
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 27
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

KRYSTYNA RAJCZYK*

Spoiwo mineralne oparte na przetworzonych termicznie odpadach flotacyjnych powstających w KGHM Polska Miedź S.A.

Słowa kluczowe: odpad flotacyjny, składowisko odpadów „Żelazny Most”, spoiwo mineralne.

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości wykorzystania odpadów flotacyjnych powstających w KGHM Polska Miedź S.A. do produkcji wiążących spoiw. W tym celu przeprowadzono monitoring odpadów ze złóż „Rudna” oraz „Polkowice” i wytypowano najbardziej odpowiednie pod względem składu mineralnego i chemicznego odpady. Metodami analizy chemicznej i instrumentalnej określono skład chemiczny i mineralny odpadów wytypowanych do badań oraz reakcje i zmiany fizykochemiczne zachodzące w procesie wygrzewania odpadów flotacyjnych w zakresie od 650 do 1100°C. Ustalono warunki termicznej obróbki dla uzyskania aktywnego hydraulicznie materiału oraz określono właściwości fizykochemiczne i wytrzymałościowe produktów otrzymanych w poszczególnych zakresach temperatury.

1. Wstęp

Odpady flotacyjne należą do głównych strumieni odpadów powstających w KGHM Polska Miedź S.A. Odpady te umieszczane były dotychczas i są nadal na składowisku unieszkodliwiania odpadów wydobywczych „Żelazny Most” o pojemności 700 mln m³ [1]. Każdego roku w sposób znaczący wzrasta ilość składowanych odpadów, dlatego tak istotnym problemem jest poszerzenie o nowe technologie istniejących już sposobów ich wykorzystania [2].

Na podstawie dotychczasowych badań nad gospodarczym wykorzystaniem odpadów flotacyjnych ustalono, że w wyniku termicznej obróbki możliwe jest uzyskanie materiału mającego właściwości wiążące. Przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych badania pozwoliły określić wstępnie parametry termicznej obróbki dla uzyskania aktywnego hydraulicznie materiału. Wytypowano do tego

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, k.rajczyk@icimb.pl

celu najbardziej odpowiednie odpady flotacyjne, charakteryzujące się wysoką zawartością węglanów.

2. Charakterystyka odpadów flotacyjnych i ich dotychczasowe zagospodarowanie

Odpady flotacyjne, opisane kodem 010380, są głównym rodzajem odpadów wytwarzanych w KGHM w procesie flotacyjnego wzbogacania rud miedzi, stanowią one ok. 94% masy tych odpadów. Są to odpady mineralne (bardzo rozdrobniona skała płonna), obojętne dla środowiska, nieszkodliwe dla zdrowia.

Chemiczny i mineralny skład odpadów flotacyjnych zależy od typu rudy. W odpadach powstałych w wyniku procesu flotacji rudy piaskowcowej (Zakłady Wzbogacenia Rud – ZWR „Rudna” i „Lubin”) przeważa kwarc – 44,4%, a w mniejszej ilości występują minerały węglanowe, takie jak: dolomit – 29,9% i kalcyt – 7,7%. Odpady piaskowcowe zawierają około: 50% SiO₂, 13% CaO i 5% MgO, natomiast drobnoziarniste odpady węglanowe (ZWR „Polkowice”) mają w swym składzie około: 24% CaO, 20% SiO₂ i powyżej 5% MgO [3].

Skład chemiczny odpadów flotacyjnych, w których przeważają tlenki SiO₂ i CaO skłania do tego, aby je wykorzystać w budownictwie. Prowadzone od wielu lat badania wykazały jednak brak opłacalności ich użycia m.in. w produkcji cementu, kruszyw porowatych, betonu komórkowego czy pianobetonu.

Jednym z istotnych zastosowań była próba wykorzystania odpadów flotacyjnych w mieszaniu z popiołami z elektrowni do produkcji nowego materiału budowlanego, tj. do wyrobu tzw. betonitów górniczych. Są one bowiem tańsze oraz ok. 30% lżejsze od tradycyjnych wyrobów ze żwirobetonu, przy podobnych parametrach wytrzymałościowych, stąd znacznie łatwiejsza jest budowa z nich konstrukcji górniczych. Odpady te mogą być także wykorzystywane do produkcji betonu ciężkiego, zmniejszając jego porowatość.

Wydaje się, że w związku z szerokim programem budowy dróg szybkiego ruchu i autostrad, może to być ważny kierunek zagospodarowania znaczących ilości odpadów flotacyjnych. Badania prowadzone od wielu lat wskazują, że odpady te mogą być użyte do produkcji mączki mineralnej – składnika mas bitumicznych stosowanych w budownictwie drogowym. Trwałość nawierzchni zbudowanych z takiego materiału jest większa niż tradycyjnie produkowanych mączek – głównie z drobnoziarnistych skał wapiennych (dolomit, anhydryt) [4].

Odpady flotacyjne mogą być wykorzystywane do neutralizacji odpadowego kwasu siarkowego, powstającego jako produkt uboczny w hutnictwie miedzi. Próbne badania wykazały, że do tego celu nadają się najlepiej odpady z ZWR „Polkowice”, zawierające podwyższoną ilość minerałów węglanowych. Odpady te mogą zastąpić tradycyjną metodę neutralizowania wapnem wytwarzanych

kwasów. Odpady flotacyjne mogą być użyte w niektórych technologiach górniczych: do doszczelniania zrobów zwałowych i podsadzania pustki poeksploatacyjnej [5] oraz jako składnik mieszanin podsadzkowych, zestalanych spoiwem wiążącym [6]. Przeprowadzono również badania nad możliwością wykorzystania odpadów flotacyjnych wraz z żużlem pomiedziowym do produkcji klinkieru cementowego [7].

Opracowane i znane w kraju rozwiązania nie pozwalają jednak na całkowite zużycie odpadów flotacyjnych. Niewykorzystane odpady deponowane są na składowisku „Żelazny Most”. Obecnie jest to największy obiekt tego typu w Europie, budzący duże zainteresowanie zarówno w kraju, jak i za granicą (ryc. 1). Kierownictwo KGHM-u ma świadomość, że istnienie tego obiektu jest absolutnie niezbędne w funkcjonowaniu firmy. Dlatego też poświęca się wiele uwagi, aby był on całkowicie bezpieczny i przyjazny środowisku.



Ryc. 1. Widok na zbiornik odpadów poflotacyjnych „Żelazny Most” [8]

3. Wyniki badań

Monitoring właściwości chemicznych odpadów flotacyjnych obejmował próbki odpadów pobieranych z procesu technologicznego z ZWR „Rudna” i „Polkowice” w ciągu trzech miesięcy. W tabeli 1 podano średni skład chemiczny badanych odpadów flotacyjnych.

Tabela 1

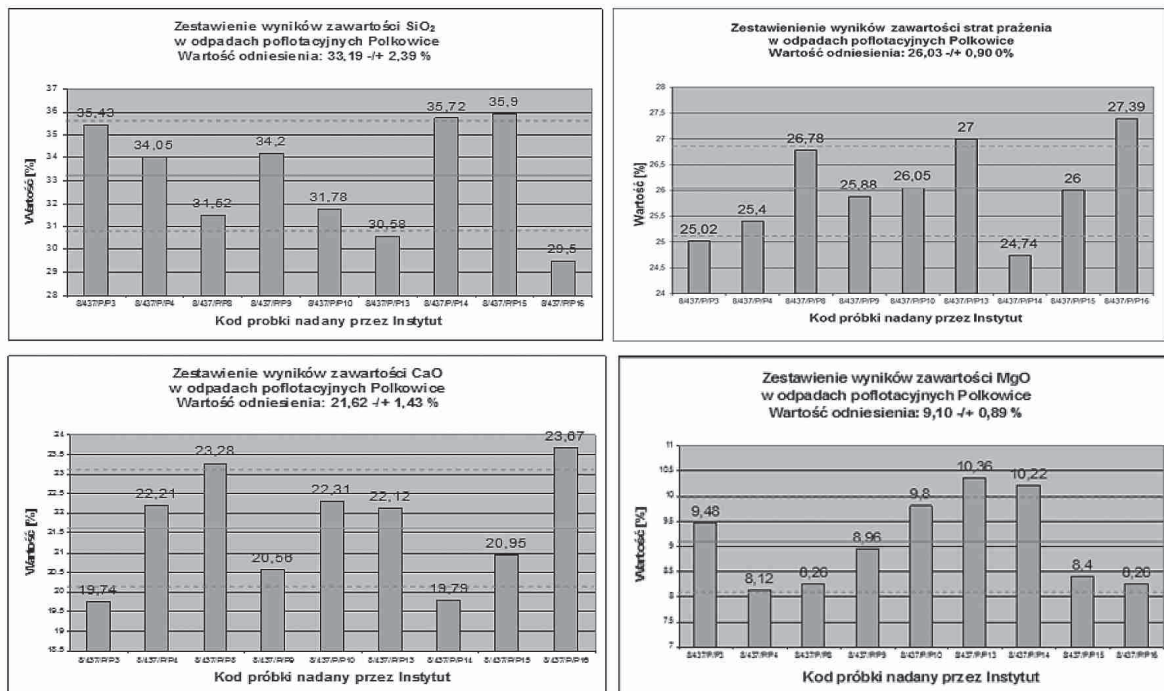
Średni skład chemiczny odpadów flotacyjnych

Rodzaj odpadów poflotacyjnych ze złoża	Składniki [% masy]										
	strata prażenia	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
„Polkowice”	26,03	33,19	21,63	9,10	4,72	1,00	1,78	0,25	0,22	1,30	0,10
„Rudna” P-2	14,31	58,86	11,96	6,16	3,90	0,75	1,56	0,23	0,21	1,36	0,09
„Rudna” R-2	7,84	73,43	6,51	3,73	3,84	0,72	1,55	0,18	0,22	1,53	0,12
„Rudna” S-2	12,49	61,77	11,36	4,92	4,07	0,74	2,11	0,22	0,22	1,69	0,10

Źródło: Opracowanie własne.

Badania składu chemicznego odpadów flotacyjnych pokazały, że odpady te charakteryzują się dużą zmiennością składu. Z przebadanych odpadów flotacyjnych najbardziej przydatne dla uzyskania spoiwa charakteryzującego się właściwościami wiążącymi są te odpady, które zawierają znaczne ilości składnika węglanowego. Dlatego też opracowane rozwiązanie dotyczy przede wszystkim odpadów flotacyjnych ze złoża „Polkowice”.

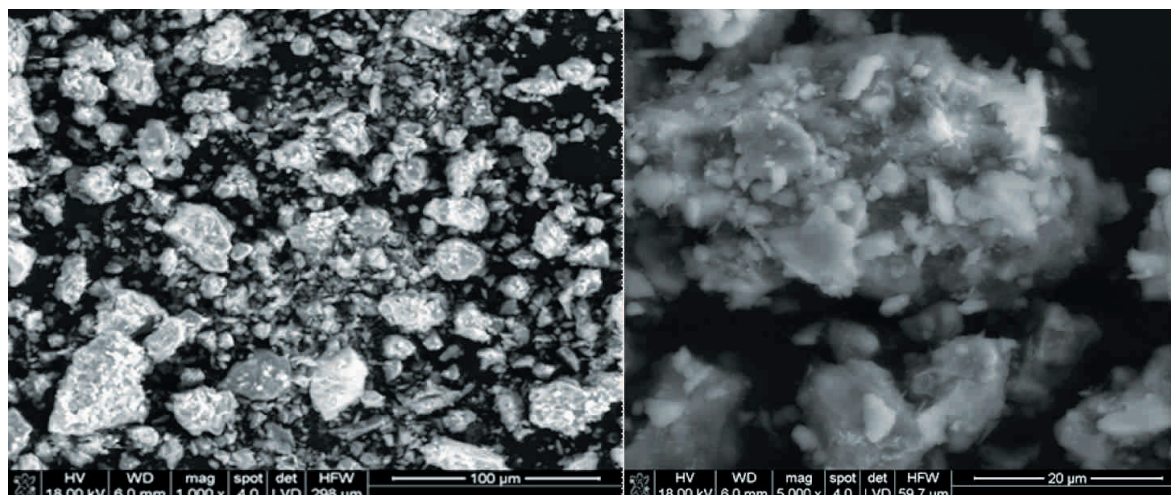
Na rycinie 2 przedstawiono schematycznie oznaczone ilości głównych składników, takich jak: straty prażenia, SiO₂, CaO, MgO w odpadach flotacyjnych pochodzących z ZWR „Polkowice”. Składniki te powinny być rozpatrywane przy wykorzystaniu odpadów flotacyjnych do produkcji spoiw wiążących.



Źródło: Ryc. 2–12 – opracowanie własne.

Ryc. 2. Zmienność zawartości poszczególnych składników w badanych odpadach flotacyjnych

Na rycinie 3 przedstawiono wyniki badań mikroskopowych próbek odpadu z ZWR „Polkowice”, które świadczą o tym, że odpad występuje w postaci drobnych ziaren o nieregularnych kształtach. Duże ziarna tworzą konglomeraty składające się z ziaren drobnych.



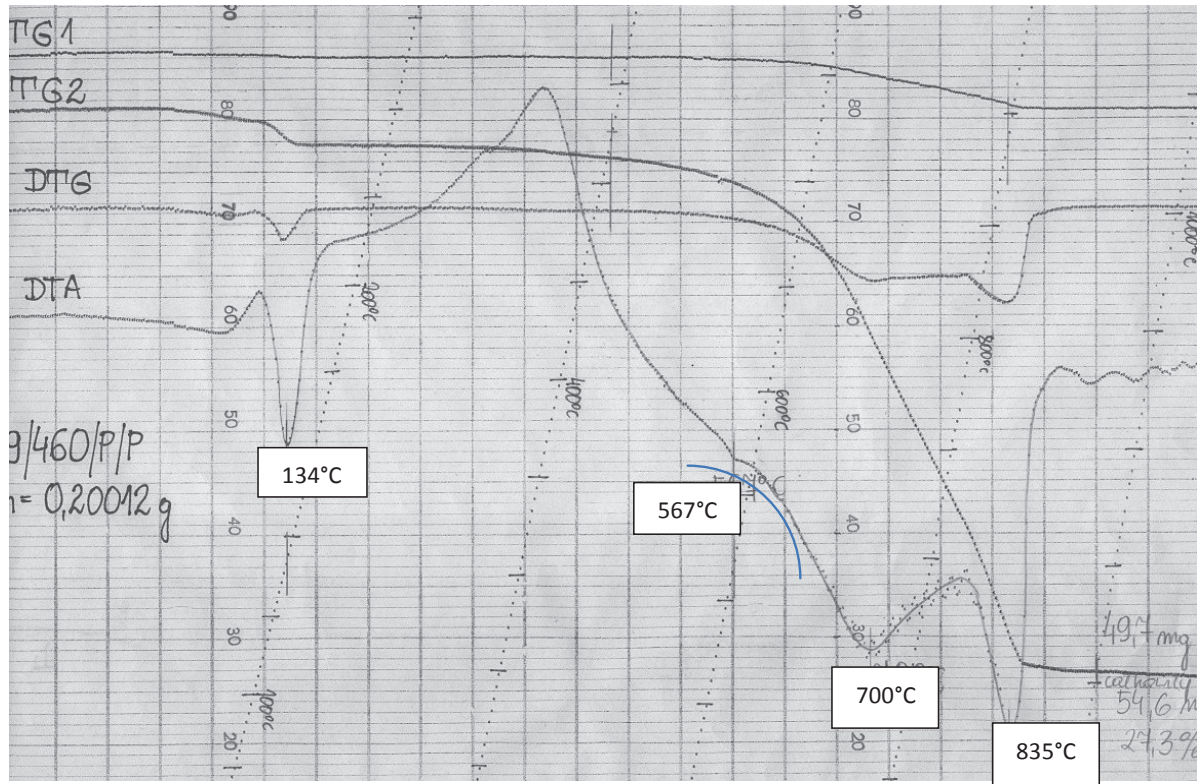
Ryc. 3. Mikroskopowy obraz odpadów flotacyjnych z ZWR „Polkowice”

Przy pomocy punktowej mikroanalizy rentgenowskiej w mikroobszarach zidentyfikowano w próbkach odpadów flotacyjnych obecność pierwiastków, takich jak: krzem, wapń, magnez, glin, potas, miedź, siarka i chlor. Spotykane są również pojedyncze ziarna występujące w postaci tzw. jaskółczych ogonów lub wydłużonych słupków, które świadczą o obecności drobnoziarnistych ziaren gipsu.

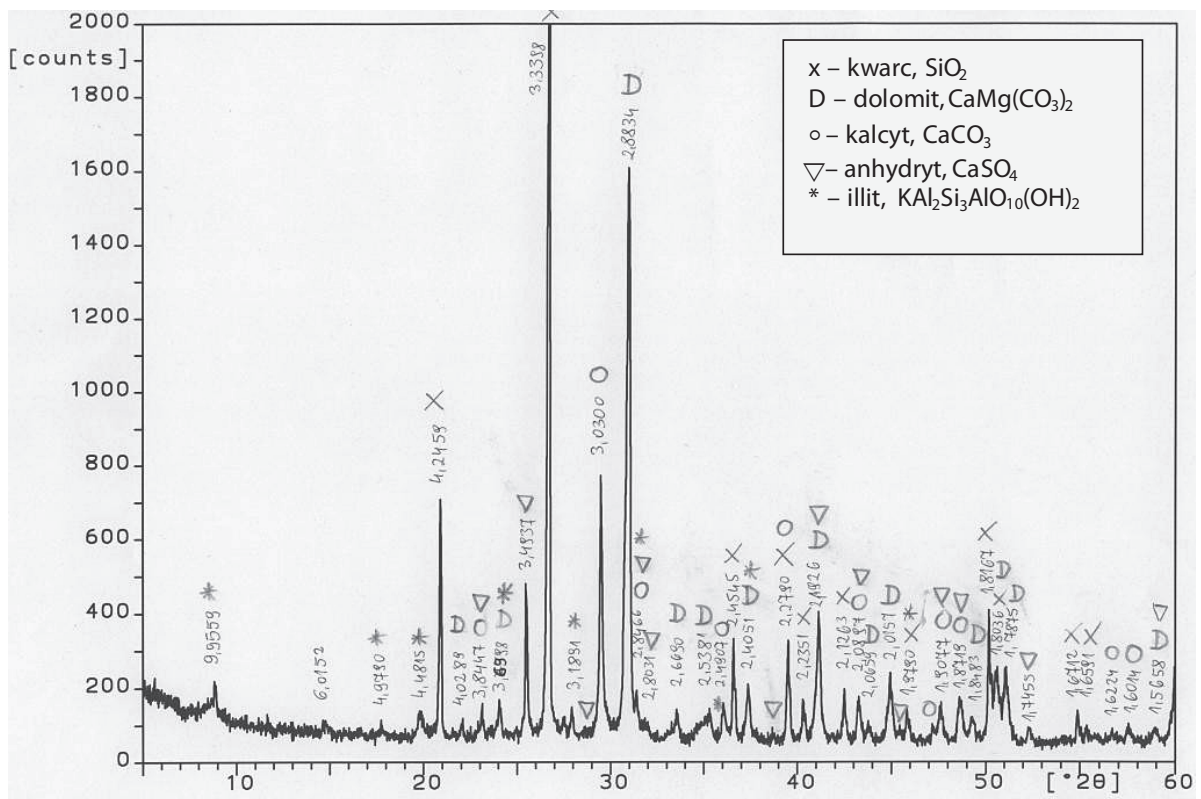
4. Ustalenie optymalnych parametrów czasu i temperatury termicznej aktywacji odpadów poflotacyjnych z ZWR „Polkowice” w warunkach laboratoryjnych

Na podstawie badań z zastosowaniem termicznej analizy różnicowej ustalono, że proces rozkładu węgla magnezu i węgla wapnia odbywa się w temperaturze od 600 do 900°C. Dla każdego rodzaju odpadu flotacyjnego w zależności od źródła pochodzenia zakres ten zmienia się w niewielkich granicach.

Na rycinach 4 i 5 przedstawiono wyniki badań próbki odpadów flotacyjnych z zastosowaniem termicznej analizy różnicowej oraz analizy dyfraktometrycznej.

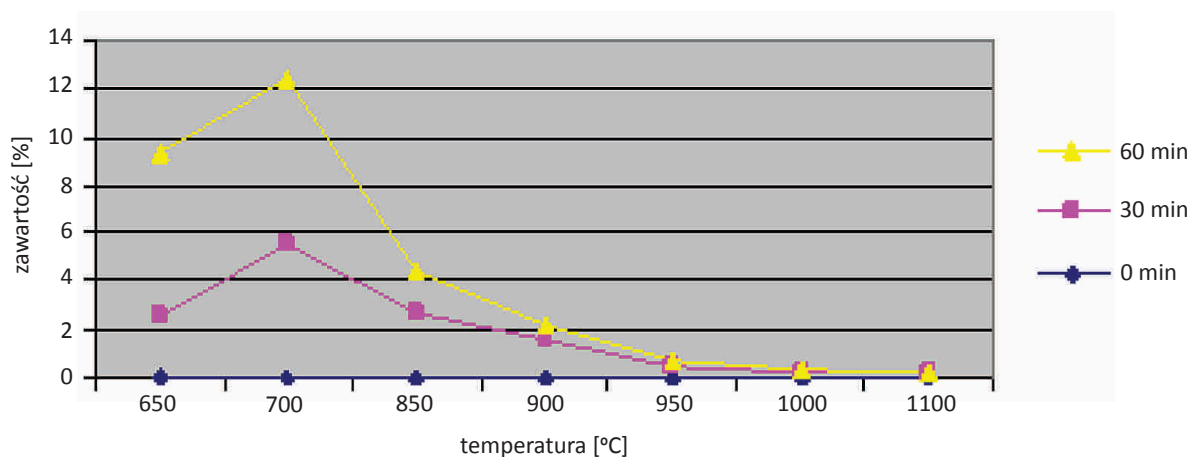


Ryc. 4. Przebieg krzywych DT, DTG i TG próbki odpadów flotacyjnych z ZWR „Polkowice”

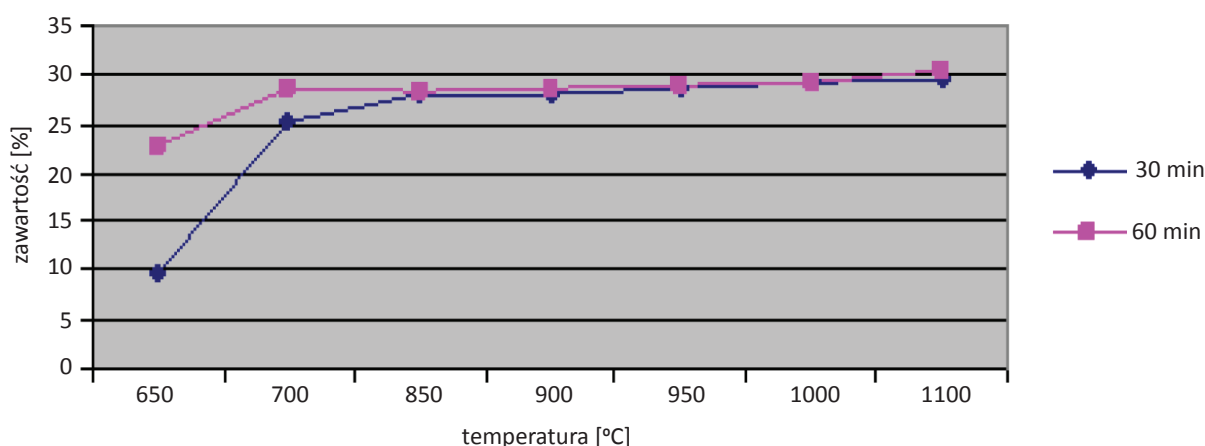


Ryc. 5. Dyfraktogram próbki odpadów flotacyjnych z ZWR „Polkowice”

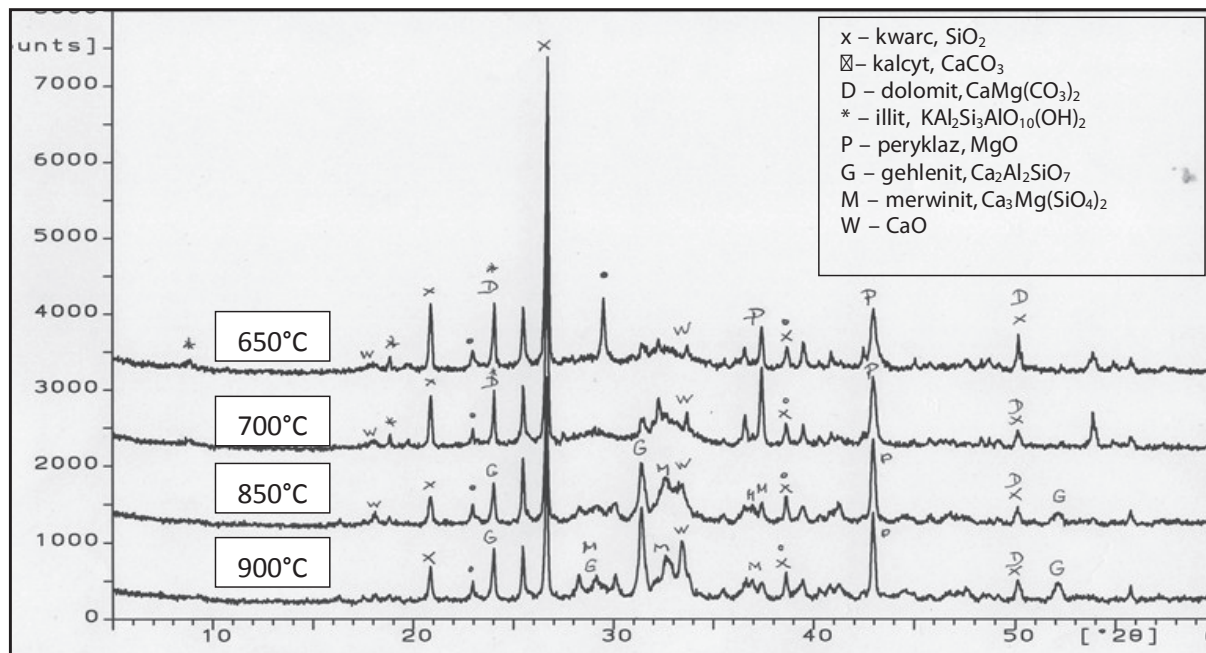
W wyniku analizy dyfraktometrycznej, na podstawie zarejestrowanych refleksów i ich intensywności, można ocenić, że odpady z ZWR „Polkowice” są bogate w kalcyt i dolomit oraz kwarc. Obok wymienionych związków krystalicznych w badanych próbkach występuje illit i bassanit. Dla określenia optymalnych warunków aktywacji termicznej wytypowanych do dalszych badań odpadów, metodami analizy chemicznej i instrumentalnej, określono zmiany poszczególnych składników próbek ze złoża „Polkowice”, wygrzewanych w piecu laboratoryjnym w zakresie od 650 do 1100°C. Oznaczenie CaO wolnego przeprowadzono według PN-EN 451-1:2004, a oznaczenie zawartości reaktywnego tlenku wapnia wykonano według PN-EN 197-1:2002 i PN-EN 196-2:2006. Na rycinach 6 i 7 przedstawiono zmianę zawartości tych składników w zależności od temperatury i czasu wygrzewania w danej temperaturze.



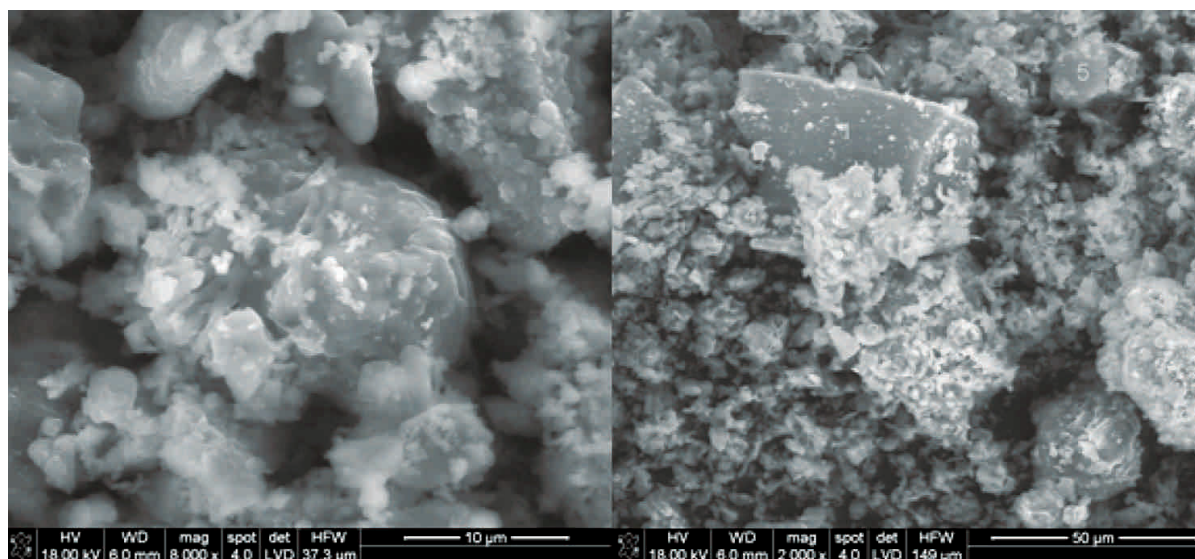
Ryc. 6. Zmiana zawartości wolnego tlenku wapnia w zależności od temperatury i czasu wygrzewania odpadów flotacyjnych z ZWR „Polkowice” w danej temperaturze



Ryc. 7. Zmiana zawartości reaktywnego tlenku wapnia w zależności od temperatury i czasu wygrzewania odpadów flotacyjnych z ZWR „Polkowice” w danej temperaturze



Ryc. 8. Analiza dyfrakcyjna próbek odpadów flotacyjnych wygrzewanych w temperaturze 650, 700, 850 i 900°C



Ryc. 9. SEM próbek odpadów flotacyjnych poddanych obróbce termicznej w temperaturze 700°C

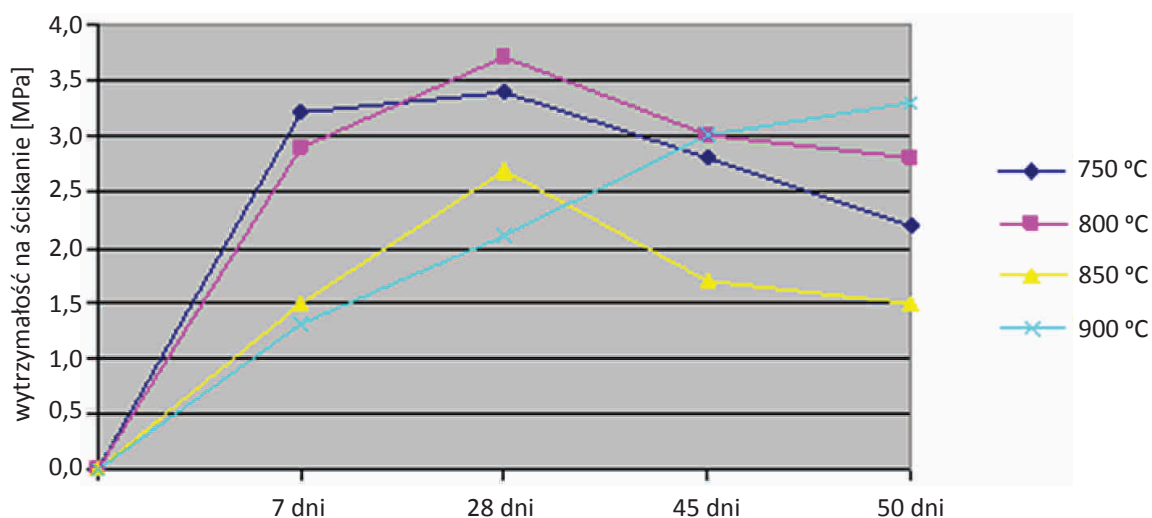
Według przeprowadzonych badań rentgenograficznych w miarę wzrostu temperatury wygrzewania zmniejsza się zawartość węglanów, dolomitu i kalcytu. W temperaturze 700°C znika refleks charakterystyczny dla tego węglanu. Podstawowymi składnikami mineralnymi materiału uzyskanego w wyniku przeprowadzonej obróbki termicznej są: wapno, peryklaz i kwarc. Poczawszy od temperatury 850°C, pojawiają się refleksy związane z obecnością merwinitu – ortorombowego krzemianu wapniowo-magnezowego. Na podstawie obecności refleksów o wartości

„d” – charakterystycznych dla gehlenitu – stwierdzono obecność tego związku w próbkach odpadów otrzymanych w temperaturze powyżej 800°C.

Ustalono, że korzystna temperatura wygrzewania i przetrzymywania odpadu flotacyjnego, dla uzyskania materiału zawierającego składniki o charakterze wiążącym, mieści się w zakresie od 700 do 850°C. W tym zakresie temperatury zachodzą procesy fizykochemiczne, w wyniku których z odpadów flotacyjnych zawierających głównie węglany, w szczególności takie jak węglan wapniowy i dolomit, powstaje materiał mineralny bogaty w reaktywne tlenki wapnia i magnezu.

Przy dalszym podwyższaniu temperatury może nastąpić rekrystalizacja amorficznych faz oraz synteza niekorzystnych związków, takich jak np. gehlenit. Temperatura zbyt wysoka może spowodować nadmierne spieczenie wapna. Wapno zbyt spieczone, tzw. martwo palone, trudno reaguje z wodą i jest przyczyną braku stałości objętości. Zbyt niska temperatura również nie jest korzystna, gdyż węglany nie ulegają całkowitemu rozkładowi.

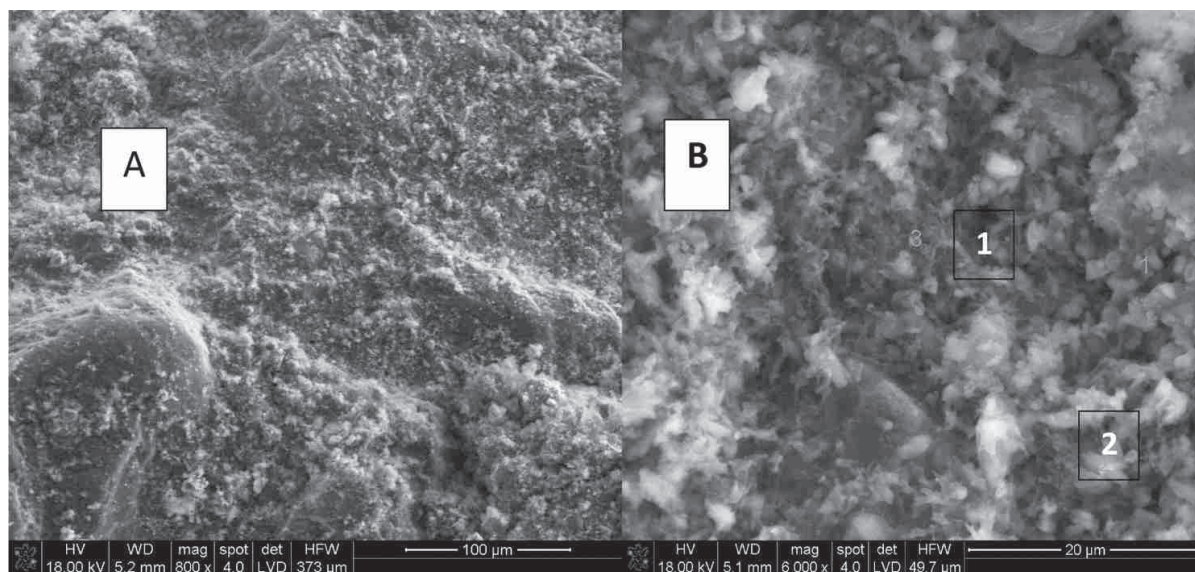
Ze względu na obecność głównych składników odpady flotacyjne po przetworzeniu termicznym porównać można do wapna hydraulicznego, mimo zbyt niskiej zawartości tlenku wapnia, zbyt wysokiej zawartości tlenku magnezu i obecności znacznych ilości kwarcu. Dlatego też do badań wytrzymałościowych wykorzystano procedury badawcze opisane w normie PN-EN 459-1:2012 – Wapno budowlane. Wymagania i kryteria zgodności. Beleczki o wymiarach 4 x 4 x 16 cm sporządzono według PN-EN 197-1:2002, stosując w miejsce cementu spoiwo z przetworzonych termicznie odpadów flotacyjnych, zarabiając je z piaskiem i wodą przy współczynniku woda/spoiwo 0,6. Po dwóch dniach beleczki rozformowywano. Próbki do badań wytrzymałościowych przechowywano w szafie klimatyzacyjnej w temperaturze 20°C, w warunkach wilgoci powyżej 90%. Na rycinie 10 przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych.



Ryc. 10. Wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających spoiwo z odpadów z ZWR „Polkowice” w zależności od temperatury obróbki termicznej

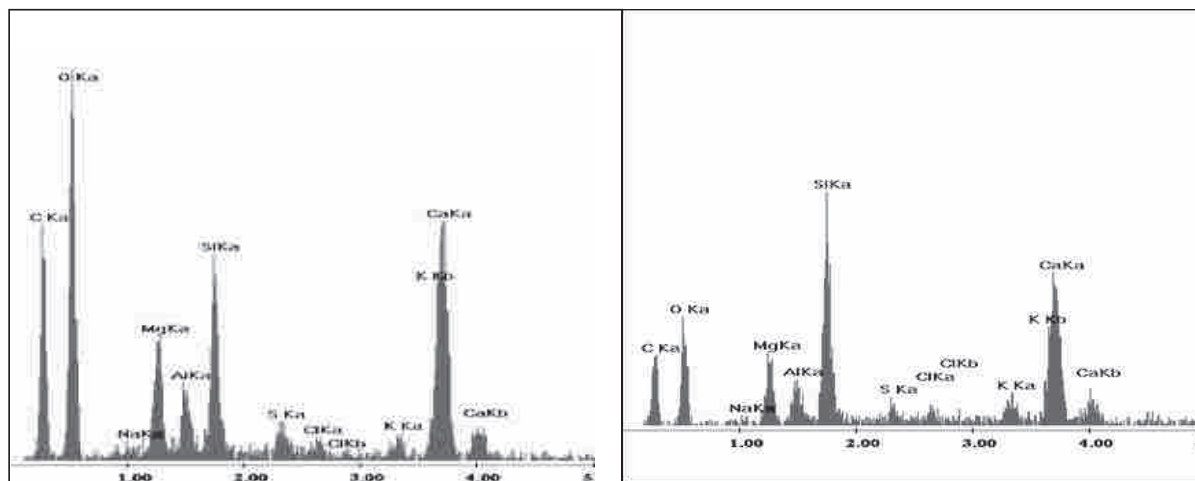
Pod względem wytrzymałościowym przetworzone termicznie odpady flotacyjne spełniają warunki dla klas HL-2 i HL-3,5, osiągając po 28 dniach odpowiednią wytrzymałość. Śledząc proces narastania wytrzymałości badanych zapraw, dostrzega się w dalszych okresach niewielki spadek wytrzymałości, co świadczy o braku odporności takiego materiału na środowisko wilgoci w przedłużającym się czasie ekspozycji w takich warunkach.

Stwardniały materiał poddano badaniom mikroskopowym. Na rycinie 11 zobrazowano mikroskopowy obraz produktów hydratacji odpadów z ZWR „Polkowice”, otrzymanych w wyniku termicznej obróbki w temperaturze 750°C, zarobionych z wodą i piaskiem, twardniejących w warunkach wilgoci w czasie 50 dni.



Ryc. 11. Mikroskopowy obraz produktów hydratacji odpadów z ZWR „Polkowice” otrzymanych w wyniku termicznej obróbki w temperaturze 750°C, twardniejących w czasie 50 dni

Na rycinie 11 a widoczna jest struktura utworzonych, uwodnionych związków, spajająca ziarna piasku. Na umieszczonym powiększeniu (ryc. 11 b) zauważalna jest struktura powstałych faz, są to bardzo drobnoziarniste, żelowate cząstki, występujące w postaci igiełek lub blaszek o zróżnicowanym kształcie i składzie. Najczęściej zawierają one krzem, wapń, magnez i glin. Spotykane są również formy z potasem i siarką. Na rycinie 12 przedstawiono wyniki analizy dyfrakto-metrycznej w punkcie 1 i 2 z ryciny 11 b.



punkt 1

punkt 2

Ryc. 12. Wyniki analizy dyfraktometrycznej w punkcie 1 i 2 z ryciny 11 b

Ze względu na złożoność procesów chemicznych i fizycznych, składających się na wiązanie i twardnienie otrzymanego spoiwa, trudna jest jego kwalifikacja, a w ślad za tym przyporządkowanie odpowiednich metod badawczych i wymagań. Biorąc pod uwagę skład mineralny spoiwa oraz wyniki przeprowadzonych badań, w procesie hydratacji powstają uwodnione fazy krzemianu wapnia i magnezu oraz glinokrzemiany.

5. Podsumowanie

Spoiwo otrzymane w wyniku termicznego przetwarzania odpadów flotacyjnych stanowi wielofazowy układ, w którym dominującymi składnikami są kwarc oraz tlenki wapnia i magnezu.

W procesie tworzenia się takiego materiału wyróżnić można następujące etapy:

- odwodnienie gipsu i dehydratacja minerałów ilastych,
- spalanie składników palnych występujących w odpadzie,
- rozkład dolomitu,
- kalcynacja węgla wapnia,
- przemiany polimorficzne niektórych związków,
- synteza nowych związków – powstawanie gehlenitu i krzemianów wapniowych.

Niektóre z tych procesów zachodzą równocześnie. Reakcje przebiegają bez udziału fazy ciekłej, postęp procesu i szybkość reakcji zależą od składu mineralnego wyjściowych odpadów, stopnia rozdrobnienia, czasu przebywania w poszczególnej temperaturze. Potwierdzają to przeprowadzone badania, które wy-

kazały, że w miarę zwiększania czasu przetrzymywania próbek w poszczególnej temperaturze zwiększa się udział produktów reakcji wówczas zachodzących. Stopień przemiany można śledzić na podstawie zawartości wolnego tlenku wapnia, reaktywnego tlenku wapnia oraz składu fazowego produktów powstałych w wyniku wygrzewania odpadów flotacyjnych w danej temperaturze.

Specyficznymi cechami materiału, oprócz właściwości wiążących wynikających z obecności aktywnych tlenków wapnia i magnezu, są właściwości pucolanowe, uzyskane w wyniku procesu dehydroksylacji składnika glinokrzemianowego. Natomiast ze względu na nabyte w wyniku obróbki termicznej specyficzne cechy i właściwości, odpady flotacyjne po termicznej aktywacji mogą być użyte w wielu zastosowaniach. Dotychczasowe badania prowadzone przez autorkę niniejszego artykułu wskazują na możliwości wykorzystania takiego materiału do produkcji spoiw drogowych, spoiw do zestalania materiałów podsadzkowych i stabilizacji oraz jako materiał zawierający aktywne tlenki wapnia i magnezu w celach ochrony środowiska, np. do odsiarczania spalin oraz higienizacji osadów ściekowych [9].

Otrzymany materiał nie został dotychczas opisany, nie był i nie jest również produkowany ani stosowany w kraju, dlatego stanowił przedmiot zgłoszenia patentowego z dnia 30 grudnia 2009 r. nr P390084 – Sposób otrzymywania mineralnego materiału wiążącego z odpadów flotacyjnych rud miedzi, na które to zgłoszenie w 2015 r. został udzielony patent [10].

Literatura

- [1] <http://www.cuprum.wroc.pl/upfiles/art> (25.11.2016).
- [2] Ł u s z c z k i e w i c z A., *Koncepcje wykorzystania odpadów flotacyjnych z przeróbki rud miedzi w regionie legnicko-głogowskim*, „Inżynieria Mineralna” 2000, nr 1, s. 25–35.
- [3] <http://www.dhvhydroprojekt.com.pl/Obiekt-Unieszkodliwiania-Odpadow-Wydobywczych-Zelazny-Most> (25.11.2016).
- [4] S o b c z y k D., S o c h a D., W i e c k o w s k a J., Wykorzystanie odpadów poflotacyjnych w drogownictwie, „Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Konferencje” 2004, Vol. 107, nr 39, s. 19–26.
- [5] B u t r a J., D e b k o w s k i R., S z c z a p J., Koncepcja zagospodarowania odpadów flotacyjnych i przeróbki rud miedzi w technologii doszczelniania starych zrobów zwalowych w kopalniach LGOM, [w:] *Materiały VI Konferencji Zagospodarowanie odpadów mineralnych*, Wisła, czerwiec 2000, maszynopis w posiadaniu autorki.
- [6] R a j c z y k K., J a s i ń s k i A., P i ą t k o w s k i J., Z i o m b e r A., *Specyficzne właściwości odpadów wytwarzanych w KGHM źródłem możliwości gospodarczego ich wykorzystania*, [w:] *IX Konferencja Problemy zagospodarowanie odpadów*, Wisła 2004, kom. nauk. A.W. Jasiński i in., AGOS-GEMES Sp. z o.o., Katowice 2004, s. 97–107.
- [7] A l p I., D e v e c i H., S ü n g ü n H., *Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production*, „Journal of Hazardous Materials” 2008, Vol. 159, No. 2/3, s. 390–395.

[8] <https://www.google.pl/search?q=sk%C5%82adowisko+rudna+zelazny+most&client=firefox> (25.11.2016).

[9] R a j c z y k K., Opracowanie spoiwa mineralnego w oparciu o przetworzone termicznie odpady flotacyjne powstające w KGHM Polska Miedź S.A., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska, Opole 2009 (9/460/P).

[10] Patent PL 222233: Sposób otrzymywania mineralnego materiału wiążącego z odpadów flotacyjnych rud miedzi. Twórcy wynalazku: Krystyna Rajczyk. Uprawniony z patentu: KGHM METRACO SPÓŁKA AKCYJNA.

KRYSTYNA RAJCZYK

MINERAL BINDER BASED ON THERMALLY PROCESSED FLOATING
TAILINGS ORIGINATED FROM KGHM POLSKA MIEDŹ S.A.

Keywords: floating tailings, tailings impoundment lake „Żelazny most”, mineral binder.

The results of possibility of management the floating tailings, from KGHM Polska Miedź S.A., to production binders were presented in this article. The monitoring of the tailings from „Rudna” and „Polkowice” deposit was carried out. Furthermore the most proper tailings under mineral and chemical composition were selected. The chemical and mineral composition of tailings selected to tests was determined by analytical and instrumental methods. What is more, the physicochemical changes and reactions occurred during the process of heat treatment the floating tailings between 650 and 1100°C was determined by the same methods. The conditions of heat treatment to achieving the active hydraulically material was established. The physicochemical properties and material's strength, received in different temperatures, were presented.