

*Łukasz Gołek
Mirja Illikainen
Jan Deja
Łukasz Kotwica
Ewa Kapelusznna
Piotr Stępień*

Wpływ dodatku odpadów poflotacyjnych z kopalni miedzi na właściwości zapraw żuźlowo-alkalicznych

THE INFLUENCE OF ADDITION OF MINE TAILINGS FROM THE COPPER
MINE ON THE PROPERTIES OF SLAG-ALKALINE MORTARS.

Streszczenie

Optimalizacja kosztów lub potrzeba utylizacji odpadów przemysłowych wymusza prowadzenie badań nad wprowadzaniem nowych surowców do produkcji materiałów wiążących. Przemysł wydobywczy generuje miliony ton odpadów rocznie. W zasadzie jedynymi rodzajami przemysłu, które są w stanie zagospodarować taką ilość materiału są przemysł materiałów wiążących i budowlanych. Niniejsza praca zawiera wyniki badań dotyczących możliwości zagospodarowania odpadów poflotacyjnych pochodzących z polskiej kopalni miedzi, należącej do KGHM Polska Miedź, ze złoża „Rudna”. Głównym celem było sprawdzenie możliwości wykorzystania wyżej wymienionych surowców do produkcji zapraw żuźlowo-alkalicznych oraz jak wspomniane odpady wpływają na właściwości tych zapraw. Do badań użyto granulowanego, mielonego żuźła wielkopiecowego dostarczonego przez „EKOCEM”. Badaniom poddano świeże mieszanki zapraw żuźlowo-alkalicznych, jak również stwardniałe zaprawy. Badano zawartość powietrza, gęstość, wytrzymałość stwardniałych zapraw oraz skład chemiczny i fazowy. Badano również wpływ stężenia oraz rodzaju użytego aktywatora. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastosowania odpadów powstających podczas wydobywania rud miedzi do produkcji zapraw żuźlowo-alkalicznych.

Łukasz Gołek – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie

Mirja Illikainen – University of Oulu, Department of Process and Environmental Engineering Fibre and particle engineering, Finland, Oulu

Jan Deja – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie

Łukasz Kotwica – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie

Ewa Kapelusznna – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie

Piotr Stępień – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie

Abstract

Optimization of costs or the need for disposal of industrial waste forces carrying out research on the introduction of new raw materials for the production of binding materials. Mining generates millions of tons of waste per year. The only type of industry that is able to develop such an amount of material is binding materials industry and construction. This paper presents the results of research on the possibility to use tailings from the Polish copper mine, owned by KGHM Polish Copper, the deposit „Rudna”. The main objective was to test the possibility of using the above-mentioned raw materials for the production of mortars and the said waste affect the properties of the mortar. For research a granulated ground blast furnace slag provided by „EKOCEM” was used. The study involved a fresh slag-alkaline mortars as well as hardened mortars. Studied air content, density, strength of hardened mortar and chemical composition and phase. There were also tested the effect the concentration and the type of the activator. The results indicate the potential to use of waste produced during the extraction of copper ore to produce slag-alkaline mortars.

1. Wstęp

Uboczne produkty wytwarzane przez przemysł wydobywczy stanowią ogromny zasób niewykorzystanego surowca, którego wydobywanie pochłonęło olbrzymie ilości energii. Bardzo często produkty te stanowią uciążliwy odpad, który trudno jest zagospodarować ze względu na jego skład chemiczny bądź ze względu na ilość, gdyż bardzo często ilości te przekraczają możliwości zagospodarowania. Zgodnie z katalogiem odpadów (Tabela 1), grupa 01 dzieli się na cztery podgrupy. Przykładowo odpady przerobcze, pochodzące ze wzbogacania kopalni stanowią ok. 80% urobku, a przy wydobyciu miedzi jest to nawet 95%.

Tabela 1. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U.Nr 112, poz. 1206) zalicza odpady wydobywcze do grupy 01

Podgrupa 01 01	Odpady z wydobywania kopalni
Podgrupa 01 03	Odpady z fizycznej i chemicznej przeróbki rud metali
Podgrupa 01 04	Odpady z fizycznej i chemicznej przeróbki kopalni innych niż rudy metali
Podgrupa 01 05	Płuczki wiertnicze i inne odpady wiertnicze

Główne źródła wytwarzania odpadów w Polsce to przemysł produkujący [1] węgiel kamienny, węgiel brunatny, gaz ziemny, ropę naftową, metan, azotowy gaz ziemny, hel, rudy miedzi i srebra, rudy cynku i ołowiu, siarkę i sól kamienną. Ponadto wytwarzane są odpady powstające przy okazji pozyskiwania surowców skalnych – kruszyw naturalnych i łamanych, surowców węglanowych, dolomitów, gipsów, glin i ilów, kwarcytów, piasków i innych.

Ilość odpadów rocznie wytwarzanych w Polsce przez przemysł wydobywczy szacuje się na ok. 70 mln ton [2]. Prognozy wskazują, że do roku 2025 ilość odpadów wytwarzanych w grupie 01 znacząco się nie zmieni [3].

Surowce wytwarzane przez przemysł wydobywczy nie stanowią jednak atrakcyjnego surowca dla przemysłu cementowego. Wpływają na to różne czynniki, takie jak skład chemiczny, uziarnienie, zawartość wilgoci czy chociażby położenie geograficzne, co powoduje, że transport jest nieopłacalny.

Prowadzone od dziesiątek lat badania nad spoiwami aktywowanymi alkalicznie wykazały, że spoiwa te charakteryzują się wysoką trwałością w środowiskach korozyjnych oraz wysokim poziomem immobilizacji jonów, których obecność jest powszechnie uznawana za niepożądaną w surowcach cementowych [4–9]. Pozytywne wyniki wcześniejszych prac otworzyły drogę do prowadzenia badań nad możliwością wykorzystania odpadów kopalnianych jako surowca do produkcji spoiw aktywowanych alkalicznie. W niniejszej pracy skupiono się na odpadach poflotacyjnych pochodzących z KGHM Polska Miedź SA. Jako matrycę spoiwa wykorzystano granulowany mielony żużel wielkopiecowy, ze względu na jego właściwości hydrauliczne oraz wysoką aktywność w środowisku alkalicznym [4–7]. Wykonano badania wytrzymałościowe w funkcji czasu, które pozwoliły ocenić wpływ odpadów na właściwości mechaniczne spoiw żużlowo-alkalicznych oraz na ocenę zasadności prowadzenia dalszych badań.

2. Surowce do badań

Surowce, którymi posłużono się w niniejszej pracy to granulowany, mielony żużel wielkopiecowy oraz odpad poflotacyjny. Żużel wielkopiecowy został dostarczony przez przemiałownię EKOCEM. Powierzchnia właściwa żużla wynosiła ok. 5200 cm²/g. Skład chemiczny zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład tlenkowy granulowanego, mielonego żużla wielkopiecowego

Tlenek	Ilość [%]
SiO ₂	41,39
CaO	40,42
Al ₂ O ₃	8,15
MgO	5,91
SO ₃	1,47
Na ₂ O	0,85
Fe ₂ O ₃	0,57
MnO	0,44
K ₂ O	0,34
TiO ₂	0,27
Cl	0,05
SrO	0,05
BaO	0,04
ZrO ₂	0,02
Cr ₂ O ₃	0,02
P ₂ O ₅	0,01

Odpad poflotacyjny pochodził ze złoża „Rudna” należącego do KGHM Polska Miedź SA. Ma on postać mokrej, szarej, bardzo drobnej masy z widocznymi ziarnami kwarcu o średnicy poniżej 1 mm. Skład chemiczny odpadu zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Skład chemiczny odpadu „Rudna”

Tlenek	Ilość [%]
SiO ₂	45,40
CaO	13,64
Na ₂ O	12,15
Cl	8,84
Al ₂ O ₃	6,18
MgO	5,72
SO ₃	4,86
K ₂ O	1,52
Fe ₂ O ₃	0,75

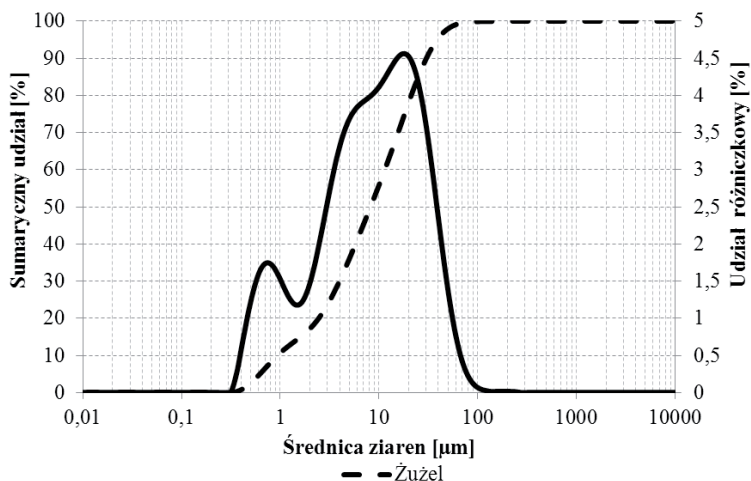
Tabela 3. Cd. Skład chemiczny odpadu „Rudna”

Tlenek	Ilość [%]
CuO	0,21
MnO	0,18
TiO ₂	0,16
BaO	0,10
SrO	0,09
P ₂ O ₅	0,06
PbO	0,05
Cr ₂ O ₃	0,03
Br	0,01
ZnO	0,01
Straty prażenia	4,7%

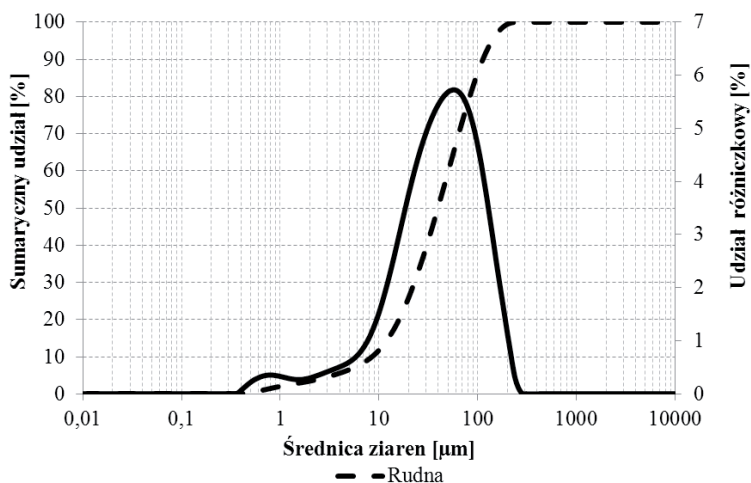
Do aktywacji spoiw żuźlowo-alkalicznych użyto węgla sodu (cz.d.a.) pochodzącego z Avantor Performance Materials Poland S.A.

Na rysunkach 1–3 zamieszczono krzywe ziarnowe użytego żuźla oraz odpadu „Rudna” i kalcynowanego odpadu „Rudna”, natomiast rysunek 4 zawiera dyfraktogramy tych surowców. Z krzywych ziarnowych wynika, że surowce zawierają znaczne ilości frakcji pylastych, co należałoby koniecznie wziąć pod uwagę przy projektowaniu stosu kruszywowego. Fakt ten ma również kolosalne znaczenie, jeśli chodzi o wodożądność. W przypadku materiałów aktywowanych alkaliarni drobne frakcje mogą się rozpuszczać, zmieniając przez to mikrostrukturę stwardniałej matrycy, jednak to czy się będą rozpuszczać zależy od ich składu fazowego. Badane odpady nie były jednak separowane w celu wydzielenia drobnej frakcji do analizy składu fazowego. Badania XRD wykazały jednak obecność kaolinitu, który zazwyczaj występuje jako frakcja drobna, a w środowisku silnie zasadowym może się rozpuszczać. Z roztworu zawierającego alkalia, rozpuszczony kaolin i jony wapniowe może wytracać się faza C-S-H lub C-A-S-H, która nadaje wytrzymałość matrycy.

Jak już wspomniano, analiza XRD odpadu „Rudna” wykazała obecność znacznej ilości kaolinu. Jak wiadomo, kaolin po wyprażeniu w temp. ok 700°C traci wodę i przechodzi w metakaolin, który z kolei charakteryzuje się znacznie wyższą aktywnością chemiczną i wykazuje znakomite właściwości pucolanowe [10, 11]. W związku z powyższym odpad poddano kalcynacji w przez trzy godziny w temp. 750°C, w celu sprawdzenia czy będzie to miało wpływ na właściwości mechaniczne stwardniałych zapraw. Dyfraktogram kalcynowanego odpadu zamieszczono na rysunku 2. W tabeli 4 zamieszczono opis do oznaczeń rentgenogramu.



Rys. 1. Krzywe ziarnowe granulowanego mielonego żużla wielkopiecowego



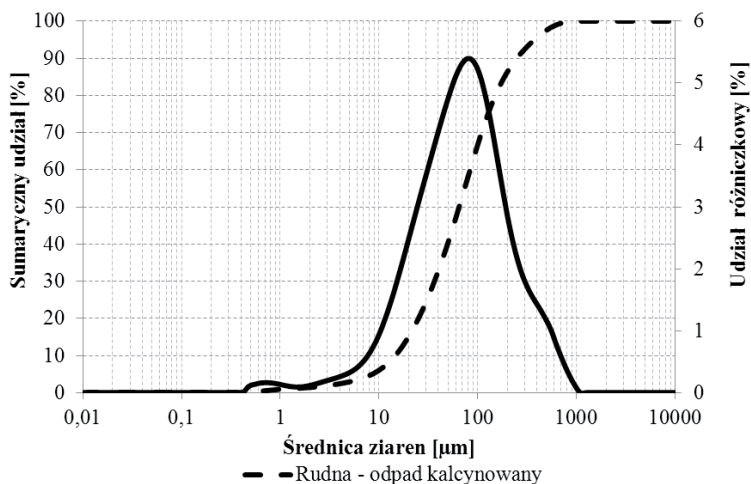
Rys. 2. Krzywe ziarnowe odpadu poflotacyjnego „Rudna”

Tabela 4. Legenda oznaczeń dyfraktogramów

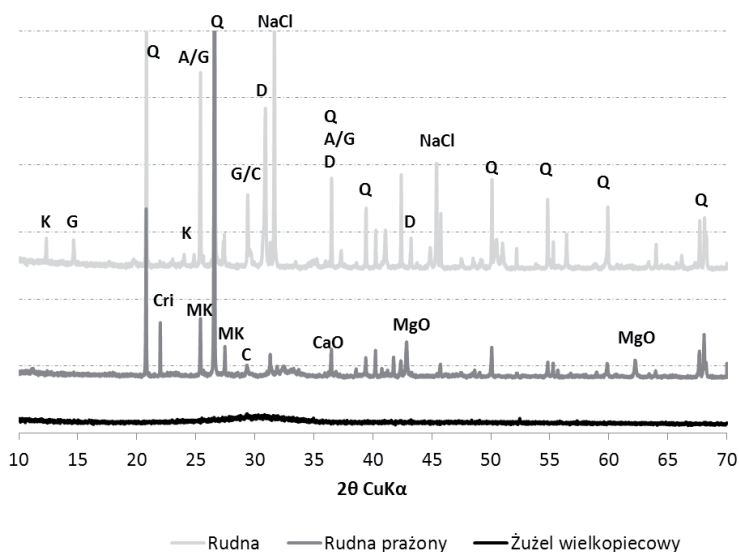
Oznaczenie	Wyjaśnienie
Q	Kwarc
K	Kaolinit
G	Gips
A	Anhydryt
NaCl	NaCl
D	Dolomit

Tabela 4. Cd. Legenda oznaczeń dyfraktogramów

Oznaczenie	Wyjaśnienie
C	Kalcyt
MgO	Peryklaz
Cri	Krystobalit
CaO	CaO
MK	Metakaolinit



Rys. 3. Krzywe ziarnowe odpadu poflotacyjnego „Rudna” – kalcynowanego, 1h, 700°C



Rys. 4. Dyfraktogramy użytych surowców

Badanie składu fazowego metodą XRD surowego odpadu „Rudna” wykazało obecność głównie kwarcu, NaCl oraz kalcytu, dolomitu i gipsu. Jednak głównym celem badania było potwierdzenie obecności kaolinitu w badanej próbce i badanie wykazało jego obecność (K). Wynik badania kalcynowanego odpadu „Rudna”, dla przypomnienia – przez trzy godziny w 750°C, dowodzi rozkładu dolomitu na tlenek magnezu (MgO), gips przechodzi w anhydryt (A), a kalcyt rozkłada się na tlenek wapnia. Widoczny jest również zanik pików kaolinitu (K) i pojawienie się pików charakterystycznych dla metakaolinitu (MK). Powstawanie, ważnych dla hydratacji, aktywnych produktów rozkładu termicznego, szczególnie pojawienie się metakaolinitu, jest ważną przesłanką pozwalającą przypuszczać, że uzyskany materiał będzie miał istotny wpływ na przebieg procesu hydratacji w obecności alkaliów.

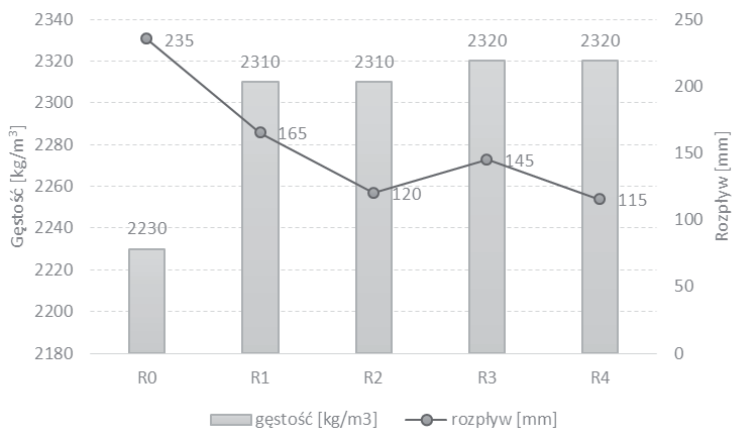
3. Przygotowanie próbek

Z surowców przygotowano zaprawy, z których sporządzono próbki w formie beleczek o wymiarach 25×25×100 mm. Aby sprawdzić wpływ odpadu na właściwości stwardniałych zapraw w próbkach dokonano częściowej zamiany piasku na odpad, a wyniki odniesiono do próbek zawierających wyłącznie piasek. Skład i nazewnictwo próbek, wraz z próbkami wzorcowymi zamieszczono w tabeli 5. Próbki dojrzewały w wodzie, w warunkach laboratoryjnych, aż do osiągnięcia wymaganego okresu dojrzewania, czyli 1, 3, 7 i 28 dni. Po osiągnięciu wymaganego czasu próbki poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie. Do sporządzenia próbek zawierających odpad kalcynowany można było podmienić maksymalnie 30% piasku ze względu na wodożądność odpadu, co przekładało się na konsystencję zapraw i uniemożliwiało ich zaformowanie bez konieczności zmiany stosunku wodno–spoiwowego, który we wszystkich próbkach był stały i wynosił 0,5.

Rysunek 5 zawiera zestawienie gęstości oraz rozplywów, wykonane na świeżych mieszankach żużlowo-alkalicznych z dodatkiem odpadów kopalnianych. Próbki zawierające odpad zarówno kalcynowany, jak i surowy, nieznacznie różnią się gęstością. Największy rozplyw odnotowano dla próbki referencyjnej, która zawierała piasek i żużel – surowce, których ziarna w zasadzie nie wchłaniają wody. Różnica w rozplywach, w próbkach zawierających kalcynowane i surowe odpady kopalniane, wynika z faktu iż odpady te zawierają minerały ilaste, których ziarna wchłaniają wodę, co ma kluczowy wpływ na konsystencję i wodożądność świeżych mieszanek. Wyraźnie widoczna jest zależność – ze wzrostem ilości odpadu w próbce rozplyw maleje.

Tabela 5. Oznaczenie i składy poszczególnych próbek

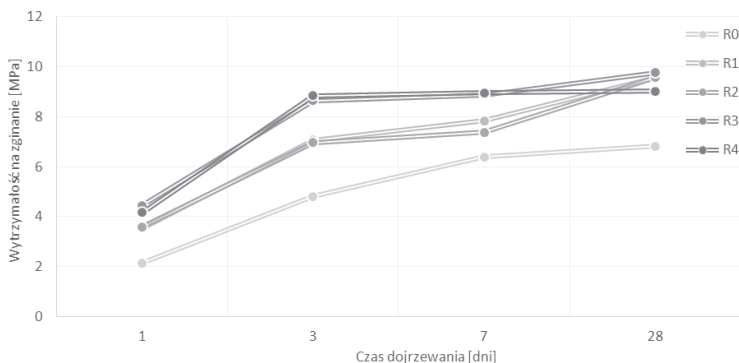
Składnik:	Oznaczenie próbki				
	R0	R1	R2	R3	R4
Stężenie aktywatora [%]	20	20	20	20	20
Zamiana piasku [%]	0	20	40	20	30
Żużel [g]	900	450	450	450	450
Piasek [g]	2700	1080	810	1123	1009
Rudna [g]	-	270	540	-	-
Rudna kalcyn. [g]	-	-	-	227	341
Aktywator [g]	562,5	281,2	281,2	281,2	281,2



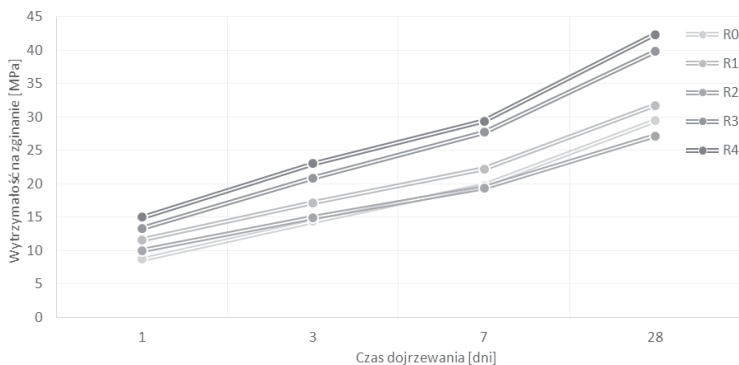
Rys. 5. Na wykresie zestawiono gęstości oraz rozpyły świeżych mieszanek badanych zapraw

4. Wyniki badań

Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wykresy wytrzymałości, odpowiednio na zginanie i ściskanie stwardniałych zapraw. Wyniki wytrzymałości na zginanie wykazały największy przyrost w pierwszych dwóch dniach dojrzewania i w późniejszym czasie wartość ta zmieniała się nieznacznie. Wytrzymałość na zginanie, jak wiadomo, jest silnie zależna od struktury porów. Ta zaś zmienia się w istotny sposób z postępem hydratacji, szczególnie w początkowym okresie, kiedy reagują najdrobniejsze frakcje. Dlatego też, największy przyrost wytrzymałości na zginanie zachodzi w pierwszych dwóch dniach dojrzewania. Struktura i mikrostruktura wiąże się z zawartością porów w hydratujującej matrycy, ale również z porowatością użytych materiałów, a te, zawierały znaczne ilości minerałów ilastych, które są z natury minerałami o małej wytrzymałości ze względu na swoją budowę [11]. Fakt znacznego przyrostu wytrzymałości na zginanie można więc powiązać z aktywnymi składnikami zapraw. Aktywne składniki zapraw są jednocześnie pucolanami o wysokich powierzchniach właściwych, na co wskazują badania składu ziarnowego. Surowce o wysokich powierzchniach szybko wchodzą w reakcję dając zwarte, zazwyczaj bezpostaciowe hydraty i zmieniając mikrostrukturę próbek. Hydratacja w późniejszych okresach czasu wpływa głównie na wytrzymałość na ściskanie, przebiega wolniej nie zmieniając już tak drastycznie mikrostruktury zapraw, jednak bezpostaciowe produkty hydratacji, które często towarzyszą alkalicznej aktywacji, mogą wypełniać większe pory powodując ich stopniowe zanikanie, a tym samym przyrost wytrzymałości na ściskanie. Największe przyrosty wytrzymałości na ściskanie zaobserwowano pomiędzy 7 a 28 dniem dojrzewania.



Rys. 6. Zestawienie wytrzymałości na zginanie badanych zapraw po różnych czasach dojrzewania



Rys. 7. Zestawienie wytrzymałości na ściskanie badanych zapraw po różnych czasach dojrzewania

Wyniki badań wytrzymałościowych wykazały, że częściowa zamiana piasku zarówno odpadem niekalcynowanym, jak i kalcynowanym, nie wpływa negatywnie na wytrzymałość zapraw. W przypadku próbek zawierających 20% odpadu niekalcynowanego odnotowano wzrost wytrzymałości względem próbek wzorcowych o około 8%. Natomiast przy użyciu 40% odpadu zanotowano spadek o około 8%. Pomimo niewielkiego spadku wytrzymałości względem próbek wzorcowych, uzyskane wyniki i tak są na wysokim poziomie, biorąc pod uwagę tak duży udział odpadu w próbkach.

Bardziej interesujące są jednak wyniki uzyskane dla próbek zawierających odpad kalcynowany. W obu przypadkach uzyskano znaczący przyrost wytrzymałości względem próbek wzorcowych. W przypadku 20% dodatku był to przyrost o około 35%, a w przypadku 30% dodatku aż o 44% wytrzymałości na ściskanie względem próbek wzorcowych. Oznacza to, że kalcynacja badanych odpadów ma korzystny wpływ na przyrost wytrzymałości badanych zapraw. Mechanizm tego zjawiska będzie przedmiotem kolejnych badań, gdyż zarówno odpad kalcynowany, jak i nie kalcynowany nie pogarszają właściwości wytrzymałościowych stwardniałych zapraw, a w niektórych przypadkach znacząco je poprawiają.

5. Wnioski

- Częściowa zamiana piasku przez odpady z procesu flotacji rudy miedzi nie wpływa niekorzystnie na cechy wytrzymałościowe zapraw żużlowo-alkalicznych.
- Kalcynacja odpadów znacząco podnosi uzyskiwane wytrzymałości mechaniczne badanych zapraw.
- Maksymalna ilość użytych odpadów kalcynowanych jest limitowana przez konsystencję zapraw.
- Ze względu na znaczący „bufor” wytrzymałościowy w badanych zaprawach istnieją duże możliwości modyfikowania proporcji odpad/żużel oraz ewentualnej potrzeby kalcynacji.
- Istnieje możliwość użycia odpadów poflotacyjnych z produkcji miedzi do wytwarzania zapraw żużlowo-alkalicznych.

Praca zrealizowana w ramach projektu GEOSULF – „Utylizowanie odpadów kopalnianych zawierających siarczki w geopolimerach”, umowa nr ERA-NET-ERA-MIN/01/2014; (AGH - 28.28.160.7023 p-21)

Literatura

- [1] http://geoportal.pgi.gov.pl/odpady/wytwarzanie/zrodla_wytwarzania (10.06.2016)
- [2] http://geoportal.pgi.gov.pl/odpady/wytwarzanie/ilosc_rodzaj (10.06.2016)
- [3] <http://geoportal.pgi.gov.pl/odpady/wytwarzanie/prognozy> (10.06.2016)
- [4] Shi, C., Krivienko, P., Roy, D. "Alkali-activated cements and concretes" Taylor & Francis, London, New York 2006.
- [5] Małolepszy J.: Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego, Zeszyty naukowe AGH, Kraków 1989.
- [6] Purdon, A. O. „The action of alkalis on blast-furnace slag” Journal of the Society of Chemical Industry Transactions and Communications, 59 (1940) s. 191–202.
- [7] Deja J.: Trwałość zapraw i betonów żużlowo – alkalicznych, Ceramika Vol. 83, Kraków 2004.
- [8] R. Żak, „Właściwości immobilizacyjne produktów hydratacji alkalicznie aktywowanych szkieł glinokrzemianowych”, Praca doktorska, Kraków 2014.
- [9] Ł. Gólek, E. Kapeluszná, „Porównanie właściwości alkalicznie aktywowanych szkieł monticzelitowego i gehlenitowego”, Cemant Wapno Beton, 19(6):416–421, Listopad 2014.
- [10] M. N. A. Saad, W. P. de Andrade, V. A. Paulon, „Properties of mass concrete containing an active pozzolan made from clay”, Concrete International, 4, Nr 7, s. 59–65, 1982.
- [11] L. Stoch, „Minerały ilaste”, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1974.