

Spoiwo mineralne uzyskane w wyniku prażenia odpadów flotacyjnych powstających w KGHM POLSKA MIEDŹ S.A.

Mineral binder obtained by burning of flotation wastes from copper ore in KGHM POLSKA MIEDŹ S.A.

1. Wstęp

Ze względu na duże ilości powstających przy produkcji miedzi odpadów flotacyjnych wykorzystanie ich jest niezmiernie ważnym zagadnieniem. Stąd też w kraju i na świecie podejmowane są badania zmierzające do opracowania nowych kierunków ich zagospodarowania.

Odpady flotacyjne są dominującym rodzajem odpadów powstających w KGHM w procesie wzbogacania rud miedzi i stanowią około 94% ich masy. Są to odpady mineralne złożone z rozdrobnionych skał, obojętne dla środowiska. Zawierają niewielkie ilości węgla organicznego, występującego w postaci związków bitumicznych, oraz metali, między innymi szlachetnych.

Skład chemiczny i mineralny odpadów flotacyjnych zależy od rodzaju rudy. W procesie flotacji odzyskuje się przede wszystkim minerały zawierające miedź oraz inne minerały siarczkowe, których zawartość w rudzie jest stosunkowo niska. Z tego powodu odpady flotacyjne zarówno pod względem składu chemicznego jak i mineralogicznego są zbliżone do surowca poddawanego procesowi flotacji (1, 2).

W odpadach powstających w procesie flotacji rudy piaskowcowej w kopalniach „Rudna” i „Lubin” przeważa kwarc – 44,4%, a zawartość węglanów jest mniejsza: dolomitu około 30%, a kalcytu 8%. Odpady piaskowcowe zawierają około 50% SiO₂, 13% CaO i 7% MgO, natomiast drobnoziarniste odpady węglanowe z kopalni Polkowice zawierają około 24% CaO, 20% SiO₂ i więcej od 5% MgO (3).

Odpady flotacyjne, które mają dużą zawartość krzemionki i wapnia wskazują na możliwość ich wykorzystania do produkcji materiałów budowlanych. Prowadzone od wielu lat badania wykazały jednak brak opłacalności ich wykorzystania do produkcji cementu, kruszyw lekkich i betonu komórkowego. Jednym z ważnych zastosowań była próba wykorzystania odpadów flotacyjnych w mieszaninie z popiołami lotnymi do produkcji nowego materiału budowlanego zwanego betonem górniczym (3) oraz mączki mineralnej – skład-

1. Introduction

The usage of flotation wastes is extremely important issue due to large amount of these wastes generated in copper production. For this reason, both Poland and other countries carry out studies aiming to develop the new directions of their management.

Flotation wastes are dominant type of wastes produced in KGHM in process of copper ore enrichment and they constitute about 94% of their mass. They are mineral wastes composed of crushed rocks, neutral for the environment. They contain small amounts of organic carbon, occurring in the form of bituminous compounds, as well as metals, including noble ones.

Chemical and mineral compositions of flotation wastes depend on the ore type. Mostly minerals containing copper and other sulphide minerals, which content in the ore is relatively low, are recovered in flotation process. Hence, flotation wastes are similar to raw material subjected to flotation process both in terms of chemical and mineralogical composition (1, 2).

Wastes formed in flotation process of sandstone ore in “Rudna” and “Lubin” mines, contain primarily quartz – about 44%, and a little lower carbonates content: about 30% of dolomite, and 8% of calcite. Sandstone wastes chemical composition contain about 50% of SiO₂, 13% of CaO and 7% of MgO, while fine-grained carbonate wastes from “Polkowice” mine contain about 30% of SiO₂, 24% of CaO, 20% of SiO₂ and about 9% of MgO (3).

Flotation wastes with high silica and calcium content indicate the possibility of their usage for building materials production. However, the studies, which have been conducted for many years were showing that their usage for cement, lightweight aggregates and autoclaved aerated concrete production is unprofitable. One of the important step was the attempt of usage of flotation wastes in the mix with fly ash for production of new building material called mining bentonite (3) and for mineral powder production as the component of bituminous mass, used in road construction. Durability of road pavements from that material is better compared to conventional

nika mas bitumicznych, stosowanych w budownictwie drogowym. Trwałość nawierzchni drogowych z takiego materiału jest większa niż tradycyjnych mączek, produkowanych głównie z drobnoziarnistych skał wapiennych (4).

Odpady flotacyjne mogą być wykorzystane w niektórych technologiach górniczych, na przykład do uszczelniania zrobów zwalowych, wypełniania podsadzkami pustek poeksploatacyjnych (5) oraz jako składnik mieszanin podsadzkowych, zawierających spoiwo wiążące (6). Przeprowadzono również badania nad możliwością wykorzystania odpadu flotacyjnego w mieszaninie z żużlem pomiedziowym do produkcji klinkieru cementowego (7).

Pomimo licznych badań i wielu opracowanych rozwiązań znaczne ilości odpadu pozostają niewykorzystane, a rocznie przybywa ich około 29 mln. ton. Niewykorzystane odpady deponowane są na hałdzie „Żelazny Most” (8). Obecnie jest to największe składowisko w Europie, budzący duże zainteresowanie zarówno w kraju jak i za granicą

Przedstawione problemy gospodarki takimi odpadami jak odpady flotacyjne z przeróbki rud miedzi pokazały jak ważnym problemem jest ich gospodarcze wykorzystanie. Stąd też wszelkie działania zmierzające do zwiększenia możliwości ich zagospodarowania oraz podejmowane w tym zakresie badania mają duże znaczenie.

2. Materiały

Przeprowadzone badania składu chemicznego odpadów flotacyjnych, pokazały, że odpady te wykazują dużą zmienność składu nie tylko w zależności od złoża, z którego prowadzona jest eksploatacja rudy lecz również w obrębie jednego złoża. Ocena składu chemicznego odpadów flotacyjnych obejmowała próbki odpadów flotacyjnych pobierane z procesu wzbogacania rudy z kopalni „Rudna” i „Polkowice”, w okresie trzech miesięcy. Na podstawie wykonanych analiz uznano, że najbardziej przydatne dla uzyskania spoiwa wiążącego są odpady ze znaczną zawartością węglanów. W związku z tym dalszymi badaniami objęto odpady flotacyjne z kopalni „Polkowice” W tablicy 1 podano średni skład chemiczny tych odpadów.

Na rysunku 2 przedstawiono zawartość najważniejszych składników odpadów węglanowych ze złoża „Polkowice” oraz piaskowcowych ze złoża „Rudna”.

Tablica 1 / Table 1

ŚREDNI SKŁAD CHEMICZNY WĘGLANOWYCH ODPADÓW FLOTACYJNYCH
AVERAGE CHEMICAL COMPOSITION OF CARBONATE FLOTATION WASTES

Rodzaj odpadu poflotacyjnego Type of flotation waste	Składniki, % masy / Components, % by mass										
	Strata prażenia L.O.I.	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

powders, produced mainly from fine-grained limestone (4).

Flotation wastes can be used in some mining technologies, for example for grouting in caving area, filling post-exploitation voids by the backfill (5) and as component of backfill mixes, containing the binder (6). Studies concerning the possibility of the usage of flotation waste in mix with copper slag for clinker production were also conducted (7).

Despite numerous studies and many developed solutions, significant amounts of this waste are unused, and independently that about 29 million tons are accumulate every year. Unused wastes are deposited on the dump “Żelazny Most” (8). Nowadays, it is the biggest landfill in Europe, arousing great interest both in Poland and abroad.

Presented problem of the management of flotation wastes from copper ore processing shown how important problem is their usage. Hence, all operations aimed at increasing of possibilities of their utilization and studies conducted in this field have the great importance.

2. Materials

Conducted long time monitoring of chemical composition of flotation wastes have shown, that these wastes exhibit high composition variability, not only depending on the deposit, from which ore have been mining, but also within one deposit. The assessment of chemical composition of flotation wastes included flotation wastes sampled from process of copper ore enrichment from „Rudna” and „Polkowice” mines, within three months. On the basis of chemical analyses, the author decided, that the most useful for the binder production are the wastes with significant amount of carbonates. Therefore, flotation wastes from „Polkowice” mine were selected for further studies. Average chemical composition of this waste is given in Table 1.

Fig. 1 shows the content of the most important components of carbonate wastes from „Polkowice” deposit and sandstone wastes from „Rudna” deposit.

X-ray analyses of these wastes were showing, that waste „Polkowice” has the high content of calcite and dolomite, as well as quartz. Beyond these minerals, the occurrence of illite was also detected.

Analizy rentgenowskie próbek tych odpadów wykazały, że odpad „Polkowice” zawiera dużo kalcytu i dolomitu oraz kwarcu. Obok tych minerałów w odpadach stwierdzono występowanie illitu.

Odpady flotacyjne zawierają także pierwiastki śladowe, głównie Mn, Cu, Cr, Cd, Ni i Zn. Przeprowadzone badania, których wyniki przedstawiono w tabelicy 2 wykazały, że te pierwiastki śladowe są trudne do wylugowania.

Badania składu ziarnowego próbek odpadów metodą laserową wykazały, że udział ziaren mniejszych od 20 µm przekracza 60%, a powierzchnia właściwa wynosi około 600 m²/kg. Jest to więc materiał o bardzo dużym rozdrobnieniu, a jego gęstość wynosi 2,76 g/cm³. Na rysunku 2 pokazano przykładowe obrazy próbek odpadu pod mikroskopem świetlnym, z których wynika, że składają się one z ziarenek o nieregularnym kształcie. Bardzo często duże ziarna są konglomeratami drobnych ziarenek.

3. Ustalenie warunków prażenia węglanowego odpadu flotacyjnego

W celu ustalenia korzystnych warunków prażenia węglanowego odpadu flotacyjnego określono rentgenograficznie jakościowy skład fazowego próbek wygrzewanych w piecu laboratoryjnym w kilku temperaturach, a mianowicie 650°C, 750°C, 850°C i 900°C i przetrzymywanych w tych temperaturach przez 60 minut. Na rysunku 3 pokazano dyfraktogramy próbek odpadu otrzymanych przez prażenie w kilku temperaturach.

Jak można było oczekiwać w temperaturze 850°C rozkładowi ulegają kalcyt i dolomit. Podstawowymi fazami w próbkach odpadu prażonych w tej temperaturze są; tlenek wapnia, peryklaz, kwarc. Poczynając od temperatury 850°C pojawiają się refleksy gehlenitu i merwinitu, które nie reagują z wodą.

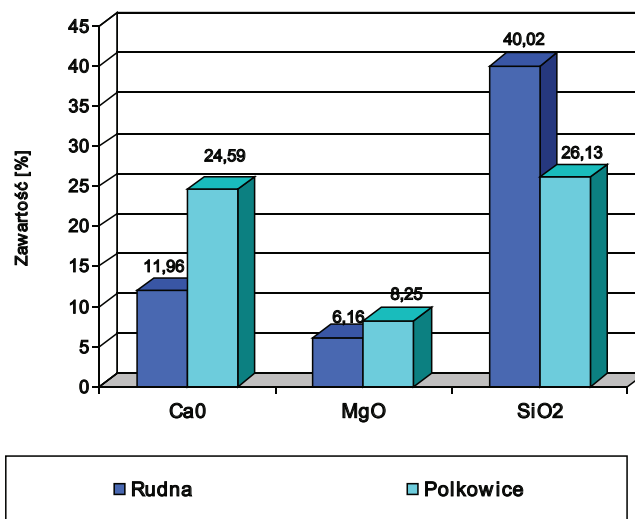
Na rysunku 4 przedstawiono mikroskopowy obraz próbek odpadu flotacyjnego prażonego w temperaturze 750°C.

Tablica 2 / Table 2

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W SUCHEJ MASIE ODPADU ORAZ W EKSTRAKCIE

CONTENT OF HEAVY METALS IN DRY MASS OF WASTE AND IN LEACHING EXTRACTS

Oznaczany pierwiastek Determined element	Zawartość pierwiastka/Element content	
	W suchej masie odpadu In dry mass of waste %	W ekstrakcie In leaching extract mg/l
Cd	<0,0004	<0,008
Co	<0,0024	0,054
Cu	0,2614	0,419
Cr	0,0049	0,111
Mn	0,3940	0,831
Ni	0,0027	0,105
Pb	0,0305	<0,063
Zn	0,0073	0,079

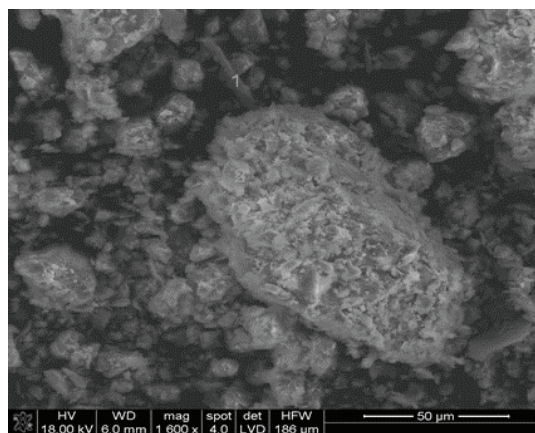
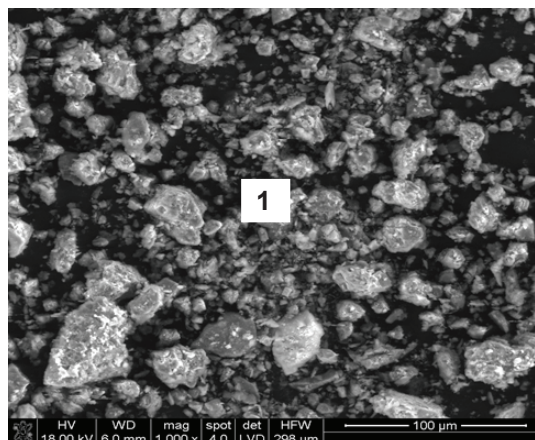


Rys. 1. Zawartość SiO₂, CaO i MgO w odpadach flotacyjnego ze złoża „Rudna” i „Polkowice”

Fig. 1. SiO₂, CaO and MgO contents in flotation wastes from „Rudna” and „Polkowice” deposits

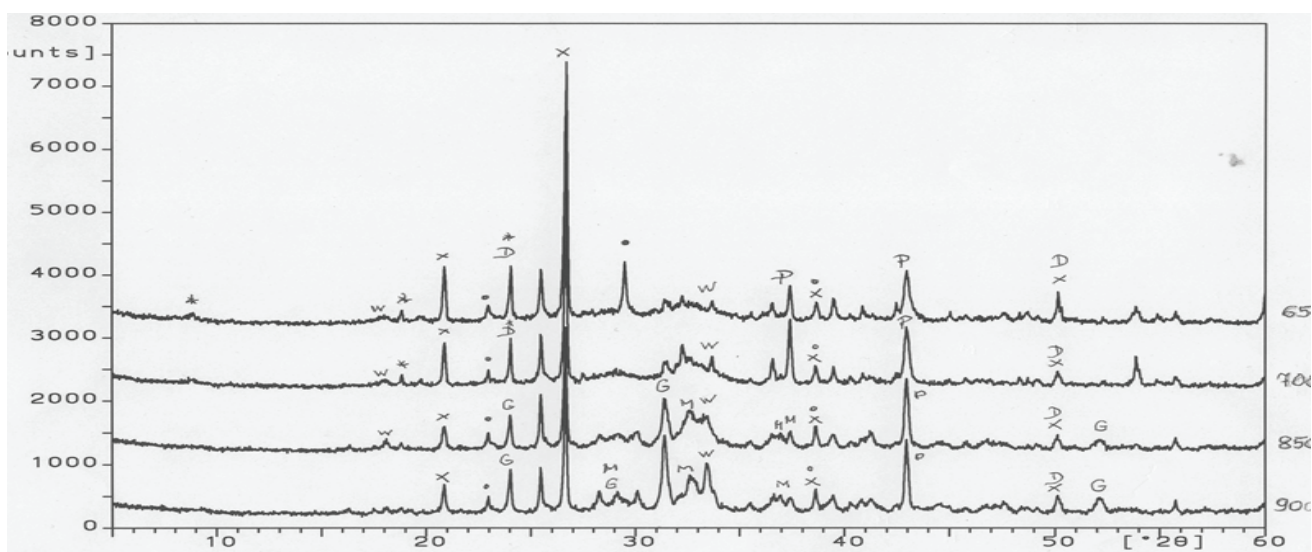
Flotation wastes contain also trace elements, mainly Mn, Cu, Cr, Cd, Ni and Zn. Conducted studies, which results are presented in Table 2 have shown, that these trace elements are difficult to leach.

The examination of particle size distribution of waste samples with laser method has shown that content of grains smaller



Rys. 2. Mikrostruktura odpadu flotacyjnego pod mikroskopem

Fig. 2. Microstructure of flotation waste under the microscope



Rys. 3. Dyfraktogramy próbek odpadu flotacyjnego prażonych w różnych temperaturach;
X – kwarc, • – kalcyt, D – dolomit, * – illit, P – peryklaz, G – gehlenit, M – merwinit, W – tlenek wapnia, A – anhydryt

Fig. 3. XRD patterns of the samples of flotation waste burned at different temperatures;
X – quartz, • – calcite, D – dolomite, * – illite, P – periclase, G – gehlenite, M – merwinite, W – calcium oxide, A – anhydrite

Obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbek odpadu flotacyjnego prażonego w temperaturze 750°C wykazały występowanie konglomeratów stanowiących skupiska drobnych ziarenek CaO pseudomorfozy po ziarnach kalcytu, a także aglomeraty złożone z krzemu i glinu, powstałe w wyniku dehydroksylacji minerałów ilastych. Spotyka się również drobne ziarna peryklazu. Sporadycznie spotykane są maleńkie, okrągłe ziarenka zawierające krzem, wapno i magnez, które odpowiadają powstałym w tym zakresie temperatur fazom gehlenitu oraz merwinitu.

Badania wytrzymałości spoiw uzyskanych przez prażenie w temperaturach 750°C, 800°C, 850°C i 900°C przeprowadzono zgodnie z normą PN EN 459-1, Wapno budowlane. Beleczki o wymiarach 4x4x16 cm z zaprawy z piaskiem normowym, przy stosunku woda/spoiwo wynoszącym 0,6. Po dwóch dniach beleczki rozformowywano. Próbki do badań wytrzymałości dojrzewały w szafie klimatyzacyjnej w temperaturze 20°C i wilgotności względnej większej od 95%. Na rysunku 5 przedstawiono wytrzymałość uzyskanych beleczek po różnym czasie twardnienia.

Próbki zapraw ze spoiwa otrzymanego w temperaturze 750°C, 800°C i 850°C, dojrzewające w powietrzu o dużej wilgotności wykazują niewielki spadek wytrzymałości po 45 dniach twardnienia. Natomiast próbka zaprawy prażonej w temperaturze 900°C ma inny przebieg zmian wytrzymałości: w okresie do 28 dni ma najmniejszą wytrzymałość w porównaniu do pozostałych próbek, jednak jej wzrost następuje w całym badanym okresie twardnienia, co powoduje, że po 50 dniach twardnienia ma największą wytrzymałość. Można przypuszczać, że wzrost temperatury prażenia próbek odpadu do 900°C powoduje uzyskanie przez spoiwo słabych właściwości hydraulicznych. Wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga dalszych badań.

Na rysunku 6 pokazano mikrostrukturę próbki zaprawy ze spoiwa uzyskanego z odpadu prażonego w temperaturze 750°C, przecho-

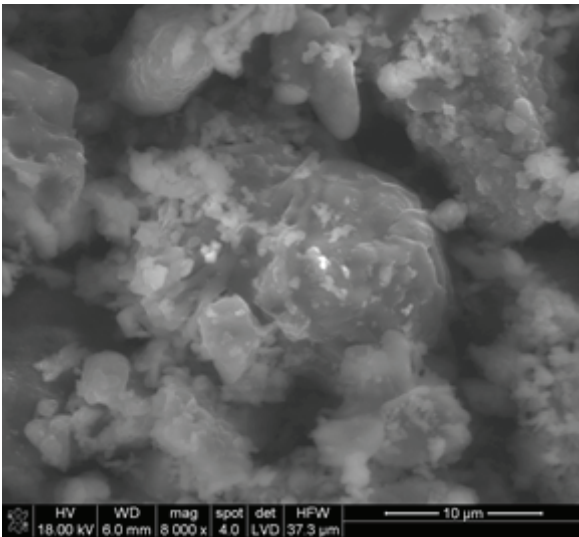
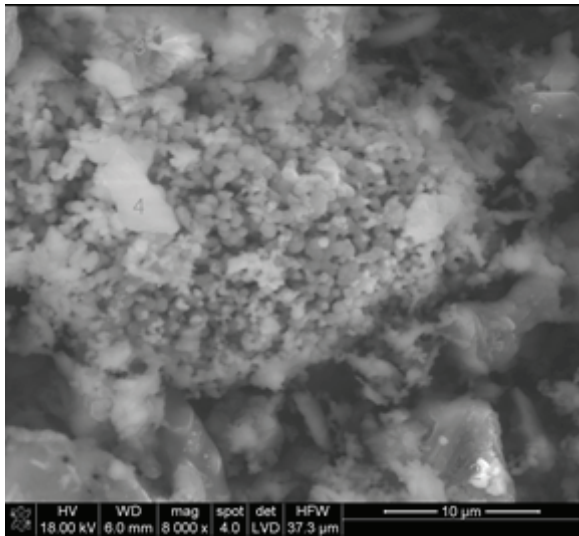
than 20 µm exceeds 60%, and specific surface area is about 600 m²/kg. Thus, it is a very fine-grained material, and its density is 2.76 g/cm³. Fig. 2 presents the exemplary images of waste samples under the light microscope, which are showing, that they consist of irregularly shaped grains. Large grains are very often conglomerates of small grains.

3. Determination of the burning conditions of carbonate flotation waste

In order to determine the favourable burning conditions of carbonate flotation waste, qualitative phase composition of samples heated in laboratory furnace at different temperatures, namely 650°C, 700°C, 850°C and 900°C for 60 minutes, was carried out by X-ray diffraction. In Fig. 3 X-ray patterns of flotation waste samples, burned at these temperatures are shown.

As it could be expected, calcite and dolomite are decomposed at temperature of 850°C. Basic phases in burned waste samples are: calcium oxide, periclase and quartz. Starting from temperature of 850°C, peaks of gehlenite and merwinite, which do not react with water, appeared. Fig. 4 presents the microscopic image of flotation waste samples burned at temperature of 750°C.

The observations of flotation waste sample burned at temperature of 750°C under the scanning electron microscope have shown the occurrence of conglomerates of fine particles of CaO, pseudomorphose after calcite grains, and also agglomerates composed of silicon and aluminium, formed from the clay minerals dehydroxylation products. Fine particles of periclase are also found. Tiny, round grains containing silicon, calcium and magnesium, which correspond to gehlenite and merwinite, formed in this temperature range, are rarely found.



Rys. 4. Mikrostruktura próbek odpadu flotacyjnego prażonego w temperaturze 750°C. Na dolnym rysunku widoczny duży konglomerat ziarenek CaO, pseudomorfoza po kalcycie

Fig. 4. Microstructure of flotation waste samples burned at temperature of 750°C. Large conglomerate of CaO particles, pseudomorphose after calcite, is visible on the bottom image

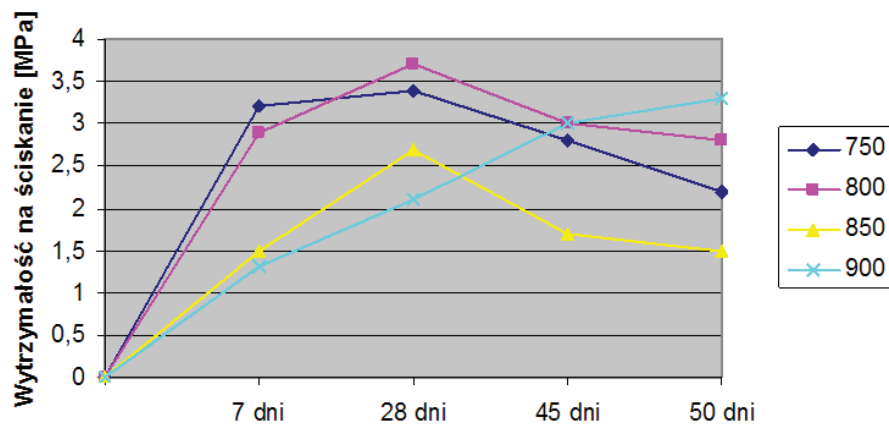
Favourable burning temperature of carbonate flotation waste, determined based on the obtained results, and ensuring, that obtained product contained air binders, is at a temperature range between 750°C and 850°C. In this temperature range, reactive calcium and magnesium oxides are formed as a result of carbonates decomposition. Inert phases of gehlenite and merwinite are formed at higher temperatures. Lower temperature is also not preferred, because carbonates are only partially decomposed.

Compressive strength tests of the binders burned at 750°C, 800°C, 850°C and 900°C were conducted according to PN EN 459-1 Building lime. Bars with dimensions of 4x4x16 cm were prepared from the mortar with standard sand and water/binder ratio of 0.6. Bars were demoulded after two days. Samples were cured in climatic chamber at temperature of 20°C and relative humidity higher than 95%. Compressive strength of the bars after various hardening periods is presented on Fig. 5.

Mortars cured in climatic chamber in the air with high humidity exhibit decrease of compressive strength after 28 days of curing, which is probably caused by mortar expansion [Table 3]. The reason of these changes requires further studies. However, mortar burned at temperature of 900°C is showing different strength development; it has the lowest compressive strength compared to other samples in the period of 28 days, but it is increasing after longer time, during whole studied hardening period, and is reaching the highest strength after 50 days of hardening. It can be assumed, that the increase in burning temperature of waste samples to 900°C causes, that the binder has weak hydraulic properties. Explanation of this issue also requires further studies.

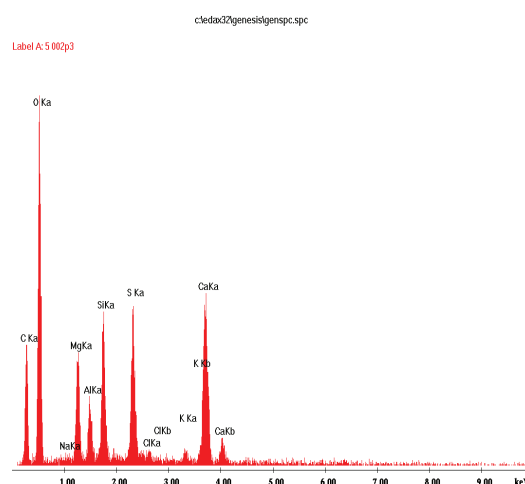
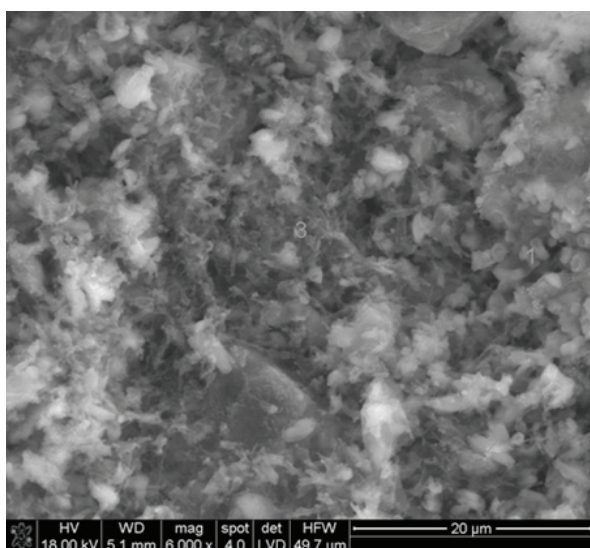
Fig. 6. shows microstructure of mortar of the binder obtained from the waste burned at temperature of 750°C, after 50 days of hardening in climatic chamber. Microstructure is relatively homogeneous and microanalysis is showing, that it consists of many poorly formed hydrate phases, which include C-S-H, AFm and brucite.

Binders from flotation waste burned at different temperature have a very short setting time, and increase of burning temperature causes shortening of the initial setting time [Table 3].



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z prażonego odpadu flotacyjnego

Fig. 5. Compressive strength of mortars from burned flotation waste



Rys. 6. Mikrostruktura spoiwa z odpadu prażonego w temperaturze 750°C; Mikroanaliza rentgenowska w mikroobszarze 1

Fig. 6. Microstructure of the binder from the waste burned at 750°C; X-ray microanalysis of the binder, point 1

wywanej w szafie klimatyzacyjnej przez okres 50 dni. Widoczna mikrostruktura jest stosunkowo jednorodna, a zamieszczona mikroanaliza pokazuje, że składa się ona z mieszaniny wielu słabo wykształconych faz hydratów, do których należą C-S-H, AFm i brucyt.

Spoiwo otrzymane przez prażenie odpadu flotacyjnego ma bardzo krótki początek wiązania. Wzrost temperatury prażenia powoduje dalsze skrócenie początku wiązania [tablica 3].

W oparciu o wyniki badań laboratoryjnych ustalono, że korzystna temperatura prażenia węglanowego odpadu flotacyjnego, zapewniająca uzyskania produktu zawierającego składniki wiążące, przypada w zakresie temperatur od 750°C do 850°C. W tym zakresie temperatur zachodzą procesy fizykochemiczne, w wyniku których z odpadów flotacyjnych zawierających głównie węglany, w szczególności kalcyt i dolomit, powstaje spoiwo bogate w reaktywne tlenki wapnia i magnezu. Powyżej temperatury 850°C istnieje możliwość powstawania znacznych ilości nie reagujących z wodą związków, na przykład gehlenitu oraz mniej aktywnego tlenku wapnia i peryklast. Zbyt niska temperatura również nie jest korzystna, gdyż węglany ulegają tylko częściowemu rozkładowi.

4. Produkcja spoiwa wiążącego z odpadu flotacyjnego w warunkach półtechnicznych

Do prażenia wysuszonego i zgranulowanego odpadu flotacyjnego zastosowano piec obrotowy o długości 7 m i średnicy 0,39 / 0,54 m, który ma wydajność 50 kg/h. Piec ten ma krótką strefę chłodzenia, pod palnikiem. Piec opalany jest olejem opałowym. Podczas próby utrzymywano w strefie spiekania temperaturę wahającą się w zakresie 750°C-850°C. Na rysunku 7 pokazano zgranulowany odpad w strefie kalcynacji w piecu.

W porównaniu do materiału otrzymanego w piecu laboratoryjnym produkt z pieca obrotowego był bardziej jednorodny, a węglany

4. Production of binder from flotation waste in semi-technical scale

Rotary kiln with length of 7 m and diameter of 0.39/0.54 m, and capacity of 50 kg/h, was used for burning of dried and granulated flotation waste. This rotary kiln has short cooling zone, just under the burner pipe. Fuel oil is used as a fuel in this rotary kiln. Temperature in the range of 750°C-850°C was keeping in sintering zone, during the experiment. On the Fig. 7 the granulated flotation waste in the calcination zone of rotary kiln is shown.

Product obtained from rotary kiln has better homogeneity and calcination of carbonates have been more complete compared to material from laboratory furnace. Burned waste was ground in the ball mill, and obtained material was very fine-grained. Specific surface area was about 1700 m²/kg, and the content of grains < 10 μm was about 70%. Particle size distribution measured by laser analyser is presented on Fig. 8. Grading curve indicates, that the binder contains components with significantly different

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI BADAŃ CZASU WIĄZANIA I ROZSZERZALNOŚCI MATERIAŁU UZYSKANEGO W WYNIKU PRZETWORZENIA TERMICZNEGO ODPADÓW FLOTACYJNYCH

SETTING TIME AND EXPANSION OF MATERIAL OBTAINED FROM THERMAL TREATMENT OF FLOTATION WASTES

Temperatura prażenia Burning temperature	Czas wiązania Setting time		Rozszerzalność Expansion mm/m
	w/s w/b	Początek wiązania Initial	
750°C	0,5	10 min	0,5
800°C	0,5	4 min	0,5
850°C	0,55	3 min	1,0
900°C	0,6	3 min	1,0



Rys. 7. Zgranulowany odpad flotacyjny w strefie kalcynacji pieca obrotowego

Fig. 7. Granulated flotation waste in calcination zone of rotary kiln

wapnia i magnezu uległy pełniejszej kalcynacji. Wyprażony materiał zmielono w młynie kulowym, uzyskując produkt o bardzo dużym stopniu rozdrobnienia. Powierzchnia właściwa wynosiła około 1700 m²/kg, a zawartość frakcji < 10 μm około 70%.

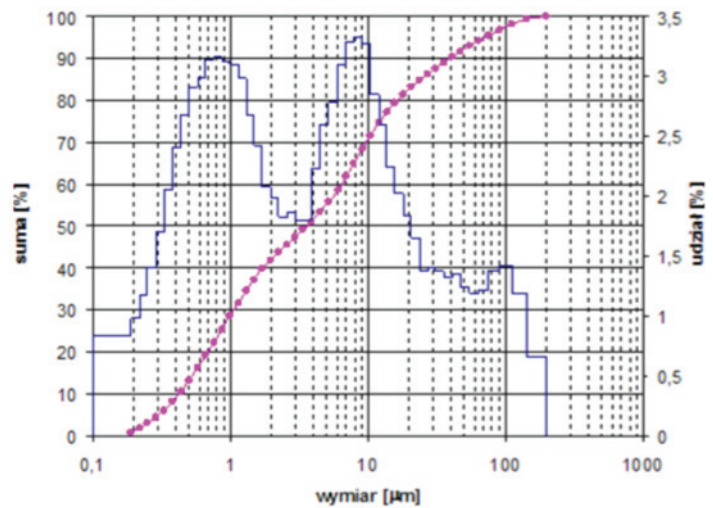
Rozkład uziarnienia badanej próbki oznaczony za pomocą laserowego analizatora przedstawiono na rysunku 8. Krzywa rozkładu uziarnienia wskazuje na udział w spoiwie składników o znacznie różniącej się mielności. Ponieważ odpad flotacyjny zawierał sporo kwarcu, który jest twardy i ma złą mielność, można przypuszczać, że drobna frakcja spoiwa składała się głównie z tlenków wapnia i magnezu.

Na rysunku 9 przedstawiono dyfraktogram próbki odpadu flotacyjnego prażonej w piecu obrotowym, w której oprócz głównych składników: kwarcu i tlenku wapniowego występowały belit i merwinit. Ten pierwszy ma jak wiadomo hydraulicznym składnikiem wiążącym.

5. Badanie wytrzymałości spoiwa otrzymanego z odpadu flotacyjnego prażonego w piecu obrotowym

Szczególne zainteresowanie budzi wytrzymałość zaczynów ze spoiw z odpadu flotacyjnego prażonego w piecu obrotowym, które, po dojrzwaniu przez 90 dni w szafie klimatyzacyjnej w temperaturze 20°C i wilgotności względnej większej od 95%, osiągnęły wytrzymałość na ściskanie, przekraczającą 20 MPa. Na rysunku 10 przedstawiono wzrost wytrzymałości na ściskanie tego zaczynu w funkcji czasu twardnienia.

Przeprowadzono także badania składu zaczynu po 90 dniach za pomocą analizy termicznej DTA/TG. Na uzyskanych krzywych występują efekty związane z fazą C-S-H [122°C], uwodnionych glinianów wapnia [218°C] i Ca(OH)₂ w 375°C.



Rys. 8. Rozkład uziarnienia próbki odpadu flotacyjnego prażonej w piecu obrotowym i zmielonej w młynie kulowym

Fig. 8. Particle size distribution of flotation waste burnt in rotary kiln and ground in ball mill

grindability. It can be assumed, that fine binder fraction is consisted mainly of calcium and magnesium oxides, because the used flotation waste contained quite a lot of quartz, which has poor grindability.

Fig. 9 presents X-ray pattern of flotation waste sample burned in rotary kiln, in which, besides main components quartz and calcium oxide, the peaks of belite and merwinite were also found. As it is known, the first has binding and hydraulic properties.

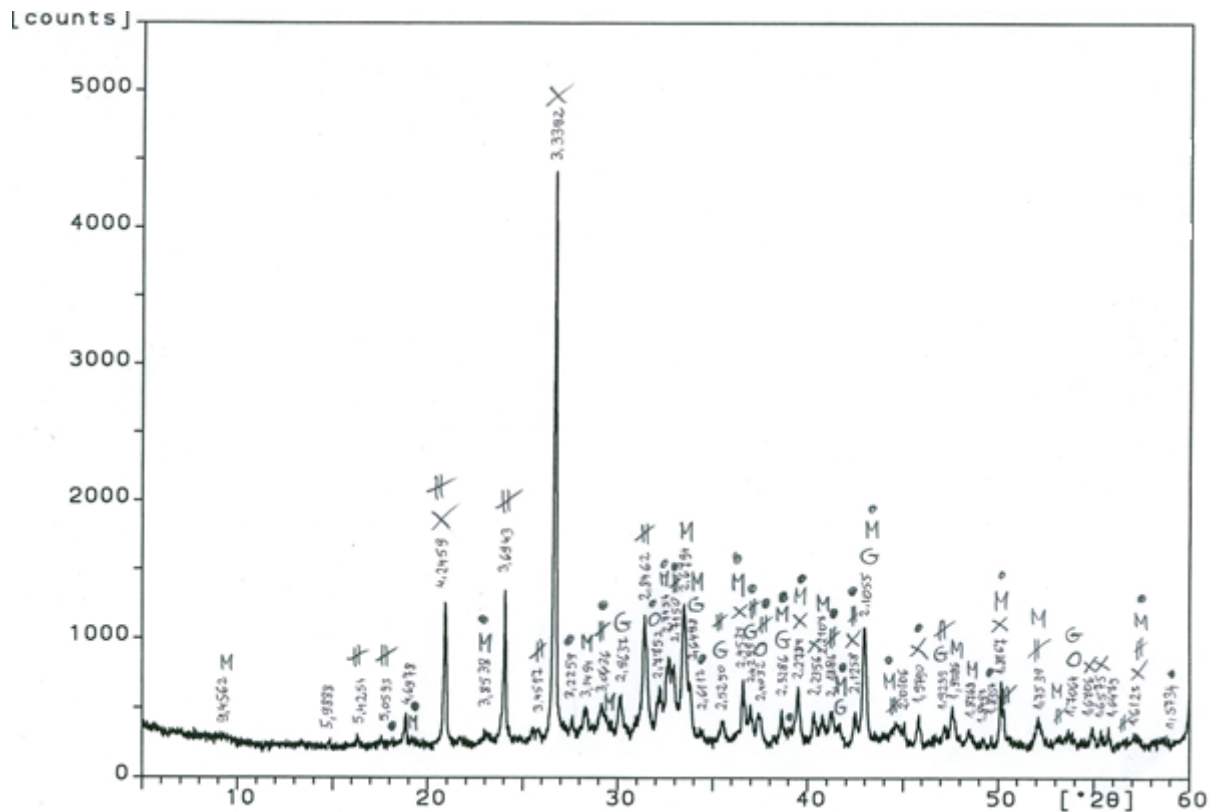
5. Compressive strength of binder obtained from flotation waste after burning in rotary kiln

Particular attention is drawn to the results of compressive strength of paste from binders produced of flotation waste burned in rotary kiln and cured in climatic chamber at temperature of 20°C and relative humidity higher than 95%. The compressive strength of this paste was high, exceeding 20 MPa after 90 days of hardening. The development of compressive strength is shown on Fig. 10.

DTA/TG curves of this paste after curing in climatic chamber at 20°C and 95% of RH are presented in Fig. 11. Characteristic peaks on these curves the content of C-S-H [122°C], hydrated calcium aluminates [218°C] and Ca(OH)₂ in 375°C in this paste are confirming.

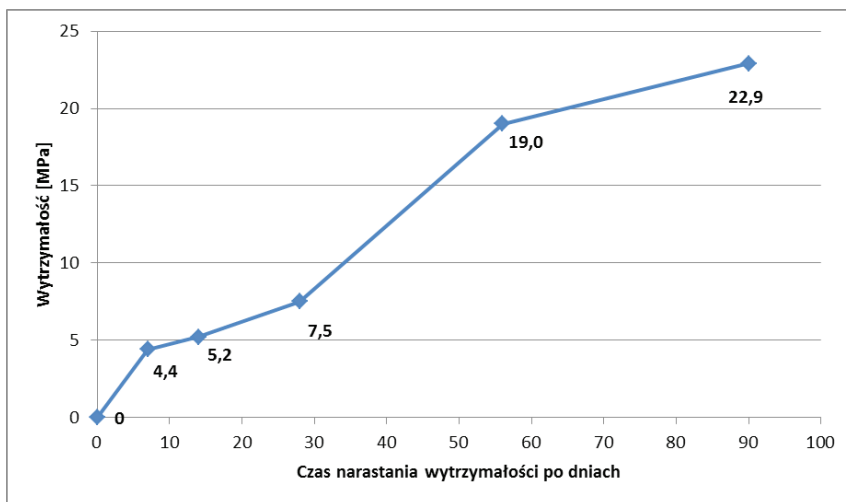
6. Conclusions

Based on the experimental results it was established, that using burning of flotation waste in the rotary kiln it is possible to produce the binder of advantageous properties. The most suitable flotation wastes, with high carbonates content, were selected for this purpose.



Rys. 9. Dyfraktogram próbki odpadu flotacyjnego prażonej w piecu obrotowym w zakresie temperatur 750°C –850°C; K – kalcyt, X – kwarc, ° – tlenek wapnia, G – grosular, • – belit, II – gehlenit, M – merwinit

Fig. 9. X-ray pattern of the flotation waste burned in rotary kiln at the temperature range 750°C –850°C; K – calcite, X – quartz, ° – calcium oxide, G – grosular, • – belite, II – gehlenite, M – merwinite



Rys. 10. Wytrzymałość na ściskanie beleczek ze spoiwa prażonego w piecu obrotowym

Fig. 10. Compressive strength of the paste bars from binder burned in rotary kiln

6. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń ustalono, że w wyniku prażenia odpadu flotacyjnego w piecu obrotowym możliwe jest uzyskanie spoiwa o korzystnych właściwościach wiążących. Najbardziej przydatne do tego celu są odpady flotacyjne, zawierające dużo węglanów.

On the basis of the results obtained in laboratory studies, it was established, that beneficial burning temperature of flotation waste needed to obtain the binder with favourable properties, is in the range from 750°C to 850°C. In this temperature range, from the flotation waste contained mainly carbonates, especially calcium carbonate and dolomite, the binder rich in reactive calcium and magnesium oxides are formed. From the perspective of phase composition and obtained strength parameters, it can be concluded, that the most advantageous temperature is not exceeding 850°C. In the range of 800°C to 850°C burning from the waste the active binder can be produced. At higher temperature the nonreactive compounds mainly gehlenite and merwinite will be formed.

The flotation waste burned in a small rotary kiln the binder with high calcium oxide binder with calcium oxide and having hydraulic properties can be produced. The hydraulic properties are caused by content of dicalcium silicate and active silica. The hydration of this components and the reaction with calcium hydroxide is causing the formation of C-S-H. This binder, cured in the air of high RH for 90 days has the compressive strength exceeding 20 MPa.

W oparciu o uzyskane wyniki ustalono, że korzystna temperatura prażenia odpadu flotacyjnego, w celu uzyskania spoiwa o dobrych właściwościach, leży w zakresie od 750°C do 850°C. W tym zakresie temperatur z odpadów flotacyjnych zawierających głównie węglany: kalcyt i dolomit, powstaje spoiwo bogate w reaktywne tlenki wapnia i magnezu. Z punktu widzenia składu fazowego, oraz uzyskanych właściwości, szczególnie wytrzymałości, można uznać, że najbardziej korzystny przedział są temperatury nie przekraczające 850°C. W zakresie 800°C do 850°C można uzyskać w wyniku prażenia odpadu flotacyjnego spoiwo wiążące o dużej aktywności. Przekraczanie tego zakresu temperatur będzie powodowało powstawanie niereaktywnych związków gehlenitu i merwinitu.

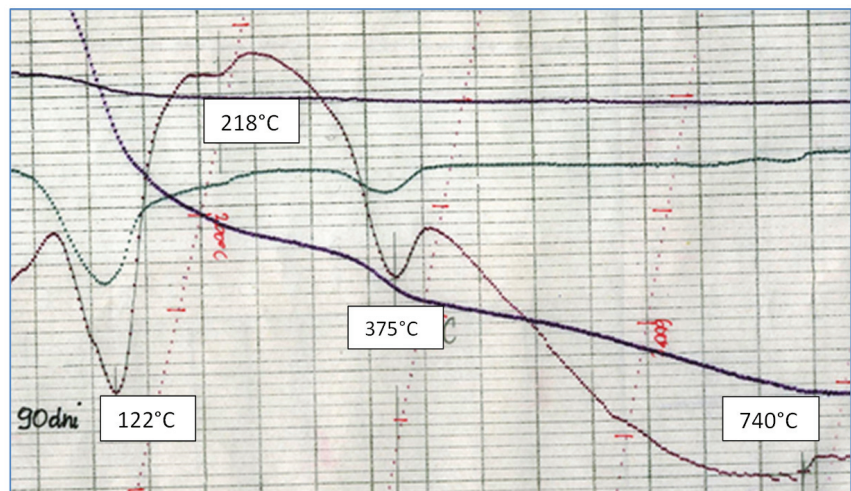
Odpad flotacyjny prażony w małym piecu obrotowym pozwolił na otrzymanie spoiwa o dużej zawartości tlenku wapnia i o właściwościach wapna hydraulicznego. Właściwości hydrauliczne wiążą się z pewną zawartością krzemianu dwuwapniowego oraz aktywnych form krzemionki. Hydratacja tych składników oraz reakcja z wodorotlenkiem wapnia powoduje powstawanie fazy C-S-H, obok wodorotlenku wapnia. Spoiwo to dojrzewające w powietrzu o dużej wilgotności przez 90 dni uzyskuje po tym okresie wytrzymałość na ściskanie przekraczającą 20 MPa.

Ustalenie najlepszych warunków wykorzystania tego spoiwa wymaga przeprowadzenie prób w warunkach przemysłowych, w celu ustalenia technologii i uzyskania większej ilości materiału, pozwalającego na przeprowadzenie doświadczeń z jego zastosowaniem w różnych gałęziach budownictwa.

Otrzymany materiał budowlany nie został dotychczas opisany, nie jest również produkowany ani stosowany w kraju, dlatego stanowił przedmiot zgłoszenia patentowego z dnia 30.12.2009 roku nr P390084 „Sposób otrzymywania mineralnego materiału wiążącego z odpadów flotacyjnych rud miedzi” na które w 2015 roku został udzielony patent (10).

Literatura / References

1. I. Kotarska, Odpady wydobywcze z górnictwa miedzi w Polsce – bilans, stan zagospodarowania i aspekty środowiskowe, *Cuprum*, **65**, 4, 45 (2012).
2. P. Kijewski, S. Downorowicz, Odpady poflotacyjne rudy miedzi jako potencjalna rezerwa surowców. *Fizykochemiczne problemy Mineralurgii*, 19, 2005 (1978).
3. A. Łuczszkiewicz, Koncepcje wykorzystania odpadów flotacyjnych z przeróbki rud miedzi w regionie legnicko-głogowskim, *Inżynieria Mineralna*, styczeń – czerwiec, s. 25 (2000).
4. D. Sobczyk, D. Socha, J. Więckowska, Wykorzystanie odpadów poflotacyjnych w drogownictwie, *Prace naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej*, Vol. 107, nr 39, 2004.



Rys. 11. Krzywe DTA/TG zaczynu ze spoiwa prażonego w piecu obrotowym, dojrzewającego 90 dni

Fig. 11. DTG, DTA/TG curves of the paste from binder burned in rotary kiln, after 90 days of curing

To establish the advantageous condition of this binder application the higher amounts of material is needed thus for production and application in different building sectors the tests in industrial scale must be foreseen.

Obtained material has not been described yet, and it is also not produced and used in Poland, therefore it was the subject of a patent application dated December 30, 2009 no. P390084 „Method of obtaining the mineral binder material from flotation wastes from the copper ore”, which received the patent in 2015 (10).

5. <http://www.dhvhydroprojekt.com.pl/Obiekt-Unieszkodliwiania-Odpadow-Wydobywczych-Zelazny-Most>.
6. J. Butra, R. Dębowski, J. Szczap, Koncepcja zagospodarowania odpadów flotacyjnych i przeróbki rud miedzi w technologii doszczelniania starych zrobów zwalowych w kopalniach LGOM, Mater. VI Konf. Zagospodarowanie odpadów mineralnych. Wisła, czerwiec 2000.
7. K. Rajczyk, A. Jasiński, J. Piątkowski, A. Ziomber, Specyficzne własności odpadów wytwarzanych w KGHM źródłem możliwości gospodarczego ich wykorzystania, Mater. III Konf. Zagospodarowanie odpadów mineralnych, Wisła, czerwiec 2004.
8. Alp, H. Deveci, H. Sungun. Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production, Journal of Hazardous Materials, 159 (2008).
9. K. Rajczyk, Opracowanie spoiwa mineralnego w oparciu o przetworzone termicznie odpady flotacyjne powstające w KGHM Polska Miedź S.A, Opracowanie ICIMB grudzień 2009. Symbol pracy (9/460/P).
10. Patent PL 222233. „Sposób otrzymywania mineralnego materiału wiążącego z odpadów flotacyjnych rud miedzi”. Twórcy wynalazku: Krysztyna Rajczyk, ICIMB. Uprawniony z patentu: KGHM METRACO SPÓŁKA AKCYJNA.