(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 248454 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **447611**
(22) Data zgłoszenia: **2024.01.25**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2025.07.28 BUP 30/2025**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.12.15 WUP 50/2025**

(51) MKP:
C04B 32/00 *(2006.01)*
C04B 38/02 *(2006.01)*
C04B 18/12 *(2006.01)*
B09B 3/20 *(2022.01)*
B09B 3/40 *(2022.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
KGHM POLSKA MIEDŹ SPÓŁKA AKCYJNA, Lubin, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, Kraków, PL
KGHM METRACO SPÓŁKA AKCYJNA, Legnica, PL
KGHM CUPRUM SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ – CENTRUM BADAWCZO-ROZWOJOWE, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
KRYSTYNA RAJCZYK, Opole, PL
PAWEŁ PICHNIARCZYK, Bibice, PL
GRZEGORZ JANUS, Opole, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Marta Miczkowska, Gliwice, PL

(54) Tytuł:
Sposób przetwarzania odpadu z procesu flotacji rudy miedzi na materiał mineralny budowlany

PL 248454 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania odpadu z procesu flotacji rudy miedzi na materiał mineralny budowlany, z przeznaczeniem do stosowania w materiałach budowlanych formowanych lub jako składnik mieszanek materiałowych dla budownictwa.

W wielu gałęziach przemysłu, zwłaszcza w energetyce, hutnictwie, metalurgii i przemyśle górniczym, powstaje duża ilość odpadów stanowiących obciążenie dla środowiska. Część odpadów przemysłowych, zwłaszcza żużle, popioły lotne, znajduje zastosowanie do produkcji cementów.

Również eksploatacja rud miedzi, jej przeróbka i proces hutniczy powodują, że wytwarzane są duże ilości odpadów wymagających długookresowego składowania. O możliwości zagospodarowania odpadów decyduje skład chemiczny i mineralogiczny.

Odpady flotacyjne zarówno węglanowe jak i wysokokrzemionkowe są odpadem mineralnym (bardzo rozdrobniona skała płonna), powstającym jako pozostałość po procesie flotacyjnego wzbogacania rud miedzi, a podstawowymi składnikami odpadu są kwarc, dolomit i kalcyt. Od wielu lat prowadzi się badania mające na celu zagospodarowanie odpadów flotacyjnych, co wynika między innymi ze składu chemicznego i mineralnego tych odpadów. W zależności od kompozycji mogą one być wykorzystywane w różnych procesach i produktach, zwłaszcza na potrzeby budownictwa.

Szersze zastosowanie przemysłowych produktów ubocznych bywa jednak trudne ze względu na brak jednorodności chemicznej i mineralogicznej oraz zawartość substancji szkodliwych.

Jedną z najpopularniejszych metod zagospodarowania odpadów, w tym flotacyjnych jest ich zestalanie i stabilizacja, zwłaszcza jako składnika materiałów wykorzystywanych w drogownictwie oraz w zastosowaniach budowlanych, do podsadzek wypełniających pustki kopalniane, i podobnych. Mimo istnienia rozwiązań dedykowanych tym zagadnieniom, nie znalazły one szerokiego zastosowania przemysłowego ze względu na wyżej podnoszony charakter odpadów oraz obowiązujące normy środowiskowe.

Ogólnym problemem związanym z odpadami, jest między innymi ich zmienny skład.

Celem wynalazku jest przetworzenie odpadu flotacyjnego umożliwiające otrzymanie materiału mineralnego, który posiada cechy odpowiednie do stosowania jako składnik w materiałach budowlanych np. formowanych.

Znany jest z opisu patentu PL135258B1 sposób aktywizacji odpadów flotacyjnych przemysłu miedziowego, w którym do rozdrobnionych odpadów dodaje się 10% kwas siarkowy w ilości równej zawartości węglanów w tych odpadach. Operację mieszania prowadzi się w czasie 5–7 min, następnie masę poddaje się leżakowaniu w czasie 15–25 min i stosuje do uzyskiwania tworzyw podobnych strukturalnie do pianobetonu lub betonu komórkowego. Natomiast z opisu patentu PL77863B1 znany jest sposób utwardzania odpadów flotacyjnych w celu tworzenia twardniejącego wypełnienia pustych przestrzeni, powstających w wyniku prac górniczych. Do odpadów wprowadza się dodatki zawierające tlenek wapnia lub tlenek magnezu oraz aktywną krzemionkę, które stosuje się w ilości od 1 do 50% wag. przy czym stosunek wagowy tlenku wapnia i krzemionki wynosi od 1 : 6 do 6 : 1, korzystnie 1 : 1. Jako dodatki stosuje tlenki wapnia i magnezu w postaci wapna, popioły z elektrociepłowni, wyprażone węglanowe odpady flotacyjne i inne. W opisie patentowym PL185500B1 ujawniono autoklawizowany materiał budowlany wytworzony z masy składającej się z piasku kwarcowego i wapna palonego, zawierającej domieszkę mineralną w postaci metakaolinitu w ilości 1–10% wag. Materiał budowlany z domieszką odpadów znany z opisu patentu PL231890B1 zawiera wodne szkło sodowe, krzemionkę płomieniową, mielony piasek oraz poprzemysłowy materiał odpadowy, który stanowi wysuszony odpad flotacyjny o zawartości 19,67–57,24% SiO_2; 11,87–24,85% CaO; 4,23–6,19% MgO oraz 2,35–4,17% Al_2O_3.

Opis patentu EP2801559B1 dotyczy sposobu zwiększania utajonej reaktywności hydraulicznej i/lub pucolanowej materiałów, zwłaszcza odpadów i produktów ubocznych. Materiał wyjściowy zawiera źródła tlenków CaO i co najmniej jeden spośród SiO_2 i Al_2O_3, które miesza się z wodą w stosunku woda/ciało stałe od 0,1 do 100, i poddaje obróbce hydrotermicznej w autoklawie w temperaturze od 100 do 300°C i czasie przebywania od 0,1 do 24 godzin. W produkcie suma krzemianów wapnia, glinianów wapnia, krzemianów wapnia i glinu, krzemianów magnezu i krzemianów wapnia i magnezu wynosi co najmniej 30% wag., korzystnie co najmniej 50% wag., a najkorzystniej co najmniej 70% wag. Otrzymane w procesie uzupełniające materiały cementowe (SCM) można stosować jako składniki w spoiwach hydraulicznych.

Z opisu wynalazku CN104086146A znany jest sposób wykorzystania zasobów odpadów flotacyjnych, w którym otrzymany, w wyniku uprzedniego sortowania, drobny szlam mieli się na proszek, dodaje cement i wapno oraz wodę, a następnie dodaje opóźniacz i środek spieniający. Masę po wstępnym

utwardzeniu i cięciu, poddaje się autoklawizacji w wysokiej temperaturze w celu uzyskania bloku z betonu komórkowego.

Z opisu patentu CN114538874B znany jest sposób wytwarzania autoklawizowanego bloku z betonu komórkowego, z wykorzystaniem mieszaniny zmielonych spienionych odpadów miedziowych, w której części stałe stanowią 10–70 części mas. Do mieszaniny zawierającej z 10–20 części mas. wapna, 5–10 części mas. cementu i 1–5 części mas. gipsu, oraz 18–45 części mas. gorącej wody, dodaje się 45–55 części mas. zawiesiny spienionych odpadów miedziowych i 1–3 części mas. proszku aluminium. Wstępnie utwardzoną masę poddaje się autoklawizacji.

Z opisu patentu PL100688B1 znane jest spoiwo hydrauliczne zawierające 60 do 80% wag. popiołów lotnych z węgla kamiennego i/lub brunatnego. Dodatki wiążące wybiera się spośród cementu, wapna, gipsu, a także z piasku i soli ziem alkalicznych i/lub soli metali III grupy układu. Dodatkowo spoiwo zawiera 2 do 10% wag. soli metali I grupy układu.

Rozwiązanie przedstawione w opisie patentu PL222233B1, dotyczy otrzymywania mineralnego materiału wiążącego z odpadów flotacyjnych rud miedzi. Zgodnie z wynalazkiem odpad po flotacji poddaje się obróbce termicznej w temperaturze od 600°C do 850°C, w wyniku której otrzymuje się aktywne tlenki wapnia i magnezu oraz reaktywne krzemiany. Proces wytwarzania bloczków z betonu komórkowego z wykorzystaniem nietoksycznych odpadów z górnictwa rud miedzi przedstawiono w opisie patentu US5286427A. Proces polega na częściowym zastąpieniu piasku kwarcowego odpadami wydobywczymi zawierającymi co najmniej 40% wag. krzemionki, dokładnym pomiarze i wymieszaniu wsadu w taki sposób, aby zapewnić wymaganą procentową zawartość poszczególnych składników, niezbędnych do wytworzenia komórkowych bloczków betonowych oraz wdrożenie procesu produkcji bloczków w autoklawie. Otrzymany produkt może być stosowany jako materiał budowlany pod warunkiem, że wymywalność toksycznych związków metali nie stanowi zagrożenia dla środowiska.

Inny sposób przetwarzania odpadów z flotacji rudy miedzi, znany z opisu patentu PL215185B1, a także międzynarodowej publikacji WO2011149368A1, dotyczy wytwarzania polimerycznego materiału budowlanego na bazie siarki odpadowej. Sposób polega na tym, że w temperaturze 130–150°C miesza się 20–50% wagowych siarki odpadowej, 10–50% wagowych odpadów flotacyjnych z flotacji rudy miedzi o granulacji do 0,06 mm, z 3–25% wagowych fosfogipsu odpadowego jako regulatora odczynu pH i 10–40% wagowych wypełniacza mineralnego.

Z opisu patentu PL229591B1 znany jest sposób produkcji kruszywa lekkiego dla budownictwa, w którym pyły z instalacji spalania i/lub muły z flotacyjnego wzbogacania rud metali nieżelaznych miesza się z pyłem krzemionkowym. Następnie tak uzyskany produkt miesza się z rozdrobnionym odpadem szklanym oraz osadami ściekowymi z oczyszczalni ścieków o zawartości od 15 do 50% składników palnych i/lub mułami po flotacji węgla o zawartości do 32% węgla. Mieszaninę w postaci gęstej pasty poddaje się granulowaniu, a po wysuszeniu termicznie przekształca aż do wbudowania substancji niebezpiecznych w polikrystaliczną strukturę spieku o właściwościach kruszywa.

Z opisu patentu PL233257B1 znane jest alkalicznie aktywowane spoiwo żużlowe zawierające granulowany żużel wielkopiecowy w ilości 10–95% wagowych, aktywator alkaliczny w postaci wodorotlenku sodu i/lub węglanu sodu i/lub szkła wodnego oraz aktywny dodatek mineralny w ilości 1–90% wagowych, który stanowi odpad z procesu flotacji rudy miedzi poddany prażeniu w temperaturze 600–900°C przez okres 1–300 minut.

Sposób zagospodarowania odpadu z procesu przetwarzania rud metali metodą flotacji, znany z PL238802B1 polega na tym, że odpad o powierzchni właściwej 2000–10000 cm^2/g wg Blaine'a, zawierający wagowo w przeliczeniu na główne tlenki: 20–70% SiO_2, 5–30% CaO, 1–6% K_2O, 5–15% Na_2O, 2–10% MgO, 2–15 Al_2O_3, wprowadza się do zestawu surowcowego do produkcji zapraw żużlowych zawierającego: 50–90% wag. piasku kwarcowego, 10–95% wag. granulowanego żużla wielkopiecowego o powierzchni właściwej 2000–7000 cm^2/g wg Blaine'a, 5–40% wag. aktywatora alkalicznego w postaci wodorotlenku sodu i/lub węglanu sodu i/lub szkła wodnego, w postaci proszku lub roztworu wodnego o stężeniu od 5% do roztworu nasyconego, przy czym odpad wprowadza się w miejsce piasku kwarcowego w ilości 1–100% wag. w stosunku do ilości piasku.

Z opisu patentu PL238072B1 znany jest między innymi sposób selekcji odpadów flotacyjnych z procesu wzbogacania rud miedzi do utylizacji. Procedura dotyczy selekcji odpadów flotacyjnych rudy miedzi ze złóż osadowych, zwłaszcza z udziałem w tych odpadach skał węglanowych, piaskowcowych i łupkowych, znajdujący zastosowanie przy utylizacji odpadów pochodzących bezpośrednio z bieżącej produkcji koncentratów rud miedzi albo ze składowiska tego surowca, w szczególności o zróżnicowanym składzie mineralogiczno-petrograficznym.

Sposób przetwarzania odpadu z procesu flotacji rudy miedzi na materiał mineralny budowlany, według wynalazku, zawierający etap wstępnej aktywacji termicznej oraz mechanicznej, podczas których odwodniony odpad zawierający w składzie minerały węglanowe, minerały ilaste oraz kwarc, poddaje się obróbce termicznej prażenia w temperaturze poniżej 850°C, następnie schładza do warunków otoczenia oraz mieli, charakteryzuje się tym, że obróbkę termiczną odpadu flotacyjnego prowadzi się do utworzenia aktywnych hydraulicznie związków bez udziału fazy ciekłej.

Następnie w uwodnionej przez dodatek wody masie odpadu, zawierającej fazy mineralne aktywne hydraulicznie, co najmniej jeden dodatek, w tym zwiększający zawartość reaktywnego tlenku wapnia oraz środek poryzujący, inicjuje się reakcje syntezy uwodnionego tlenku wapnia i magnezu, uwodnionych krzemianów wapnia i magnezu oraz glinokrzemianów wapnia do uzyskania porowatego materiału mineralnego zawierającego fazy mineralne tobermorytu oraz hydratu krzemianu wapnia C-S-H(I), o wytrzymałości na ściskanie co najmniej 4,9 MPa, korzystnie 6,6 MPa, przy czym procesy utwardzania masy prowadzi się w temperaturach z zakresu 20–250°C, pod ciśnieniem 0,1 do 3 MPa oraz wilgotności względnej ≥40%, w tym pary nasyconej, w czasie 4–20 godzin.

Do wstępnie aktywowanego odpadu flotacyjnego wprowadza się co najmniej jeden dodatek wybrany spośród: wapna palonego NR, gipsu lub piasku kwarcowego w ilości łącznej nie przekraczającej 10% wag. odpadu flotacyjnego.

Odpad flotacyjny rozdrabnia się do uzyskania powierzchni właściwej od 3000 do 8000 cm^2/g, korzystnie 5000 cm^2/g według Blaine'a.

Stosuje się szybko schłodzony prażony odpad flotacyjny z aktywnymi hydraulicznie fazami β-krzemianu dwuwapniowego (belitu) oraz fazami krzemianu wapniowo magnezowego (merwinitu).

Stosuje się odpad flotacyjny z amorficzną fazą glinianowo krzemianową.

Do uwodnienia masy odpadu z co najmniej jednym dodatkiem stosuje się wodę w ilości 35%–55% wag. składników stałych.

Przetwarzanie odpadu flotacyjnego rudy miedzi, sposobem według wynalazku, prowadzi się w warunkach procesowych w oparciu o standardowe urządzenia oraz z takim doborem składników, które umożliwiają ich aktywację i są bezpieczne dla środowiska. W celu uzyskania najkorzystniejszych dla procesu parametrów odpad poddaje się aktywacji termicznej, mechanicznej oraz chemicznej. Otrzymany lekki materiał budowlany mineralny umożliwia użyteczne wykorzystanie odpadu z flotacji rud miedzi, co ma wpływ na zmniejszenie zapotrzebowania na materiały cementowe oraz kruszywo.

Sposób według wynalazku zilustrowano na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia mikrostrukturę powierzchni przełomu próbki materiału mineralnego budowlanego wytworzonego z odpadu flotacyjnego według przykładu 1, a Fig. 2 mikrostrukturę powierzchni przełomu komercyjnego materiału budowlanego ABK.

Sposób przetwarzania odpadu z procesu flotacji rudy miedzi – znany w technologii materiałów autoklawizowanych, w której przetwarzanymi surowcami są wapno palone oraz mielony piasek kwarcowy, wymaga odpowiedniego przygotowania tego odpadu ze względu na jego skład.

Jak już napisano skład chemiczny i mineralogiczny odpadów flotacyjnych zależy od typu rudy miedzi i stanowi mieszaninę surowców zawierającą przede wszystkim kwarc, minerały węglanowe i minerały ilaste (krzemiany/glinokrzemiany). W mułowych odpadach (szlamach) powstałych w wyniku procesu flotacji rudy piaskowcowej przeważa kwarc (SiO_2), a w mniejszej ilości występują minerały węglanowe: dolomit ($CaMg[CO_3]_2$) i kalcyt ($CaCO_3$). W składzie chemicznym odpady piaskowcowe kwarcowe zawierają około: 50% SiO_2, 13% CaO i 5% MgO.

Natomiast drobnoziarniste odpady węglanowe, zawierają około 20% CaO, 40% SiO_2, i 6% MgO, i ok. 4,8% Al_2O_3, zawarte w minerałach kalcytu i dolomitu oraz domieszkach minerałów ilastych kaolinitu ($Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$), illitu ($(K,H_3O)Al_2[(OH)_2|AlSi_3O_{10}]$).

Wielkość ziaren odpadu jest mniejsza od 1 mm. W składzie granulometrycznym odpadów piaskowcowych przeważa frakcja ziarnowa poniżej 0,06 mm, której udział stanowi ok. 66%, a frakcja ziarnowa powyżej 0,2 mm stanowi ok. 8%.

Natomiast w odpadach węglanowych udział frakcji ziarnowych poniżej 0,06 mm stanowi ok. 90%, a frakcja powyżej 0,2 mm stanowi ok. 3%.

Zastosowany w procesie odpad flotacyjny o składzie wyjściowym wyżej opisanym, oddziela się od wody technologicznej poprzez filtrację do zawartości wilgoci nie większej niż 20%. Następnie przetwarzany jest termicznie w typowych urządzeniach do kalcynacji (prażenia) surowców mineralnych, a prowadzone w skali półtechnicznej prażenie stanowi etap w procesie przetwarzania odpadu flotacyjnego.

W celu ustalenia optymalnych warunków prażenia odpadu flotacyjnego określono rentgenograficznie jakościowy skład fazowy próbek wygrzewanych w obrotowym piecu laboratoryjnym w temperaturach: 600°C, 700°C, 750°C, 850°C do 900°C, przez 120 minut. W badaniach ustalono, że optymalny zakres temperatur prażenia odpadu przy których uzyskuje się materiał zawierający odpowiednie składniki o charakterze wiążącym – obejmuje zakres 750 do 850°C.

Podczas prażenia zachodzą procesy fizykochemiczne oraz przemiany strukturalne w wyniku których z odpadów węglanowych, zwłaszcza węglanu wapnia i węglanu magnezu, powstaje materiał mineralny bogaty w reaktywne tlenki wapnia (CaO) i magnezu MgO (peryklaz). Tlenki wapnia i magnezu reagując z dwutlenkiem krzemu tworzą nowe związki o charakterze wiążącym β-krzemian dwuwapniowy (belit) i krzemian wapniowo magnezowy (merwinit). Zawarte w odpadzie flotacyjnym składniki ilaste (illit i kaolinit) ulegają całkowitej dehydroksylacji. Kaolinit przechodzi w postać amorficzną – metakaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), aktywny pucolanowo. W procesie przetwarzania uwodnionego odpadu amorficzna faza glinianowo krzemianowa w reakcji z wodorotlenkiem wapnia (portlantydem) przekształca się w uwodnione krzemiany wapnia, glinokrzemiany wapnia oraz gliniany wapniowe.

Na podstawie badań ustalono, że przetwarzanie odpadu flotacyjnego w temperaturach wyższych od 850°C może powodować rekrystalizację tych amorficznych faz oraz syntezę niekorzystnych związków (gehlenit), które trudno reagują z wodą, powodują niejednolitość składu materiału, a takie jak wysokotemperaturowy peryklaz mogą powodować zmiany objętości i prowadzić do destrukcji stwardniałego materiału.

Odpad po procesie prażenia, gwałtownie chłodzi się, przez obniżenie jego temperatury procesowej do temperatury pokojowej, z zastosowaniem specjalnego chłodnika. Wolne chłodzenie może doprowadzić do destabilizacji utworzonych związków. To niebezpieczeństwo dotyczy w szczególności β-krzemianu dwuwapniowego, który przy wolnym chłodzeniu może ulec przemianie polimorficznej przechodząc z odmiany βC_2S w formę mało aktywnej hydraulicznie odmiany γC_2S. Jest to istotne dla procesu przetwarzania odpadu, ponieważ aktywacja odmiany βC_2S (belit) jest czasowo dłuższa, a obecność tej aktywnej fazy ma znaczenie w procesach wiązania wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$ podczas procesu hydrotermalnego.

Poddany obróbce odpad, otrzymany w wyżej opisanych warunkach prażenia i chłodzenia, rozdrabnia się (mieli) do uzyskania powierzchni właściwej 3000 cm^2/g do 8000 cm^2/g, korzystnie powyżej w 5000 cm^2/g.

Po przetworzeniu odpadu flotacyjnego zawarte w jego materiale składniki – aktywne tlenki wapnia i magnezu oraz krzemionka, mają wpływ na sposób wykrystalizowania i formę uwodnionych krzemianów wapniowych oraz związaną z tym strukturę i właściwości materiału.

Przy stratach prażenia wysuszonego odpadu flotacyjnego, wynoszących średnio 23%, z 100 kg odpadu flotacyjnego, uzyskuje się w warunkach doświadczalnych 77 kg materiału przetworzonego termicznie odpadu.

Rozdrobniony materiał odpadu z co najmniej jednym dodatkiem, wybranym spośród: wapna palonego NR oraz gipsu, miesza się w mieszalniku z odpowiednią ilością wody oraz składnikiem poryzującym. Możliwe jest również stosowanie jako dodatku piasku kwarcowego.

Następnie miesza się zawartość do uzyskania konsystencji plastycznej masy, w której woda stanowi od 35% do 55% wag. w stosunku do wprowadzonych do mieszalnika składników stałych. Natomiast dodatki wprowadza się w ilości łącznej nie przekraczającej 10% wag. odpadu flotacyjnego, przy czym korzystnie jest sproszkować te dodatki drobniej niż składniki odpadu dla łatwiejszego równomiernego rozprowadzenia. Dodatek wapna palonego wprowadza wolny CaO, natomiast z gipsem wprowadza się siarczan wapnia. Dodatki wprowadza się w celu intensyfikacji reakcji oraz uzyskania początkowej wytrzymałości uwodnionej masy.

Jako składnik poryzujący wykorzystuje się proszki metalu, np. aluminium. Dla ułatwienia rozprowadzenia środka porozującego w masie możliwe jest zastosowanie środka powierzchniowo-czynnego. Środek poryzujący dodaje się 0,05 do 1,0 części wagowych proszku aluminiowego w przeliczeniu na 100 części wagowych odpadu flotacyjnego.

Masę o odpowiednio plastycznej konsystencji do kształtowania lub wypełnienia form, poddaje się oddziaływaniu zróżnicowanych warunków termiczno-wilgotnościowych i ciśnienia dla przeprowadzenia reakcji chemicznych pomiędzy drobnoziarnowymi składnikami odpadu flotacyjnego, dodatków i wodą.

Wstępny proces utwardzania masy prowadzi się do uzyskania fazy stężałej, a następnie w dalszym procesie hydrotermalnym masę utwardza się do fazy stałej z wytworzeniem porowatego materiału mineralnego o określonej wytrzymałości na ściskanie. Znaczący wpływ na proces mają temperatura i wilgotność oraz wprowadzone dodatki wyżej opisane, co weryfikowano również w przykładach.

Podczas procesu następuje wyrastanie masy z wytworzeniem porów, jako wynik reakcji chemicznej między wodorotlenkiem wapnia a metalicznym proszkiem aluminiowym (Al), zastosowanym jako środek poryzujący, oraz wstępne utwardzanie masy wskutek zachodzących w warunkach hydratacji reakcji. Rozdrobniony odpad zawiera aktywny materiał krzemionkowy i krzemionkowo-glinowy, który w warunkach hydratacji reaguje chemicznie z wodorotlenkiem wapnia. Podczas tego procesu w reakcjach syntezy powstają uwodnione między innymi tlenki wapnia i magnezu, krzemiany wapnia i magnezu oraz glinokrzemiany wapnia. W całej objętości masy tworzy się matryca niskozasadowych uwodnionych krzemianów wapnia, glinianów wapniowych oraz glinokrzemianów wapnia.

Wiązanie wodorotlenku wapnia prowadzi się w każdym etapie procesu aż do całkowitego przereagowania składników z wytworzeniem w całej objętości masy matrycy (fazy) C-S-H(I), tobermorytu oraz amorficznej struktury C-S-H.

Proces przetwarzania odpadu obejmuje etap wstępny prowadzony w warunkach odpowiednich dla reakcji hydratacji w komorze o stałej wilgotności i regulowanej temperaturze. Wstępne utwardzanie, przykładowo prowadzi się w zaformowanej masie odpadu izolowanej od warunków zewnętrznego otoczenia. Stosuje się np. komory zapewniające warunki temperaturowe z zakresu 20–60°C i wilgotność względną do 95% lub w warunki niskoprężnego naparzania. W zależności od składu masy wstępny proces jej utwardzania z wytworzeniem fazy stężałej, prowadzi się w czasie od 4 do 8 godzin, a gazowe produkty przemian odprowadza poza powierzchnię masy odpadu. Umożliwia to inicjację w masie odpadu samorozwijających reakcji syntezy uwodnionego tlenku wapnia i magnezu oraz wiązania wodorotlenków wapnia $Ca(OH)_2$ i magnezu $Mg(OH)_2$, w tym egzotermicznych.

Następny etap utwardzania prowadzi się w warunkach obróbki hydrotermalnej, a rozformowaną stężałą masę odpadu poddaje się bezpośrednio działaniu ciśnienia od 0,7 MPa do 3,0 MPa, korzystnie 1,1 MPa oraz temperatury z zakresu od 90°C do 250°C, korzystnie 180° do 200°C, a także nasyconej pary wodnej.

Proces prowadzi się w czasie co najmniej 12 godzin lub dłużej np. 14 do 20 godzin, do uzyskania całkowicie utwardzonego porowatego materiału mineralnego, który pozostawia się do stopniowego schłodzenia do warunków otoczenia.

W procesie stosuje się typowe urządzenia wykorzystywane dla produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego.

W procesie hydrotermalnym stężałe i porowate masy odpadu w fazie dojrzewania, podczas kolejnej fazy przekształceń są wynikowo powiązane ze stosunkiem składników wapnia oraz krzemu zawartych w materiale odpadu flotacyjnego wprowadzonych do procesu. Szczególnie istotny jest przy tym stopień rozdrobnienia składnika kwarcowego pochodzącego z odpadu flotacyjnego.

Badania mikroskopowe materiału mineralnego (ABK-SOFD), otrzymanego po obróbce hydrotermalnej, wykazały w strukturze tego materiału znaczne ilości tobermorytu $(CaO)_5 \cdot (SiO_2)_6 \cdot (H_2O)_5$ wykształconego w postaci cienkich włókien. Wpływ na uzyskanie tego rodzaju struktury tobermorytu ma między innymi bardzo drobny piasek. Ponadto taką strukturę charakteryzuje duża zdolność do immobilizacji metali ciężkich.

Potwierdzają to również badania wymywalności metali ciężkich i innych zanieczyszczeń z materiału odpadu flotacyjnego, uzyskanego opisanym sposobem, przedstawione w poniższym tabelarycznym zestawieniu.

Pierwiastek [mg/kg]	Odpad prażony SOF	Materiał mineralny ABK-SOFD
AS	<0,05	<0,05
Sb	<0,002	<0,002
Sn	<0,06	<0,06
Al	1,843	0,036
Ba	0,237	0,064
Mo	0,762	0,095
Przewodność [mS/cm]	1,70	0,71

Natomiast tobermoryt wraz z C-S-H(I) ma wpływ na cechy wytrzymałościowe przetworzonego odpadu flotacyjnego, który ponadto może zawierać fazy amorficzne C-S-H.

Po procesie hydrotermalnym materiał mineralny (ABK-SOFD) otrzymany z przetworzonego odpadu flotacyjnego, w zależności od zawartości wprowadzonych wyjściowo dodatków, charakteryzuje się

gęstością od 650 do ok. 800 kg/m^3, która pozostaje w zależności z parametrami wstępnego utwardzania. Ponadto wytrzymałość takiego materiału mineralnego zawiera się w zakresie od 4,9 do ok. 7 MPa, co odpowiada wymaganiom normy dla cech autoklawizowanego betonu komórkowego w danej klasie.

W znanych procesach wytwarzania autoklawizowanego betonu ABK podstawowym spoiwem jest wapno palone i cement, a jako kruszywo stosowany jest głównie piasek kwarcowy oraz popiół lotny. W przypadku piasku kwarcowego wymagane jest rozmielenie do wysokiej powierzchni.

W sposobie według wynalazku wykorzystuje się jako podstawowy składnik odpad flotacyjny przetworzony termicznie, z niewielkim dodatkiem (0,1% wag.) środka porozującego zawierającego proszek metaliczny Al oraz dodatki, których zawartość nie przekracza 10%. W celu efektywnego stosowania procesów hydratacji oraz hydrotermalnych zapewnia się takie warunki przetwarzania, w których uzyskany materiał mineralny jako podstawowe kruszywo zawiera drobnoziarnisty kwarc. Źródłem tego drobnoziarnistego kwarcu jest przetworzony termicznie i następnie rozmielony odpad flotacyjny.

Ponadto w wyniku zastosowanych warunków procesowych hydrotermalnej obróbki w przetworzonym odpadzie flotacyjnym wytworzono włóknistą formę tobermorytu, co odróżnia ją od struktury typowego betonu komórkowego.

W badaniach potwierdzono, że materiał mineralny, otrzymany z odpadu flotacyjnego przetworzonego opisanym sposobem, w którym wytworzono dające się zidentyfikować fazy CSH(I), tobermorytu oraz amorficznego CSH- posiada właściwości materiału budowlanego spełniającego kryteria właściwe dla betonu lekkiego.

Materiał mineralny cechuje ponadto niski współczynnik przewodzenia ciepła oraz klasa reakcji na ogień A1. Oznacza to, że materiał ten jest niepalny i nie przyczynia się do rozwoju pożaru.

Przykłady 1–4

Przetworzony termicznie odpad flotacyjny w piecu obrotowym opalanym olejem opałowym, uzyskany w skali doświadczalnej, w założonej temperaturze prażenia 800°C, szybko schłodzony do temperatury pokojowej, zawiera między innymi kwarc, merwinit, belit, melilit, wollastonit, peryklaz, krystobalit.

W próbce składniki główne powyżej 5% zawartości stanowią: faza amorficzna z metakaolinem 29,6%, kwarc 26,3%, merwinit 10,4%, melilit 11,5%, peryklaz 6,0%.

Do receptur wprowadzono termicznie przetworzony odpad flotacyjny, wodę oraz dodatek porozujący, a także wariantowo dodatki, jak w poniższym zestawieniu wyników przykładów, wykonanych według receptur zamieszczonych w Tabeli 1.

Z otrzymanej według receptury masy formowano beleczki 4 cm × 4 cm × 16 cm, które poddano utwardzaniu wstępnemu (dojrzewaniu) w komorze w temperaturze 40–60°C (szafa klimatyczna) w czasie 6–8 godzin i wilgotności względnej 90%. W czasie procesu hydratacji objętość uformowanych w kształtki próbek zwiększyła się, a w wyniku reakcji proszku aluminiowego z wodorotlenkiem wapnia w stężałej masie utworzyły się pory. Następnie kształtki przeniesiono do autoklawu i ogrzewano do temperatury 180°C przez 1 godzinę, a syntezę hydrotermalną prowadzono w temperaturze 180°C przez 12 godzin pod ciśnieniem 1,4 MPa – 1,6 MPa.

Po zakończeniu procesu hydrotermalnej syntezy otrzymane kształtki materiału mineralnego poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie, ustalono ciężar właściwy oraz przeprowadzono badania mikrostruktury.

Tabela 1

Zawartość % wag.				
Składnik	Przykład			
	1	2	3	4
Woda	28,85	33,30	31,66	29,56
Odpad flotacyjny	66,01	59,51	60,51	65,35
Gips	-	-	2,69	-
Wapno palone NR	5,04	7,09	5,04	4,99
Proszek aluminium	0,1	0,1	0,1	0,1
w/s woda / składniki suche	0,41	0,5	0,43	0,42

Natomiast Tabela 2 zawiera zestawienie dotyczące gęstości materiału mineralnego oraz wytrzymałość na ściskanie kształtek z przykładów 1–4.

Tabela 2

	Gęstość materiału mineralnego [kg/m^3]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
Przykład 1	697,1	6,6
Przykład 2	784,3	5,4
Przykład 3	778,3	5,1
Przykład 4	670,0	4,9

W poszczególnych recepturach różnicowano zarówno ilość oraz rodzaj wprowadzonych dodatków, jak i ilość wody, dla ustalenia najkorzystniejszego stosunku składników.

W przykładzie 1 do składu recepturowego wprowadzono dodatek wapna palonego w ilości 5,04% wag. do 66,01% wag. odpadu flotacyjnego. Uzyskany po procesie autoklawizacji materiał mineralny jest porowaty, posiada gęstość 697,1 kg/m^3 oraz wytrzymałość na ściskanie 6,6 MPa, co oznacza, że otrzymano materiał mineralny budowlany o cechach autoklawizowanego betonu.

W przeliczeniu na 1 m^3 takiego materiału mineralnego użyto szacunkowo około 690 kg przetworzonego odpadu flotacyjnego, 1,1 kg proszku aluminiowego, 52 kg wapna palonego oraz 300 kg wody.

W przykładzie 2 zmodyfikowano recepturę przez zwiększenie ilości wapna oraz wody. Uzyskano materiał mineralny, który charakteryzuje większa porowatość oraz wytrzymałość 5,4 MPa, przy gęstości rzędu 780 kg/m^3. Materiał mineralny spełnia kryteria wytrzymałości dla klasy gęstości 800 kg/m^3. W przeliczeniu na 1 m^3 takiego materiału użyto szacunkowo około 720 kg przetworzonego odpadu flotacyjnego, 1,2 kg proszku aluminiowego, 86 kg wapna palonego oraz 402 kg wody.

W przykładzie 3 zmodyfikowano recepturę przez wprowadzenie dodatku gipsu oraz wapna. Uzyskano materiał mineralny, który charakteryzują podobne parametry jak w przykładzie 2 – gęstość 778,3 kg/m^3 oraz wytrzymałość na ściskanie 5,1 MPa.

W przykładzie 4 zmodyfikowano recepturę przez zmniejszenie ilości wapna oraz wody. Uzyskano wytrzymałość na ściskanie – 4,9 MPa przy gęstości ok. 670 kg/m^3, co odpowiada wytrzymałości dla klasy gęstości 700 kg/m^3. W przeliczeniu na 1 m^3 takiego materiału użyto szacunkowo około 600 kg przetworzonego odpadu flotacyjnego, 0,9 kg proszku aluminiowego, 46 kg wapna oraz 275 kg wody.

W przeprowadzonych badaniach ustalono również, że zwiększenie ilości dodatków w określonych proporcjach, gdzie stosowano wapno palone oraz gips, niekorzystnie wpływa na parametry wytrzymałościowe materiału mineralnego. Przykładem jest uzyskany po procesie autoklawizacji materiał mineralny porowaty o gęstości 712,6 kg/m^3 oraz wytrzymałości na ściskanie 3,65 MPa, które to wartości nie spełniły kryteriów wytrzymałości dla danej klasy gęstości.

W przeliczeniu na 1 m^3 takiego materiału użyto szacunkowo około 800 kg przetworzonego odpadu flotacyjnego, 0,7 kg proszku aluminiowego, 70 kg wapna, 40 kg gipsu oraz 420 kg wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania odpadu z procesu flotacji rudy miedzi na materiał mineralny budowlany, zawierający etap wstępnej aktywacji termicznej oraz mechanicznej, podczas których odwodniony odpad zawierający w składzie minerały węglanowe, minerały ilaste oraz kwarc, poddaje się obróbce termicznej prażenia w temperaturze poniżej 850°C, następnie schładza do warunków otoczenia oraz rozdrabnia, **znamienny tym**, że
   obróbkę termiczną odpadu flotacyjnego prowadzi się do utworzenia aktywnych hydraulicznie związków bez udziału fazy ciekłej,
   następnie w uwodnionej przez dodatek wody masie odpadu, zawierającej fazy mineralne aktywne hydraulicznie, co najmniej jeden dodatek, w tym zwiększający zawartość reaktywnego tlenku wapnia oraz środek poryzujący, inicjuje się reakcje syntezy uwodnionego tlenku wapnia i magnezu, uwodnionych krzemianów wapnia i magnezu oraz glinokrzemianów wapnia, do

uzyskania porowatego materiału mineralnego zawierającego fazy mineralne tobermorytu oraz hydratu krzemianu wapnia C-S-H(I), o wytrzymałości na ściskanie co najmniej 4,9 MPa, korzystnie 6,6 MPa,
przy czym procesy utwardzania masy prowadzi się w temperaturach z zakresu 20–250°C, pod ciśnieniem 0,1 do 3 MPa oraz wilgotności względnej ≥40%, w tym pary nasyconej, w czasie 4–20 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatek wybrany spośród: wapna palonego NR, gipsu lub piasku kwarcowego w ilości łącznej nie przekraczającej 10% wag. odpadu flotacyjnego wprowadza się do wstępnie aktywowanego odpadu flotacyjnego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odpad flotacyjny rozdrabnia się do uzyskania powierzchni właściwej od 3000 do 8000 cm^2/g, korzystnie 5000 cm^2/g według Blaine'a.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się szybko schłodzony prażony odpad flotacyjny z aktywnymi hydraulicznie fazami β-krzemianu dwuwapniowego (belitu) oraz fazami krzemianu wapniowo magnezowego (merwinitu).
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się odpad flotacyjny z amorficzną fazą glinianowo krzemianową.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do uwodnienia masy odpadu z co najmniej jednym dodatkiem stosuje się wodę w ilości 35%–55% wag. składników stałych.

Rysunki

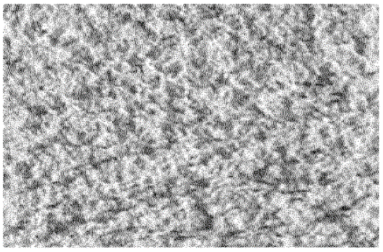


Fig. 1

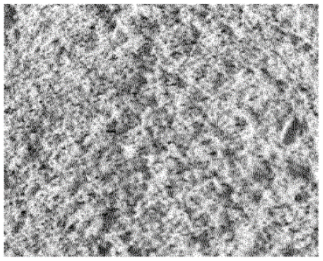


Fig. 2