do efektywnego zateżnienia metali w uzyskanych roztworach.

Zakres planowanych badań obejmował:

- Kompleksową analizę stosowanych w pracy odpadów hutniczych wykonaną pod względem oceny właściwości fizykochemicznych, analizy jakościowej i ilościowej, określenia składu fazowego, a także oceny morfologii próbek.
- Przeprowadzenie szeregu testów ekstrakcji w układzie statycznym, mającym na celu zbadanie wpływu wybranych parametrów procesowych (rodzaju odpadu hutniczego, rodzaju i stężenia czynnika ługującego, pH (w przypadku czynników kompleksujących), czasu ekstrakcji, wielkości frakcji (dla próbek żużli), stosunku ciała stałego do cieczy (S/L), temperatury, krotności ługowania) na wydajność procesu separacji głównych metali ciężkich obecnych w próbkach.
- Wykonanie prób nanofiltracji wybranych roztworów poekstrakcyjnych w celu analizy możliwości separacji/zateżnienia metali ciężkich wymytych w procesie ekstrakcji.
- Przeprowadzenie prób ekstrakcji w kolumnie dla wybranych parametrów procesowych oraz określenie wpływu ich zmienności na wydajność procesu.

## ROZDZIAŁ II – MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 1. Odpady wykorzystane w badaniach i charakterystyka miejsca ich poboru

Pierwszym, istotnym elementem prac związanych z przeprowadzeniem testów wmywania metali z odpadów przemysłowych było pozyskanie odpowiednich próbek do badań. Wybór właściwego materiału nie mógł być przypadkowy i musiał spełniać niżej określone założenia:

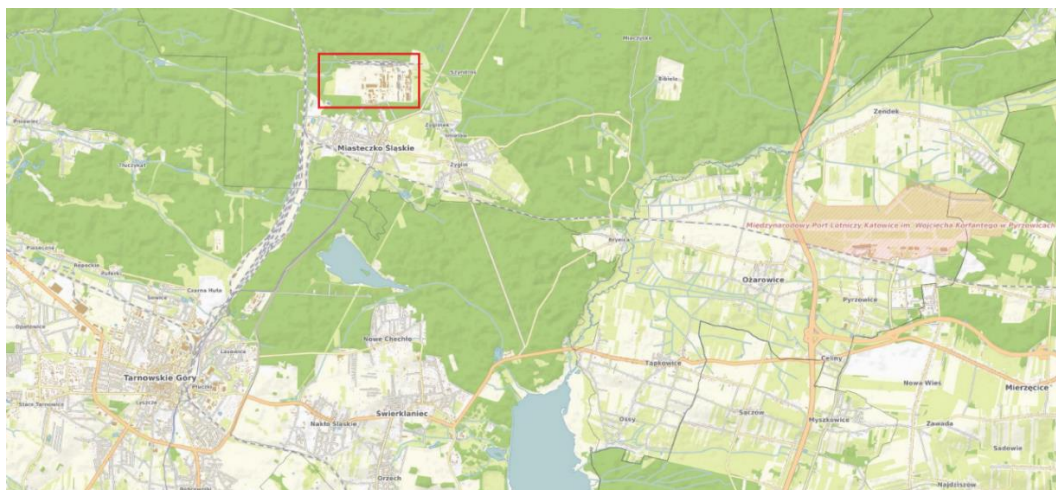
- Badany materiał musiał zostać zidentyfikowany jako odpad, niewykorzystywany w dalszych procesach produkcyjnych jako surowiec lub półprodukt zarówno w firmie go wytwarzającej, jak i u klienta zewnętrznego.
- Badany materiał musiał być źródłem metali ciężkich, obecnych w istotnych stężeniach, które stanowiłyby podstawę do analizy jakościowej i ilościowej, a także do badań pod kątem możliwości ich usuwania.
- Zaplanowano pobranie próbek co najmniej dwóch różnych materiałów, jednak pochodzących z tego samego zakładu produkcyjnego, w celu porównawczej oceny możliwości wmywania metali z próbek odpadów podobnego typu.
- Wszystkie pozyskane materiały miały mieć postać stałą, sypką, umożliwiającą zastosowanie planowanej metody ługowania (ekstrakcja ciało stałe - ciecz), ale także kompleksową analizę jakościową i ilościową próbek.
- Materiał powinien wykazywać stabilność pod względem formy i składu chemicznego w trakcie prowadzenia badań zaplanowanych na okres kilku lat.

Z uwagi na powyższe kryteria, szczególną uwagę zwrócono na odpady wytwarzane w przemyśle metali nieżelaznych. Oczekuje się, że odpady wytwarzane w tego typu obiektach będą spełniać większość warunków wymienionych powyżej.

Reprezentatywne próbki odpadów zostały pobrane z zakładu produkcyjnego – Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. (określana dalej jako HCM) w lutym 2021 roku. Zakład jest zlokalizowany w północnej części miasta „Miasteczko Śląskie”, w odległości około 12 km na północny-zachód od miasta Tarnowskie Góry i podobnej odległości od Portu Lotniczego „Pyrzowice” w kierunku południowo-zachodnim (Rys. II.1).

Huta jest jedynym zakładem w Polsce i Europie, a także jednym z ośmiu na świecie, który wykorzystuje technologię ISP (ang. *Imperial Smelting Process*) do produkcji metali, takich jak cynk i ołów [137]. Metoda ta, jest najpopularniejszą metodą pirometalurgiczną (ogniową) opartą na redukcji wyprażonych koncentratów cynkowo-ołowiowych z zastosowaniem koksu [138]. W procesie jednocześnie produkowane są surowy cynk i ołów zawierające niską zawartość domieszek innych metali, koniecznych do usunięcia w procesach oczyszczania [139].





Rysunek II. 1. Lokalizacja HCM na mapie (Źródło: [140])

## 1.1. Charakterystyka miejsca poboru próbek

### 1.1.1. Produkty powstające w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”

Oprócz cynku i ołowiu, które są głównymi produktami handlowymi HCM, istotną część sprzedaży zakładu stanowią również produkty wytwarzane w procesach oczyszczania. W ofercie huty znajdują się takie produkty jak: Zn w gatunku Z1 (HCM SHG 99,995% Zn), Zn w gatunku Z5 (GOB 98,5% Zn) – oba produkty spełniają normę PN EN 1179, stopy ocynkownicze (ZnAl04 – ZZA 04 i ZnAl 06), Pb w gatunku 970R (H20MS), Pb w gatunku 985R (spełniający normę PN EN 12659), a także modyfikowany Pb STP 06002, Cd rafinowany, metal Dore’a, kwas siarkowy techniczny, gips syntetyczny, a także stopy odlewnicze oraz specjalne. Zawartość procentowa metali obecnych w produktach rafinowanych (Zn, Pb, Cd), metalu Dore’a a także stopach ocynkowniczych przedstawiona jest w Tabeli II.1 [141]. Produkowany przez zakład kwas siarkowy techniczny o stężeniu 92-96% spełnia warunki normy PN 76/C-84051. Inny z produktów - gips syntetyczny wytwarzany przez zakład w procesie odsiarczania spalin zawiera około 97,9%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Produkowane stopy odlewnicze ZAMAK gatunku ZL5 są wytwarzane na bazie Zn Z1 SGH i spełniają normy EN 1774. Ponadto, huta produkuje stopy specjalne o zawartości poszczególnych metali (np. aluminium, magnezu, miedzi i innych dodatków stopowych) określanych indywidualnie przez klienta [141].

W roku 2022 zdolności produkcyjne huty osiągnęły wartości około 80 000 i 30 000 ton/rok, odpowiednio dla Zn i Pb, co stanowiło w przybliżeniu 40% krajowej produkcji cynku i około 50% krajowej produkcji ołowiu oraz jego stopów [46, 142].

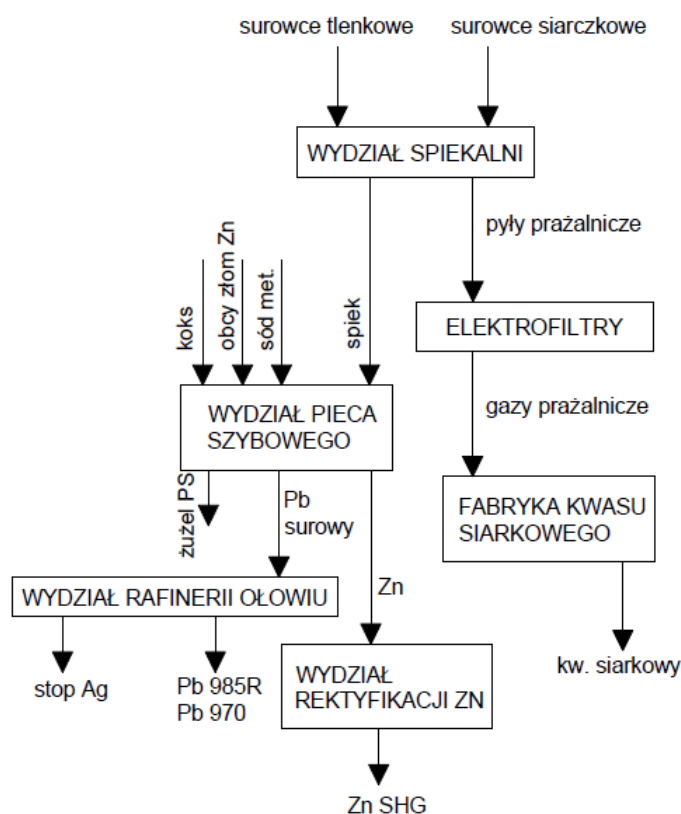
**Tabela II. 1.** Zawartość procentowa metali w produktach handlowych wytwarzanych przez HCM opracowana na podstawie dostępnej oferty internetowej [141].

Nazwa	Zawartość metali [%]													
	Zn	Pb	Cd	Ag	Sn	Cu	Al	Fe	Tl	Au	As	Bi	Ni	Sb
Z1 / SHG	99,995	0,003*	0,003*	-	0,001*	0,001*	0,001*	0,002*	-	-	-	-	-	-
Z5 / GOB	98,5	1,4*	0,01*	-	-	-	-	0,05*	-	-	-	-	-	-
Kadm rafinowany	0,002*	0,002*	99,99**	-	-	0,0005*	-	0,001*	0,0005*	-	-	-	-	-
Metal Dore'a	-	0,75	-	99	-	0,05	-	-	-	0,1	-	-	-	-
Pb 970R	0,0005*	99,97**	0,001*	0,005*	0,001*	0,003*	-	-	-	-	0,001*	0,03*	0,001*	0,001*
Pb 985R	0,0002*	99,985**	0,0002*	0,0025*	0,0005*	0,001*	-	-	-	-	0,0005*	0,015*	0,0005*	0,005*
STP 06002	0,0002*	99,985*	0,0002*	0,001*	0,0005*	0,001*	-	-	-	-	0,0005*	0,012*	0,0005*	0,005*
ZnAl 04 – ZZA 04	***	0,005*	0,003*	-	0,001*	0,001*	0,34 - 0,45	0,005*	-	-	-	-	-	-
ZnAl 06	***	0,005*	0,003*	-	0,001*	0,002*	0,55 - 0,65	0,005*	-	-	-	-	-	-

\*max, \*\*min, \*\*\*pozostała zawartość

### 1.1.2. Opis technologii Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”

Huta obejmuje linię technologiczną składającą się z czterech wydziałów: Wydział Spiekalni, Wydział Pieca Szybowego, Wydział Rafinacji Ołowiu oraz Wydział Rektyfikacji Cynku. Ponadto huta posiada Fabrykę Kwasu Siarkowego, Instalację Odsiarczania Gazów, Zakład Produkcji Kadmu, Zakładową Oczyszczalnię Ścieków oraz Składowisko Odpadów Niebezpiecznych. Schemat blokowy technologii jest przedstawiony na Rys. II. 2. Surowce stosowane w procesie ISP mogą mieć charakter tlenkowy lub siarczkowy. Cynk i ołów zawarte w surowcu występują w postaci siarczków lub tlenków, w zależności od składu surowca dostarczanego na Wydział Spiekalni. W oparciu o to, który z tych surowców jest wykorzystywany w procesie, huta jest przełączana na kampanię prowadzoną w danym momencie – tlenkową lub siarczkową. Kampanie te są realizowane w zakładzie naprzemiennie z różnym czasem trwania.

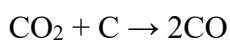
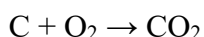


Rysunek II. 2. Schemat blokowy technologii ISP wykorzystywanej w HCM [46].

Wydział Spiekalni pełni funkcję przygotowania materiałów wsadowych do wykorzystania w procesie produkcyjnym. Poprzez przeprowadzenie operacji spiekania materiałów wsadowych, wytwarzany jest spiek o odpowiednich parametrach fizykochemicznych. Materiały dostarczane do huty, a następnie rozładowywane w magazynie surowców, transportowane są do zbiorników namiarowni. Za pomocą wag dozujących, materiał wsadowy wraz ze spiekem zwrotnym kieruje się na taśmę w celu przygotowania mieszanki o określonej proporcji składników (25% świeżego materiału wsadowego i 75%

spieku zwrotnego). Wsad przechodzi następnie przez dwustopniowy układ mieszania, gdzie jest granulowany, a jego wilgotność jest korygowana poprzez dozowanie wody do mieszalników. Wykończona w ten sposób partia jest rozsypywana do zbiorników zasypowych tuż przed podaniem materiału do maszyny spiekającej (znanej również jako Dwight-Lloyd). Najpierw układana jest 5-centymetrowa warstwa wstępna, która po przejściu przez piec zapłonowy, zapalana przez palniki, jest następnie zasypywana warstwą główną do wysokości około 39 cm. Mieszanina przechodzi następnie przez system wentylatorów, które dostarczają powietrze do zapłonu i prażenia wsadu do temperatury około 1400°C. Paliwem w procesie spiekania jest siarka zawarta w koncentraty siarczkowych i koksik w spiekaniu materiałów tlenkowych. Produktem procesu jest spiek cynkowo-ołowiowy. Jest on następnie kruszony za pomocą łamacza palczastego i kruszarki zębatej do rozmiaru ziarna w zakresie 100-120 mm. Dzięki zastosowaniu przesiewacza wibracyjnego możliwe jest oddzielenie spieku kawałkowego, który jest wysyłany do spiekalni pieca szybowego, od drobnych frakcji spieku, które po kruszeniu i schłodzeniu są wysyłane do spiekalni Wydziału Spiekania. Gazy procesowe generowane w procesie są odpylane na suchym elektrofiltrze oraz oczyszczane i chłodzone w mokrym systemie odpylania. W zależności od prowadzonych kampanii, gazy technologiczne kierowane są do Fabryki Kwasu Siarkowego bądź do instalacji odsiarczania gazów. Podczas prażenia spiekającego koncentratów siarczkowych produktem ubocznym jest kwas siarkowy, natomiast podczas spiekania koncentratów tlenkowych produktem ubocznym jest gips [143].

Na Wydziale Pieca Szybowego znajduje się piec, który stanowi istotę metody Imperial Smelting Process. Jest to piec szybowy (inne nazwy: wielki piec, ang. *Imperial Smelting Furnace*, ang. *Zinc Blast Furnace*), który został stworzony do przetwarzania w nim mieszanych rud cynkowo-ołowiowych [139]. Na tym wydziale, cały proces podzielić można na trzy zasadnicze elementy: przygotowanie i załadunek wsadu do pieca, następnie wytop redukcyjny ołowiu i żuźla, i trzeci: kondensacja par cynku wraz z układem separacyjnym. Wsad do pieca, który stanowią spiek oraz koks (uprzednio podgrzany do temperatury 600°C), umieszczany jest w zbiornikach magazynowych, skąd oba surowce są naprzemiennie transportowane do pieca szybowego za pośrednictwem zbiorników wagowych. W tym celu wykorzystywane jest urządzenie zasypowe pieca i suwnica transportująca materiał z namiarowni. W strefie dysz znajdującej się w dolnej części pieca, gorące powietrze o temperaturze 1000°C spotyka się z gorącym koksem. Zachodzi reakcja chemiczna Boudouarda:



W tych warunkach powstają silnie redukujące gazy o temperaturze 1450-1500°C, które następnie wznoszą się w kierunku górnej części pieca. Przechodząc przez warstwę wsadu, gazy reagują ze składnikami spieku. Związki ołowiu redukują się do ciekłego ołowiu,

który następnie spływa w dół pieca, a związku cynku do cynku w postaci gazowej, który unosi się ku górze. Spływający ołów rozpuszcza Ag, Cu, Bi, As, Sb i gromadząc się w szybie pieca, jest następnie okresowo transportowany do Wydziału Rafinerii Ołowiu. Tymczasem gazy wylotowe zawierające gazowy cynk kierowane są do kondensatora, rozpuszczane w rozbryzgiwanym ołowiu kondensują się i powstaje ciekły stop ołowiowo-cynkowy. Jest on dalej kierowany z kondensatora do rynny separacyjnej, a następnie, przepływając przez układ chłodnic, mieszanina jest schładzana z temperatury około 540°C do 440°C na końcu rynny. Schłodzony stop jest kierowany do zbiornika separacyjnego, w celu oddzielenia cynku od ołowiu ze względu na różnicę ciężarów właściwych. W tym zbiorniku powstają trzy warstwy: wierzchnia, stanowiąca głównie cynk, kierowana dalej do zbiornika cynku surowego, warstwa pośrednia, składająca się z cynku twardego i dolna warstwa, czyli ołów w temperaturze 440°C, kierowana z powrotem do kondensatora. Surowy cynk zgromadzony w zbiorniku cynku surowego jest podgrzewany do temperatury 550°C, a następnie kierowany do Wydziału Rektyfikacji Cynku [144].

Wydział Rafinerii Ołowiu wytwarza ołów rafinowany, metal Dore'a, kamień miedziowy oraz przerabiane są odpady porafinacyjne. Proces rafinacji wykorzystuje właściwości obecnych domieszek w celu oddzielenia ich od ołowiu. Wśród tych właściwości wyróżnić można zmniejszającą się rozpuszczalność wraz z obniżaniem temperatury, zdolność do tworzenia faz międzymetalicznych, czy też różne powinowactwo chemiczne do tlenu [145]. Płynny ołów surowy, dostarczany z Wydziału Pieca Szybowego w kadziowozach, wlewany jest do kotłów topielno-rafinacyjnych, gdzie rozpoczyna się proces pirometalurgicznej rafinacji. Surowy ołów, po stopieniu i podgrzaniu, poddawany jest procesowi szlikrowania i likwacji w celu usunięcia wtrąceń niemetalicznych i miedzi. W wyniku tego powstają szlikry miedziowe bogate. Następnie proces odmiedziowania za pomocą siarki usuwa się z ołowiu miedź i wytwarza sypkie szlikry miedziowe ubogie. Dalej przy pomocy sody kaustycznej i saletry sodowej usuwane są arsen, cyna i antymon, w wyniku czego powstają sypkie zgary arsenowo-antymonowo-cynowe. Kolejny etap odsrebrzania ołowiu przy użyciu metalicznego cynku tworzy metaliczną pianę srebronośną, a także sypkie zgary srebrowe. Podczas procesu odcynkowania usuwane są resztki cynku przy użyciu sody kaustycznej i saletry amonowej. Powoduje to powstanie sypkich zgarów cynkowych. Ołów, który został oczyszczony z cynku, jest poddawany procesowi odbizmutowania, w którym bizmut usuwany jest z wykorzystaniem metalicznego stopu wapniowo-magnezowego. Tworzy się metaliczna piana bizmutowa, która jest używana do produkcji ołowiu bizmutowego. Następnie za pomocą sody kaustycznej i saletry sodowej usuwane są pozostałości wapnia i magnezu, co prowadzi do powstania sypkich zgarów wapniowo-magnezowych. Ostatnim etapem jest proces usuwania miedzi (odmiedziowania interwencyjnego), za pomocą galeny lub siarki. Tworzą się sypkie zgary miedziowe. Otrzymany metal jest

następnie kierowany do maszyny odlewniczej zabudowanej w hali rafinerii ołowiu i odlewane są gąski ołowiu rafinowanego będące gotowym produktem. Mufla likwacyjna produkuje stop cynkowo-ołowiowo-srebrowy (również odlewany w postaci gąsek), który jest produkowany podczas odsrebrzania ołowiu z metalicznej piany srebronośnej. Stop ten kierowany jest do pieca destylacyjnego Fabera, gdzie w wyniku odparowania cynku wytwarza się stop ołowiowo-srebrowy. Stop ten wykazuje zawartość 60-70% srebra i stanowi wsad do pieca kupelacyjnego. W procesie kupelacyjnym, po usunięciu pozostałych zanieczyszczeń (ołowiu, cynku i miedzi), powstaje metal Dore`a zawierający od 98,5 do 99% srebra i odlewany w postaci anod. Wszystkie szlikry miedziowe oraz zgary z rafinacji wstępnej procesowane są w Krótkim Piecu Obrotowym w obecności czynnika redukującego jakim jest koksik w temperaturze 1100°C. Produkowany jest wówczas ołów surowy wykorzystywany ponownie w procesie rafinacji oraz kamień miedziowy stanowiący produkt handlowy [146].

Wydział Rektyfikacji Cynku rafinuje z zanieczyszczeń nieoczyszczony cynk, zawierający około 98,5% Zn, 1,1% Pb, 0,03% Fe, 0,1% Cu oraz 0,1% Sn. Resztę stanowią inne metale, a ich zawartość osiąga wartość 0,17%. Na Wydziale Rektyfikacji Cynku pracują trzy kolumny redestylacyjne, wyposażone w piece nadawcze, palniki powietrzno-gazowe oraz studzienki technologiczne (spustową i zalewową). Płynny cynk z pieców segregacyjnych, a także cynk z zawrotów podawany jest do pieców nadawczych poprzez studzienkę zalewową. Ceramiczny bruk zabudowany w studzience zapobiega falowaniu metalu w piecu. Piece nadawcze utrzymują temperaturę cynku 600-650°C dzięki zabudowanym palnikom gazowo-powietrznym. Przepływ cynku z pieca do kolumn jest regulowany i odbywa się przez skrzynkę nadawczą, w której temperatura cynku wynosi 550-600°C. Dostarczany na półkę nadawczą kolumny redestylacyjnej cynk spływa przez otwory do niżej położonych półek kolumny. Cynk wsadowy nie zawierający kadmu, lecz zawierający zanieczyszczenia o wysokiej temperaturze wrzenia, odparowując w kolumnie (w temperaturze 1250°C) i następnie skraplając się w kondensatorze będzie stanowił czysty, płynny cynk, pozbawiony zanieczyszczeń. Skraplanie cynku zachodzi w temperaturze około 850°C, jaka panuje w kondensatorze. Pozostała, nieodparowana część cynku wraz z zanieczyszczeniami kierowana jest do pieca likwacyjnego. W piecu likwacyjnym zachodzi proces segregacji cynku przez schłodzenie płynnego metalu do temperatury około 430-450°C. Ołów osadza się na dnie pieca, cynk twardy (Pb-Zn) w środkowej przestrzeni, podczas gdy oczyszczony cynk gromadzący się na powierzchni przelewa się następnie do sekcji grzewczej pieca, gdzie jest podgrzewany do temperatury 520-550°C. Metal ten ponownie kierowany jest do pieców nadawczych kolumn redestylacyjnych, gdzie ponownie poddawany jest, wraz ze świeżym wsadem, procesowi rektyfikacji. Cynk wysokogatunkowy SHG wypływa w sposób ciągły z kondensatorów, skąd następnie, poprzez rynnę zbiorczą, kierowany jest do pieca zbiorczego cynku czystego. Po napełnieniu pieca, cynk transportowany jest do pieca odlewniczego cynku

SHG i odlewany w formę gotową do sprzedaży. Podczas trwania kampanii siarczkowych gazy zawierające około 5% dwutlenku siarki kierowane są do fabryki kwasu siarkowego, gdzie powstaje kwas siarkowy, czyli jeden z produktów huty [147].

Ponadto, na terenie Huty znajduje się Składowisko Odpadów Niebezpiecznych. Jest to miejsce składowania żużła powstającego w Krótkim Piecu Obrotowym Wydziału Rafinacji Ołowiu. Samo składowisko ma charakter warstwowy, składający się z warstwy dolnej, środkowej, górnej i zewnętrznej, którą stanowią żużle okresowo trafiające na składowisko, odizolowane od siebie warstwą żużła granulowanego. Cały obiekt jest wypiętrzony o 3-5 m ponad poziom otaczającego terenu i został wykonany na obszarze o powierzchni 5,43 ha. Składowisko posiada budowę kwaterową, złożoną z kwatery I (południowej) oraz kwatery II (północnej). Sam żużel z Krótkiego Pieca Obrotowego trafia do sektora zachodniego kwatery I i zajmuje obszar około 0,6 ha. W celu zabezpieczenia składowiska przed przesiąkaniem odcieków z powierzchni, dno i skarpy zostały uszczelnione warstwą mineralną z ilów, warstwą drenażową z piasku, a także folią HDPE [46].

### **1.1.3. Odpady powstające w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”**

Huta, oprócz żużła powstającego na Wydziale Pieca Szybowego i Wydziale Rafinacji Ołowiu wytwarza również znaczną ilość innych odpadów. Powstające w hucie materiały odpadowe często stanowiły przedmiot badań pracowników Politechniki Śląskiej pod kątem ich charakterystyki, mobilności i stabilności metali zawartych w tych materiałach, określenia wpływu na środowisko gruntowo-wodne i tym samym ich ocenę z punktu widzenia geochemii obecnych składników mineralnych [46, 137, 148-150]. Powstały również prace przedstawiające badania nad odzyskiem metali z materiałów tego typu, a także różne przeglądy literaturowe przedstawiające taką możliwość [46, 151].

Jednym z przykładów innych odpadów generowanych przez hutę mogą być szlamy powstałe w piecu szybowym. Huta zakłada, że wytwarzane podczas procesu szlamy mogą być deponowane przez pewien czas na Składowisku Odpadów Niebezpiecznych, zanim znów będą mogły zostać zawrócone do procesu [152]. Kolejnym przykładem mogą być pyły wytwarzane w różnych węzłach procesu technologicznego (na przykład: rozdrabialnia spiekalni, spiekalnia, piec szybowy, rafineria ołowiu czy Składowisko Magazynu Spiekalni). Pyły te gromadzą się w filtrach obsługujących różne obszary produkcyjne należące do konkretnego węzła [137, 153, 154]. Istotnym dla huty odpadem może być żużel granulowany wytwarzany w piecu szybowym. Żużel ten, stanowi jeden z produktów handlowych, który sprzedawany odbiorcom zewnętrznym przedstawiany jest jako ważny surowiec wykorzystywany do podbudowy dróg [155].

Odpady generowane podczas produkcji (za wyjątkiem żużła granulowanego powstającego w piecu szybowym, oraz żużła powstającego na Wydziale Rafinerii Ołowiu) są zwracane do procesu technologicznego. Wszystkie wymienione wyżej

materiały charakteryzują się zawartością pierwiastków towarzyszących, jak na przykład: Si, Fe, Cd, As, Ca, Mn, Sn, In, Sb, Te, w zróżnicowanych koncentracjach. Ponadto, odpady te są źródłem różnych form występowania tych metali, które mogą charakteryzować się pewną mobilnością [137, 149, 152, 154].

### 1.2. Próbkki żużli

Przedmiotem badań były dwie próbki żużli. Oba materiały, charakteryzowały się wspólnym pochodzeniem, ponieważ były to odpady generowane w Krótkim Piecu Obrotowym Wydziału Rafinacji Ołowiu. Jeden z żużli został pobrany bezpośrednio z procesu produkcyjnego (nazywany dalej żużlem **KPO** (Krótki Piec Obrotowy)) podczas realizowania przez hutę kampanii tlenkowej. Drugi z żużli został pobrany ze Składowiska Odpadów Niebezpiecznych (nazywany dalej żużlem **KPO SON** (Krótki Piec Obrotowy ze Składowiska Odpadów Niebezpiecznych)). Dokładny okres składowania żużla nie jest znany ze względu na opisane powyżej metody utylizacji odpadów na składowisku. Terminologia opisanych odpadów jest powszechnie stosowana na terenie Huty.

Obie próbki żużli zostały dostarczone w ilości około 30 kg i następnie poddane obróbce wstępnej, w tym kruszeniu, suszeniu i mieleniu (omówione szczegółowo w kolejnych podrozdziałach). Materiał został następnie zhomogenizowany przez dokładne wymieszanie, a reprezentatywną próbkę do dalszych celów badawczych uzyskiwano z tak przygotowanego materiału metodą ćwiartkowania.

Ze wstępnych ustaleń literaturowych wynikało, że oba materiały byłyby bardzo cennym źródłem wielu metali, a także wykazywałyby różnorodność występujących form specyjalnych. Dodatkowo próbki miały postać korzystną pod względem przeprowadzenia procesu ługowania, a tym samym możliwe było zastosowanie różnych parametrów procesowych (np. różne wielkości frakcji, a także uzyskanie odpowiedniego stosunku ciała stałego do cieczy). Odpady te nie były ponadto wykorzystywane do dalszej produkcji zakładu. Z uwagi na powyższe, oba żużle zostały ocenione jako odpowiedni materiał do realizacji tematu pracy.

### 1.3. Próbkka osadu

Trzecią próbką zastosowaną w badaniach był osad poneutralizacyjny pobrany w ilości około 20 kg z Zakładowej Oczyszczalni Ścieków HCM. Próbkka ta w dalszym opisie będzie określana terminem **OSAD**. Odpad ten generowany jest w procesie neutralizacji ścieków i w formie zawiesiny jest kierowany na prasę filtracyjną, gdzie następuje jego odwadnianie.

Osady poneutralizacyjne powstające podczas oczyszczania ścieków metalurgicznych najczęściej przy wykorzystaniu wapna znacznie rzadziej są poddawane badaniom w porównaniu z pozostałymi materiałami odpadowymi generowanymi podczas pirometalurgicznego procesu wytwarzania cynku i ołowiu. Pomimo opinii na temat potencjalnych problemów w kwestii usuwania metali z tego typu odpadów (jak na



przykład wysoka niejednorodność materiału, obecność soli nieorganicznych, wytwarzanie dużych ilości innych odpadów), osady poneutralizacyjne wciąż są uważane za interesujący materiał do badań nad potencjalnym odzyskiem metali [47]. Pobrana próbka osadu stanowiła zatem bardzo ciekawy materiał badawczy, właściwy do przeprowadzenia założonych badań w ramach realizowanego tematu pracy doktorskiej.

#### 1.4. Odczynniki chemiczne, aparatura i pozostałe materiały

Do testów ekstrakcji, analizy ekstrakcji sekwencyjnej, mineralizacji próbek, oraz analizy ASA użyto następujących odczynników:

- Kwas azotowy(V)  $\text{HNO}_3$ ; r-r 65%; cz. d. a.; Merck Life Science Sp. z o.o., Poland
- Kwas chlorowodorowy  $\text{HCl}$ ; r-r 35-38%; cz. d. a.; Stanlab
- Kwas octowy lodowaty  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; r-r min. 99,5% cz.; Chempur
- Kwas octowy  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; r-r 80% cz.; Chempur
- Sól disodowa kwasu etylenodiaminatetraoctowego  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ; ACS; Merck Life Science Sp. z o.o.
- Sól disodowa kwasu nitrylotriooctowego  $\text{Na}_2\text{NTA}$ ;  $\geq 98\%$ ; Sigma Grade; Merck Life Science Sp. z o.o.
- Kwas cytrynowy  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;  $\geq 99,5\%$ ; ACS; Merck Life Science Sp. z o.o.
- Wodorotlenek sodu  $\text{NaOH}$ ; mikrogranulki 97%; reagent grade; Merck Life Science Sp. z o.o.
- Chlorek sodu  $\text{NaCl}$ ; cz.; Chempur
- Octan amonu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ; reagent grade; Chempur
- Chlorowodorek hydroksyloaminy  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ; reagent grade; Warchem
- Nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; r-r 30%; cz. d. a.; Chempur
- Roztwór wzorcowy Pb, Zn, Cu, Fe, Cd, Ca, K, Mg, Na, Mn, Ni, Cr; 1000 mg/dm<sup>3</sup>; Merck Life Science Sp. z o.o.,
- Roztwór buforowy Testo pH = 4, pH = 7; Bionovo
- Woda dejonizowana Elix® Essential UF 15 (MerckMillipore); przewodność < 0,1 uS/cm (zwykle 0,067 – 0,1 uS/cm).

Ponadto, do przeprowadzenia czynności badawczych wykorzystano sprzęt laboratoryjny oraz aparaturę chemiczną:

- Dozownik butelkowy do stężonych kwasów Dispensette III Easy Calibration; Brand; 0,5 – 5 cm<sup>3</sup> z dokładnością 0,02 cm<sup>3</sup> oraz 1-10 cm<sup>3</sup> z dokładnością 0,2 cm<sup>3</sup>
- Moździerz ceramiczny
- pH-metr CPC-551; Elmetron
- pipeta automatyczna P10mL, 1000-10000  $\mu\text{L}$ ; Pipetman oraz 0,2-5 cm<sup>3</sup>; Gilson
- kolby miarowe o różnej pojemności; klasa A
- zestaw do filtracji próżniowej Nalgene wraz z pompą próżniową AGA Labor
- waga laboratoryjna RADWAG XA 82/220.4Y PLUS; Radwag

- wytrząsarka orbitalna, Orbital Shaker; OHAUS
- szafa termostaticzna POL-ECO-APARATURA sp. j.
- mineralizator mikrofalowy Milestone MLS 1200 Mega high performance Microwave Digestion Unit; Spectro-Lab
- piec muflowy P.E.M. 2; Przedsiębiorstwo wdrożeniowo-produkcyjne „Prodryn”
- pompa perystaltyczna Masterflex L/S model 7519-05; Masterflex
- młyn kulowy Retsch S100
- wirówka laboratoryjna MPW-380, MPW MED. INSTRUMENTS
- Zestaw sit; MULTISERW-Morek
- Kolumna chromatograficzna ze spiekami o porowatości 0; Labit
- Drobnny sprzęt i szkło laboratoryjne

Dodatkowo, w badaniach wykorzystano następujące materiały:

- Materiały referencyjne: CPB-1 (koncentrat ołowiu), CZN-3 (koncentrat cynku); CANMET
- Filtry strzykawkowe CA 25 mm, 0,45  $\mu\text{m}$ ; Chemland
- Filtry membranowe CA 47 mm, 0,45  $\mu\text{m}$ ; Prat Dumas
- Membrana nanofiltracyjna PA TFC, DL, MWCO 150-300 Da, retencja  $\text{MgSO}_4$  96%, SUEZ (GE), Sterlitech

## 2. Metodyka badań

### 2.1. Przygotowanie wstępne próbek

#### 2.1.1. Zmniejszanie wielkości ziarna i suszenie

Obie próbki badanych żużli zostały poddane obróbce wstępnej, na którą składały się takie procesy jak kruszenie do wielkości ziarna  $< 4$  mm, suszenie, mielenie próbek do wielkości ziarna  $< 2$  mm, a także mielenie do ziarna analitycznego i przesiewanie. Przygotowanie próbki osadu do dalszej analizy i badań obejmowało jedynie proces suszenia, rozcierania a następnie przesiewania.

Aby uzyskać odpowiednie rozdrobnienie żużli, zapewniające większy stopień ujednorodnienia próbek i większą powtarzalność testów wmywania, próbki żużli pozyskane z huty poddano procesowi kruszenia na kruszarce przemysłowej LJ1 (Rys. II. 3a) do wielkości ziarna  $< 4$  mm, suszeniu w  $105^\circ\text{C}$ , do uzyskania stałej masy i kolejnemu procesowi mielenia z użyciem młyna przemysłowego do uzyskania wielkości ziarna  $< 2$  mm. Proces kruszenia i mielenia do wielkości ziarna  $< 2$  mm wykonano na Wydziale Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej Politechniki Śląskiej wykorzystując urządzenie przedstawione na Rys. II. 3b.

a.



b.



**Rysunek II. 3.** a. Kruszarka przemysłowa LJ1, b. Młyn przemysłowy

Ostatnim etapem preparatyki próbek żużli było mielenie materiału do ziarna analitycznego (planetarny młyn kulowy Retsch S100 z naczyniami i kulami wykonanymi z węgliku wolframu). Etap ten zapewniał otrzymanie formy niezbędnej do wykorzystania w dalszych badaniach nad charakterystyką odpadu, a także do wykorzystania w zasadniczych testach wmywania. Przygotowanie układu do mielenia wymagało umieszczenia 3 większych kul w naczyniach młyna, a następnie przeniesienia mielonej próbki do cylindra w takiej ilości, aby wysokość materiału w cylindrze nie przekraczała  $\frac{3}{4}$  wysokości całego naczynia. Próbki umieszczane w cylindrze były pobierane z całości przygotowanego wcześniej materiału metodą ćwiartkową. Młyn kulowy został ustawiony na 2 cykle mielenia trwające po 20 minut przy obrotach około 80 rpm. W większości przypadków otrzymano dokładne zmielenie obu próbek po dwóch założonych cyklach. W niektórych jednak przypadkach próbki KPO musiały być poddane dodatkowemu cyklowi mielenia. Wszystkie zmielone próbki zostały przesiane przez sito o wielkości oczek 0,06 mm w celu ujednoczenia wielkości frakcji wytworzonej w procesie mielenia. Procesowi mielenia do wielkości ziarna analitycznego poddano próbki obu żużli po procesie mielenia w młynie przesiewowym, a także poszczególne frakcje ziarnowe wyodrębnione w dalszej preparatyce opisaney w rozdziale 2.1.3.

W przypadku próbki OSADu, w celu zmniejszenia uziarnienia i rozbicia powstałych w wyniku suszenia agregatów ziaren w suchej próbce wykorzystano proces

rozcierania w moździerzu ceramicznym. Roztarty OSAD został dodatkowo przesiany przez sito o wielkości oczek  $< 0,06$  mm, podobnie jak opisane powyżej próbki żużli.

### **2.1.2. Analiza sitowa**

Ocena rozkładu wielkości cząstek materiału ziarnistego obecnego w badanym materiale jest niezbędna nie tylko w celach dokładnej analizy próbki, ale także charakterystyki i jej oceny pod względem dalszego użycia do ewentualnych badań.

Do pomiaru rozkładu wielkości cząstek w materiałach sypkich można zastosować różne metody i procedury. W zależności od rodzaju badanego materiału, oczekiwanych wielkości cząstek i zakresu badania niezbędny jest dobór najwygodniejszej metody. Często używanymi metodami są m.in. dynamiczna (DIA) lub statyczna (SIA) analiza obrazu, statyczne rozpraszanie światła (SLS), zwane również dyfrakcją laserową (LD)) [156], dynamiczne rozpraszanie światła (DLS), analiza sitowa [137]. W przeprowadzanych badaniach wybrano metodę analizy sitowej z uwagi na łatwość jej wykonania, minimalne koszty, dokładne i powtarzalne wyniki uzyskiwane w stosunkowo krótkim czasie oraz możliwość oddzielenia frakcji o różnych wielkościach cząstek. Analiza polega na przesianiu poprzez wytrząsanie odważonej próbki materiału przez zestaw sit o malejącej wielkości oczek, wyposażonych dodatkowo w denko do zebrania najmniejszej frakcji i szczelną pokrywkę. Następnie określany jest udział wagowy poszczególnych wielkości frakcji zebranych na każdym sicie.

Przeprowadzono oznaczanie składu ziarnowego zmielonych próbek żużli KPO i KPO SON metodą przesiewania zgodnie z normą PN-EN 933-1:2012 [157]. Norma ta jest powszechnie stosowana do badania geometrycznych właściwości kruszyw. Reprezentatywną próbkę 500 g wysuszonego i zmielonego żużla pobrano metodą ćwiartkowania, a następnie poddano przesiewaniu przy zastosowaniu serii sit o wymiarach 2 mm; 1,6 mm; 1 mm; 0,8 mm; 0,6 mm; 0,5 mm; 0,43 mm; 0,3 mm; 0,25 mm; 0,2 mm i 0,102 mm. Przesiewanie z użyciem jedenastu sit wykonano ręcznie i prowadzono do momentu, gdy różnica mas materiału pozostającego na sicie zważona po kolejnej 1 minucie wytrząsania nie przekraczała 10%.

### **2.1.3. Rozdział na frakcje uziarnienia**

Jednym z parametrów procesowych, którego zmienność miała być poddana ocenie pod względem wydajności ekstrakcji metali miała być wielkość frakcji uziarnienia próbek żużli KPO i KPO SON. Opierając się na wynikach otrzymanych w analizie sitowej (opisanej w rozdziale 2.1.2.), obie próbki żużli KPO i KPO SON zostały rozdzielone na sześć frakcji uziarnienia:  $> 2$  mm; 2 – 1,6 mm; 1,6 – 1,0 mm; 1,0 – 0,6 mm, 0,6 – 0,25 mm,  $< 0,25$  mm. Doboru odpowiednich wielkości sit do frakcjonowania dokonano w oparciu o wykonaną wcześniej analizę sitową i przyjęte założenie zbliżonego udziału procentowego wydzielonych frakcji w żużlu. Próbka OSADu nie była poddawana procesowi rozdziału. Wszystkie otrzymane frakcje zostały uzyskane w wyniku

przesiewania przez sita zgodnie z procedurą opisaną w PN-EN 933:-1:2012. Tak przygotowane, przez cały okres trwania badań były przechowywane w szczelnie zamykanych plastikowych pojemnikach, z brakiem dostępu światła i powietrza, a także nie były wystawiane na wahania temperatur. Próbka OSADu nie była przesiewana z uwagi na w miarę jednorodny charakter.

## **2.2. Metodyka doboru mineralizacji do badanych próbek**

W celu zidentyfikowania najlepszej metody mineralizacji testowanych próbek żużli postanowiono przeprowadzić analizy porównawcze mineralizacji przy wykorzystaniu trzech mieszanin kwasów nieorganicznych:  $4,5 \text{ cm}^3 \text{ HCl} + 1,5 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$  (tzw. woda królewska),  $4,5 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3 + 1,5 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$  (tzw. odwrócona woda królewska) oraz  $4 \text{ cm}^3 \text{ HF} + 2 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ . Próbkki nierozfrakcjonowanych żużli KPO i KPO SON, przygotowanych do analizy we wcześniejszych etapach, zostały odważone do teflonowych naczyń o pojemności  $100 \text{ cm}^3$ . Do odważonej próbki o masie  $100 \text{ mg}$  ( $\pm 0.023 \text{ mg}$ ) dodawano jedną z trzech przygotowanych wcześniej mieszanin kwasów i następnie pozostawiono do wstępnej mineralizacji przez 12 h w temperaturze pokojowej ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ). Po upływie tego czasu, szczelnie zamknięte naczynia teflonowe z próbkami umieszczano w cylindrycznym rotorze mikrofalówki i mineralizowano z zastosowaniem następujących parametrów czasu i mocy grzania:

**I cykl:** moc grzania 1000 W, czas grzania 4 min,

**II cykl:** moc grzania 0 W, czas grzania 1 min,

**III cykl:** moc grzania 1000 W, czas grzania 4 min.

Zastosowanie wysokiej mocy grzania, w dwóch etapach procesu mineralizacji powodowało zwiększenie temperatury i ciśnienia, co zapewniło całkowite zmineralizowanie próbek. Tak powstałe mieszaniny mineralizatów były następnie chłodzone przez około 15 min i przenoszone ilościowo do kolb miarowych o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  klasy A. Przed analizą tak otrzymane próbki zostały dodatkowo rozcieńczone 20- i 50-krotnie, a następnie we wszystkich otrzymanych w procesie roztworach oznaczano stężenie ołowiu i cynku. Powtarzalność przeprowadzonych analiz została potwierdzona poprzez wykonanie oznaczeń trzech równoległych prób. Uzyskane wyniki zweryfikowano z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia: CPB-1 oraz CZN-3 (koncentraty siarczkowe cynku i ołowiu) firmy CANMET, które również zostały poddane mineralizacji i oznaczaniu stężeń metali wykorzystując w tym celu takie same procedury, jak w przypadku badanych próbek żużli.

## **2.3. Właściwości fizykochemiczne, analiza jakościowa i ilościowa oraz ocena topografii próbek**

W celu kompleksowej charakterystyki badanego materiału, wszystkie próbki zostały poddane ocenie ich właściwości fizykochemicznych, a także analizie ilościowej i jakościowej. W celu jej zrealizowania, próbki poddano ocenie zarówno pod względem

obecnych metali ciężkich, jak i wykonano ich ocenę ilościową, a także określenie obecności innych metali i niemetali.

Do metod instrumentalnych szeroko stosowanych w celach oceny jakościowej i ilościowej metali w zmineralizowanych próbkach odpadów metalurgicznych należą między innymi: płomieniowa i bezpłomieniowa metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) [158], spektrometria emisji atomowej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) [159], a także spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES) [53].

Do bardzo często wykorzystywanych metod przy analizie próbek odpadów hutniczych zaliczyć można Skaningową Mikroskopię Elektronową (SEM) [53, 160]. Aparat często może być wyposażony w detektory wzbudzanych i rozpraszanych wcześniej elektronów z badanej próbki, m.in.: SE (ang. *second electrons* – elektronów wtórnych), BSE (ang. *back scattered electrons* – elektronów wtórnie rozproszonych) lub EDS (ang. *energy dispersive spectroscopy* – energodispersyjny). Dzięki tej technice możliwe staje się otrzymanie różnych informacji takich jak: morfologia, wielkość i orientacja obiektów próbki, obecność struktury krystalicznej, a także skład chemiczny. Wykonanie analiz w trybie SE jest najbardziej wartościowe w przypadku pozyskiwania informacji na temat morfologii i topografii próbek. Zdjęcia wykonywane w trybie BSE służą do zilustrowania kontrastu w składzie wielofazowych próbek. Detektor EDS wykrywa promienie rentgenowskie uwalniane przez elektrony próbki, które wskazują na konkretny skład chemiczny w badanym mikroobszarze próbki [23, 149, 151, 161, 162].

### **2.3.1. Właściwości fizykochemiczne próbek**

W celu określenia właściwości fizykochemicznych badanych próbek wykonano podstawowe badania cech fizycznych jak oznaczenie pH, zawartości wilgoci oraz strat prażenia.

W celu określenia pH badanych materiałów, próbki zostały poddane testowi wymywalności w wodzie dejonizowanej przy stosunku cieczy do ciała stałego L/S = 10 dm<sup>3</sup>/kg zgodnie z normą PN-EN 12457-2:2006 [135]. Dla otrzymanych wyciągów wodnych określono następnie wartość pH.

Oznaczono zawartość wilgoci dla wszystkich badanych próbek. Przeprowadzono suszenie materiałów w 105°C, oraz na powietrzu. Suszenie prowadzono do czasu otrzymania stałej masy i z różnicy mas obliczono procentową zawartość wody.

Pozostałość po prażeniu badanych próbek została oznaczona poprzez wypalenie próbek w piecu muflowym w temperaturze 550°C, do uzyskania stałej masy [163]. Straty prażenia zostały obliczone na podstawie różnicy masy próbek przed i po procesie, a otrzymane wyniki zostały wyrażone w procentach.

### **2.3.2. Obrazowanie SEM oraz mikroanaliza rentgenowska EDS**

Analizę SEM próbek żużli KPO, KPO SON, OSADu oraz próbki KPO po procesie wymywania kwasem chlorowodorowym o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$  wykonano z zastosowaniem mikroskopu skaningowego Zeiss Supra 35, wykorzystując do tego celu sygnał z elektronów wtórnych (SE) wygenerowany wiązką elektronów przyśpieszonych za pomocą stałego napięcia rzędu 10 kV oraz sygnał z elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) wygenerowany wiązką elektronów przyśpieszonych za pomocą stałego napięcia rzędu 20 kV. Obrazy SEM wykonano dla powiększeń 100x, 500x oraz 1000x. Próbki do badań strukturalnych przygotowano poprzez napylenie na ich powierzchni cienkiej warstwy targetu wykonanego ze złota, w urządzeniu BAL-TEC SCD 050 sputter coater. Analizy składu chemicznego EDS wykonano dla próbek bez powłoki. Ze względu na dużą niejednorodność próbek żużli badania przeprowadzono w kilku miejscach, na różnych ziarnach. Widoczny kontrast w tych obszarach zależał wyłącznie od różnic w składzie chemicznym. Badania zostały zrealizowane w Laboratorium Badania Materiałów Wydziału Mechaniczno Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Opisana metodyka prowadzonych badań wraz z wynikami została dostarczona w formie raportu [164].

### **2.3.3. Absorpcyjna Spektrometria Atomowa (ASA)**

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej była używana do oznaczania stężeń metali głównych (Pb, Zn, Cu, Fe, Cd), a także wybranych metali towarzyszących w otrzymywanych podczas realizacji pracy roztworach (roztworach poekstrakcyjnych, mineralizatach, roztworach z procesów membranowych). Dla wszystkich wskazanych metali zastosowano metodę płomieniową (atomizacja w płomieniu acetylen-powietrze). Analizę prowadzono przy użyciu spektrometru Varian SpectraAA880 wyposażonego w system rozcieńczania próbek SIPS. Aparat był niezależnie kalibrowany przed każdą analizą danego metalu z użyciem roztworów wzorcowych wymienionych w punkcie 1.4., a wyniki analizy były automatycznie przeliczane na masową zawartość metalu w 1 kg próbki. Jako źródło światła stosowane były lampy z katodą wnątkową HCL jedno- i wielopierwiastkowe.

## **2.4. Analiza fazowa**

Do identyfikacji składu fazowego odpadów stałych generowanych podczas procesów hutniczych powszechnie stosowaną metodą jest metoda dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) [53, 149, 159]. Metoda ta, z uwagi na szereg zalet, w tym na powszechność użycia, niską granicę wykrywalności i nieinwazyjność [165], została również wykorzystana w niniejszej pracy.

Dodatkowo, w celu dokonania analizy fazowej i tym samym oceny mobilności występujących w materiałach form metali zastosowano ekstrakcję sekwencyjną metodą

BCR. Podstawą do wyboru ten metody był przegląd literaturowy powszechnie stosowanych procedur przedstawiony w Rozdziale I.

#### 2.4.1. Ekstrakcja sekwencyjna metodą BCR

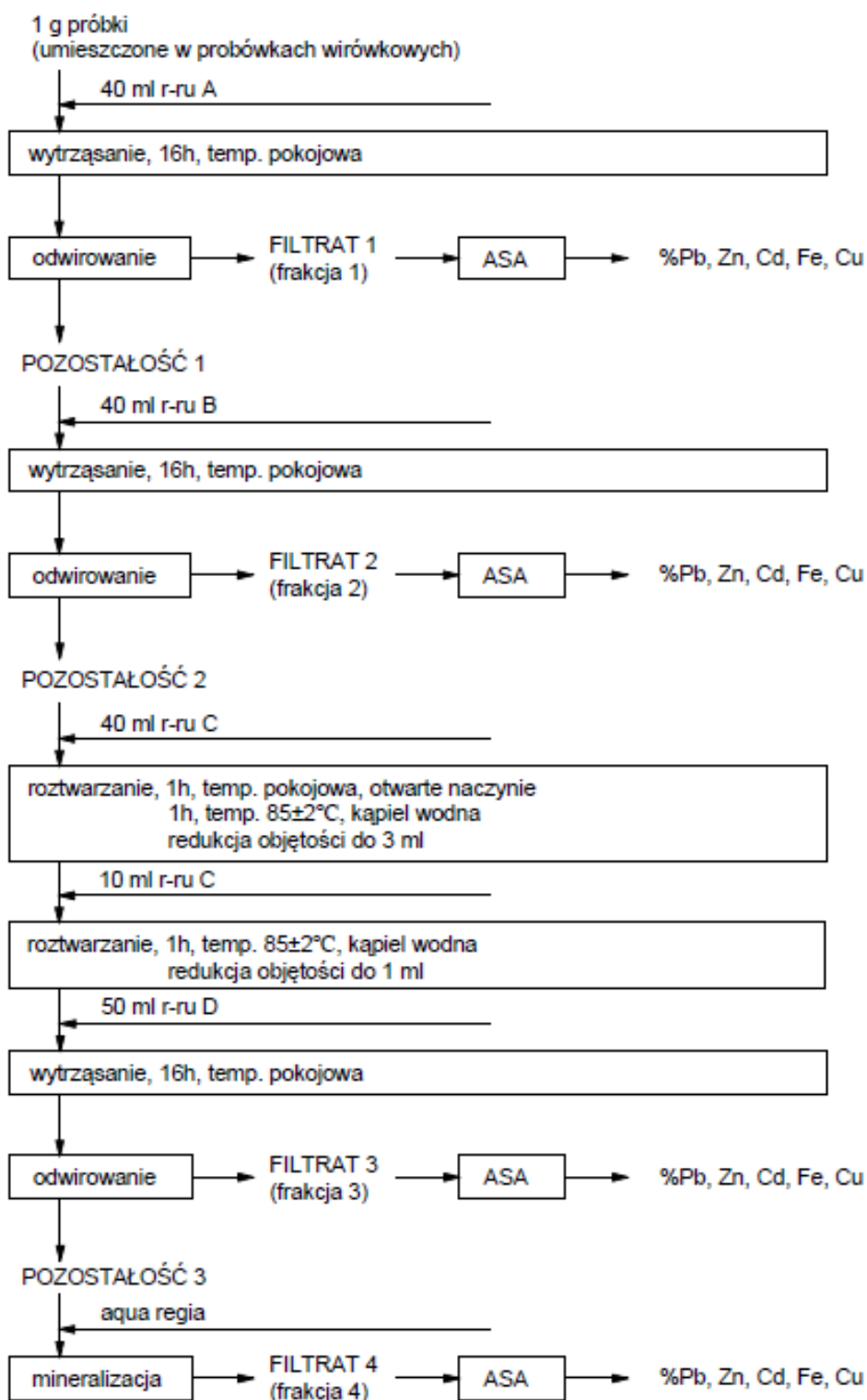
Procedura ekstrakcji sekwencyjnej BCR została wykorzystana do uzyskania informacji na temat potencjalnej mobilności metali ciężkich w badanych materiałach i jednocześnie do zidentyfikowania obecnych form specyjalnych metali. Analizie poddano próbki żużli KPO i KPO SON po przygotowaniu wstępnym, zarówno materiał nierozfrakcjonowany, jak i wszystkie wyodrębnione frakcje o różnej wielkości uziarnienia. Przygotowany do analizy OSAD również został poddany analizie specyjalnej. Ponadto do badań wykorzystano wybrane próbki żużli i osadów otrzymane po przeprowadzonych testach ekstrakcji. Schemat przedstawiający metodykę przeprowadzanej analizy został zaprezentowany na Rys. II. 4.

Odczynniki chemiczne niezbędne do przeprowadzenia analizy zostały przygotowane według następującej metodyki:

- **Roztwór A** stanowił 0,11-molowy roztwór  $\text{CH}_3\text{COOH}$  przygotowany przez odpowiednie rozcieńczenie lodowatego kwasu octowego.
- **Roztwór B** stanowił 0,5-molowy roztwór  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  sporządzony przez rozpuszczenie stałej substancji w wodzie dejonizowanej i następane rozcieńczenie otrzymanego roztworu do wymaganego stężenia.
- **Roztwór C** stanowił 8,8-molowy roztwór  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- **Roztwór D** stanowił 1-molowy roztwór  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  po rozpuszczeniu substancji w wodzie dejonizowanej, korekcie pH do wartości 2, i kolejnym rozcieńczeniu otrzymanego roztworu.

Wszystkie próbki przed wykonaniem analizy zostały zmielone do ziarna analitycznego i odważone ( $1,000 \pm 0,0034\text{g}$ ) do plastikowych, szczelnie zamykanych probówek wirówkowych o pojemności 85 ml. Proces separacji cieczy od pozostałości próbki następował przy użyciu wirówki (20 min, 3000 rpm). Pomiędzy kolejnymi krokami ekstrakcji odwirowania pozostałość po wcześniejszym etapie zadawana była  $20 \text{ cm}^3$  wody dejonizowanej, wytrząsaniu mieszaniny przez 15 min na wytrząsarce, a następnie odwirowaniu (20 min, 3000 rpm). W etapie pierwszym do probówek zostało dodane  $40 \text{ cm}^3$  Roztworu A. Mieszanina była wytrząsana przez 16 godzin w temperaturze pokojowej i po tym czasie ciecz została odwirowana od próbki stałej. Etap drugi wymagał wykorzystania  $40 \text{ cm}^3$  Roztworu B, który również, po wytrząsaniu przez 16 godzin w temperaturze pokojowej z pozostałością stałą z wcześniejszego etapu, został następnie od niego odwirowany. W etapie trzecim  $10 \text{ cm}^3$  Roztworu C zostało dodane do pozostałości próbki z etapu drugiego, która następnie była trawiona przez około 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Następnie, reakcja prowadzona była w temperaturze około  $85^\circ\text{C}$  i po zredukowaniu zawartości probówki do objętości  $3 \text{ cm}^3$  dodano kolejne  $10\text{cm}^3$  roztworu.





Rysunek II. 4. Uproszczony schemat blokowy ekstrakcji sekwencyjnej metodą BCR.

Kolejne trawienie trwało 1 godzinę w temperaturze około 85°C. Po kolejnym zredukowaniu zawartości próbki do objętości 1 cm<sup>3</sup>, i schłodzeniu, do próbki zostało dodane 50 cm<sup>3</sup> Roztworu D. Mieszanina była wytrząsana przez 16 godzin w temperaturze pokojowej i po tym czasie ciecz została odseparowana od próbki stałej. Mineralizacja pozostałości materiału otrzymanej po kroku trzecim została wykonana przy użyciu wody królewskiej. Zastosowano tą samą procedurę mineralizacji wspomaganą mikrofalowo,

co podczas mineralizacji próbki surowej. Mycie odbywało się poprzez dodanie 20 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej do pozostałości, wytrząsaniu mieszaniny 15 min na wytrząsarce, a następnie odwirowaniu (20 min, 3000 rpm).

#### **2.4.2. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)**

W celu określenia składu mineralogicznego badanych materiałów przeprowadzono badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Metoda ta została wykonana z wykorzystaniem dyfraktometru PANalytical X'PERT PRO z lampą Cu (przy napięciu 30 kV i natężeniu 40 mA). Analizie poddano zmielone i nierozfrakcjonowane próbki żużli KPO i KPO SON, a także roztartą próbkę OSADu. Identyfikację faz w badanych próbkach wraz z ich analizą ilościową określono zgodnie z normą PN-EN 13925-1:2007 oraz PN-EN 13925-2:2004, jak przedstawiono w dostarczonym raporcie. Sama analiza została wykonana w Centrum Materiałów Ogniotrwałych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych - Sieć Badawcza Łukasiewicz. Metodyka wraz z otrzymanymi wynikami z wykonanych analiz zostały dostarczone w formie sprawozdania [166].

#### **2.5. Ekstrakcja w układzie ciało stałe – ciecz**

Głównym zagadnieniem procesu ekstrakcji, jak również jednym ze wspomnianych celów rozprawy doktorskiej, było określenie wpływu zmiany wartości wybranych parametrów procesu na wydajność wmywania metali z badanych próbek. W pracy zbadano wpływ takich zmiennych jak: rodzaj i stężenie czynnika ługującego, a także jego pH (dla niektórych czynników), wielkość uziarnienia próbek żużli, stosunek ciała stałego (S) do cieczy (L) S/L, krotność prowadzenia ekstrakcji, czas, temperaturę na wydajność procesu ekstrakcji. Testom wmywania zostały poddane próbki żużli KPO i KPO SON oraz próbka OSADu. Wszystkie materiały zostały wstępnie przygotowane zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 2.1, a do testów ekstrakcji zostały zastosowane w postaci nierozfrakcjonowanej, zmielonej do ziarna analitycznego (żużle) lub roztartej (OSAD). W przypadku badania wpływu wielkości uziarnienia próbek żużli na wydajność procesu, do testów wykorzystano próbki w postaci niezmielonej, frakcjonowane do wielkości ziarna określonej w rozdziale 2.1.3.

Wydajność ługowania wybranych metali obliczono zgodnie z równaniem 5:

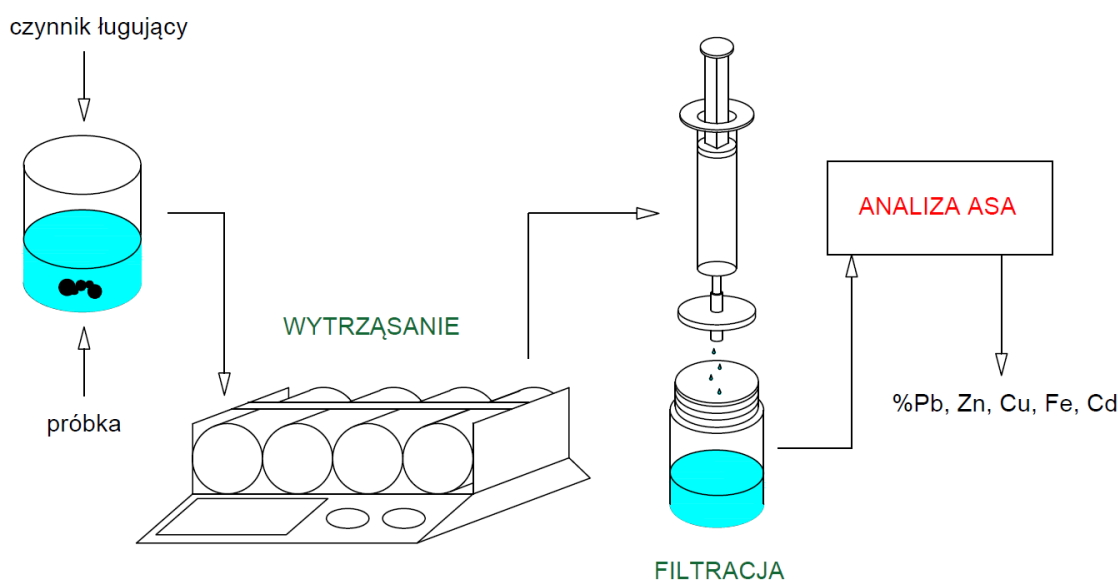
$$\text{Wydajność wmywania} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 [\%] \quad (5)$$

gdzie: C [mg/kg] to zawartość metalu pozostała po ekstrakcji [mg] w 1 kg próbki, C<sub>0</sub> to początkowa (wyjściowa) ilość badanego metalu [mg] w 1 kg próbki. Parametr ten był liczony dla takich metali jak: Pb, Zn, Cu oraz Fe w przypadku próbek KPO i KPO SON oraz Pb, Zn i Cd dla próbki OSADu.

Próby wmywania przeprowadzono dla wybranych czynników ługujących wymienionych dalej w punkcie 2.5.2. oraz (odnośnikowo) dla wody dejonizowanej.

### 2.5.1. Procedura przeprowadzania testu wymywania ciała stałe - ciecz

Do przeprowadzenia pojedynczych testów ekstrakcji w układzie statycznym wykorzystano układ przedstawiony na Rys. II. 5. Szklany, zakręcany pojemnik o pojemności 100 cm<sup>3</sup> pełnił funkcję reaktora, w którym umieszczano: odpowiednią masę badanego materiału, oraz 50 cm<sup>3</sup> czynnika ekstrahującego. Dla tak powstałej mieszaniny badana była wartość pH przy pomocy pH-metru. Roztwór był następnie umieszczany na wytrząsarce, gdzie następowało intensywne jego mieszanie w ustalonym czasie i temperaturze. Prędkość wytrząsania wynosiła 250 rpm. Mieszanina, po zadanym czasie była odstawiana na okres około 15 minut w celu sedymentacji cząstek stałych, a także mierzone były ponownie wartości pH oraz przewodnictwa elektrycznego powstałego roztworu. Ciecz nad osadu pobierana była za pomocą strzykawki zaopatrzonej w mikrofiltracyjny filtr nastrzykawkowy o wielkości porów 0,45 μm, po czym 20 cm<sup>3</sup> takiego roztworu odpipetowywano do plastikowego pojemnika i zakwaszono 2 cm<sup>3</sup> stężonego HNO<sub>3</sub>. Odfiltrowany roztwór był następnie pipetowany do plastikowego pojemnika w ilościach 20 cm<sup>3</sup> i zakwaszany 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu HNO<sub>3</sub>. Roztwór po ekstrakcji solą Na<sub>2</sub>EDTA nie był poddawany zakwaszaniu ze względu na krystalizację, jaka następowała po obniżeniu pH roztworu do wartości poniżej 4. W tak uzyskanym roztworze poekstrakcyjnym oznaczano zawartość wyługowanych metali metodą ASA, co pozwoliło na wyliczenie ilości mg poszczególnych metali wymytych z 1 kg próbki oraz wyznaczenie wydajności ich wymywania wg wzoru (5). Wszystkie próby wymywania były wykonywane w trzech powtórzeniach, z których wyliczano wartość średnią oraz odchylenie standardowe.



Rysunek II. 5. Układ zastosowany do procedury ekstrakcji ciała stałe – ciecz w układzie statycznym.

### 2.5.2. Zmienne parametry procesowe stosowane podczas testów wmywania

W celu zbadania wpływu zmienności parametrów procesowych określonych w rozdziale 2.5 na wydajność procesu ekstrakcji, najistotniejszą kwestią okazało się opracowanie dokładnego harmonogramu przeprowadzania testów, ale również określenie dokładnych wartości stosowanych zmiennych. Badano wpływ zastosowanego czynnika ekstrahującego na wydajność wmywania metali z próbek. Dla każdego z wybranych czynników ługujących przeprowadzono szereg testów z zastosowaniem różnych zmiennych parametrów prowadzenia procesu.

Kolejność badania stosowanych zmiennych, a także dokładne ich wartości będą opisane i przedstawione dalej w rozdziale. Stosowane w testach czynniki ługujące podzielone zostały na trzy grupy/kategorie:

**Grupa I:** czynniki kwasowe (w tym kwasy nieorganiczne oraz organiczne),

**Grupa II:** czynniki kompleksujące (w tym sole disodowe tych związków),

**Grupa III:** czynniki zasadowe/obojętne (w tym sole organiczne oraz nieorganiczne).

Związki chemiczne, które zostały wybrane do badań i należały do wyżej określonych grup zostały przedstawione w Tabeli II. 2.

**Tabela II. 2.** Czynniki ługujące wybrane do wykorzystania w testach ekstrakcji z podziałem na grupy.

Grupa I	HNO <sub>3</sub>	Kwas azotowy(V)
	HCl	Kwas chlorowodorowy
	CH <sub>3</sub> COOH	Kwas octowy
Grupa II	Na <sub>2</sub> -EDTA (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> )	Wersenian disodu, komplekson III (Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego)
	Na <sub>2</sub> -NTA (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NNa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	Sól disodowa kwasu nitrylotrioctowego
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Kwas cytrynowy
Grupa III	NaOH	Wodorotlenek sodu
	NaCl	Chlorek sodu
	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Octan amonu

#### Stężenie czynnika wmywającego

Badano wpływ stężenia czynnika ługującego na wydajność procesu ekstrakcji. Zastosowane wartości stężeń były zależne od wykorzystanego czynnika ługującego i dla każdego wynosiły odpowiednio:

- HNO<sub>3</sub> – 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mol/dm<sup>3</sup>
- HCl – 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mol/dm<sup>3</sup>
- CH<sub>3</sub>COOH – 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 mol/dm<sup>3</sup>
- Na<sub>2</sub>-EDTA – 0,01; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 mol/dm<sup>3</sup>
- Na<sub>2</sub>-NTA – 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08 mol/dm<sup>3</sup>

- $C_6H_8O_7$  – 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 mol/dm<sup>3</sup>
- NaOH – 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mol/dm<sup>3</sup>
- NaCl – 0,43; 0,85; 1,71; 2,56; 3,42; 4,27; 5,13 mol/dm<sup>3</sup>
- $CH_3COONH_4$  – 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 mol/dm<sup>3</sup>

Roztwory o ww. stężeniach wykorzystane były do testów ekstrakcji bez korekty pH. Pozostałe parametry procesu pozostawały stałe: próbka żużli KPO i KPO SON niefrakcjonowana, stosunek ciała stałego do cieczy 1/100 (0,5 g próbki i 50 cm<sup>3</sup> czynnika ługującego), ekstrakcja jednostopniowa, temperatura pokojowa (~25°C), czas wytrząsania 24 godziny.

### **pH czynnika wymywającego (związki z Grupy II)**

Wpływ tego parametru na wydajność ekstrakcji był badany tylko dla czynników kompleksujących, dla których udowodniony jest silny wpływ tego parametru na efektywność procesu, co zostało wspomniane w części literaturowej pracy. Korekta pH odbywała się za pomocą roztworów NaOH oraz HNO<sub>3</sub>. Badania wpływu tego parametru wykonano dla następujących stężeń czynników wymywających: Na<sub>2</sub>-EDTA – 0,15 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO; 0,075 mol/dm<sup>3</sup> dla próbek KPO SON oraz OSADu, Na<sub>2</sub>-NTA – 0,005 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO; 0,01 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON oraz 0,075 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu,  $C_6H_8O_7$  – 0,05 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO; 0,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON; 0,25 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu. pH roztworów ługujących było korygowane do wartości przedstawionych poniżej:

- Na<sub>2</sub>-EDTA – 4, 5, 7, 8, 11
- Na<sub>2</sub>-NTA – 2, 5, 8, 10, 12
- $C_6H_8O_7$  – 2, 4, 8, 10, 12

Pozostałe parametry procesu pozostawały stałe: próbka żużli KPO i KPO SON niefrakcjonowana, stosunek ciała stałego do cieczy 1/100 (0,5 g próbki i 50 cm<sup>3</sup> czynnika ługującego), ekstrakcja jednostopniowa, temperatura pokojowa (~25°C), czas wytrząsania 24 godziny.

### **Wielkość frakcji uziarnienia (próbki KPO i KPO SON)**

Kolejnym zmienianym parametrem, dla którego badano wydajność procesu ekstrakcji, była wielkość uziarnienia próbek KPO i KPO SON. Do badań wykorzystano wcześniej wydzielone frakcje o wielkości uziarnienia:

- > 2 mm
- 2 – 1,6 mm
- 1,6 – 1,0 mm
- 1,0 – 0,6 mm
- 0,6 – 0,25 mm
- < 0,25 mm

Pozostałe parametry procesu pozostawały stałe: stężenie (i pH) czynnika wmywającego:  $\text{HNO}_3$  – 0,5 mol/dm<sup>3</sup>;  $\text{HCl}$  – 2 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO, 2,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 1,5 mol/dm<sup>3</sup>;  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  – 0,15 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO (pH=4); 0,075 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON (pH=4),  $\text{Na}_2\text{-NTA}$  – 0,005 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO (pH=8); 0,01 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON (pH=2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – 0,05 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO (pH=2); 0,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON (pH=4);  $\text{NaOH}$  – 2 mol/dm<sup>3</sup>;  $\text{NaCl}$  – 4,27 mol/dm<sup>3</sup>;  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  – 1,25 mol/dm<sup>3</sup>. Stosunek ciała stałego do cieczy wynosił 1/100 (0,5 g próbki i 50 cm<sup>3</sup> czynnika ługującego), ekstrakcja jednostopniowa, temperatura pokojowa (~25°C), czas wytrząsania 24 godziny.

### **Stosunek ciała stałego do cieczy S/L**

Stosunek ciała stałego do ilości cieczy wykorzystanej w celu ługowania metali był kolejnym parametrem, który został poddany ocenie pod kątem wpływu na wydajność procesu. W tym celu przyjęto następujące wartości S/L:

- 1/50
- 1/100
- 1/200

Przy dostosowywaniu zadanej wartości S/L utrzymywano stałą objętość czynnika ługującego (50 cm<sup>3</sup>) zmieniano natomiast początkową masę próbki, stosując wartości 0,5 g, 0,25 g oraz 1,0 g dla kolejnych badanych stosunków S/L. Pozostałe parametry procesu pozostawały stałe: stężenie (i pH) czynnika wmywającego:  $\text{HNO}_3$  – 0,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbek KPO i KPO SON, 1,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu;  $\text{HCl}$  – 2 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO, 2,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON, 0,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 1,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbek KPO i KPO SON, 0,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu;  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  – 0,15 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO (pH=4); 0,075 mol/dm<sup>3</sup> dla próbek KPO SON oraz OSADu (pH=4),  $\text{Na}_2\text{-NTA}$  – 0,005 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO (pH=8); 0,01 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON (pH=2) oraz 0,075 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu (pH=5),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – 0,05 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO (pH=2); 0,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki KPO SON (pH=4); 0,25 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu (pH=8);  $\text{NaOH}$  – 2 mol/dm<sup>3</sup> dla próbek KPO i KPO SON, 0,5 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu;  $\text{NaCl}$  – 4,27 mol/dm<sup>3</sup> dla próbek KPO i KPO SON, 5,13 mol/dm<sup>3</sup> dla próbki OSADu;  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  – 1,25 mol/dm<sup>3</sup> dla wszystkich badanych próbek. Próbka żużli KPO i KPO SON niefrakcjonowana, ekstrakcja jednostopniowa, temperatura pokojowa (~25°C), czas wytrząsania 24 godziny.

### **Krotność prowadzenia ekstrakcji**

Wielokrotne prowadzenie procesu ekstrakcji również poddano ocenie pod kątem wpływu na wydajność reakcji. W tym celu odważoną masę próbki wmywano świeżą porcją czynnika ługującego, następnie po oddzieleniu ciała stałego od ekstraktu przez odwirowanie (20 min, 3000 rpm) przeprowadzono kolejny proces ekstrakcji przy użyciu

kolejnej porcji czynnika ługującego w tych samych warunkach procesu, jak pierwotnie. Pozostałe parametry procesu dla obu etapów wymywania: stężenia (i pH) czynników ługujących o wartościach takich jakie podano w opisie parametrów użytych do badania stosunku ciała stałego do cieczy S/L, próbka żuźla KPO i KPO SON niefrakcjonowana, temperatura pokojowa (~25°C), czas wytrząsania 24 godziny.

### **Temperatura ekstrakcji**

W celu określenia wpływu temperatury na proces ekstrakcji wykonano testy wymywania metali dla dwóch temperatur:

- ~25°C (temperatura pokojowa)
- 40°C

Pozostałe parametry procesu dla obu etapów wymywania: stężenia (i pH) czynników ługujących o wartościach takich jakie podano w opisie parametrów użytych do badania stosunku ciała stałego do cieczy S/L, próbka żuźla KPO i KPO SON niefrakcjonowana, temperatura pokojowa (~25°C), czas wytrząsania 24 godziny.

### **Czas ekstrakcji**

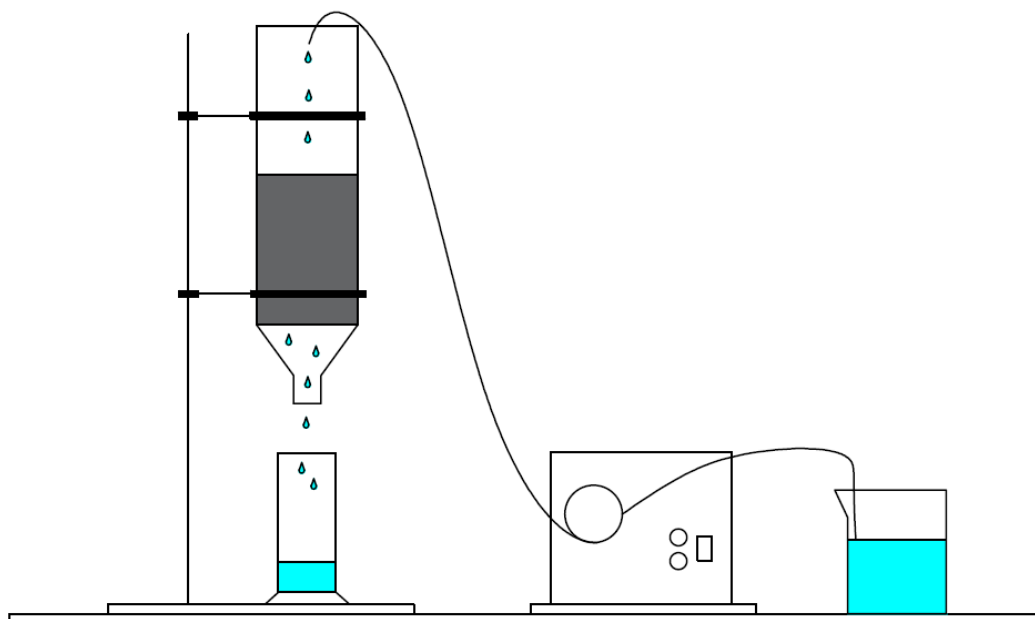
Kolejnym parametrem poddanym badaniu był czas ekstrakcji. W tym celu określono procent wymycia metali z próbek dla poniżej określanego czasu od rozpoczęcia procesu:

- 15 minut
- 30 minut
- 60 minut
- 180 minut
- 360 minut
- 960 minut
- 1440 minut

Pozostałe parametry procesu dla obu etapów wymywania: stężenia (i pH) czynników ługujących o wartościach takich jakie podano w opisie parametrów użytych do badania stosunku ciała stałego do cieczy S/L, próbka żuźla KPO i KPO SON niefrakcjonowana, temperatura pokojowa (~25°C), czas wytrząsania 24 godziny.

## **2.6. Ekstrakcja w kolumnie**

Testy ekstrakcji w kolumnie zostały wykonane przy użyciu szklanej kolumny chromatograficznej o średnicy wewnętrznej 2,3 cm i wysokości 27 cm, wyposażonej w spiek G0 i kran z PTFE. Kolumna w układzie z pompą perystaltyczną stanowiła stanowisko badawcze, które przedstawione jest na Rys. II. 6.



Rysunek II. 6. Schemat układu do procesu wmywania w kolumnie ekstrakcyjnej [52].

Z uwagi na znaczne podobieństwo wyników uzyskanych dla obu badanych żużli, w próbach ekstrakcji prowadzonych w układzie statycznym, do testów ekstrakcji wykonanych w kolumnie wybrano jedną reprezentatywną próbkę, którą był żużel KPO. Próbka OSADu nie została uwzględniona w tym etapie badań, ze względu na fakt, że dawał zbyt duże opory przepływu i wymagałby ekstremalnie małych przepływów czynnika ekstrahującego i bardzo długich czasów ekstrakcji, co zostało stwierdzone w przeprowadzonych, wstępnych próbach. Czynnikiem ługującym był 2-molowy roztwór HCl (bez korekty pH), który w próbach statycznych wykazał najlepszą wydajność procesu ekstrakcji. Zbadano wpływ wybranych zmiennych procesowych na wydajność procesu ekstrakcji w kolumnie: wielkości ziarna żużla, natężenia przepływu dozowanego czynnika wmywającego oraz masy materiału usypywanego w kolumnie. Z uwagi na fakt, że ekstrakcja w kolumnie jest procesem czasochłonnym, ilość przebadanych wartości dla każdego z testowanych parametrów ograniczono do 2, w celach porównawczych.

Eksperymenty w kolumnie przeprowadzono w temperaturze pokojowej ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ). Założona masa żużla KPO, o odpowiednio dobranym uziarnieniu, była umieszczana w kolumnie. Złoże usypane w kolumnie ograniczone było dwiema warstwami bibuły filtracyjnej – na dnie kolumny (jako warstwa ochronna zapobiegająca blokowaniu spieku) oraz na górnej powierzchni warstwy usypanego materiału (w celu zapewnienia równomiernego rozprowadzania dozowanej cieczy na całej średnicy kolumny). Czynniki wmywający dostarczany był od góry kolumny przez rurkę umieszczoną bezpośrednio nad złożem. Odciek z kolumny odbierany był w postaci 100 próbek o objętości  $20\text{ cm}^3$  uzyskiwanych w mierzonych interwałach czasowych. Stężenie Pb, Zn, Cu oraz Fe kolejnych porcjach ekstraktu analizowano za pomocą atomowej spektrometrii



absorpcyjnej ASA. Dla każdej wykonanej próby ekstrakcji wyznaczano skumulowany wskaźnik wymywania, który obliczano zgodnie z równaniem (6) [52]:

$$\alpha = \frac{\sum v_i c_i}{m c_0} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

gdzie:  $\alpha$  - skumulowany wskaźnik wymywania [%],  $v_i$  - objętość pobieranych próbek odcieku [ $\text{cm}^3$ ],  $c_i$  - stężenie poszczególnych metali w pobranym odcieku [ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ],  $m$  - masa złoża wykorzystana w teście [g],  $c_0$  - początkowa (wyjściowa) ilość badanego metalu [mg] w 1 g próbki.

### **Natężenie przepływu czynnika ługującego**

Badano wpływ natężenia dozowania czynnika ługującego do kolumny na skumulowany wskaźnik wymywania metali. Stosowano przy tym takie wartości natężenia przepływu, które uniemożliwiały spiętrzanie cieczy nad górną granicą złoża. W celu określenia wpływu badanego parametru na wydajność procesu, 2-molowy roztwór HCl był dozowany przez pompę perystaltyczną w sposób ciągły do kolumny ze złożem o masie 20 g i ziarnem żużla o frakcji wielkości 1,6 – 1,0 mm. Badane wartości natężenie przepływu kwasu wynosiły: 5  $\text{cm}^3/\text{min}$  oraz 3  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

### **Masa usypywanego złoża w kolumnie**

Kolejnym parametrem dla którego zmienianej wartości określano wpływ na wydajność procesu ekstrakcji w kolumnie była masa usypanego materiału w kolumnie. Stosowano dwie różne masy żużla o wielkości uziarnienia 1,6 – 1,0 mm: 20 g, oraz 40 g. Natężenie przepływu było jednakowe w obu testach i wynosiło 5  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

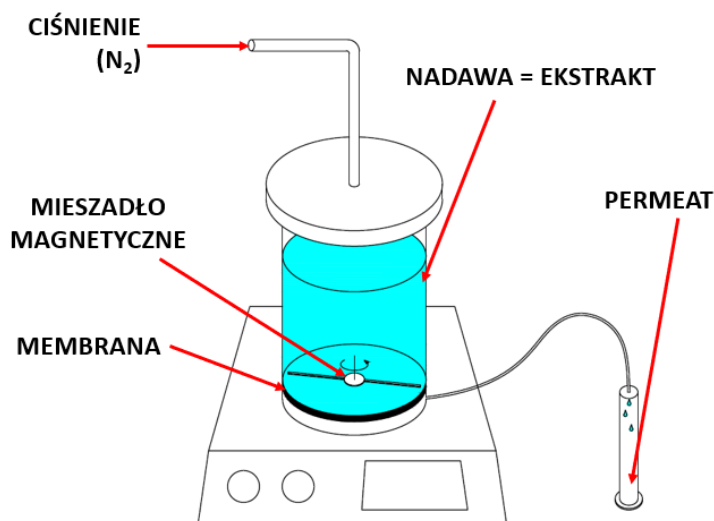
### **Wielkość frakcji uziarnienia złoża**

Ostatnim parametrem, którego wpływ na wydajność została zbadana była wielkość frakcji uziarnienia. W testach zastosowano dwie wielkości frakcji: 1,6 – 1,0 mm oraz 2,0 – 1,6 mm. Wybór tych dwóch frakcji podyktowany był faktem, że przy zastosowaniu mniejszych frakcji nie zaobserwowano dostatecznego przepływu czynnika ługującego przy stosowanych szybkościach podawania czynnika na kolumnę (warstwa roztworu ługującego spiętrzała się stopniowo nad górną granicą złoża przy praktycznym braku wypływu). Pozostałe parametry zostały ustawione na wartości: 5  $\text{cm}^3/\text{min}$  oraz 20 g masy usypowej złoża.

## **2.7. Nanofiltracja roztworów poekstrakcyjnych**

W celu zbadania możliwości dalszego zateżnienia metali w uzyskanych metodą ekstrakcji roztworach zastosowano proces nanofiltracji (NF). Układ wykorzystany do testów NF przedstawiony jest na Rys. II. 7. Układ ten składał się ze stalowej celi membranowej typu „dead-end”, mającej formę cylindra o średnicy wewnętrznej 7,6 cm, wysokości 11,5 cm, maksymalnej pojemności 400  $\text{cm}^3$ , z zamieszczonym wewnątrz

elementem mieszającym poruszającym za pomocą mieszadła magnetycznego. W dolnej części celi zamontowana była membrana, umieszczona na stalowym spieku, której powierzchnia czynna wynosiła 45,36 cm<sup>2</sup>. Nadawa (roztwór poekstrakcyjny) umieszczana była w celi i pod wpływem ciśnienia transmembranowego wywoływanego sprężonym azotem następował przepływ permeatu przez membranę. W testach wykorzystano cienkowarstwową kompozytową membranę nanofiltrycyjną firmy SUEZ oznaczoną symbolem DL, wykonaną z poliamidu, i podczas trwania procesu stosowano mieszanie przy pomocy mieszadła umieszonego tuż nad powierzchnią membrany.



**Rysunek II. 7.** Schemat układu membranowego pracującego w trybie dead-end zastosowanego w testach nanofiltracji.

Przed przystąpieniem do właściwych testów, umieszczona w celi membrana była kondycjonowana wodą dejonizowaną w zakresie ciśnień transmembranowych  $\Delta p = 10 - 20$  bar. Zarówno dla czystej wody, jak i dla roztworów poddawanych nanofiltracji wyznaczano strumień permeatu, według równania (7):

$$J_v \text{ lub } J_w = \frac{V}{A \cdot t} \quad (7)$$

gdzie:  $J_v$  to strumień permeatu (dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h);  $J_w$  strumień wody (dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h);  $V$  objętość uzyskanego permeatu (dm<sup>3</sup>),  $A$  – powierzchnia czynna membrany (m<sup>2</sup>), a  $t$  – czas filtracji (h). Efektywność procesu separacji była oceniana za pomocą współczynnika retencji ( $R$ ) obliczanego na podstawie równania (8) dla każdego z analizowanych metali.

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

gdzie:  $R$  to współczynnik retencji (%);  $c_p$  – stężenie analizowanego metalu w permeacie (mg/cm<sup>3</sup>),  $c_n$  – stężenie analizowanego metalu w nadawie (mg/cm<sup>3</sup>). Wartości stężeń Pb, Zn, Cu, Fe oraz Cd w uzyskanych roztworach określano z zastosowaniem analizy ASA.

Roztwory poekstrakcyjne poddawane procesowi nanofiltracji zostały wybrane na podstawie wyników uzyskanych podczas procesów ekstrakcji prowadzonych w układzie statycznym. Aby uzyskać wymaganą, dostatecznie dużą objętość roztworów poekstrakcyjnych wytypowanych do testów nanofiltracji, ponownie wykonano procesy

ekstrakcji w wybranych warunkach procesowych. Dla każdej badanej próbki wybrano jeden środek wymywający z każdej grupy ekstrahentów. Postanowiono również przetestować wpływ pH na efektywność procesu NF. Po otrzymaniu odpowiednich ekstraktów, ich pH zostało skorygowane do zakładanych wartości przed umieszczeniem roztworów w celi membranowej. Warunki procesu, w których uzyskano każdy z ekstraktów, a także wartości pH, do których korygowano roztwory, przedstawiono w Tabeli II. 3. Po skorygowaniu pH, w niektórych roztworach doszło do wytrącenia osadu. W takich przypadkach zastosowano wstępną filtrację przez membranę mikrofiltracyjną o wielkości porów 0,45  $\mu\text{m}$ , a otrzymany, klarowny permeat stanowił nadawę procesu nanofiltracji. Objętość roztworu umieszczanego w celi membranowej wynosiła 300  $\text{cm}^3$ , a stosowane ciśnienie operacyjne wynosiło 14 bar. W każdym z przeprowadzanych testów membranowych pobierano 10  $\text{cm}^3$  permeatu, dla których prowadzono pomiar czasu poboru w celu określenia strumienia permeatu  $J_v$ .

**Tabela II. 3.** Wykorzystane ekstrakty i warunki w jakich zostały przygotowane do celów nanofiltracji.

Grupa czynników wymywających	Próbka	Czynnik	Stężenie czynnika [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ]	Pozostałe parametry	Wartości pH uzyskane po korekcie
Grupa I	KPO	HCl	2	Wielkość ziarna niefrakcjonowana S/L = 1/100 T = 25°C t = 24 h	2, 3, 4, 6, 8
	KPO SON	HCl	2,5		
	OSAD	HNO <sub>3</sub>	1,5		
Grupa II	KPO	Na <sub>2</sub> EDTA	0,150	Wielkość ziarna niefrakcjonowana pH=4 S/L = 1/100 T = 25°C t = 24 h	4, 5, 6, 8, 10
	KPO SON		0,075		
	OSAD		0,075		
Grupa III	KPO	NaOH	2	Wielkość ziarna niefrakcjonowana S/L = 1/100 T = 25°C t = 24 h	2, 3, 4, 6, 8
	KPO SON		2		
	OSAD		0,5		

## **2.8. Charakterystyka membrany**

Przepuszczalność membrany NF dla wody dejonizowanej, charakteryzująca jej właściwości transportowe została określona w zakresie ciśnień transmembranowych 10 – 20 bar, tak jak wspomniano w podrozdziale 2.7. Ponadto, w badaniach membrany nanofiltrycyjnej wyznaczono jej potencjał zeta przy różnych wartościach pH, w zakresie  $\text{pH} = 2 - 11$ . Badanie to wykonano za pomocą analizatora elektrokinetycznego SurPASS™ (Anton Paar, Graz, Austria) wyposażonego w celę do próbek stałych i system miareczkowania. Pomiary przeprowadzono przy użyciu 0,001-molowego roztworu KCl pod strumieniem azotu. pH dostosowano automatycznie za pomocą 0,05-molowych roztworów HCl i NaOH. Badaniom poddano zarówno nową, nieużywaną membranę namoczoną w wodzie dejonizowanej, jak również membranę po procesie nanofiltracji. Dzięki tej metodzie, możliwe było również wyznaczenie punktu izoelektrycznego membrany.

## ROZDZIAŁ III – WYNIKI I DYSKUSJA

### 1. Charakterystyka próbek

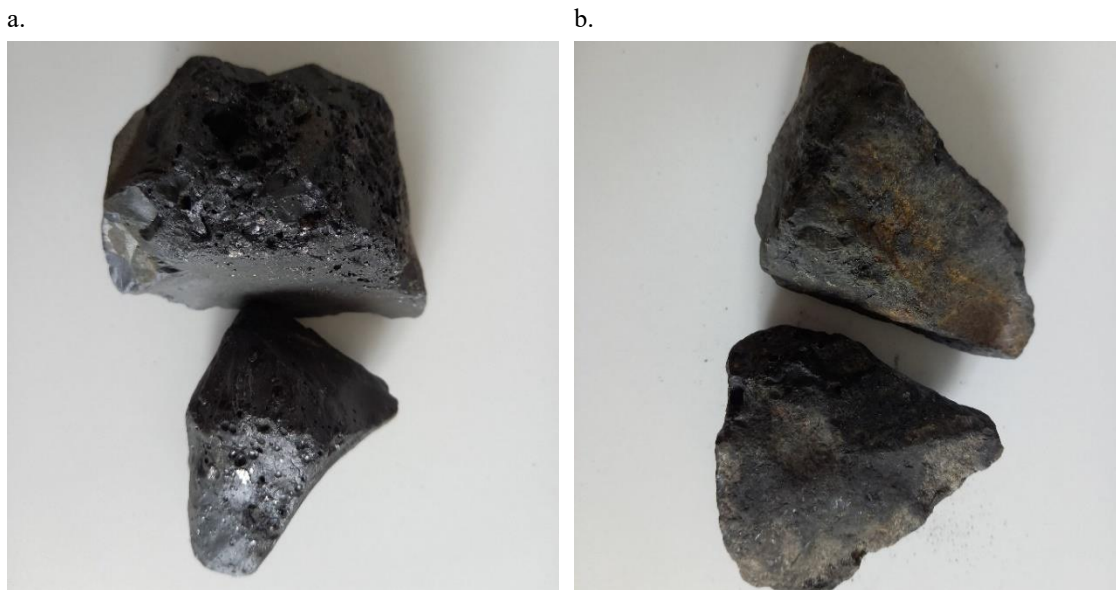
#### 1.1. Wygląd zewnętrzny badanych odpadów

##### 1.1.1. Żużel KPO i KPO SON

Obie próbki żużli mają postać twardych, ciemnych w kolorze materiałów skalnych, odpornych na ręczne rozdrabnianie lub kruszenie. Bryły żużla przybierają nieregularne kształty i rozmiary, więc pod tym względem trudno jest określić jakąkolwiek powtarzalność w poszczególnych elementach. Drastyczne warunki panujące w Krótkim Piecu Obrotowym podczas przerobu odpadów rafineryjnych znacząco wpływają na ostateczną formę powstającego w piecu żużla. Zastosowana temperatura, atmosfera redukująca/utleniająca lub szybkość przemian zachodzących w piecu mogą być czynnikami, które bezpośrednio wpływają na obecność i zawartość form krystalicznych lub amorficznych w powstałych żużlach. Obecność takich form znacząco wpływa na końcowe właściwości fizyczne i chemiczne powstałego materiału odpadowego [46, 167, 168]. Próbka KPO charakteryzuje się czarną barwą z widocznym połyskiem na całej powierzchni, a także metalicznymi wtrąceniami o różnych rozmiarach (Rys. III.1a). Czasem, na materiałach odpadowych podobnego typu obserwowano również wtrącenia faz o barwie białej lub niebieskiej [45, 168]. Makroskopowa ocena powierzchni próbki KPO wskazała na znaczną różnorodność tekstur powierzchni, kształtu, koloru, a także ilości wtrąceń metalicznych, czy też ceramicznych, zaobserwowanych na konkretnym kawałku materiału. Z jednej strony na obserwowanym elemencie żużla zauważyć można gładką powierzchnię względnie jednolitą w kolorze, aby z drugiej strony zauważyć nierówną powierzchnię, charakteryzującą się obecnością dużej liczby wypustek i ostrych krawędzi, a także wgłębień i widocznych porów.

Żużel KPO SON ma kolor ciemno popielaty i był zauważalnie jaśniejszy niż materiał omówiony wcześniej. W odpadzie tym nie występują wyraźne metaliczne wtrącenia i połysk, a w przeciwieństwie do próbki KPO, na powierzchni KPO SON dobrze widoczne są jasnobrązowe i jasnoszare (białawe) wtrącenia przybierające formę „smug” o nieregularnych kształtach (Rys. III.1b). Ta odmienna w stosunku do żużla KPO kolorystyka, może świadczyć o obecności powstałych w wyniku składowania faz wtórnych [168]. Powierzchnia żużla KPO SON znacznie różni się od powierzchni próbki KPO. W tym przypadku prawie cała próbka KPO SON jest pokryta stosunkowo jednorodną strukturą, która jest szorstka w dotyku, z delikatnie wybrzuszoną się strukturą obecną na całej powierzchni materiału. Nie ma ostrych krawędzi ani gładkich powierzchni. Bryła nie wykazuje również obecności widocznych porów i charakteryzuje się nieco większą kruchością warstwy wierzchniej. Jest to typowy wygląd, jaki

przybierają żużle wytwarzane podczas rafinacji ołowiu i zdeponowane na składowisku odpadów [71, 160, 168].



**Rysunek III. 1.** Próbkki żużla a. KPO, b. KPO SON pobrane z HCM.

Pewne obserwowane różnice w wyglądzie i strukturze obu żużli mogą wynikać ze zmiennego charakteru produkcji huty, ale także z czasu składowania tych materiałów na składowisku. Trafiający tam żużel mógł charakteryzować się mniejszym połyskiem, co mogłoby wskazywać na zmniejszoną zawartość wtrąceń czystego metalu lub związków metalicznych w materiale. Nie jest to jednak pewna przyczyna, ponieważ brak połysku na powierzchni ziarna mógł także być spowodowany utworzeniem wierzchniej warstwy związków metali (najczęściej form tlenowych) w wyniku kontaktu materiału z powietrzem. Różnica w wyglądzie obu żużli mogła być również spowodowana możliwą zmianą składu chemicznego żużla magazynowanego na składowisku w porównaniu z tym pobranym bezpośrednio z produkcji. Czynniki takie jak obecność atmosfery utleniającej, czas, temperatura, potencjał red-ox i pH środowiska, obecność katalizatora (np. światło) są uznawane za jedne z tych, które mogą powodować zmiany w składzie chemicznym i formach występowania obecnych w materiale pierwiastków, co może wpływać na wygląd i strukturę materiału. Zauważona różnica w kruchości między dwoma żużlami – mimo że niewielka – została potwierdzona również w późniejszych badaniach nad charakterystyką próbki i przygotowaniem ich do testów wmywania. Na przykładzie etapu mielenia próbek do ziarna analitycznego jednej z wyodrębnionych wcześniej frakcji ziarnowych obu żużli, zauważono wyraźną różnicę w wielkości uzyskanego ziarna po określonym czasie trwania procesu, a także mniejszą ilość najmniejszej frakcji żużla KPO przesiewanej przez sito 0,06 mm.

Tylko nieliczne prace przedstawiają badania porównawcze żużli pobranych bezpośrednio z pieca i żużli składowanych na składowiskach [45]. Najczęściej badacze koncentrują się głównie na żużlach gromadzonych już na wysypiskach, ich analizie

jakościowej i ilościowej pod względem składu chemicznego i fazowego, a także potencjału uwalniania obecnych metali w funkcji czasu składowania [72, 168].

### 1.1.2. Osad ponutralizacyjny

Dostarczona próbka osadu wykazuje znaczną zawartość wilgoci i charakteryzuje się drobnoziarnistą budową. Osad przybiera popielaty kolor ze znacznym przyciemnieniem barwy ze względu na obecność wody w próbce, co jest typowe dla tego rodzaju odpadów wytwarzanych w hucie [47]. Struktura osadu jest dość zwarta, co może wynikać z wyższego ciśnienia działającego na masę odpadów, ale próbka wykazuje możliwość odkształcenia przy dotknięciu. Po dostarczeniu materiał miał formę agregatów o różnej wielkości i nieregularnych kształtach, przypominających strukturą materiał ilasty (Rys. III. 2).



Rysunek III. 2. Osad ściekowy pobrany z prasy filtracyjnej Zakładowej Oczyszczalni Ścieków.

## 1.2. Właściwości fizykochemiczne próbek

Tabela III. 1. przedstawia właściwości fizykochemiczne, takie jak pH, wilgotność, pozostałość po prażeniu wziętych do badań próbek.

Tabela III. 1. Właściwości fizykochemiczne próbek KPO, KPO SON oraz OSADu.

Właściwości	KPO	KPO SON	OSAD
pH	9,29±0,038	9,68±0,006	8,43±0,055
Wilgotność <sup>1</sup> [%]	0,04±0,009	1,22±0,079	45,9±0,12
Wilgotność <sup>2</sup> [%]	0,002±0,0012	1,06±0,115	44,65±0,20
Pozostałość po prażeniu [%]	103,1±0,11	104,0±0,21	89,3±0,22

<sup>1</sup> obliczona dla próbek suszonych w 105°C

<sup>2</sup> obliczona dla próbek powietrzno-suchych

Zawartość wilgoci wynosiła 0,04% dla próbki KPO i 1,22% dla KPO SON przy jednocześnie dość znaczącej różnicy w porównaniu z próbkami suszonymi na powietrzu.

Tak duża różnica w zawartości wilgoci między tymi dwoma materiałami może być spowodowana ich pochodzeniem. Próbką KPO pobrana bezpośrednio z pieca posiadała znacząco niższą zawartość wilgoci w materiale w porównaniu z próbką KPO SON najprawdopodobniej przez jej pochodzenie. Próbką pobrana ze składowiska odpadów wykazywała prawie 30-krotnie wyższą zawartość wilgoci, którą prawdopodobnie można przypisywać dłuższemu okresowi ekspozycji na działanie atmosfery w przeciwieństwie do próbki KPO. Relatywnie duża zawartość wilgoci w OSADzie jest dość często spotykana w próbkach osadu poneutralizacyjnego [129]. pH badanych materiałów wynosiło ponad 9 dla próbek żużli i ponad 8 dla próbki OSADu. Na podstawie tego badane materiały można określić jako próbki o charakterze alkalicznym. Różnica w pH między żużlami KPO i KPO SON nie była znacząca, jednak wskazywała na delikatnie bardziej alkaliczny charakter próbki KPO SON.

Pozostałość po prażeniu w temperaturze 550°C próbek KPO i KPO SON wynosiła odpowiednio 103,1% i 104,0% masy początkowej. Nieznaczny wzrost masy próbek żużli może być skutkiem utleniania zredukowanych form metali (na przykład form siarczkowych utleniających do siarczanów) przez obecność tlenu. W przypadku próbek OSADu pozostałość po prażeniu wynosiła 89,3% w stosunku do masy początkowej i fakt ten mógłby świadczyć o pewnej zawartości substancji organicznych w materiale, które w zadanych warunkach zostają rozłożone do związków gazowych.

### 1.3. Analiza sitowa

W tabelach III.2 i III.3 przedstawiono wyniki analizy sitowej przeprowadzonej dla próbek żużla KPO oraz KPO SON.

Tabela III. 2. Analiza sitowa próbki KPO.

Wymiar otworów sita, mm	Masa materiału pozostającego, g ( $R_i$ )	Procent materiału pozostającego, % $(\frac{R_i}{M_i} \cdot 100)$	Suma mas przechodzących, % $(100 - \sum \frac{R_i}{M_i} \cdot 100)$
0	62,0	12,5	12,5
0,102	25,3	5,1	17,6
0,2	8,9	1,8	19,4
0,25	10,9	2,2	21,6
0,3	12,9	2,6	24,2
0,43	10,4	2,1	26,3
0,5	17,4	3,5	29,8
0,6	15,4	3,1	32,9
0,8	34,2	6,9	39,8
1	80,4	16,2	56,0
1,6	134,5	27,1	83,1
2	83,9	16,9	100,0
$M_i$	496,2		



Separacja materiałów mielonych ze względu na wielkość uziarnienia wykazała znaczącą różnicę między badanymi próbkami. W porównaniu z próbką żużla pochodzenia składowiskowego, żużel KPO miał zwiększony udział frakcji o większych rozmiarach, zwłaszcza frakcji 2 mm, a także frakcji najmniejszej (< 0,102 mm). Z kolei procentowa zawartość frakcji pośrednich była nieco wyższa w próbce KPO SON. Rozbieżności między próbkami sugerują pewne możliwe różnice w twardości (jak wspomniano w Rozdziale III podrozdziale 1.1.1.) i jednorodności materiału.

**Tabela III. 3.** Analiza sitowa próbki KPO SON.

Wymiar otworów sita, mm	Masa materiału pozostającego, g (R <sub>i</sub> )	Procent materiału pozostającego, % $\left(\frac{R_i}{M_i} \cdot 100\right)$	Suma mas przechodzących, % $\left(100 - \sum \frac{R_i}{M_i} \cdot 100\right)$
0	50,2	10,1	10,1
0,102	29,3	5,9	16,0
0,2	11,4	2,3	18,3
0,25	14,9	3,0	21,3
0,3	16,9	3,4	24,7
0,43	16,4	3,3	28,0
0,5	23,8	4,8	32,8
0,6	23,8	4,8	37,6
0,8	46,7	9,4	47,0
1	113,2	22,8	69,8
1,6	131,1	26,4	96,2
2	18,9	3,8	100,0
M <sub>i</sub>	496,6		

Przeprowadzenie analizy sitowej i wskazanie procentowej zawartości poszczególnych wielkości ziaren w materiale było podstawą do wyodrębnienia sześciu wybranych frakcji, o zbliżonym udziale procentowym w badanych materiałach, które miały być wykorzystane do dalszych testów wmywania. Wybrano frakcje o wielkościach ziaren: > 2,0 mm, 2,0 – 1,6 mm, 1,6 – 1,0 mm, 1,0 – 0,6 mm, 0,6 – 0,25, < 0,25 mm, a ich udział procentowych w obu próbkach jest przedstawiony w Tabeli III. 4.

**Tabela III. 4.** Zawartość procentowa wyodrębnionych frakcji próbek KPO i KPO SON.

Frakcja, mm	KPO, %	KPO SON, %
> 2,0	16,9	3,8
2,0 – 1,6	27,1	26,4
1,6 – 1,0	16,2	22,8
1,0 – 0,6	10,0	14,2
0,6 – 0,25	10,4	14,5
< 0,25	19,4	18,3

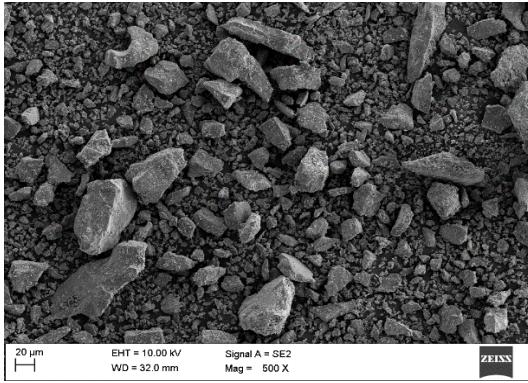
#### 1.4. Obrazowanie SEM oraz mikroanaliza rentgenowska EDS

Przykładowe obrazy SEM wykonane w trybie SE, dla próbek KPO, KPO SON, OSADu, a także próbki KPO po ługowaniu roztworem HCl o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup> przedstawione w powiększeniu 500x, oraz 1000x zaprezentowane są na Rys. III.3. Ponadto, zdjęcia w mikroobszarach wykonanych w trybie BSE, wraz z widmami EDS otrzymanymi dla wszystkich wspomnianych wyżej próbek są przedstawione na Rys. III. 4, III. 5, III. 6, oraz III. 7.

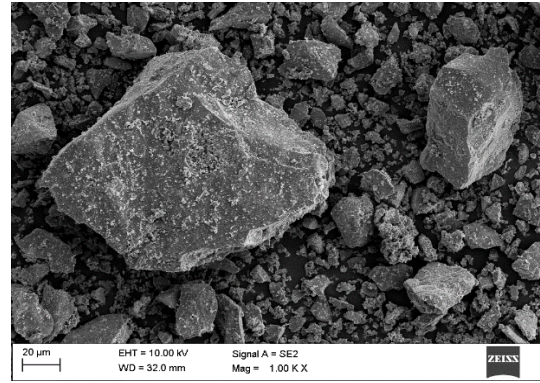
Obrazy mikroskopowe powierzchni próbek KPO oraz KPO SON (Rys. III.3a, III. 3b, III. 3c, III. 3d) przed procesem ługowania wykazują nieregularną strukturę ziarna, przy jednoczesnej obecności bardzo drobnych ziaren zauważalnych na powierzchni większych obiektów próbki (zwłaszcza dla próbki KPO). Oba materiały charakteryzują się brakiem widocznych porów lub kanałów i wykazują zauważalną niejednorodność pod względem wielkości ziaren w rozrzucie ich rozmiaru od bardzo drobnych cząstek do wielkości ponad 100 μm (dla próbki KPO) oraz max. 60 μm (dla próbki KPO SON). Jednocześnie próbka KPO SON wydaje się wykazywać większe rozdrobnienie cząstek. Cechy opisywane dla obu próbek są często przedstawiane przez innych badaczy obserwujących morfologię żużli z hutnictwa cynku i ołowiu, jednocześnie sugerując, że tego typu cechy mogą wynikać z procesu technologicznego i niekontrolowanego tworzenia się żużla [132]. Ponadto rozróżnienie w wielkości ziaren między próbkami mogłoby potencjalnie wskazywać na większą kruchość KPO SON, który w wyniku procesu mielenia dostarcza większej ilości drobnych ziaren. Może być to bezpośrednio związane z procesami wietrzenia materiałów podczas składowania odpadów na składowisku. Znaczące różnice w ostrościach krawędzi ziaren obu materiałów nie są obserwowane, jednak na przedstawionych obrazach próbka KPO charakteryzuje się większą ilością ostrzejszych krawędzi widocznej na obserwowanych cząstkach. Więcej obrazów SEM zostało przedstawionych i opisanych w osobnym artykule. Ponadto zaprezentowane zostały inne zdjęcia wykonane w mikroobszarach wraz z analizą ilościową pierwiastków i mapami ich rozkładu [169].

Obrazy SEM wykonane dla próbki OSADu (Rys. III. 3e oraz III. 3f) wykazują bardzo złożoną morfologię analizowanego materiału. Na przedstawionych obrazach większość obecnych cząstek materiału charakteryzuje się nieregularnym kształtem. Nieregularne cząstki materiału o różnych rozmiarach przylegają do siebie i łączą się, tworząc większe agregaty. Próbka OSADu wykazuje największą jednorodność pod względem wielkości cząstek, które jednocześnie mają najmniejszy rozmiar ze wszystkich badanych próbek. Ich kształt jest sferoidalny i można zauważyć, że są to głównie agregaty cząstek o wymiarach nie przekraczających 20 μm. Podobnie jak w przypadku próbek żużli, inne zdjęcia SEM, zdjęcia w mikroobszarach wraz z analizą pierwiastkową oraz mapy rozkładu dla próbki OSADu również zostały przedstawione i opisane w opublikowanej pracy [170].

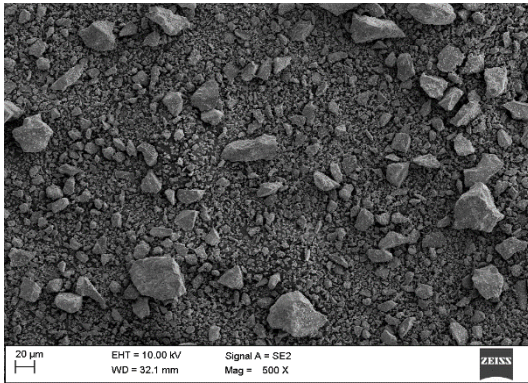
a.



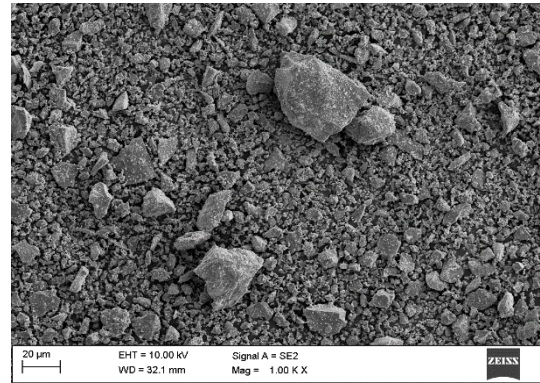
b.



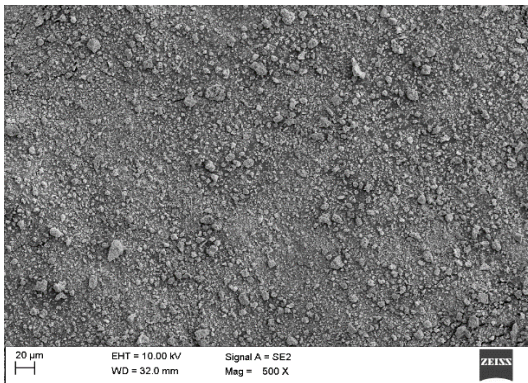
c.



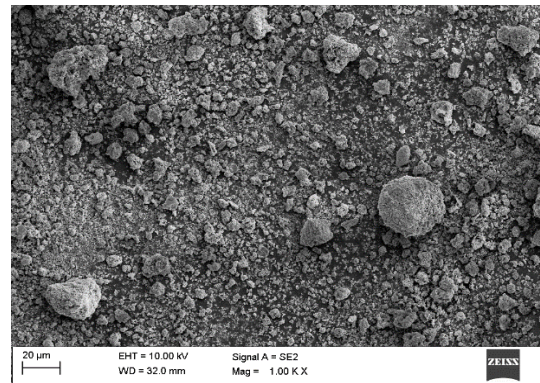
d.



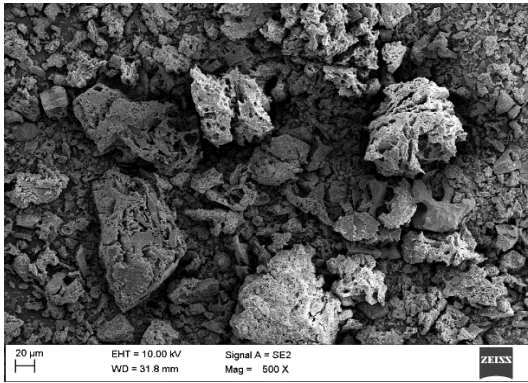
e.



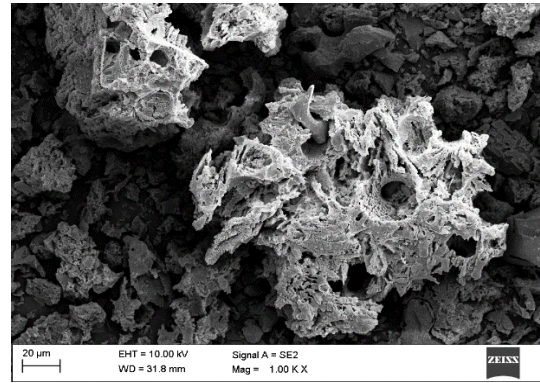
f.



g.



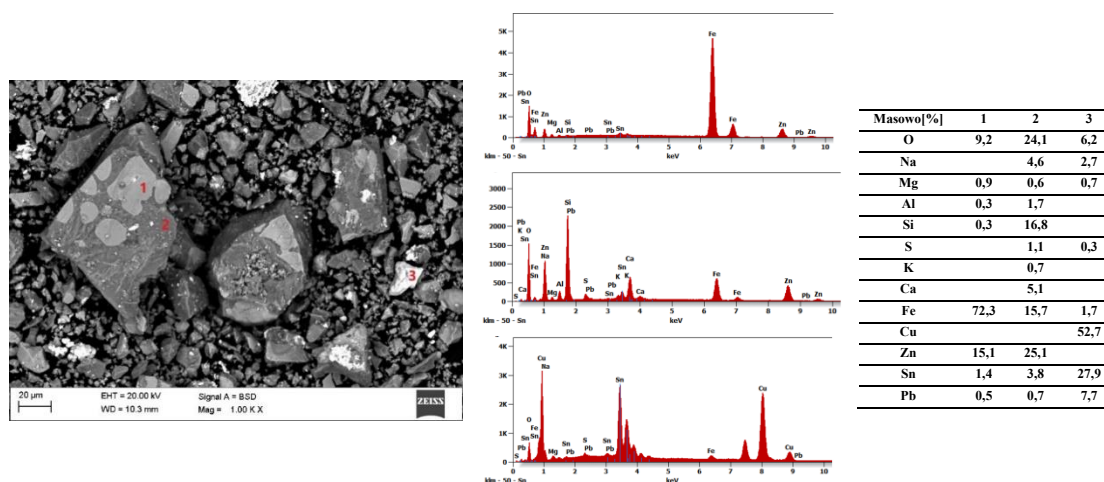
h.



Rysunek III. 3. Przykładowe obrazy SEM próbek żużli i osadu wykonane w powiększeniach, odpowiednio, 500x i 1000x: a. i b. KPO, c. i d. KPO SON, e. i f. OSAD, g i h. KPO po ługowaniu.

Morfologia próbki żużla KPO poddanego procesowi ługowania za pomocą kwasu, istotnie różni się względem surowych próbek KPO oraz KPO SON. Zauważono, że cząstki charakteryzują się dużą ilością różnej wielkości porów i kanałów, a jednocześnie wykazują znaczne zróżnicowanie w kształcie. Rozrzut w wielkości cząstek wydaje się być niezmienny w stosunku do surowej próbki żużla. Obserwowane są liczne, porowate cząstki sferoidalne oraz lite cząstki o nieregularnym kształcie z wyraźną budową płytkową. Wyraźna różnica w przejaśnieniach na powierzchni próbki, w porównaniu z surowym żużlem, może wskazywać na odmienny skład chemiczny.

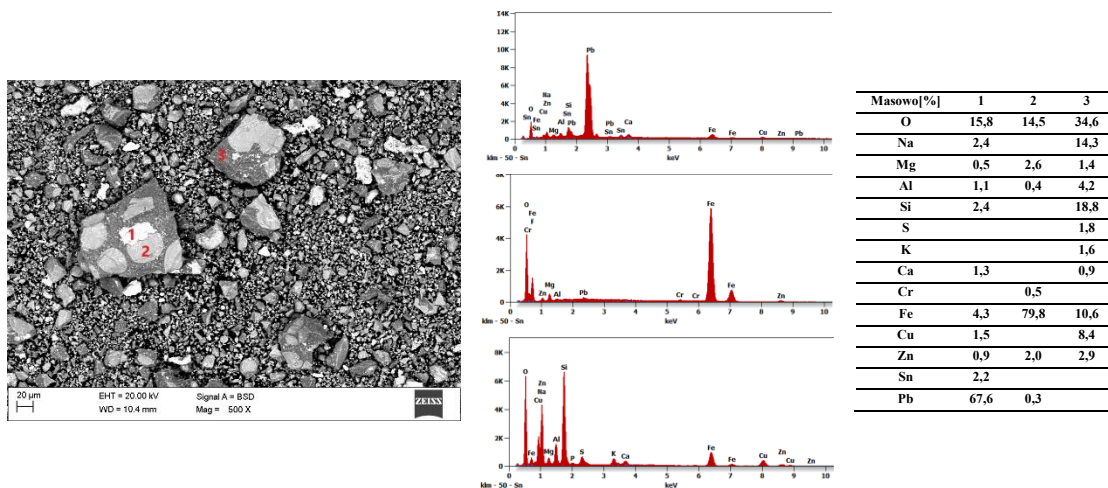
Wykonanie zdjęć mikroobszarów z wykorzystaniem detektora EDS pozwoliło na określenie składu chemicznego w wybranych, zaznaczonych na zdjęciu punktach pomiarowych badanych próbek. Dla przykładowego mikroobszaru próbki KPO (Rys. III.4) stwierdzono obecność takich metali jak Fe, Zn, Cu, Pb oraz Sn w znaczących ilościach, ale nie większych niż 72,3%. Pozostałe obecne metale jak Na, Mg, Al, K, Ca wykazują znacznie mniejszą, a nawet śladową zawartość w podanych punktach. Ponadto stwierdzono obecność znacznej ilości tlenu (nie więcej niż 24,1%), a także krzemu (nie więcej niż 16,8%). Prawdopodobna staje się zatem teoria, że w badanych miejscach mogą istnieć formy glinokrzemianowe (na przykład w punkcie 1 lub 2) lub proste formy tlenowe (na przykład w punkcie 3).



**Rysunek III. 4.** Przykładowy obraz SEM powierzchni żużla KPO w powiększeniu 1000x wraz z widmami EDS dla punktów pomiarowych.

Dla przedstawionego mikroobszaru próbki KPO SON (Rys. III.5) widmo EDS dla punktu 1 wykazuje wyraźne piki Zn, Pb, Sn, Fe, Si, Ca, Al oraz Cu i Mg. Wysoka zawartość Pb oraz O czy Si mogłaby wskazywać na obecność tlenków lub też krzemianów (lub form glinokrzemianowych) tego metalu. Widmo otrzymane dla punktu 2 zaznacza nieco inny skład pierwiastkowy niż punkt 1. Dominujące piki Fe, O i ich wysoka zawartość w badanym punkcie mogą sugerować obecność faz żelazowych lub tlenków żelaza. Punkt 3 z kolei przedstawia wyraźnie widoczne piki krzemu z tlenem, co mogłoby wskazywać na obecność krzemianów (np. krzemionki) lub też

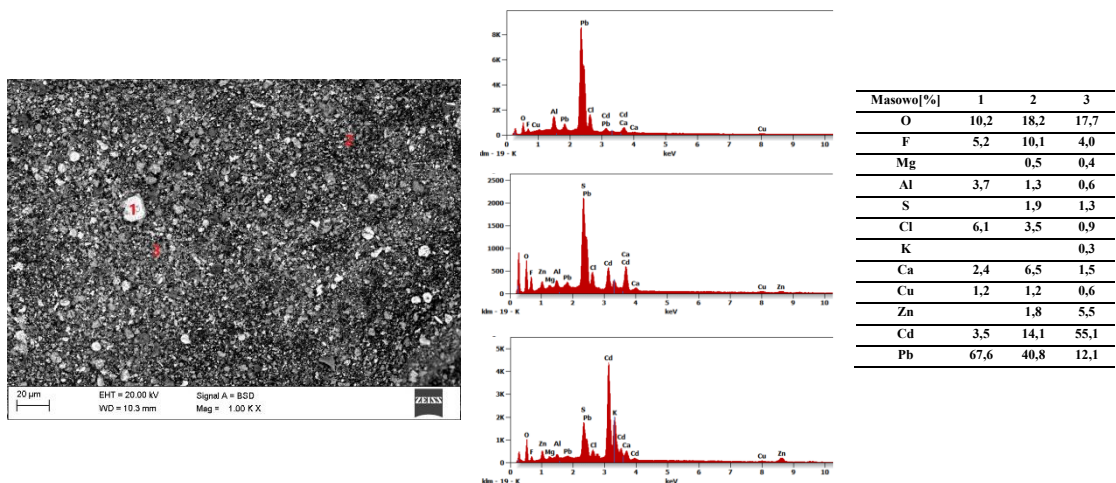
bardziej złożonych faz krzemianowych, a także glinokrzemianowych z powodu obecności Al. W badanym punkcie zaznacza się również obecność S, co może wskazywać na potencjalną obecność siarczanów lub siarczków, a także wyższą niż pozostałych metali, zawartość Fe i Na.



**Rysunek III. 5.** Przykładowy obraz SEM powierzchni żużla KPO SON w powiększeniu 500x wraz z widmami EDS dla punktów pomiarowych.

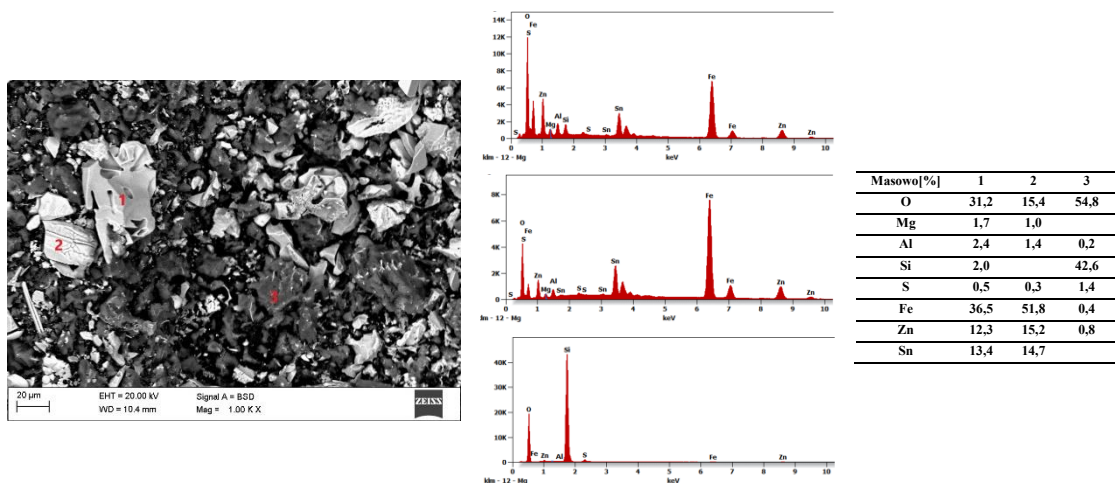
Mikrofotografia próbki OSADu została przedstawiona na Rys. III.6. Dla punktu 1, wykazującego najjaśniejszy kolor (mogący świadczyć o obecności cięższych pierwiastków lub związków chemicznych niż w obszarach ciemnych [73]), widmo EDS przedstawia wyraźny pik dla Pb oraz wskazuje na obecność innych pierwiastków, jak O, F, Al, Cl, Ca, Cu czy Cd. Analizując skład chemiczny w badanym punkcie najbardziej prawdopodobne jest występowanie związków ołowiu i kadmu, które mogą przybierać formy wodorotlenków, węglanów lub siarczanów. Wysoki pik Pb i S w punkcie 2 może sugerować występowanie galeny lub siarczanu ołowiu. Widoczny pik kadmu powiązany z siarką i chlorem mógłby wskazywać na występowanie postaci siarczkowych lub chlorkowych kadmu. Możliwe jest także występowanie bardziej złożonych form stechiometrycznych pierwiastków wskazanych w danym punkcie pomiarowym. W punkcie 3 zaznacza się bardzo intensywny pik Cd i wyraźny pik Pb. Możliwe, że w tym punkcie istnieją formy siarczkowe, siarczanowe, czy też chlorkowe lub wodorotlenowe metali. Ponadto nowym elementem względem poprzednich widm jest obecność K.

Próbka KPO po procesie ługowania wykazywała wyraźnie inny skład chemiczny i mniejsze zróżnicowanie występujących pierwiastków w badanych punktach pomiarowych niż próbki wyjściowe, czyli próbki nie poddane ługowaniu. Dla przykładowego mikroobszaru (Rys. 7) i punktów 1 oraz 2 stwierdzono obecność takich metali jak Fe, Zn oraz Sn w znacznych ilościach (nie mniej niż 12,3%), a także obecność innych metali o znacznie mniejszej zawartości, jak Mg oraz Al. Ponadto wskazać można na wyraźną obecność O, oraz mniejszą zawartość Si i S. W podanych punktach jest zatem możliwe istnienie tlenków metali (np. ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), siarczków (np. ZnS lub FeS)



Rysunek III. 6. Przykładowy obraz SEM powierzchni OSADu w powiększeniu 1000x wraz z widmami EDS dla punktów pomiarowych.

lub siarczanów, a także krzemianów (jak  $\text{SiO}_2$ , lub  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), czy też obecność cyny i jej związków (np.  $\text{SnO}_2$ ) mogącej pochodzić z obecności cyny w rudach. Ponadto istnieje możliwość obecności w badanych punktach faz mieszanych i spinelowych (jak  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). W porównaniu z widmami dla pozostałych punktów, widmo dla punktu 3 wskazuje na większą ilość krzemu i mniejszą cyny oraz znaczną zawartość tlenu i krzemu. To sugeruje, że ta część próbki może być złożona z bardziej szklistej, krzemianowej matrycy, a w mniejszym stopniu z metalicznych lub siarczkowych faz.



Rysunek III. 7. Przykładowy obraz SEM powierzchni próbki KPO po procesie ługowania w powiększeniu 1000x wraz z widmami EDS dla punktów pomiarowych.

### 1.5. Całkowita zawartość metali w próbkach określona metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA)

Zawartość metali głównych oraz śladowych we wszystkich trzech badanych próbkach określona przy wykorzystaniu metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej jest przedstawiona w Tabeli III.5. Do metali głównych zakwalifikowano te metale ciężkie, których zawartość procentowa w materiale przekracza 5% masowych [45] i są

to: Pb, Zn, Fe, Cu (dla KPO, KPO SON) oraz Pb, Zn, Cd (dla OSADu). Pozostałe obecne metale uznano za śladowe ( $< 5\%$ ) i nie badano ich wymywania, podobnie jak metali lekkich, obecnych w większych stężeniach. Do metali których wymywanie nie było oceniane należały: Ca, K, Na, Ni, Cr, Mn.

Analiza wykazała dominujący udział żelaza w obu badanych żuźlach, ze średnią zawartością aż  $62\%$  w KPO SON i  $54\%$  w KPO przy bardzo niskiej zawartości tego metalu w próbce OSADu ( $0,2\%$ ). Obecność tego metalu w badanych żuźlach przypisuje się charakterystyce materiału wsadowego do procesu, który bardzo często zawiera domieszki prostych form chemicznych tego metalu. Najprawdopodobniej, podczas samego procesu przetwórczego obecne związki żelaza reagują ze składnikami pomocniczymi, stając się trwałą częścią żuźła. Sama obecność żelaza w żuźlach nie musi być zjawiskiem niekorzystnym. W niektórych przypadkach metal ten może poprawiać stabilność i właściwości fizyczne żuźła, chociaż z drugiej strony może utrudniać procesy odzysku cennych metali w procesach rafinacji.

W przypadku próbki OSADu, to ołów okazał się być dominującym pierwiastkiem, ponieważ był obecny w ponad  $68\%$ . Innym metalem, który występował w tym materiale w znaczącej ilości ( $19\%$ ) był kadm. Żuźle zawierały również wyraźne ilości ołowiu ( $12\%$  dla KPO oraz  $18\%$  dla KPO SON), a także cynku ( $23\%$  dla KPO i tylko  $5\%$  dla KPO SON), natomiast, w odróżnieniu do próbki OSADu, zawartość kadmu oscylowała w okolicach  $0\%$ . Obecność metali takich jak Pb, Zn i Cd w badanych materiałach można bezpośrednio przypisać pozostałości tych metali po procesach produkcyjnych, ponieważ są one głównym produktem huty (Pb i Zn) i istotnym składnikiem rud.

Obecność w próbkach KPO i KPO SON takich metali jak sód ( $< 1\%$ ) czy wapń ( $< 8\%$ ) może być skutkiem wykorzystania w procesie rafinacji domieszek odpowiadających za prawidłowy przebieg procesu rafinacji. Są to takie chemikalia jak  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , lub metaliczny stop wapniowo-magnezowy CaMg. Obecność metali śladowych może także wynikać z natury materiału wsadowego (rud) wykorzystywanych w procesie.

Dla próbki OSADu obecność takich metali jak wapń również może być związana z reagentami używanym podczas procesu neutralizacji (jak na przykład wapno) [171]. Obecność miedzi w tej próbce ( $\sim 0,7\%$ ) można wytłumaczyć obecnością dodatków wykorzystywanych w procesie lub zanieczyszczeń zawierających ten metal.

Zawartość metali głównych w poszczególnych frakcjach uziarnienia jest przedstawiona w Tabeli III. 6. W próbce żuźła KPO, dla takich metali jak Zn oraz Fe nie stwierdzono wyraźnego wpływu wielkości uziarnienia na zawartość procentową tych metali w materiale. Dla metali takich jak Pb czy Cu zauważono wyraźny wzrost ich udziału wraz ze zmniejszeniem wielkości uziarnienia, a maksymalne zawartości tych metali stwierdzano we frakcjach  $1,0 - 0,6$  mm (Pb) i  $< 0,25$  mm (Cu). Dla próbki KPO SON zawartość procentowa takich metali jak Pb czy Fe przyjmuje tendencję wzrostową

**Tabela III. 5.** Zawartość masowa metali w badanych próbkach.

Metal [g/kg]	KPO	KPO SON	OSAD
Pb	61,8±1,33	98,6±3,41	497,3±7,60
Zn	122,8±0,58	27,7±1,06	19,8±0,40
Fe	286,1±1,62	338,4±1,24	1,4±0,40
Cd	ND	ND	138,3±1,0
Cu	23,1±1,05	49,4±2,78	5,0±1,30
Ca	29,7±1,20	20,4±0,90	56,5±4,20
K	1,7±0,01	1,4±0,01	1,8±0,10
Na	0,4±0,01	0,4±0,01	6,4±0,90
Ni	1,9±0,64	2,2±0,01	ND
Cr	0,2±0,02	1,1±0,04	ND
Mn	0,8±0,08	1,6±0,03	0,4±0,10

wraz ze zmniejszającą się wielkością ziarna, przy czym żelazo wykazuje najwyższą zawartość we frakcji 1,6 – 1,0 mm. Ponadto dla tej próbki nie stwierdzono wyraźnego wpływu wielkości uziarnienia na zawartość procentową Zn, a Cu zwiększa swoją zawartość wraz ze zmniejszającą się wielkością ziarna.

**Tabela III. 6.** Zawartość masowa metali [g/kg] w badanych próbkach żużli KPO i KPO SON dla wyodrębnionych frakcji uziarnienia materiału.

FRAKCJE, mm	> 2	2-1,6	1,6-1,0	1,0-0,6	0,6-0,25	< 0,25
<b>KPO</b>						
<b>Pb</b>	52,1±0,43	51,3±0,05	67,6±11,5	86,2±11,1	56,9±0,12	57,5±0,19
<b>Zn</b>	129,7±0,33	123,8±0,71	117,3±11,2	123,9±0,20	125,8±0,11	126,1±0,23
<b>Cu</b>	16,7±0,6	21,8±1,2	22,2±0,7	28,4±6,2	26,2±0,5	29,3±0,7
<b>Fe</b>	268,1±16,2	292,5±4,6	287,4±9,4	299,6±3,0	295,2±11,3	299,5±9,4
<b>KPO SON</b>						
<b>Pb</b>	60,6±0,68	74,1±0,97	105,2±3,3	98,2±0,75	90,5±0,61	144,0±5,76
<b>Zn</b>	28,4±0,31	27,0±0,11	27,1±0,15	27,8±0,67	27,7±0,36	33,7±0,85
<b>Cu</b>	44,1±0,2	45,4±2,3	56,4±3,3	64,5±6,8	64,5±1,7	81,7±1,4
<b>Fe</b>	389,8±4,8	406,3±8,5	417,6±14,9	381,6±11,9	398,1±12,5	348,8±12,9

Powyższe wyniki świadczą o pewnym zrównywaniu składu pierwiastkowego materiałów wykorzystanych do badań. Powszechnie uważa się, że na całkowity skład chemiczny i ilościowy materiałów odpadowych hutnictwa metali nieżelaznych będzie składać się szereg zmiennych, do których należy zaliczyć: charakterystykę materiałów wsadowych (rud), warunki prowadzenia procesu hutniczego, warunki prowadzenia procesu rafinacyjnego (dodatek innych substancji chemicznych), a także warunki składowania odpadów.



## 1.6. Analiza fazowa XRD

Analiza fazowa XRD (Tabela III.7.) wykazała, że wszystkie trzy badane próbki różnią się pod względem występujących w nich faz mineralnych. Obie próbki żużli wykazywały zdecydowanie większą różnorodność występujących w nich związków niż próbka OSADu. Taka występująca mieszanina faz, która jest głównie zależna od rodzaju użytego w procesie przetwórczym koncentratu rud, powstała podczas procesu produkcji, rafinacji lub też późniejszego wietrzenia w procesie składowania [162, 168]. Aby opisać obecne fazy, użyto nazw minerałów dla tych związków, które mają naturalne odpowiedniki minerałów występujących w przyrodzie.

Analiza XRD żużla KPO wskazała na obecność prostych form tlenkowych (wustyt FeO, biel cynkowa ZnO), siarczkowych (blendy cynkowa ZnS), typowych dla tego rodzaju żużli tlenków typu spinelowego (franklinit  $ZnFe_2O_4$ , magnetyt  $Fe_2O_3$ ), a także typowo występujących krzemianów, jak fajalit  $Fe_2SiO_4$  z grupy oliwinów, melilit z grupy krzemianów grupowych  $(Ca,Na)_2(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$ , czy też krzemian wyspowy jak na przykład monticellit ( $CaMgSiO_4$ ). W próbce obecne są również bertolidy oraz wtrącenia metaliczne ołowiu. Obecne metale mogą często występować w formach monofazowych, a także polifazowych (powstałych w wyniku nieregularnego wzrostu różnych faz metali) [46]. Żużel KPO SON wykazał się obecnością niemal tych samych grup fazowych co żużel KPO, jednak zaobserwowano ponadto obecność tlenku ołowiu oraz odmiennych form związków niestechiometrycznych. Nie zaobserwowano także obecności fajalitu ani związków z cyną, której obecność potwierdzono w żużlu KPO ( $KMg_{0,5}Sn_{3,5}O_8$ ). Wszystkie obecne fazy w obu próbkach żużli są powszechnie opisywane w pracach poświęconych badaniom i opisom mineralogii tego typu żużli hutniczych [151, 168, 172]. Jednocześnie, niektórzy badacze zaznaczają obecność form siarczanowych (w tym uwodnionych) lub węglanowych [46, 151, 172], których obecność w głównej mierze tłumaczy się warunkami hipergenicznymi występującymi podczas procesu składowania. Na różnorodność form metali obecnych w żużlach niewątpliwie ma również wpływ rodzaj wiązań powstających podczas procesów pierwotnych i przetwórczych, a także będących skutkiem zmiennych warunków procesu składowania, m.in. zmiany pH i Eh środowiska [45, 46]. To zróżnicowanie może być spowodowane niewielkimi różnicami między materiałami wynikającymi ze specyfiki procesu hutniczego. Podobieństwo większości form znalezionych w żużlach KPO SON w stosunku do żużla KPO może wskazywać, że badana próbka żużla ze składowiska również została wygenerowana podczas prowadzenia przez hutę kampanii tlenkowej. Ponadto zaznacza się, że skład mineralogiczny żużli składowanych na składowisku będzie również zależny od miejsca i głębokości poboru żużli. Zakłada się jednak, że przy składowaniu zróżnicowanych materiałów nastąpi częściowa homogenizacja, a sam materiał może być uznany jako względnie jednorodny [46].

W próbce OSADu, wszystkie stwierdzone formy są związkami zawierającymi ołów. Ponadto, stwierdzono obecność fazy amorficznej oraz fazy niezidentyfikowanej. W przeciwieństwie do ilościowej analizy elementarnej, obecność kadmu w żadnej formie nie jest zaznaczona. Podejrzewa się jednak, że metal ten może być związany z fazą amorficzną, jako że faza amorficzna może zawierać metale występujące w postaci nanometrycznych wtrąceń tlenkowych lub związków międzymetalicznych [151]. Formy metali, które zawierają chlor w swojej strukturze, mogą sugerować ich formowanie podczas procesu neutralizacji i wskazywać na prawdopodobne użycie kwasu solnego w procesie, jednakże potencjalne źródło tego pierwiastka mogło być również związane z odczynnikami redukcyjnymi lub koagulacyjnymi [171].

**Tabela III. 7.** Fazy obecne w próbkach żużli KPO, KPO SON i OSADu uzyskane za pomocą XRD.

KPO	KPO SON	OSAD
<u>FeO</u>	<u>FeO</u>	PbO <sub>1,44</sub>
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	<u>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></u>	PbS
<u>(Fe, Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>	PbO	Ca <sub>2</sub> Pb
(Ca, Na) <sub>2</sub> (Al, Mg)(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<u>CaMgSiO<sub>4</sub></u>	PbSO <sub>4</sub>
<u>CaMgSiO<sub>4</sub></u>	<u>Na<sub>1,5</sub>AlSiO<sub>4,25</sub></u>	Pb(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O
ZnS	<u>Pb</u>	Pb <sub>2</sub> Cl(O, OH) <sup>2-x</sup>
CaFe <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	<u>ZnO</u>	faza amorficzna
<u>Na<sub>1,5</sub>AlSiO<sub>4,25</sub></u>	<u>Fe<sub>0,76</sub>Zn<sub>0,24</sub>O<sub>1,65</sub></u>	faza niezidentyfikowana
<u>Pb</u>	Na <sub>0,825</sub> Fe <sub>0,825</sub> Si <sub>0,175</sub> O <sub>2</sub>	
<u>ZnO</u>		
<u>Fe<sub>0,76</sub>Zn<sub>0,24</sub>O<sub>1,65</sub></u>		
KMg <sub>0,5</sub> Sn <sub>3,5</sub> O <sub>8</sub>		

formy podkreślone – formy wspólne dla badanych próbek

Należy zaznaczyć, że analiza fazowa XRD próbek żużli i osadów nie dostarczyła informacji na temat zawartości procentowej poszczególnych form obecnych w badanych materiałach z powodu braku danych strukturalnych niektórych z zidentyfikowanych faz. Ponadto identyfikacja wszystkich faz przedstawionych dla OSADu był niepewna. Nierzadko zdarza się, że niektóre zidentyfikowane minerały mają niepewną identyfikację faz. Aspekty te świadczą o dużej różnorodności i niejednorodności badanych materiałów, a złożoność struktury chemicznej odpadów metalurgicznych jest zjawiskiem powszechnym. Minerały pierwotne często występują w odpadach obok licznych minerałów wtórnych, generowanych w piecu podczas procesów wytopienia i późniejszych procesów składowania próbki. Związki takie jak tlenki lub siarczki metali uważa się na ogół za fazy pierwotne występujące w materiale wsadowym do procesu [46]. Ich obecność szeroko zaznacza się w pracach badających składniki fazowe żużli hutniczych Zn-Pb [46, 131, 162, 168]. Minerały pierwotne często występują w odpadach obok licznych minerałów powstających podczas procesu pirometalurgicznego (jak

krzemiany czy też tlenki oliwinowe), a także minerałów wtórnych jak siarczany lub wodorotlenki [46, 151]. Pomimo wielu wspólnych form występowania metali z innymi materiałami podobnego typu należy zaznaczyć, że niektóre minerały znalezione w badanym materiale, takie jak formy niestechiometryczne, wydają się być unikalne dla tych konkretnych rodzajów żużli KPO i KPO SON.

### 1.7. Dobór metody mineralizacji

W tabeli III. 8 przedstawiono stężenia badanych metali oznaczone w roztworach po mineralizacji materiałów referencyjnych wykorzystanych do doboru metody mineralizacji. Pozostałe parametry procesu były stałe i zostały przedstawione w Rozdziale II podrozdziale 2.2.).

**Tabela III. 8.** Zawartość oznaczanego metalu i efektywność odzysku w materiałach referencyjnych po procesie mineralizacji wspomaganą mikrofalowo.

Mieszanka kwasów	Materiał referencyjny	Oznaczany metal	Zawartość oznaczanego metalu [%mas]	Odzysk [%]
3HNO <sub>3</sub> :HCl <sub>(v:v)</sub>	CZN-3	Zn	51,4±0,91	100,9
HNO <sub>3</sub> :3HCl <sub>(v:v)</sub>	CZN-3	Zn	51,4±1,88	100,9
2HNO <sub>3</sub> :HF <sub>(v:v)</sub>	CZN-3	Zn	50,0±1,42	98,1
3HNO <sub>3</sub> :HCl <sub>(v:v)</sub>	CPB-1	Pb	66,7±3,38	103,0
HNO <sub>3</sub> :3HCl <sub>(v:v)</sub>	CPB-1	Pb	63,7±1,64	98,3
2HNO <sub>3</sub> :HF <sub>(v:v)</sub>	CPB-1	Pb	48,4±2,87	74,8

Dla dwóch mieszanin kwasów (3HNO<sub>3</sub>:HCl<sub>(v:v)</sub> oraz HNO<sub>3</sub>:3HCl<sub>(v:v)</sub>) uzyskano bardzo wysoki, około 100% odzysk analitów, podczas gdy dla trzeciej stosowanej mieszaniny (2HNO<sub>3</sub>:HF<sub>(v:v)</sub>) był on zdecydowanie niższy. Na podstawie przeprowadzonej jednoczynnikowej analizy statystycznej ANOVA otrzymanych wyników odzysku metali głównych z badanych materiałów referencyjnych stwierdzono, że zastosowanie mieszaniny kwasów 3HNO<sub>3</sub>:HCl<sub>(v:v)</sub>, oraz HNO<sub>3</sub>:3HCl<sub>(v:v)</sub> nie wykazuje statystycznie istotnych różnic ( $F = 3,42 < F_{crit} = 5,14$ ;  $p = 0,1 > 0,05$ ) w odzysku metali Pb oraz Zn z badanych materiałów potwierdzając słuszność stosowania obu mieszanin kwasów nieorganicznych do procesu mineralizacji. Porównując natomiast wyniki uzyskane dla 2HNO<sub>3</sub>:HF<sub>(v:v)</sub> z resztą zastosowanych mieszanin, uzyskano istotne statystycznie różnice ( $F = 4,42 > F_{crit} = 3,40$ ;  $p = 0,0097 < 0,05$ ) i tym samym wskazano na nietrafność zastosowania tej mieszanki kwasów do mineralizacji analizowanych próbek.

Biorąc pod uwagę wyniki i otrzymany odzysk metali przy użyciu konkretnych metod mineralizacji przedstawiony powyżej (Tabela III. 8), wyniki otrzymane podczas mineralizacji używanych w pracy próbek, a także częstość użycia wody królewskiej jako skutecznego środka do mineralizacji podobnego typu materiałów to właśnie zastosowanie tej mieszanki kwasów zostało wybrane jako odpowiednia metoda mineralizacji badanych odpadów. Cała procedura doboru metody mineralizacji wraz z analizą otrzymanych wyników została wcześniej opisana i opublikowana jako rozdział w monografii [173].

## 2. Wymywanie metali

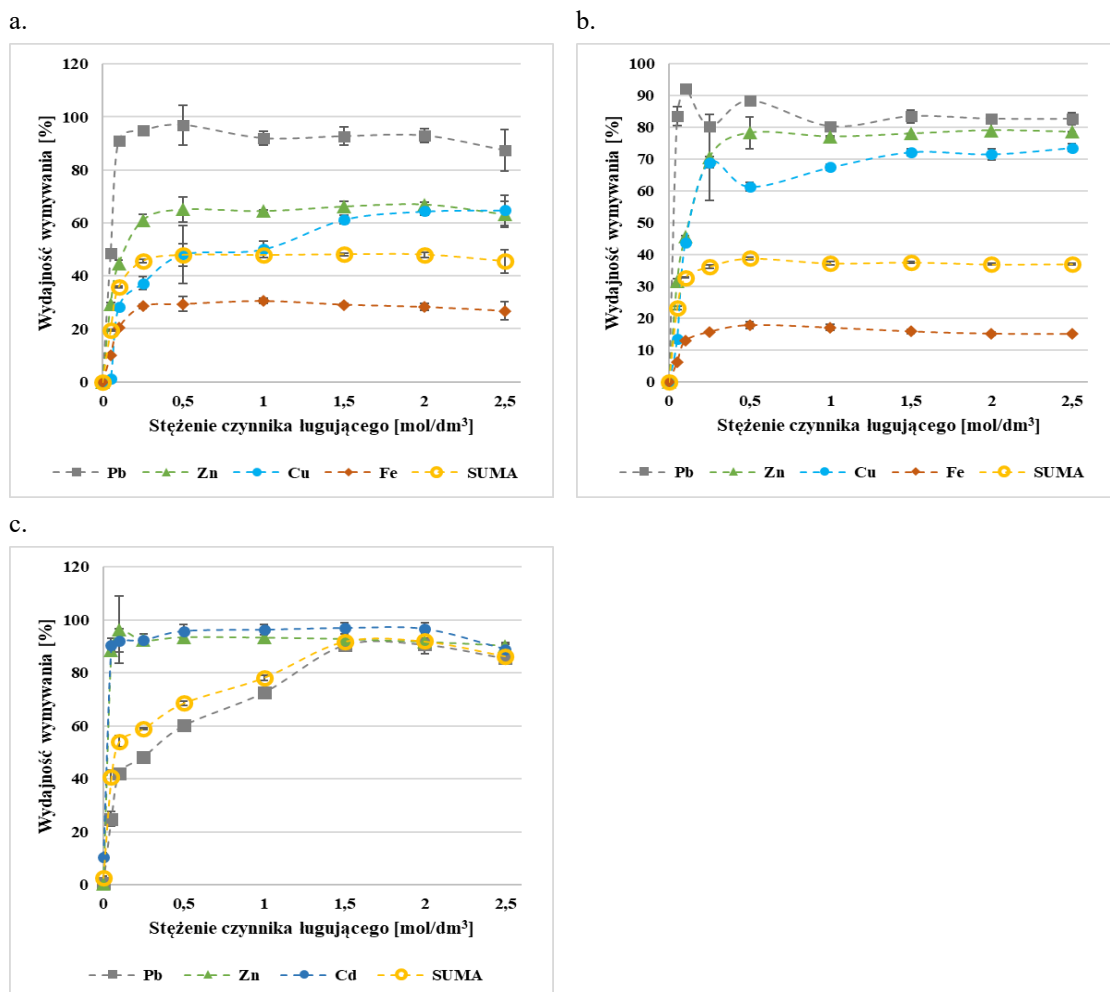
### 2.1. Wymywanie czynnikami kwasowymi

#### 2.1.1. Wpływ stężenia czynnika ługującego

Wydajność procesu wymywania Pb, Zn, Cu oraz Fe z próbek żużli, a także Pb, Zn oraz Cd z próbki OSADu w zależności od rodzaju zastosowanych czynników kwasowych i ich stężeń jest przedstawiona na Rys. III. 8, III. 9, oraz III. 10.

Wykorzystanie kwasu azotowego(V) (Rys. III. 8) skutkowało wysokim wymyciem Pb z próbek żużli już przy niskich stężeniach ( $0,25 \text{ mol/dm}^3$  dla KPO oraz  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  dla KPO SON). W takich warunkach uzyskane wymycie Pb z próbek żużli w granicach od 88,6% (KPO) do 96,7% (KPO SON). Wymycie ołowiu na podobnym poziomie z próbki OSADu wymagało użycia wyższych stężeń kwasu ( $1,5 \text{ mol/dm}^3$ ). Ekstrakcja pozostałych metali na tak wysokim poziomie (około 90%) przy użyciu tego kwasu była możliwa tylko w przypadku próbki OSADu. Prawie całkowite wymycie Zn oraz Cd z tej próbki zaobserwowano już dla stężenia  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  i dalszy wzrost stężenia nie powodował znaczącego wpływu na wydajność procesu. Usunięcie żelaza z obu próbek żużli było zależne od zastosowanego stężenia czynnika ługującego, i osiągało maksimum już przy stężeniu  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ , jednak nie przekraczało 29%. Wyższe wartości wymycia takich metali jak Zn i Cu zaobserwowano dla próbki żużla KPO SON, jednak różnica w tych wartościach w porównaniu do drugiego żużla wynosiła około 10%. W ogólnej ocenie można stwierdzić, że efektywność separacji metali z obu żużli z zastosowaniem  $\text{HNO}_3$  jako czynnika ługującego malała w kolejności  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe}$ , natomiast w przypadku OSADu, przy stężeniu  $\text{HNO}_3 < 1,5 \text{ mol/dm}^3$ , sekwencja ta przedstawiała się jako:  $\text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Pb}$ , z zastrzeżeniem, że przy stężeniu kwasu  $\geq 1,5 \text{ mol/dm}^3$  separacja wszystkich metali z OSADu była porównywalna i wysoka. Sumaryczne usunięcie wszystkich analizowanych metali osiągnęło maksimum z zastosowaniem kwasu azotowego o stężeniu  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  dla próbek KPO i KPO SON oraz  $1,5 \text{ mol/dm}^3$  dla OSADu i wynosiło odpowiednio 47,9%, 38,8% oraz 91,9%.

Kwas azotowy nie jest najczęściej wybieranym środkiem ługującym metale ciężkie z odpadów stałych. Pomimo niezbyt częstego stosowania tego kwasu do wymywania metali takich jak Fe czy Zn, czasem jest on wykorzystywany do usuwania Cu, Pb lub Cd. Dla Pb oraz Cu, wydajność ługowania tych metali może wynosić odpowiednio 98% i około 90% dla stężenia kwasu nie mniejszego niż  $1 \text{ mol/dm}^3$  [41, 73]. Z kolei Yang i współpracownicy [116] wskazali na możliwość usunięcia jedynie 0,7% Pb oraz 67% Cd z nieco innego typu materiałów przy stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ . Tak znaczna różnica w skuteczności wymywania tych dwóch metali pozostaje w zgodzie z obserwacjami poczynionymi w niniejszej pracy dla próbki OSADu. Wykorzystanie przedstawionego kwasu do wymywania badanych metali może wykazywać względną

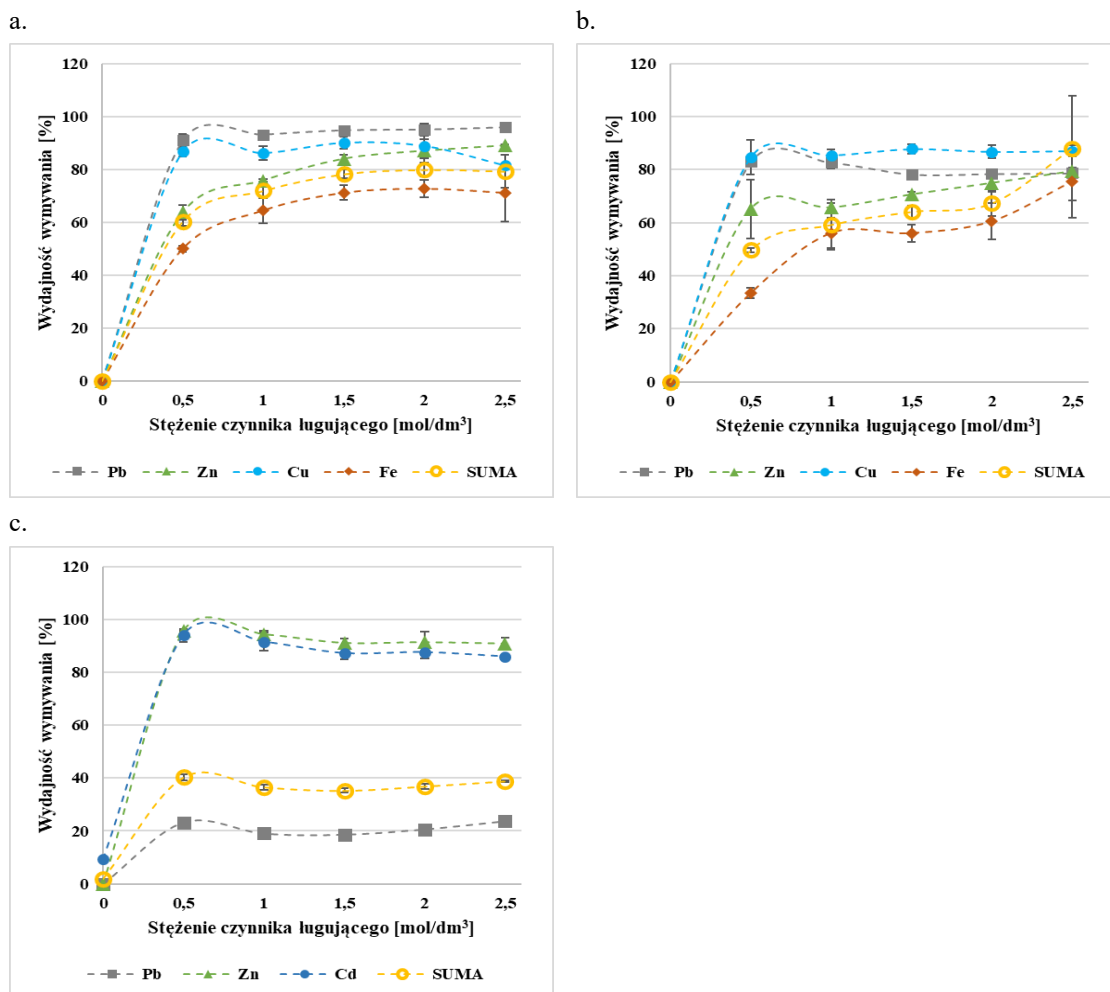


**Rysunek III. 8.** Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu HNO<sub>3</sub> dla próbki: a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

selektywność głównie w przypadku próbek żużli (szczególnie w odniesieniu do Pb i Fe) i w znacznie mniejszym stopniu dla próbki OSADu.

W badanych próbkach żużli wykorzystanie kwasu chlorowodorowego (Rys. III. 9a i III. 9b) skutkowało wysokim usunięciem wszystkich badanych metali, osiągając wartości od 98% Pb do 72% Fe dla żużla KPO przy 1,5 mol/dm<sup>3</sup> HCl i od 89% Cu do 78% Fe w przypadku żużla KPO SON i 2,5 mol/dm<sup>3</sup> roztworu HCl. W próbce OSADu natomiast wyraźnie zaznaczyła się przewaga w usunięciu Zn i Cd (97%) nad 23% Pb (Rys. III. 9c). Sumaryczne wmywanie metali z żużli osiągało większe wartości niż przy użyciu kwasu azotowego(V) o porównywalnym stężeniu, z kolei dla próbki OSADu sumaryczne wmywanie metali było zdecydowanie niższe niż w próbach przeprowadzonych z wykorzystaniem HNO<sub>3</sub>. Podobnie niskie usunięcie Pb przy znacznie wyższym usunięciu Cd zauważono w pracy przedstawionej przez Yanga i współpracowników [116] podczas wmywania metali z popiołów lotnych. Wpływ zmiany stężenia zastosowanego kwasu był zauważalny tylko w przypadku żelaza, z wyraźnie większymi różnicami w przypadku żużla KPO SON. Na ogół stężenie HCl jest istotnym czynnikiem wpływającym na wmywanie metali z odpadów przemysłowych [174], a na wartość

stężenia stosowanego do wydajnego usunięcia metali głównie będzie miał wpływ typ badanego materiału.

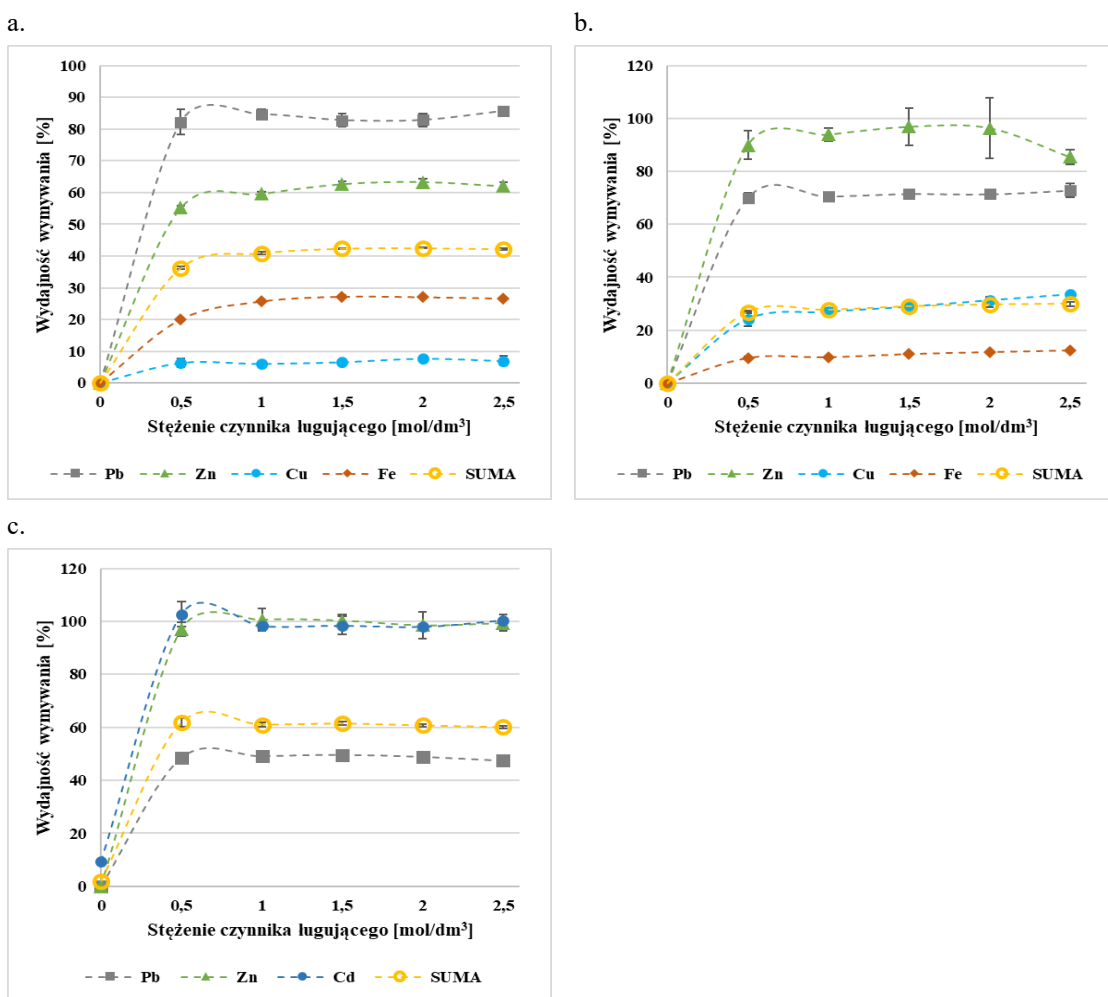


**Rysunek III. 9.** Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu HCl dla próbek: a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Wymywanie kwasem chlorowodorowym jest powszechnie uważane za wydajną metodę usuwania takich metali jak Pb, Cd, Zn, Cu [70, 73] oraz Fe [73, 174] w porównaniu z m.in.  $H_2SO_4$  lub  $HNO_3$ . Pomimo tego, że wysokie usunięcie (~100%) wyżej określonych metali jest często osiągnięte, to jednak dochodzi do tego przy zróżnicowanych wartościach stężeń kwasu, co głównie zależy od rodzaju zastosowanego materiału badanego. Dla przykładu niemal 100% usunięcie Zn i Cd oraz Pb i Cu z popiołów komunalnych osiągnięto dla stężeń kwasu odpowiednio  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  oraz  $1 \text{ mol/dm}^3$  [70]. Z kolei zastosowanie stężenia kwasu  $6 \text{ mol/dm}^3$  zapewniło wycięcie nie więcej niż 88% Fe z odpadów przemysłowych. W badaniach prowadzonych przez Mohantiego i współpracowników [73] zastosowanie  $2,5 \text{ mol/dm}^3$  HCl dawało maksimum usunięcia dla Fe i Cu, a zastosowanie już  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  warunkowało niemal 100% usunięcie Pb z żużli pochodzących z hutnictwa miedzi. Środowisko chlorkowe powoduje powstanie szeregu kompleksów chlorkowych metali, a drastycznie niskie pH ułatwia ich rozpuszczalność w krótkim czasie trwania procesu [174]. To głównie z tego względu

zastosowanie HCl daje tak wysokie wartości usunięcia już przy względnie niskim stężeniu.

Wymywanie kwasem octowym (Rys. III. 10) również wykazało obiecujące wyniki, zwłaszcza w odniesieniu do usuwania Pb z próbki KPO (na poziomie 85%) oraz separacji Zn z próbki KPO SON (z maksymalną wartością około 98%). Z próbki OSADu udało się wymyć blisko 100% Zn oraz Cd. W przypadku tego czynnika ługującego wpływ zmiennego stężenia w badanym zakresie stężeń kwasu nie był widoczny dla badanych próbek i metali. Nieco odmienne obserwacje opisali Nagib i Inoue [74], gdzie wraz ze wzrostem stężenia wzrastała wydajność wymywania Zn, Pb czy Fe z lotnych popiołów. Efektywność wymywania poszczególnych metali z żużli, malejąca w kolejności  $Pb > Zn > Fe > Cu$  (próbka KPO) i  $Zn > Pb > Cu > Fe$  (KOP SON) jest przy tym ekstrakcji inna, niż w przypadku poprzednich kwasów. Sumaryczne wymycie metali dla próbki KPO, pozostające na poziomie ~40%, było porównywalne z  $HNO_3$ , a dla KOP SON (~30%) nawet niższe, co wynikało z relatywnie niewielkiego wymywania Fe, mającego duży udział w masie żużli.



**Rysunek III. 10.** Wydajność wymywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu  $CH_3COOH$  dla próbek: a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Wydajność wmywania metali przy zastosowaniu kwasu octowego jest równie obiecująca co wykorzystanie na przykład kwasu azotowego, jednak proces jest prowadzony w dużo łagodniejszych warunkach pH, co potencjalnie może generować mniejsze koszty. W związku z tym, rozpuszczanie trudno rozpuszczalnych związków, które mogą być obecne w badanym materiale, będzie znacząco ograniczone. Wykorzystanie kwasu octowego jest szczególnie wydajne, gdy w materiale obecne są formy takie jak tlenki czy węglany, a mniej wydajne dla form siarczkowych metali [175, 176]. Ma to silny związek z kinetyką rozpuszczania w czynniku ługującym obecnych w materiale minerałów, a efekt wmywania metali w formie siarczkowej można wzmocnić przy zastosowaniu środków utleniających [176]. Kwas octowy wykazuje znaczne zróżnicowanie w wydajności usunięcia badanych metali (szczególnie dla próbek żużli), co mogłoby wskazywać na względną selektywność badanego czynnika. Kwas octowy był testowany przez Giannisa i współpracowników [88] do wmywania Cd, Pb i Cu i skutkował efektywnością znacznie niższą niż uzyskana przy wykorzystaniu innych związków organicznych (jak na przykład NTA), ale wciąż osiągając wartości odpowiednio 60%, 20%, i 40% przy stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup>.

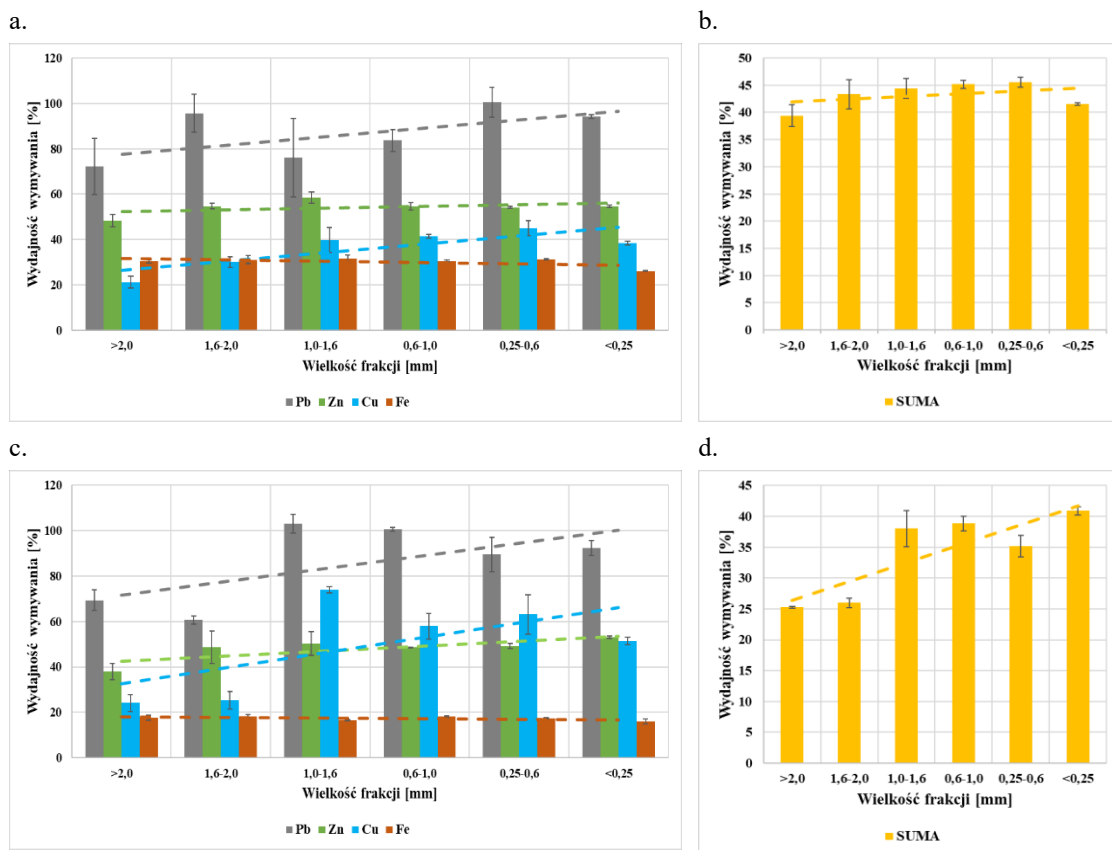
### **2.1.2. Wpływ wielkości uziarnienia żużli**

Wpływ wielkości cząstek żużli na ługowanie Pb, Zn, Cu oraz Fe został zbadany w ustalonych warunkach prowadzenia procesu, opisanych w metodyce badań, a otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. III. 11, III. 12, oraz III. 13.

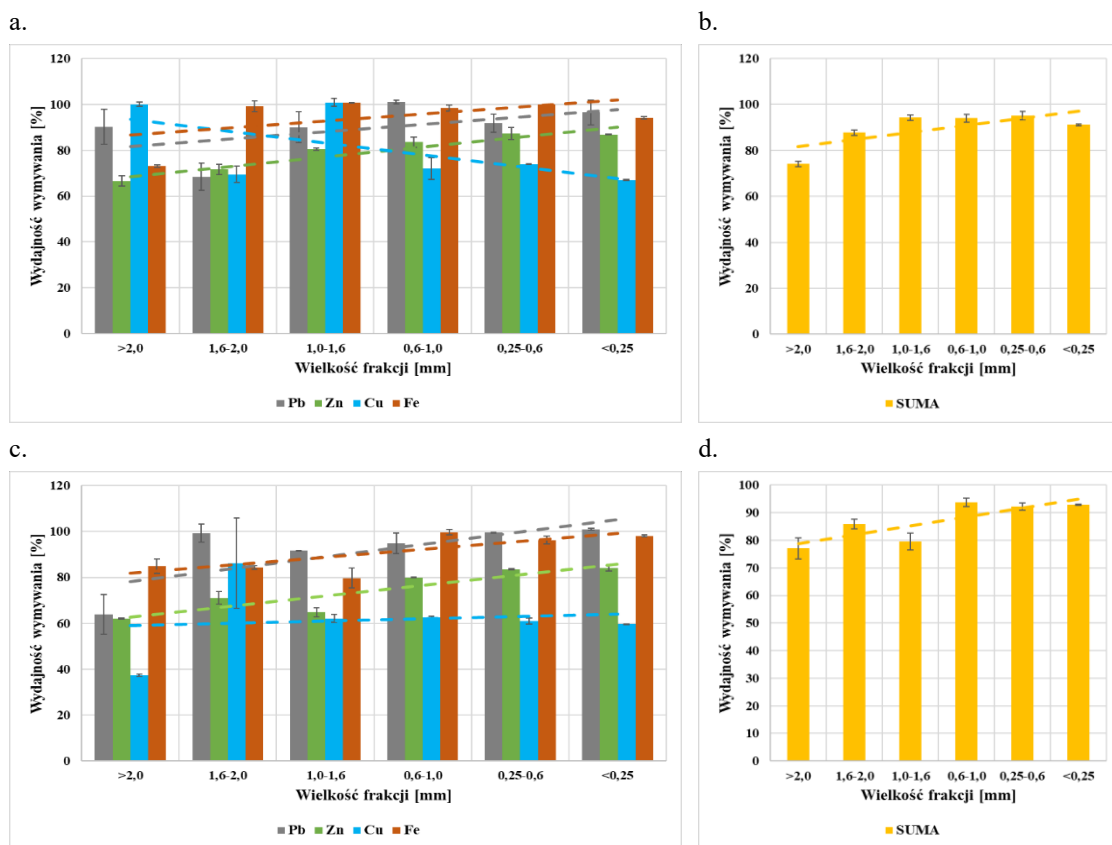
Wielkość ziaren próbek stałych nie jest jednoznacznie określona jako czynnik, który znacząco wpływa na wydajność procesu ługowania metali przy użyciu kwaśnych środków ługujących w badaniach przeprowadzonych przez innych badaczy. O ile w niektórych pracach czynnik ten znacząco przyczyniał się do wzmocnienia efektu wmywania metali z żużli hutniczych miedzi (jak w przypadku wmywania miedzi z użyciem kwasu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [53, 58], to wpływ ten był obserwowany dla dużo mniejszych wielkości ziaren (max. 230 μm) w porównaniu z wielkością frakcji badanych w niniejszej pracy. Nie jest to często badany parametr w porównaniu z takimi zmiennymi jak na przykład stężenie czynnika ługującego, temperatura, S/L czy czas reakcji [174, 177].

Rys. III. 11a i III. 11c sugerują, że wydajność wmywania Pb i Cu z obu żużli oraz, dodatkowo, Zn z KPO SON z zastosowaniem kwasu azotowego wyraźnie wzrasta wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziaren. W ogólnym zestawieniu sumarycznym wmywanych metali przedstawionym na Rys. III. 11b i III. 11d zauważalna jest tendencja wzrostowa wydajności wmywania wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziaren. Efekt ten jest znacznie wyraźniej obserwowany w przypadku żużla KPO SON.





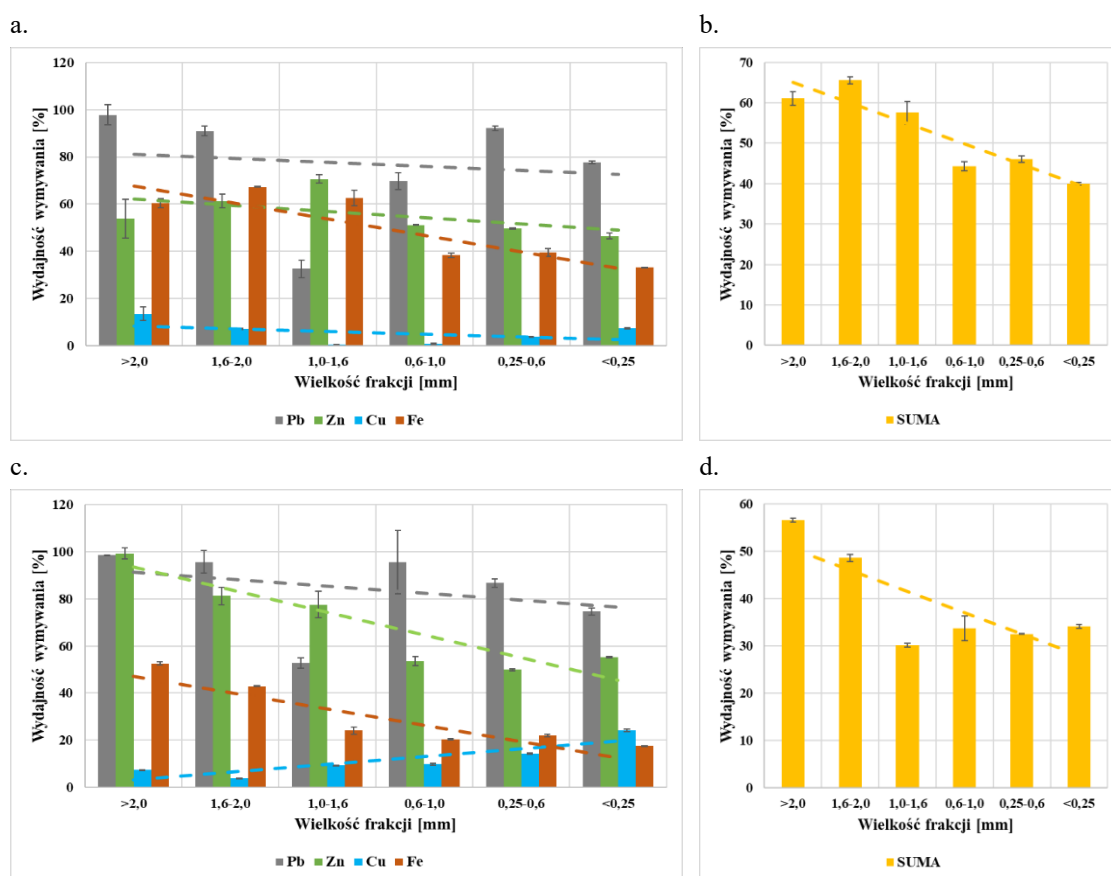
**Rysunek III. 11.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem  $\text{HNO}_3$ . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.



**Rysunek III. 12.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem  $\text{HCl}$ . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.

Podobną zależność wydajności procesu od zastosowanej wielkości ziarna badanych żużli zaobserwowano dla procesu ługowania kwasem HCl (Rys. III. 12). Dla obu próbek zauważyć można wzrost wydajności wmywania wraz ze zmniejszającą się wielkością ziarna dla niemal wszystkich metali. Podobnie do efektu uzyskanego przy wmywaniu miedzi kwasem azotowym, dla kwasu HCl zauważalna była delikatna tendencja wzrostowa efektywności wmywania wraz ze zmniejszającą się wielkością frakcji (Rys. III. 12b, III. 12d).

Przeciwnie do kwasu azotowego i chlorowodorowego, zastosowanie kwasu octowego zaznaczało wyraźną tendencję malejącą wydajności wmywania metali w stosunku do zmniejszającej się wielkość ziaren (Rys. III. 13). Taki efekt może być sprzeczny z najczęściej przyjmowanym założeniem, zakładającym zwiększanie się powierzchni ciała stałego przy zmniejszaniu frakcji uziarnienia i tym samym zwiększenie kontaktu z czynnikiem ługującym, warunkujące wzmocnienie efektu ługowania. Warto również zwrócić uwagę na Cu, która w przypadku żużla KPO była w najmniejszym stopniu wmywana z ziaren o średniej i najmniejsze wielkości, a w przypadku żużla KPO SON zaobserwowano przeciwny efekt, odmienny od otrzymanego dla pozostałych metali w próbce.



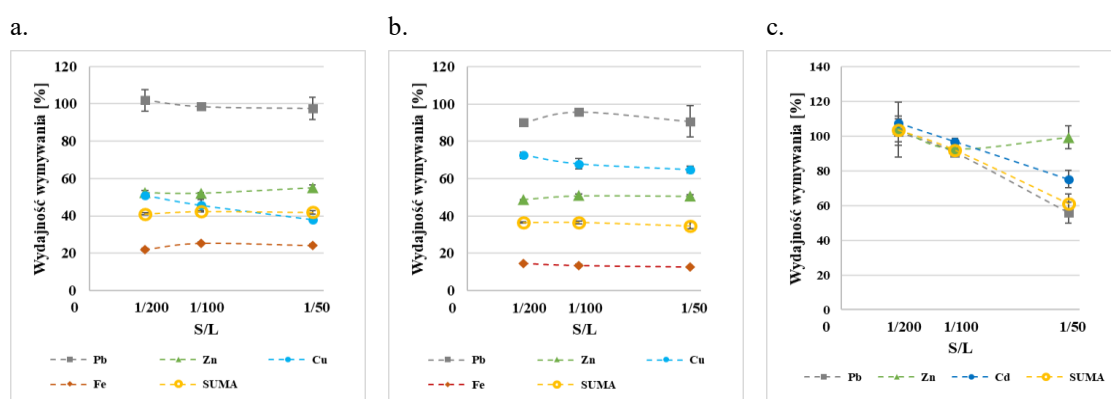
**Rysunek III. 13.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.

Należy założyć, że podczas procesu mielenia żużla zachodzą procesy mogące wpływać pośrednio na jego właściwości. W ogólnym ujęciu można przyjąć, że obecne w materiale minerały ulegają rozbiciu, a ich dostępność do kontaktu ze środkiem ługującym wzrasta. O ile w przypadku  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl}$  teoretycznie ułatwiona „dostępność” minerałów obecnych w mniejszych frakcjach wpływała istotnie na wydajność, tak w przypadku  $\text{CH}_3\text{COOH}$  należy przypuszczać, że rozbite w procesie mielenia minerały obecne w najmniejszych frakcjach nie były istotnymi pod względem wmywania metali przy użyciu tego czynnika i tym samym nie miało to wpływu na efekt ługowania. Opisany wyżej efekt w połączeniu ze zmienną zawartością danych metali w badanych frakcjach mógł być przyczyną otrzymania odmiennych niż spodziewane wyników.

### 2.1.3. Wpływ stosunku S/L

Wpływ stosunku S/L dla badanych próbek i kwasowych czynników ługujących na wydajność procesu ekstrakcji badano w warunkach bazowych procesu, określonych w metodyce w Rozdziale I, podrozdziale 2.5.2., a otrzymane wyniki zostały przedstawione na Rys. III. 14, III. 15 oraz III. 16.

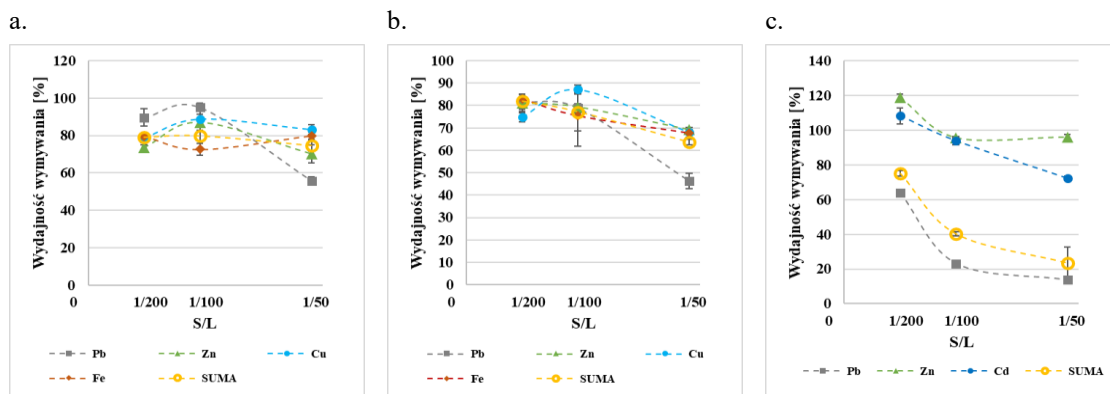
W przypadku kwasu azotowego i próbek żużli KPO i KPO SON (Rys. III. 14a, III. 14b) zastosowanie zmiennego stosunku S/L w zakresie badanych wartości nie skutkowało zmianą wydajności procesu ługowania. Przeciwny efekt natomiast zaobserwowano dla próbki OSADu (Rys. III. 14c), gdzie zastosowanie zmiennych wartości parametru S/L wpływało znacząco na efektywność ekstrakcji Pb, Zn oraz Cd z tego materiału. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stosunku S/L z 1/200 przez 1/100 do 1/50 wydajność wmywania Pb i Cd zmalała odpowiednio o około 40% i 25%. Dla Zn, zmiana S/L z 1/200 na 1/100 skutkowałą zmniejszeniem efektywności procesu o około 10%, a dalszy wzrost tego parametru skutkowałą nieznacznym wzrostem wydajności.



**Rysunek III. 14.** Wydajność wmywania metali z zastosowaniem  $\text{HNO}_3$  w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

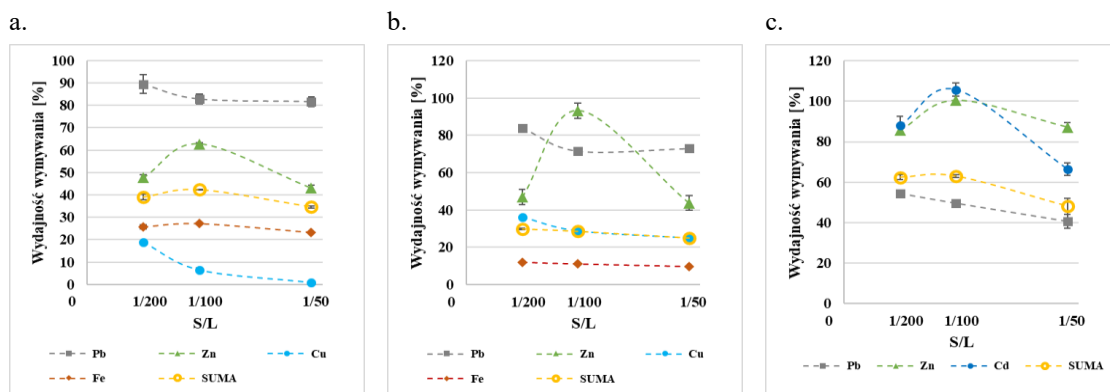
Przeciwny efekt do opisanego w powyższym akapicie otrzymano podczas badania wpływu parametru S/L na wmywanie metali kwasem solnym (Rys. III. 15). Wszystkie badane materiały wykazały silną zależność skuteczności wmywania metali od zastosowanej wielkości S/L. Dla niektórych metali w żużlach (Cu, Pb, Zn – KPO i Cu,

Pb – KPO SON) obserwowano wzrost wydajności wmywania przy wzroście S/L z 1/200 do 1/100, lecz wraz z dalszym zwiększeniem S/L do wartości 1/50 skuteczność separacji tych metali z badanych żużli malała. Pozostałe metale wykazywały spadek wydajności ługowania wraz ze wzrostem S/L lub (tak jak w przypadku Fe w próbce KPO) względnie stałą efektywność wmywania.



**Rysunek III. 15.** Wydajność wmywania metali z zastosowaniem HCl w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Dla  $\text{CH}_3\text{COOH}$  obserwowano wspólny efekt dla wszystkich badanych próbek (Rys. III. 16). Pb i Cu zawsze wykazywały nieznaczny, nie przekraczający 20%, spadek wydajności przy zwiększającym się S/L. Dla Zn i Cd obserwowany był silny wzrost wydajności przy zmianie S/L z 1/200 na 1/100, a dalszy wzrost S/L do 1/50 powodowała spadek wydajności do wartości bliskich tych otrzymanych w przypadku S/L = 1/200. Efektywność ługowania Fe pozostawała względnie stała dla wszystkich badanych wartości S/L.



**Rysunek III. 16.** Wydajność wmywania metali z zastosowaniem  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Efekt jaki zaobserwowano, czyli zwiększająca się wydajność procesu ekstrakcji metali wraz ze zmniejszającą się wartością S/L, wynika z faktu, że im większa ilość cieczy w stosunku do ciała stałego, tym więcej jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  może reagować z kationami metali. Ponadto przy mniejszych wartościach S/L zmniejsza się lepkość mieszaniny wpływając tym samym na zmniejszenie oporu dyfuzyjnego i poprawę dyfuzji [53]. Efekt obserwowany dla niektórych metali opisany powyżej, czyli zwiększenie wydajności

wymywania przy zmianie S/L z 1/200 na 1/100, a następnie zmniejszenie wydajności przy dalszym wzroście wartości tego parametru nie jest często spotykany w innych badaniach. Wyraźne maksimum wydajności wmycia przy S/L równym 1/100 może określać, że to właśnie ta wartość parametru warunkuje odpowiedni stosunek ciała stałego do cieczy i zwiększa wydajność procesu. Stosunek 1/200 mógłby zapewnić odpowiednią ilość czynnika ługującego do masy próbki, jednak zauważalne w niektórych przypadkach zmniejszenie wydajności dla tej wartości S/L mogłoby wskazywać na istnienie innych procesów zachodzących w roztworze w tych warunkach (jak na przykład desorpcja lub inna, mniej korzystna wartość pH, wpływająca na wydajność usunięcia). Najmniejsza efektywność wmywania stwierdzona została dla stosunku S/L 1/50, co może wskazywać na niedostateczną ilość cieczy wmywającej w stosunku do masy próbki poddanej ługowaniu. Przeprowadzone testy wskazują, że dla stosowanych reagentów w zadanych warunkach procesowych oraz dla zastosowanych materiałów to właśnie stosunek S/L 1/100 mógłby być najkorzystniejszy (szczególnie w odniesieniu do próbek żużli) pod względem efektywności wmycia większości badanych metali, a także optymalnego zużycia odczynników ługujących.

#### **2.1.4. Wpływ temperatury**

Wyniki badania wpływu temperatury ługowania żużli i OSADu czynnikami kwasowymi na efektywność procesu zestawiono w Tabeli III. 9.

Stwierdzono, że wzrost temperatury pozytywnie wpłynął na wartości wydajności odzysku metali, przede wszystkim w przypadku Pb z obu próbek żużli dla wszystkich czynników wmywających, a także Cu przy ługowaniu roztworami HNO<sub>3</sub> i HCl dla próbek KPO i KPO SON. Cynk wykazywał zmienną lub względnie stałą rozpuszczalność w zależności od stosowanego czynnika ługującego, a także rodzaju próbki. Dla próbki OSADu jednak we wszystkich przypadkach wzrost temperatury powodował zmniejszenie wydajności o nie więcej niż 13%. Dla kadmu stwierdzono mały spadek wydajności ługowania przy zwiększaniu temperatury dla czynników takich jak HNO<sub>3</sub> i HCl i stałą wartość ~98,5% w przypadku CH<sub>3</sub>COOH.

Podsumowując sumaryczne usunięcie metali z badanych próbek wzrost temperatury wpływał znacząco na poprawę wydajności procesu w przypadku HCl i ługowania próbek żużli, a w przypadku OSADu wykorzystanie tego kwasu w wyższej temperaturze nie wpływało na wydajność. HNO<sub>3</sub> dla próbki KPO i OSADu w temperaturze 40°C wykazywał nieznaczną poprawę procesu wmywania w stosunku do 25°C, a w przypadku CH<sub>3</sub>COOH stwierdzono obniżenie wydajności usuwania sumy metali z próbek KPO i OSADu wraz ze zwiększeniem temperatury oraz brak wyraźnego wpływu tego parametru dla próbki KPO SON.

**Tabela III. 9.** Wydajność wmywania metali [%] w zależności od zastosowanej temperatury, rodzaju próbki i czynnika ługującego.

		<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Cd</b>	<b>SUMA</b>
<b><u>KPO</u></b>	<b>HNO<sub>3</sub></b>						
	25°C	92,7±1,44	70,7±1,88	41,8±1,54	27,8±0,40	-	<b>49,4±4,40</b>
	40°C	101,5±2,79	70,6±0,24	53,8±1,59	25,5±0,26	-	<b>47,0±0,39</b>
	<b>HCl</b>						
	25°C	95,1±2,38	96,6±4,89	88,9±4,74	72,6±3,23	-	<b>82,4±2,84</b>
	40°C	98,4±0,39	99,9±0,42	100,6±0,91	94,3±1,62	-	<b>96,9±1,45</b>
	<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>						
	25°C	82,8±2,08	71,1±0,84	6,6±0,96	27,2±0,35	-	<b>43,8±0,17</b>
40°C	90,3±2,18	52,0±1,51	6,4±0,07	23,7±0,75	-	<b>38,1±0,98</b>	
<b><u>KPO SON</u></b>	<b>HNO<sub>3</sub></b>						
	25°C	88,4±0,35	81,0±0,60	41,0±0,86	17,5±0,13	-	<b>40,9±0,50</b>
	40°C	96,3±1,90	61,3±0,22	58,1±0,66	19,6±0,99	-	<b>45,0±0,66</b>
	<b>HCl</b>						
	25°C	78,7±1,89	85,3±0,29	58,2±1,39	76,6±13,96	-	<b>74,6±8,22</b>
	40°C	97,7±0,82	94,8±1,62	67,0±1,37	100,0±1,26	-	<b>94,7±0,74</b>
	<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>						
	25°C	71,5±0,81	100,2±4,47	19,3±1,36	11,3±0,23	-	<b>30,6±0,79</b>
40°C	92,5±2,02	48,0±0,50	16,2±0,65	10,5±0,35	-	<b>30,8±0,23</b>	
<b><u>OSAD</u></b>	<b>HNO<sub>3</sub></b>						
	25°C	94,8±1,11	94,1±0,61	-	-	96,8±2,17	<b>95,3±0,71</b>
	40°C	78,5±2,33	91,6±0,65	-	-	88,3±2,64	<b>81,0±1,32</b>
	<b>HCl</b>						
	25°C	24,3±1,00	97,1±0,42	-	-	94,0±2,39	<b>41,8±1,15</b>
	40°C	26,3±1,45	93,8±1,36	-	-	86,3±2,92	<b>41,5±0,60</b>
	<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>						
	25°C	52,0±0,18	101,0±2,17	-	-	98,5±3,34	<b>63,7±0,69</b>
40°C	48,0±2,0	88,1±1,77	-	-	98,3±0,89	<b>60,2±1,53</b>	

Trudno jest jednoznacznie określić zależność wydajności procesu ługowania od temperatury przy użyciu kwasowych środków ługujących. Należy jednak zaznaczyć, że pomimo względnie niskiej różnicy temperatur wydajność procesu wmywania metali z badanych materiałów była zmienna w zależności od badanego metalu. Z reguły jednak w pracach poświęconych badaniu wpływu temperatury na wydajność procesu ekstrakcji metali dopiero stosowanie znacznie wyższych temperatur skutkowało wyraźnym zwiększeniem wydajności ekstrakcji z odpadów stałych [53, 178]. Fakt ten często tłumaczy się dodatnim wpływem wyższych temperatur na aktywację cząstek uczestniczących w reakcji i jednocześnie przyspieszeniem prędkości migracji jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> do fazy stałej i zwiększeniem prędkości dyfuzji [178]. Należy również mieć na uwadze istnienie różnych form specyjalnych metali w materiale, co może mieć znaczący

wpływ na uwalnianie do środowiska czynnika ługującego danej formy występowania pierwiastków.

### **2.1.5. Wpływ krotności procesu**

Wielokrotne stosowanie procesu ekstrakcji przy użyciu świeżej porcji czynnika ługującego nie jest często badanym parametrem przy pracach poświęconych badaniom efektywności ługowania metali z odpadów stałych. Zakłada się, że zastosowanie odpowiednich wartości takich parametrów jak stężenie czynnika ługującego, S/L, pH czy temperatura będzie wystarczające do uzyskania wydajnej ekstrakcji, a ponowne przeprowadzenie procesu ługowania nie wpłynie na zwiększenie wydajności i może być w pewnym stopniu nieopłacalne. W niniejszej pracy zbadano wpływ tego parametru poprzez dwukrotne wykonanie procesu wymywania, zgodnie z procedurą opisaną w Rozdziale II, podrozdziale 2.5.2., i określono wydajność wymycia wybranych metali.

W przypadku wymywania roztworem  $\text{HNO}_3$  ponowne przeprowadzenie procesu ekstrakcji nie przekraczało wydajności wymycia: 1,6% Pb; 2,8% Zn; 10,5% Cu oraz 0,8% Fe w przypadku próbek, odpowiednio, KPO i KPO SON. Ekstrakcja drugiego stopnia próbki OSADu wykazała wydajność wymycia 8,6% Pb i zaledwie 0,6% Zn oraz 0,9% Cd.

Zastosowanie drugiej porcji kwasu HCl skutkowało wymyciem: 1,5 % Pb; 8,6% Zn; 3,5% Cu oraz 8,3% Fe dla próbek żużli. W przypadku OSADu, przeprowadzenie drugiego stopnia ekstrakcji dało aż 23,6% wymycia Pb, co było porównywalne do wartości otrzymanej przy jednokrotnym przeprowadzeniu ekstrakcji (24,6%), oraz 0,7% Zn i 0,9% Cd.

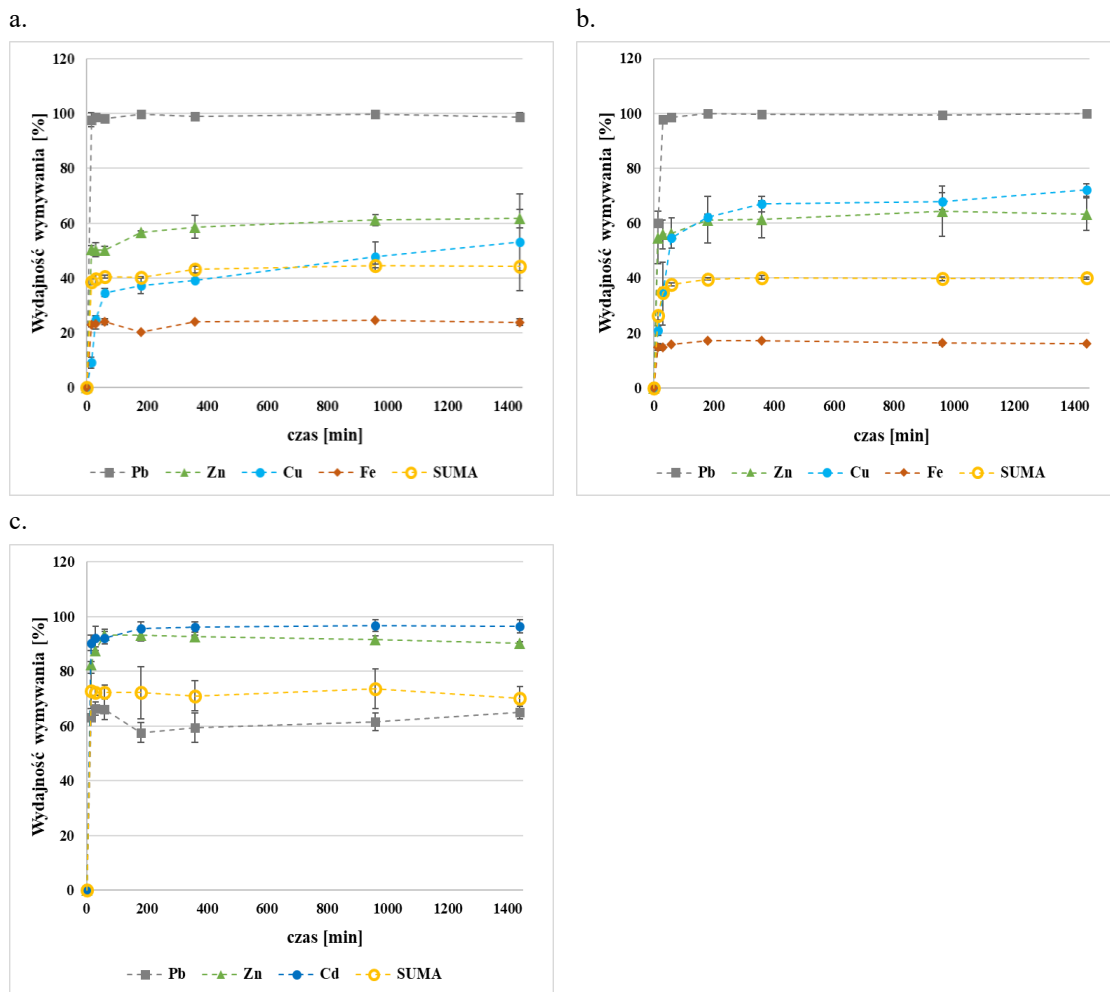
Dla  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ponowne wykonanie procesu ekstrakcji skutkowało wymyciem 8,2% Pb; 1,1% Zn, 8% Cu oraz 1,5% Fe dla KPO i KPO SON. Z OSADu możliwe było wymycie 6,6% Pb, 1,1% Zn oraz 1,3% Cd.

Zgodnie z przewidywaniami, dwukrotne wykonanie procesu ekstrakcji nie skutkowało wysokimi wartościami wymycia metali z badanych materiałów. Biorąc pod uwagę bardzo wysokie wartości wydajności pierwotnego ługowania, otrzymane wartości stężeń dla drugiego stopnia procesu wydają się być nieopłacalne biorąc pod uwagę koszty związane z przeprowadzeniem ponownego procesu wymywania.

### **2.1.6. Wpływ czasu trwania procesu**

Rys. III. 17, III. 18 oraz III. 19 przedstawiają wpływ czasu ługowania na wydajność procesu dla wszystkich wykorzystanych w badaniach kwasowych czynników ługujących. Czas ekstrakcji jest często określany jako istotny parametr wpływający na wydajność procesu ługowania [41, 178], a uzyskane wyniki mogą być niezwykle przydatne do dalszych badań nad przedstawioną tematyką, pozwalając na optymalne

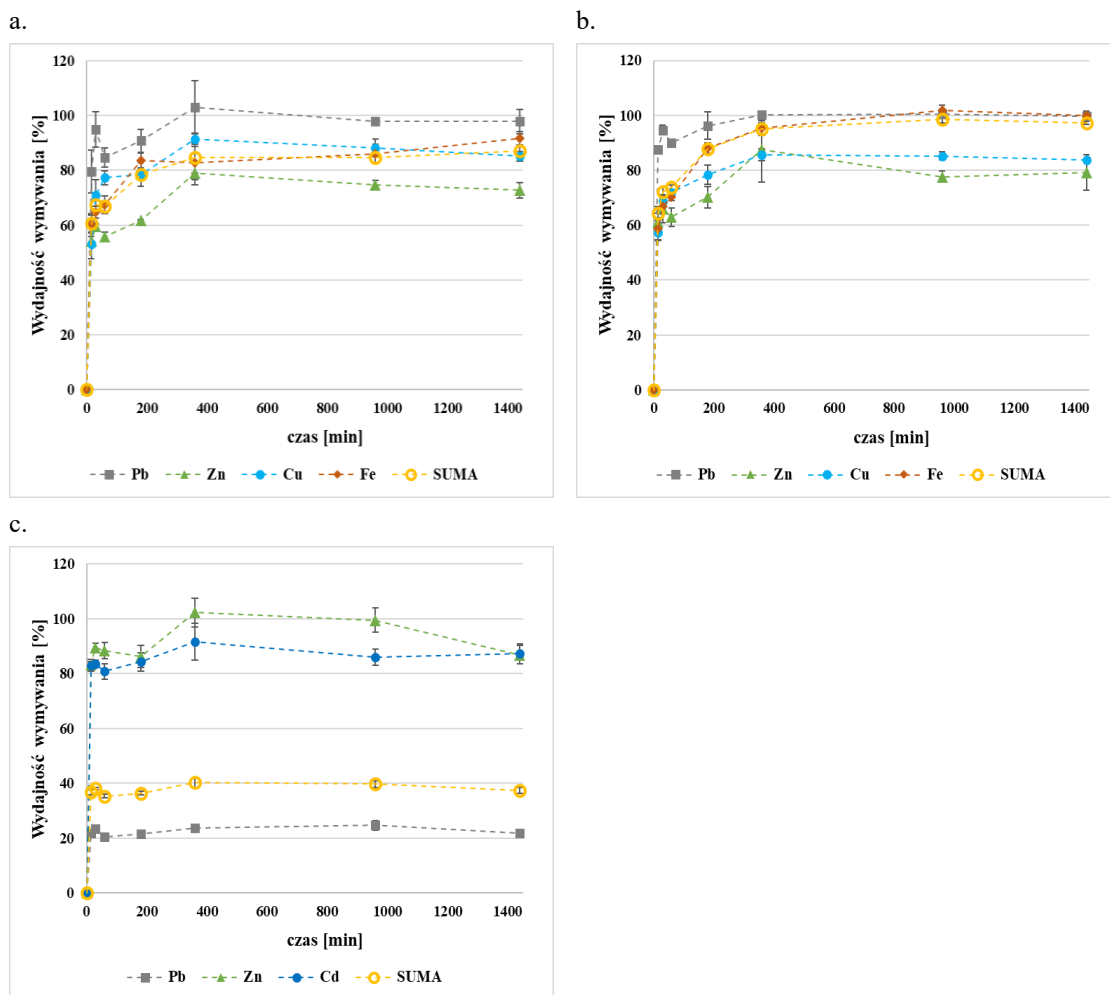
projektowanie czasu trwania procesu (uzyskanie stanu równowagi) oraz na zbadanie kinetyki i mechanizmów ługowania.



**Rysunek III. 17.** Wydajność wmywania metali roztworem HNO<sub>3</sub> w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

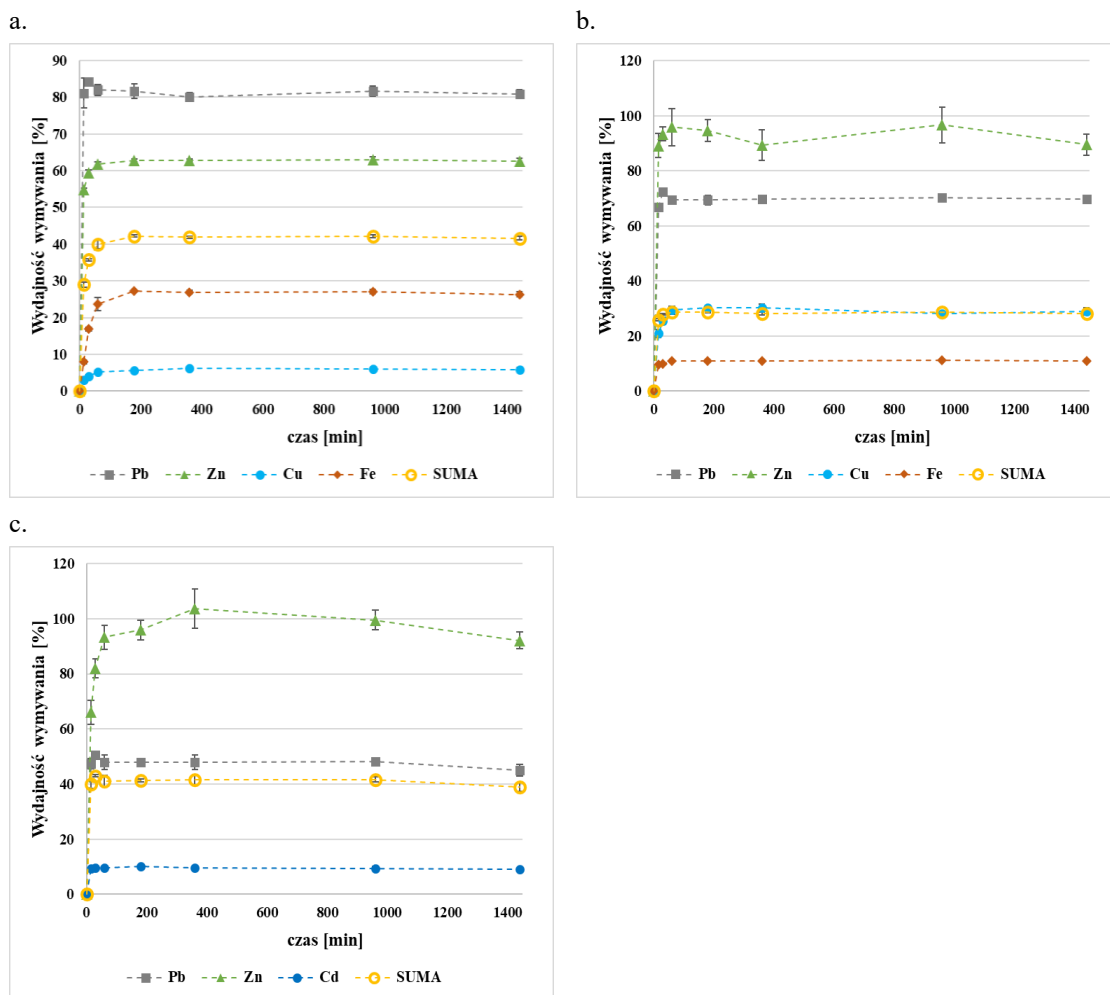
Ołów był na ogół metalem, który w bardzo krótkim czasie uzyskiwał stan równowagi. W przypadku tego metalu bardzo często widoczne są pewne zachwiania wydajności w drodze do uzyskania stanu równowagi w początkowych fazach procesu. Często już na samym początku uzyskiwano wysoki stopień wmycia i po około godzinie trwania procesu zauważano nieznaczny spadek wydajności. Kontynuacja prowadzenia procesu skutkowała ponownym wzrostem wydajności i po około 6 godzinach uzyskiwano stan równowagi. W niektórych przypadkach (szczególnie przy wmywaniu próbek żużli roztworem HNO<sub>3</sub> oraz CH<sub>3</sub>COOH (Rys. III. 17a, III. 17b, III. 19a, III. 19b)) stan równowagi mógł być osiągnięty dużo wcześniej – po około 3 godzinach trwania procesu (a nawet po 30 minutach trwania procesu w przypadku HNO<sub>3</sub>).





**Rysunek III. 18.** Wydajność wmywania metali roztworem HCl w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Wymywanie pozostałych metali z badanych materiałów charakteryzowało się stopniowym wzrostem efektywności wraz z czasem trwania procesu. Najczęściej stan równowagi osiągnięty był po 3 godzinach trwania procesu, ale możliwe było uzyskanie tego stanu nawet po czasie 1 godziny (jak na przykład wmywanie Zn z próbki KPO przy użyciu HCl lub Fe z próbki KPO SON przy wmywaniu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Możliwe było także uzyskanie równowagi już po 30 minutach trwania procesu (na przykład wmywanie kadmu kwasem  $\text{CH}_3\text{COOH}$  z próbki OSADu (Rys. III. 19c)). W niektórych sytuacjach uzyskanie równowagi możliwe było dopiero po 6 godzinach (Zn z próbki OSADu przy użyciu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Rys. III. 19c)), a w jeszcze innych uzyskanie stanu równowagi w zaplanowanym zakresie czasowym trwania badań było niemożliwe (Cu z próbek żużli przy wykorzystaniu  $\text{HNO}_3$  (Rys. III. 17a, III. 17b)). Autorzy podobnych badań wskazują na możliwość uzyskania równowagi wmywania Cu z odpadów przemysłowych już po 100 min z zastosowaniem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{HNO}_3$ , zaznaczając przy tym, że przy zastosowaniu innych testów wmywalności prowadzonych w odmiennych warunkach (TCLP, MTCLP, ANC, MANC) osiągnięcie stanu równowagi może trwać znacznie dłużej lub być niemożliwe do otrzymania [41].



Rysunek III. 19. Wydajność wmywania metali roztworem  $\text{CH}_3\text{COOH}$  w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

## 2.2. Wymywanie czynnikami kompleksującymi

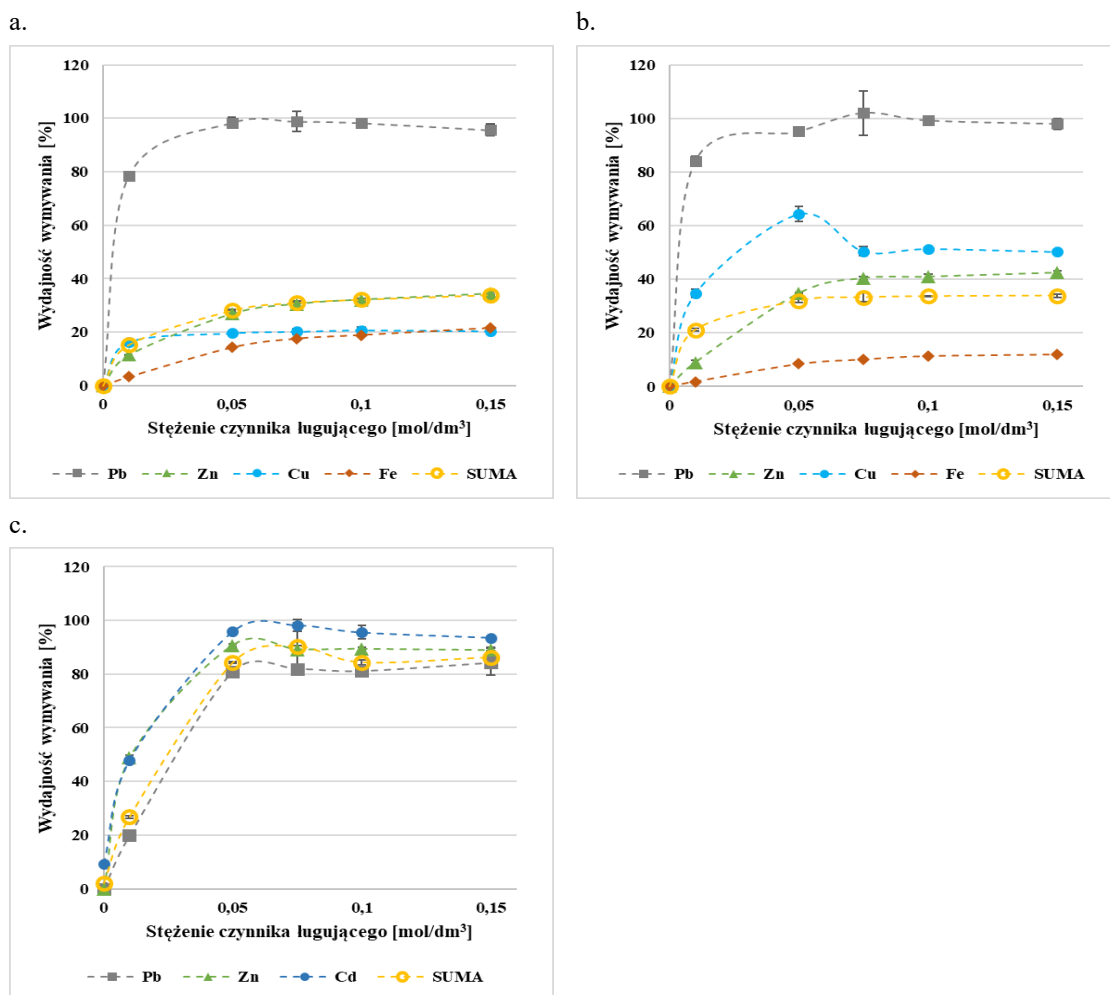
### 2.2.1. Wpływ stężenia czynnika ekstrahującego

Wydajność procesu wmywania badanych metali z badanych materiałów, w zależności od wykorzystanego rodzaju czynnika kompleksującego, jest przedstawiona na Rys. III. 20, III. 21 oraz III. 22.

Ołów był metalem, który dla wszystkich testowanych czynników łągających osiągał niemal całkowite wmywanie z obu próbek badanego żużla. Wykorzystanie  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  w stężeniu nie mniejszym niż  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  w przypadku próbki KPO oraz  $0,075 \text{ mol/dm}^3$  dla próbki KPO SON zapewniało prawie 100% usunięcie tego metalu. Efekt wmywania Pb przy użyciu  $\text{Na}_2\text{NTA}$  osiągał wartości bliskie 80% w przypadku próbki KPO i 90% dla KPO SON. Kwas cytrynowy wykazał nieznacznie wyższą skuteczność wmywania tego metalu w stosunku do  $\text{Na}_2\text{NTA}$ , jednak niższą niż  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , nie przekraczając wartości 98%. Wymywanie ołowiu z próbki OSADu nie wykazało tak wysokiej skuteczności jak w przypadku próbek żużli i możliwe było wmywanie około 80% tego metalu przy użyciu co najmniej  $0,05 \text{ mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{EDTA}$  i  $0,08$

mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>NTA. Wykorzystanie co najmniej 0,25 mol/dm<sup>3</sup> kwasu cytrynowego warunkowało wymycie 40% tego metalu i wydajność ta nie zwiększała się wraz z dalszym wzrostem stężenia.

Efekt wymycia pozostałych metali (Zn, Cu oraz Fe) z próbek żużli drastycznie różnił się od efektu wmywania ołowiu przedstawionego powyżej. Stwierdzono, że w przypadku Na<sub>2</sub>EDTA metale takie jak Cu i Zn były lepiej wmywane z żużla KPO SON niż z KPO, przeciwnie do Fe. Na<sub>2</sub>NTA wykazało bardzo zbliżone wydajności wymycia Zn i Fe dla obu próbek żużli i nieco lepsze wymycie Cu w przypadku próbki KPO SON. Kwas cytrynowy wykazał niemal ten sam efekt wmywania (różnica nie większa niż 15% w przypadku Fe) wszystkich metali w obu próbkach żużli. Zastosowanie Na<sub>2</sub>EDTA oraz Na<sub>2</sub>NTA, przy tak dużym zróżnicowaniu efektywności wmywania metali obecnych w żużlu KPO, stwarza możliwości częściowo selektywnej separacji Pb z tego materiału.



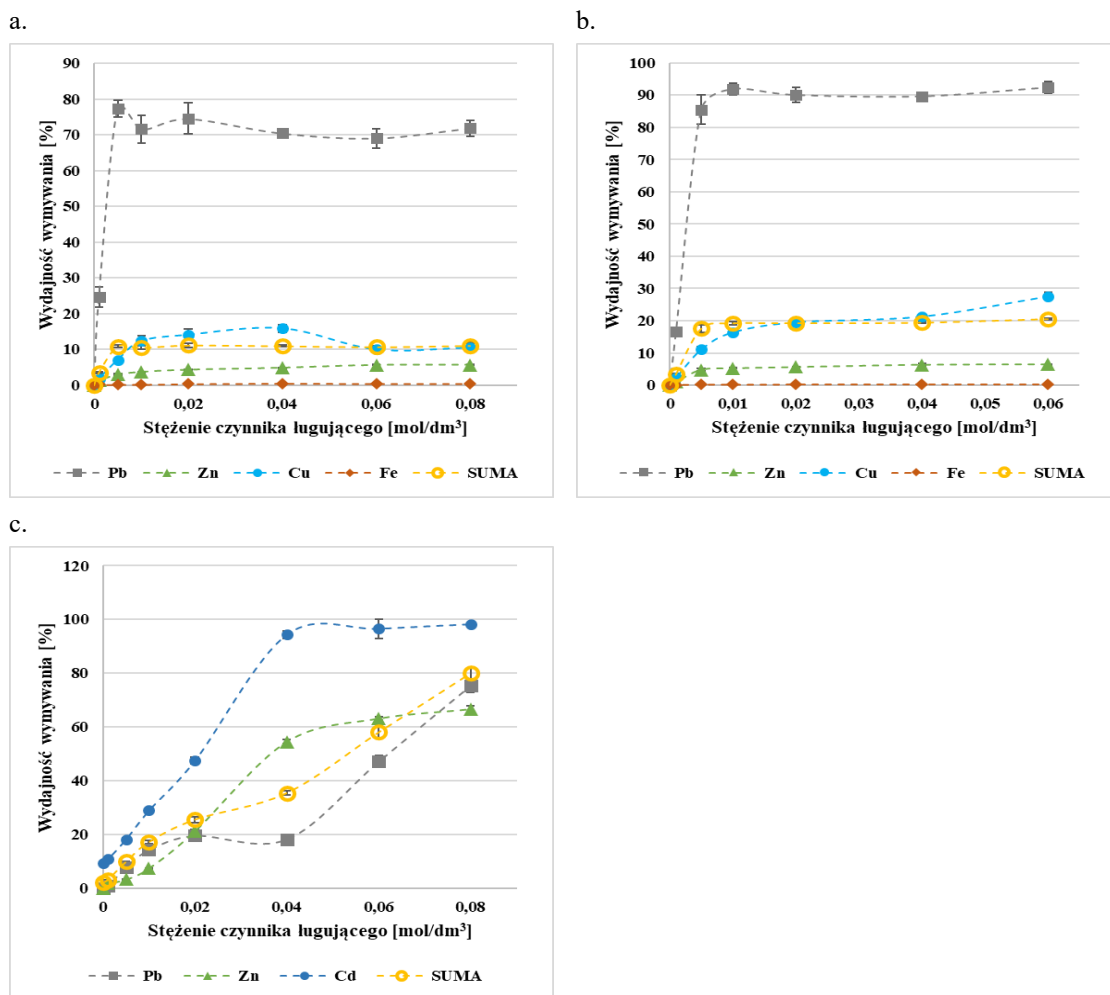
**Rysunek III. 20.** Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu Na<sub>2</sub>EDTA dla próbki a. KPO, b. KPO SON. c. OSADu.

Tak wysoki stopień wmywania ołowiu jest zgodny z przewidywaniami, jako że wszystkie wykorzystane czynniki ługujące tworzą z ołowiem trwałe kompleksy już przy niskich stężeniach [83, 179, 180]. Obserwowane zwiększenie wydajności procesu wmywania Pb z żużli przy wzrastającym stężeniu Na<sub>2</sub>EDTA aż do około 0,05 mol/dm<sup>3</sup>

zostało zaobserwowane również u innych badaczy [181], którzy wskazali na stężenie  $0,06 \text{ mol/dm}^3$  jako graniczne, powyżej którego nie obserwuje się zwiększenia efektu wymywania Pb z gleby dla obu czynników ługujących ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$  i  $\text{Na}_2\text{NTA}$ ). W przypadku badanych próbek KPO i KPO SON,  $\text{Na}_2\text{NTA}$  wykazywało najwyższą skuteczność przy dużo niższych stężeniach – odpowiednio poniżej  $0,005 \text{ mol/dm}^3$  oraz  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .

Wymycie Cu z odpadów stałych z użyciem kwasu cytrynowego, pozostające na poziomie około 20-30%, jest opisane również przez innych badaczy [83, 182] i nie jest silnie skorelowane ze zmiennym stężeniem czynnika ługującego od wartości około  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  wzwyż. Pozostałe metale takie jak Zn w niektórych przypadkach mogą być usunięte w znacznie większym stopniu (około 60%) jednak ten możliwy efekt może wynikać z formy w jakiej ten metal występuje w badanych odpadach [182]. Żelazo nie jest często wymywane przy użyciu kwasu cytrynowego. NTA jest czasem stosowane do wymywania takich metali jak Cd czy Cu z zanieczyszczonych gleb i zazwyczaj wykazuje wysoką skuteczność bez wyraźnej zależności od stężenia chelanta [88]. Przeciwnie do wyników otrzymanych podczas realizacji tej pracy, w literaturze można spotkać sytuację, gdzie zastosowanie niższego stężenia środka chelatującego skutkuje wyższymi wartościami wymywania [88]. Wykorzystanie EDTA do usuwania takich metali jak Cu, Fe, Cd, czy Zn [55, 180, 183] jest dosyć powszechnym działaniem i często jest to bardzo skuteczny proces, zwłaszcza w odniesieniu do Cu, Fe, Cd, i Zn oraz znacznie mniej skuteczny w przypadku Fe, dla którego wydajność ekstrakcji rzadko przekracza 30%. Czynniki te mogą być wysoce wydajne w stosunku do Cu już przy niskich wartościach stężeń ( $70 \text{ mmol/dm}^3$ ) i wykazywać nieznaczną zależność od zastosowanych wartości stężenia.

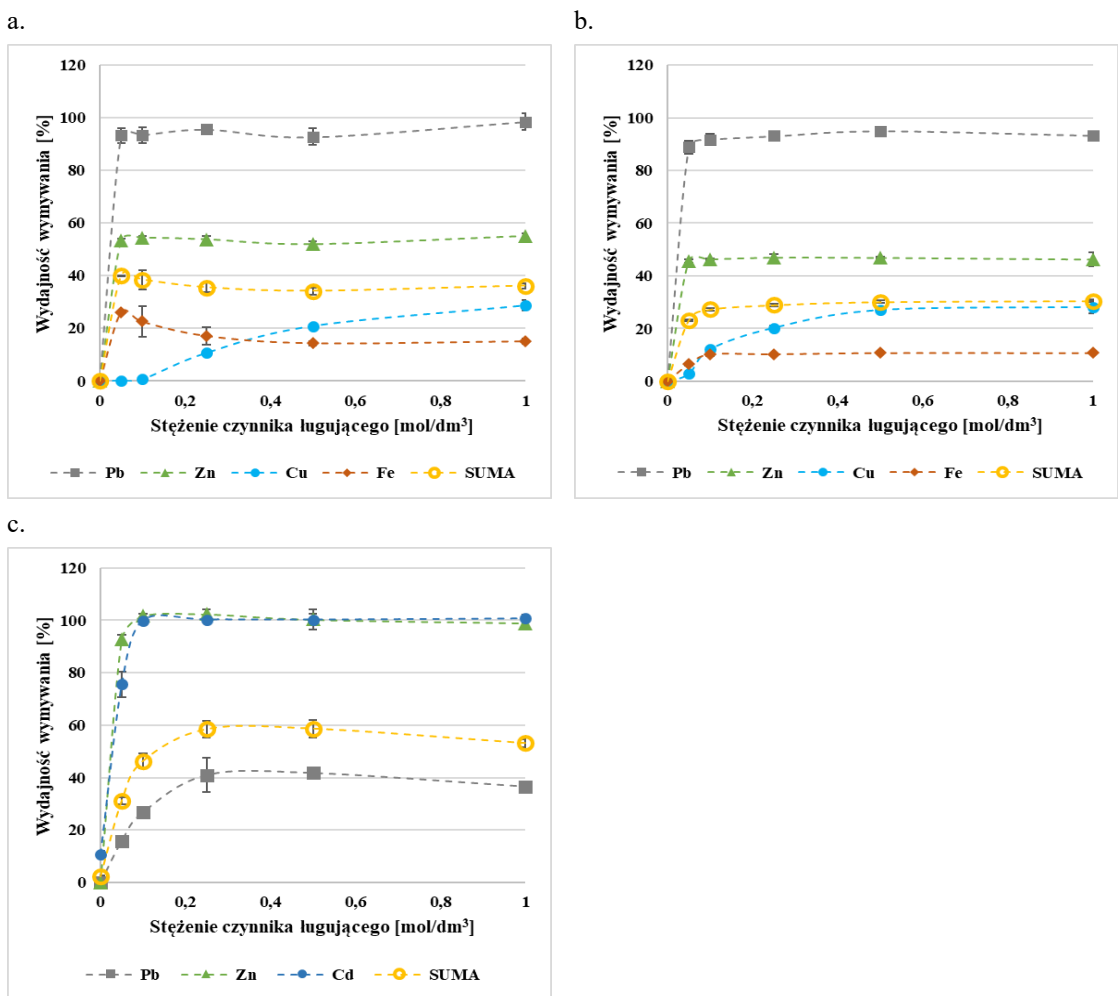
Pomimo faktu, że zastosowanie konkretnego czynnika kompleksującego jako czynnika ługującego metale ciężkie Pb, Zn, Cu, Cd i Fe na ogół wykazywało względnie stałą selektywność niezależnie od zastosowanego stężenia, w niektórych przypadkach (na przykład ługowanie OSADu roztworem  $\text{Na}_2\text{NTA}$ ) sama zmiana stężenia może wpływać na selektywność separacji badanych metali. Przykładowo, dla stężenia  $\text{Na}_2\text{NTA}$   $0,02 \text{ mol/dm}^3$  możliwe było wymycie takich metali jak Zn i Pb na podobnym poziomie (około 20%), a zwiększenie wartości stężenia do  $0,04 \text{ mol/dm}^3$  skutkowało znacznym wzrostem wydajności wymycia Zn (55%) przy wciąż niskim wymyciu ołowiu (20%). Jednak największe różnice (i największą możliwość selektywnego rozdziału metali) można zauważyć podczas wymywania żużla KPO  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  i  $\text{Na}_2\text{NTA}$ , a także żużla KPO SON roztworem  $\text{Na}_2\text{NTA}$ , przy porównaniu Pb (wykazującego wysokie wydajności wymycia niemal w całym zakresie stężeń) z pozostałymi metalami o relatywnie niskiej efektywności separacji.



**Rysunek III. 21.** Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu  $\text{Na}_2\text{NTA}$  dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Zmienne stężenie wszystkich wykorzystanych w badaniach czynników ługujących kompleksujących na ogół wpływało w pewnym stopniu na wydajność usunięcia badanych metali, jednak nie w każdym przypadku wpływ ten był równie znaczący. Podczas wmywania Pb z żużli, wpływ stężenia środka kompleksującego na wydajność wmycia tego metalu zauważalny był tylko przy najmniejszych zastosowanych wartościach stężeń i przy dalszym wzroście wartości tego parametru wpływ ten nie był obserwowany (osiągano wysokie, niezmiennie usunięcie Pb). Z kolei w przypadku wmywania metali z OSADu roztworami  $\text{Na}_2\text{NTA}$  (Rys. III. 21c) wpływ stężenia czynnika kompleksującego na efektywność separacji metali był bardzo widoczny. Uszeregowanie chelantów na podstawie ich skuteczności w ekstrakcji konkretnych metali przy użyciu stałej tworzenia kompleksu nie powinno być prowadzone, ponieważ skuteczność ta zależy również od specjacji metalu w danej matrycy, a także od wzajemnego konkurowania metali, zwłaszcza przy małych stężeniach chelantów [179]. Nie jest możliwe jednoznaczne określenie zależności między zastosowanym rodzajem wmywającego czynnika kompleksującego i ilością ługowanego metalu, a także rodzajem materiału. Zasadniczo korzyść z zastosowania

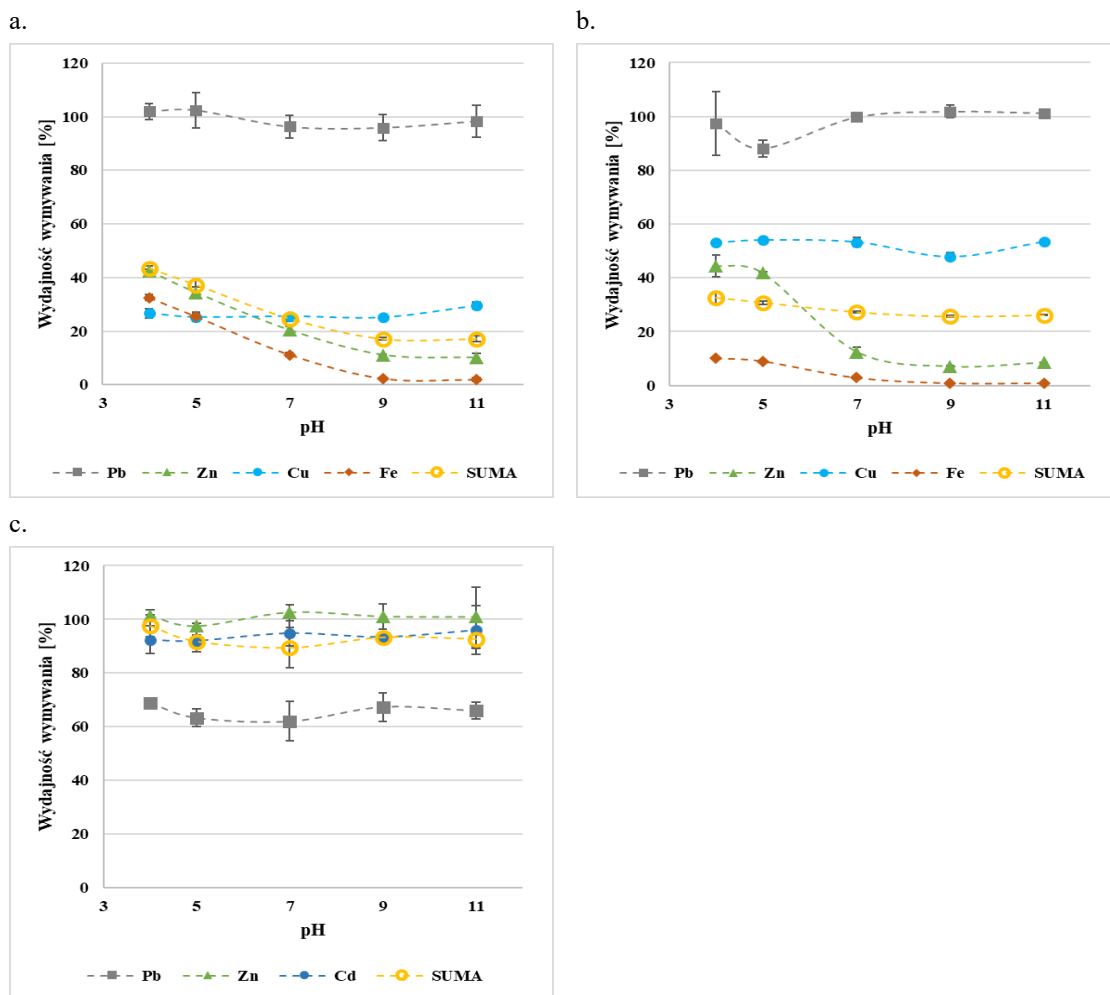
wyższego stężenia chelantu jest trudna do określenia, ponieważ w większości przypadków zachodzące mechanizmy w trakcie trwania procesu są bardzo złożone i trudne do opisu.



Rysunek III. 22. Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu  $C_6H_8O_7$  dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

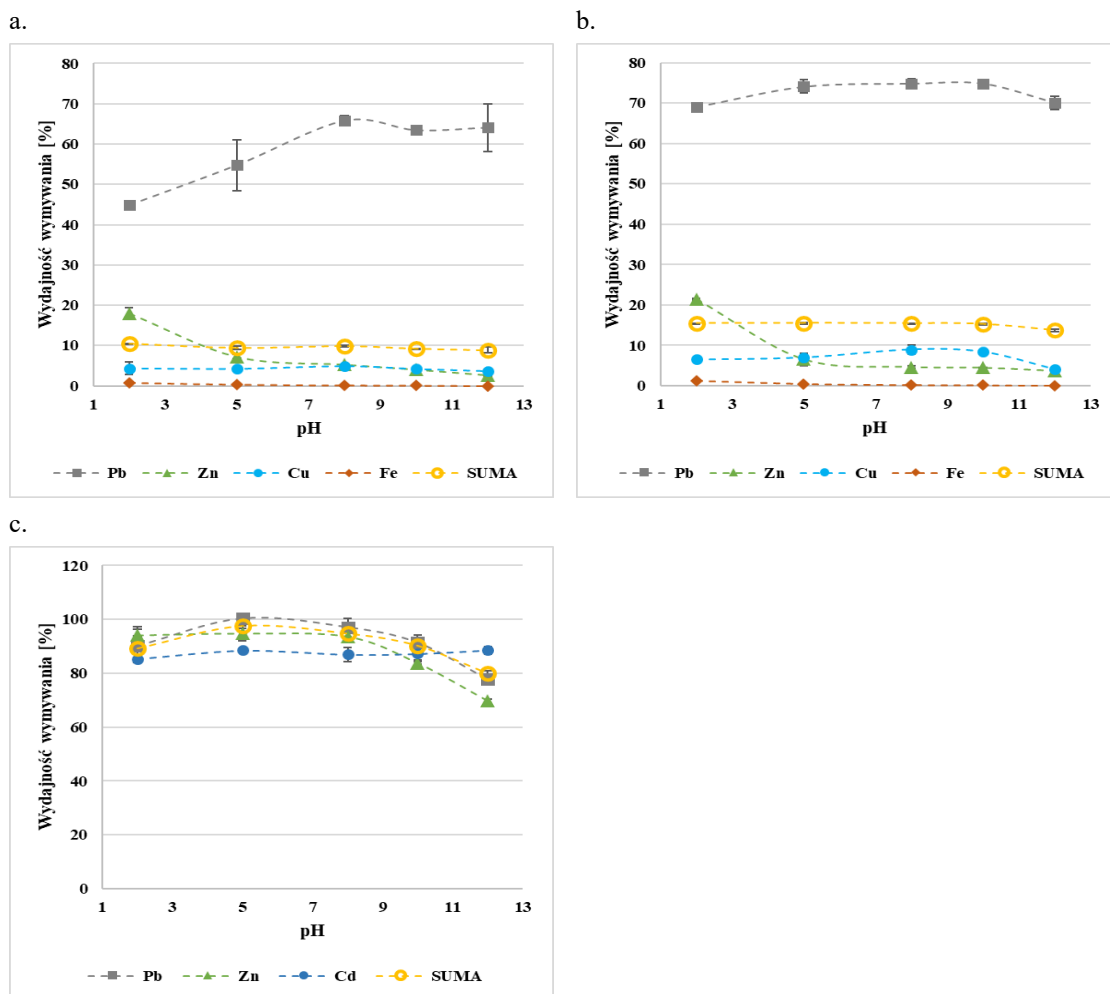
### 2.2.2. Wpływ pH czynnika ekstrahującego

Odczyn roztworu ługującego jest powszechnie uważany za istotny parametr decydujący o skuteczności ekstrakcji metali ciężkich w przypadku procesu ługowania związkami chelatującymi. Wartość pH może znacząco wpłynąć zarówno na wzmocnienie efektu ekstrakcji poprzez ułatwienie rozpuszczania niektórych metali, ale także na efekt przeciwny do oczekiwanego, na przykład zwiększając retencję metali w próbce stałej, czy ich wtórną adsorpcję. Ponadto stała trwałości kompleksów metal-chelant, i tym samym wydajność ekstrakcji, jest zależna od pH [179]. Wpływ tego parametru na wydajność procesu został przedstawiony na Rys. III. 23, III. 24 oraz III. 25.



**Rysunek III. 23.** Wydajność wmywania metali z użyciem  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  w zależności od pH dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

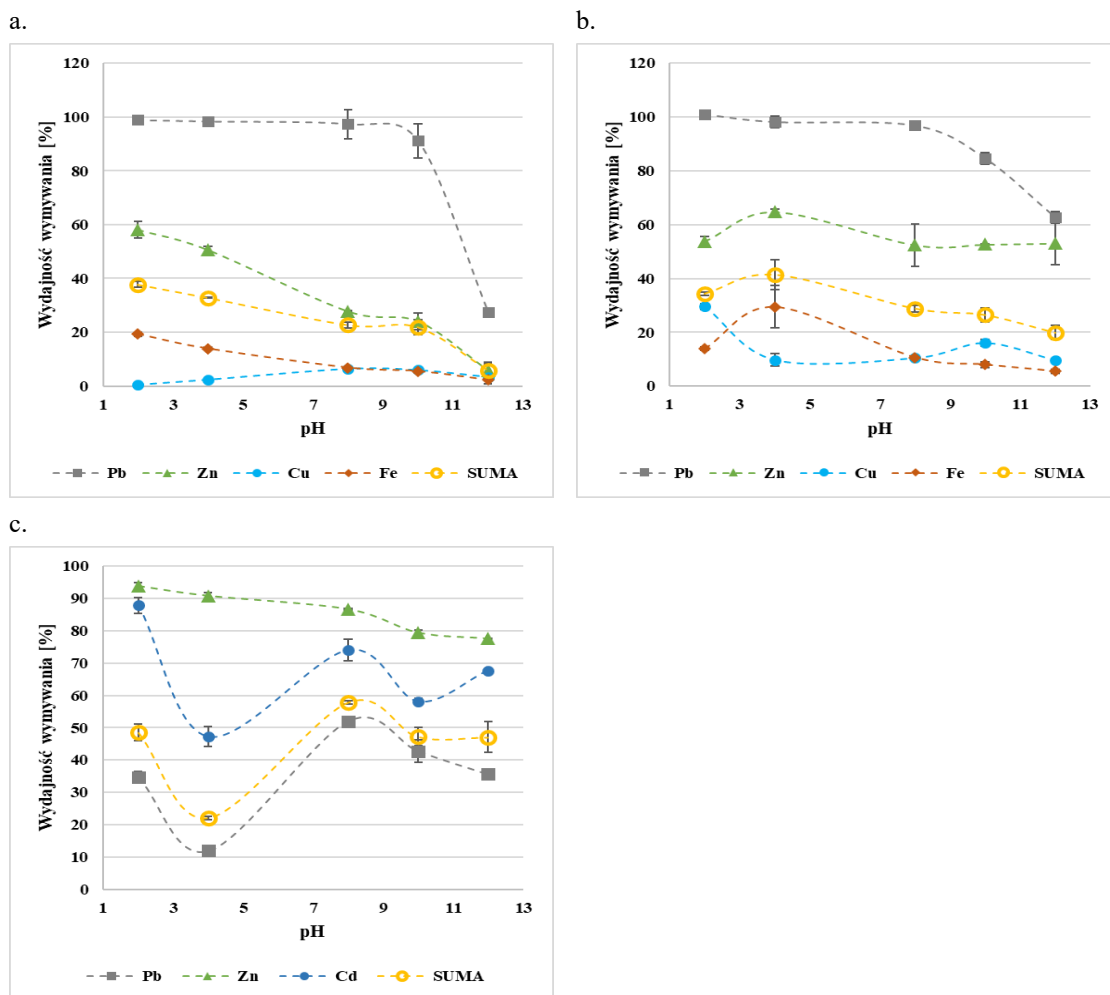
Wymywanie metali przy użyciu  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  z próbki KPO wykazało najlepszą skuteczność usuwania dla  $\text{pH}=4$  i umożliwiło ekstrakcję 100% Pb, i jedynie 26% do 42% pozostałych metali. W przypadku tej próbki największy wpływ zastosowanego pH zaobserwowano dla Zn i Fe, a skuteczność ich wmywania malała wraz ze wzrostem zasadowości i, dla przykładu, przy  $\text{pH} = 11$  dla Fe wynosiła zaledwie 2%. W przypadku Pb i Cu efekt ten nie był silnie zaznaczony, a skuteczność ich separacji pozostawała względnie stała w całym zakresie stosowanego pH roztworu. Efektywność wmycia Zn i Fe z próbki KPO SON była również silnie zależna od pH roztworu. Przy zmianie wartości pH z 4 do 11 wydajność wmycia Zn spadła z około 43% do około 8%, a Fe z około 10% do około 1%. W przypadku próbki OSADu efektywność wmywania metali takich jak Pb, Cd i Zn nie była silnie zależna od zastosowanych wartości pH. Do podobnych wniosków doszli Naghipour i współpracownicy [184], którzy stwierdzili, że zastosowanie niskich wartości pH (4,5) w przypadku tego czynnika ługującego wyraźnie skutkuje wyższymi wartościami wmycia Pb i Zn z gleby niż przy wyższych wartościach pH. W innej pracy [180], pozytywny wpływ zastosowania EDTA o niższych wartościach pH na efektywność procesu ługowania metali również został udowodniony.



**Rysunek III. 24.** Wydajność wmywania metali z użyciem  $\text{Na}_2\text{NTA}$  w zależności od pH dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

W przypadku Pb i Zn odzysk metalu w trakcie ekstrakcji roztworem  $\text{Na}_2\text{NTA}$  wyraźnie zależy od pH środka ługującego dla wszystkich badanych próbek. Odzysk Fe również wykazuje pewną zależność od pH stosowanego czynnika ługującego, jednak przy dość niskim wymyciu tego metalu z próbek zależność ta nie jest silnie zaznaczana. Odzysk Cd i Cu dla próbki OSADu i KPO nie był zależny od stosowanego pH, chociaż w przypadku KPO SON zauważono wyraźny spadek wydajności wmycia Cu przy wyższych wartościach pH. Dla próbki OSADu wykorzystanie  $\text{Na}_2\text{NTA}$  o  $\text{pH}=5$  umożliwiło uzyskanie najwyższej efektywności, co było szczególnie widoczne w przypadku Pb i Zn. Zastosowanie tego czynnika ługującego bez korekty pH (wartość pH około 11,5) mogłoby skutkować otrzymaniem niższych wartości odzysku Pb i Zn z badanej próbki. Naghipour i inni [184] zaproponował zastosowanie niższych wartości pH badanego czynnika kompleksującego ( $\text{pH} = 4,5$ ) do bardziej efektywnego wmycia tych metali, a także wyższą wartość ( $\text{pH} = 7$ ) do lepszego wmycia Cd z próbek gleby.





**Rysunek III. 25.** Wydajność wymywania metali z użyciem  $C_6H_8O_7$  w zależności od pH dla próbek a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

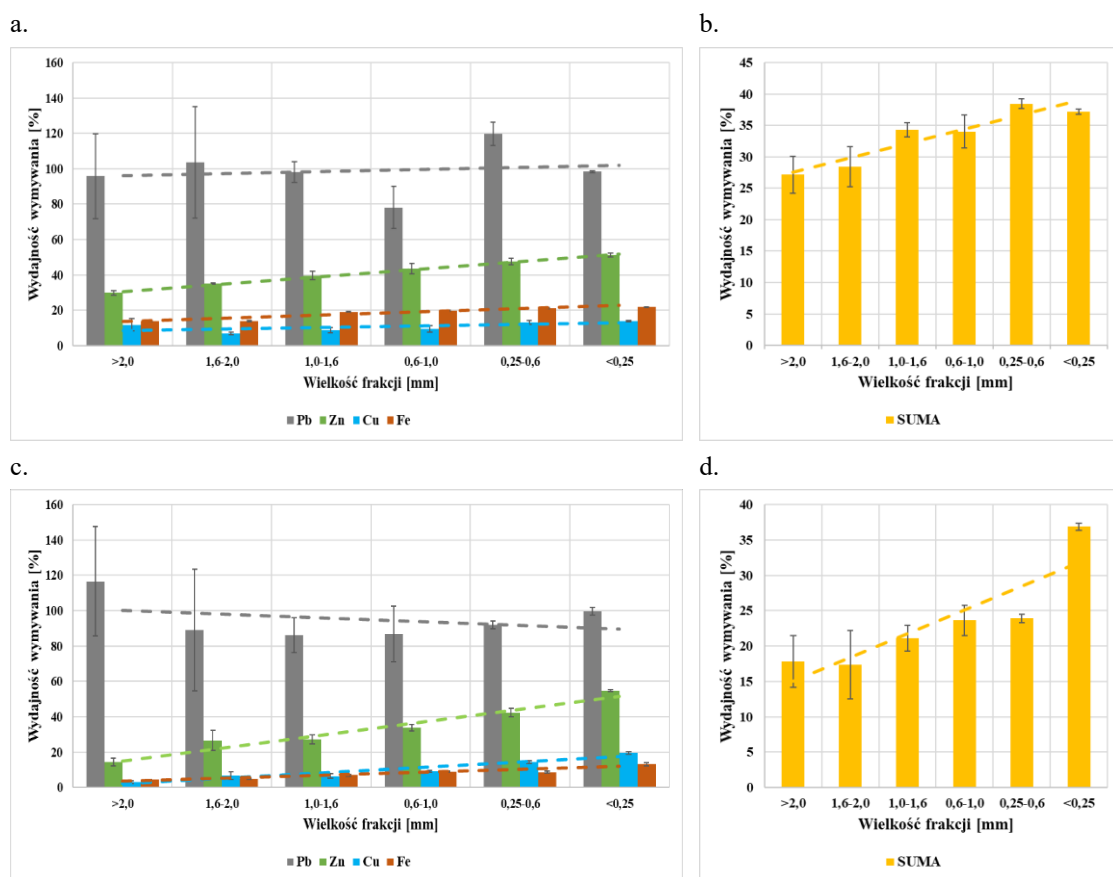
Wydajność wymycia metali z badanych próbek w zależności od pH kwasu cytrynowego jest przedstawiona na Rys. III. 25a, III. 25b, oraz III. 25c. Stosowanie zmiennego pH tego czynnika ługującego dla wszystkich próbek skutkowało wysoką zmiennością efektywności procesu. Trudno jednak jednoznacznie określić konkretny profil zachowania metali w roztworze o zmiennym pH. Dla próbki KPO większość badanych metali (Pb, Zn oraz Fe) wykazywała swoje maksimum wydajności dla najniższej stosowanej wartości pH kwasu cytrynowego (pH=2). Wraz ze wzrostem pH wydajność wymycia metali spadała, a przy pH=12 nie przekraczała 30% w przypadku Pb i 8% w przypadku pozostałych metali. Dla odmiany, miedź dla najniższych i najwyższych wartości pH wykazywała minimum wymycia, a optymalną wartością tego parametru było pH 8-10. Próbka KPO SON wykazywała względnie podobne wartości wymycia w zależności od zastosowanego pH, jednak dla metali Zn i Fe zastosowanie kwasu o pH = 4 dawało maksymalne, a dla Cu minimalne wartości wymycia. W przypadku próbki OSADu wykorzystanie kwasu o pH=4 było krytyczne i skutkowało najniższą wartością wymycia Pb i Cd (aż 40% różnicy dla Cd w porównaniu z pH = 2). Dla tej

próbki wykorzystanie najniższej stosowanej wartości (pH = 2) skutkowało najwyższą efektywnością.

### 2.2.3. Wpływ wielkości uziarnienia żużli

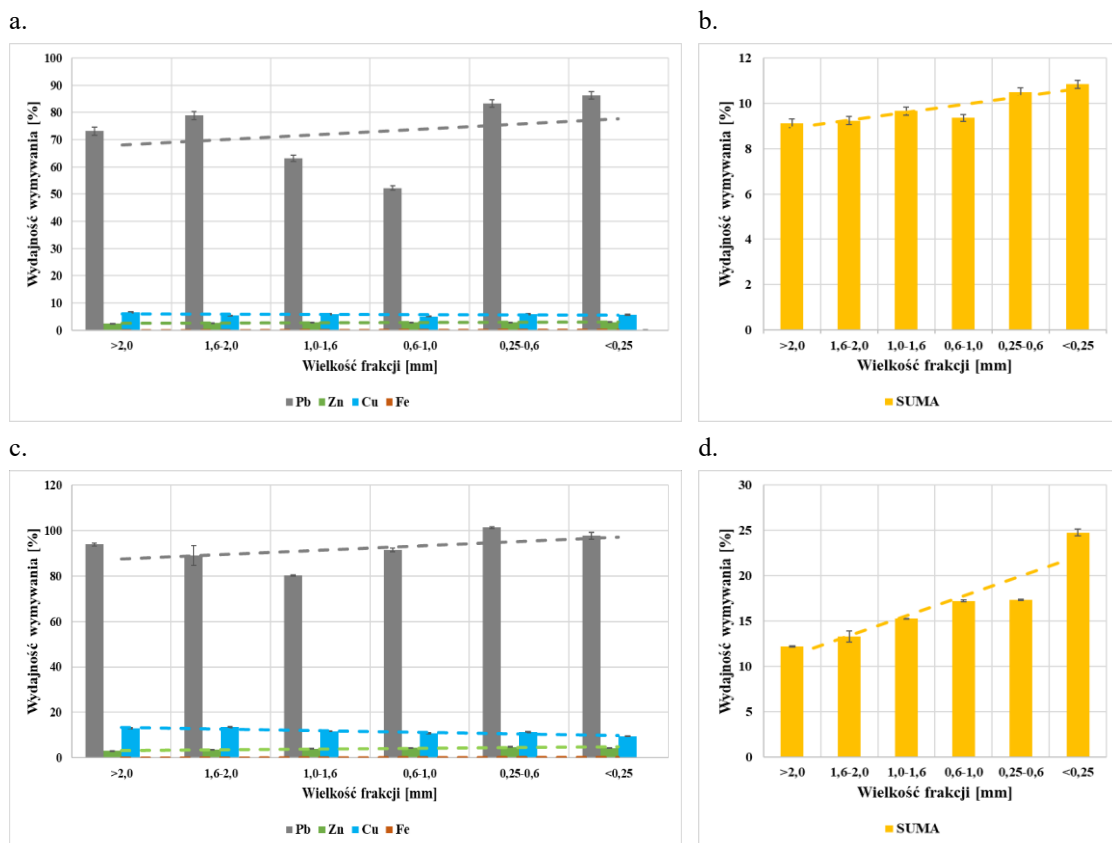
Wpływ wielkości uziarnienia na wydajność procesu ekstrakcji został zbadany dla wszystkich zastosowanych czynników kompleksujących, a otrzymane wyniki zostały przedstawione na Rys. III. 26, III. 27 oraz III. 28.

Prace prowadzone przez innych badaczy nad wpływem wielkości uziarnienia odpadów stałych na wydajność wmywania metali przy użyciu czynników takich jak kwas cytrynowy wskazują, że wydajność wmywania Fe nie jest silnie zależna od zastosowanej wielkości frakcji żużli [90], pomimo, że parametr ten uważany jest za kluczowy w projektowaniu ekonomicznego wykonania procesu wmywania [185].

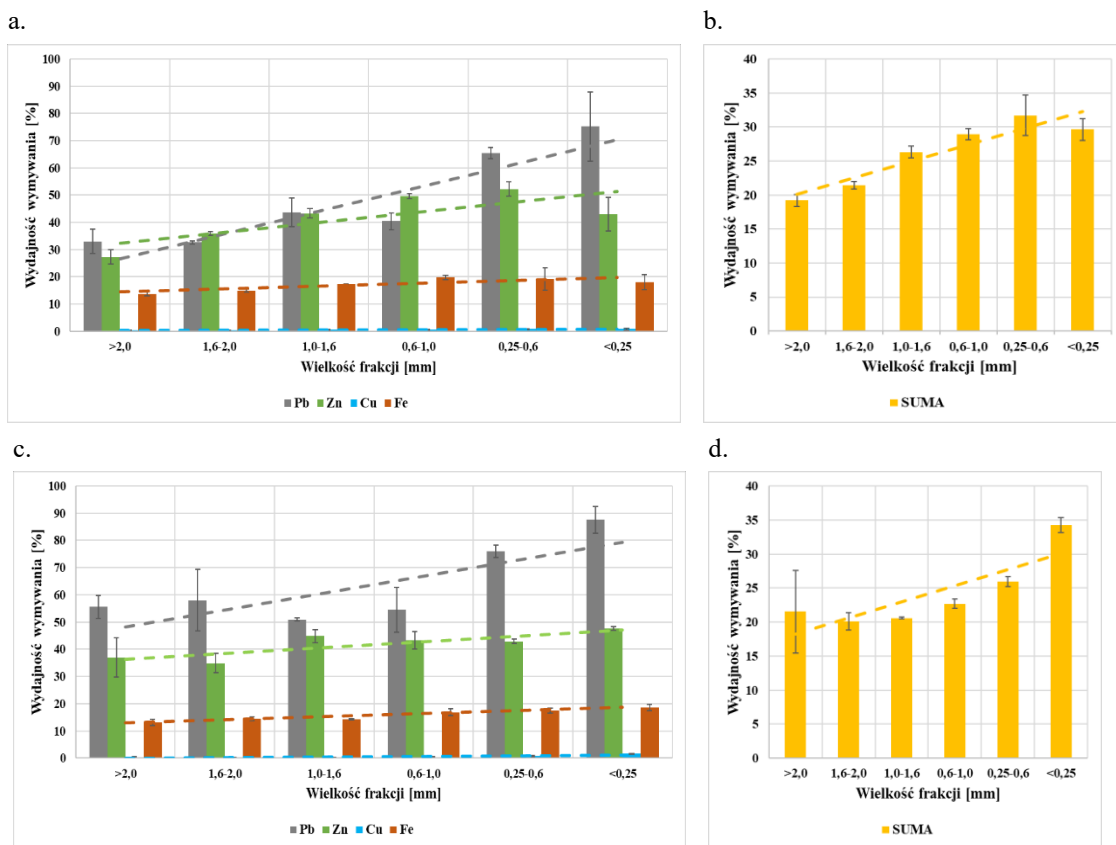


**Rysunek III. 26.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużli podczas wmywania roztworem Na<sub>2</sub>EDTA. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.

W przypadku obu żużli KPO i KPO SON sumaryczna wydajność wmywania metali (Rys. III. 24b i III. 24d) wzrasta znacząco przy zmniejszającej się wielkości frakcji. O ile w przypadku Pb, Cu i Fe zmiana ta nie jest wyraźnie zaznaczana, to wartość wmycia Zn wzrosła z około 15% do 55% w przypadku próbki KPO SON.



**Rysunek III. 27.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem  $\text{Na}_2\text{NTA}$ . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.



**Rysunek III. 28.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.

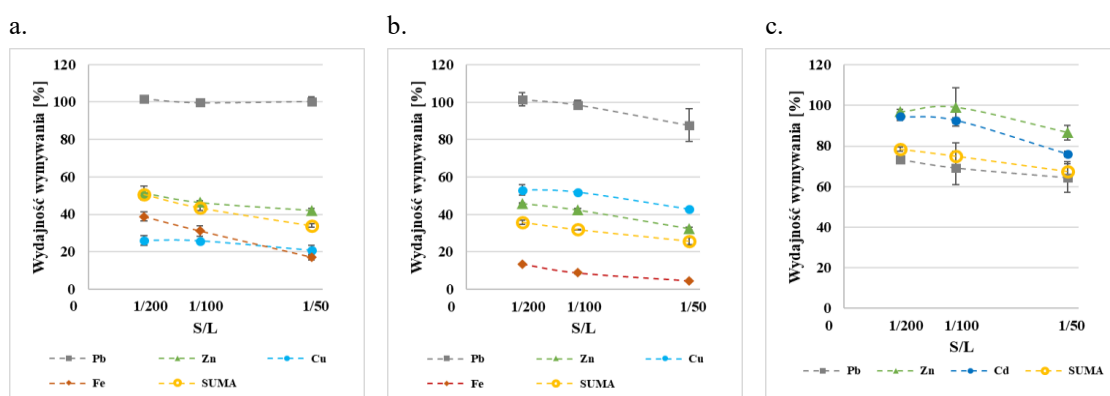
Analogiczny trend jest również obserwowany dla wymywania metali czynnikiem  $\text{Na}_2\text{NTA}$  (Rys. III. 27b, III. 27d). Sumaryczne usunięcie metali wzrasta wraz ze zmniejszającą się frakcją uziarnienia i jednocześnie efekt ten jest znacznie bardziej zauważalny w przypadku KPO SON niż dla próbki KPO. Na przedstawiony efekt głównie wpływ ma zachowanie Pb, który jest wymywany z próbek żużli w największym stopniu.

Dla kwasu cytrynowego również wraz ze zmniejszającą się frakcją uziarnienia zwiększa się wydajność procesu (Rys. III. 28b oraz III. 28d). Pomimo tego, że dla mniejszych frakcji uziarnienia uzyskiwana jest większa wydajność wymywania metali, nie zawsze rozfrakcjonowanie żużli będzie ekonomicznie uzasadnione, zwłaszcza dotyczy to przypadków dla których wyniki uzyskane dla żużli nierozfrakcjonowanych były zadowalająco wysokie.

#### 2.2.4. Wpływ stosunku S/L

Wyniki otrzymane podczas badań wpływu parametru S/L na wydajność wycięcia metali z badanych próbek dla czynników kompleksujących przedstawiono na Rys. III. 29, III. 30 oraz III. 31.

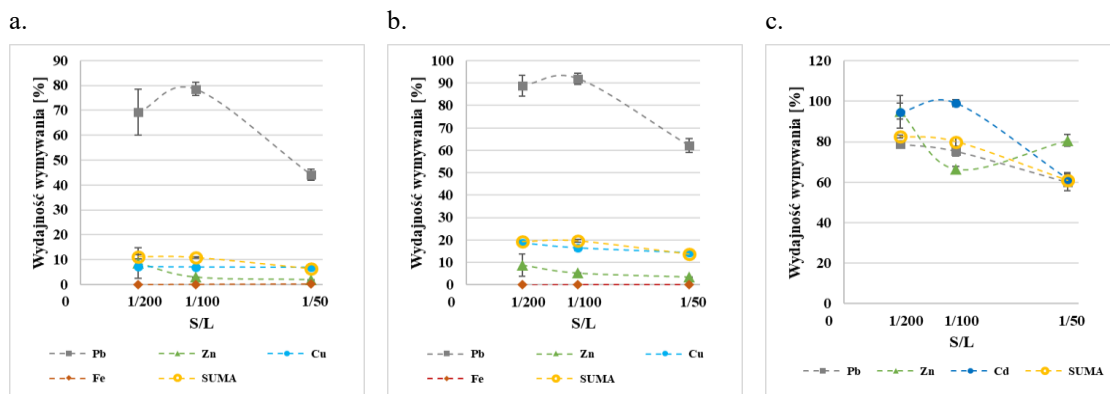
Przeprowadzenie ekstrakcji z użyciem  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  i zmiennych wartościach S/L (Rys. III. 29) nie wpływało znacząco na efektywność procesu w przypadku wszystkich badanych próbek. Zwiększenie stosunku S/L z 1/200 do 1/100 w większości wypadków nie powodowało istotnej zmiany lub wpływało na nieznaczne obniżenie wydajności procesu. Dalsze zwiększanie wartości tego parametru z 1/100 do 1/50 skutkowało widocznym zmniejszeniem wydajności procesu, lecz w żadnym wypadku różnica nie przekraczała 20%.



**Rysunek III. 29.** Wydajność wymywania metali z zastosowaniem  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

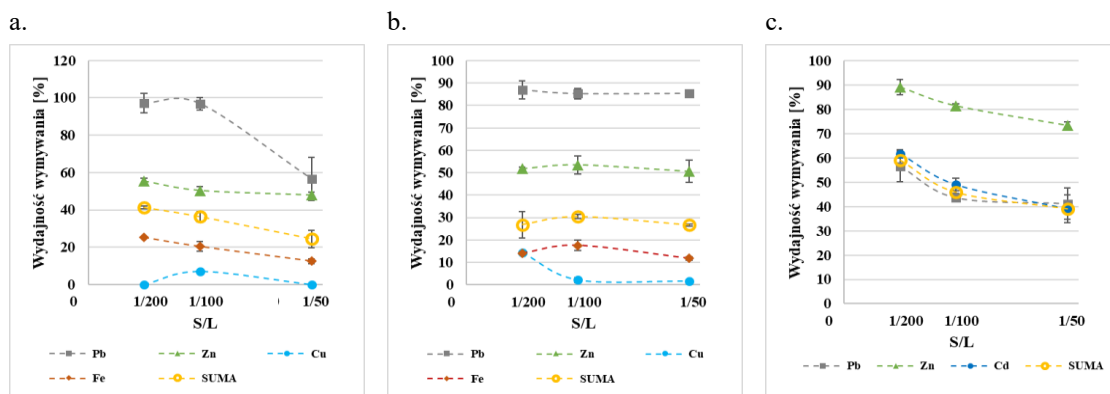
Podobny efekt do opisanego dla czynnika  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  otrzymano w przypadku  $\text{Na}_2\text{NTA}$  (Rys. III. 30). Główna różnica między tymi czynnikami jest zauważalna w przypadku ołowiu i kadmu. Zmiana S/L z 1/200 na 1/100 wpływała na zwiększenie wydajności procesu a dalsza zmiana z 1/100 na 1/50 skutkowała znacznym obniżeniem efektywności zarówno w przypadku Pb w obu próbkach żużli, jak i Cd w próbce OSADu. Tak jak wspomniano przy czynnikach kwasowych, zaproponowany stosunek S/L 1/200

może być w niektórych przypadkach niekorzystny ze względu na możliwe występowanie innych procesów, równoległych do ługowania, jak wtórna adsorpcja metali. Może też nastąpić (wynikająca ze znacznego rozcieńczenia) zmiana warunków panujących w układzie na mniej korzystne w odniesieniu do separacji metali.



**Rysunek III. 30.** Wydajność wmywania metali z zastosowaniem  $\text{Na}_2\text{NTA}$  w zależności od stosunku S/L dla próbek a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Badanie wpływu opisywanego parametru przy wykorzystaniu w testach kwasu cytrynowego wykazało zbliżony efekt do uzyskanego dla innego z badanych czynników –  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Główna różnica jednak może być obserwowana dla Pb i próbki KPO, gdzie spadek wydajności usunięcia tego metalu wynikający ze zmiany S/L z 1/100 na 1/50 wynosił ponad 40%. Obserwowana była również nieco większa różnica wydajności w przypadku pozostałych metali w porównaniu z  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , a także inne zachowanie Cu w zależności od zmiany badanego parametru.



**Rysunek III. 31.** Wydajność wmywania metali z zastosowaniem  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  w zależności od stosunku S/L dla próbek a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Wyniki uzyskane w trakcie badanie wpływu zmiennych wartości parametru S/L na wydajność procesu wykazują dużo mniejsze zróżnicowanie pomiędzy uzyskanymi wartościami dla różnych S/L w porównaniu z ługującymi czynnikami kwasowymi. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że zmiana S/L z 1/200 na 1/100 tylko nieznacznie wpływa na poprawę wydajności procesu. Zastosowanie wartości 1/50 na ogół nie zapewnia odpowiedniego stosunku ciała stałego do cieczy i wyraźnie widoczny

jest niedobór ilości czynnika łągującego w stosunku do badanej masy próbki, co nie pozwala na większe wymycie metali.

### **2.2.5. Wpływ temperatury**

Temperatura była parametrem znacząco wpływającym na wydajność wymycia czynnikami kompleksującymi niektórych metali z badanych materiałów, a otrzymane zależności zostały przedstawione w Tabeli III. 10. Efekt najbardziej widoczny był dla próbki OSADu, dla której w przypadku wszystkich zastosowanych czynników łągujących zwiększenie temperatury procesu skutkowało zmniejszeniem wydajności wymycia sumarycznego metali.

Na<sub>2</sub>EDTA był czynnikiem, dla którego temperatura nie wpływała w znaczny sposób na wymywanie metali z obu próbek żużli. Podobny efekt był zauważalny dla Na<sub>2</sub>NTA, chociaż w przeciwieństwie do wcześniej wspomnianego czynnika, podniesienie temperatury skutkowało wzrostem wymycia Pb o około 12% i Zn o około 2%. Kwas cytrynowy wykazał największą zależność efektywności procesu od zastosowanej temperatury, a jej zmiana z 25 na 40°C skutkowała zmniejszeniem wydajności sumarycznej metali o 3,8%.

Otrzymane wyniki sugerują, że próbka OSADu jest źródłem metali i ich form, których wymywanie badanymi czynnikami łągującymi kompleksującymi jest szczególnie czułe na zmiany temperatur. Efekt zmniejszającej się efektywności wymywania przy zwiększonych temperaturach nie jest częstym zjawiskiem opisywanym w innych pracach [83]. Pomimo, że we wskazanym artykule stosowane temperatury były znacznie wyższe niż te wykorzystane w opisanych badaniach, to niemal zawsze obserwowany był pozytywny wpływ wyższej temperatury na efektywność wymycia. W przypadku stosowania czynników kompleksujących istotną rolę odgrywa także stała trwałości tworzących się kompleksów, która jest zależna także od temperatury. Wyjaśnienie ogólnie zaobserwowanych zachowań wymaga przeprowadzenia szerszych badań, z uwagi na złożony skład materiałów, w których prawdopodobnie obecność innych metali (jak Ca, Mg) mogłoby zaburzać usuwanie badanych metali w danych warunkach.

### **1.1.1. Wpływ krotności ekstrakcji**

Tak samo jak w przypadku kwasowych czynników łągujących, wielokrotne stosowanie procesu ekstrakcji czynnikami kompleksującymi nie jest na ogół wykonywane przez innych badaczy zajmujących się podobną tematyką. Wyniki uzyskane podczas dwukrotnego przeprowadzenia procesu ekstrakcji w przypadku kompleksujących czynników łągujących są opisane poniżej.

Dla ekstrakcji prowadzonej przy użyciu Na<sub>2</sub>EDTA ponowne przeprowadzenie procesu skutkowało otrzymaniem wydajności wymycia do: 2,3% Pb; 0,8% Zn; 0,5% Cu oraz 1,0% Fe w przypadku próbek KPO i KPO SON, a także 6,9% Pb; 3,1% Zn oraz

**Tabela III. 10.** Wydajność wmywania metali [%] w zależności od zastosowanej temperatury, rodzaju próbki i czynnika ługującego.

		<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Cd</b>	<b>SUMA</b>
<b><u>KPO</u></b>	<b>Na<sub>2</sub>EDTA</b>						
	25°C	101,9±2,97	42,5±0,58	26,7±1,74	32,4±1,07	-	<b>43,3±1,11</b>
	40°C	102,3±7,83	44,8±0,60	26,6±1,24	31,5±0,21	-	<b>43,9±0,84</b>
	<b>Na<sub>2</sub>NTA</b>						
	25°C	65,8±1,33	5,3±0,10	4,9±0,37	0,2±0,01	-	<b>9,9±0,14</b>
	40°C	64,8±7,22	5,2±1,11	4,2±0,14	0,2±0,01	-	<b>9,6±0,60</b>
	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub></b>						
	25°C	99,0±1,37	58,1±3,04	0,5±0,17	19,3±0,75	-	<b>37,8±1,16</b>
40°C	93,0±16,96	55,3±2,81	0,4±0,04	17,7±0,19	-	<b>35,4±2,76</b>	
<b><u>KPO SON</u></b>	<b>Na<sub>2</sub>EDTA</b>						
	25°C	97,4±11,76	44,5±4,02	53,0±0,68	10,1±0,29	-	<b>32,5±2,30</b>
	40°C	98,9±2,32	48,7±1,29	50,8±1,73	9,8±0,71	-	<b>33,6±1,04</b>
	<b>Na<sub>2</sub>NTA</b>						
	25°C	74,8±1,09	4,6±0,27	8,9±0,17	0,2±0,01	-	<b>16,3±0,06</b>
	40°C	86,1±1,91	5,0±0,41	10,6±0,29	0,2±0,01	-	<b>18,3±0,39</b>
	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub></b>						
	25°C	98,1±2,24	64,7±1,13	9,7±2,25	29,5±7,95	-	<b>41,3±5,50</b>
40°C	76,7±2,18	51,8±8,80	9,6±0,09	26,0±4,16	-	<b>37,5±2,49</b>	
<b><u>OSAD</u></b>	<b>Na<sub>2</sub>EDTA</b>						
	25°C	68,7±2,02	101,3±2,21	-	-	92,4±5,10	<b>97,6±4,06</b>
	40°C	77,5±1,00	93,4±2,95	-	-	95,0±5,62	<b>81,6±1,98</b>
	<b>Na<sub>2</sub>NTA</b>						
	25°C	100,3±1,10	94,7±2,77	-	-	88,5±0,65	<b>97,6±0,82</b>
	40°C	72,4±2,90	85,8±5,36	-	-	93,7±1,08	<b>77,3±2,30</b>
	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub></b>						
	25°C	52,0±0,85	86,6±0,35	-	-	74,1±3,43	<b>57,9±0,58</b>
40°C	39,4±2,14	67,9±2,13	-	-	79,2±5,78	<b>49,0±0,44</b>	

7,8% Cd z próbki OSADu.

Ponowna ekstrakcja metali z użyciem Na<sub>2</sub>NTA dawała wyniki nie większe niż: 17,9% Pb; 3,1% Zn; 1,0% Cu oraz 0,9% Fe dla próbek żużli. W przypadku OSADu, wartości te wynosiły: 2,4% Pb oraz 1,1% Zn i 1,0% Cd.

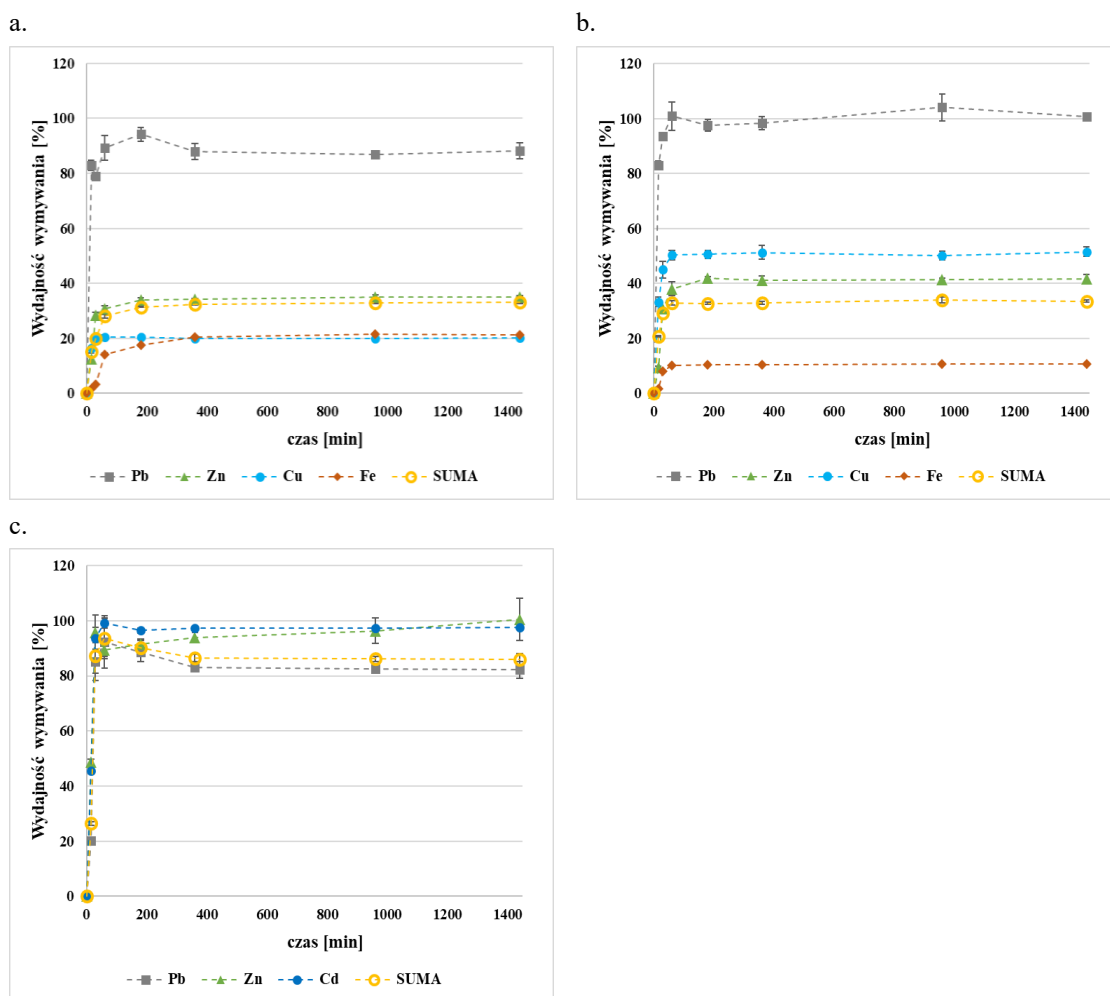
Zastosowanie kwasu cytrynowego w ponownym cyklu wmywania przyniosło wartości wmycia do: 29,9% Pb 2,0% Zn, 1,9% Fe oraz 14,0% Cu dla KPO i KPO SON, a także 17,2% Pb, 11,5% Zn oraz 23,9% Cd dla próbki OSADu.

Spśród wszystkich przedstawionych wyżej kompleksujących czynników ługujących kwas cytrynowy wykazał najwyższą wartość usunięcia metali przy ponownym zastosowaniu ekstrakcji. Otrzymane wartości wciąż są znacząco niższe, niż te które uzyskano podczas pierwszego cyklu wmywania, a więc dwukrotne przeprowadzenie ekstrakcji zdaje się być nieopłacalne w przedstawionych warunkach

wymywania, jednak otrzymane wyniki mogą stanowić dobry punkt wyjścia do dalszej analizy. Peters [48] również przedstawił w swoich badaniach przypadek wielostopniowego wymywania Zn z gleby i przy jednokrotnym wykonaniu ekstrakcji autorowi udało się usunąć niemal 60% Zn z próbki, podczas gdy kolejne wykonanie procesu ekstrakcji owocowało wymyciem około 20% tego metalu. Kolejne cykle ekstrakcji dawały wydajności wymycia odpowiednio ~8%, 3%, 0%. Dla przykładu Cu, ten sam badacz stwierdził ponad 25% wymycia tego metalu w drugim cyklu ekstrakcji i udowodnił, że wykonanie 6-ściu cykli procesu warunkuje usunięcie 100% Cu i około 95% Zn, a także 100% Pb.

### 1.1.2. Wpływ czasu trwania procesu

Wpływ czasu trwania na wydajność wymywania metali czynnika kompleksującymi jest przedstawiony na Rys. III. 32, III. 33 oraz III. 34.



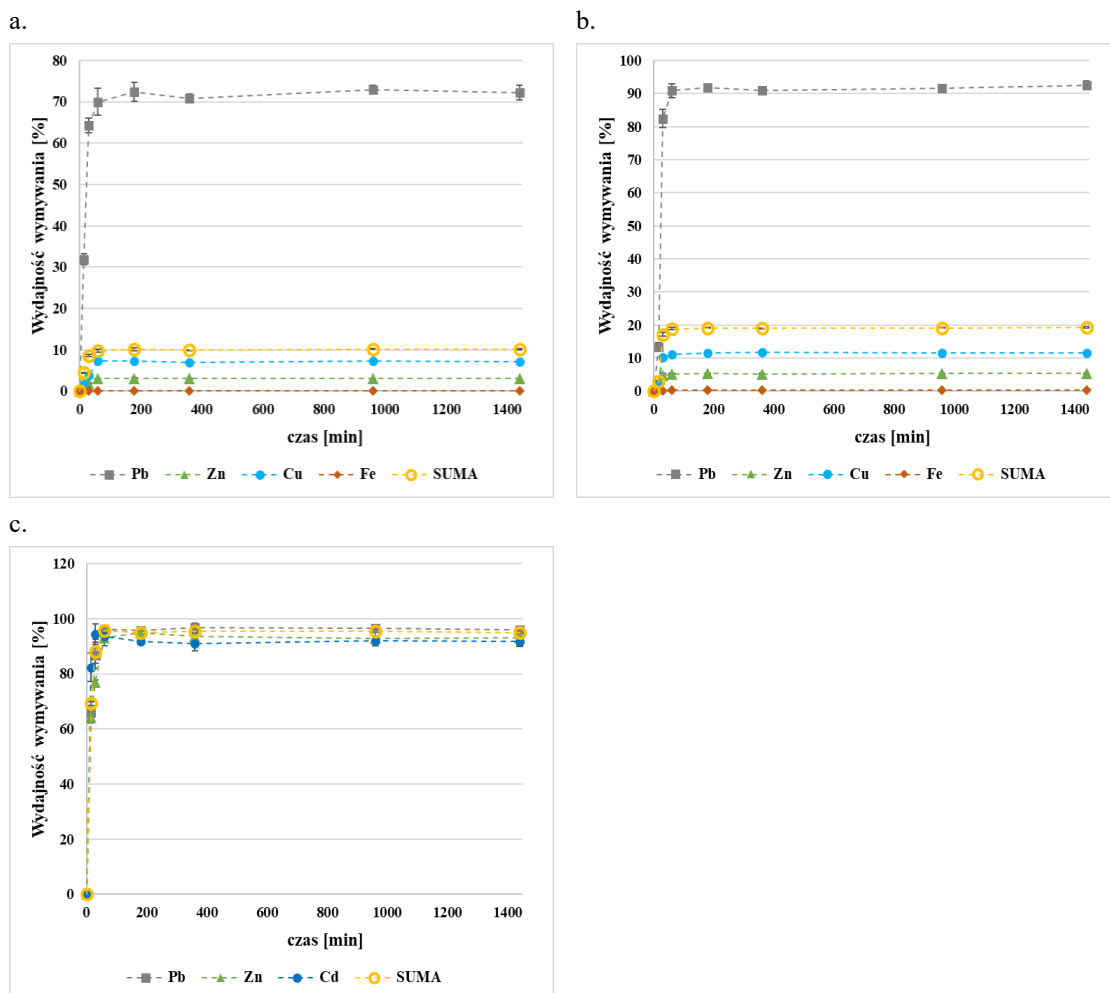
**Rysunek III. 32.** Wydajność wymywania metali roztworem Na<sub>2</sub>EDTA w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Dla procesu wymywania czynnikiem Na<sub>2</sub>EDTA maksymalne usunięcie Pb ze wszystkich badanych próbek następowało po około 360 min i następnie osiągnano stan równowagi. Maksymalne usunięcie Zn i Cu możliwe było już po 180 minutach dla próbek



żuźli, a wyciecie Fe następowało zdecydowanie szybciej z próbki KPO SON (60 min) niż KPO (360 min).

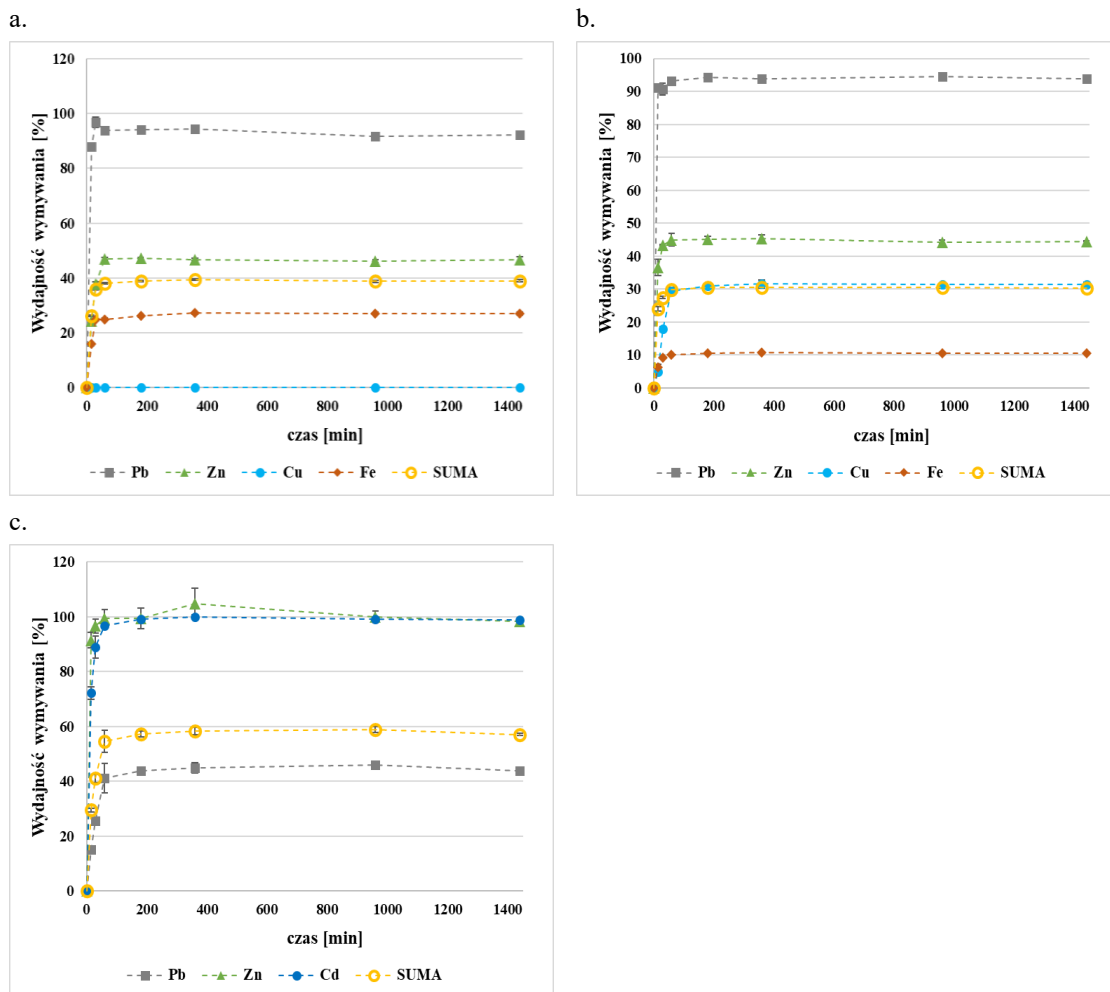
Próby wykonane z czynnikiem  $\text{Na}_2\text{NTA}$  również wykazały osiągnięcie maksimum wycięcia metali przy krótkich czasach trwania procesu. Dla większości metali ługowanych z badanych próbek stan równowagi wytwarzał się już po 60 minutach, a dalsze trwanie procesu nie skutkowało znaczącymi zmianami wartości wycięwania.



**Rysunek III. 33.** Wydajność wycięwania metali roztworem  $\text{Na}_2\text{NTA}$  w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Podobna zależność jak opisana w powyższym akapicie jest zauważana dla przypadku wycięwania metali kwasem cytrynowym. Należy jednak zwrócić uwagę, że pewna różnica widoczna jest dla Pb, który w przypadku próbki OSADu osiągał stan równowagi po około 360 minutach, a w przypadku próbek żuźli maksimum wycięcia tego metalu miało miejsce już po 15-60 minutach trwania procesu.

Tak samo jak w przypadku czynników kwasowych, czas ekstrakcji jest kluczowym badanym parametrem, niezbędnym do opisu procesu ługowania metali z odpadów stałych przy użyciu czynników kompleksujących. W innych pracach poświęconych badaniom nad wycięwaniem metali z odpadów stałych lub gleb, wydajność wycięwania szybko osiągała stan równowagi. Peters [48] uzyskał stan



**Rysunek III. 34.** Wydajność wmywania metali roztworem  $C_6H_8O_7$  w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

równowagi dla wmycia Pb z gleby przy wykorzystaniu EDTA już po 1,5 godzinie prowadzenia procesu. Aby uzyskać maksimum wmycia tego metalu w przypadku NTA, proces należało prowadzić co najmniej 8 godzin. Z kolei Lim i współpracownicy [90] określili, że przy wmywaniu Fe kwasem cytrynowym z żużli konwertorowych ustalenie równowagi nastąpiło po 3 godzinach. Te zróżnicowane wartości wskazują na konieczność prowadzenia tego rodzaju badań dla każdego badanego materiału z uwagi na jego odmienną charakterystykę, a także niepowtarzalny skład i formy występowania zawartych w nim metali.

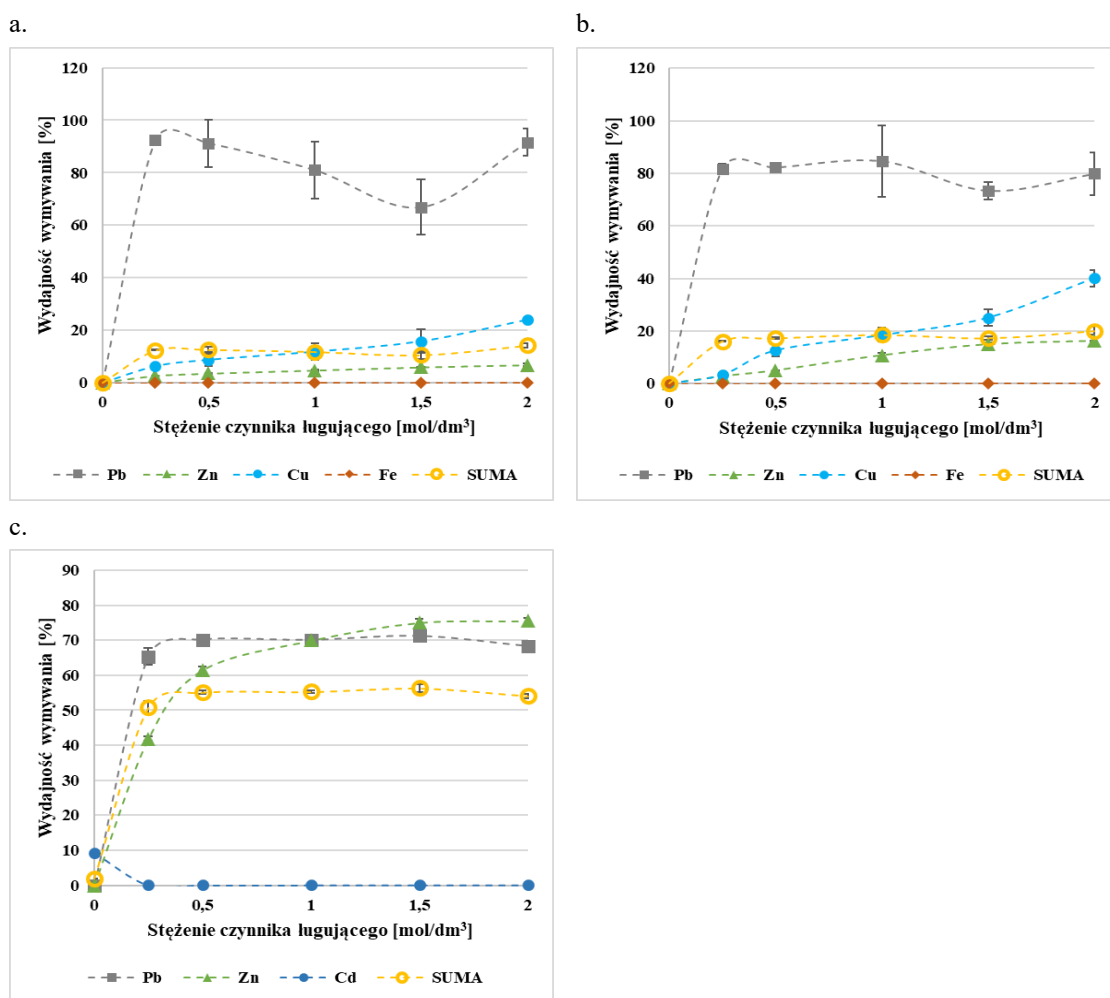
## 1.2. Wmywanie czynnikami obojętnymi i zasadowymi

### 1.2.1. Wpływ stężenia czynnika ekstrahującego

Stężenie czynników ługujących o charakterze zasadowym i obojętnym odgrywa istotną rolę w procesie ługowania metali. Zbadany wpływ tego parametru na wydajność procesu i otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. III. 35, III. 36 oraz III. 37.

Przy zwiększaniu stężenia NaOH z wartości 0 do 2 mol/dm<sup>3</sup> obserwowano stały wzrost wydajności ekstrakcji Zn i Cu dla wszystkich badanych próbek. Ekstrakcja takich

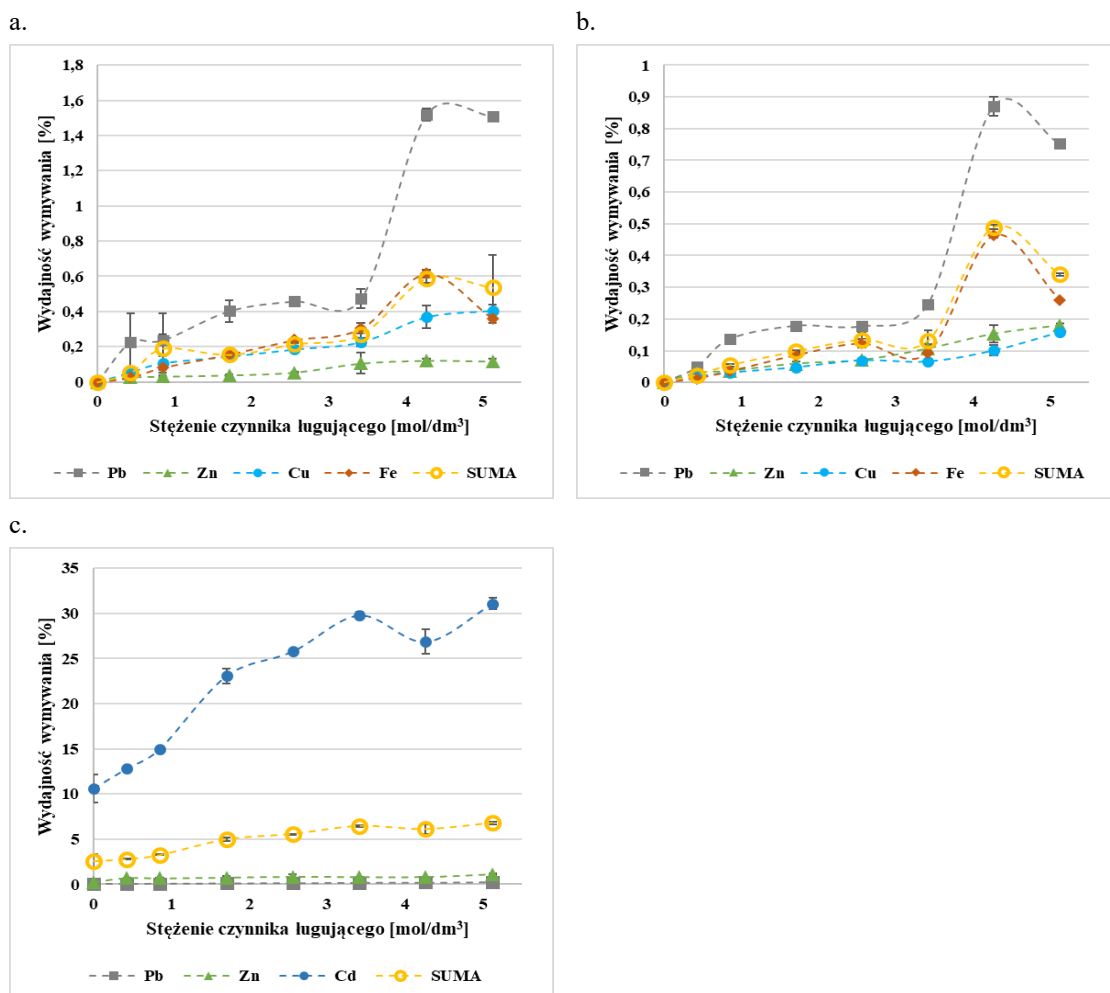
metali jak Fe i Cd nie była obserwowana w przypadku użycia tego czynnika ługującego ze względu na jego charakter chemiczny. W przypadku Pb wysoka wydajność usunięcia była uzyskiwana już dla stężenia  $0,25 \text{ mol/dm}^3$  i dalszy wzrost stężenia nie wpływał na większe wymycie tego metalu. Brak znaczących zmian w wymywaniu Pb było zaobserwowane również w pracy przeprowadzonej przez Nagiba i Inoue [74], jednak przy znacznie wyższych wartościach stężeń czynnika niż wykorzystane w tej pracy. Ponadto badacze zaznaczyli wysokie usunięcie Pb i znacznie niższe usunięcie Zn w przypadku ługowania tych metali z popiołów. W innych pracach również zauważana jest silna zależność wydajności usunięcia takich metali jak Pb i Zn od zastosowanego stężenia NaOH, jednak najwyższa efektywność zaznacza się dla dużo wyższych stężeń (np.  $4 \text{ mol/dm}^3$  [67, 73] lub  $3 \text{ mol/dm}^3$  [64, 70, 74]).



**Rysunek III. 35.** Wydajność wymywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu NaOH dla próbek a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

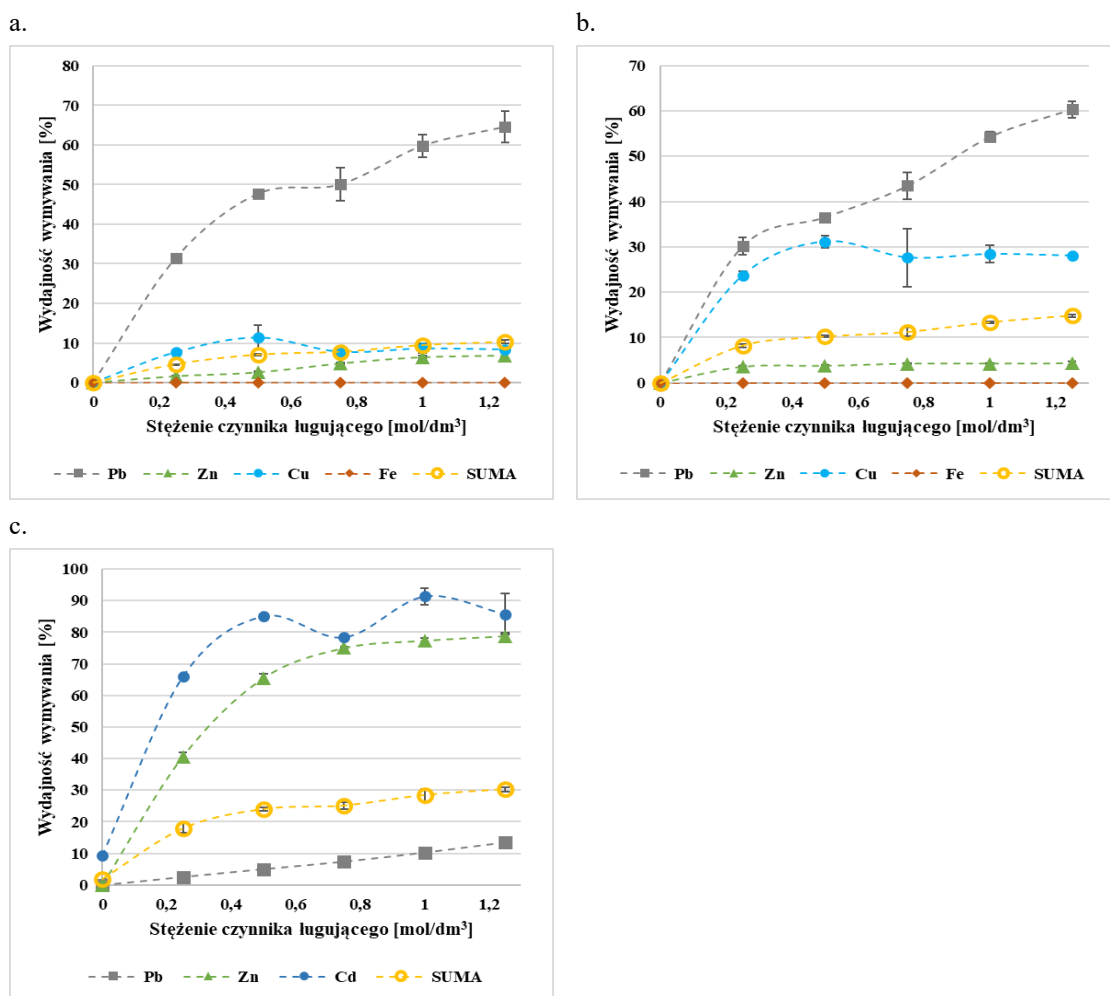
Dla wymywania badanych metali przy użyciu NaCl stosowanie zmiennej wartości stężenia badanego czynnika również wpływało znacząco na wydajność procesu. Jak przedstawia Rys. III. 36a oraz III. 36b odzysk Pb oraz Fe z próbek żużli wzrasta, gdy stężenie NaCl jest zwiększane z 0 do  $4,27 \text{ mol/dm}^3$ . Najprawdopodobniej obserwowany efekt jest skutkiem tworzenia się łatwo rozpuszczalnych kompleksów chlorkowych tych

metali [63] (jak na przykład  $\text{PbCl}_4^{2-}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ). Jednocześnie zbyt wysokie stężenie jonów  $\text{Cl}^-$  może skutkować wytworzeniem trudno rozpuszczalnych związków (chlorków), co znacząco zmniejsza efektywność ługowania. Efekt ten jest często spotykany w innych pracach a stężenie  $\text{NaCl}$  250 g/l jest uważane za wartość graniczną, powyżej której następuje spadek wydajności [63, 186]. W przypadku próbki OSADu (Rys. III. 36c) nie zaobserwowano wzrostu wydajności usunięcia Pb w zależności od zastosowanych wartości stężeń. Ten efekt może być skutkiem braku odpowiednich warunków wytworzenia kompleksów chlorkowych tego metalu (na przykład zbyt niskie stężenie  $\text{Cl}^-$  w roztworze, wytwarzanie konkurencyjnych kompleksów chlorkowych z Cd, ale również występowanie względnie trwałych form tego metalu w próbce OSADu). Cynk rozpuszczany w środowisku chlorkowym przyjmuje głównie formę kompleksów, jak  $\text{ZnCl}_3^-$  [73], i wydajność wymycia tego metalu na ogół wzrasta wraz ze wzrostem stężenia czynnika ługującego [94]. Wydajność wymycia Cd i Cu jest również zależna od zastosowanego stężenia  $\text{NaCl}$  i wzrasta wraz ze wzrostem wartości badanego parametru.



**Rysunek III. 36.** Wydajność wymywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu  $\text{NaCl}$  dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Jednocześnie należy zaznaczyć, że w porównaniu z użyciem kwasu HCl, w którego przypadku możliwość ługowania metali również jest częściowo zależna od wytworzenia kompleksów chlorkowych metali, usunięcie metali przy użyciu NaCl było drastycznie niższe niż w przypadku wspomnianego kwasu. Mimo wysokiej wartości stężeń jonów  $\text{Cl}^-$ , różnica ta była spowodowana zbyt wysoką wartością pH, uniemożliwiająca tak skuteczne wycięcie metali z ich form występowania obecnych w materiałach i przeprowadzenie ich w rozpuszczalne kompleksy chlorkowe.



**Rysunek III. 37.** Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

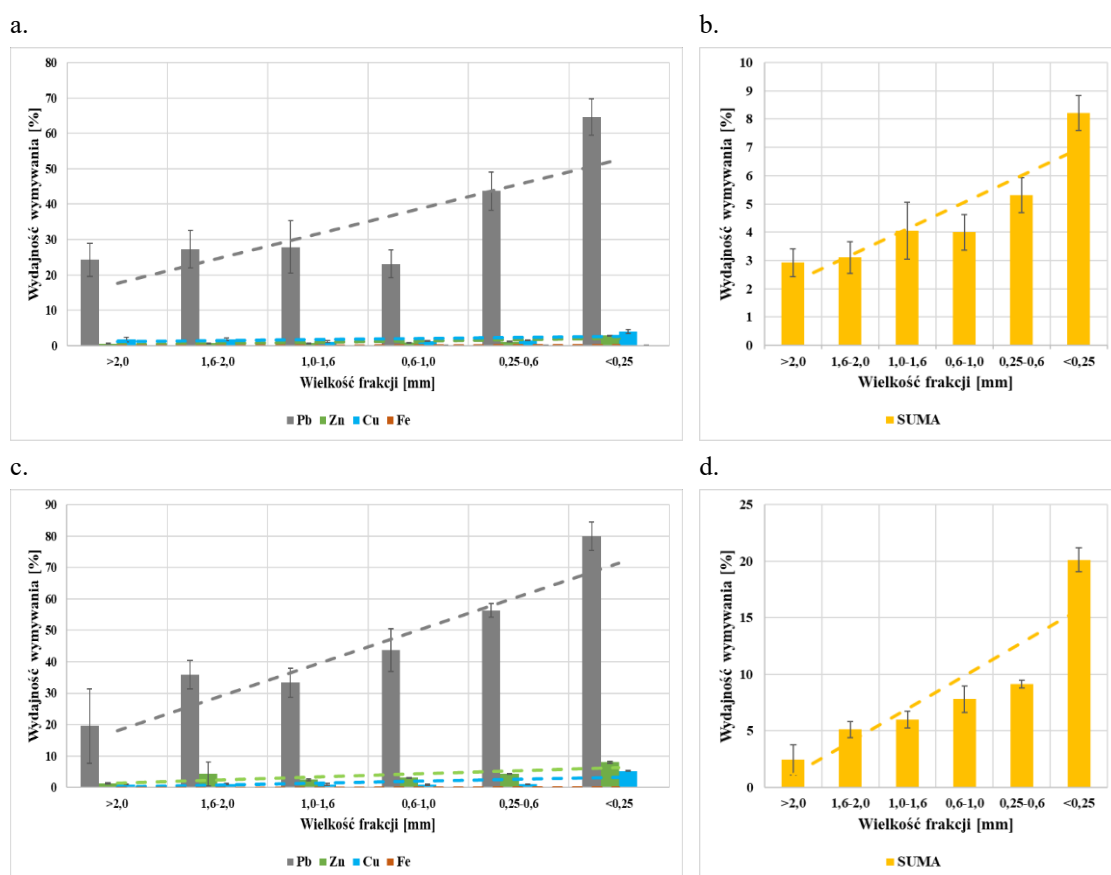
Wykorzystanie w procesie ługowania roztworu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (Rys. III. 37) może być wydajną metodą w przypadku wmywania takich metali jak Pb, Cu, Cd oraz Zn z badanych próbek. Wzrost stężenia badanego czynnika z 0 do 1,25 mol/dm<sup>3</sup> skutkowało wzrostem wydajności wmywania tych metali, co szczególnie zauważalne było w przypadku Pb. Dla najwyższego stosowanego stężenia obserwowano wydajność wmywania tego metalu wynoszącą około 65% oraz 60% dla próbek KPO i KPO SON. W przypadku próbki OSADu wydajność wmywania tego metalu nie przekraczała 14%. Wmywanie pozostałych metali z próbek żużli nie przekraczało 10% dla Zn i 32% dla Cu. Wmywanie Fe z próbek żużli było nieskuteczne, niezależnie od stężenia czynnika

ługującego. Najwyższy stopień usunięcia uzyskano dla Cd i Zn wmywanych z próbki OSADu (odpowiednio ~90% oraz ~80%), a efekt ten był również zależny od zastosowanego stężenia  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Niestety, wykorzystanie tego czynnika ługującego do usuwania metali ciężkich z odpadów hutniczych jest wciąż mało poznane pomimo, że ten czynnik był z powodzeniem używany do ekstrakcji metali ciężkich z innego typu odpadów jak osady rzeczne [187].

### 1.2.2. Wpływ wielkości uziarnienia

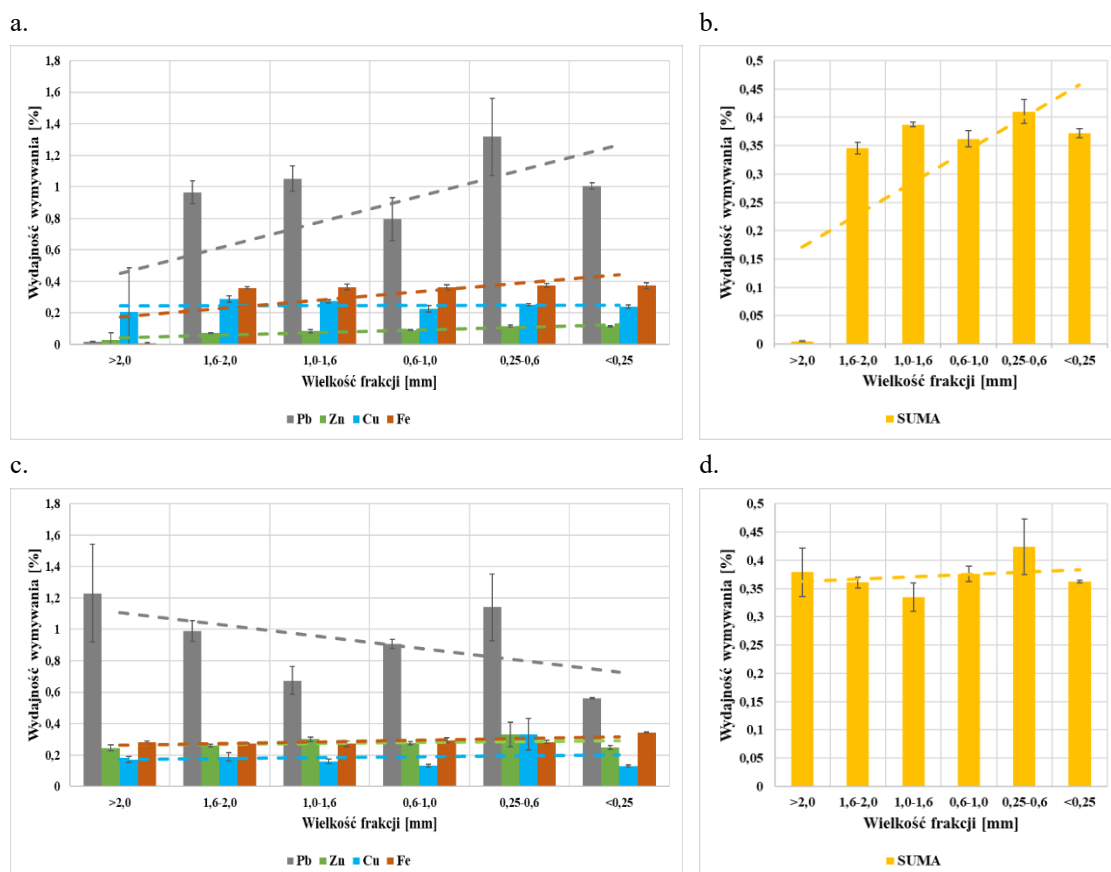
Wpływ wielkości frakcji na wydajność usunięcia metali przy wykorzystaniu czynników ługujących: NaOH, NaCl,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  nie jest często poruszany w innych badaniach prowadzonych w podobnej tematyce. Wyniki jakie uzyskano w trakcie badania wpływu wspomnianego parametru zostały przedstawione na Rys. III. 38, III. 39 i III. 40.

W przypadku czynników takich jak NaOH oraz  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , obserwowany efekt był wspólny dla wszystkich próbek i wykazywał wzrost wydajności wraz ze zmniejszającą się wielkością ziarna. Ponadto we wszystkich tych przypadkach wartość wydajności uzyskana przy wmywaniu nierozfrakcjonowanej próbki była większa niż otrzymana dla poszczególnych frakcji (za wyjątkiem frakcji < 0,25 mm próbki KPO SON wmywanej NaOH (Rys. III. 38d) oraz frakcji 0,6 – 0,25 mm próbki KPO wmywanej  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (Rys. III. 40b)).



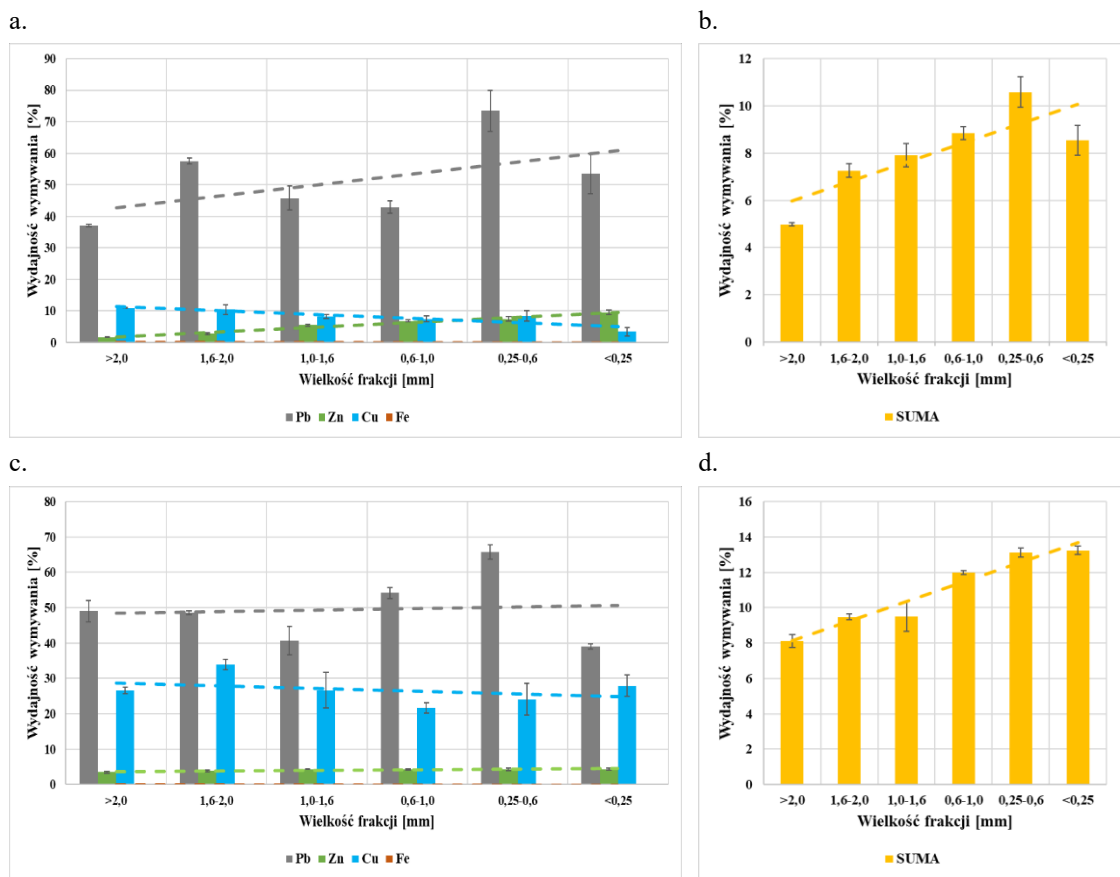
**Rysunek III. 38.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem NaOH. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.

Podobny efekt do opisanego powyżej był również obserwowany w przypadku wmywania żużli roztworem NaCl, jednak był on dużo bardziej wyraźny w przypadku próbki KPO, niż w przypadku próbki KPO SON (Rys. III. 39b, III. 39d). Ponadto dla największej frakcji KPO usunięcie sumaryczne metali nie było obserwowane. W przypadku próbki KPO SON, przeciwnie do KPO, usunięcie Pb wykazywało nieznaczną tendencję malejącą wraz ze zmniejszeniem wielkości frakcji.



**Rysunek III. 39.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem NaCl. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.

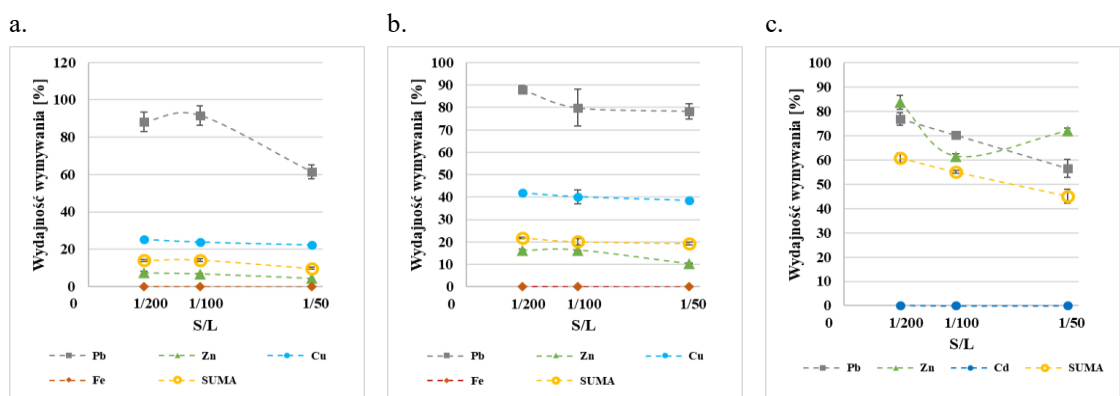
Efekt zwiększenia wydajności ługowania wraz ze zmniejszającą się wielkością ziarna jest często obserwowany i, tak jak wspomniano przy czynnikach kwasowych i kompleksujących, zachowanie to może być ściśle zależne od zwiększenia powierzchni kontaktu ciała stałego i cieczy, uzyskanego w procesie mielenia, ale także od typu badanej próbki, jej składu chemicznego oraz jednorodności materiału, a także warunków prowadzenia procesu mielenia.



**Rysunek III. 40.** Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.

### 1.2.3. Wpływ stosunku S/L

Wyniki wpływu zmiennej wartości S/L na wydajność wmywania czynnikami zasadowymi i obojętnymi uzyskaną dla badanych próbek przedstawiono na Rys. III. 41, III. 42 oraz III. 43. Badanie wpływu zmiennej wartości S/L w przypadku ługowania NaOH jest często przeprowadzane i określane jako istotny parametr wpływający na efekt procesu ekstrakcji takich metali jak Pb czy Zn z odpadów stałych [64, 67, 74].

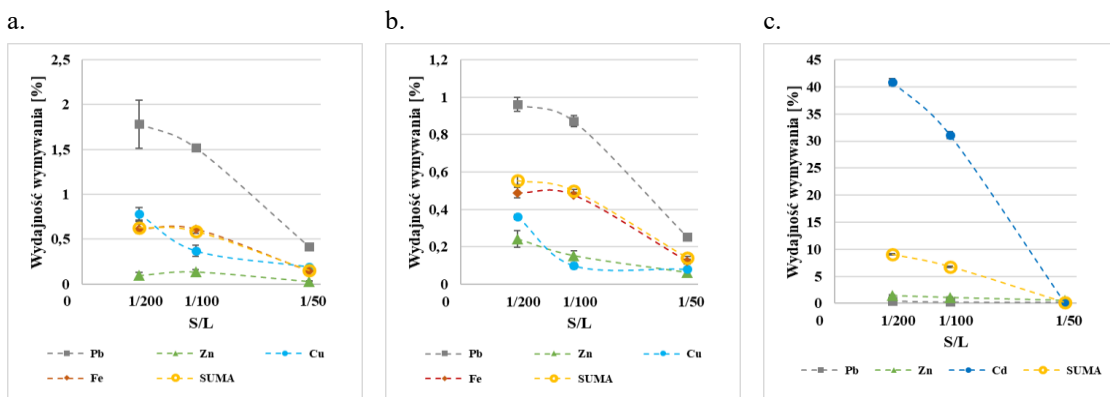


**Rysunek III. 41.** Wydajność wmywania metali z zastosowaniem NaOH w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Dla ekstrakcji metali czynnikiem NaCl, pomimo niskiego usunięcia metali, wpływ S/L był wyraźnie zaznaczony dla wszystkich analizowanych próbek.

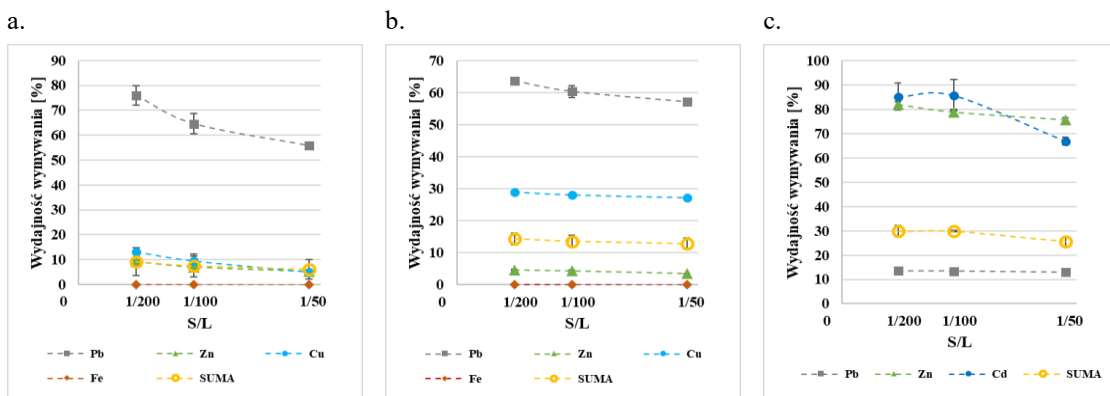


Zastosowanie S/L o wartości 1/50 okazało się być wyjątkowo niewydajne do ługowania niemal wszystkich analizowanych metali w porównaniu z mniejszymi wartościami S/L. Dla przykładu, usunięcie Pb z żużla KPO (Rys. III. 42a) obniżyło się z wartości około 1,75% do poniżej 0,5% przy zmianie stosunku S/L z 1/200 na 1/50. Dla próbki OSADu wyraźnie widoczna jest różnica w wydajności wycięcia Cd dla S/L 1/200 i 1/50 (wartość druga jest o 40% mniejsza względem pierwszej (Rys. III. 42c)).



**Rysunek III. 42.** Wydajność wycięcia metali z zastosowaniem NaCl w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Zmiany wydajności obserwowane przy zmianie S/L dla wycięcia roztworem  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  nie były wyraźnie zaznaczone. Niewielki spadek wydajności (nie więcej niż 10% różnicy) był obserwowany dla Zn i Cu we wszystkich próbkach, a ponadto dla Pb w przypadku próbki KPO SON i OSADu. Najsilniej zaznaczała się zmiana w wydajności w przypadku wycięcia Pb z próbki KPO i Cd z próbki OSADu. W każdym przypadku zwiększenie stosunku S/L z 1/200 do 1/50 powodowało zmniejszenie efektywności procesu.



**Rysunek III. 43.** Wydajność wycięcia metali z zastosowaniem  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

#### 1.2.4. Wpływ temperatury

Temperatura w przypadku wycięcia metali z użyciem obojętnych i zasadowych czynników ługujących nie była parametrem, który w znaczący sposób wpływał na wydajność procesu. Analizując otrzymane i przedstawione w Tabeli III. 11

wyniki, należy zwrócić uwagę, że przy badanej zmianie temperatur różnica sumarycznego usunięcia metali z badanych odpadów nie przekraczała 3,8% (wartość uzyskana dla próbki OSADu ługowanej NaOH).

Różnica w wydajności wycięcia poszczególnych metali dla obu temperatur jest dużo bardziej zauważalna niż dla zestawienia sumarycznego i w przypadku takich próbek jak KPO i KPO SON dla wszystkich badanych czynników ługujących zastosowanie wyższej temperatury warunkowało otrzymanie wyższej wydajności procesu. W przypadku próbki OSADu podobny efekt był zauważalny dla takich metali jak Pb oraz Zn, jednak w przypadku Cd zastosowanie wyższej temperatury powodowało nieznaczny spadek wydajności ługowania.

**Tabela III. 11.** Wydajność wycięwania metali [%] w zależności od zastosowanej temperatury, rodzaju próbki i czynnika ługującego.

		<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Cd</b>	<b>SUMA</b>
<b>KPO</b>	<b>NaOH</b>						
	25°C	91,6±5,24	6,8±0,39	23,9±0,27	0,12±0,01	-	<b>14,2±0,73</b>
	40°C	93,6±5,44	7,4±0,25	25,2±2,77	0,15±0,01	-	<b>14,7±0,86</b>
	<b>NaCl</b>						
	25°C	1,5±0,04	0,1±0,01	0,4±0,06	0,6±0,02	-	<b>0,6±0,03</b>
	40°C	1,8±0,00	0,2±0,04	0,5±0,04	0,8±0,04	-	<b>0,7±0,02</b>
	<b>CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub></b>						
	25°C	64,6±3,98	6,8±0,69	8,4±0,32	0,0±0,00	-	<b>10,3±0,43</b>
	40°C	65,5±0,19	7,3±0,40	13,2±2,84	0,0±0,00	-	<b>10,7±0,24</b>
<b>KPO SON</b>	<b>NaOH</b>						
	25°C	79,8±8,22	16,3±0,02	40,2±3,19	0,1±0,01	-	<b>20,1±1,47</b>
	40°C	79,8±3,72	17,5±2,21	42,2±1,45	0,1±0,01	-	<b>20,8±0,67</b>
	<b>NaCl</b>						
	25°C	0,9±0,03	0,2±0,02	0,1±0,02	0,5±0,01	-	<b>0,5±0,01</b>
	40°C	1,0±0,03	0,2±0,01	0,1±0,01	0,6±0,01	-	<b>0,6±0,01</b>
	<b>CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub></b>						
	25°C	60,3±1,83	4,3±0,40	28,0±0,31	0,0±0,00	-	<b>14,8±0,29</b>
	40°C	66,9±2,09	4,7±0,16	30,0±0,22	0,0±0,00	-	<b>16,3±0,39</b>
<b>OSAD</b>	<b>NaOH</b>						
	25°C	91,6±5,24	6,8±0,39	23,9±0,27	0,12±0,01	-	<b>14,2±0,73</b>
	40°C	93,6±5,44	7,4±0,25	25,2±2,77	0,15±0,01	-	<b>14,7±0,86</b>
	<b>NaCl</b>						
	25°C	0,3±0,01	1,1±0,07	-	-	31,1±0,63	<b>6,8±0,14</b>
	40°C	0,3±0,00	1,3±0,07	-	-	30,1±0,95	<b>6,8±0,21</b>
	<b>CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub></b>						
	25°C	13,4±0,33	78,8±1,14	-	-	85,8±6,47	<b>30,3±0,67</b>
	40°C	14,1±0,21	94,8±1,72	-	-	74,3±1,36	<b>29,2±0,15</b>

Nagib i Inoue [74] badając wpływ temperatury na wydajność procesu wycięwania metali z popiołów lotnych czynnikiem NaOH stwierdzili, że zmiana temperatur

w zakresie od 30 do 90°C nie wpływa znacząco na wydajność wycięcia Zn. Zmiana wydajności usunięcia Pb była zauważalna, a opisany efekt głównie był zależny od badanego materiału. Z kolei Ghasemi i współpracownicy [67] stwierdzili, że zarówno usunięcie Zn, jak i Pb z rud metali było zależne od temperatury, a efektywność procesu wzrastała wraz ze wzrostem wartości tego parametru. W przypadku wycięwania metali z pyłu wielkopieczowego przy wykorzystaniu NaCl, Luo i współpracownicy [94] stwierdzili, że temperatura 70°C warunkuje wysokie usunięcie Zn i Fe. W innym badaniu [63] stwierdzono, że zmiana temperatury procesu z 25 na 50°C powodowała nawet 2-krotnie wyższe usunięcie Pb z odpadów kopalnianych (zwłaszcza dla mniejszych stężeń roztworu NaCl). Badanie wpływu tego parametru na wydajność usuwania metali ciężkich dla CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> nie jest często spotykane.

#### **1.2.5. Wpływ krotności ekstrakcji**

Dla ekstrakcji roztworem NaOH, ponowne wykonanie procesu pozwoliło na wycięcie do: 5,9% Pb; 5,3% Zn; 2,7% Cu i 0,1% Fe w przypadku próbek KPO i KPO SON oraz 3,7% Pb; 3,8% Zn, a także 0,5% Cd z próbki OSADu.

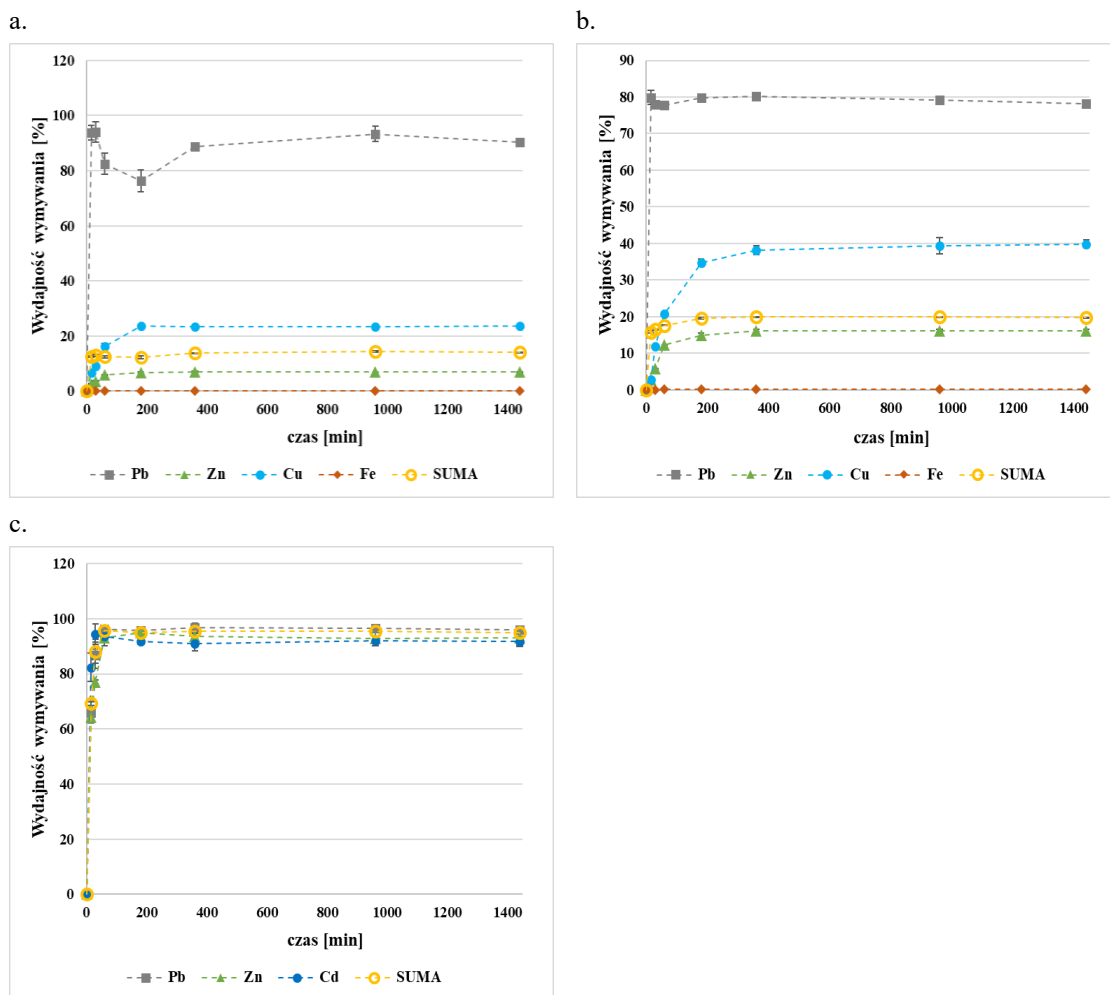
Ponowne przeprowadzenie ekstrakcji metali z zastosowaniem roztworu NaCl skutkowało usunięciem: 0,8% Pb; 0,1% Zn; 0,2% Cu oraz 0,3% Fe dla próbek żużli. W przypadku OSADu, wartości te wynosiły: 0,4% Pb; 1,1% Zn i 0,2% Cd.

Roztwór octanu amonu również nie wykazywał wysokiej wydajności wycięcia metali przy powtórnej przeprowadzeniu ekstrakcji. Wycięciu uległo do 8,5% Pb; 1,5% Zn; 0% Fe oraz 3,8% Cu dla KPO i KPO SON, a także 1,2% Pb; 8,5% Zn oraz 11,8% Cd.

Biorąc pod uwagę wyżej przedstawione wyniki, ponowne wykonanie ekstrakcji dla badanych czynników ługujących i badanych materiałów zdaje się być nieuzasadnione. Metalem, który uległ wycięciu w największym stopniu w trakcie powtórnej ekstrakcji prowadzonej tą grupą czynników ługujących był Cd usuwany z próbki OSADu, a jego ilość wycięta w tym procesie stanowiła 11,8% wartości uzyskanej w ekstrakcji pierwotnej.

#### **1.2.6. Wpływ czasu trwania procesu**

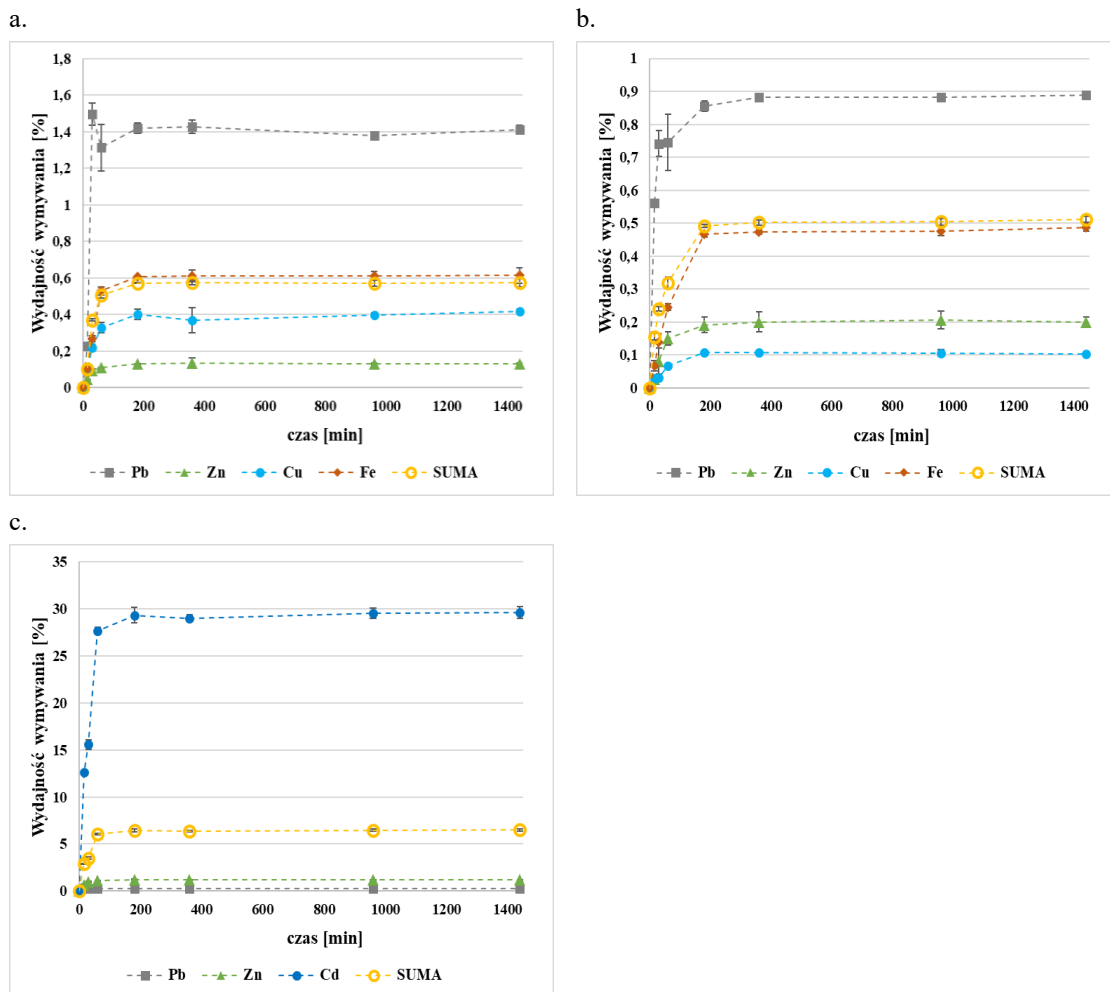
Tak samo jak w przypadku wcześniej badanych grup czynników ługujących, proces ekstrakcji metali z badanych materiałów okazał się być równie szybki jak i skutkował wytworzeniem stanu równowagi dla wszystkich badanych przypadków. Wyniki jakie uzyskano przy badaniu wpływu tego parametru na wydajność procesu są przedstawione na Rys. III. 44, III. 45 i III. 46.



**Rysunek III. 44.** Wydajność wmywania metali roztworem NaOH w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Usunięcie Pb z wykorzystaniem NaOH okazało się być procesem, który w bardzo krótkim czasie (15 min) osiągał maksimum wmycia tego metalu. Dalsze prowadzenie reakcji skutkowało wytworzeniem stanu równowagi i nastąpiło to najpóźniej po około 360 minutach (w przypadku próbki KPO SON). Równowaga wmycia tego metalu przy użyciu NaCl oraz  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  pojawiała się również po 360 min, jednak dopiero po tym czasie zauważalne było maksimum wmycia Pb.

Wzrost stopnia wmycia tych metali również był najbardziej intensywny w początkowych kilkudziesięciu minutach procesu. Stan równowagi ekstrakcji pozostałych metali, jak Zn, Cu, Fe oraz Cd, uzyskiwany był po czasie 60 – 180 min (a w przypadku separacji Cu z próbki KPO SON z użyciem NaOH, po czasie 360 min).

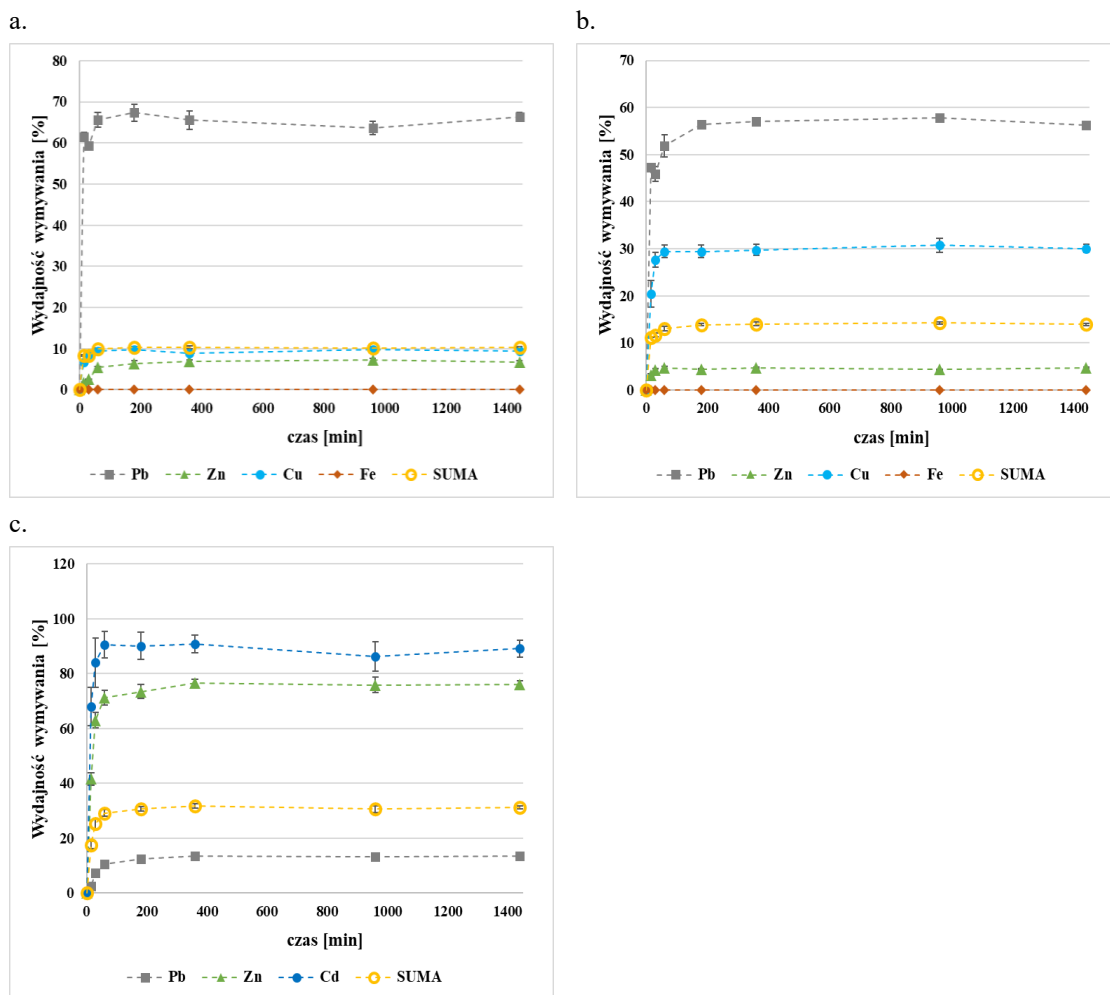


**Rysunek III. 45.** Wydajność wmywania metali roztworem NaCl w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Inni badacze także określali opisywany parametr jako istotny pod względem wpływu na wydajność procesu ekstrakcji metali ciężkich z odpadów stałych i dla wybranych czynników ługujących. W niektórych pracach uzyskanie stanu równowagi również zauważalne było po około 1-2 godzinach trwania procesu [94]. W przypadku usuwania Pb, Zn, Cu z popiołów komunalnych, czas 80 min okazał się być wystarczający, aby uzyskać stan równowagi [70]. Z kolei zastosowanie tego czasu do usunięcia metali z rud nie okazało się być wystarczające [67].

## 2. Kinetyka ługowania Zn z badanych próbek

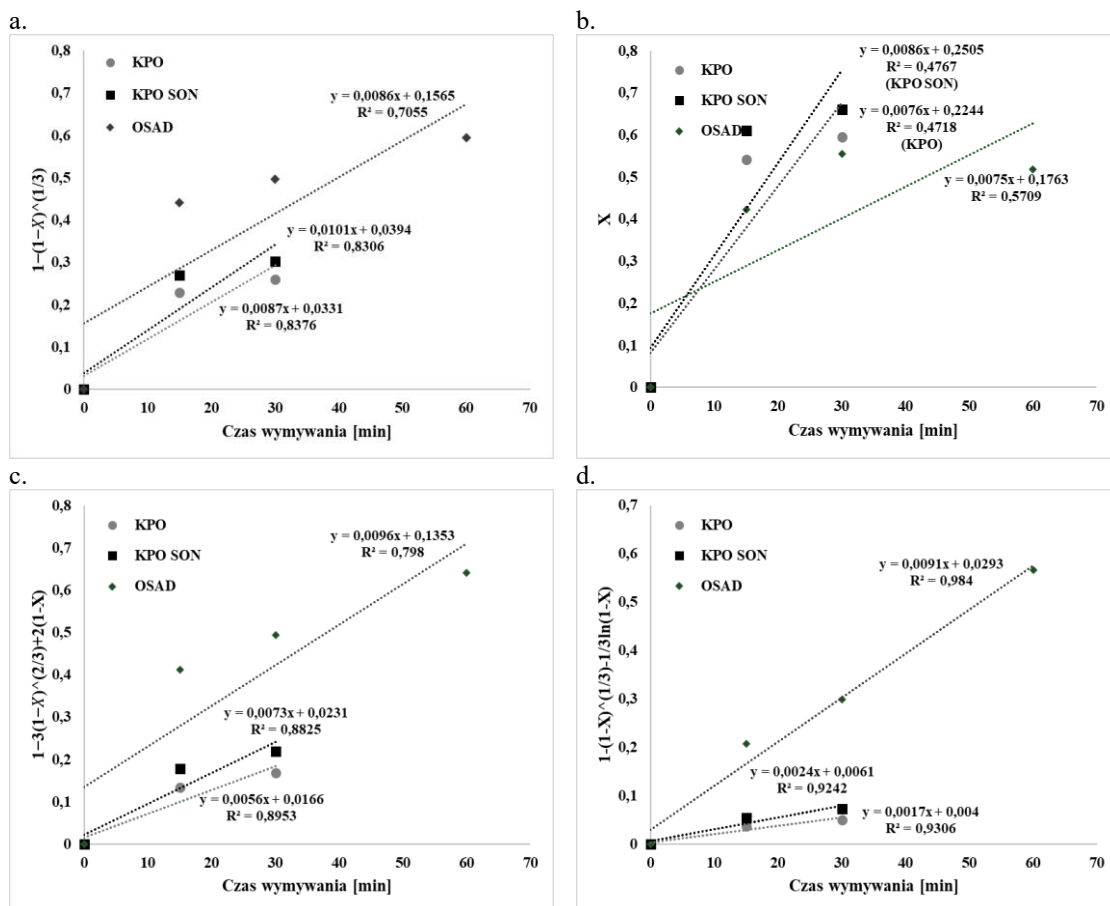
Podstawą do analizy kinetyki procesu ługowania Zn z badanych próbek były dane otrzymane podczas badania wpływu czasu na wydajność ekstrakcji. Analizę tą wykonano tylko dla wybranych czynników ługujących z każdej badanej grupy - dla przypadku wmywania metali przy użyciu czynników wmywających: HCl (próbki żużli), HNO<sub>3</sub> (próbkę osadu), Na<sub>2</sub>EDTA i NaOH wszystkich próbek. Do badania kinetyki procesu wykorzystano model kurczącego się rdzenia, a obliczenia przeprowadzono dla



**Rysunek III. 46.** Wydajność wmywania metali roztworem  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

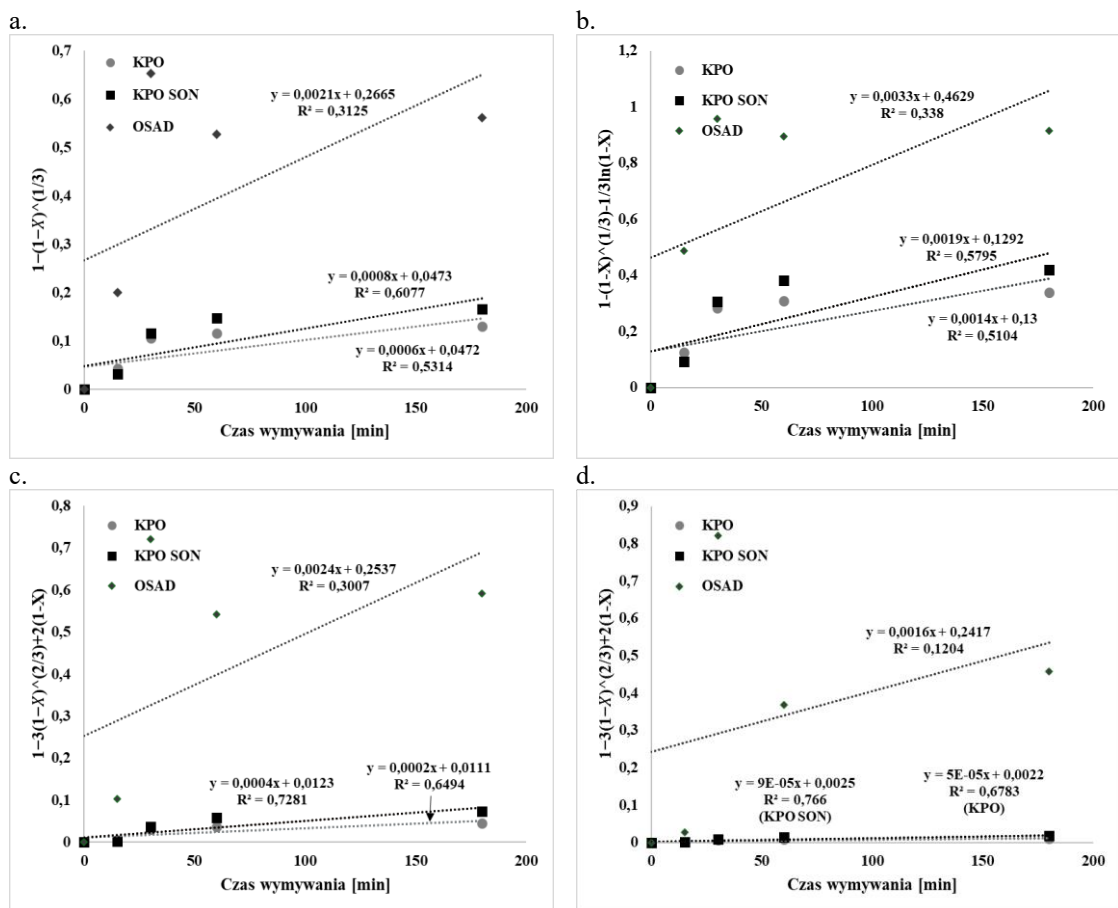
początkowego etapu procesu do ustabilizowania się efektu wmycia. Dla każdego przypadku wykreślono zależności opisane równaniami (1), (2), (3), (4) w funkcji czasu, które następnie zostały przedstawione na Rys. III. 47, III. 48 i III. 49.

Dla grupy wyników przedstawionych na Rys. III. 47 analiza odzysków Zn otrzymanych eksperymentalnie przy użyciu czterech równań kinetycznych wykazała znaczne i prawie liniowe dopasowanie tylko w przypadku modelu kontroli dyfuzji wewnętrznej. Dla próbki KPO  $R^2$  uzyskane dla poszczególnych mechanizmów: reakcji na powierzchni ciała stałego, dyfuzji przez cienki film na powierzchni ciała stałego, dyfuzji przez warstwę produktu oraz dyfuzji wewnętrznej wynosi odpowiednio 0,8376; 0,4718; 0,8953; 0,9306. Dla próbki KPO SON wartości te wynoszą 0,8306; 0,4767; 0,8825; 0,9242, a w przypadku próbki OSADu 0,7055; 0,5709; 0,798, 0,984. Ponadto stała szybkości w przypadku próbki OSADu osiągała znacznie wyższe wartości niż w przypadku próbek żużli, co mogłoby świadczyć o szybszym zachodzeniu procesu w przypadku tego materiału.



**Rysunek III. 47.** Wykresy funkcji a.  $1-(1-X)^{1/3}$ , b. X, c.  $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ , d.  $1-(1-X)^{1/3}-1/3\ln(1-X)$  od czasu obliczone dla procesu ekstrakcji próbek KPO i KPO SON kwasem HCl, oraz próbki OSADu kwasem HNO<sub>3</sub>.

W przypadku procesu ługowania badanych materiałów roztworem Na<sub>2</sub>EDTA, najwyższe współczynniki dopasowania krzywych uzyskano w przypadku ługowania próbki KPO SON, jednak w żadnym wypadku nie przekraczały one wartości 0,766 uzyskanej dla dopasowania do modelu dyfuzji wewnętrznej. Dla próbki KPO otrzymano nieco niższe wartości  $R^2$ , i tak jak w przypadku próbki KPO SON, największe dopasowanie było notowane dla dopasowania do mechanizmu dyfuzji wewnętrznej. Współczynniki korelacji wyznaczone dla próbki osadu były najniższe i nie przekraczały wartości 0,3125, uzyskanej dla dopasowania do mechanizmu reakcji na powierzchni ciała stałego. Porównując dane otrzymane dla przypadku wymywania roztworem Na<sub>2</sub>EDTA w porównaniu z czynnikami kwasowymi można jednoznacznie określić, że stałe szybkości zachodzenia reakcji są dużo niższe dla czynnika kompleksującego a proces wymywania czynnikami kwasowymi zachodzi nieco szybciej.

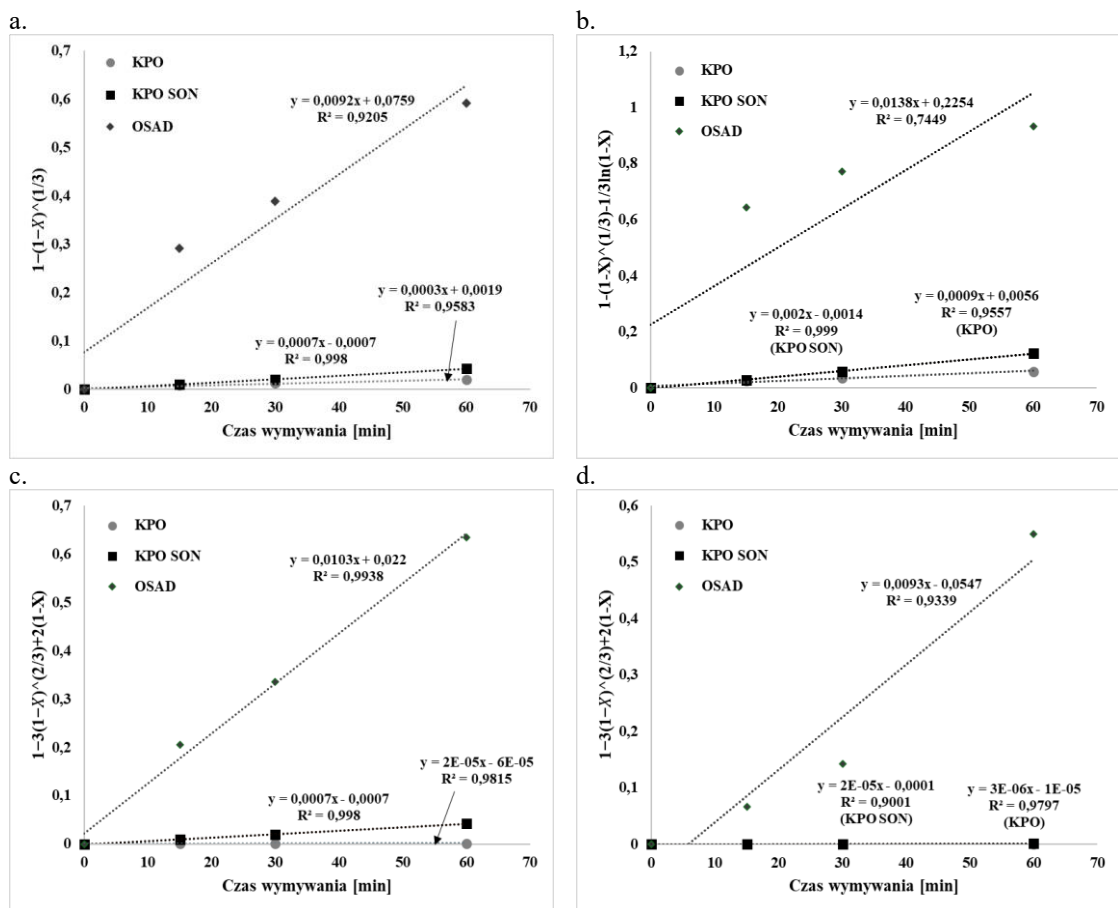


**Rysunek III. 48.** Wykresy funkcji a.  $1-(1-X)^{1/3}$ , b.  $X$ , c.  $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ , d.  $1-(1-X)^{1/3}-1/3\ln(1-X)$  od czasu obliczone dla procesu ekstrakcji przy wykorzystaniu  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

Najwyższe współczynniki korelacji wykreślonych krzywych zależności zostały zaobserwowane dla przypadku wymywania Zn przy użyciu NaOH dla każdej badanej próbki. Wszystkie uzyskane  $R^2$  miały wysokie wartości (co najmniej 0,9001) i jedynie dla próbki OSADu współczynnik korelacji w przypadku mechanizmu dyfuzji na powierzchni ciała stałego wynosił 0,7449. Można zatem stwierdzić, że proces łągowania jest kontrolowany w podobnym stopniu przez wszystkie mechanizmy.

Podsumowując kinetyka łągowania Zn z próbek KPO, KPO SON i OSADu jest zgodna z modelem kurczącego się rdzenia, który może być kontrolowany przez różne mechanizmy w zależności od typu czynnika łągującego wykorzystanego do procesu ekstrakcji. W przypadku wymywania czynnikami kwasowymi zakłada się, że proces łągowania jest kontrolowany głównie przez dyfuzję wewnętrzną we wszystkich badanych próbkach. Dla czynnika  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  łągowanie Zn może być kontrolowane zarówno przez reakcję na powierzchni ciała stałego jak i dyfuzję wewnętrzną, w zależności od rodzaju próbki. Wymywanie Zn z próbek przy użyciu NaOH może być kontrolowane w podobnym stopniu przez wszystkie poznane mechanizmy.





**Rysunek III. 49.** Wykresy funkcji a.  $1-(1-X)^{1/3}$ , b.  $X$ , c.  $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ , d.  $1-(1-X)^{1/3}-1/3\ln(1-X)$  od czasu obliczone dla procesu ekstrakcji przy wykorzystaniu NaOH.

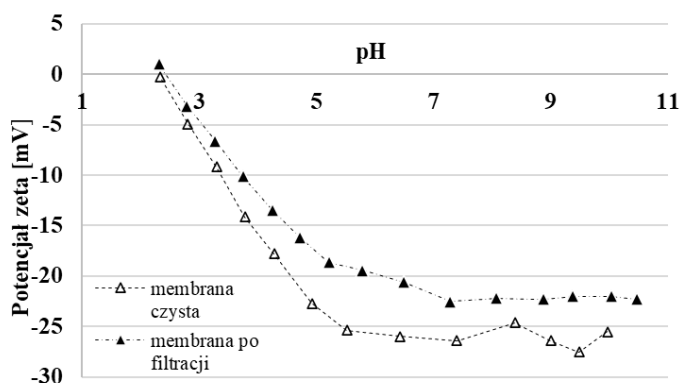
### 3. Obróbka roztworów poekstrakcyjnych

Obróbka otrzymanych w procesie ekstrakcji roztworów zawierających wysokie stężenia metali obejmowała wykorzystanie innej techniki separacyjnej - nanofiltracji. Jak wspomniano w Rozdziale I, technika ta jest często wybierana do separacji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych ze względu na jej wysoką efektywność. Roztwory do badania procesu nanofiltracji zostały wyselekcjonowane z każdej grupy czynników wymywających, a parametry w których prowadzona była ekstrakcja do otrzymania wybranych roztworów są przedstawione w Tabeli II. 3 w Rozdziale II. W większości roztworów korekta pH spowodowała powstanie osadów (wytrącanie się metali obecnych w roztworze). W takich przypadkach zastosowano proces sedymentacji, a następnie filtracji próżniowej przez sączek membranowy 0,45  $\mu\text{m}$  w celu oddzielenia powstałej fazy stałej od roztworu przed zastosowaniem procesu nanofiltracji. Analiza ilościowa metali w otrzymanych roztworach po filtracji została przedstawiona w podrozdziale 4.2. Następnie roztwory te, różniące się pH oraz stężeniem metali, zostały poddane nanofiltracji zgodnie z metodyką opisaną w Rozdziale II, a otrzymane w procesie wyniki zostały przedstawione w podrozdziale 4.3. Ponadto, dane przedstawiające

charakterystykę membrany (np. przepuszczalność wody dejonizowanej, czy też potencjał zeta) zostały opisane i przedstawione w podrozdziale 4.1.

### 3.1. Charakterystyka membrany

Polimerowa membrana nanofiltrycyjna, ze względu na obecne w jej strukturze grupy funkcyjne, może ulegać polaryzacji (gromadzeniu się ładunku na jej powierzchni), po uprzednim kontakcie z wodą. Skłonność membrany nanofiltrycyjnej do polaryzacji jest określana przez jej punkt izoelektryczny (IP), który jest charakteryzowany jako wartość pH, przy której ładunek powierzchniowy membrany będzie wynosić 0 [119]. Wartość ładunku membrany w zależności od pH jest często przedstawiana na podstawie potencjału zeta membrany [188]. Parametr ten zmierzony dla wykorzystywanej w badaniach membrany w funkcji pH został przedstawiony na Rys. III. 50.



Rysunek III. 50. Potencjał zeta membrany czystej i po procesie filtracji w funkcji pH.

Jak pokazano na Rys. III. 50, dla wartości pH poniżej punktu IP, na powierzchni membrany przeważa ładunek dodatni, podczas gdy dla wartości pH powyżej punktu IP ładunek ujemny. Membrana wolna od ładunku hamuje przenikanie wszelkich jonów (zarówno dodatnich, jak i ujemnych), podczas gdy membrana o dodatniej polaryzacji będzie hamować przenikanie kationów, a membrana z powierzchnią o ujemnym ładunku przenikanie anionów [119]. W większości sytuacji, w procesie NF jony wielowartościowe ulegają retencji w większym stopniu niż jony jednowartościowe [189]. Membrany z serii DL testowane przez innych badaczy również wykazują podobną zależność od odczynu roztworu i mają ujemny ładunek powierzchniowy w przeważającym zakresie pH, podobnie do membrany użytej w niniejszej pracy [119, 190].

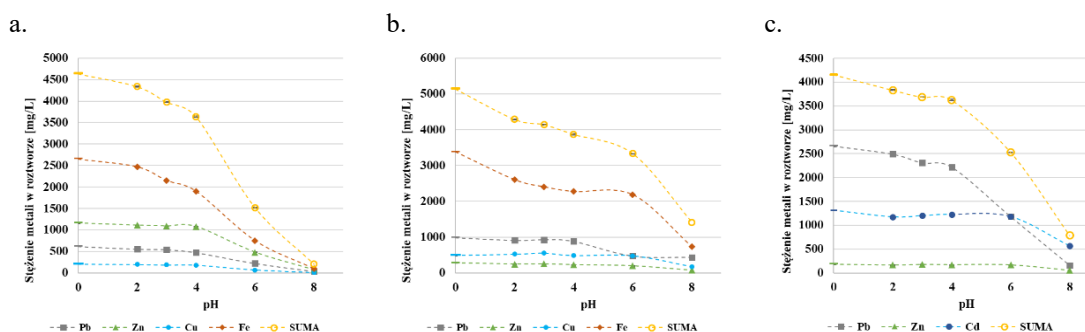
Ponadto, dla ciśnienia transmembranowego zastosowanego w badaniu ( $\Delta p=14$  bar), średni strumień dla wody dejonizowanej nowej membrany, określony eksperymentalnie, wynosił  $21,7 \pm 0,28 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ .

### 3.2. Strącanie

Proces strącania był zjawiskiem szczególnie obserwowanym podczas korekty pH roztworów otrzymanych w wyniku ekstrakcji ekstrahentami kwasowymi oraz

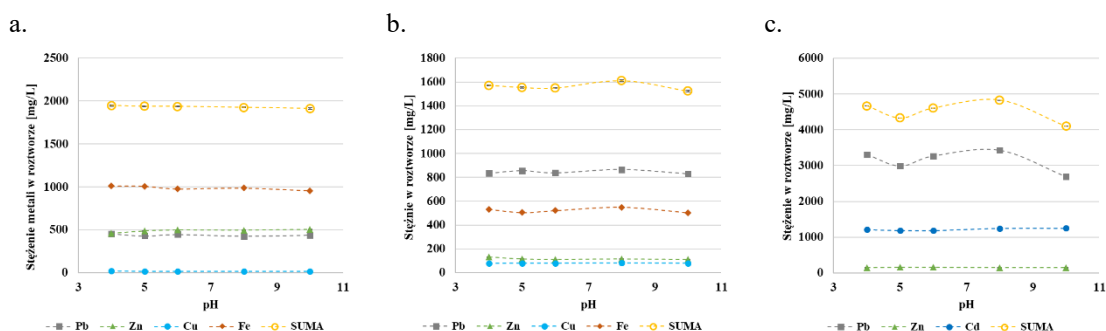
zasadowymi/obojętnymi czynnikami ługującymi. Stężenia metali w roztworach poekstrakcyjnych po korekcie pH i ewentualnej filtracji celem usunięcia powstałej zawiesiny są przedstawione na Rys. III. 51, III. 52 oraz III. 53.

W przypadku roztworów poekstrakcyjnych z wmywania żużli kwasem solnym, osady powstające przy wzroście pH do wartości 4 zawierały głównie żelazo. Dalsza korekta pH w zakresie wartości 4-8 (KPO) i 6-8 (KPO SON) powodowała drastyczne obniżenie stężenia jonów wszystkich badanych metali pozostających w roztworach. Z kolei zmiana stężeń metali w roztworze po ekstrakcji OSADu kwasem azotowym wskazuje, że osad powstający przy wzroście zasadowości do pH 6 zawiera przede wszystkim ołów, natomiast dalszy korekta pH do wartości 8 powoduje również strącanie kadmu i cynku. pH = 4 zdaje się być wartością graniczną, powyżej której Pb ulega znacznemu wytrąceniu dla niemal każdego przedstawionego przypadku.



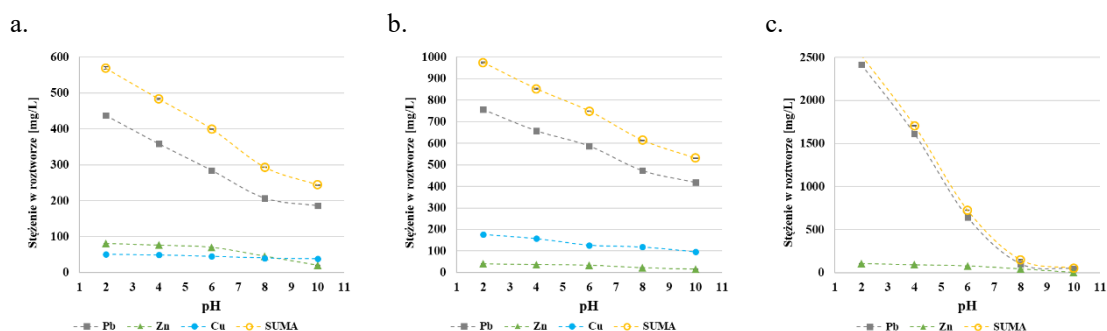
**Rysunek III. 51.** Stężenie metali po korekcie pH w roztworach po wmywaniu czynnikami kwasowymi próbek a. KPO roztworem HCl, b. KPO SON roztworem HCl, c. OSADu roztworem HNO<sub>3</sub>.

Dla kompleksujących środków ługujących (w tym przykładzie Na<sub>2</sub>EDTA) korekta pH generalnie nie skutkowała wytrącaniem metali w postaci osadu (Rys. III. 52). W związku z tym, stężenia w roztworze po zmianie pH pozostają stałe w całym zakresie badanego pH, zwłaszcza w roztworach po wmywaniu próbek KPO i KPO SON. Efekt ten może być podyktowany przede wszystkim wysoką trwałością otrzymanych w procesie kompleksów metal-EDTA, które pozostają stabilne w badanym zakresie pH, a także innymi (w przypadku próbek żużli trochę niższymi) stężeniami wmytych do roztworów metali.



**Rysunek III. 52.** Stężenie metali po korekcie pH w roztworach po wmywaniu roztworem Na<sub>2</sub>EDTA próbek a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

Roztwory poekstrakcyjne uzyskane w wyniku ługowania roztworem NaOH miały zdecydowanie zasadowy charakter (pH roztworów po ekstrakcji żużli wynosiło ~14, a OSADu ~13), a obniżanie ich wartości pH powodowało powstanie znacznej ilości osadów. W całym zakresie pH obserwowano wytrącanie pewnej ilości osadu, a wraz ze zmniejszającą się wartością pH, obserwowano wzrost stężenia głównie Pb i w mniejszym stopniu Zn i Cu (Rys. III. 53). Mogło być to spowodowane zwiększonym rozpuszczaniem powstałych osadów wraz ze wzrostem kwasowości roztworów. Największa różnica stężeń w roztworach o skorygowanym pH zaobserwowano w przypadku Pb, co najprawdopodobniej związane było ze znacznie mniejszą zawartością innych metali w roztworach wyjściowych.



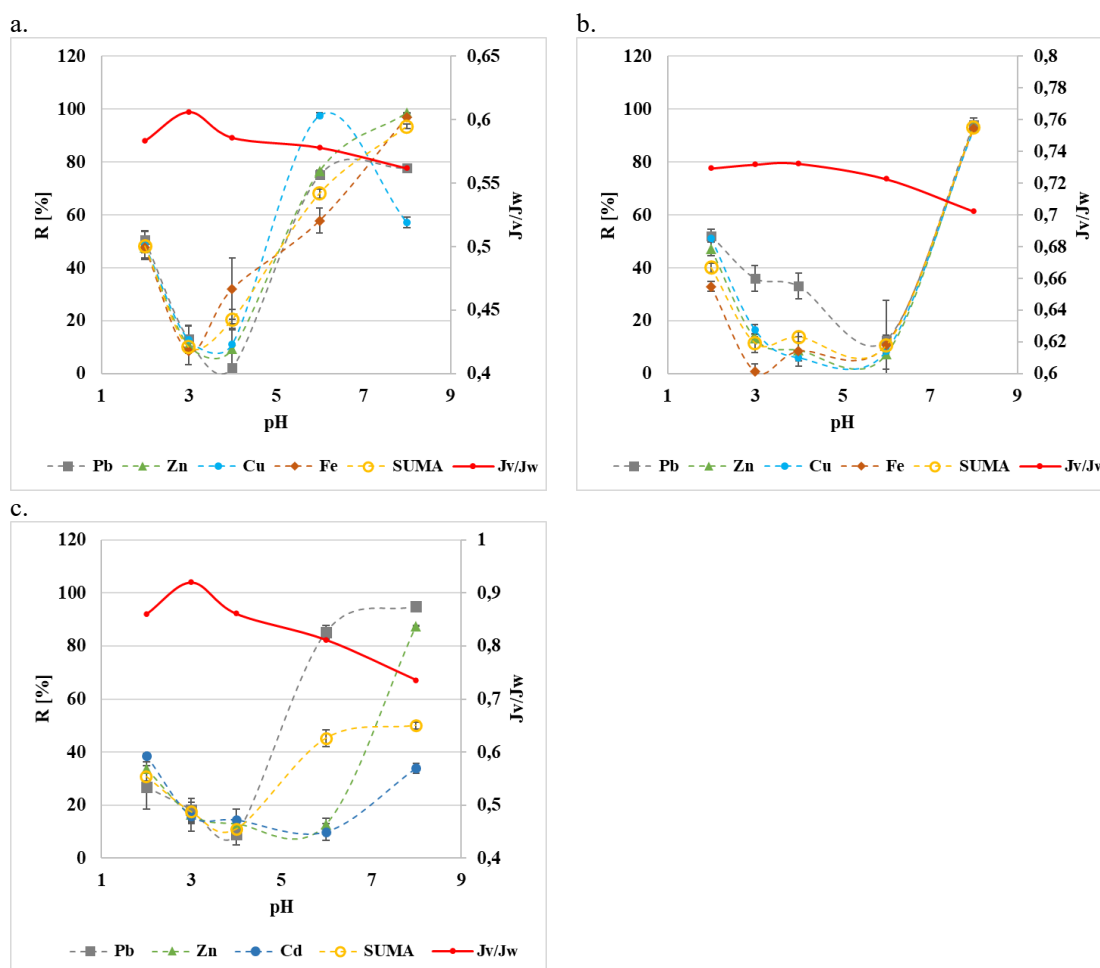
**Rysunek III. 53.** Stężenie metali po korekcie pH w roztworach po wymywaniu roztworem NaOH próbek a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

### 3.3. Nanofiltracja

Roztwory poekstrakcyjne o skorygowanych wartościach pH, przedstawione w punkcie 4.2., zostały poddane procesowi nanofiltracji celem określenia możliwości separacji/odzysku metali w nich zawartych. Rys. III. 54, III. 55 oraz III. 56 przedstawiają wartości otrzymanych współczynników retencji (R) badanych metali w funkcji pH nadawy. Otrzymane wyniki wskazują na to, że retencja metali ciężkich w procesie nanofiltracji jest silnie uzależniona od pH nadawy w przypadku wszystkich badanych metali (Pb, Zn, Cu, Fe oraz Cd). Biorąc po uwagę zmienność zawartości metali w roztworach poddanych nanofiltracji, wynikającą ze zmiany pH, nie należy jednak wykluczyć wpływu tego parametru (stężenie metali w roztworze) na obserwowaną efektywność procesu membranowego.

Dla wszystkich badanych roztworów otrzymanych w wyniku ekstrakcji kwasowymi czynnikami ługującymi (Rys. III. 54) zaobserwowano średnią retencję metali (około 28 – 52%) w przypadku nadawy o pH = 2. Zmiana wartości pH z 2 na 3, a następnie na 4, powoduje stopniowy spadek współczynnika retencji Pb, który w przypadku roztworów uzyskanych po ekstrakcji próbek KPO i OSADu przy pH = 4 osiąga minimum. Dalszy wzrost pH tych roztworów powoduje wzrost współczynnika retencji Pb, aż do wartości około 80 – 95%. Odmienny efekt obserwowany jest dla roztworów otrzymanych po ekstrakcji próbki KPO SON, gdzie współczynnik retencji Pb

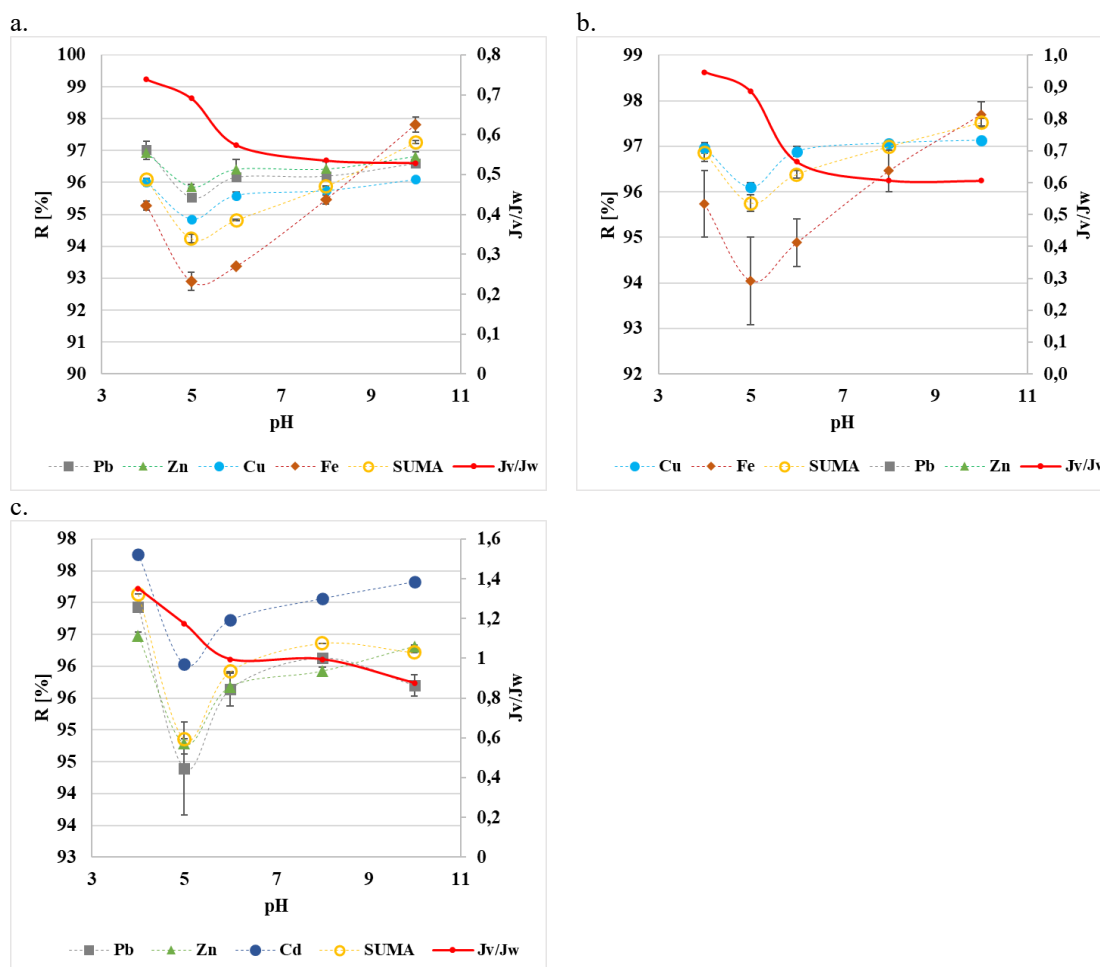
osiąga minimum dla nadawy o pH = 6, a dalszy wzrost pH do wartości 8 powoduje wzrost wartości współczynnika retencji tego metalu do około 93%. Podobny efekt jest obserwowany dla Zn w przypadku roztworów po wmywaniu KPO SON i OSADu. Szczególnie warty uwagi jest proces prowadzony dla roztworów po ekstrakcji OSADu o pH=6, gdzie zaobserwować można wysokie wartości współczynnika retencji Pb, przy jednocześnie niskich wartościach R dla Zn i Cd, co świadczy o możliwości selektywnej separacji ołowiu. W każdym z badanych przypadków strumień permeatu był mniejszy niż strumień wody dejonizowanej czystej membrany, a jego wartość malała wraz ze zwiększającym się pH roztworu.



**Rysunek III. 54.** Współczynnik retencji metali w procesie nanofiltracji po uprzedniej korekcie pH roztworów poekstrakcyjnych otrzymanych po wmywaniu próbki a. KPO kwasem HCl, b. KPO SON kwasem HCl, c. OSADu kwasem HNO<sub>3</sub>.

Wykorzystanie nanofiltracji do odzysku metali z roztworów poekstrakcyjnych Na<sub>2</sub>EDTA dla wszystkich badanych wartości pH skutkowało uzyskaniem wysokich wartości współczynników retencji (Rys. III. 55), mieszczących się w zakresie od ~93% do ~98%. Wraz ze zmianą pH w zakresie 4 – 10, retencja metali nieznacznie obniżała się przy pH 5, a następnie, przy wyższych wartościach pH ponownie wzrastała. W roztworach po ekstrakcji żużli największy wpływ pH na współczynniki retencji zaobserwowano dla Fe. Dla obu żużli najwyższy współczynnik retencji dla tego metalu

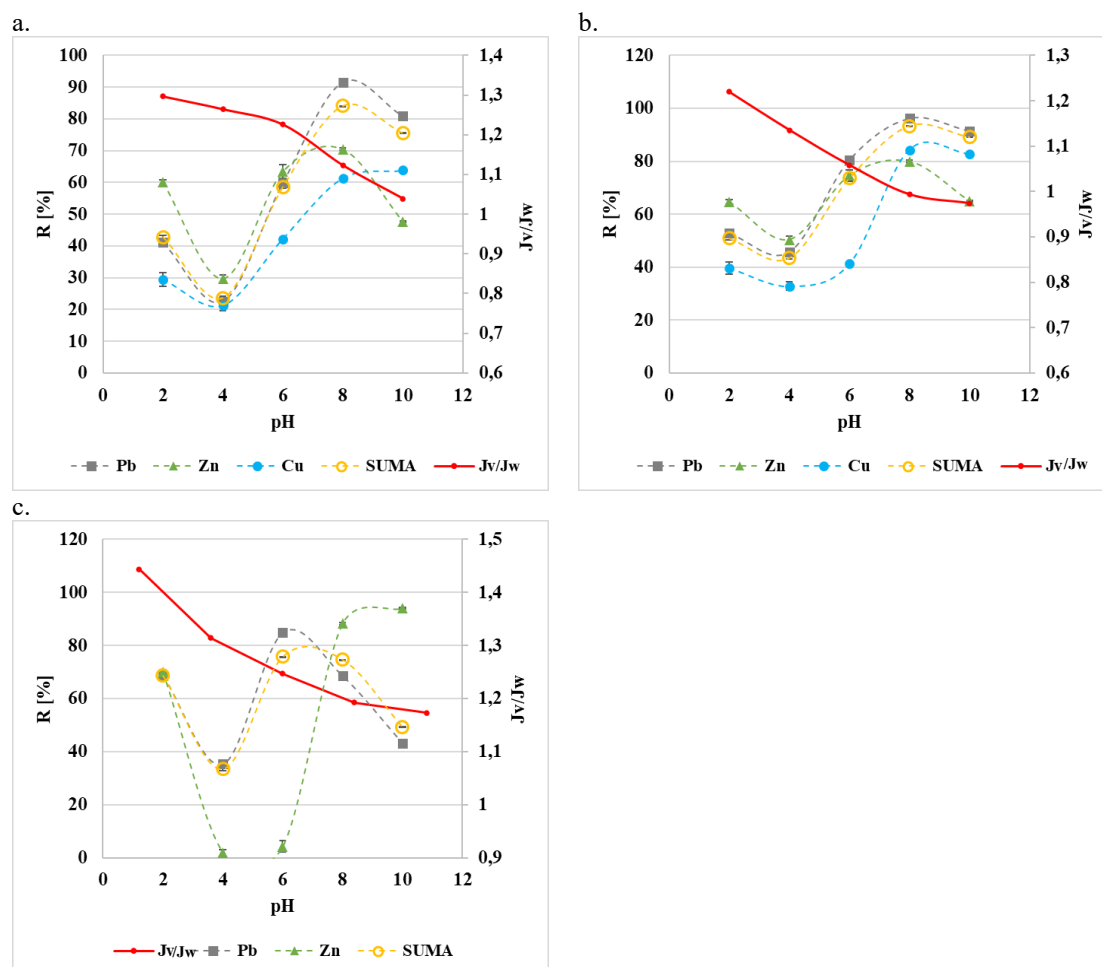
oscylował wokół 98% przy pH = 10. Dla próbki OSADu maksimum usunięcia wszystkich metali zaobserwowano dla roztworu o pH = 4. W przypadku pozostałych metali wpływ pH na ich współczynnik retencji ze wszystkich roztworów poekstrakcyjnych był mniej widoczny, a ich separacja pozostawała na wysokim, stabilnym poziomie, z niewielkim obniżeniem wartości przy pH w zakresie 5 - 6. W porównaniu z roztworami otrzymanymi po wymywaniu kwasowym nanofiltracja jest wysoce skuteczną metodą dalszej koncentracji metali w ekstraktach po ługowaniu czynnikami kompleksującymi, a współczynniki retencji uzyskane dla wszystkich metali dają bardzo wysoki wynik i nie wykazują znacznej zależności od pH nadawy. Tak wysoka skuteczność procesu separacji może wynikać z formy metali, występujących w postaci skompleksowanej, a więc tworzących cząstki o większych rozmiarach. Niemniej jednak zastosowanie nanofiltracji dla tego typu roztworów nie wykazuje możliwości selektywnego rozdziału jonów jednego rodzaju metalu od innych. Podobną zmienność współczynników retencji Cu(II) i As(III) uzyskanych w procesie nanofiltracji zaobserwowali Al-Rashdi i współpracownicy [120], którzy wykazali, że wraz ze wzrostem zasadowości skuteczność separacji metali



**Rysunek III. 55.** Współczynnik retencji metali w procesie nanofiltracji po uprzedniej korekcie pH roztworów poekstrakcyjnych otrzymanych po wymywaniu próbki a. KPO roztworem  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , b. KPO SON roztworem  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , c. OSADu roztworem  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

malą uzyskując minimum w zakresie pH 4 – 5, a następnie znacznie wzrastała przy wzroście pH do wartości 10. Strumień względny permeatu dla roztworu o pH = 4 był największy, i wartość ta zmniejszała się dla wyższych wartości pH roztworu.

W roztworach pochodzących z wmywania próbek żużli roztworem NaOH, krzywe zależności  $R = f(\text{pH})$  mają podobny przebieg dla wszystkich metali uzyskując minimum przy pH = 4 i maksimum przy pH = 8, za wyjątkiem miedzi, dla której wartość  $R_{\text{Cu}}$  przy pH = 10 była również wysoka, podobna do tej uzyskanej dla pH 8. Podobny przebieg krzywych  $R=f(\text{pH})$  stwierdzono również dla roztworu po ekstrakcji OSADu, dla którego również uzyskano minimum retencji metali przy pH = 4, natomiast w tym roztworze najwyższe usunięcie Pb nastąpiło przy pH = 6, a maksimum retencji Zn stwierdzono w zakresie pH 8-10. Tak samo jak w przypadku kwasowych roztworów, odpowiednie dostosowanie parametrów procesu może skutkować zarówno wysoką wydajnością jak i selektywnością metody. Strumień permeatu, i jednocześnie strumień względny dla wszystkich przypadków maleje liniowo wraz ze zwiększającą się wartością pH nadawy, a jego spadek nie przekracza różnicy 0,5.



**Rysunek III. 56.** Współczynnik retencji metali w procesie nanofiltracji po uprzedniej korekcie pH roztworów poekstrakcyjnych otrzymanych po wmywaniu próbki a. KPO roztworem NaOH, b. KPO SON roztworem NaOH, c. OSADu roztworem NaOH.

Wspólnie obserwowany efekt dla wszystkich badanych przypadków spadku wartości współczynników retencji metali przy wzroście pH w zakresie 3 – 5 najprawdopodobniej jest ściśle związany z ładunkiem membrany i specjacją metali w danych warunkach pracy. Przy niższych wartościach pH roztworów membrana wykazuje niewielki dodatni ładunek powierzchniowy, a metale w roztworze są najczęściej obecne w formie prostych jonów. W takich warunkach dodatnio naładowana membrana odpycha kationy metali od swojej powierzchni, co intensyfikuje efekt separacji. Przy dalszym wzroście pH (~4-5) potencjał zeta membrany staje się coraz bardziej ujemny, i przy wciąż wysokiej zawartości metali w formie jonowej, możliwe jest przyciąganie jonów metali do powierzchni membrany i ułatwienie ich przenikanie do permeatu. Gdy pH wzrasta do wartości 6-10 ładunek membrany staje się wyraźnie ujemny, a w roztworze zmienia się forma specyjacyjna metali. W tych warunkach mogą powstawać bardziej złożone formy wodorotlenowe metali i, przez ich większy rozmiar i mniejszą ruchliwość, mogą skuteczniej być zatrzymywane na membranie pomimo powstającego przyciągania elektrostatycznego przez powierzchnię membrany. Oprócz właściwości membran oraz form specyjnych metali, mniejsze stężenie metali pozostałe w roztworze po korekcie pH może również znacząco wpływać na wartości otrzymywanych współczynników retencji. Obniżenie wartości strumienia permeatu widoczne wraz ze wzrostem pH może również wynikać ze zmiany ładunku powierzchniowego membrany i oddziaływań z jonami w roztworze, ale nie można także wykluczyć, że w warunkach wysokiego pH retencji jonów na membranie NF może współtowarzyszyć strącanie niewielkiej ilości osadów, pomimo braku zauważalnego zmętnienia roztworu.

#### **4. Analiza specyjacyjna**

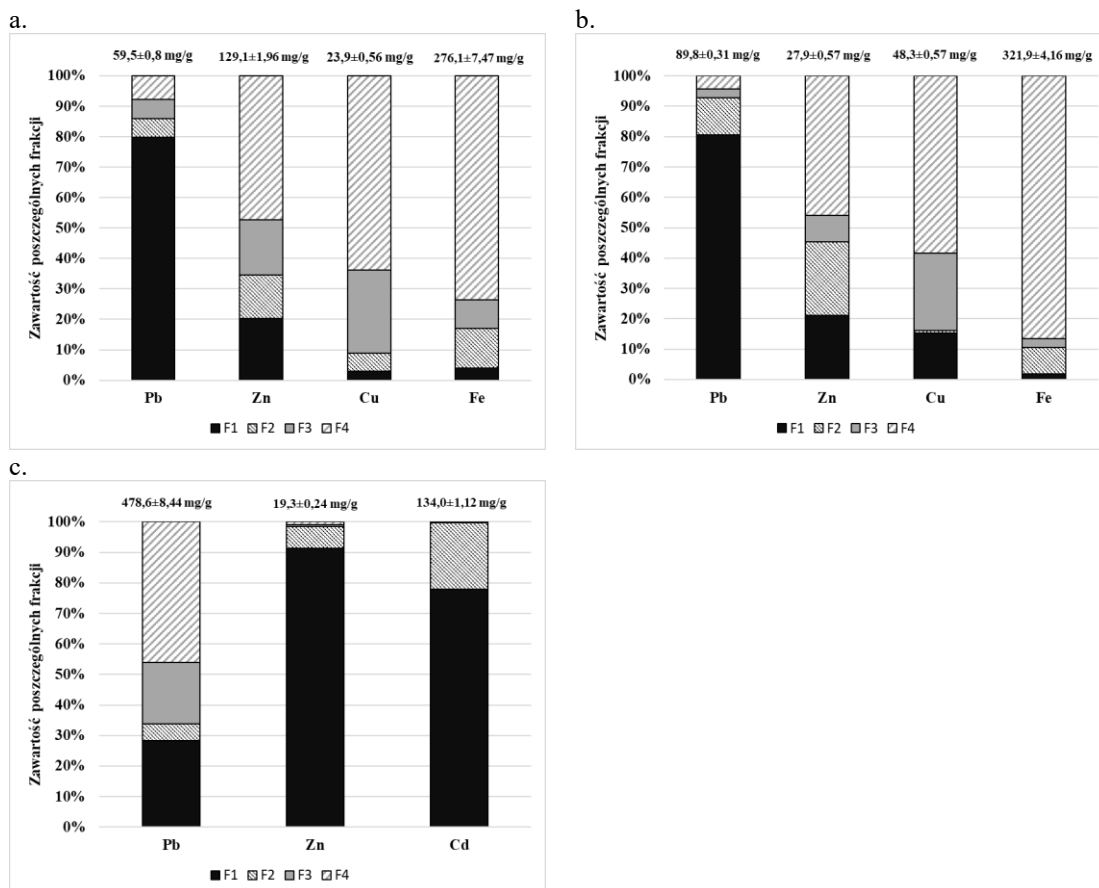
Przeprowadzenie ekstrakcji sekwencyjnej metodą BCR pozwoliło na wydzielenie z badanych próbek żużli i OSADu czterech frakcji metali: frakcji jonowymiennej (F1), frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu (F2), frakcji utleniającej (F3) oraz frakcji rezydualnej (F4). Frakcja jonowymienna F1 jest uważana za frakcję najbardziej mobilną o największej przyswajalności (biodostępności). Frakcje F2, F3, określane jako potencjalnie biodostępne, są zazwyczaj mobilne tylko w warunkach, odpowiednio, silnie redukujących i utleniających. Frakcja rezydualna F4 jest z kolei frakcją niemobilną, silnie związaną z matrycą mineralną [191]. Badane próbki w formie surowej (przed procesem ekstrakcji) poddano analizie sekwencyjnej, a uzyskane wyniki zostały przedstawione i opisane w podrozdziale 5.1. Ponadto analizę specyjacyjną wykonano dla próbek materiałów po procesie ekstrakcji przeprowadzonej w warunkach określonych w Rozdziale II punkcie 2.4.1.



#### 4.1. Próbki surowe

Wyniki analizy specjacyjnej przeprowadzonej na próbkach żużli i OSADu dla czterech oraz trzech dominujących w materiałach metali (odpowiednio: Pb, Zn, Cu, Fe oraz Pb, Zn i Cd) zostały zaprezentowane na Rys. III. 57. Do tych badań wybrano próbki żużli niefrakcjonowanych, czyli takich jakie zostały użyte do większości prób wmywania. Wyniki ekstrakcji sekwencyjnej przeprowadzonej dla poszczególnych frakcji ziarnowych żużli zostały szerzej opisane w opublikowanej pracy własnej [169].

Obie próbki żużla wykazały podobny udział procentowy poszczególnych frakcji dla niemal każdego badanego metalu. Metalem, który w największym stopniu był związany z frakcją mobilną (około 80%) był Pb. Pozostałe metale wykazały dominujący udział frakcji niemobilnej – w przypadku Zn i Cu udział ten stanowił ponad 40 – 50%, natomiast w przypadku Fe co najmniej 70% (KPO) oraz 80% (KPO SON) metalu było związane z frakcją rezydualną. Ponadto Cu w próbce żużla KPO SON wykazywała znaczne wyższą zawartość we frakcji F1, i mniejszą dla frakcji F2 w porównaniu z próbką



Rysunek III. 57. Udziały poszczególnych frakcji specjacyjnych metali wraz z ich całkowitym stężeniem w próbce a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.

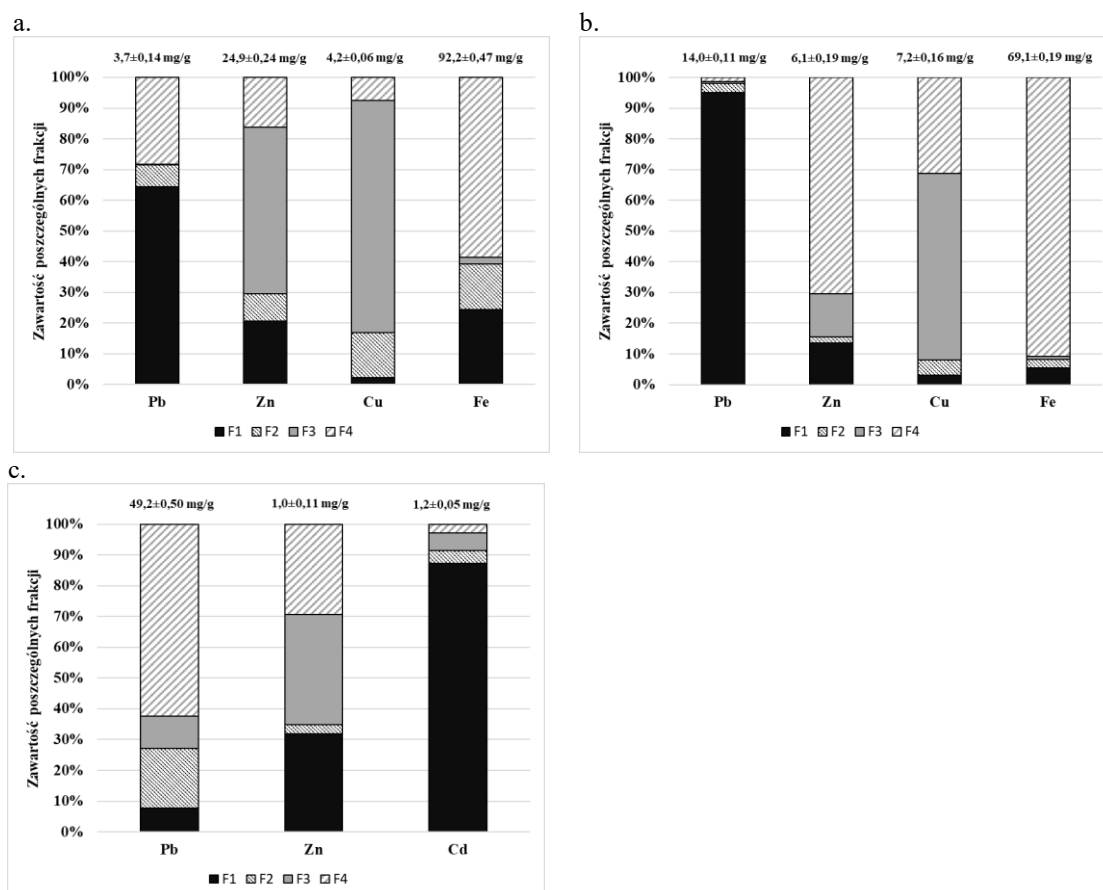
KPO. Brak znaczących różnic w zawartości poszczególnych frakcji metali między próbkami żużli wskazuje na znikomy wpływ procesu składowania żużla na składowisku na zmianę specjacji metali w próbce. Niemniej jednak, w innych pracach poświęconych podobnej tematyce można zauważyć pewne odstępstwa od przedstawianych tu wyników.

Przykładem może być dużo mniejszy udział Pb we frakcji F1 i niska zawartość lub brak Pb we frakcji F3 zaobserwowane w badaniach gleb zanieczyszczonych tym metalem [192], a także inne badania żużli z hutnictwa cynku [71], wskazujące na mniejszy udział Cu i Zn w porównaniu z badanymi żużlami KPO i KPO SON.

W próbkę OSADu metalami, które w znaczącym stopniu były związane z frakcją najbardziej mobilną były Zn oraz Cd. Odmienny efekt do uzyskanego w przypadku próbek żużli zaobserwowano w przypadku Pb, który w próbce OSADu był związany z frakcją F4 w niemal 45%, a także występował w znacznych ilościach (około 30%) we frakcji F1 i frakcji F3 (około 20%). Zawartość Zn i Cd we frakcji F3 i F4 była niemal niezauważalna i, oprócz dominującej frakcji F1, zaobserwowano dla tych metali powiązanie głównie z frakcją F2.

#### 4.2. Próbki po procesie wmywania

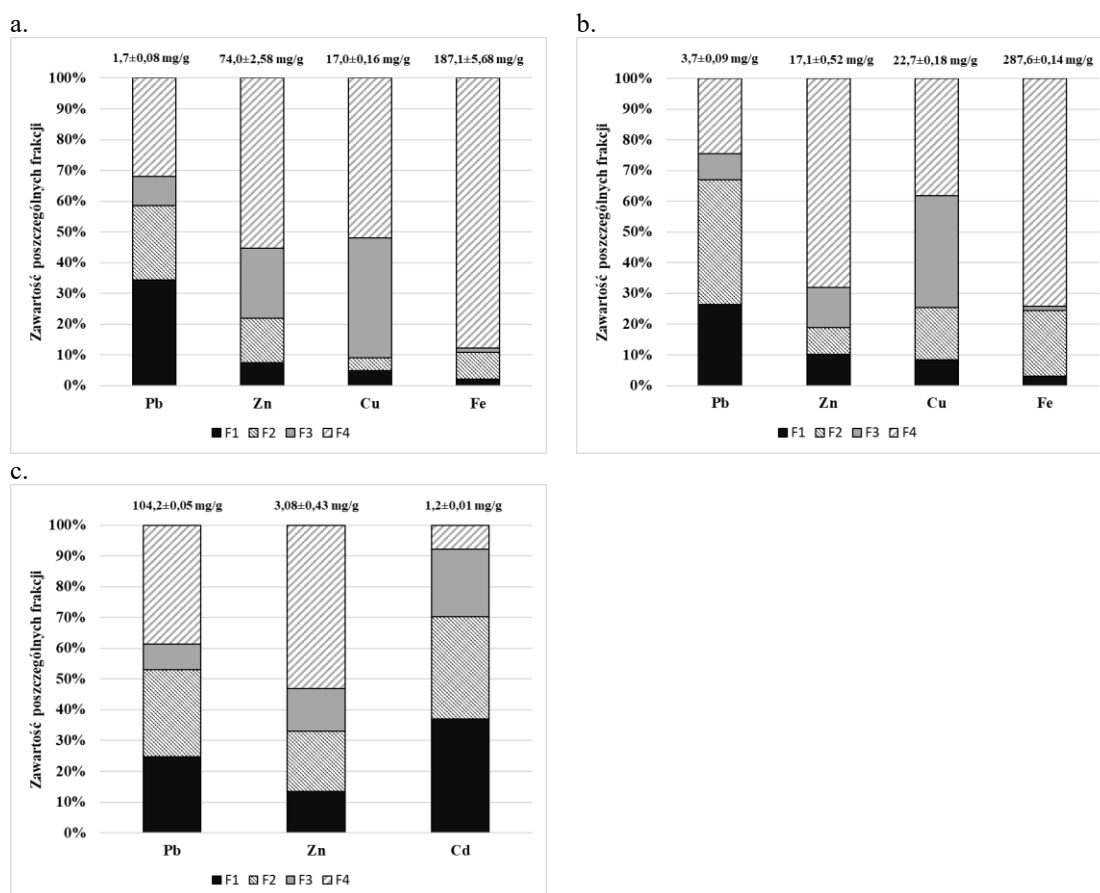
Analiza specjacyjna wykonana dla przemytych pozostałości po wmywaniu próbek KPO, KPO SON oraz OSADu, uzyskanej w warunkach określonych w Rozdziale II w punkcie 2.4.1. jest przedstawiona na Rys. III. 58, III. 59 oraz III. 60.



**Rysunek III. 58.** Udziały poszczególnych frakcji specjacyjnych metali wraz z ich całkowitym stężeniem w próbce a. KPO po wmywaniu roztworem HCl, b. KPO SON po wmywaniu roztworem HCl, c. OSADu po wmywaniu roztworem HNO<sub>3</sub>.

Rozkład metali w poszczególnych frakcjach dla wszystkich próbek po wymyciu czynnikami kwasowymi (Rys. III. 58) zmienił się znacząco w porównaniu z wyjściowymi

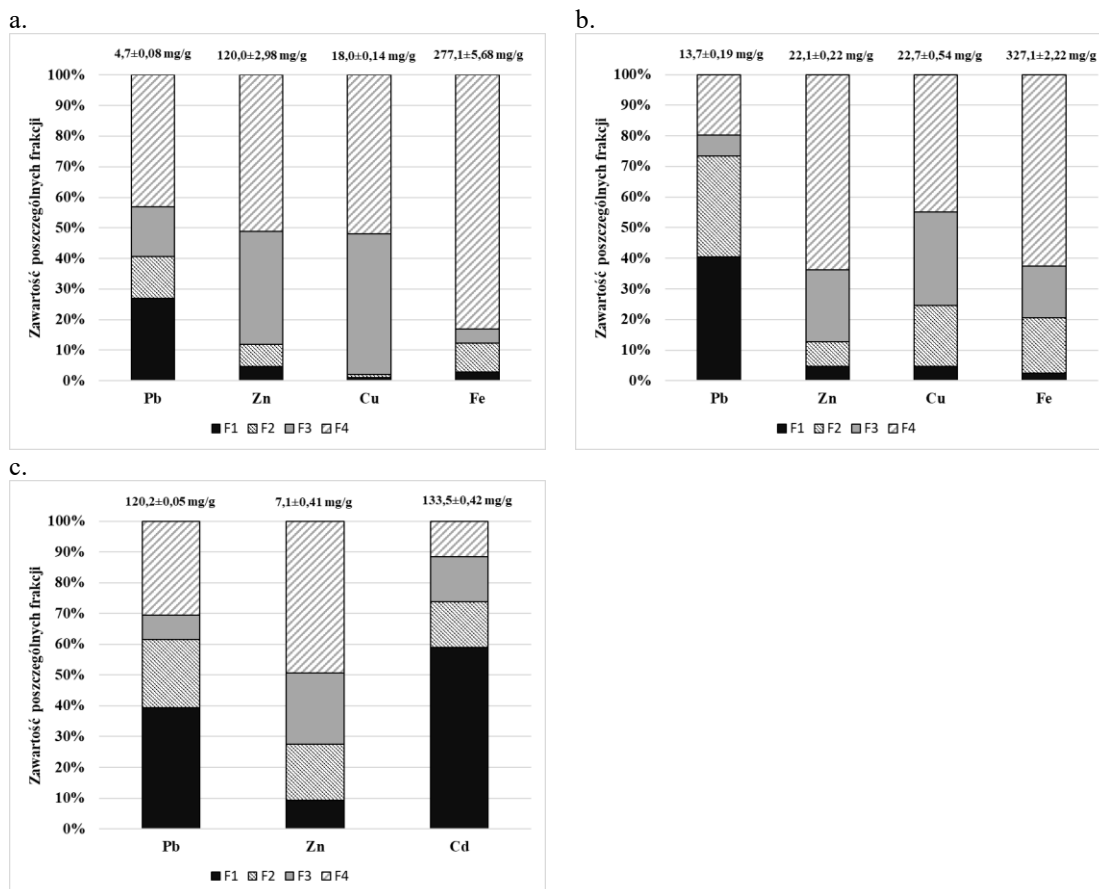
próbkami materiału. Główna różnica jest zauważalna w przypadku procentowej zawartości frakcji rezydualnej, która dla próbek po wymyciu wykazuje znacznie mniejszą zawartość (przede wszystkim jest to obserwowane dla Zn i próbki KPO). W przypadku Pb zawartość frakcji F1 zmniejszyła swój udział w próbce KPO i OSADu, w tej ostatniej obniżając swoją zawartość nawet dwukrotnie. Główna różnica w porównaniu z próbkami surowymi może być także zauważalna w zawartości frakcji F2 oraz F3, które dla próbek surowych wykazywały znacznie niższą zawartość procentową. To zróżnicowanie udziałów może wskazywać, że w tak drastycznych warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji (wysokie stężenie kwasu, bardzo niskie pH) metale mogą być wymywane niemal z każdej frakcji, nie tylko z tych najbardziej mobilnych.



**Rysunek III. 59.** Udziały poszczególnych frakcji specyjalnych metali wraz z ich całkowitym stężeniem w próbce a. KPO po wymywaniu roztworem Na<sub>2</sub>EDTA, b. KPO SON po wymywaniu roztworem Na<sub>2</sub>EDTA, c. OSADu po wymywaniu roztworem Na<sub>2</sub>EDTA.

Dla próbek otrzymanych po ekstrakcji Na<sub>2</sub>EDTA udziały wszystkich metali w frakcji mobilnej (F1) znacząco zmalały dla każdej badanej próbki. Największy, 55-procentowy spadek udziału frakcji F1 odnotowano w przypadku Pb w próbce KPO SON. Łagodniejsze, bardziej kontrolowane warunki prowadzenia procesu mogły w tym wypadku skutkować wymywaniem metali właśnie z tej frakcji. Jednocześnie wzrost zawartości procentowej pozostałych frakcji dla próbek po wymywaniu może być

wynikiem zmieniających się proporcji między frakcjami spowodowanymi dużo mniejszym stężeniem metali w materiałach po procesie wmywania.



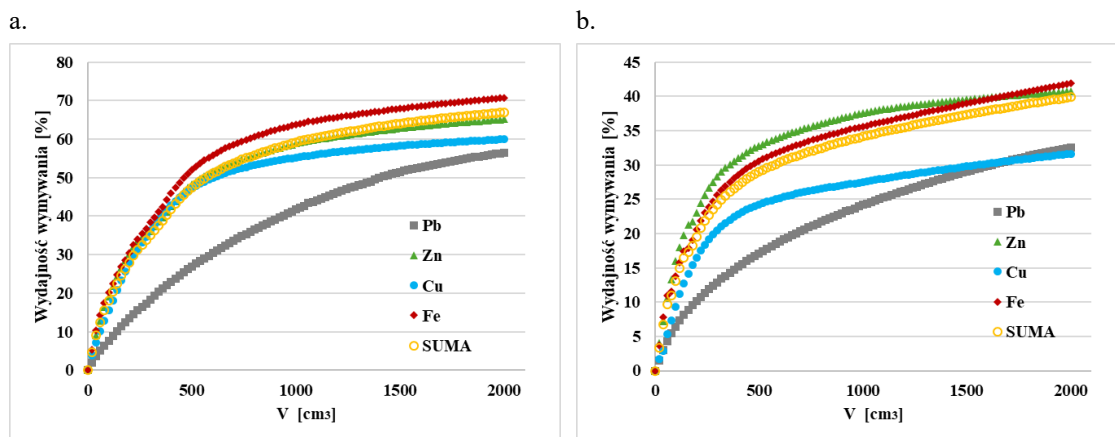
**Rysunek III. 60.** Udziały poszczególnych frakcji specyjalnych metali wraz z ich całkowitym stężeniem w próbce a. KPO po wmywaniu roztworem NaOH, b. KPO SON po wmywaniu roztworem NaOH, c. OSADu po wmywaniu roztworem NaOH.

Dla próbek po wmywaniu roztworem NaOH (Rys. III. 60) zaobserwowano podobne zmiany, jak w przypadku kompleksujących czynników ługujących. Stwierdzono znaczne wmywanie Pb, Zn oraz Cd z frakcji F1 i jednocześnie zwiększenie udziału procentowego frakcji F3, przy czym największe obniżenie udziału frakcji F1, sięgające 52%, odnotowano w odniesieniu do Pb w przypadku wmywania próbki KPO. Dla metali takich jak Cu i Fe nie zauważono znacznej różnicy w udziale frakcji F1.

## 5. Wmywanie w kolumnie

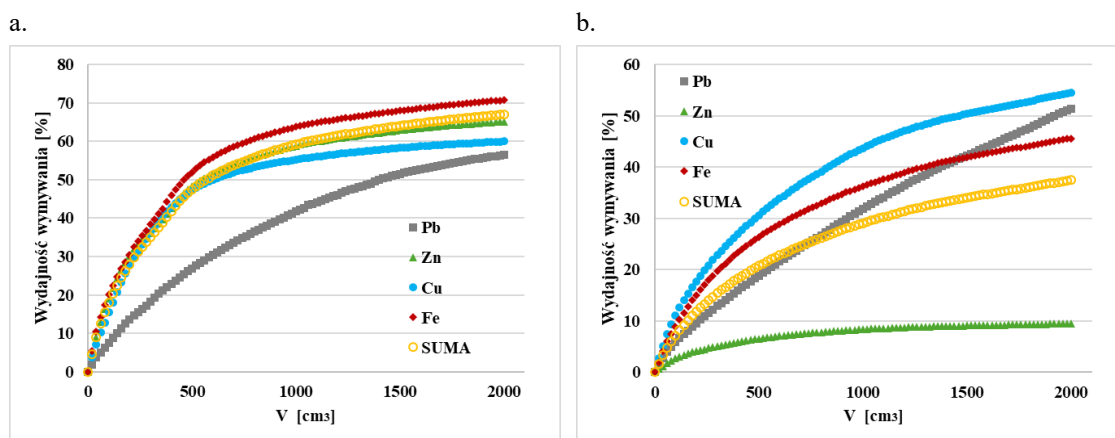
Testy ługowania w kolumnie przeprowadzono dla próbki KPO i wybranego czynnika ekstrahującego – 2-molowego roztworu HCl – zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale II punkcie 2.6. Wyniki kolumnowych testów ługowania oraz wpływ wybranych parametrów na wydajność procesu przedstawiono na Rys. III. 61, III. 62 i III. 63.

Zgodnie z otrzymanymi wynikami, zastosowanie większego natężenia przepływu czynnika ługującego przez kolumnę (5 cm<sup>3</sup>/min) warunkowało osiągnięcie wyższych wartości wydajności ekstrakcji wszystkich badanych metali w każdym badanym punkcie



**Rysunek III. 61.** Zależność sumarycznej wydajności wmywania od objętości czynnika ługującego dla natężenia przepływu czynnika ługującego a. 5 cm<sup>3</sup>/min, b. 3 cm<sup>3</sup>/min.

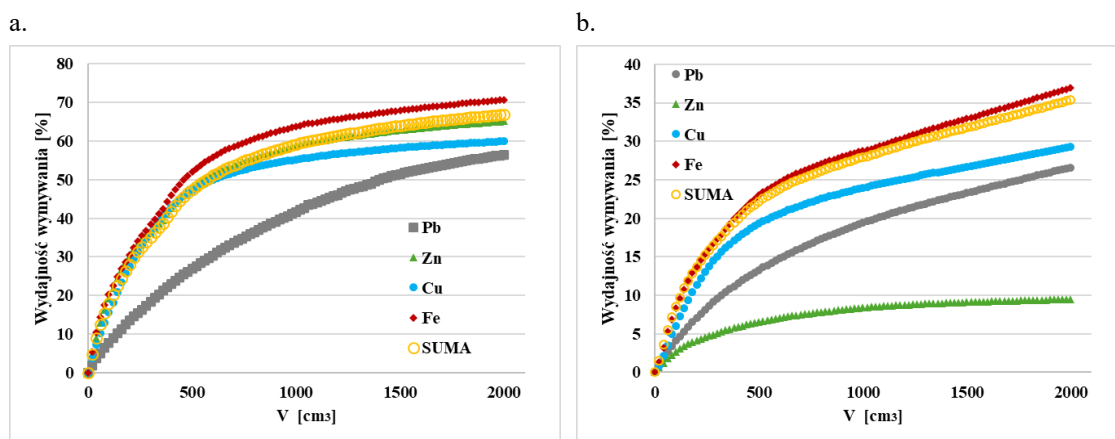
w porównaniu do niższego natężenia przepływu (3 cm<sup>3</sup>/min). Niemniej jednak, w początkowym etapie procesu różnice w wydajności wmywania dla obu badanych prędkości przepływu są mniejsze (na przykład dla sumy metali różnica wynosi ok. 30%), a następnie, po przepuszczeniu przez złożę około 300 cm<sup>3</sup> czynnika ługującego, stopniowo wzrastają (w końcowym etapie procesu różnica dla sumy metali wynosi ok. 40%). Dla prędkości przepływu 3 cm<sup>3</sup>/min sumaryczne usunięcie metali wynosiło 40%, podczas gdy dla przepływu 5 cm<sup>3</sup>/min wartość ta wynosiła 67%. Na ogół zastosowanie mniejszych wartości natężenia przepływu czynnika wmywającego przez złożę w kolumnie skutkuje wyższymi wartościami wmycia metali [193]. Zdarza się jednak, że mniejsza szybkość przepływu czynnika ługującego powoduje zwiększoną wydajnością procesu [52], co często jest przypisywane charakterystyce próbek oraz rodzajowi metali, które są wmywane. Z innej strony, Hauser i współpracownicy [194] wskazują na możliwą biodegradację czynnika ługującego podczas wolniejszego przepływu przez złożę, co może również wpływać na zmniejszenie efektu wmywania.



**Rysunek III. 62.** Zależność sumarycznej efektywności wmywania od objętości czynnika ługującego dla wielkości frakcji próbki a. 1,6 - 1,0 mm, b. 2,0 - 1,6 mm.

W przypadku wszystkich badanych metali użycie większej frakcji ziarnowej żużla KPO skutkowało zmniejszeniem wydajności procesu (efekt ten szczególnie widoczny był

dla Zn). Pomimo użycia tej samej masy żużla, a także tego samego natężenia przepływu czynnika ługującego przez kolumnę, uzyskane wysokości wydajności znacznie się różnią. Fakt ten można przypisywać nie tylko odmiennej zawartości metali w obu frakcjach, ale także występowaniu odmiennych ich form specjacyjnych w badanych frakcjach, co zostało szerzej przedstawione w publikacji [169]. Parametr ten na ogół nie jest określany jako istotnie wpływający na wydajność procesu, i nie jest często spotykany w pracach poświęconych tej tematyce. Pomimo, że wielkość frakcji ziarna nie jest często brana pod uwagę przez innych badaczy, parametr ten może być również istotny w aspekcie oporów przepływu przez złożę i może się wiązać z ewentualną koniecznością stosowania różnego rodzaju dodatkowych wypełnień kolumnowych. Ich wykorzystanie na ogół zwiększa prędkość przepływu czynnika przez złożę, zmniejsza opory przepływu fazy ruchomej przez kolumnę, i co za tym idzie poprawia parametry procesu. Zastosowanie takich wypełnień może jednak generować pewne problemy w kwestii regeneracji złoża, a także powodować nieznaczne zwiększenie kosztów.



**Rysunek III. 63.** Zależność sumarycznej efektywności wymywania od objętości czynnika ługującego dla masy próbki a. 20 g, b. 40 g.

Wszystkie badane metale w wyraźny sposób zmniejszyły wydajność wycięcia dla większej masy próbki przy jednakowej objętości roztworu, a zatem przy różnej wartości S/L. Ze względu na to, że pole przekroju poprzecznego kolumny jest stałe, większa masa próbki żużla skutkuje większą wysokością złoża, co powoduje wydłużenie ścieżki przejścia roztworu kwasu przez kolumnę i zwiększenie czasu kontaktu między fazami. W tej sytuacji, ilościowy stosunek masy ciała stałego do objętości cieczy przepływającej przez złożę drastycznie wzrasta, co przy wczesnej wykonanych próbach statycznego wymywania drastycznie zmniejszało wydajność ługowania, przez brak odpowiedniej ilości czynnika wymywającego do zastosowanej masy próbki. W przeprowadzonych testach wyraźnie widać różnicę w stabilizacji wydajności wymywania - dla 20 g żużla można zaobserwować zbliżenie do stanu równowagi, podczas gdy dla masy złoża 40 g osiągnięcie stanu równowagi jest niemożliwe przy założonej objętości. Podobny efekt zaobserwował Zhang i współpracownicy [52], gdzie wydajność wymywania kolumnowego była znacznie wyższa dla mniejszych wartości masy próbki w kolumnie.

Inni badacze wykazali [194], że wpływ zmiennego stosunku S/L na wydajność wymywania kolumnowego Pb, Zn, Cu zależy od rodzaju wymywanego metalu sugerując jednocześnie, że zależy to w głównej mierze od formy występowania danego metalu w materiale. Tym samym możliwe staje się założenie, że dalsze dodawanie objętości środka ługującego do masy żużla 40 g mogłoby skutkować uzyskaniem podobnej wydajności jak dla 20 g, po osiągnięciu odpowiedniej wartości S/L.

## **ROZDZIAŁ IV – PODSUMOWANIE I WNIOSKI**

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie oceny możliwości separacji metali ciężkich (takich jak Pb, Zn, Cu, Fe oraz Cd) z odpadów pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu. Materiały do badań pozyskane zostały w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. i były to żużle pochodzące z Krótkiego Pieca Obrotowego Wydziału Rafinacji Ołowiu (materiał pobrany bezpośrednio z produkcji, jak i składowany na Składowisku Odpadów Niebezpiecznych) oraz osad poneutralizacyjny pochodzący z Zakładowej Oczyszczalni Ścieków. Separacja prowadzona była metodą ekstrakcji ciało stałe – ciecz, a w ramach pracy zbadany został wpływ zmiennych parametrów procesowych takich jak: rodzaj i stężenie czynnika ługującego, pH ługującego czynnika kompleksującego, rodzaj, a także wielkość frakcji badanych materiałów, temperatura procesu, czas kontaktu, krotność ekstrakcji oraz stosunek ilości ciała stałego do cieczy (S/L). Zakres planowanych badań obejmował również kompleksową analizę badanych materiałów pod względem właściwości fizykochemicznych, a także analizę składu pierwiastkowego oraz analizę składu fazowego metali. W tym celu zastosowano zarówno metody instrumentalne, jak i metody analityczne. Kolejnym istotnym celem realizowanej pracy doktorskiej było określenie możliwości koncentracji wymytych metali ciężkich z roztworów ługujących przy zastosowaniu innych metod. Dobraną technikę stanowiła nanofiltracja, w niektórych przypadkach poprzedzona strącaniem metali związanym z przeprowadzaniem korektą pH i filtracją. Ponadto zaproponowano ługowanie w kolumnie z użyciem kwasu solnego jako środka wymywającego metale z żużla KPO, będące metodą alternatywną do ekstrakcji w układzie statycznym, oceniając przy tym wpływ wybranych parametrów procesowych na wydajność procesu.

W pierwszym etapie prac przeprowadzono ogólną charakterystykę badanych odpadów, zarówno pod względem ich właściwości fizykochemicznych, oceny jakościowej i ilościowej w odniesieniu do występujących w materiałach metali, jak i wskazania ich form występowania. Etap ten obejmował także odpowiednie przygotowanie surowców do wybranych analiz, ale także do dalszego zastosowania w badaniach. W tym celu wykorzystano takie operacje jak kruszenie, mielenie, suszenie oraz mineralizację wspomaganą mikrofalowo z użyciem wody królewskiej. Ponadto wykorzystano takie metody analityczne jak Atomowa Spektrometria Absorpcyjna (ASA), Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM) wraz z analizą EDS oraz Dyfrakcja

Rentgenowska (XRD). Ocena mobilności metali została przeprowadzona przy użyciu ekstrakcji sekwencyjnej BCR, a otrzymane próbki żużli po mieleniu zostały poddane analizie sitowej i rozdzieleniu na frakcje. Podstawowe właściwości fizykochemiczne (jak wilgotność, pH, pozostałość po prażeniu) również zostały określone dla badanych materiałów. Analiza próbek żużli KPO, KPO SON, a także OSADu wykazała obecność wielu metali, występujących w zróżnicowanych formach występowania. Analiza ASA próbek wykazała obecność czterech metali ciężkich w dominujących stężeniach (powyżej 5%wt.), z całkowitym stężeniem malejącym w kolejności Fe > Pb > Zn > Cu w przypadku próbek żużli oraz Pb > Cd > Zn dla próbki OSADu. Ponadto w badanych materiałach wykryto obecność innych metali jak Na, Ca, K, Ni, Mn, Cr w zróżnicowanych stężeniach. Wykorzystane w badaniach próbki wykazały znaczące różnice we właściwościach fizycznych, takich jak kolor, połysk i twardość, a także zróżnicowanie w składzie chemicznym i zawartości poszczególnych pierwiastków. W przeciwieństwie do OSADu, testowane próbki żużla nie wykazywały wysokiej zawartości wilgoci, a oznaczone pH materiałów wskazywało na ich alkaliczny charakter. Mikroanaliza rentgenowska wraz z analizą EDS ujawniła również dużą zmienność stężeń metali w różnych mikroobszarach próbki, a obrazy SEM powierzchni badanych materiałów przedstawiały względnie gładką i nieporowatą strukturę próbek żużli i również mało porowatą strukturę próbki OSADu. Analiza specjacyjna próbek żużli wykazała obecność badanych metali w czterech różnych frakcjach: jonowymiennej F1, związanej z tlenkami żelaza i manganu F2, frakcji utleniającej F3 oraz rezydualnej F4. Szczególnie znacząca była obecność ołowiu we frakcji F1 (najbardziej mobilnej), podczas gdy pozostałe metale występowały głównie we frakcjach F2, F3 oraz F4 (frakcjach potencjalnie mobilnych i niemobilnych). Ekstrakcja sekwencyjna próbki OSADu z kolei ujawniła obecność Zn i Cd związanych przede wszystkim z frakcją F1 (a także, w nie więcej niż 20%, z frakcją F2). Ołów był w głównej mierze związany z frakcją F4. Przeprowadzona analiza XRD wykazała, że wszystkie badane próbki różniły się pod względem występujących w nich form występowania metali. W obu próbkach żużli wykazano obecność związków z grupy tlenków, siarczków, krzemianów, a także bertolidów i wtrąceń metalicznych. Dla próbki OSADu wszystkie występujące formy były związkami zawierającymi ołów, ale stwierdzono również obecność fazy amorficznej i niezidentyfikowanej. Różnorodność form występowania metali w tego typu materiałach głównie przypisuje się rodzajowi wiązań powstających podczas procesów pierwotnych i przetwórczych oraz zmienności warunków podczas procesu składowania. Podsumowując, etap ten dostarczył podstawowych informacji na temat badanych materiałów, jak również wskazał na znacząca niejednorodność próbek pod względem składu chemicznego, jak i form występowania metali.

W kolejnym etapie badań wykonano szereg testów wymywania metali takich jak Pb, Zn, Cu, Fe z próbek żużli, a także Pb, Zn i Cd z próbki OSADu. W testach wyróżniono trzy grupy czynników ługujących o odmiennym charakterze chemicznym. Grupa I



obejmowała kwasowe czynniki ługujące takie jak  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  oraz  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Zastosowanie takich środków ługujących jest niezwykle skuteczne w usuwaniu wszystkich badanych metali z materiałów i może skutkować efektywnością sięgającą 100%. Zaproponowane w testach kwasy cechują się niskimi cenami i są łatwo dostępne, lecz korzystanie z tych uciążliwych substancji na dużą skalę jest utrudnione. Ponadto ich regeneracja jest kłopotliwa, a odseparowanie większej ilości kwasów rozpuszczonych w roztworze jest trudne do wykonania. Zastosowanie kwasu  $\text{HCl}$  do wmywania próbek żużli pozwoliło na uzyskanie najwyższej efektywności ługowania sumy badanych metali (głównie ze względu na wyższe usunięcie  $\text{Fe}$  i  $\text{Zn}$  w porównaniu z pozostałymi kwasami), co pozostaje w zgodzie z faktem częstego stosowania tego kwasu w praktyce w procesach hydrometalurgicznych, głównie ze względu na jego cenę i łatwość rozpuszczenia metali w roztworze zawierającym  $\text{Cl}^-$  [174]. Z kolei w przypadku próbki OSADu zastosowanie kwasu  $\text{HNO}_3$  spowodowało wysokie usunięcie badanych metali, i w przeciwieństwie do dwóch pozostałych kwasów, ten był jedynym, który spowodował wysokie usunięcie  $\text{Pb}$  z tej próbki. Kompleksujące czynniki ługujące z grupy II były mniej wydajne w procesie wmywania metali z badanych próbek, niemniej jednak efektywność separacji metali w tej grupie ekstrahentów mogła również sięgać 98-99%. Użycie tego typu czynników może wykazywać także więcej zalet wynikających z na przykład dużo łatwiejszej biodegradowalności [179] w porównaniu z pozostałymi grupami czynników wmywającymi (potwierdzono zarówno biodegradowalność EDTA, jak i NTA, która w przypadku tego drugiego czynnika jest nawet lepsza [88, 179]), możliwości ich odzysku po procesie, a zatem mniejsze koszty [80], a także tworzenie stabilnych wiązań z metalami w szerokim zakresie pH. W grupie II zastosowanie  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  skutkowało osiągnięciem najwyższych wydajności usunięcia metali ze wszystkich badanych próbek, a zastosowanie  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  dawało podobnie wysokie wartości usunięcia, jednak tylko w przypadku próbek żużla. Metalami, które w głównej mierze były usuwane z badanych próbek był  $\text{Pb}$  oraz  $\text{Cd}$ , co przy względnie niskim odzysku pozostałych metali świadczy o pewnej selektywności procesu, możliwej do uzyskania przy wykorzystaniu środków wmywających z tej badanej grupy. Grupę III stanowiły czynniki o charakterze zasadowym lub obojętnym i zaliczono do niej takie środki jak  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$  oraz  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Wszystkie wybrane czynniki należące do tej badanej grupy znacząco różniły się pod względem wydajności usunięcia metali. Zastosowanie  $\text{NaOH}$  było wysoce selektywne względem wmywanych metali (brak możliwości wmycia  $\text{Fe}$  i  $\text{Cd}$ ) i jednocześnie bardzo efektywne w usuwaniu takich metali jak  $\text{Pb}$  i  $\text{Zn}$ . Zastosowanie tego czynnika z pewnością wykazało najwyższą efektywność w porównaniu z pozostałymi środkami należącymi do tej grupy, jednak w żadnym wypadku nie przekraczała ona 55%. Z kolei  $\text{NaCl}$  okazał się być wyjątkowo nieefektywnym ekstrahentem, wbrew doniesieniom literaturowym, a wydajność usunięcia metali nie przekraczała w tym wypadku 7%. Podsumowując, wykorzystanie czynników ługujących

z grupy I wykazuje najwyższą wydajność usunięcia badanych metali, jednak może cechować się pewną trudnością obróbki roztworów poekstrakcyjnych ze względu na charakter chemiczny czynników, a układ może wykazywać pewną niestabilność w zmiennych warunkach np. pH. Z kolei wykorzystanie czynników z grupy II skutkuje nieznacznie mniejszą wydajnością procesu, jednak możliwe jest uzyskanie częściowej selektywności wymywania badanych metali z próbek przy jednocześnie niskim koszcie procesu i możliwości odzysku środka chelatującego oraz stabilnym układzie. Zastosowanie zasadowych lub obojętnych czynników ługujących skutkuje znacznie mniejszą wydajnością i wysoką selektywnością procesu.

Zmiana parametrów procesowych takich jak stężenie i pH czynnika ługującego, wielkość frakcji żużli, stosunek S/L, krotność prowadzenia procesu, temperatura oraz czas znacząco wpływała na wydajność wymywania uzyskaną dla danego zastosowanego czynnika. Stężenie (tak samo jak pH w przypadku czynników kompleksujących) okazało się być istotnym parametrem wpływającym na wydajność procesu wymywania, a tym samym znacząco wpływało na selektywność metody. W przypadku stosowania różnej wielkości frakcji uziarnienia żużli można zauważyć, że istnieje pewna różnorodność w procentowym odzysku badanych metali. Jest to najprawdopodobniej związane z heterogenicznym charakterem badanego surowca o dużej zmienności zawartości metali w różnych wielkościach cząstek. Zauważalna jest jednak ogólnie wyraźna tendencja wzrostu wydajności wymywania wraz ze zmniejszającą się frakcją uziarnienia. Zmiana wartości S/L również w znaczący sposób wpływała na wydajność procesu wymywania. Stosunek 1/100 okazał się być optymalny dla badanych przypadków, ponieważ stosowanie mniejszej wartości S/L (1/200) tylko w nieznaczny sposób wpływało na poprawę wydajności, przy znacznie zwiększonym zużyciu czynnika ługującego. Z kolei zmniejszona wartość S/L (1/50) wydawała się mniej korzystna pod względem możliwości odzysku metali z badanych próbek. Temperatura, w zakresie badanych wartości była tym parametrem, który tylko dla niektórych przypadków i tylko w nieznaczny sposób wpływał na wydajność procesu ekstrakcji. Wpływ tego parametru był szczególnie obserwowany dla ługujących czynników kwasowych oraz kompleksujących i był zdecydowanie mniej znaczący w przypadku czynników zasadowych/obojętnych. Trudno jest jednoznacznie określić zależność wydajności procesu ługowania od temperatury procesu. Pomimo stosunkowo niewielkiej różnicy badanych temperatur, materiały były zdolne do zwiększenia lub zmniejszenia ilości uwalnianych metali, a wpływ na to mogła mieć forma specyjna danego metalu obecna w badanych próbkach. Dwukrotne przeprowadzenie procesu ekstrakcji przy ponownym użyciu świeżego czynnika ługującego nie dawało satysfakcjonującego wzrostu wartości wycięcia dla żadnego z badanych przypadków. Biorąc pod uwagę koszty związane z ponownym przeprowadzeniem ekstrakcji, operacja ta zdaje się być nieopłacalna. Niemniej jednak, nie odrzuca się możliwości uzyskania wyższych wartości usunięcia metali przy

zwiększeniu ilości cykli wymywania, szczególnie w przypadku kompleksujących czynników ługujących. Ostatnim badanym parametrem, którego wpływ na efektywność procesu ekstrakcji został zbadany był czas trwania procesu. W wyniku przeprowadzonych testów stwierdzono, że uzyskanie stanu równowagi wymywania poszczególnych metali zależy od rodzaju metalu, rodzaju materiału poddawanego obróbce oraz stosowanego czynnika ługującego. Ponadto stwierdzono, że w każdym przypadku nastąpiło ustalenie stanu równowagi i następowało ono względnie szybko we wszystkich przeprowadzonych testach (nie dłużej niż w ciągu 360 min). Doprowadzenie testu ekstrakcji do czasu 24 godzin nie skutkowało zmniejszeniem wydajności wymycia metali co mogłoby potwierdzać względną stabilność stężeń metali, w powstałych roztworach i wykluczyć możliwość wtórnej adsorpcji metali na materiale lub wytrącania się metali w tym czasie. Metalem, który najszybciej ulegał prawie całkowitemu wymyciu był Pb, podczas gdy całkowite wymycie pozostałych metali wymagało nieco dłuższego czasu, zwłaszcza w przypadku próbek żużli wymywanych czynnikami zasadowymi/obojętymi i kwasowymi.

Kolejnym badanym aspektem był proces nanofiltracji wybranych roztworów poekstrakcyjnych, prowadzony przy różnych wartościach pH, co w przypadku niektórych roztworów wiązało się z wytrącaniem osadów i koniecznością ich separacji (filtracja). Ten etap pracy miał na celu przedstawienie możliwości dalszej obróbki otrzymanych roztworów poekstrakcyjnych. Zakładano, że poprzez zastosowanie procesu nanofiltracji możliwe będzie zatężenie metali obecnych w roztworze, co może stanowić dodatkową korzyść przy ewentualnych dalszych metodach przetwarzania roztworów. Przy okazji przedstawiono możliwość kontrolowanego wytrącania metali z tych roztworów poprzez regulację pH i skuteczne oddzielanie powstałych osadów od roztworu. Badania wykazały, że pH nadawy użytej do procesu nanofiltracji jest niezwykle istotne dla efektywności procesu. Wartości uzyskanych współczynników retencji zarówno dla kwasowych jak i zasadowych/obojętnych czynników ługujących wahały się w granicach od ~0 do ~100%, podczas gdy w przypadku kompleksujących czynników ługujących zakres ten był znacznie ograniczony i wahał się w granicy od ~93% do ~98%. Zastosowanie nadawy o pH w zakresie ~3 do ~5 (w niektórych przypadkach nawet do ~6) powodowało wystąpienie minimum dla wartości uzyskanych współczynników retencji. Zazwyczaj stopniowe zwiększanie pH nadawy do wartości ~10 skutkowało otrzymaniem znacznie większych wartości współczynników retencji. Taki efekt jest bezpośrednio związany z charakterem chemicznym membrany zastosowanej w badaniach, a także zależy od specjacji metali w roztworze, która silnie związana jest z wartością pH, choć nie można całkowicie wykluczyć możliwości strącania niewielkich (niewidocznych) ilości osadów w warunkach silnie zasadowych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że nanofiltracja jest niezwykle efektywną metodą do ewentualnego zatężenia metali ciężkich w roztworach poekstrakcyjnych i, przy zastosowaniu odpowiednich parametrów

procesowych (w tym pH nadawy), możliwe jest uzyskanie zarówno wysokiej skuteczności, jak i względnej selektywności rozdziału metali.

Wydajność ekstrakcji badanych metali w układzie kolumnowym (ciągłym) była zależna od natężenia przepływu czynnika wymywającego, masy próbki umieszczonej w kolumnie (złoża), a tym samym uzyskanego stosunku S/L, a także od zastosowanej wielkości frakcji badanej próbki żużla. We wszystkich wykonywanych próbach, wymywanie takich metali jak Pb, Zn, Fe oraz Cu odbywało się w sposób ciągły i, w niektórych przypadkach wyraźnie widoczne było zbliżenie do stanu równowagi procesu wymywania. Wyniki ługowania kolumnowego były korzystniejsze dla wyższej wartości natężenia przepływu czynnika ługującego, mniejszej wartości masy złoża (tym samym większej wartości S/L) oraz frakcji ziarna o wielkości mniejszej z badanych. Różnice w wydajnościach dla zmiennych parametrów procesowych mogą być głównie skutkiem charakterystycznych dla danego typu materiału form występowania metali, a także ich zawartości procentowej w próbce i wielkości powierzchni kontaktu złoża z ekstrahentem. Ekstrakcja kolumnowa, w porównaniu do ekstrakcji prowadzonej metodą statyczną, wykazuje wiele zalet, ale również liczne wady. Jako główną wadę metody wymienić można potencjalnie długi czas prowadzenia procesu przy jednocześnie niskiej wydajności. W porównaniu z metodą statyczną, w której maksimum wymycia było osiągnięte już po upływie 6 godzin, wydajność uzyskiwana po tym samym czasie dla prób kolumnowych była znacznie niższa. Aby osiągnąć potencjalnie porównywalne wyniki do prób statycznych należałoby proces kolumny prowadzić w znacznie dłuższym czasie. Z kolei istotną zaletą procesu ługowania kolumnowego jest łatwość skalowania, a technologia do tego celu jest często stosowana w przemyśle.

Podsumowując, wyniki badań uzyskane w trakcie realizowanej rozprawy doktorskiej potwierdziły słuszność użycia metody ekstrakcji ciało stałe-ciecz w celach efektywnej separacji metali ciężkich z badanych odpadów. Potwierdzono, że przy odpowiednim dostosowaniu parametrów procesowych możliwe jest sterowanie wydajnościami procesu, a także jego selektywnością. Ponadto wykorzystanie procesu nanofiltracji okazało się być wysoce efektywną oraz selektywną techniką do zatężenia wymytych metali w roztworze poekstrakcyjnym. Wykonany zakres badań umożliwił osiągnięcie założonych celów pracy i udowodnienie przyjętych hipotez badawczych.

## LITERATURA

1. I. Rumyk, V. Kuzminsky, O. Pylypenko, O. Yaroshenko, Precious metals market forecasting in the current environment, *Economics, Finance and Management Review*. 17 (2024)
2. S. Pietrzyk, B. Tora, Przetwórstwo wtórnych surowców metali nieżelaznych w Polsce – trendy, szanse i zagrożenia, *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*. (2017) 81-92.
3. B. Godzik, M. Woch, History of mining in the Olkusz region, w *Natural and historical values of the Olkusz Ore-bearing Region*, W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, Kraków, 2015.
4. İ. Demir, H.İ. Aydın, G. Erkal, Ö. Yalçınkaya, The effects of global uncertainty and risks on metal prices: Evidence from frequency and time domain causality tests, *Resources Policy*. 103 (2025)
5. P. Wilczyński, Przemysł hutniczy lat 1990–2020 w Europie, *Prace Komisji Geografii Przemysłu Polskiego Towarzystwa Geograficznego*. 34 (2020) 171-183.
6. W. Hagedorn, S. Jäger, L. Wieczorek, P. Kronenberg, K. Greiff, S. Weber, A. Roettger, More than recycling – The potential of the circular economy shown by a case study of the metal working industry, *Journal of Cleaner Production*. 377 (2022)
7. A. Terzic, J. Stojanovic, V. Jovanovic, D. Todorovic, M. Sokic, D. Bojovic, D. Radulovic, Exploring the Efficiency of Magnetic Separation and Gravity Concentration for Valorizing Pb-Zn Smelter Slag in a Circular Economy Framework, *Materials*. 17 (2024) 1-26.
8. K. Born, M. Ciftci, The limitations of end-of-life copper recycling and its implications for the circular economy of metals, *Resources, Conservation & Recycling*. 200 (2024) 1-10.
9. M. Serwiński, *Zasady inżynierii chemicznej i procesowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1982.
10. B. Włodarz, Historia olkuskiego rejonu wydobywania rud cynkowo-ołowiowych i obszarów występowania *Biscutella laevigata* L., w *Buckler mustard (Biscutella laevigata L.) an extraordinary plant on ordinary mine heaps near Olkusz* W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences Kraków, 2020.
11. J. Cabała, *Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego Katowice, 2009.
12. <https://www.pgi.gov.pl/surowce/metaliczne/rudy-zn-pb.html> (dostęp w dniu 10.04.2025).
13. M. Kaya, S. Hussaini, S. Kursunoglu, Critical review on secondary zinc resources and their recycling technologies, *Hydrometallurgy*. 195 (2020) 1-33.
14. S. Mikulski, W. Retman, Rudy cynku i ołowiu (Zinc and Lead Ores), w *Bilans perspektywicznych zasobów kopalni Polski wg stanu na 31.12.2018r.*, Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, 2020.
15. M. Cempa, P. Lejwoda, K. Karabela, A. Pieprzyca, H. Swinder, A. Bauerek, Potential for the Recovery of Selected Metals and Critical Raw Materials from Slags from Polymetallic Zn–Pb Ore Metallurgy—Part I, *Minerals*. 14 (2024) 1-25.
16. Z. Śmieszek, J. Czernecki, T. Sak, P. Madej, Metallurgy of non-ferrous metals in Poland, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 52 (2017) 221-234.

17. K. Radlińska, M. Wróbel, A. Stojanowska, J. Rybak, Assessment of the “Oława” Smelter (Oława, Southwest Poland) on the Environment with Ecotoxicological Tests, *Journal of Ecological Engineering*. 3 (2020) 186-191.
18. <https://www.baterpol.pl/> (dostęp w dniu 10.04.2025).
19. <https://www.cynkpol.pl/index.php#o-nas> (dostęp w dniu 10.04.2025).
20. S. Mikulski, S. Oszczepalski, K. Sadłowska, A. Chmielewski, R. Małek, The occurrence of associated and critical elements in selected documented Zn-Pb, Cu-Ag, Fe-Ti-V, Mo-Cu-W, Sn, Au-As and Ni deposits in Poland, *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 472 (2018) 21-52.
21. S. Mikulski, S. Oszczepalski, K. Sadłowska, A. Chmielewski, R. Małek, Trace Element Distributions in the Zn-Pb (Mississippi Valley-Type) and Cu-Ag (Kupferschiefer) Sediment-Hosted Deposits in Poland, *Minerals*. 10 (2020)
22. S.Z. Mikulski, S. Oszczepalski, K. Sadłowska, A. Chmielewski, R. Małek, Występowanie pierwiastków towarzyszących i krytycznych w wybranych udokumentowanych złożach rud Zn-Pb, Cu-Ag, Fe-Ti-V, Mo-Cu-W, Sn, Au-As i Ni w Polsce, *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 472 (2018) 21-52.
23. Z. Adamczyk, K. Nowińska, Skład chemiczny pirytu w mieszance wsadowej do pirometalurgicznego procesu otrzymywania cynku i ołowiu, *Systemy wspomaganie w Inżynierii Produkcji*. 5 (2016) 38-47.
24. J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia Analityczna Tom 1 Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1987.
25. <https://pl.periodic-table.io> (dostęp w dniu 10.04.2025).
26. <https://www.mindat.org/min-1641.html> (dostęp w dniu 10.04.2025).
27. K. Szymański, Związki ołowiu i chromu w środowisku naturalnym i odpadach, *Rocznik Ochrona Środowiska*. 11 (2009) 173-182.
28. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 1999.
29. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025-lead.pdf>, dostęp w dniu 10.04.2025,
30. <https://www.mindat.org/min-3727.html> (dostęp w dniu 10.04.2025).
31. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025-zinc.pdf> (dostęp w dniu 10.04.2025).
32. <https://www.mindat.org/min-1746.html> (dostęp w dniu 10.04.2025).
33. J. Surgiewicz, Kadm i jego związki nieorganiczne, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*. 3 (2022) 153-183.
34. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025-cadmium.pdf>, dostęp w dniu 10.04.2025,
35. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025-iron-ore.pdf>, dostęp w dniu 10.04.2025,
36. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025-copper.pdf>, dostęp w dniu 10.04.2025,
37. D.M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, H.P.v. Leeuwen, R. Lobinski, Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000), *Pure and Applied Chemistry*. 72 (2000) 1453-1470.
38. Z.A. K. Nowińska, Mobilność pierwiastków towarzyszących odpadom hutnictwa Cynku i Ołowiu w środowisku, *Górnictwo i Geologia*. 1 (2013) 77-87.
39. J. Gawdzik, Mobilność wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2013.

40. H.-H. Huang, The Eh-pH Diagram and Its Advances, *Metals*. 6 (2016)
41. K. Chao-Yin, W. Chung-Hsin, L. Shang-Lien, Removal of copper from industrial sludge by traditional and microwave acid extraction, *Journal of Hazardous Materials*. (2005) 249-256.
42. X. Zheng, S. Qiu, B. Zhou, Q. Li, M. Chen, Leaching of heavy metals from tungsten mining tailings: A case study based on static and kinetic leaching tests, *Environmental Pollution*. 342 (2024)
43. G. Han, B. Liang, L. Wu, The fraction analysis of chromium in manganese slag, *International Journal of Mineral Processing*. 142 (2015) 161-164.
44. L.-w. Yao, X.-b. Min, H. Xu, Y. Ke, Y.-y. Wang, Z. Lin, Y.-j. Liang, D.-g. Liu, Q.-j. Xu, Y.-y. He, Physicochemical and environmental properties of arsenic sulfide sludge from copper and lead-zinc smelter, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 30 (2020) 1943-1955.
45. A. Kicińska, Physical and chemical characteristics of slag produced during Pb refining and the environmental risk associated with the storage of slag, *Environ Geochem Healths*. (2020)
46. K. Nowińska, Formy występowania metali w żużlach z hutnictwa cynku i ołowiu w aspekcie środowiskowym i możliwości ich odzysku, *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice*, 2022.
47. Y. Ke, L.-Y. Chai, X.-B. Min, C.-J. Tang, J. Chen, Y. Wang, Y.-J. Liang, Sulfidation of heavy-metal-containing neutralization sludge using zinc leaching residue as the sulfur source for metal recovery and stabilization, *Minerals Engineering*. 61 (2014) 105-112.
48. R.W. Peters, Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*. 66 (1999) 151-210.
49. V. Ettler, M. Mihaljevic, P. Drahot, B. Kribek, I. Nyambe, A. Vanek, V. Penizek, O. Sracek, V. Natherova, Cobalt-bearing copper slags from Luanshya (Zambian Copperbelt): Mineralogy, geochemistry, and potential recovery of critical metals, *Journal of Geochemical Exploration*. 237 (2022)
50. J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna Tom 2: Analiza ilościowa*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1987.
51. H. Błasiński, B. Młodziński, *Aparatura przemysłu chemicznego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1983.
52. L. Zhang, H. Chen, J. Pan, F. Yang, X. Long, Y. Yang, C. Zhou, Rare earth elements recovery and mechanisms from coal fly ash by column leaching using citric acid, *Separation and Purification Technology*. 353 (2025) 1-11.
53. J. Sun, T. Zhang, P. Shen, D. Liu, L. Dong, Kinetics analysis of copper extraction from copper smelting slag by sulfuric acid oxidation leaching, *Minerals Engineering*. 216 (2024) 1-10.
54. L. Malise, H. Rutto, T. Seodigeng, L. Sibali, Leaching kinetics of  $Zn^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  from tire pyrolytic char (TPC) using the shrinking core model, *Clean Technologies and Recycling*. 5 (2025) 22-43.
55. B. Sun, F.J. Zhao, E. Lombi, S.P. McGrath, Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Environmental Pollution*. (2001) 111-120.
56. L. Xu, L. Tang, Z. Shi, J. Yang, K. Shi, H. Zhang, Y. Yuan, Ion release stages of Cu-Pb-Zn mine tailings waste: A column leaching simulation, *Ore and Energy Resource Geology*. 17 (2024)
57. E.A. Mends, A.M. Tita, S. Hussaini, J.S. Thella, L. Pan, P. Chu, Investigation of leaching of nickel sulfide flotation tailings to recover valuable metals, *Minerals Engineering*. 212 (2024) 1-13.

58. G. Shi, Y. Liao, B. Su, Y. Zhang, W. Wang, J. Xi, Kinetics of copper extraction from copper smelting slag by pressure oxidative leaching with sulfuric acid, *Separation and Purification Technology*. 241 (2020) 1-10.
59. C. Zheng, Z. Zhang, Y. Zhu, Q. Ren, J.L. Provis, Q. Wang, Z. Jiang, Leaching behavior of lithium slag at various pH conditions, *Cement and Concrete Composites*. 159 (2025) 1-22.
60. J. Xue, W. Wang, Q. Wang, S. Liu, J. Yang, T. Wui, Removal of heavy metals from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash by traditional and microwave acid extraction, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 85 (2010) 1268-1277.
61. F.M.F. Santos, P.S. Pina, R. Porcaro, V.A. Oliveira, C.A. Silva, V.A. Leao, The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*. 102 (2010) 43-49.
62. J. Singh, A.N. Srivastav, N. Singh, A. Singh, *Stability Constants of Metal Complexes in Solution, w Stability and Applications of Coordination Compounds*, 2019.
63. M. Ye, P. Yan, S. Sun, D. Han, X. Xiao, L. Zheng, S. Huang, Y. Chen, S. Zhuang, Bioleaching combined brine leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings: Transformations during the leaching process, *Chemosphere*. (2017) 1115-1125.
64. Y. Huang, Y. Geng, G. Han, Y. Cao, W. Peng, X. Zhu, T.-a. Zhang, Z. Dou, A perspective of stepwise utilization of hazardous zinc plant purification residue based on selective alkaline leaching of zinc, *Journal of Hazardous Materials*. 389 (2020) 1-11.
65. H. Xie, X. Xiao, Z. Guo, S. Li, One-stage ultrasonic-assisted calcium chloride leaching of lead from zinc leaching residue, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 176 (2022) 1-10.
66. L.H. E. Kim, J. Spooren, K.C. Vrancken, M. Quaghebeur, K. Broos, Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues, *Hydrometallurgy*. (2017) 1-36.
67. S.M.S. Ghasemi, A. Azizi, Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modeling, *Journal of Materials Research and Technology*. 7 (2018) 118-125.
68. J. He, J. Yang, S.M. Tariq, C. Duan, Y. Zhao, Comparative investigation on copper leaching efficiency from waste mobile phones using various types of ionic liquids, *Journal of Cleaner Production*. 256 (2020) 1-10.
69. L. Yao, A new method for synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from waste lithium ion batteries, *RCS Advances*. 5 (2015)
70. Š.L. L. Kubonová, B. Nowak, F. Winter, Thermal and hydrometallurgical recovery methods of heavy metals from municipal solid waste fly ash, *Waste Management*. 33 (2013) 2322-2327.
71. A. Król, K. Mizerna, M. Bożym, An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag, *Journal of Hazardous Materials*. (2020) 1-9.
72. L.E. Scherger, C.V. Luengo, D. Lafont, C. Lexow, M.J. Avena, Fractionation and leaching of Cd, Cu, Fe, Pb, and Zn from smelter residues of an old environmental liability in Argentina, *Chemosphere*. 364 (2024) 1-12.
73. U.S. Mohanty, L. Rintala, P. Halli, P. Taskinen, M. Lundström, Hydrometallurgical Approach for Leaching of Metals from Copper Rich Side Stream Originating from Base Metal Production, *Metals*. 8 (2018) 1-12.



74. S. Nagib, K. Inoue, Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy*. 269-292 (2000)
75. A.N. Banza, E. Gock, K. Kongolo, Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction, *Hydrometallurgy*. 67 (2002) 63-69.
76. H. Wang, C. Ju, M. Zhou, J. Chen, X. Kan, Y. Dong, H. Hou, Acid rain-dependent detailed leaching characteristics and simultaneous immobilization of Pb, Zn, Cr, and Cd from hazardous lead-zinc tailing, *Environmental Pollution*. 307 (2022) 1-10.
77. L.J. Wei, O.T. Haan, T.C.S. Yaw, L.C. Abdullah, M.a.A. Razak, T. Cionita, A. Toudehdehghan, Heavy metal recovery from electric arc furnace steel slag by using hydrochloric acid leaching, *E3D Web of Conferences*. 34 (2018) 1-8.
78. V.N.H. Nguyen, M.S. Lee, Improvement of metal separation process from synthetic hydrochloric acid leaching solution of spent lithium ion batteries by solvent extraction and ion exchange, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 57 (2021) 1-17.
79. J. Sastre, A. Sahuquillo, M. Vidal, G. Rauret, Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Analytica Chimica Acta*. 462 (2002) 59-72.
80. Chelating agents for land decontamination technologies, *American Society of Civil Engineers*,
81. X. Xie, J. Luo, L. Guan, W. Zhong, C. Jing, Y. Wang, Cadmium isotope fractionation during leaching with nitrilotriacetic acid, *Chemical Geology*. 584 (2021)
82. S.-K. Seo, C.-M. Kwon, F.S. Kim, C.-J. Lee, Experiment and kinetic modeling for leaching of blast furnace slag using ligand, *Journal of CO2 Utilization*. 27 (2018) 188-195.
83. K. Gargul, B. Boryczko, A. Bukowska, P. Jarosz, S. Malecki, Leaching of lead and copper from flash smelting slag by citric acid, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 19 (2019) 648-656.
84. Q. Liu, S.-h. Yang, Y.-m. Chen, J. He, H.-t. Xue, Selective recovery of lead from zinc oxide dust with alkaline Na<sub>2</sub>EDTA solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 24 (2014) 1179-1186.
85. M. Banza, H. Rutto, T. Seodigeng, Application of Artificial Neural Network and Shrinking Core Model for Copper (II) and Lead (II) Leaching from Contaminated Soil Using Ethylenediaminetetraacetic Acid, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 33 (2024) 43-63.
86. A. Poletini, R. Pomi, E. Polle, D. Ceremigna, L.d. Propis, M. Gabellini, A. Tornato, A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment, *Journal of Hazardous Materials*. 137 (2006) 1458-1465.
87. B. Karwowska, E. Sparczyńska, M. Janosz-Rajczyk, Ekstrakcja metali z osadów przemysłowych i komunalnych przy użyciu roztworów EDTA, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 17 (2014) 423-432.
88. A. Giannis, A. Nikolaou, D. Pentari, E. Gidarakos, Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils, *Environmental Pollution*. 157 (2009) 3379-3386.
89. L. Jean-Soro, F. Bordas, J.-C. Bollinger, Column leaching of chromium and nickel from a contaminated soil using EDTA and citric acid, *Environmental Pollution*. 164 (2012) 175-181.

90. B. Lim, R.D. Alorro, M. Aylmore, D. Grimsey, Complexation leaching of critical and strategic metals from nickel converter slag using organic acids, *Minerals Engineering*. 201 (2023) 1-10.
91. R. Liu, Z. Tian, H. Cheng, H. Zhou, Y. Wang, Organic acid leaching was an efficient approach for detoxification of metal-containing plant incineration ash, *Environmental Science and Pollution Research*. 28 (2021) 32721-32732.
92. S. Anand, P.K. Rao, P.K. Jena, Recovery of metal values from copper converter and smelter slags by ferric chloride leaching, *Hydrometallurgy*. 5 (1980) 355-365.
93. X.-y. Shen, Y.-y. Liang, H.-m. Shao, Y. Sun, Y. Liu, Y.-c. Zhai, Extraction and kinetic analysis of Pb and Sr from the leaching residue of zinc oxide ore, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 28 (2021) 201-208.
94. X. Luo, C. Wang, X. Shi, X. Li, C. Wei, M. Li, Z. Deng, Selective separation of zinc and iron/carbon from blast furnace dust via a hydrometallurgical cooperative leaching method, *Waste Management*. 139 (2022) 116-123.
95. M. Al-Harabsheh, S.W. Kingman, Microwave-assisted leaching—a review, *Hydrometallurgy*. 73 (2004) 189-203.
96. K. Mizerna, A. Król, Wpływ wybranych czynników na wymywalność metali ciężkich z odpadu hutniczego, *Inżynieria Ekologiczna*. 43 (2015) 1-6.
97. F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*. 92 (2011) 407-418.
98. J.B. Heredia, J.S. Martin, Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent, *Journal of Hazardous Materials*. (2009) 1215-1218.
99. O. Tunay, N.I. Kabdasli, Hydroxide precipitation of complexed metals, *Water Research*. 28 (1994) 2117-2124.
100. M.M. Matlock, K.R. Henke, D.A. Atwood, Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs, *Journal of Hazardous Materials*. B92 (2002) 129-142.
101. A. Papadopoulos, D. Fatta, K. Parperis, A. Mentzis, K.-J. Haralambous, M. Loizidou, Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods, *Separation and Purification Technology*. 39 (2004) 181-188.
102. K. Ibeunjo, Y.E. Ouardi, J.K. Bediako, A. Iurchenkova, E. Repo, Selective recovery of copper from copper tailings and wastewater using chelating resins with bis-picolyamine functional groups, *Heliyon*. 10 (2024)
103. S.-Y. Kang, J.-U. Lee, S.-H. Moon, K.-W. Kim, Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater *Chemosphere*. 56 (2004)
104. A. Jusoh, L.S. Shiung, N.a. Ali, M.J.M.M. Noor, A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead, *Desalination*. 206 (2007) 9-16.
105. L. Khezami, R. Capart, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*. 123 (2005) 223-231.
106. M.I. Kandah, J.-L. Meunier, Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 283-288.
107. N.A. Kabbashi, M.A. Atieh, A. Al-Mamun, M.E.S. Mirghami, M.Z. Alam, N. Yahya, Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution, *Journal of Environmental Sciences*. 21 (2009) 539-544.

108. Y.-H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, D. Wu, Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes, *Carbon*. 41 (2003) 1057-1062.
109. L.C. Ajjabi, L. Chouba, Biosorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*, *Journal of Environmental Management*. 90 (2009) 3485-3489.
110. Z. Aksu, E. Balibek, Chromium(VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters., *Journal of Hazardous Materials*. 145 (2007) 210-220.
111. M. Amini, H. Younesi, N. Bahramifar, Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 337 (2009) 67-73.
112. A.T. Gierczycki, *Procesy agregacji i rozpadu w układach dyspersyjnych ciała stałe - ciecz*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2014.
113. A.J. Asmae Skotta, W. Elhayaoui, A. El-Asri, M. Tamimi, A. Assabbane, S.E. Issami, Suspended matter and heavy metals (Cu and Zn) removal from water by coagulation/flocculation process using a new Bio-flocculant: *Lepidium sativum*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 145 (2023) 1-12.
114. X. Tang, H. Zheng, H. Teng, Y. Sun, J. Guo, W. Xie, Q. Yang, W. Chen, Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 1733-1748.
115. R. Yang, H. Wang, X. Zhu, Z. Sun, Review on electrochemical processes for the treatment of heavy metal complexes in wastewater: Performance, mechanism, application and improvement, *International Journal of Electrochemical Science*. 20 (2025) 1-11.
116. G.C.C. Yang, C.-M. Tsai, A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash, *Journal of Hazardous Materials*. 58 (1998) 103-120.
117. M. Dudziak, *Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
118. T. Hoang, G. Stevens, S. Kentish, The effect of feed pH on the performance of a reverse osmosis membrane, *Desalination*. 261 (2010) 99-103.
119. A. Kowalik-Klimczak, A. Bednarska, M. Grądkowski, P. Gierycz, Analiza polimerowych membran nanofiltracyjnych za pomocą nowoczesnych technik badawczych, *Polimery*. 61 (2016)
120. B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*. (2013) 2-17.
121. Y. Xu, R.E. Lebrun, Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type, *Journal of Membrane Science*. 158 (1999) 93-104.
122. J. Luo, Y. Wan, Effects of pH and salt on nanofiltration — a critical review, *Journal of Membrane Science*. 438 (2013) 18-28.
123. N.S. Suhalim, N. Kasim, E. Mahmoudi, I.J. Shamsudin, A.W. Mohammad, F.M. Zuki, N.L.-A. Jamari, Rejection Mechanism of Ionic Solute Removal by Nanofiltration Membranes: An Overview, *Nanomaterials*. 12 (2022) 1-18.
124. S. Bandini, J. Drei, D. Vezzani, The role of pH and concentration on the ion rejection in polyamide nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*. 264 (2005) 65-74.

125. Y. Li, I. Perederiy, V.G. Papangelakis, Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching, *Journal of Hazardous Materials*. (2008) 607-615.
126. A. Greinert, J. Kostecki, R. Fruzińska, K. Bednarz, Mobility and phytoavailability of lead in urban soils, *Proceedings of ECOpole*. 6 (2012)
127. K. Loska, D. Wiechuła, Comparison of Sample Digestion Procedures for the Determination of Arsenic in Bottom Sediment Using Hydride Generation AAS, *Microchimica Acta*. 154 (2006) 235-240.
128. T. Ramanathan, Y.-P. Ting, Selection of wet digestion methods for metal quantification in hazardous solid wastes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3 (2015) 1459-1467.
129. L.-Y.C. Yan-Jie Liang, Hui Liu, Xiao-Bo Min, Qaisar Mahmood, Hai-Jing Zhang, Yong Ke Hydrothermal sulfidation of zinc-containing neutralization sludge for zinc recovery and stabilization, *Minerals Engineering*. 25 (2012) 14-19.
130. X.W. Shuanxi Fan, Ji Lei, Qiqi Ran, Yuanxin Ren & Jinhong Zhou, Spatial distribution and source identification of heavy metals in a typical Pb/Zn smelter in an arid area of northwest China, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. (2019)
131. N.M. Piatak, R.R.S. II, J.M. Hammarstrom, Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites, *Applied Geochemistry*. 19 (2004) 1039-1064.
132. D.-M. Xu, R.-B. Fu, Y.-H. Tong, D.-L. Shen, X.-P. Guo, The potential environment risk implications of heavy metals based on their geochemical and mineralogical characteristic in the size-segregated zinc smelting slags, *Journal of Cleaner Production*. 315 (2021) 1-13.
133. D. Houben, E. Couder, P. Sonnet, Leachability of cadmium, lead, and zinc in a long-term spontaneously revegetated slag heap: implications for phytostabilization, *Journal of Soils and Sediments*. IUSS SUITMA 6 INTERNATIONAL SYMPOSIUM 2011 (2013) 543-554.
134. V. Sandroni, C.M.M. Smith, Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*. 468 (2002) 335-344.
135. PN-EN 12457-2:2006 Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2. Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości). 2006.
136. U.S. EPA Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils 2007.
137. Z. Adamczyk, E. Melaniuk-Wolny, K. Nowińska, The mineralogical and chemical study of feedstock mixtures and by-products from pyrometallurgical process of zinc and lead production, *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice*, 2010.
138. M. Pozzi, K. Nowińska, Dystrybucja wybranych pierwiastków towarzyszących koncentratom Zn-Pb w technologii Imperial Smelting Process, *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice*, 2006.
139. B. Zhao, *Lead and Zinc Sintering*, Turkey, 2013.
140. <https://geoportal-krajowy.pl/na-mapie#x=19.000960160957945&y=50.4744098768324&z=12.66> (dostęp w dniu 10.04.2025).

141. <https://hcm.com.pl/oferta/> (dostęp w dniu 10.04.2025).
142. [https://pl.wikipedia.org/wiki/Huta\\_Cynku\\_Miasteczko\\_%C5%9A1%C4%85skie](https://pl.wikipedia.org/wiki/Huta_Cynku_Miasteczko_%C5%9A1%C4%85skie) (dostęp w dniu 10.04.2025).
143. <https://www.youtube.com/watch?v=pN3mvoMs64o> (dostęp w dniu 10.04.2025).
144. <https://www.youtube.com/watch?v=M4Zh65TCU0M> (dostęp w dniu 10.04.2025).
145. A. Vignes, *Extractive Metallurgy 1 Basic Thermodynamics and Kinetics*, Wiley-ISTE, London, 2011.
146. <https://www.youtube.com/watch?v=VUGZVoWBjtA> (dostęp w dniu 10.04.2025).
147. <https://www.youtube.com/watch?v=qZ8yX34GSzk> (dostęp w dniu 10.04.2025).
148. K. Nowińska, Z. Adamczyk, Effect of galena contained in dust from Zn-Pb metallurgical processes on environment *Environmental Earth Sciences*. 80 (2021) 293-294.
149. K. Nowińska, Mineralogical and Chemical Characteristics of Slags from the Pyrometallurgical Extraction of Zinc and Lead, *Minerals*. 10 (2020) 1-15.
150. K. Nowińska, Z. Adamczyk, Slags of the Imperial Smelting Process for Zn and Pb production, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. (2017) 1-5.
151. K. Nowińska, Z. Adamczyk, Zinc and Lead Metallurgical Slags as a Potential Source of Metal Recovery: A Review, *Materials*. 16 (2023) 1-19.
152. Z. Adamczyk, K. Nowińska, Pierwiastki towarzyszące w fazach szlamów powstających w procesie szybowym pirometalurgicznego otrzymywania cynku i ołowiu, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego / Inżynieria Środowiska*. 38 (2015) 13-22.
153. E. Melaniuk-Wolny, K. Nowińska, Specjacja wybranych metali zawartych w pyłe powstającym w procesie technologicznym huty cynku "Miasteczko Śląskie", *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*. 1780 (2008) 173-185.
154. Z. Adamczyk, K. Nowińska, Accompanying Elements in Zinc Oxide Emitted from a Sintering Machine into the Environment in Pyrometallurgical Process of Zinc and Lead Production, *World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering*. Barcelona, Spain, 334 (2015) 1-7.
155. M. Albitar, M.S.M. Ali, P. Visintin, M. Drechsler, Effect of granulated lead smelter slag on strength of fly ash-based geopolymer concrete, *Construction and Building Materials*. 83 (2015) 128-135.
156. R. Gao, Z. Zhou, J. Yang, J. Zhang, Innovative assessment of reactivity in fly ash: The role of particle size distribution characteristics, *Open Ceramics*. 20 (2024) 1-10.
157. PN-EN 933-1:2000. Badania geometrycznych właściwości kruszyw. Część 1: Oznaczanie składu ziarnowego. Metoda przesiewania. 2000.
158. K. Nowińska, Z. Adamczyk, E. Melaniuk-Wolny, Pyrometallurgical slags as a potential source of selected metals recovery, *Metalurgia*. 53 (2014) 577-580.
159. Z. Adamczyk, K. Nowińska, Phase composition of metallurgical zinc and lead slags, *Civil and environmental engineering reports*. 11 (2013) 13-21.
160. I. Jonczy, K. Filipowicz, The use of scanning electron microscopy in the study of the components of Zn-Pb slags on the example of slags from the dump in Bykowina (Ruda Śląska), *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*. 40 (2024) 89-119.
161. I. Jonczy, M. Kamińska, B. Chwedorowicz, B. Kowalski, The use of X-ray Spectral Analysis in Microareas in the determination of elements accompanying

- minerals of Zinc-Lead Ores from the Klucze I deposit, w M. Pozzi. *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji Górnictwo Zrównoważonego Rozwoju* 2016. 6 (2017) 79-90.
162. D.T. Chen, A. Roy, Y.Q. Li, A. Bogush, W.Y. Au, J.A. Stegemann, Speciation of toxic pollutants in Pb/Zn smelter slags by X-ray Absorption Spectroscopy in the context of the literature, *Journal of Hazardous Materials*. 460 (2023) 1-16.
  163. J.I. Santisteban, R. Mediavilla, E. Lopez-Pamo, C.J. Dabrio, M.B.R. Zapata, M.J.G. Garcia, S. Castano, P.E. Martinez-Alfaro, Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?, *Journal of Paleolimnology*. 32 (2002) 287-299.
  164. Sprawozdanie z pracy nr ZW-3/RMTL1/2024. Politechnika Śląska w Gliwicach. Wydział Mechaniczny Technologiczny. Laboratorium Badania Materiałów. 2024
  165. K. Nowińska, M. Kokowska-Pawłowska, Mineralogy of Zinc and Lead Metallurgical Slags in Terms of Their Impact on the Environment: A Review, *Minerals*. 14 (2024) 1-19.
  166. Sprawozdanie z Badań Nr 504z/2021. Sieć Badawcza Łukasiewicz. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach. 2021
  167. N.M. Piatak, M.B. Parsons, R.R.S. II, Characteristics and environmental aspects of slag: A review, *Applied Geochemistry*. 57 (2015) 236-266.
  168. V. Ettler, Z. Johan, B. Kribek, O. Sebek, M. Mihaljevic, Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia., *Applied Geochemistry*. 24 (2009) 1-15.
  169. M. Nocoń, I. Korus, K. Loska, Quantitative and qualitative analysis of slags from zinc and lead metallurgy, *Archives of Environmental Protection*. 49 (2023) 26-37.
  170. M. Nocoń, I. Korus, K. Loska, Assessment of the chemical composition and mobility of selected heavy metals in sewage sludge from zinc and lead metallurgy, *Desalination and Water Treatment*. (2023) 1-7.
  171. Dan Chen, Wing Yin Aua, A.R. Stijn van Ewijk, J. Stegemann, Elemental and mineralogical composition of metal-bearing neutralisation sludges and zinc speciation – A review, *Journal of Hazardous Materials*. 416 (2021)
  172. V. Ettler, Z. Johan, 12 years of leaching of contaminants from Pb smelter slags: Geochemical/mineralogical controls and slag recycling potential, *Applied Geochemistry*. 40 (2014) 97-103.
  173. M. Kruk, Comparison of digestion methods of slag samples from zinc and lead industry to identify the content of selected metals, *ArchaeGraph*, Łódź, 2022.
  174. W. Siaw, M.R.M. Rakunman, N. Kamaruzaman, T. Tsuji, N.A. Manaf, Metal Removal from Industrial Waste by Hydrochloric Acid, w I.C.S.M.S.a. Engineering. 8th Conference on Emerging Energy & Process Technology 2019. Ulaanbaatar, Mongolia, 808 (2020)
  175. E. Yoğurtcuoğlu, Characterization of the effects of acetic acid on the recovery of valuable contents from flotation tailings of non-sulfide metals, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 60 (2024)
  176. S. Aydoğan, A. Aras, G. Uçar, M. Erdemoğlu, Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide, *Hydrometallurgy*. 89 (2007) 189-195.
  177. J. Cheng, H.-y. Li, D. Hai, X.-m. Chen, J. Diao, B. Xie, Acidic leaching kinetics study on vanadium from magnesiation-roasted vanadium slag, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 34 (2024) 669-680.

178. D. Liu, L. Gao, G. Chen, J. Zhou, S. Guo, M. Omran, J. Chen, Enhancement effects of distiller's dried grains as reducing agents on the kinetics and leaching of pyrolusite from manganese ore, *Journal of Materials Research and Technology*. 19 (2022) 4270-4281.
179. D. Lestan, C.-l. Luo, X.-d. Li, The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review, *Environmental Pollution*. 153 (2008) 3-13.
180. Z. Ding, Q. Wang, X. Hu, Extraction of heavy metals from water-stable soil aggregates using EDTA, *Procedia Environmental Sciences*. 18 (2013) 679-685.
181. H.A. Elliott, G.A. Brown, Comparative evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils, *Water, Air, and Soil Pollution*. (1989) 361-369.
182. J.C. Xuejiang Wang, Xiangbo Yan, Xin Wang, Jing Zhang, Jiayu Huang, Jianfu Zhao, Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (2015) 368-372.
183. D. Deng, C. Deng, T. Liu, D. Xue, J. Gong, R. Tan, X. Mi, B. Gong, Z. Wang, C. Liu, G. Zeng, Selective recovery of copper from electroplating sludge by integrated EDTA mixed with citric acid leaching and electrodeposition, *Separation and Purification Technology*. 301 (2022) 1-9.
184. D. Naghipour, H. Gharibi, K. Taghavi, J. Jaafari, Influence of EDTA and NTA on heavy metal extraction from sandy-loam contaminated soils, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. (2016) 3512-3518.
185. N. Ma, J.B. Houser, Recycling of steelmaking slag fines by weak magnetic separation coupled with selective particle size screening, *Journal of Cleaner Production*. 82 (2014) 221-231.
186. G. Zhao-hui, P. Feng-kai, X. Xi-yuan, Z. Long, J. Kai-qi, Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 20 (2010) 2000-2005.
187. S. Sakan, A. Popovic, S. Skrivanj, N. Sakan, Comparison of single extraction procedures and the application of an index for the assessment of heavy metal bioavailability in river sediments, *Environmental Science and Pollution Research*. 23 (2016)
188. M. Bodzek, A. Płatkowska, Fouling membran półprzepuszczalnych podczas oczyszczania wody metodą ultra- i mikrofiltracji - przegląd piśmiennictwa, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 12 (2009) 5-24.
189. J. Tanninen, M. Manttari, M. Nystrom, Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes, *Journal of Membrane Science*. 283 (2006) 57-64.
190. A. Al-Amoudia, P. Williams, S. Mandale, R.W. Lovitt, Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability, *Separation and Purification Technology*. 54 (2007) 234-240.
191. A. Singh, M.K. Chandel, Mobility and environmental fate of heavy metals in fine fraction of dumped legacy waste: Implications on reclamation and ecological risk, *Journal of Environmental Management*. 304 (2022) 1-11.
192. A. Wali, G. Colinet, M. Ksibi, Speciation of Heavy Metals by Modified BCR Sequential Extraction in Soils Contaminated by Phosphogypsum in Sfax, Tunisia, *Environmental Research, Engineering and Management*. 4 (2014) 14-26.
193. M.A.M. Kedziorek, A. Dupuy, A.C.M. Bourg, F. Compere, Leaching of Cd and Pb from a Polluted Soil during the Percolation of EDTA: Laboratory Column

- Experiments Modeled with a Non-Equilibrium Solubilization Step, Environmental Science & Technology. 32 (1998) 1609-1614.
194. L. Hauser, S. Tandy, R. Schulin, B. Nowack, Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS, Environmental Science Technology. 39 (2005) 6819-6824.



## SPIS RYSUNKÓW

<b>Rysunek II. 1.</b> Lokalizacja HCM na mapie (Źródło: [140]).....	41
<b>Rysunek II. 2.</b> Schemat blokowy technologii ISP wykorzystywanej w HCM [46]. ....	43
<b>Rysunek II. 3.</b> a. Kruszarka przemysłowa LJ1, b. Młyn przemysłowy.....	51
<b>Rysunek II. 4.</b> Uproszczony schemat blokowy ekstrakcji sekwencyjnej metodą BCR. 57	
<b>Rysunek II. 5.</b> Układ zastosowany do procedury ekstrakcji ciało stałe – ciecz w układzie statycznym.....	59
<b>Rysunek II. 6.</b> Schemat układu do procesu wymywania w kolumnie ekstrakcyjnej [52]. .....	64
<b>Rysunek II. 7.</b> Schemat układu membranowego pracującego w trybie dead-end zastosowanego w testach nanofiltracji.....	66
<b>Rysunek III. 1.</b> Próbkki żużla a. KPO, b. KPO SON pobrane z HCM. ....	70
<b>Rysunek III. 2.</b> Osad ściekowy pobrany z prasy filtracyjnej Zakładowej Oczyszczalni Ścieków.....	71
<b>Rysunek III. 3.</b> Przykładowe obrazy SEM próbek żużli i osadu wykonane w powiększeniach, odpowiednio, 500x i 1000x: a. i b. KPO, c. i d. KPO SON, e. i f. OSAD, g i h. KPO po ługowaniu.....	75
<b>Rysunek III. 4.</b> Przykładowy obraz SEM powierzchni żużla KPO w powiększeniu 1000x wraz z widmami EDS dla punktów pomiarowych. ....	76
<b>Rysunek III. 5.</b> Przykładowy obraz SEM powierzchni żużla KPO SON w powiększeniu 500x wraz z widmami EDS dla punktów pomiarowych. ....	77
<b>Rysunek III. 6.</b> Przykładowy obraz SEM powierzchni OSADu w powiększeniu 1000x wraz z widmami EDS dla punktów pomiarowych. ....	78
<b>Rysunek III. 7.</b> Przykładowy obraz SEM powierzchni próbki KPO po procesie ługowania w powiększeniu 1000x wraz z widmami EDS dla punktów pomiarowych..	78
<b>Rysunek III. 8.</b> Wydajność wymywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu HNO <sub>3</sub> dla próbki: a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	85
<b>Rysunek III. 9.</b> Wydajność wymywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu HCl dla próbki: a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	86
<b>Rysunek III. 10.</b> Wydajność wymywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu CH <sub>3</sub> COOH dla próbki: a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.....	87
<b>Rysunek III. 11.</b> Wydajność wymywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wymywania roztworem HNO <sub>3</sub> . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.....	89
<b>Rysunek III. 12.</b> Wydajność wymywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wymywania roztworem HCl. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.....	89
<b>Rysunek III. 13.</b> Wydajność wymywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wymywania roztworem CH <sub>3</sub> COOH. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON.....	90
<b>Rysunek III. 14.</b> Wydajność wymywania metali z zastosowaniem HNO <sub>3</sub> w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.....	91
<b>Rysunek III. 15.</b> Wydajność wymywania metali z zastosowaniem HCl w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu.....	92
<b>Rysunek III. 16.</b> Wydajność wymywania metali z zastosowaniem CH <sub>3</sub> COOH w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	92
<b>Rysunek III. 17.</b> Wydajność wymywania metali roztworem HNO <sub>3</sub> w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	96

<b>Rysunek III. 18.</b> Wydajność wmywania metali roztworem HCl w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	97
<b>Rysunek III. 19.</b> Wydajność wmywania metali roztworem CH <sub>3</sub> COOH w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	98
<b>Rysunek III. 20.</b> Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu Na <sub>2</sub> EDTA dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	99
<b>Rysunek III. 21.</b> Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu Na <sub>2</sub> NTA dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	101
<b>Rysunek III. 22.</b> Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	102
<b>Rysunek III. 23.</b> Wydajność wmywania metali z użyciem Na <sub>2</sub> EDTA w zależności od pH dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	103
<b>Rysunek III. 24.</b> Wydajność wmywania metali z użyciem Na <sub>2</sub> NTA w zależności od pH dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	104
<b>Rysunek III. 25.</b> Wydajność wmywania metali z użyciem C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> w zależności od pH dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	105
<b>Rysunek III. 26.</b> Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem Na <sub>2</sub> EDTA. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON. ....	106
<b>Rysunek III. 27.</b> Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem Na <sub>2</sub> NTA. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON. ....	107
<b>Rysunek III. 28.</b> Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON. ....	107
<b>Rysunek III. 29.</b> Wydajność wmywania metali z zastosowaniem Na <sub>2</sub> EDTA w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	108
<b>Rysunek III. 30.</b> Wydajność wmywania metali z zastosowaniem Na <sub>2</sub> NTA w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	109
<b>Rysunek III. 31.</b> Wydajność wmywania metali z zastosowaniem C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	109
<b>Rysunek III. 32.</b> Wydajność wmywania metali roztworem Na <sub>2</sub> EDTA w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	112
<b>Rysunek III. 33.</b> Wydajność wmywania metali roztworem Na <sub>2</sub> NTA w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	113
<b>Rysunek III. 34.</b> Wydajność wmywania metali roztworem C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	114
<b>Rysunek III. 35.</b> Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu NaOH dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	115
<b>Rysunek III. 36.</b> Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu NaCl dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	116
<b>Rysunek III. 37.</b> Wydajność wmywania metali w zależności od zastosowanego stężenia roztworu CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	117
<b>Rysunek III. 38.</b> Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem NaOH. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON. ....	118
<b>Rysunek III. 39.</b> Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem NaCl. a.; b. KPO, c.; d. KPO SON. ....	119

<b>Rysunek III. 40.</b> Wydajność wmywania poszczególnych metali (a., c.) i ich sumy (b., d.) w zależności od wielkości frakcji żużla podczas wmywania roztworem $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . a.; b. KPO, c.; d. KPO SON. ....	120
<b>Rysunek III. 41.</b> Wydajność wmywania metali z zastosowaniem NaOH w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	120
<b>Rysunek III. 42.</b> Wydajność wmywania metali z zastosowaniem NaCl w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	121
<b>Rysunek III. 43.</b> Wydajność wmywania metali z zastosowaniem $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ w zależności od stosunku S/L dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	121
<b>Rysunek III. 44.</b> Wydajność wmywania metali roztworem NaOH w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	124
<b>Rysunek III. 45.</b> Wydajność wmywania metali roztworem NaCl w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	125
<b>Rysunek III. 46.</b> Wydajność wmywania metali roztworem $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ w zależności od czasu trwania procesu dla próbki a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	126
<b>Rysunek III. 47.</b> Wykresy funkcji a. $1-(1-X)^{1/3}$ , b. X, c. $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ , d. $1-(1-X)^{1/3}-1/3\ln(1-X)$ od czasu obliczone dla procesu ekstrakcji próbek KPO i KPO SON kwasem HCl, oraz próbki OSADu kwasem $\text{HNO}_3$ . ....	127
<b>Rysunek III. 48.</b> Wykresy funkcji a. $1-(1-X)^{1/3}$ , b. X, c. $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ , d. $1-(1-X)^{1/3}-1/3\ln(1-X)$ od czasu obliczone dla procesu ekstrakcji przy wykorzystaniu $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . ....	128
<b>Rysunek III. 49.</b> Wykresy funkcji a. $1-(1-X)^{1/3}$ , b. X, c. $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ , c. $1-(1-X)^{1/3}-1/3\ln(1-X)$ od czasu obliczone dla procesu ekstrakcji przy wykorzystaniu NaOH. ....	129
<b>Rysunek III. 50.</b> Potencjał zeta membrany czystej i po procesie filtracji w funkcji pH. ....	130
<b>Rysunek III. 51.</b> Stężenie metali po korekcie pH w roztworach po wmywaniu czynnikami kwasowymi próbek a. KPO roztworem HCl, b. KPO SON roztworem HCl, c. OSADu roztworem $\text{HNO}_3$ . ....	131
<b>Rysunek III. 52.</b> Stężenie metali po korekcie pH w roztworach po wmywaniu roztworem $\text{Na}_2\text{EDTA}$ próbek a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	131
<b>Rysunek III. 53.</b> Stężenie metali po korekcie pH w roztworach po wmywaniu roztworem NaOH próbek a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	132
<b>Rysunek III. 54.</b> Współczynnik retencji metali w procesie nanofiltracji po uprzedniej korekcie pH roztworów poekstrakcyjnych otrzymanych po wmywaniu próbki a. KPO kwasem HCl, b. KPO SON kwasem HCl, c. OSADu kwasem $\text{HNO}_3$ . ....	133
<b>Rysunek III. 55.</b> Współczynnik retencji metali w procesie nanofiltracji po uprzedniej korekcie pH roztworów poekstrakcyjnych otrzymanych po wmywaniu próbki a. KPO roztworem $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , b. KPO SON roztworem $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , c. OSADu roztworem $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . ....	134
<b>Rysunek III. 56.</b> Współczynnik retencji metali w procesie nanofiltracji po uprzedniej korekcie pH roztworów poekstrakcyjnych otrzymanych po wmywaniu próbki a. KPO roztworem NaOH, b. KPO SON roztworem NaOH, c. OSADu roztworem NaOH. ...	135
<b>Rysunek III. 57.</b> Udziały poszczególnych frakcji specjacyjnych metali wraz z ich całkowitym stężeniem w próbce a. KPO, b. KPO SON, c. OSADu. ....	137
<b>Rysunek III. 58.</b> Udziały poszczególnych frakcji specjacyjnych metali wraz z ich całkowitym stężeniem w próbce a. KPO po wmywaniu roztworem HCl, b. KPO SON po wmywaniu roztworem HCl, c. OSADu po wmywaniu roztworem $\text{HNO}_3$ . ....	138
<b>Rysunek III. 59.</b> Udziały poszczególnych frakcji specjacyjnych metali wraz z ich całkowitym stężeniem w próbce a. KPO po wmywaniu roztworem $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , b. KPO	

SON po wymywaniu roztworem Na <sub>2</sub> EDTA, c. OSADu po wymywaniu roztworem Na <sub>2</sub> EDTA. ....	139
<b>Rysunek III. 60.</b> Udziały poszczególnych frakcji specjacyjnych metali wraz z ich całkowitym stężeniem w próbce a. KPO po wymywaniu roztworem NaOH, b. KPO SON po wymywaniu roztworem NaOH, c. OSADu po wymywaniu roztworem NaOH. ....	140
<b>Rysunek III. 61.</b> Zależność sumarycznej wydajności wymywania od objętości czynnika ługującego dla natężenia przepływu czynnika ługującego a. 5 cm <sup>3</sup> /min, b. 3 cm <sup>3</sup> /min. ....	141
<b>Rysunek III. 62.</b> Zależność sumarycznej efektywności wymywania od objętości czynnika ługującego dla wielkości frakcji próbki a. 1,6 - 1,0 mm, b. 2,0 - 1,6 mm. ...	141
<b>Rysunek III. 63.</b> Zależność sumarycznej efektywności wymywania od objętości czynnika ługującego dla masy próbki a. 20 g, b. 40 g. ....	142

## SPIS TABEL

<b>Tabela II. 1.</b> Zawartość procentowa metali w produktach handlowych wytwarzanych przez HCM opracowana na podstawie dostępnej oferty internetowej [141].	42
<b>Tabela II. 2.</b> Czynniki ługujące wybrane do wykorzystania w testach ekstrakcji z podziałem na grupy.	60
<b>Tabela II. 3.</b> Wykorzystane ekstrakty i warunki w jakich zostały przygotowane do celów nanofiltracji.	67
<b>Tabela III. 1.</b> Właściwości fizykochemiczne próbek KPO, KPO SON oraz OSADu.	71
<b>Tabela III. 2.</b> Analiza sitowa próbki KPO.	72
<b>Tabela III. 3.</b> Analiza sitowa próbki KPO SON.	73
<b>Tabela III. 4.</b> Zawartość procentowa wyodrębnionych frakcji próbek KPO i KPO SON.	73
<b>Tabela III. 5.</b> Zawartość masowa metali w badanych próbkach.	80
<b>Tabela III. 6.</b> Zawartość masowa metali [g/kg] w badanych próbkach żużli KPO i KPO SON dla wyodrębnionych frakcji uziarnienia materiału.	80
<b>Tabela III. 7.</b> Fazy obecne w próbkach żużli KPO, KPO SON i OSADu uzyskane za pomocą XRD.	82
<b>Tabela III. 8.</b> Zawartość oznaczanego metalu i efektywność odzysku w materiałach referencyjnych po procesie mineralizacji wspomaganą mikrofalowo.	83
<b>Tabela III. 9.</b> Wydajność wmywania metali [%] w zależności od zastosowanej temperatury, rodzaju próbki i czynnika ługującego.	94
<b>Tabela III. 10.</b> Wydajność wmywania metali [%] w zależności od zastosowanej temperatury, rodzaju próbki i czynnika ługującego.	111
<b>Tabela III. 11.</b> Wydajność wmywania metali [%] w zależności od zastosowanej temperatury, rodzaju próbki i czynnika ługującego.	122

## STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska pt.: „Badanie procesu ekstrakcji metali ciężkich z odpadów pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu” przedstawia problematykę separacji metali z odpadów hutniczych, stawiając jako główny cel rozprawy wykazanie możliwości wymywania takich metali jak Pb, Zn, Cu, Fe oraz Cd przy użyciu metod hydrometalurgicznych. Kolejnym celem było zbadanie wpływu zmiennych parametrów prowadzenia procesu na wydajność ekstrakcji. Materiałami poddanymi badaniom były: żużel pochodzący z Krótkiego Pieca Obrotowego Wydziału Rafinacji Ołowiu (KPO), żużel pobrany ze Składowiska Odpadów Niebezpiecznych (KPO SON), a także próbka osadu poneutralizacyjnego pobrana z Zakładowej Oczyszczalni Ścieków. Ponadto otrzymane roztwory poekstrakcyjne poddano dalszej obróbce przy użyciu ciśnieniowych technik membranowych (nanofiltracji) w celu określenia możliwości efektywnej separacji/koncentracji wydzielonych metali. Badania zostały wzbogacone próbami ługowania w kolumnie w celu przedstawienia alternatywnej, w stosunku do ekstrakcji statycznej, metody wymywania metali. Badane materiały, zostały także poddane szerokiej analizie składu jakościowego, ilościowego czy też fazowego, a także określono wybrane parametry fizykochemiczne oraz oceniono topografię badanych próbek.

Pierwszy etap badań obejmował przeprowadzenie ogólnej charakterystyki badanych odpadów. Przeprowadzono proces kruszenia, suszenia, mielenia, a także doboru odpowiedniej metody mineralizacji badanych próbek. Wybrano mineralizację z wykorzystaniem wody królewskiej wspomaganą mikrofalowo. Analizę jakościową, ilościową oraz fazową obecnych w materiałach metali przeprowadzono przy użyciu metod analitycznych (takich jak ekstrakcja sekwencyjna metodą BCR), a także metod instrumentalnych (takich jak ASA, SEM z EDS, XRD). Podstawowe właściwości fizykochemiczne (jak wilgotność, pH, pozostałość po prażeniu) również zostały określone dla badanych materiałów i znacznie różniły się w zależności od badanej próbki. Analiza próbek żużli, a także osadu wykazała obecność wielu metali, takich jak Fe, Pb, Zn, Cu, Cd, Na, Ca, K, Ni, Mn, Cr, przy czym metalami występującymi w próbkach w największych ilościach (powyżej 5%<sub>wt.</sub>) były Fe, Pb, Zn, Cu w próbkach żużli i Pb, Zn i Cd w próbce osadu. Mikroanaliza rentgenowska wraz z analizą EDS ujawniła dużą zmienność stężeń metali w różnych mikroobszarach próbki, a obrazy SEM powierzchni badanych materiałów przedstawiały względnie gładką i nieporowatą strukturę próbek żużli i również mało porowatą strukturę próbki OSADU. Różnorodność form występowania metali w badanych materiałach, wskazującą na znaczną niejednorodność próbek pod względem składu chemicznego, przypisuje się głównie rodzajowi wiązań powstających podczas procesów pierwotnych i przetwórczych oraz zmienności warunków podczas procesu składowania.

Etap drugi stanowił wykonanie testów wymywania Pb, Zn, Cu, Fe z próbek żużli, oraz Pb, Zn i Cd z próbki OSADu. Badano także wpływ takich zmiennych parametrów procesowych na wydajność ekstrakcji jak: rodzaj, stężenie i pH użytego czynnika ługującego, wielkość frakcji uziarnienia żużli, stosunek ciała stałego do cieczy S/L, temperatura, czas, a także krotność prowadzenia procesu. Wyniki uzyskane w tym etapie badań potwierdziły, że przy odpowiednim dostosowaniu parametrów procesowych możliwe jest sterowanie wydajnością procesu, a także jego selektywnością. Do najefektywniejszych czynników ługujących zaliczono HCl o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup> (w wymywaniu metali z żużli), 1,5 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (dla ekstrakcji OSADu), Na<sub>2</sub>EDTA (o stężeniu 0,15 mol/dm<sup>3</sup> (pH = 4) dla ekstrakcji KPO oraz 0,075 mol/dm<sup>3</sup> (pH = 4) podczas ługowania próbek KPO SON i OSADu), a także NaOH (2 mol/dm<sup>3</sup> dla wymywania metali z KPO i KPO SON, jak również 0,5 mol/dm<sup>3</sup> dla OSADu). Optymalnymi parametrami procesu był stosunek S/L 1/100, wymywanie nierozfrakcjonowanej próbki żużli, jednokrotne przeprowadzenie procesu, temperaturą 25°C oraz czas prowadzenia ekstrakcji co najmniej 360 minut, co warunkowało osiągnięcie stanu równowagi we wszystkich badanych przypadkach.

Kolejnym analizowanym zagadnieniem był proces nanofiltracji wybranych roztworów poekstrakcyjnych. Ten etap pracy miał na celu przedstawienie możliwości dalszej obróbki otrzymanych roztworów poekstrakcyjnych. Ocena miała również wskazać na zmienność efektywności procesu w zależności od stosowanego pH nadawy i rodzaju roztworu. Na podstawie otrzymanych wyników ustalono, że nanofiltracja jest wysoce skuteczną metodą ostatecznego zatężania metali ciężkich w roztworach poekstrakcyjnych, a przy zastosowaniu odpowiednich parametrów procesu możliwe jest osiągnięcie zarówno wysokiej wydajności, jak i względnej selektywności separacji metali. Przy zastosowaniu odpowiednich parametrów procesu (wysokich wartości pH ~8-10) możliwe było uzyskanie najwyższych wartości współczynników retencji metali dla większości analizowanych przypadków.

Wymywanie metali przy użyciu ekstrakcji ciągłej miało na celu wskazanie na możliwość wykorzystania alternatywnej metody wymywania, przy jednoczesnym potencjalnym zmniejszeniu kosztów, a także zwiększeniu wydajności. Zbadano wpływ takich parametrów procesowych jak natężenie przepływu czynnika wymywającego, masa złoża w kolumnie oraz wielkość frakcji na wydajność ekstrakcji metali Pb, Zn, Cu i Fe z próbki KPO w kolumnie. Wyniki ługowania kolumnowego były korzystniejsze dla wyższej wartości natężenia przepływu czynnika ługującego, mniejszej masy złoża (tym samym większej wartości S/L) oraz frakcji ziarna o wielkości mniejszej z badanych. W porównaniu z metodą statyczną, w której maksimum wymycia było osiągnięte już po upływie 6 godzin, wydajność uzyskiwana po tym samym czasie dla prób kolumnowych była znacznie niższa i z tego względu wykorzystanie tej metody wydaje się być nieefektywne i nieopłacalne.

## ABSTRACT

The dissertation titled: “Research of the extraction process on heavy metals from zinc and lead metallurgical wastes” presents the problem of metal separation from metallurgical wastes, and the main objective of the dissertation was to indicate the possibility of leaching such metals as Pb, Zn, Cu, Fe, and Cd from wastes come from “Miasteczko Śląskie” zinc smelter by using hydrometallurgical methods. The study aimed to investigate the influence of varying parameters of the process control on extraction efficiency. The materials tested were slag from the Short Rotary Furnace of the Lead Refining Department (KPO), slag taken from the Hazardous Waste Landfill (KPO SON), as well as a sample of post-neutralization sludge taken from the Company's Wastewater Treatment Plant. In addition, the obtained post-extraction solutions were further treated using pressure-driven membrane process (nanofiltration) to determine the potential for effective metal retention and concentration of metals. The research was supplemented with column leaching tests to present an alternative method to static extraction for metal leaching. The tested materials were also subjected to a broad analysis, including qualitative, quantitative, or phase composition assessment. Then, selected physicochemical parameters were determined, and the topography of the tested samples was evaluated.

The first stage of the study involved performing a general characterization of the studied wastes. The process of crushing, drying, and grinding, as well as selecting a suitable method of digestion of the analyzed samples was carried out. Microwave-assisted aqua regia digestion was selected. Qualitative, quantitative, and phase analysis of the metals present in the materials was carried out using analytical methods (such as BCR sequential extraction), as well as instrumental methods (such as ASA, SEM with EDS, and XRD). The basic physicochemical properties (such as moisture content, pH, and loss on ignition) were also determined for the materials tested and varied considerably between samples. Analysis of the slag and sludge samples revealed the presence of many metals, in varying forms of occurrence such as Fe, Pb, Zn, Cu, Cd, Na, Ca, K, Ni, Mn, Cr, with the metals present in the samples in the highest amounts (above 5%<sub>w.t.</sub>) being Fe, Pb, Zn, Cu in the slag samples and Pb, Zn and Cd in the sludge sample. X-ray microanalysis with EDS revealed a high variability of metal concentrations in different micro-areas of the sample. SEM images of the studied materials showed a relatively smooth and non-porous structure of the slag samples and a low-porous structure of the sludge sample. The variety of forms of metal occurrence in the materials studied is mainly attributed to the type of bonds formed during the primary and processing processes, variability of conditions during the storage process, and indicates the considerable heterogeneity of the samples in terms of chemical composition.



The second step was to perform leaching tests of Pb, Zn, Cu, and Fe from the slag samples, and Pb, Zn, and Cd from the sludge sample. The type, concentration, and pH of the leaching agent used, the size of the slag grain fraction, the solid/liquid S/L ratio, temperature, time, and the multiplicity of the process were investigated in terms of the extraction process efficiency. The results obtained in this stage of the study confirmed that with appropriate adjustment of process parameters, it is possible to control the process yields, as well as its selectivity. The most effective leaching agents included HCl at 2 mol/dm<sup>3</sup> (in leaching of slag metals), 1.5 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (for sludge extraction), as well as Na<sub>2</sub>EDTA (at 0.15 mol/dm<sup>3</sup> (pH=4) for KPO extraction and 0.075 mol/dm<sup>3</sup> (pH=4) for KPO SON and sludge samples), and NaOH (2 mol/dm<sup>3</sup> for KPO and KPO SON leaching, and 0.5 mol/dm<sup>3</sup> for sludge). The optimal process parameters were an S/L ratio of 1/100, leaching of an unfractionated slag sample, single-stage extraction, a temperature of 25°C, extraction running time of at least 360 minutes, which determined that equilibrium was reached in all cases studied.

The next issue analyzed was the nanofiltration process of selected post-extraction solutions. This stage of the work was aimed at presenting the possibility of further processing of the obtained post-extraction solutions. The evaluation was also intended to indicate the variability of the process efficiency depending on the applied pH of the feed and the type of solution. Based on the results obtained, it was determined that nanofiltration is a highly effective method for the final concentration of heavy metals in post-extraction solutions, and with the use of appropriate process parameters, it is possible to achieve both high efficiency and relative selectivity of metal separation. Using appropriate process parameters (high pH values ~8-10), it was possible to obtain the highest values of metal retention factors for most cases.

The metal leaching using column extraction was intended to indicate the possibility of using an alternative leaching method while reducing costs, as well as increasing effectiveness. The effects of process parameters such as leaching agent flow rate, column bed weight, and fraction size on the extraction efficiency of metals such as Pb, Zn, Cu, and Fe from the KPO sample in the column were investigated. The results of column leaching were most favorable for a higher value of leaching agent flow rate, a lower value of bed mass (thus a higher S/L value), and the smelter of the two grain size fractions tested. Compared to the static method, in which the maximum leaching was reached just after 6 hours, the yield obtained after the same time for column samples was much lower, and therefore the use of this method appears to be inefficient and uneconomical.

## DOROBEK NAUKOWY

### Artykuły naukowe

- 1. P. Sakiewicz, K. Piotrowski, D. Boryń, M. Kruk, J. Mścichecka, I. Korus, K. Barbusiński**  
*Zastosowanie sorbentu haloizytowego do usuwania syntetycznych barwników azowych Acid Red 27 i Reactive Black 5 z roztworów wodnych*  
Przem. Chem., 8 (2020) 1142-1148 IF<sub>(2023)</sub>: 0.3, MNiSW pkt.<sub>(2025)</sub>: 70.  
DOI: 10.15199/62.2020.8.5
- 2. M. Nocoń, I. Korus**  
*Research on the possibility of heavy metals separation from metallurgical wastes using an EDTA extraction and nanofiltration process*  
Desalin. Water Treat., 316 (2023) 589-599 IF<sub>(2025)</sub>: 1.0, MNiSW pkt.<sub>(2025)</sub>: 100.  
DOI: 10.5004/dwt.2023.30177
- 3. M. Nocoń, I. Korus, K. Loska**  
*Quantitative and qualitative analysis of slags from zinc and lead metallurgy*  
Arch. Environ. Prot., 49 (2023) 26-37 IF<sub>(2025)</sub>: 1.4, MNiSW pkt.<sub>(2025)</sub>: 100.  
DOI: 10.24425/aep.2023.147326
- 4. M. Nocoń, I. Korus, K. Loska**  
*Assessment of the chemical composition and mobility of selected heavy metals in sewage sludge from zinc and lead metallurgy*  
Desalin. Water Treat., 301 (2023) 190-196 IF<sub>(2025)</sub>: 1.0, MNiSW pkt.<sub>(2025)</sub>: 100.  
DOI: 10.5004/dwt.2023.29490
- 5. M. Nocoń, I. Korus, G. Kamińska**  
*Leaching of heavy metals from post-neutralization sludge from zinc and lead metallurgy using complexing, alkaline and acidic agents*  
Desalin. Water Treat., artykuł w trakcie publikacji, IF<sub>(2025)</sub>: 1.0, MNiSW pkt.<sub>(2025)</sub>: 100.

### Rozdziały w monografiach

- 1. D. Kosmalska, D. Boryń, M. Kruk, A. Stanik, N. Kucharczyk, K. Piotrowski, J. Kluczka, M. Rajca, I. Korus, M. Staszuk, P. Sakiewicz**  
*Własności separacyjno-transportowe nanostrukturalnych membran polimerowo-haloizytowych*, Pikoń Krzysztof, Bogacka Magdalena (red.): Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2019 : Praca zbiorowa, 2020, Politechnika Śląska, 391 s., str. 337-345; ISBN 978-83-950087-7-1.

2. **P. Sakiewicz, M. Kruk, D. Knyra, K. Kolečki, J. Miśków, A. Dyka, P. Józwiak, K. Piotrowski, M. Rajca, I. Korus, K. Gołombek, M. Lis, E.-L. Viskari**  
*Uwarunkowania technologiczne warunków pracy dwupolimerowych membran wielomatrixowych ze zdyspergowaną fazą haloizytową*, Bogacka Magdalena, Pikoń Krzysztof (red.): Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2021, 2022, Politechnika Śląska, 406 s., str. 234-241; ISBN 978-83-964116-0-0.
3. **P. Sakiewicz, M. Kruk, D. Kwiatkowski, M. Sieczko, A. Jasińska, M. Buczak, J. Kowalczyk, D. Hadzel, K. Piotrowski, I. Korus, K. Gołombek, M. Rajca, K. Loska, M. Lis, E.-L. Viskari**  
*Badania procesowe możliwości separacji jonów miedzi(II) z wykorzystaniem układów membran wielomatrixowych z wypełniaczem haloizytowym*, Bogacka Magdalena, Pikoń Krzysztof (red.): Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2021, 2022, Politechnika Śląska, str. 242-249; ISBN 978-83-964116-0-0.
4. **M. Kruk**  
*Porównanie metod mineralizacji próbek żużli z hutnictwa cynku i ołowiu w celu oznaczenia zawartości wybranych metali*, Wiciak Grzegorz, Szykowska Kamila (red.): Edukacja a wyzwania nauki i technologii, 2022, Łódź, Wydawnictwo Naukowe ArchaeGraph Diana Łukomiak, 92 s., str. 47-57; ISBN 978-83-67074-74-2.

## **Opublikowane materiały konferencyjne**

5. **M. Kruk, I. Korus, K. Loska**  
*Mobilność wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu*, Włodarczyk-Makuła Maria (red.): Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Streszczenia referatów i posterów, Częstochowa 14-16 września 2022, 2022, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 158 s., str. 78-78; ISBN 978-83-7193-881-8.
6. **M. Nocoń, I. Korus**  
*Badanie możliwości separacji metali ciężkich z odpadów hutniczych przy wykorzystaniu procesu ekstrakcji oraz nanofiltracji*, Korus Irena, Rajca Mariola (red.): XIV Konferencja Naukowa „Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska” MEMPEP 2023, 21-24 czerwca 2023, Zakopane/Kościelisko, 2023, Politechnika Śląska, 145 s., str. 68-69; ISBN 978-83-7880-909-8.

## **7. M. Nocoń, I. Korus**

*Ekstrakcja metali ciężkich w wykorzystaniem kwasów, zasad oraz czynników kompleksujących z osadów poneutralizacyjnych pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu*, Włodarczyk-Makuła Maria (red.): Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Streszczenia referatów i posterów, Częstochowa 18-20 września 2024, 2024, Częstochowa, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 170 s., str. 119-119 ISBN 978-83-7193-991-4.

## **Aktywność konferencyjna**

### **Referaty na konferencjach krajowych**

#### **1. M. Nocoń, I. Korus, K. Loska**

*Mobilność wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu*, Mikrozanieczyszczenia w Środowisku Człowieka, Częstochowa, 14-16 września 2022.

#### **2. M. Nocoń, I. Korus**

*Ekstrakcja metali ciężkich w wykorzystaniem kwasów, zasad oraz czynników kompleksujących z osadów poneutralizacyjnych pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu*, Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa, 18-20 września 2024.

### **Postery na konferencjach krajowych**

#### **1. M. Nocoń, I. Korus**

*Ekstrakcja metali ciężkich z odpadów hutniczych z wykorzystaniem kwasowych czynników ługujących*, VIII Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja IAKOŚ, Gdańsk, 20-22 września 2023.

#### **2. M. Nocoń, I. Korus**

*Zastosowanie procesu nanofiltracji do separacji metali ciężkich*, XVII Szkoła Membranowa, Gliwice, 25-27 września 2024.

### **Postery na konferencjach międzynarodowych**

#### **1. M. Nocoń, I. Korus**

*Research on the possibility of separating heavy metals from metallurgical wastes using the extraction and nanofiltration process*, XIV Konferencja Naukowa MEMPEP, Zakopane / Kościelisko, 21-24 czerwca 2023.

2. **M. Nocoń**, I. Korus, A. Podgórska  
*Leaching of heavy metals from zinc and lead metallurgy slags using EDTA*,  
Konferencja Naukowa ECOpole'22, Kraków, 19-22 października 2022.

### **Projekty naukowe**

1. *Separacja metali ciężkich z odpadów pochodzących z Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” metodą ekstrakcji*, 1.01.2022 – 31.12.2022, Subwencja na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego SUB B, Symbol Projektu Badawczego: 08/040/BKM22/0178, pełniona funkcja: kierownik projektu.
2. *Separacja metali ciężkich z odpadów metalurgicznych metodą ekstrakcji oraz nanofiltracji przy użyciu czynników kompleksujących*, 1.01.2023 – 31.12.2023, Subwencja na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego SUB B, Symbol Projektu Badawczego: 08/040/BKM23/0195, pełniona funkcja: kierownik projektu.
3. *Separacja metali ciężkich z odpadów pochodzących z hutnictwa cynku i ołowiu*, 1.01.2024 – 31.12.2024, Subwencja na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego SUB B, Symbol Projektu Badawczego: 08/040/BKM24/0214, pełniona funkcja: kierownik projektu.

### **Nagrody i wyróżnienia**

1. Nagroda za najlepszą prezentację posterową podczas XIV Konferencji Naukowej MEMPEP 2023.
2. Wyróżnienie w kategorii plakat naukowy podczas VIII Interdyscyplinarnej Akademickiej Konferencji IAKOŚ 2023.