

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%_{wt.}) 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^3 (w wymywaniu metali z żużli), $1,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ (dla ekstrakcji OSADu), Na_2EDTA (o stężeniu $0,15 \text{ mol/dm}^3$ ($\text{pH} = 4$) dla ekstrakcji KPO oraz $0,075 \text{ mol/dm}^3$ ($\text{pH} = 4$) podczas ługowania próbek KPO SON i OSADu), a także NaOH (2 mol/dm^3 dla wymywania metali z KPO i KPO SON, jak również $0,5 \text{ mol/dm}^3$ 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 zateżenia 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 $\sim 8-10$) 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 osiągane 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.