

UWALNIANIE I ELIMINACJA METALI CIĘŻKICH W OSADNIKACH ODPADÓW FLOTACJI BLENDEY.

W artykule zwrócono uwagę na fenomen zjawiska obserwowanego w obszarze osadników odpadów flotacyjnych, polegający na tym, że przy intensywnych procesach wietrzeniowych uwalniających do wód opadowych duże ilości jonów metali ciężkich, środowisko wód otaczających osadniki nie jest tymi metalami obciążone. Podano wyniki badań i obserwacji własnych, na podstawie których proponuje się wyjaśnienie zachodzących zjawisk. Przedstawiono najbardziej prawdopodobny mechanizm uwalniania jonów metali ciężkich w warstwie powierzchniowej oraz eliminacji ich z roztworu we wnętrzu bryły osadnika. Omówiono najbardziej prawdopodobne reakcje towarzyszące sorpcji metali rozpuszczonych na dolomicie, który stanowi podstawowy składnik (~ 80 %) odpadów flotacji blendy. Wykazano, że stwierdzone w roztworach infiltrujących w głąb osadnika formy i stężenie jonów metali, CO₂ aq oraz odczyn pH muszą stanowić skuteczną barierę strąceniową dla jonów migrujących z roztworem w zwale.

W podsumowaniu zwrócono uwagę na praktyczne skutki zagospodarowania odpadów wynikające z przedstawionych badań i obserwacji. Wskazano na możliwości wykorzystania specyficznych procesów zachodzących w osadnikach do unieszkodliwiania odpadów zawierających metale ciężkie.

Słowa kluczowe – odpady, flotacja, osadniki, ługowanie, adsorpcja.

WPROWADZENIE

Flotacja jest podstawowym procesem prowadzącym do otrzymywania metali z rudy cynkowo- ołowiowej. Uwolnione w tej operacji przez lata odpady nagromadzone w nadpoziomowo-podpoziomowych osadnikach ziemnych. Tylko w rejonie Bytomia, w centrum aglomeracji miejskiej zajmują one obszar blisko 100 ha. Obecność w materiale osadników cynku (~ 3 %), ołowiu (~1 %) oraz w ilościach śladowych, niemniej niepokojących ekologów, kadmu, arsenu i antymonu powoduje, że stały się one przedmiotem licznych obserwacji. Mimo to do chwili obecnej brak jednoznacznej oceny wpływu osadników na otoczenie, a problem rekultywacji z przywróceniem funkcji użytkowych zajętych terenów nie może być rozstrzygnięty bez szczegółowych badań dających podstawę stworzenia koncepcji zagospodarowania. Fenomen znikomej degradacji środowiska w otoczeniu zwałowisk (GIRCZYS i in.1997, 1998) trudny jest do wytłumaczenia wobec stwierdzonej ponad wszelką wątpliwość intensywności zachodzących w osadnikach procesów hipergenicnych (CHODYNIECKA i in.1995).

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Utylizacji Odpadów i Ochrony Gleby, 42-200 Częstochowa, ul.Dąbrowskiego 69

Podstawą oceny wpływu osadników na otoczenie jest znajomość mechanizmów uwalniania jonów metali ciężkich z minerałów, w których występowały w złożu rudnym i migracji tych uwolnionych jonów w bryle osadnika. Celem pracy było wyjaśnienie tych mechanizmów. Z obserwacji i badań własnych, a także danych literaturowych dotyczących migracji jonów cynkowych i ołowiowych w skałach węglanowych (MORRIS i in.1952; GÖRLICH 1956) i aktywnej ich sorpcji na dolomitach cynkonośnych (DĄBROWSKI 1976) wynika spójny mechanizm fizyko-chemiczny zjawisk zachodzących w bryle osadnika odpadów flotacji blendy.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materialy

W badaniach wykorzystano materiał osadników odpadów flotacji blendy nieckii bytomskiej, zgrupowanych w rejonie III (GIRCZYS i in.1998). W materiale tym do 80 % wag. po usunięciu wilgoci higroskopijnej stanowił dolomit. Do badań kolumnowych używano wody dejonizowanej o regulowanym pH. Regulację prowadzono stosując chemicznie czysty kwas siarkowy i wodorotlenek wapnia. Regulację pH roztworów służących do oznaczeń in situ w osadniku przeprowadzono chemicznie czystym kwasem solnym i ługiem sodowym.

Metody

Badania in situ prowadzono pobierając z osadnika próbki przy pomocy wiertni ręcznej do głębokości 5 m. p.p.t. Pobrane próbki oznakowane i odpowiednio zabezpieczone przed wpływami zewnętrznymi, były przenoszone do laboratorium. Tam po podziale na dwie części pierwszą poddawano oznaczeniom: uziarnienia, zawartości wilgoci, pH. Druga część była przemywana roztworem wodnym o pH równym odczynowi próbki. W roztworze z przemycia oznaczono zawartość jonów metali i SO_4^{2-} , przeliczając tę zawartość na stężenie w naturalnej wilgoci próbek. Badania kolumnowe wykonano w szklanych rurach o średnicy 20 mm wypełnionych do wysokości 500 mm odpadami flotacyjnymi pobranymi z wnętrza osadnika. Przez materiał umieszczony w kolumnie przepuszczano wodę o regulowanym pH. Wykonano trzy próby wymywania takiego samego materiału, stosując pH 3, 7 i 8,3. Szybkość przepływu przez kolumnę była rzędu 50 $\text{cm}^3/\text{dobę}$. W wycieku z kolumny rejestrowano stężenie Fe, Zn, Pb, Cd i Cu tj. podstawowych metali obecnych w odpadach.

WYNIKI I DYSKUSJA

Podstawowe znaczenie dla rozważenia zmian zachodzących w roztworach infiltrujących w głąb osadnika mają analizy składu wilgoci próbek pobranych z różnej głębokości. Wyniki tych analiz zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Stężenia wybranych jonów w wilgoci próbek z różnych głębokości.
Table 1. Selected ions concentration in the moisture of different depth samples.

| Nr próbki | Głębokość [m] | Zawartość jonów w wilgoci próbek w mg/dm ³ | | | |
|-----------|---------------|---|-----|------|-----------------|
| | | Zn | Ca | Mg | SO ₄ |
| 1 | 0,3 | 37 | 730 | 910 | 1980 |
| 2 | 0,5 | 37 | 620 | 700 | 1670 |
| 3 | 0,8 | 37 | 830 | 1080 | 2410 |
| 4 | 1,0 | 18 | 830 | 1160 | 2100 |
| 5 | 1,3 | 32 | 740 | 970 | 2100 |
| 6 | 1,6 | 18 | 750 | 870 | 2310 |
| 7 | 1,9 | 13 | 810 | 1090 | 2420 |
| 8 | 2,2 | 20 | 540 | 830 | 1660 |
| 9 | 2,5 | 18 | 580 | 890 | 1770 |
| 10 | 2,8 | 10 | 440 | 710 | 1310 |
| 11 | 3,1 | 13 | 650 | 1020 | 1800 |
| 12 | 3,4 | 14 | 720 | 1070 | 2110 |
| 13 | 3,7 | 10 | 650 | 970 | 1870 |
| 14 | 4,0 | 10 | 660 | 970 | 1900 |

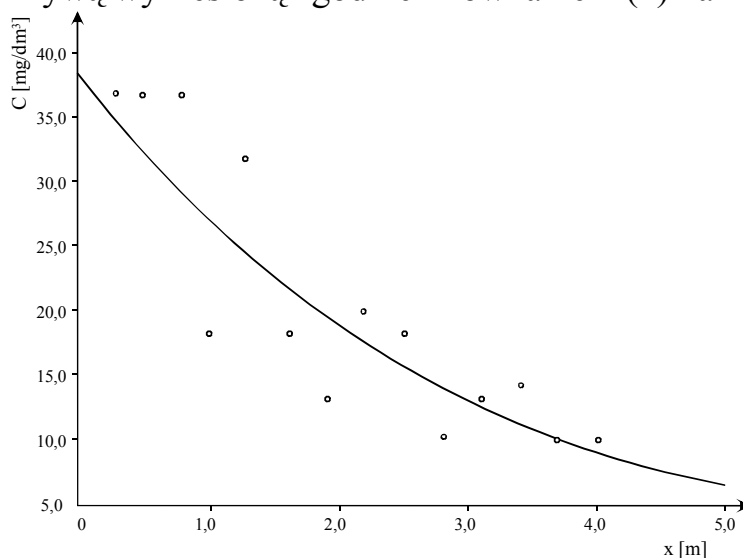
Odczyn wilgoci zawartej w próbkach wahał się w granicach pH 7-8, podczas gdy pH zawiesin sproszkowanego dolomitu w wodzie wynosi 8,3-8,6. W roztworze odmywanym z próbek nie stwierdzono ołowiu, antymonu i żelaza, a kadm występował w ilości 0,1 mg/dm³. Stężenie cynku malało w miarę infiltracji w głąb osadnika wg równania:

$$C = 38,75 \exp(-0,362 x) \quad (1)$$

C - stężenie cynku w [mg/dm³]

x - głębokość filtracji roztworu w głąb osadnika w [m]

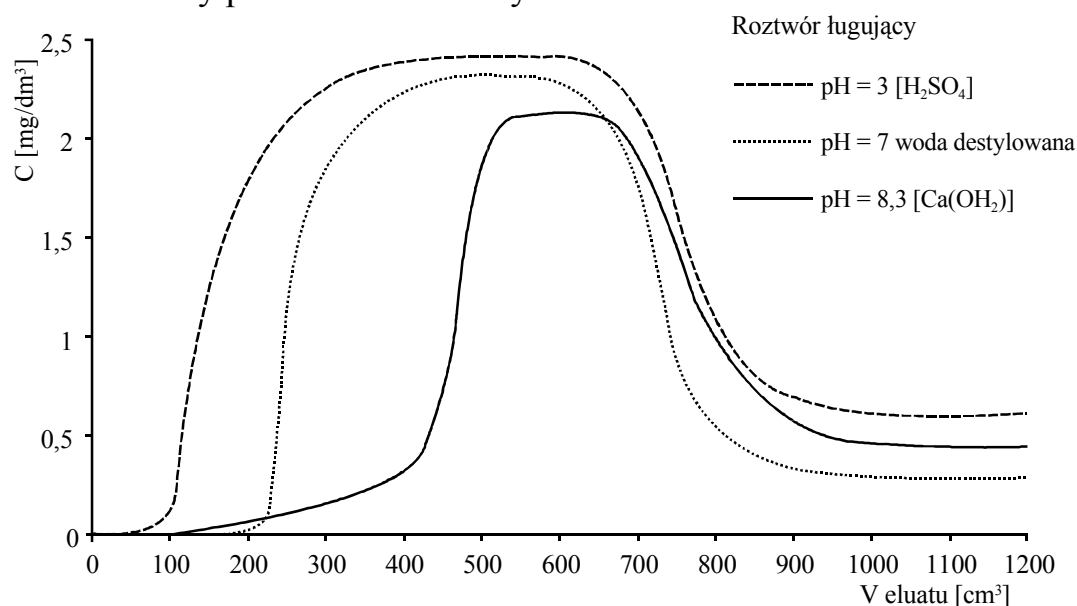
Wyniki analiz i krzywą wykreśloną zgodnie z równaniem (1) naniesiono na rys.1.



Rys. 1. Stężenie cynku w funkcji głębokości infiltracji.
Fig.1. Zn concentration in the function of depth infiltration.

Między głębokością a stężeniem istnieje korelacja, której współczynnik przy $N-2 = 12$ stopniach swobody jest niższy od poziomu prawdopodobieństwa 0,001 braku korelacji (FISCHER 1965).

Wyniki badań kolumnowych potwierdziły obserwacje in situ. W wycieku z kolumny rejestrowano podwyższoną zawartość cynku; pozostałe metale wykazywały stężenia na poziomie 0,01 – 0,03 mg/dm³. Wartości stężenia cynku w wycieku z kolumny przedstawiono na rys.2.



Rys. 2. Stężenie cynku w eluacie wodnym.

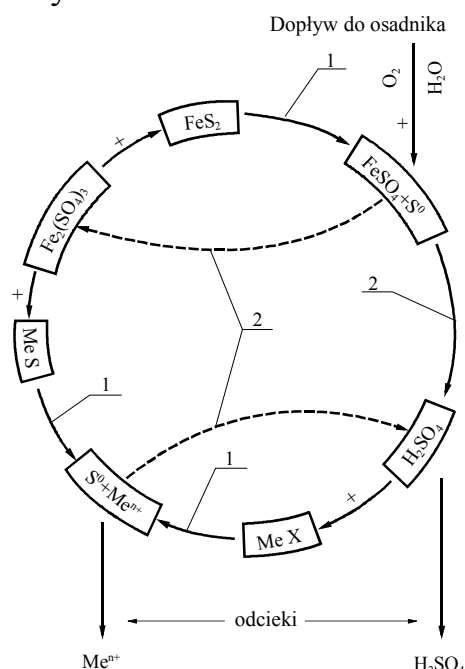
Fig. 2. Zn concentration in the hydrous eluat

Oznaczenia: C – stężenie wszystkich zhydrolizowanych form jonu cynkowego w wycieku (eluacie) z kolumny, [mg/dm³]
V – objętość wycieku z kolumny, [cm³]

Właściwości minerałów występujących w odpadach flotacji blendy nie wskazują na możliwość przechodzenia do wody metali obecnych w materiale składowanym w wyniku zwykłego roztwarzania. Jednak badania wód w obszarze osadników potwierdzają obecność w nich żelaza, cynku, kadmu, a przede wszystkim wapnia i magnezu w stężeniach znacznie wyższych niż wynikające z rozpuszczalności minerałów obecnych w odpadach. Jest to bezpośredni dowód na przechodzenie metali z nierozpuszczalnych minerałów do wód opadowych infiltrujących w głąb złoża. Z drugiej strony analizy roztworów soli metali ciężkich przepuszczanych przez materiał w warunkach laboratoryjnych i analiza wód na większej głębokości w odwiertach wykonanych w składowisku, wykazuje malejącą zawartość metali w roztworze po przefiltrowaniu przez warstwę odpadu. Te obserwacje dowodzą, że w materiale przebiegają równoległe dwa przeciwstawne procesy – roztwarzania i eliminacji metali z roztworów. Wyniki badań wskazują (GIRCZYS 1997,1998; CHODYNIECKA 1995), że w warstwie powierzchniowej przewagę mają procesy roztwarzania, podczas gdy w głębi bryły zwałowiska przeważa sorpcja i strącanie metali z roztworu.

Procesy roztwarzania.

Utlenianie markazytu, którego znaczne ilości występują w badanych odpadach, wydaje się podstawowym warunkiem roztwarzania. Może ono zachodzić w szeregu reakcji biochemicznych, które na podstawie literatury (BAKER i in.1970; COLMER i in.1947; DWIREDY i in.1972; OLSON i in.1979; LE ROUX i in.1973) opisano omawiając problem składowania odpadów zsiarczonych (GIRCZYS 1996). Może również przebiegać w wyniku bezpośredniego utleniania. W obu przypadkach produktami utleniania są: siarczan żelaza i kwas siarkowy, które mogą rozpuszczać te minerały siarczkowe i węglanowe, które nie ulegają działaniu wody. Schemat procesu roztwarzania przedstawia rys.3 ; zaznaczono na nim minerały siarczkowe i inne nierozpuszczalne w wodzie symbolami MeS i MeX.



Rys. 3. Cykl reakcji w zwale odpadów zawierających piryt: Me^{n+} - jony metali ługowanych w zwale, 1 – wynik reakcji chemicznej, 2 – wynik reakcji biochemicznej.

Fig. 3. Cycle of reactions in a dump of waste containing pyrites: Me^{n+} - metal ions leached in the dump, 1 – result of chemical reaction, 2 – result of biochemical reaction.

Eliminacja metali z roztworów infiltrujących w głąb osadnika.

W miarę przenikania roztworów wodnych przez warstwę odpadów flotacyjnych, maleje stężenie zawartych w nich metali. Zjawisko to zaprezentowano na przykładzie cynku na rys.1 . W badanym materiale właśnie ten metal występuje w największych koncentracjach zarówno w roztworach jak i odpadach. Spadek stężenia metali w roztworze wędrującym między ziarnami dolomitu polega na:

- hamowaniu procesu roztwarzania minerałów metalonośnych w miarę wędrówki roztworu w głąb osadnika,
- sorpcji metali na dolomicie stanowiącym główny składnik odpadów.

Pierwszy mechanizm jest w miarę nieskomplikowany i opiera się na odcięciu przez warstwę powierzchniową osadnika substratów koniecznych do procesu roztwarzania. Grubość warstwy, która skutecznie odcina dopływ tlenu ocenia się na kilka metrów. W przedstawionym przykładzie warstwa odpadów grubości 5 m powoduje sześciokrotny spadek stężenia jonów cynkowych. Z wykresu widać, że już po przekroczeniu warstwy 1 m procesy sorpcji uzyskują przewagę nad roztwarzaniem.

Drugi czynnik eliminacji jonów z roztworu, którym jest sorpcja, posiada złożony charakter. Badania adsorpcji na dolomicie odpadowym z wzbogacania rud Zn-Pb rejonu bytomskiego (DAJBROWSKI i in.1976) wykazały, że jest on aktywnym sorbentem dla jonów Pb, Cu, Cd, przy czym kinetyka i wartość sorpcji maleją w podanej kolejności. Dobre wyniki adsorpcji notowano również dla jonów Mn i Fe. Najniższą aktywność wykazywał cynk. Wyniki adsorpcji i badania adsorbenta po przeprowadzeniu doświadczenia nie dostarczyły jednoznacznych wskazówek dotyczących mechanizmu sorpcji. Autorzy skłonni są, uznając wyniki wcześniejszych prac J.Szczyby (SZCZYPA 1971), przyjąć fizyczny charakter sorpcji, w którym istotną rolę może spełniać wbudowywanie w strukturę węglanu ziem alkalicznego jonów metali o promieniu bliskim promieniowi jonu podstawowego.

Uszeregowanie jonów według rosnącej aktywności sorpcyjnej: Zn, Cd, Cu, Pb wskazuje, że przyczyną podstawową eliminacji jonów z roztworu nie może być strącanie wodorotlenków, gdyż w tym przypadku kolejność była by: Cd, Pb, Zn, Cu. W przypadku mechanizmu polegającego wyłącznie na strącanie węglanów, które w badanym środowisku jest wysoce prawdopodobne, eliminacja jonów układała by się według kolejności: Cu, Zn, Pb, Cd. Wydaje się, że wszystkie te mechanizmy ze zmiennym udziałem w przypadku każdego jonu są przyczyną prawie całkowitego usuwania metali z roztworów filtrujących przez odpady flotacji blendy.

Do wymienionych wyżej przyczyn eliminacji jonów metali z roztworów dodać jeszcze należy hydrolizę prowadzącą do powstania węglanów, które w przypadku cynku i ołowiu są najtrwalszymi związkami występującymi w warunkach naturalnych jako hydrocynkit i hydrocerusyt.

Wytrącanie węglanów.

Jon węglanowy CO_3^{2-} jest zasadą Brönsteda, której reakcje dysocjacji i ich stałe równowagi przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Reakcje dysocjacji CO_3^{2-}
 Table 2. CO_3^{2-} dissociation reaction

| Nr | Reakcja | Stała równowagi |
|----|---|----------------------------|
| 1 | $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ | $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ |
| 2 | $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ | $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ |

Aktywność jonu CO_3^{2-} wyliczyć można z wartości podanych w tabeli 2.

$$\log a_{\text{CO}_3^{2-}} = 2\text{pH} + \log a_{\text{H}_2\text{CO}_3} - 16,678 \quad (2)$$

Z wartości iloczynów rozpuszczalności węglanów podanych w tabeli 3 wynika, że wytrącanie węglanów ołowiu i kadmu nastąpi już przy przekroczeniu wartości : $a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-13}$, co przy $\text{pH} \approx 8$ charakterystycznemu wewnątrz osadnika odpadów flotacyjnych odpowiada łącznej aktywności roztworzonych form $\sum \text{CO}_2 \text{ aq} = 1 \cdot 10^{-12}$, przy czym:

$$\begin{aligned} a_{\text{H}_2\text{CO}_3} &= 2,1 \cdot 10^{-14} \\ a_{\text{HCO}_3^-} &= 9,45 \cdot 10^{-13} \\ a_{\text{CO}_3^{2-}} &= 1 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

Tabela 3. Iloczyny rozpuszczalności węglanów.
 Table 3. Carbonate solubility products

| Wzór związku | t ° K | K_r |
|------------------|-------|------------------------|
| Cd CO_3 | 298 | $2,5 \times 10^{-14}$ |
| Cu CO_3 | 298 | $2,36 \times 10^{-10}$ |
| Fe CO_3 | 298 | $2,1 \times 10^{-11}$ |
| Ca CO_3 | 298 | 5×10^{-9} |
| Pb CO_3 | 298 | $1,5 \times 10^{-13}$ |
| Zn CO_3 | 298 | 6×10^{-11} |
| Mg CO_3 | 298 | $1,0 \times 10^{-5}$ |

W wodach infiltrujących w osadnik rejestruje się (tab.1) stężenie Ca^{2+} i Mg^{2+} na poziomie świadczącym, że w procesach dysocjacji dolomitu i roztwarzania w kwasie (rys.3) do 1 dm³ wody uwolnione zostało więcej niż 40 mmol CO_3^{2-} . Stężenie progowe dla strącania węglanów przekroczone zostało zatem co najmniej $4 \cdot 10^{10}$ - krotnie.

Hydroliza.

Wodne roztwory przenikające przez składowany materiał przyjmują odczyn alkaliczny w wyniku hydrolizy $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Obecność jonów OH^- na poziomie $\text{pH} \geq 6$ powoduje wytrącanie zhydrolizowanych form jonów Zn, Fe, Cu czy Pb. Reakcje i stałe równowagi hydrolizy jonów Fe, Zn, Cu przedstawiono w tabelach 4 – 6. Stałe te świadczą o tym, że przy pH panującym wewnątrz

osadnika, stężenia zhydrolizowanych jonów metali nie mogą przekroczyć wartości kilku mg/dm³.

Tabela 4. Hydroliza jonu Fe.

Table 4. Fe ion hydrolysis.

| Jon x | Reakcja hydrolizy | Stała równowagi K | Stężenie równowagowe jonu x w funkcji pH, log a _x |
|---|--|----------------------|--|
| Fe ³⁺ | Fe(OH) ₃ ↔ Fe ³⁺ + 3OH ⁻ | 10 ⁻³⁸ | 4 – 3 pH |
| Fe(OH) ²⁺ | Fe ³⁺ + H ₂ O ↔ Fe(OH) ²⁺ + H ₃ O ⁺ | 10 ^{-2,17} | 1,83 – 2 pH |
| Fe(OH) ₂ ⁺ | Fe(OH) ²⁺ + 2H ₂ O ↔ Fe(OH) ₂ ⁺ + H ₃ O ⁺ | 10 ^{-4,585} | - 2,76 - pH |
| Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ | 2Fe ³⁺ + 4H ₂ O ↔ Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ + 2H ₃ O ⁺ | 10 ^{-2,854} | 5,15 – 4 pH |
| Fe(OH) ₄ ⁻ | Fe(OH) ₃ + OH ⁻ ↔ Fe(OH) ₄ ⁻ | 10 ⁻⁵ | - 19 + pH |

Parametry reakcji hydrolizy jonu żelazowego przedstawiono wg (STUMM i in.1962).

Tabela 5. Hydroliza jonu Cu.

Table 5. Cu ion hydrolysis.

| Jon x | Reakcja hydrolizy | Stała równowagi K | Stężenie równowagowe jonu x w funkcji pH, log a _x |
|-----------------------------------|---|---------------------|--|
| Cu ²⁺ | Cu(OH) _{2s} ↔ Cu ²⁺ + 2OH ⁻ | 10 ^{-19,8} | 8,2 – 2 pH |
| Cu(OH) ₄ ²⁻ | Cu(OH) _{2s} + 2OH ⁻ ↔ Cu(OH) ₄ ²⁻ | 10 ^{-2,72} | 2 pH – 30,72 |
| Cu(OH) ₃ ⁻ | Cu(OH) ₂ + OH ⁻ ↔ Cu(OH) ₃ ⁻ | 10 ^{-3,62} | pH – 17,62 |

Wielkości w tablicy 5 wg (STEININGER 1969).

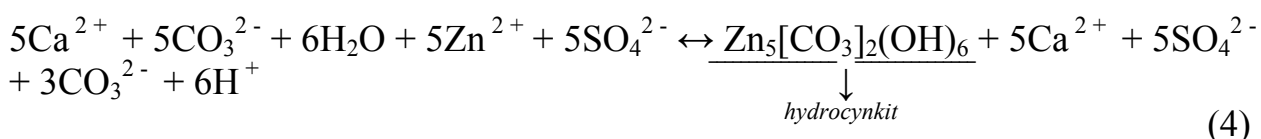
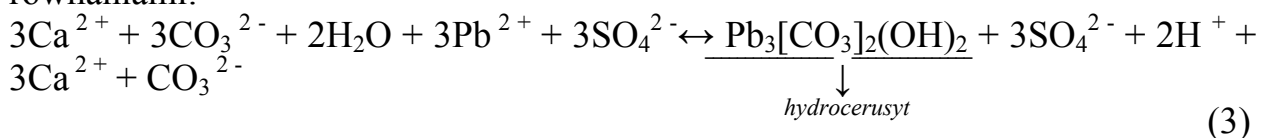
Tabela 6. Hydroliza jonu Zn.

Table 6. Zn ion hydrolysis.

| Jon x | Reakcja hydrolizy | Stała równowagi K | Stężenie równowagowe jonu x w funkcji pH, log a _x |
|--------------------------------|---|----------------------|--|
| Zn ²⁺ | Zn(OH) ₂ ↔ Zn ²⁺ + 2OH ⁻ | 10 ^{-17,06} | 10,94 – 2 pH |
| Zn(OH) ⁺ | Zn(OH) ₂ ↔ Zn(OH) ⁺ + OH ⁻ | 10 ^{-12,71} | 1,29 – pH |
| HZnO ₂ ⁻ | Zn(OH) ₂ + OH ⁻ ↔ HZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O | 10 ^{-2,67} | pH – 16,67 |
| ZnO ₂ ²⁻ | Zn(OH) ₂ + 2OH ⁻ ↔ ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O | 10 ^{-1,77} | 2 pH – 29,77 |

Parametry reakcji hydrolizy wyliczono z danych termodynamicznych. Ponieważ dane te różnią się w poszczególnych publikacjach, przyjęto jako źródło jedną pracę (GARRELS i in.1965).

Bardziej prawdopodobna od strącania wodorotlenków metali jest hydroliza prowadząca, wobec obecności CO_3^{2-} , do wytrącania zasadowych węglanów. Rejestrowana spektrometrycznie obecność w odpadach flotacji blendy zasadowych soli cynku i ołowiu może wynikać z ich występowania już w materiale złoża w chwili kierowania rudy do procesów wzbogacania. Nie można jednak wykluczyć, że jest wynikiem adsorpcji opartej na hydrolizie zachodzącej w roztworze przenikającym przez osadnik. W uproszczeniu reakcje tej hydrolizy można zapisać równaniami:



Poza obecnością zasadowych węglanów w materiale pobranym z osadnika za takim mechanizmem sorpcji strąceniowej przemawiają obserwacje:

- zakwaszenia roztworów wodnych przenikających przez osadnik w stosunku do odczynów stwierdzonych w roztworach pozostających w równowadze z czystym dolomitem;
- wysokich stężeń Ca^{2+} i Mg^{2+} w wodach przenikających przez zwałowisko;
- podwyższonych stężeń SO_4^{2-} w roztworach przenikających przez osadnik.

O znaczącym udziale reakcji hydrolizy w adsorpcji cynku na odpadach nagromadzonych w osadniku świadczą wyniki prób zilustrowane na rys.2. Między jonami w roztworze a zaadsorbowanymi ustala się równowaga opisana równaniami hydrolizy. Naruszenie tej równowagi następuje w wyniku wprowadzenia do kolumny roztworu przemywającego. Przebieg wymywania jest analogiczny do zachodzącego w kolumnie chromatograficznej. Zakwaszenie roztworu wymywającego powoduje przesunięcie równowagi reakcji hydrolizy w lewo i uwolnienie dodatkowych ilości cynku. W rezultacie, jak widać z wykresu na rys.2 wraz z obniżeniem pH roztworu front migracji cynku pojawia się wcześniej, a ilość zdesorbowanego jonu, proporcjonalna do pola pod krzywą, jest większa.

WNIOSKI

1. Wody, które migrują w osadniku poza strefą aeracji i oddziaływania rozpuszczonych w deszczówce O_2 i SO_2 nie wykazują podwyższonych stężeń jonów metali.
2. Metale ciężkie przenikają do wód otaczających osadniki odpadów flotacyjnych wyłącznie w wyniku penetracji przez wody opadowe warstwy przypowierzchniowej i skarp osadnika.
3. Właściwe uformowanie bryły osadnika i uszczelnienie skarp może zminimalizować jego oddziaływanie na środowisko wodne.

4. Przez osadnik o wysokości ponad 5 m. (grubość warstwy osadów) filtrują wody pozbawione metali ciężkich do poziomu stężeń bezpiecznych dla środowiska.
5. Sorpcja metali ciężkich na dolomicie jest skutecznym zabezpieczeniem środowiska. Jej mechanizm jest złożony, a aktywność sorpcyjna jonów poszczególnych metali zróżnicowana.
6. Wysokie stężenia Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} w wodach przemysłowych odpady świadczą o intensywnym roztwarzaniu dolomitu, w wyniku którego uwalnia się CO_2 aq, w obecności którego jony metali ciężkich ulegają strącaniu.
7. Obok strącania węglanów, w procesach eliminacji metali ciężkich z wód infiltrujących w głąb osadnika, ważną rolę odgrywa hydroliza.
8. Nowym kierunkiem wykorzystania odpadów flotacyjnych może być zastosowanie ich jako aktywnego podłoża składowisk, z których uwalniane są do środowiska metale ciężkie. W tym zakresie autorzy zgłosili dwa rozwiązania patentowe (ZGŁOSZENIA 1998).

LITERATURA

- BAKER R.A., WILSHIRE A.G., 1970, *Microbiological factor in acid mine drainage formation*, Mellon Institute, Carnegie-Mellon University, Program Number FWQA Grant No 140100KN.
- CHODYNIECKA L., HABER T., 1995, *Procesy hipergeniczne w zwałowiskach odpadów poflotacyjnych po produkcji cynku i ołowiu*, Rudy i Met. Nieżel. nr 6, Katowice, 184-189.
- COLMER A.R., NINKLE M.E., 1947, *The role of microorganismus in acid mine draining*, A preliminary report, Science, 106 2751, 253-258.
- DĄBROWSKI K., ZDYBIEWSKA K., 1976, *Problemy wzbogacalności rud galmanowych i niektóre zagadnienia przeróbki tych rud metodami metalurgii chemicznej*, Prace Nauk. Instyt. Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politech. Wrocław., nr 29, Konf. nr 6.
- DWIREDY K.K., BHURET M.C., JAYARAM K.M.V., 1972, *Heap and bacterial leaching tests on sample of low grade uranium ore from Keruadungri, Singhbhum district, Bihar*, NML Techn.J., 142, 72-75.
- FISCHER R.A. wg VOLK W., 1965, *Statystyka stosowana dla inżynierów*, Warszawa .
- GARRELS R.M., CHRIST Ch.L., 1965, *Solutions Minerale and Equilibria*, Harper Row, New York.
- GIRCZYS J., 1996, *Własności zasiarzonych odpadów powęglowych*, Prace Nauk. GIG, Katowice, 807, 3-8.
- GIRCZYS J., SOBIK-SZOŁTYSEK J., 1997, *Problemy wykorzystania osadników poflotacyjnych rud Zn-Pb rejonu bytomskiego*, Rudy i Met. Nieżel. nr 7, Katowice, 297-302.
- GIRCZYS J., SOBIK-SZOŁTYSEK J., 1998, *Wody powierzchniowe w obszarze odpadów flotacyjnych rejonu bytomskiego*, Rudy i Met. Nieżel. nr 8, Katowice, 371-375.
- GÖRLICH E., GÖRLICH Z., 1956, *O wpływie adsorpcji i wymiany chemicznej na wędrówkę roztworów cynku i ołowiu w wapieniach i dolomitach*, Archiwum Mineral., T.XX, 214-229.

- LE ROUX N.W., NORTH A.A., WILSON J.C., 1973, *Bacterial oxidation of pyrite*, Proc. Of 10-th International Mineral Processing Congress (IMPC), London, Paper 45, The Institution of Mining and Metallurgy.
- MORRIS H.T., LOVERING T.S., 1952, *Economic Geology*, v.47, 685-716.
- OLSON G.J. i in., 1979, *Impact of western coal mining*, II Microbiological studies, Water Research, 13 11, 1033-1041.
- STEININGER J., 1969, *The Depression of Sphalerite and Pyrite by Basic Complexes of Cooper and Sulphydryl Flotation Collectors*, Trans AIME (24) nr 1, 34.
- STUMM W., MORGAN I.I., 1962, *Chemical Aspects of coagulation*, JAWWA, 54(8)971.
- SZCZYPA J., 1971, *Flotacyjne własności krystalicznego węgla wapnia aktywowanego siarczkami żelaza*, Rudy i Met. Nieżel. R.16,nr 3, Katowice, 152-154.
- SZCZYPA J., 1971, *Flotacyjne własności niektórych wapieni*, Rudy i Met. Nieżel. R.16, nr 7, Katowice, 330-332.
- SZCZYPA J., 1971, *O mechanizmie aktywującego działania siarczków podczas flotacyjnego wynoszenia wapieni towarzyszących siarce*, Fizykochem. Probl. Przeróbki Kopaln, Z.5, 47-52.
- ZGŁOSZENIE PATENTOWE, 1998, P 324228, *Sposób składowania odpadów niebezpiecznych zawierających metale ciężkie*.
- ZGŁOSZENIE PATENTOWE, 1998, P 324237, *Sposób budowy składowisk dla odpadów niebezpiecznych zawierających metale ciężkie*.

