

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

Alkaliczna aktywacja odpadów pochodzących z kopalni rud metali z różnych krajów

ALKALINE ACTIVATION OF WASTE FROM THE MINE ORES FROM DIFFERENT COUNTRIES

Streszczenie

Prezentowany artykuł przedstawia część badań prowadzonych w ramach projektu GEO-SULF. Projekt ten realizowany na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie we współpracy z Uniwersytetem w Oulu (Finlandia) oraz Uniwersytetem z Aveiro (Portugalia) poświęcony jest roli siarczków w procesie hydratacji spoiw aktywowanych alkalicznie.

Współczesny przemysł generuje olbrzymie ilości różnorodnych odpadów, które zazwyczaj są uciążliwe w zagospodarowaniu lub utylizacji. Z drugiej strony, chłonność przemysłu materiałów wiążących sprawia, że od dziesiątek lat trwają badania nad wykorzystaniem odpadów przemysłowych w roli surowców. Niniejsza praca zawiera wyniki badań dotyczących możliwości wykorzystania, odpadów powstających przy wydobyciu srebra i złota w Finlandii oraz odpadów z kopalni rudy żelaza z Portugalii. Głównym celem było zbadanie jak wpływają wyżej wymienione surowce na proces hydratacji zapraw żużlowo-alkalicznych oraz jak wspomniane odpady wpływają na właściwości tych zapraw. Do badań użyto granulowanego, mielonego żużla wielkopieczowego dostarczonego przez „EKOCEM”. Badaniom poddano świeże mieszanki zapraw żużlowo-alkalicznych, jak również stwardniałe zaprawy. Badano wytrzymałość stwardniałych zapraw oraz skład chemiczny i fazowy użytych surowców. Badano również wpływ stężenia oraz rodzaju użytego aktywatora. Uzyskane wyniki wykazały, że pomimo istotnych różnic w składzie

Lukasz 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 Kapeluszna – Katedra Technologii Materiałów Budowlanych, WIMiC, AGH w Krakowie

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

chemicznym i fazowym badanych odpadów istnieje możliwość użycia ich jako dodatków do zapraw żuźlowo-alkalicznych.

Abstract

This article presents the part of the research of GEOSULF project. The project is developed by consortium: University of Oulu (Finland), University of Science and Technology (Krakow) and University of Aveiro (Portugal) and concern role of sulfides in the process of hydration of binders activated alkaline.

Modern industry generates a huge amount of waste, which are usually a nuisance in the use or disposal. On the other hand, absorbency of the bonding materials industry causes a researches, on the use of industrial waste as a raw materials, which are conducted from decades. This paper presents the results of tehe research on the possibilities of using mine tailings from extraction of the silver and gold in Finland and tailings from the mine of iron ore from Portugal. The main objective was to study how the above-mentioned raw materials affects on the hydration of alkali activated ground granulated blast furnace slag mortars. Also the properties of the fresh mortars was examined. There was examined the strength of hardened mortars and phase and chemical composition of raw materials. Additionally there was studied the effect of the kind and concentration activator. For research a granulated ground blast furnace slag provided by „EKOCEM” was used. The results showed that despite substantial differences in the chemical and phase composition of the tested waste is possible to use as additives to alkali-activated slag mortars.

1. Surowce użyte do badań

W badaniach wykorzystano materiały dostarczone z zakładów górniczych z Portugalii (1 próbka, symbol Po) oraz Finlandii (3 próbki, symbole PS 1, AE 2, PS 3). Żużel wielkopiecowy do badań pochodził z Huty Katowice. Składy chemiczne powyższych surowców przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1. Skład tlenkowy surowców użytych do badań

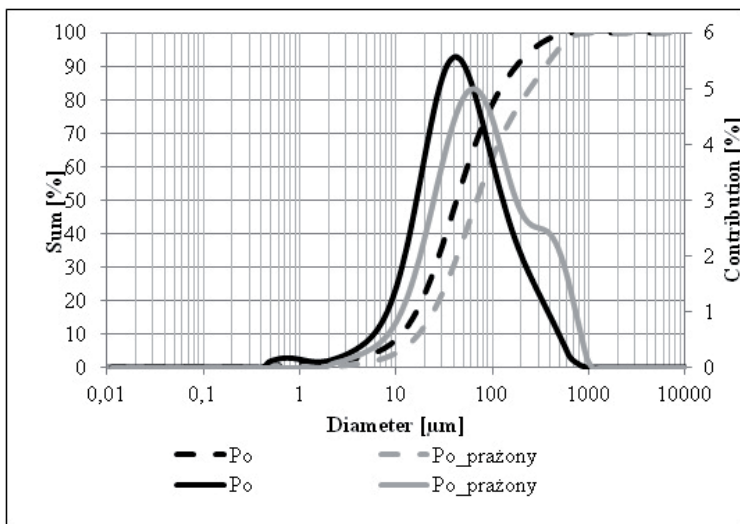
Skład tlenkowy [%]	Surowiec				
	Żużel	Po	PS 1	AE 2	PS 3
MgO	5,91	2,71	5,21	6,52	6,29
Al ₂ O ₃	8,15	7,40	9,20	11,51	6,55
SiO ₂	41,39	32,44	40,46	41,44	19,42
P ₂ O ₅	0,01	0,02	0,11	-	-
SO ₃	1,47	32,36	18,90	10,12	33,29
K ₂ O	0,34	0,38	1,43	1,43	0,72
CaO	40,42	1,01	8,60	14,54	10,52
TiO ₂	0,27	0,07	0,27	1,25	0,29
Fe ₂ O ₃	0,57	22,91	10,72	9,38	17,69
CuO	-	0,16	0,05	0,17	0,09
ZnO	-	0,40	0,09	0,02	0,19
ZrO ₂	0,02	0,01	-	0,02	-
BaO	0,04	0,05	2,38	0,04	3,69
PbO	-	0,06	0,02	-	0,02
Cl	0,05	0,02	0,03	0,04	0,02
Na ₂ O	0,85	-	2,51	3,25	1,19
MnO	0,44	-	-	0,26	-
SrO	0,05	-	-	0,03	0,04

Powierzchnia właściwa granulowanego mielonego żużla wielkopiecowego, którego użyto w badaniach wynosiła 5200 cm²/g (met. Blaine'a.) Odpady stosowane były w postaci pierwotnej, jak i po procesie obróbki termicznej. Prażenie przebiegało w temperaturze 750°C przez 3 godziny. Po procesie prażenia próbki zmieniły barwę z szarej na brunatno czerwona. Oznaczono straty prażenia próbek, co zawarto w tabeli 2.

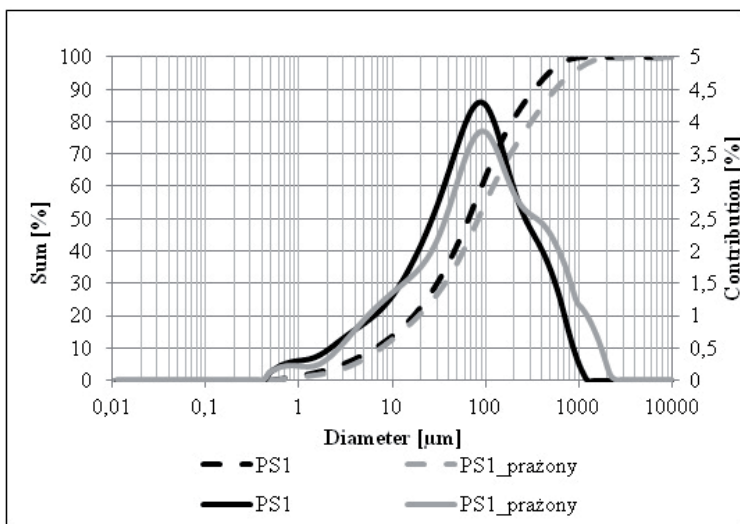
Tabela 2. Straty prażenia analizowanych odpadów

Odpad	Strata prażenia [%]
Finlandia PS 1	2,91
Finlandia AE 2	4,24
Finlandia PS 3	5,71
Portugalia Po	14,84

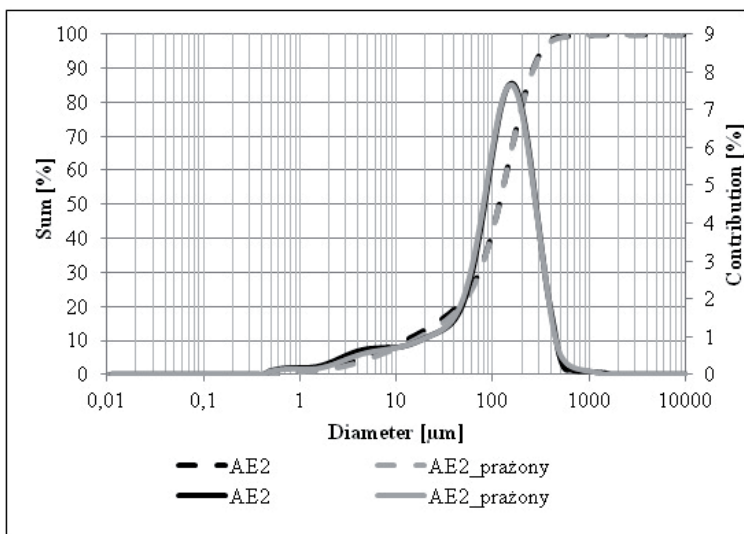
Rysunki 1–4 przedstawiają rozkłady ziarnowe badanych odpadów w stanie pierwotnym jak i po obróbce termicznej. Na rys. 5–8 zamieszczono dyfraktogramy analizowanych odpadów przed i po procesie prażenia.



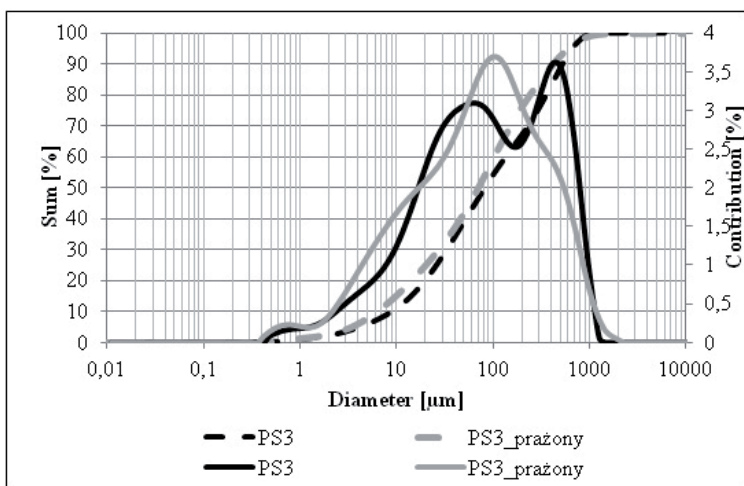
Rys. 1. Krzywe ziarnowe odpadu „Po”



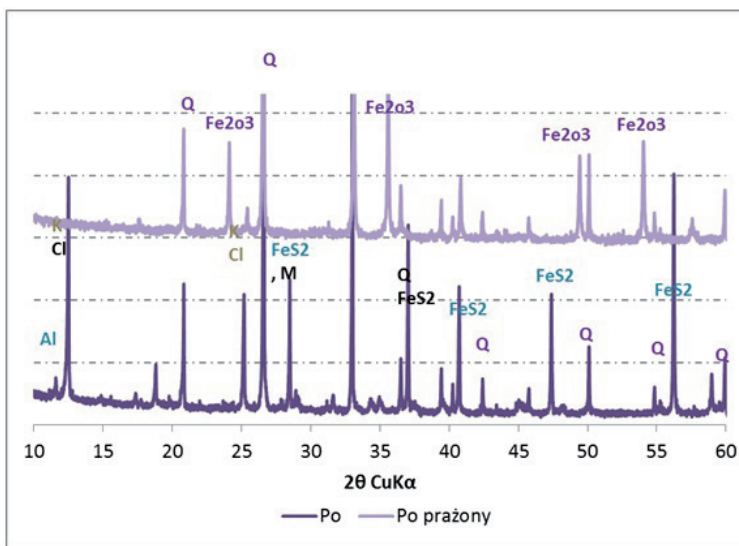
Rys. 2. Krzywe ziarnowe odpadu „PS 1”



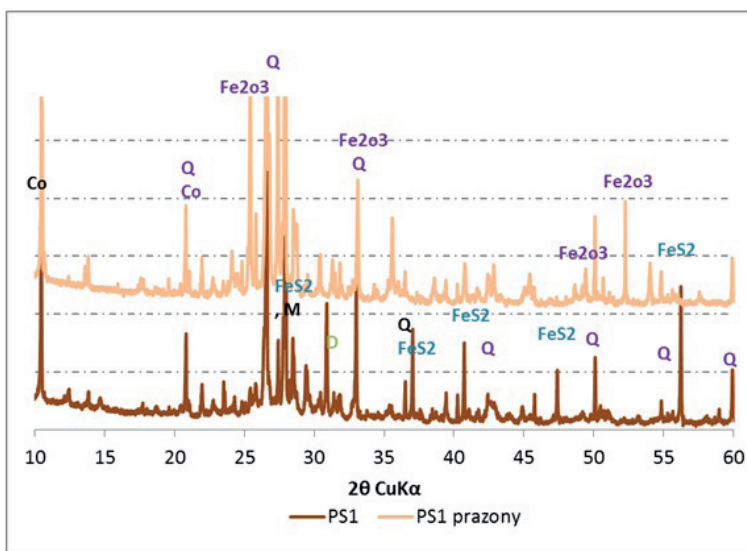
Rys. 3. Krzywe ziarnowe odpadu „AE 2”



Rys. 4. Krzywe ziarnowe odpadu „PS 3”

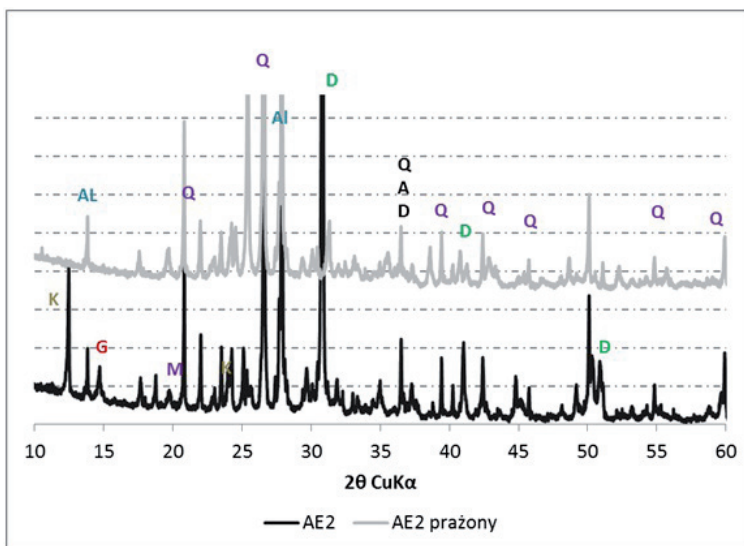


Rys. 5. Dyfraktogram próbki „Po”

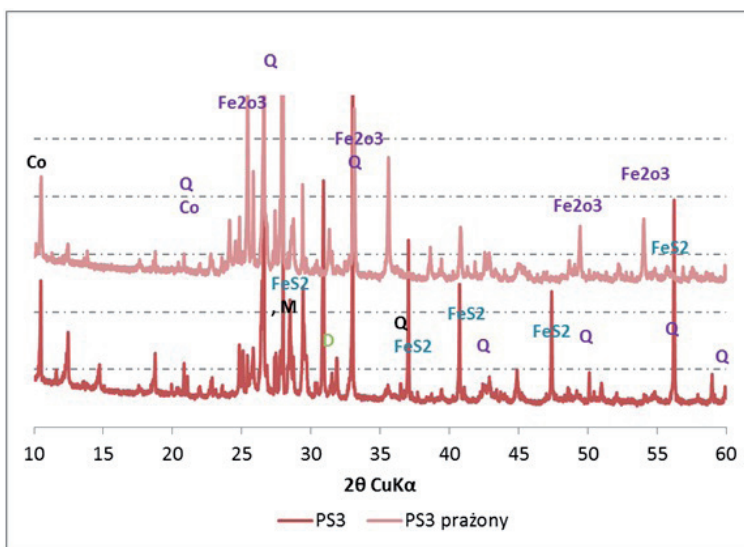


Rys. 6. Dyfraktogram próbki „PS 1”

Badania składu fazowego metodą XRD potwierdziło obecność minerałów ilastych we wszystkich analizowanych próbkach. Przeprowadzony proces obróbki termicznej miał na celu zdefektowanie struktury wewnętrznej tych minerałów, co według danych literaturowych [1, 5] podwyższa ich aktywność w procesie hydratacji. Stosowanie odpadów w postaci pierwotnej, jak i po procesie prażenia miało również na celu określenie roli siarczków zawartych w próbkach na proces hydratacji spoiw alkalicznie aktywowanych.



Rys. 7. Dyfraktogram próbki „AE 2”

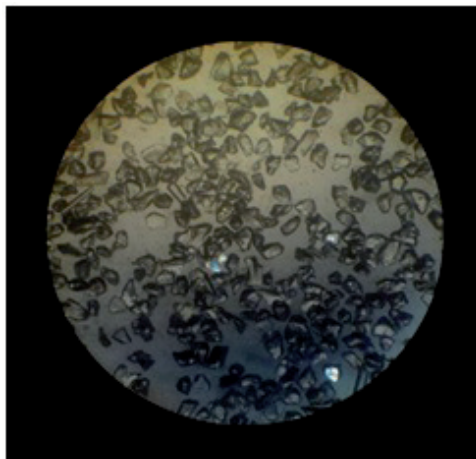


Rys. 8. Dyfraktogram próbki „PS 3”

Na podstawie dyfraktogramu próbki „Po” stwierdzono w niej obecność kwarcu, minerałów ilastych oraz znacznej ilości pirytu. W procesie prażenia siarka utleniła się, na dyfraktogramie próbki po wyprażeniu dominują piki pochodzące od tlenku żelaza (III). Próbka przybrała kolor intensywnie czerwony (najciemniejszy z pośród analizowanych). Straty prażenia na poziomie około 15%. Skład chemiczny i fazowy próbki „PS 1” wskazują na obecność w badanym materiale znacznej ilości kwarcu oraz pirytu. Po procesie prażenia

zanikły piki pochodzące od piryty, wyraźnie zaznaczają się piki hematytu. Próbka ta miała straty prażenia na poziomie około 3%. Próbka o roboczym symbolu „AE 2” składa się głównie z kwarcu i minerałów ilastych, ma ona najniższą zawartość siarki, która występuje w postaci gipsu. Jest to próbka, w której proces prażenia nie wpłynął w znaczący sposób na rozkład ziarnowy. Straty prażenia dla tej próbki wynoszą około 5%. Próbka „PS 3” zawiera w swoim składzie siarkę na poziomie porównywalnym do odpadu z Portugalii. Obróbka termiczna wpłynęła na ten surowiec podobnie jak na próbkę „Po”. Zaobserwowano zanik pików piryty oraz zmianę koloru na intensywnie czerwony, co świadczy o obecności żelaza na trzecim stopniu utlenienia. Wyraźnej zmianie uległa również krzywa rozkładu ziarnowego, tracąc swój dwumodalny początkowy obraz. Prażenie spowodowało rozpad najgrubszych ziaren odpadu, ubytek masy wynosił 5,7%.

Charakterystyki żużla dokonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego. Preparat proszkowy o uziarnieniu 63–90µm, zatopiony w balsamie kanadyjskim, obserwowano w świetle spolaryzowanym. Przykładowe pole widzenia, przy włączonym analizatorze przedstawiono na rysunku 9. Na około 300 ziaren widocznych w polu obserwacji, przy ruchu stolika, jedynie 3 ziarna wykazywały rozjaśnienia charakterystyczne dla fazy krystalicznej. Wskazuje to na bardzo wysoki stopień zeszklenia użytego żużla.



Rys. 9. Faza szklista w mielonym granulowanym żużlu wielkopiecowym

2. Przygotowanie próbek

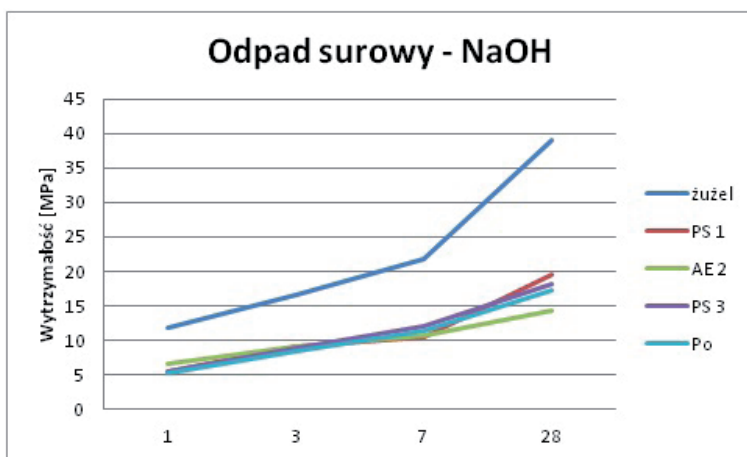
Badania wytrzymałości przeprowadzono na zaprawach, w skład których wchodził odpad kopalniany, żużel wielkopiecowy, piasek oraz aktywator. Aktywatorami procesu hydratacji były wodorotlenek i węglan sodu o stopniu czystości cz.d.a. Aby ocenić wpływ odpadów na proces geopolimeryzacji wykonano zaprawę referencyjną na bazie żużla. Następnie do zaprawy referencyjnej wprowadzano odpad w postaci pierwotnej lub kalcynowanej. W eksperymencie stosowano również dwa aktywatory, ich ilości były tak dobrane, aby za każdym razem stosunek Na_2O do masy żużla był na takim samym poziomie. Proporcje masowe pomiędzy składnikami zaprawy były następujące: 1(odpad) : 2 (żużel) : 6 (piasek) + aktywator. Z tak przygotowanych zapraw zaformowano

kostki sześciennie, które po jednym dniu przekładano do wody i przetrzymywano tam do momentu badania. Oznaczono wyniki wytrzymałości na ściskanie po 1, 3, 7 i 28 dniach.

W pierwszej serii badań jako aktywatora użyto 20% roztworu NaOH. Ilość aktywatora dobrano doświadczalnie, mając na uwadze uzyskanie konsystencji pozwalającej na zafornowanie próbek. Proporcja masowa udziału aktywatora wynosiła 1,25 masy odpadu. Dla takiej ilości aktywatora sporządzono próbkę referencyjną, bez dodatku odpadu. Wyniki wytrzymałości badanych próbek przedstawiono w tabeli 3 i 4 oraz na rysunkach 10 i 11.

Tabela. 3 . Wytrzymałości na ściskanie

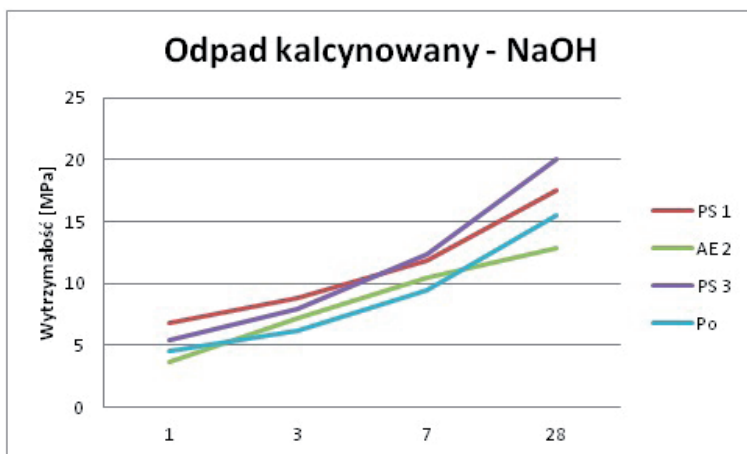
Wytrzymałość [MPa]	Odpad surowy			
	1	3	7	28
żużel	11,91	16,54	21,88	39,1
PS 1	5,45	9,12	10,37	19,54
AE 2	6,6	9,03	10,67	14,41
PS 3	5,56	8,96	12,05	18,11
Po	5,13	8,51	11,39	17,29



Rys. 10. Wytrzymałość na ściskanie, odpad surowy, NaOH

Tabela 4. Wytrzymałość na ściskanie, odpad kalcynowany

Wytrzymałość [MPa]	Odpad kalcynowany			
	1	3	7	28
PS 1	6,87	8,81	8,86	17,53
AE 2	3,69	7,25	10,41	12,81
PS 3	5,43	7,91	12,37	20,02
Po	4,5	6,14	9,47	15,52

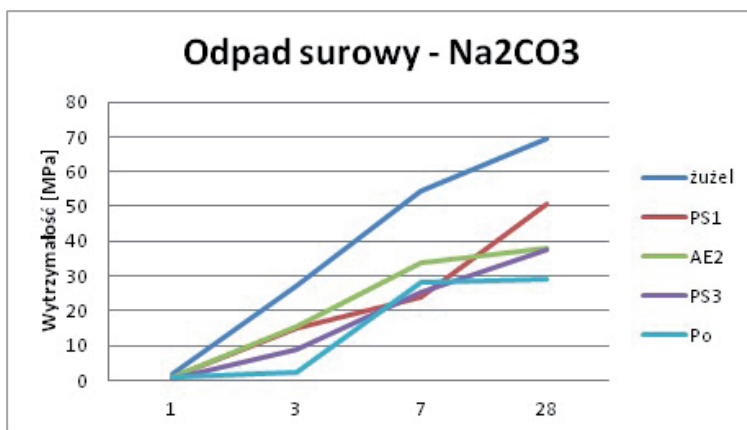


Rys. 11. Wytrzymałość na ściskanie, odpad kalcynowany, NaOH

W drugiej serii badań jako aktywator stosowano węglan sodu. Badania wytrzymałościowe przeprowadzono na sześciennych kostkach zapraw. Jako składników zapraw użyto tych samych surowców jak we wcześniej opisanych badaniach z użyciem NaOH. Aktywator dozowano w postaci sypkiej. Masę węgla sodu dobrano tak, aby ilość wprowadzonego Na_2O była analogiczna jak w przypadku aktywatora w postaci wodorotlenku. Proporcje masowe pomiędzy składnikami były następujące 1 : 2 : 6 : 0,4 : 1,2 (odpad : żużel : piasek : węglan sodu : woda). Ilość wody jest taka sama jak w przypadku poprzedniej serii próbek, i okazała się wystarczająca do zapewnienia odpowiedniej konsystencji roboczej zapraw. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie przedstawiono w tabeli 5 i 6 oraz na rysunkach 12 i 13.

Tabela 5. Wytrzymałość na ściskanie, odpad surowy, węglan sodu

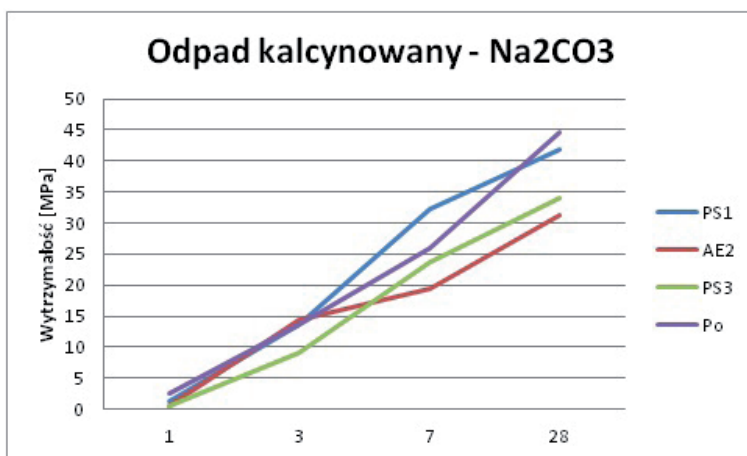
Wytrzymałość [MPa]	Odpad surowy			
	1	3	7	28
żużel	2,02	27,21	54,45	69,52
PS 1	1,09	15,03	23,82	50,51
AE 2	0,99	15,37	33,82	38,17
PS 3	0,64	8,81	25,14	37,74
Po	0,81	2,25	28,15	29,23



Rysunek 12. Wytrzymałość na ściskanie, odpad surowy, węglan sodu

Tabela 6. Wytrzymałość na ściskanie, odpad kalcynowany, węglan sodu

Wytrzymałość [MPa]	Odpad kalcynowany			
	1	3	7	28
PS 1	1,22	13,75	32,26	41,72
AE 2	0,57	14,35	19,38	31,14
PS 3	0,56	9,09	23,74	33,93
Po	2,5	13,73	26,42	44,56



Rysunek 13. Wytrzymałość na ściskanie, odpad kalcynowany, węglan sodu

3. Wyniki badań

Analizowane próbki, z racji różnego pochodzenia geograficznego i przemysłowego, różnią się pod względem składu chemicznego. Z punktu widzenia projektu najistotniejsza jest obecność w siarce badanym materiale. Zawartość tego pierwiastka w dostarczonych odpadach waha się od 10 do 33% masy. Analiza składu fazowego wskazuje jednak na różne formy mineralogiczne zawierające ten pierwiastek. Pochodzący z Finlandii odpad oznaczony jako „AE 2” zawiera siarkę na najniższym poziomie utlenienia, a na podstawie XRD można stwierdzić, że całość występuje w postaci gipsu. W pozostałych próbkach wyraźnie zaznaczają się piki pirytu, świadczące o obecności siarki w postaci jonu S^{2-} . Zawartość siarki w odpadach o roboczych symbolach „Po” i „PS3” była na podobnym poziomie, około 33%. Przeprowadzony proces prażenia zapewnił dogodne warunki do utlenienia się siarki, świadczą o tym dyfraktogramy uzyskane z materiału po wyprażeniu oraz fakt zmiany koloru analizowanego materiału. Parametry prowadzenia procesu (trzy godziny, temperatura $750^{\circ}C$) zostały dobrane na podstawie innych badań realizowanych w projekcie. Na uwagę zasługuje fakt niskiej zawartości wapna w próbce pochodzącej z Portugalii, obecność wapnia odgrywa znaczącą rolę w procesie geopolimeryzacji [1, 2].

Porównując wytrzymałości zapraw uzyskanych przy zastosowaniu wodorotlenku sodu jako aktywatora, widzimy że dodatek odpadu do matrycy geopolimerowej wpływa na pogorszenie wytrzymałości na ściskanie. Trend ten widoczny jest od pierwszego dnia hydratacji i utrzymuje się przez cały okres badania. Po 28 dniach dojrzewania zaprawa referencyjna uzyskuje wytrzymałość 40 MPa natomiast zaprawy zawierające w swoim składzie odpady osiągają około 50% tej wartości. Pomimo różnic w składzie chemicznym i fazowym poszczególnych odpadów, ich wpływ na wytrzymałości zapraw alkalicznie aktywowanych jest podobny. Po czterech tygodniach dojrzewania rozrzut w wynikach pomiędzy poszczególnymi odpadami jest niewielki i wynosi niecałe 5 MPa zawierając się w przedziale 14,5–19,5 MPa. Zaprawy, w których aktywatorem było NaOH i zawierały kalcynowane odpady wykazywały bardzo podobną dynamikę narastania wytrzymałości. Ich wytrzymałości na ściskanie oznaczone po miesiącu hydratacji uzyskały analogiczne wartości jak zaprawy z odpadem surowym. Nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy odpadem kalcynowanym a surowym.

W przypadku serii zapraw w której aktywatorem był węgiel sodu nasuwa się generalna uwaga o wyższej skuteczności działania tego aktywatora w późniejszych terminach dojrzewania. Zaprawy sporządzone z dodatkiem Na_2CO_3 wykazywały wyższą wytrzymałość na ściskanie niż te zawierające wodorotlenek sodu, pomimo takiego samego stosunku Na_2O do masy granulowanego żużla wielkopieczowego. Porównując same zaprawy referencyjne, ta na bazie węgla sodu osiągnęła wartość wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach równą 70 MPa, co stanowi 175% wartości zaprawy na bazie wodorotlenku. Początkowe wytrzymałości uzyskiwane na zaprawach na bazie węgla sodu są jednak zdecydowanie niższe. Po 1 dniu hydratacji wytrzymałości kształtują się poniżej 1 MPa, co znacznie utrudniało proces rozformowywania próbek. Próbki na bazie wodorotlenku sodu osiągały wartość 5 MPa.

Wytrzymałość zapraw zawierających odpady kształtuje się na poziomie 30–50 MPa. Podobnie jak w poprzednim przypadku proces kalcynacji nie przekłada się w znaczący sposób na parametry wytrzymałościowe zapraw z nich wykonanych. Zaprawa z kalcynowaną próbką odpadu z Portugalii osiąga najwyższą wartość w swojej kategorii. Wyjaśnienia tego zjawiska można doszukiwać się w dużej zawartości minerałów ilastych, które

zostały aktywowane poprzez destrukcję struktury wewnętrznej, ta próbka wykazywała najwyższe straty prażenia.

4. Wnioski

1. Pogórnice odpady pochodzące z kopalni rud metalicznych, znajdujących się w różnych miejscach na Ziemi różnią się pomiędzy sobą składem chemicznym i fazowym.
2. Zawarte w odpadach pogórnicznych siarczki można w łatwy sposób przekształcić do postaci siarczanowej przez proces prażenia.
3. Odpady pogórnice zawierające duże ilości siarczków nie polepszają wytrzymałości zapraw, na bazie alkalicznie aktywowanego żużla wielkopieczowego.
4. Odpady pogórnice mogą być utylizowane w matrycach z alkalicznie aktywowanego żużla wielkopieczowego przy zachowaniu odpowiednich proporcji odpad/żużel.
5. Kalcynacja odpadów nie przekłada się w sposób istotny na właściwości zapraw użytkiwanych na bazie alkalicznie aktywowanej matrycy żużlowej.
6. Nie ma istotnych różnic we właściwościach uzyskanego materiału w przypadku występowania siarki w formie siarczków (odpad niekalcynowany) lub siarczanów (odpad kalcynowany)
7. Stosowanie wodorotlenku sodu jako aktywatora daje wyższe wytrzymałości na ściskanie w początkowym okresie dojrzewania.
8. Dla wytrzymałości długoterminowych wyższe wartości uzyskano stosując węglan sodu.

Literatura

- [1] Caijun Shi.: Alkali-Activated Cements and Concretes, CRC Press, London, 1998
- [2] Małolepszy J.: Hydratacja i własności spoiwa żużlowo-alkalicznego, Zeszyty naukowe AGH, Kraków 1989.
- [3] Deja J.: Trwałość zapraw i betonów żużlowo – alkalicznych, Ceramika Vol. 83, Kraków 2004
- [4] R. Żak, „Właściwości immobilizacyjne produktów hydratacji alkalicznie aktywowanych szkieł glino-krzemianowych”, Praca doktorska, Kraków 2014.
- [5] Ł. Golek, E. Kapelusznia, „Porównanie właściwości alkalicznie aktywowanych szkieł monticzelitowego i gehlenitowego”, Cemant Wapno Beton, 19(6):416-421, Listopad 2014
- [6] 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)
- [7] L. Stoch, „Minerały ilaste”, Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1974.