
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 3

ISSN 1899-3230

Rok II

Warszawa–Opole 2009

*JÓZEF ZAWIŁA**

Możliwości regeneracji ołowiu z osadu powstającego w procesie chemicznego polerowania wyrobów z ołowiowych szkieł kryształowych

W artykule zaprezentowano zagadnienia dotyczące możliwości odzysku ołowiu z osadu (szlamu) będącego produktem ubocznym, który powstaje w procesie chemicznej obróbki kwasami wyrobów z ołowiowego szkła kryształowego. W sposób ogólny omówiono produkty uboczne chemicznego polerowania ołowiowych szkieł kryształowych, przedstawiono metodę konwersji zawartego w osadzie (szlamie) siarczanu ołowiu do węglanu ołowiu oraz możliwości konwersji do innych związków ołowiu.

1. Wstęp

Dynamiczny rozwój przemysłu szklarskiego przyczynia się do wytworzenia dużej ilości różnego rodzaju szkodliwych dla zdrowia i środowiska naturalnego odpadów, np. pyłów kominowych, szlamów i ścieków z chemicznego polerowania wyrobów. Wymaga to opracowywania wciąż nowych koncepcji neutralizacji tych odpadów lub ponownego wykorzystania wartościowych składników w nich zawartych, głównie poprzez rozwój technologii recyklingu. Przepisy Unii Europejskiej zawarte w dyrektywach unijnych i zharmonizowane z nimi polskie rozporządzenia nakładają na producentów szkieł, zwłaszcza szkieł kryształowych, ostre wymagania dotyczące emisji związków ołowiu do atmosfery, wód i gleby. Jak dotychczas, wymagań tych nie spełniają stosowane w Polsce standardowe technologie produkcji ołowiowych szkieł kryształowych.

Prace nad nowymi metodami neutralizacji odpadów lub ponownym wykorzystaniem wartościowych składników w nich zawartych, w procesie produkcji szkieł, w tym szkieł kryształowych, są intensywnie prowadzone w wielu krajach, zwłaszcza tych liczących się na rynkach światowych jako producenci wyrobów ze szkła kryształowego.

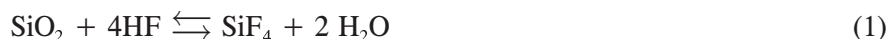
*Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła w Krakowie.

Odpady powstające w procesie chemicznego polerowania wyrobów ze szkła kryształowego zawierają substancje wysoce toksyczne, w postaci związków ołowiu i fluoru, które klasyfikowane są jako odpady niebezpieczne. Za ich składowanie pobierane są od producentów wysokie opłaty.

2. Produkty uboczne chemicznego polerowania ołowiowych szkieł kryształowych

Wyroby ze szkła kryształowego polerowane (trawione) są chemicznie poprzez traktowanie ich w odpowiednich warunkach temperaturowo-czasowych mieszaniną kwasów siarkowego i fluorowodorowego. W procesie tym rozтворzeniu ulega cienka warstwa szkła z powierzchni wyrobów. Obustronny ubytek grubości ścianek wynosi $0,3 \div 0,5$ mm. Strata masy wyrobów waha się od 2 do nawet 10% – w zależności od ich kształtu (stosunku powierzchni do masy) i intensywności trawienia. Przyjmuje się, że średni ubytek masy wyrobów wynosi $5 \div 6\%$. Kiedy powierzchniowa warstwa szkła rozpuści się, jony metali, głównie ołowiu, potasu i sodu, tworzą w wyniku złożonych reakcji chemicznych siarczany ołowiu oraz alkaliczne fluorokrzemiany, które osiadają na dnie zbiorników retencyjnych. By zapewnić wysoką jakość powierzchni polerowanym wyrobom, te trudno rozpuszczalne sole w postaci szlamu muszą być okresowo usuwane z wanny z kąpielą trawiącą, osiadają one bowiem na powierzchni wyrobów przeznaczonej do polerowania, uniemożliwiając trawienie kwasami, co w konsekwencji prowadzi do powstania wad zdobienia.

Proces chemicznego polerowania wyrobów ze szkła kryształowego można zilustrować za pomocą następujących reakcji chemicznych:



Skład chemiczny szlamu powstającego w procesie chemicznego polerowania wyrobów kwasami zależy w głównej mierze od składu ołowiowego szkła kryształowego. Jednakże w każdym przypadku, głównymi składnikami są: siarczany ołowiu i fluorokrzemiany potasu i/lub sodu. Dodatkowo, szlam może za-

wierać również siarczan baru i wapnia, a w przypadku szkła ołowiowych mających w swoim składzie nieco więcej boru – niewielkie ilości czterofluoroboranu. Szlam potrawienny przesycony jest wodnym roztworem soli i wolnych kwasów: siarkowym, fluorowodorowym i fluorokrzemowym. Stężenia kwasów i ilości zawiesin są zmienne – zależą od rodzaju operacji wykonywanych w danym czasie. Dlatego też skład szlamu potrawiennego podawany jest zwykle w dość szerokim zakresie [1]:

PbSO_4 – 15 ÷ 70 [% mas.]

K_2SiF_6 – 20 ÷ 50 [% mas.]

Na_2SiF_6 – 10 ÷ 25 [% mas.]

BaSO_4 – 0 ÷ 10 [% mas.]

CaSO_4 – 0 ÷ 3 [% mas.]

KBF_4 – 0 ÷ 3 [% mas.]

Najczęściej jednak zawiera on 40 ÷ 50% mas. PbSO_4 , 30 ÷ 38% mas. K_2SiF_6 i 16 ÷ 20% mas. Na_2SiF_6 .

Wiadomym jest, iż producenci szkła kryształowych neutralizują kwaśne odpady potrawienne wapnem budowlanym w postaci mleka wapiennego. Powstałe zawiesiny o odczynie obojętnym odwadniane są na prasie filtracyjnej. Otrzymuje się osady zawierające głównie gips (uwodniony siarczan wapnia – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz fluorek i krzemian wapnia. W osadach tych w postaci siarczanu zawarta jest też praktycznie cała ilość wytrawionego ze szkła ołowiu. Jego ilość jest zmienna i zależy głównie od ilości szlamu podanego do neutralizacji w danym czasie – może jednak sięgać nawet 10% mas. Ze względu na zanieczyszczenie gipsów związkami ołowiu i fluoru, jego przemysłowe wykorzystanie, np. do produkcji cementu, jest niemożliwe. Konieczne jest zatem ich składowanie, co pociąga za sobą znaczne koszty.

Należy jednak zaznaczyć, że osady pozostające na składowisku bez neutralizacji są istotnym zagrożeniem, bowiem ich składniki przenikają do gleby i zanieczyszczają wody podziemne, powodując tym samym nieodwracalne zniszczenia otaczającego je środowiska.

3. Możliwości regeneracji ołowiu z osadu powstającego w procesie chemicznego polerowania wyrobów z ołowiowych szkła kryształowych

Jak już nadmieniono, sytuacja, kiedy producenci szkła kryształowych gromadzą na składowiskach osady będące produktami ubocznymi po chemicznym polerowaniu wyrobów jest wysoce niewłaściwa, stwarza bowiem spore zagro-

żenie dla środowiska, ludzi i zwierząt. Dlatego też istnieje pilna potrzeba racjonalnego rozwiązania tego problemu, najlepiej przez opracowanie nie tyle metody neutralizacji, lecz przede wszystkim regeneracji szlamu potrawiennego, tak by zawarty w nim ołów można było wykorzystać ponownie do produkcji szkielek, w tym ołowiowych szkielek kryształowych.

Regeneracja szlamu potrawiennego powinna spełniać jednak kilka podstawowych wymogów:

- osad potrawienny powinien być przekształcony do takiego związku ołowiu, który byłby odpowiedni jako surowiec do produkcji szkielek kryształowego;
- przekształcony związek ołowiu powinien być odpowiedniej czystości i posiadać stabilny skład chemiczny;
- sam proces regeneracji powinien być stosunkowo prosty i nie może zagrażać środowisku naturalnemu.

Prace nad nowymi metodami neutralizacji odpadów, także nad ponownym wykorzystaniem wartościowych składników w nich zawartych, są, jak już wspomniano na wstępie, intensywnie prowadzone w wielu krajach świata, lecz wyniki tych badań nie zostały opublikowane, a ilość opracowań na temat regeneracji szlamu potrawiennego powstającego w procesie chemicznego polerowania wyrobów ze szkielek kryształowego jest wciąż nader skąpa, stąd trudno ocenić faktyczny stan techniki w tej dziedzinie.

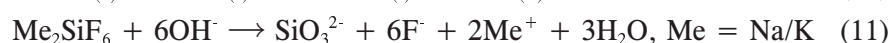
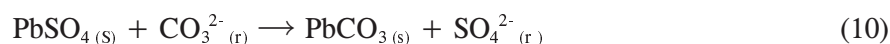
3.1. Konwersja do węglanu ołowiu i czynniki wpływające na jej przebieg

Wiadomym jest, że siarczan ołowiu będący głównym składnikiem szlamu (osadu) potrawiennego w rzeczywistości jest związkiem nierozpuszczalnym w wodzie (rozpuszczalność = 44 mg/l, iloczyn rozpuszczalności $K_{sp} = 2,53 \cdot 10^{-8}$) oraz w rozcieńczonych kwasach, rozpuszczalny natomiast jest w stężonych roztworach alkaliów. Drugi główny składnik szlamu: fluorokrzemian potasu i sodu to związki również trudno rozpuszczalne w wodzie, które jednak pod wpływem działania alkaliów przekształcają się do postaci rozpuszczalnych krzemianów i fluorków. Mając na uwadze praktyczne możliwości chemicznej transformacji siarczanu ołowiu pod kątem wykorzystania powstałego związku do produkcji szkielek, w tym szkielek kryształowych – dobrym rozwiązaniem jest konwersja siarczanu ołowiu do węglanu ołowiu. Węglan ołowiu jest związkiem znacznie mniej rozpuszczalnym w wodzie aniżeli siarczan (rozpuszczalność = 1 mg/l, iloczyn rozpuszczalności $K_{sp} = 7,4 \cdot 10^{-14}$). Te różnice w rozpuszczalności pomiędzy $PbSO_4$ a $PbCO_3$ mają podstawowe znaczenie w reakcji transformacji jednego związku w drugi, w środowisku alkalicznym. Węglan ołowiu jest związkiem jak najbardziej odpowiednim jako surowiec szklarski i podobnie jak inne

węglany, np. baru, może być z powodzeniem stosowany do produkcji szkielek, w tym szkielek kryształowych.

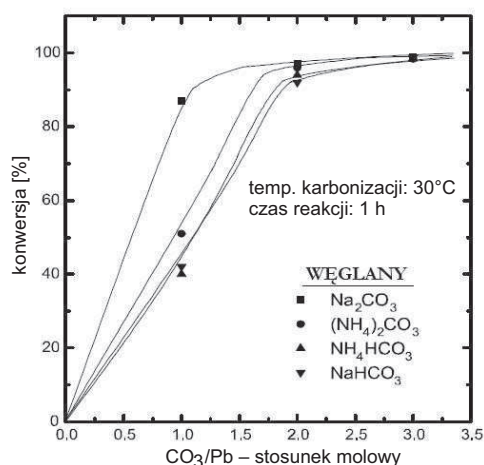
Do przekształcenia obecnego w szlamie potrawiennym siarczynu ołowiu do węglanu ołowiu najczęściej zalecany jest węglan sodu, ale równie dobrze można użyć do tego celu innych węglanów, np. potasu czy amonu. PbSO_4 wchodzi w reakcję z węglanami, tworząc węglan ołowiu i zazwyczaj rozpuszczalne siarczyny. Fluorokrzemiany alkaliczne hydrolizują z wytworzeniem rozpuszczalnych krzemianów i fluorków. Krzemiany pozostają w równowadze z żelem kwasu krzemowego, który przechodzi do osadu.

Opisane wyżej procesy można przedstawić za pomocą następujących reakcji:



W ten sposób uzyskuje się zawieszynę węglanu ołowiu i żelu krzemionkowego w roztworze zawierającym ponadto siarczyny, fluorki i krzemiany. Uzyskany w drodze konwersji osad odfiltruje się i przemywa wodą. Teoretycznie, reakcja konwersji PbSO_4 do PbCO_3 powinna być kompletna, tzn. przekształcenie powinno być całkowite – w praktyce, jak podaje literatura [1, 2, 3], stopień konwersji sięga co najwyżej 90÷95%.

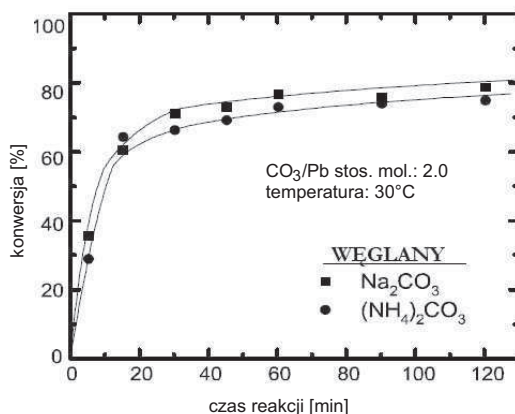
Na przekształcenie ma wpływ wiele czynników, takich jak: stężenie roztworu alkalicznego, temperatura, czas reakcji, intensywność mieszania, pH. Jednoczesna optymalizacja wszystkich parametrów jest bardzo trudna i wymaga stosowania skomplikowanych procedur badawczych i analitycznych. Łatwiej jest analizować wpływ poszczególnych czynników na przebieg konwersji. Badając zależność konwersji PbSO_4 do PbCO_3 , H.Y. Lee i Y.K. Oh [2] stwierdzili, iż jej stopień jest największy, jeśli molowy stosunek $\text{CO}_3/\text{Pb} > 2$ – ilustruje to rycina 1.



Ryc. 1. Wpływ stężenia jonów węglanowych (CO_3^{2-}) na stopień konwersji

W międzynarodowym patencie [3] proponuje się z kolei stosować do konwersji roztwór będący mieszaniną Na_2CO_3 i NaOH . Ma to wzmocnić siłę roztwarzania PbSO_4 , który dość często występuje nie w formie czystego siarczanu, lecz np. jako lenarkit ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$). Stosując węglan i wodorotlenek łącznie, musi być jednak zachowana ich właściwa proporcja wagowa – $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ powinna się zawierać w przedziale $6,4 \div 5,5$. Użycie roztworu o stosunku $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH} < 5,5$ wzmacnia, co prawda, reakcję konwersji, lecz równocześnie prowadzi do powstania rozpuszczalnego ołowianu sodu (tzw. plumbitu) $\text{Na}_2\text{PbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. W patencie rosyjskim [4] podano natomiast, iż optymalne stężenie Na_2CO_3 w roztworze to $100\text{--}200\text{g/l}$. Według innych jeszcze źródeł [5], ilość wprowadzonego do roztworu Na_2CO_3 powinna być od 20 do 50% wyższa od ilości wynikającej ze stechiometrycznego zapotrzebowania.

Badając z kolei wpływ czasu na przekształcenie PbSO_4 do PbCO_3 stwierdzono [2], że stopień konwersji wzrasta wraz ze wzrostem czasu reakcji, lecz w ograniczonym zakresie – ilustruje to rycina 2. Z informacji literaturowych wynika, że czas prowadzenia reakcji powinien ograniczać się do $30 \div 120$ minut.



Ryc. 2. Wpływ czasu reakcji na stopień konwersji

Temperatura reakcji nie jest parametrem krytycznym procesu konwersji i wpływa nie tyle na jej stopień, co na szybkość reakcji. Zaleca się prowadzić reakcję przekształcenia w zakresie temperatur $35 \div 100^\circ\text{C}$ – zwykle jednak następuje w temperaturze $60 \div 70^\circ\text{C}$ [1–5].

Istotnym parametrem warunkującym konwersję PbSO_4 do PbCO_3 jest utrzymanie odpowiedniego pH środowiska, w którym reakcja zachodzi. Według informacji źródłowych [1–5], konwersja powinna być przeprowadzana przy pH pomiędzy $7,5 \div 12,0$, przy czym prowadząc reakcję przy pH pomiędzy $8 \div 9$, otrzymuje się zwykle PbCO_3 (ceruzyt), natomiast jeśli reakcja przebiega przy

pH > 10 tworzy się najczęściej zasadowy węglan ołowiu $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ lub $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ (hydroceruzyt).

Intensyfikację procesu przekształcenia PbSO_4 do PbCO_3 osiąga się również przez zapewnienie ciągłego mieszania składników reakcji, bowiem jak w każdej prawie reakcji chemicznej, mieszanie ułatwia kontakt cząstek poszczególnych reagentów, przez co reakcja zachodzi szybciej i z większą wydajnością. Zaleca się prowadzenie intensywnego mieszania, a jego efektywność można poprawić stosując np. reaktory posiadające specjalne „uźebrowanie” ścianek wewnętrznych.

3.2. Przekształcenie do innych związków ołowiu

Alternatywą bezpośredniego przekształcenia PbSO_4 do innego anizeli PbCO_3 związku ołowiu może być konwersja z użyciem stężonego roztworu NaOH (ok. 50% mas.). W procesie tym strącany jest uwodniony tlenek ołowiu $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Prowadzenie przekształcenia PbSO_4 tą metodą ma swoje zalety w stosunku do metody „węglanowej”, ma też wady.

Zaletą tej metody jest to, że stosując NaOH mamy do czynienia ze stabilnym składem chemicznym, bliskim składowi stechiometrycznemu, co gwarantuje stabilność procesu, podczas gdy komercyjny węglan sodu cechuje się większymi wahaniami składu chemicznego, dodatkowo, prawie zawsze zanieczyszczony jest chlorkiem sodu, który jest inhibitorem reakcji konwersji.

Wadą tej metody jest natomiast łatwość tworzenia rozpuszczalnego w stężonym roztworze NaOH plumbitu (ołowianu sodowego) $\text{Na}_2\text{PbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a także większa jej uciążliwość wynikająca ze stosowania ługu sodowego.

W przypadku szlamu potrawiennego zawierającego znaczne ilości fluorokrzemianów alkalicznych, użycie stężonego roztworu NaOH przekształciłoby je całkowicie w rozpuszczalne krzemiany potasu i sodu pozostające w równowadze z żelazem kwasu krzemowego, przez co uczyniłoby powstałą zawiesinę trudną do filtrowania.

Przekształcenie PbSO_4 do PbCO_3 ma też inną zaletę – daje możliwość dalszego przekształcenia węglanu do innych związków ołowiu. Konwersja węglanu ołowiu do tlenku ołowiu polega na poddaniu go obróbce termicznej z zachowaniem odpowiednich parametrów czasowo-temperaturowych i umożliwia uzyskanie czystych tlenków ołowiu. Proces termicznej dekompozycji węglanu ołowiu rozpoczyna się już powyżej 350°C , jednakże całkowita dekompozycja ma miejsce w temperaturze powyżej 500°C .

Przekształcenie PbCO_3 do PbO zachodzi według następujących reakcji:



Uzyskany w drodze konwersji PbCO_3 może być produktem wyjściowym do otrzymywania także innych związków ołowiu, np. octanu ołowiu, czy też chromianu ołowiu stosowanego w produkcji pigmentów, barwników, emalii i różnego rodzaju szkliv.

4. Podsumowanie

Od wielu lat prowadzone są w świecie intensywne działania na rzecz ograniczenia zagrożeń związanych ze szkodliwymi dla zdrowia i środowiska naturalnego odpadami generowanymi w procesie produkcji szkieł kryształowych, tj. pyłów kominowych, szlamów i ścieków z chemicznego polerowania wyrobów. Głównymi składnikami szlamu powstającego w procesie chemicznego polerowania wyrobów kwasami są: siarczan ołowiu i fluorokrzemiany potasu i/lub sodu. Dodatkowo, szlam może zawierać również siarczan baru i wapnia, a w przypadku szkieł ołowiowych zawierających w swoim składzie nieco więcej boru – niewielkie ilości czterofluoroboru. Szlam potrawienny przesycony jest wodnym roztworem soli i wolnych kwasów: siarkowym, fluorowodorowym i fluorokrzemowym. Jest w związku z tym wysoce toksycznym i uciążliwym dla środowiska odpadem. Jedną z metod działania na rzecz ograniczenia zagrożeń powstających w procesie produkcji szkieł kryształowych jest odzysk ołowiu ze szlamu w postaci związku nadającego się do ponownego zastosowania w produkcji szkieł, w tym kryształowych. Metoda opiera się na konwersji zawartego w szlamie siarczanu ołowiu do węglanu ołowiu przy użyciu wodnych roztworów węglanów, np. sodu, potasu lub amonu.

Obok wymiernej korzyści ekonomicznej wynikającej z wykorzystania ołowiu odzyskanego ze szlamu do ponownej produkcji szkła kryształowego, odzysk ołowiu w formie węglanu ołowiu daje producentom szkieł kryształowych jeszcze jedną, niemniej ważną korzyść – możliwość pozbycia się toksycznego i niebezpiecznego dla środowiska odpadu.

Literatura

- [1] Patent USA nr 4041127, 1977 r.
- [2] Lee H.Y., Oh Y.K., *Hydrometallurgical treatment of Pb dust for preparation of basic lead carbonate*, „Geosystem Engineering” 2005, Vol. 8, No. 4, s. 89–94.
- [3] Patent Int. nr WO 2005/007904 A1, 2005 r.
- [4] Patent RU nr 2213698, 2003 r.

- [5] Wilson B., *The removal of sulfur in the recycling of used lead acid batteries*, „Technical Report ILMC” 2002.

JÓZEF ZAWIŁA

POSSIBILITIES OF THE LEAD RECOVERING FROM THE WASTE
MATERIAL BEING PRODUCED DURING THE CHEMICAL POLISHING
PROCESSING OF THE LEAD CRYSTAL GLASS

In the paper, there have been described problems connected with capability recovery of lead from mud as waste material, produced in the polishing of lead glass with etching acids. Have been presented (in general) waste materials produced in chemical polishing of lead crystal glasses, and method conversion of lead sulfate – the main component of mud – to lead carbonate and other lead compounds.