



**Ocena możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy  
miedzi w kompozytach cementowych**

mgr inż. Szymon Kalisz  
Gdańsk, 2026



Imię i nazwisko autora rozprawy: SZYMON KALISZ  
Dyscyplina naukowa: NAUKI CHEMICZNE

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Ocena możliwości zastosowania odpadów  
poflotacyjnych rudy miedzi w kompozytach cementowych**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **Assessment of the possibility of using copper ore  
post-flotation waste in cement composites**

Promotor	Drugi promotor
<i>podpis</i>	- <i>podpis</i>
dr hab. inż. Marek Lieder, prof. PG	
Promotor pomocniczy:	Kopromotor
<i>podpis</i>	- <i>podpis</i>
dr inż. Elżbieta Haustein	



## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: SZYMON KALISZ

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej: **Ocena możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w kompozytach cementowych** do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.<sup>1</sup>

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Markiem Liderem, prof. PG, promotorem pomocniczym dr inż. Elżbietą Haustein.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia .....  
.....  
*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/nie wyrażam zgody\* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia .....  
.....  
*podpis doktoranta*

*\*niepotrzebne usunąć*

<sup>1</sup> Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotnić w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.  
2. w przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

## **OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Autor rozprawy doktorskiej:** SZYMON KALISZ

**Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim:** Ocena możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w kompozytach cementowych

**Tytuł rozprawy w języku angielskim:** Assessment of the possibility of using copper ore flotation waste in cement composites

**Język rozprawy doktorskiej:** Język polski

**Promotor rozprawy doktorskiej:** dr hab. inż. Marek Lieder, prof. PG

**Drugi promotor rozprawy doktorskiej\*:** -

**Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej\*:** dr inż. Elżbieta Haustein

**Kopromotor rozprawy doktorskiej\*:** -

**Data obrony:**

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim:** chemia cementu, kompozyty cementowe, zagospodarowanie odpadów, odpady poflotacyjne, korozja materiałów budowlanych, wytrzymałość na ściskanie

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim:** chemistry of building materials, cement composites, waste management, post-flotation waste, corrosion of building materials, compressive strength

### **Streszczenie rozprawy w języku polskim:**

Rozprawa doktorska dotyczy możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (PFW) w kompozytach cementowych jako alternatywnego dodatku mineralnego w produkcji materiałów na bazie cementu. Celem badań było określenie wpływu PFW na właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i odporność korozyjną sporządzonych kompozytów cementowych. Analizie poddano materiał pochodzący z obiektu „Żelazny Most”, charakteryzujący się dominującym udziałem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz drobnoziarnistą strukturą. Program badawczy obejmował studium literaturowe, szczegółową charakterystykę odpadów, określenie wpływu odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (PFW) na konsystencję oraz kinetykę wiązania, aktywność w środowisku cementu i aktywność pucolanową. W tej części wykazano, że zastosowanie PFW powyżej 10,0% masy spoiwa jest technologicznie nieefektywne. Następnie określono wpływ PFW na właściwości kompozytów we wczesnej fazie oraz po roku dojrzewania. W ostatnim etapie badań dokonano oceny trwałości oraz odporności na środowiska korozyjne – wodę morską oraz siarczan(VI) magnezu. Badania TGA i XRD po 7 dniach potwierdziły, że dawka 5,0% PFW sprzyja najwyższemu stopniowi przereagowania spoiwa, co objawiało się zwiększoną ilością wydzielonego portlandytu oraz intensywnym tworzeniem fazy C-S-H w porównaniu do prób o wyższym stopniu substytucji. W zakresie trwałości długoterminowej (360 dni) wykazano, że kompozyty z 5,0% udziałem PFW charakteryzują się najwyższą odpornością korozyjną. W środowisku wody morskiej uzyskały one wytrzymałość na ściskanie na poziomie 69,7 MPa (wzrost o ok. 28% względem próby referencyjnej), co przypisano uszczelnieniu struktury porowatej produktami krystalizacji (soli Friedla i ettringitu). Z kolei w środowisku siarczanu(VI) magnezu zaobserwowano, że zwiększenie udziału PFW do 10,0% prowadzi do przyspieszonej degradacji chemicznej i transformacji żelu C-S-H w niespójną fazę M-S-H, co definiuje próg bezpiecznego dozowania odpadu. Praca dowodzi, że optymalnie dozowany odpad PFW (5,0%) pełni rolę aktywnego mikrowypełniacza, który poprawia szczelność matrycy oraz skutecznie immobilizuje metale ciężkie, wspierając założenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

### **Streszczenie rozprawy w języku angielskim:**

The doctoral dissertation investigates the potential use of copper ore post-flotation waste (PFW) as an alternative mineral additive, in cement composites. The primary objective of the research was to determine the influence of PFW on the physicochemical and mechanical properties, as well as the corrosion resistance of cement-based materials. The material analyzed originated from the „Żelazny Most” tailings storage facility and is characterized by a fine-grained structure with a predominant content of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The research program included a comprehensive literature review, detailed characterization of the waste, and an assessment of its impact on consistency, setting kinetics, cement-environment activity, and pozzolanic reactivity. This stage of the study demonstrated that a PFW substitution exceeding 10.0% by mass of the binder is technologically ineffective. Subsequently, the influence of PFW on the properties of the composites was evaluated during the early stages of hydration and after one year of curing. The final phase of the research focused on the durability and resistance of the composites to corrosive environments, specifically seawater and magnesium sulfate solutions. Thermogravimetric analysis and X-ray diffraction after 7 days of hydration confirmed that a 5.0% PFW dosage promotes the highest degree of binder reaction, manifested by an increased amount of precipitated portlandite and intensive formation of the C-S-H phase compared to samples with higher substitution levels. Regarding long-term durability (360 days), it was shown that composites containing 5.0% PFW exhibit the highest corrosion resistance. In a seawater environment, these composites achieved a compressive strength of 69.7 MPa (an increase of approximately 28% relative to the reference sample), which was attributed to the refinement of the pore structure by crystallization products (Friedel's salt and ettringite). Conversely, in the magnesium sulfate environment, it was observed that increasing the PFW content to 10.0% leads to accelerated chemical degradation and the transformation of the C-S-H gel into an incoherent M-S-H phase, thereby defining the threshold for safe waste dosage. This research proves that optimally dosed PFW (5.0%) acts as an active micro-filler that enhances matrix density and effectively immobilizes heavy metals, thus supporting the principles of a circular economy.



*Składam najserdeczniejsze podziękowania Moim Promotorom  
dr inż. Elżbiecie Haustein oraz dr hab. inż. Markowi Liederowi  
za ogromne wsparcie w prowadzeniu badań naukowych,  
godziny rozmów oraz poświęcony mi czas i cierpliwość.*

*Dziękuję wszystkim Kolegom i Koleżankom z Katedry Inżynierii Procesowej  
i Technologii Chemicznej za życzliwość i cenne rady.*

*Dziękuję mojej Rodzinie i Przyjaciółom za wiarę we mnie.  
Szczególnie dziękuję moim Rodzicom oraz siostrze,  
bez was nie mógłbym spełniać moich marzeń  
i być tym kim jestem dzisiaj.  
Dziękuję, że pozwoliliście rozwinąć mi skrzydła*

# Spis treści

<b>SŁOWNIK TERMINÓW .....</b>	<b>11</b>
<b>WPROWADZENIE.....</b>	<b>12</b>
<b>CZEŚĆ LITERATUROWA.....</b>	<b>14</b>
<b>1. CEMENTY POWSZECHNEGO UŻYTKU .....</b>	<b>14</b>
1.1. CHARAKTERYSTYKA I HYDRATACJA ALITU .....	18
1.2. CHARAKTERYSTYKA I HYDRATACJA GLINIANÓW WAPNIA .....	20
1.3. CHARAKTERYSTYKA I HYDRATACJA BELITU.....	22
1.4. PRZEBIEG HYDRATACJI CEMENTU .....	24
<b>2. KLASYFIKACJA DODATKÓW MINERALNYCH.....</b>	<b>25</b>
2.1. DODATKI MINERALNE – SKŁADNIKI CEMENTÓW POWSZECHNEGO UŻYTKU .....	26
2.1.1. Podstawy normowe i technologiczne klasyfikacji dodatków mineralnych .....	26
2.1.2. Dodatki hydrauliczne .....	26
2.1.3. Dodatki pucolanowe.....	26
2.1.4. Dodatki obojętne – wypełniacze .....	28
2.2. INNOWACYJNE DODATKI MINERALNE W MATERIAŁACH WIĄŻĄCYCH .....	29
2.3. ZNACZENIE DODATKÓW MINERALNYCH W TECHNOLOGII MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH .....	29
<b>3. ROLA DODATKÓW PUCOLANOWYCH I WYPEŁNIACZY W KSZTAŁTOWANIU WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH ORAZ TRWAŁOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH.....</b>	<b>30</b>
3.1. WPŁYW DODATKÓW PUCOLANOWYCH NA KOMPOZYTY CEMENTOWE W STANDARDOWYCH WARUNKACH DOJRZEWANIA .....	31
3.2. WPŁYW DODATKÓW PUCOLANOWYCH NA KOMPOZYTY CEMENTOWE W KOROZYJNYCH WARUNKACH DOJRZEWANIA.....	33
3.2.1. Środowiska korozyjne na które narażone są kompozyty cementowe.....	33
3.2.2. Warunki korozyjne: jony siarczanowe oraz magnezowe.....	35
<b>4. ODPADY POFLOTACYJNE .....</b>	<b>36</b>
4.1. RODZAJE ODPADÓW POFLOTACYJNYCH .....	37
4.2. CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA – WŁAŚCIWOŚCI, SKŁAD I ZRÓŻNICOWANIE .....	39
4.3. ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW POFLOTACYJNYCH.....	41
4.4. BADANIA NAD ZAGOSPODAROWANIEM ODPADÓW POFLOTACYJNYCH CYNKU, OŁOWIU I ŻELAZA .....	42
4.4.1. Odpady poflotacyjne z przeróbki rud cynku i ołowiu .....	42
4.4.2. Odpady poflotacyjne z przeróbki rud żelaza .....	43
<b>5. ODPADY POFLOTACYJNE RUDY MIEDZI .....</b>	<b>44</b>
<b>PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ .....</b>	<b>48</b>
<b>CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA .....</b>	<b>50</b>
<b>7. ZAŁOŻENIA PRACY .....</b>	<b>50</b>
7.1. PRZEDMIOT I CEL PRACY .....	50
7.2. ZAKRES BADAŃ .....	51
7.3. MATERIAŁY I ZAŁOŻENIA BADAWCZE.....	53
7.4. POBIERANIE I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ .....	53
7.5. SKŁAD ZAPROJEKTOWANYCH KOMPOZYTÓW ORAZ ICH OZNACZENIE .....	53
<b>8. RODZAJ METOD BADAWCZYCH .....</b>	<b>55</b>
8.1. TECHNIKI BADAWCZE ZASTOSOWANE W PRACY .....	55
8.2. ANALIZA STRUKTURALNA I FIZYKOCHEMICZNA .....	56
8.2.1 Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej – XRF.....	56
8.2.2. Dyfrakcja rentgenowska – XRD.....	56

8.2.3 Analiza termiczna (TGA/DTG) .....	57
8.2.4. Laserowa analiza rozkładu uziarnienia.....	58
8.2.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM/EDS).....	58
8.2.6. Wymywalność metali ciężkich .....	59
8.2.7. Straty prażenia (LOI).....	60
8.2.8. Gęstość właściwa.....	61
8.2.9. Oznaczanie powierzchni właściwej metodą adsorpcji gazowej (BET).....	62
8.2.10. Homogenizacja materiału.....	62
8.3. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNYCH I MECHANICZNYCH .....	63
8.3.1. Kalorymetria izotermiczna.....	63
8.3.2. Konsystencja normowa zaczynu cementowego.....	63
8.3.3. Początek czasu wiązania zaczynu cementowego.....	65
8.3.4. Badanie aktywności pucolanowej materiału badawczego metodą Frattiniego .....	65
8.3.5. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych.....	67
8.3.6. Badanie oddziaływania materiału badawczego z matrycą cementową.....	68
8.3.7. Oznaczenie metali ciężkich w kompozycie cementowym.....	69
<b>9. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW ZASTOSOWANYCH W BADANIACH.....</b>	<b>69</b>
9.1. ODPADY POFLOTACYJNE RUDY MIEDZI .....	70
9.1.1. Mikrostruktura ziaren PFW – SEM.....	70
9.1.2. Analiza składu chemicznego – XRF .....	71
9.1.3. Analiza składu fazowego – XRD.....	73
9.1.4. Wymywalność metali ciężkich .....	74
9.1.5. Wybrane właściwości fizyczne materiału badawczego .....	77
9.2. CEMENTY POWSZECHNEGO UŻYTKU .....	80
9.2.1. Mikroskopowa ziaren cementów – SEM.....	81
9.2.2. Analiza składu chemicznego – XRF .....	83
9.2.3. Analiza składu fazowego – XRD.....	84
9.2.4. Wybrane właściwości fizyczne cementów .....	85
9.3. PODSUMOWANIE CHARAKTERYSTYKI MATERIAŁÓW .....	88
<b>10. I ETAP BADAŃ: BADANIE WPLYWU ODPADÓW POFLOTACYJNYCH RUDY MIEDZI (PFW) NA KONSYSTENCJĘ I KINETYKĘ WIĄZANIA; AKTYWNOŚĆ W ŚRODOWISKU CEMENTU ORAZ AKTYWNOŚĆ PUCOLANOWĄ.....</b>	<b>89</b>
10.1. WPLYW ODPADÓW POFLOTACYJNYCH RUDY MIEDZI NA KONSYSTENCJĘ ORAZ POCZĄTEK CZASU WIĄZANIA KOMPOZYTÓW W ZALEŻNOŚCI OD RODZAJU CEMENTU .....	89
10.2. BADANIE ODDZIAŁYWANIA MATERIAŁU BADAWCZEGO Z MATRYCĄ CEMENTOWĄ – BADANIA WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE .....	92
10.3. ANALIZA PRODUKTÓW HYDRATAJII – XRD .....	95
10.4. BADANIE AKTYWNOŚCI PUCOLANOWEJ MATERIAŁU BADAWCZEGO METODĄ FRATTINIEGO .....	96
10.5. PODSUMOWANIE I ETAPU BADAŃ .....	98
<b>11. II ETAP BADAŃ – WPLYW ODPADÓW POFLOTACYJNYCH RUDY MIEDZI (PFW) NA WCZESNE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH.....</b>	<b>99</b>
11.1. SKŁAD ZAPROJEKTOWANYCH KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH .....	99
11.2. CIEPŁO HYDRATAJII ZAPROJEKTOWANYCH KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH.....	100
11.3. SKŁAD FAZOWY PRODUKTÓW WCZESNEJ HYDRATAJII KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH .....	104
11.4. ANALIZA TERMOGRAWIMETRYCZNA KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH.....	106
11.5. WCZESNA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE W WARUNKACH NORMATYWYCH .....	107
11.6. PODSUMOWANIE II ETAPU BADAŃ .....	110
<b>12. III ETAP BADAŃ – WPLYW ODPADU POFLOTACYJNEGO RUDY MIEDZI NA TRWAŁOŚĆ KOMPOZYTÓW W ŚRODOWISKACH KOROZYJNYCH.....</b>	<b>111</b>
12.1. ŚRODOWISKO KOROZYJNE – WODA MORSKA .....	111

12.1.1. Wytrzymałość na ściskanie i współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych .....	111
12.1.2. Ocena zmiany masy próbek kompozytów.....	114
12.1.3. Oznaczanie metali ciężkich w kompozytach .....	116
12.1.4. Analiza (TGA, XRD, SEM) produktów hydratacji kompozytów cementowych .....	118
12.1.5. Podsumowanie – środowisko wody morskiej .....	125
12.2. ŚRODOWISKO KOROZYJNE – SIARCZAN(VI) MAGNEZU .....	127
12.2.1. Wytrzymałość na ściskanie i współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych .....	127
12.2.2. Ocena zmiany masy próbek kompozytów.....	129
12.2.3. Oznaczanie metali ciężkich w kompozytach .....	131
12.2.4. Analiza (TGA, XRD, SEM) produktów hydratacji kompozytów cementowych .....	132
12.2.5. Podsumowanie – środowisko siarczanu(VI) magnezu .....	140
<b>WNIOSKI .....</b>	<b>141</b>
<b>PODSUMOWANIE .....</b>	<b>143</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>145</b>
<b>SPIS RYSUNKÓW I TABEL .....</b>	<b>163</b>
<b>WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH .....</b>	<b>165</b>

## Słownik terminów

Skrót	Nazwa
BET	Powierzchnia właściwa wg Brunauera, Emmetta i Tellera
EDS	Mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii
GBFS	Granulowany żużel wielkopiecowy
ICP - OES	Atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w płazmie indukowanej
PFW	Odpady poflotacyjne rudy miedzi
RPC	Beton z proszków reaktywnych
SCM	Dodatki mineralne (lub wypełniające) do cementu
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa
Span	Wskaźnik rozpiętości uziarnienia
TGA	Analiza termograwimetryczna
w/c	Stosunek masowy wody do cementu
w/s	Stosunek masowy wody do spoiwa
XRD	Dyfrakcja rentgenowska
XRF	Fluorescencja rentgenowska

Praca ma charakter interdyscyplinarny. Łączy dwie dyscypliny naukowe: nauki chemiczne oraz inżynierię lądową. W związku z tym w pracy zastosowano dwie metody opisu równań chemicznych. Stosowanie obu zapisów pozwala na zachowanie precyzji strukturalnej (chemicznej) przy jednoczesnym zachowaniu czytelności dla inżynierów materiałowych. Równania prezentowane są w klasycznej formie stechiometrycznej, co zapewnia zgodność z systematyką IUPAC i precyzję w naukach chemicznych. Równolegle wprowadzono powszechnie akceptowaną w inżynierii materiałów budowlanych notację skróconą, aby ułatwić interpretację wyników w kontekście technologicznym i porównanie ich z literaturą z zakresu inżynierii lądowej. Dla podkreślenia dyscypliny nauk chemicznych, w której realizowana była praca, równania w formie stechiometrycznej umieszczono w ramkach. Poniżej podano skróty, nazwy związków oraz wzory chemiczne stosowane w inżynierii materiałów budowlanych.

Skrót	Nazwa	Wzór chemiczny
A	Tlenek glinu	$Al_2O_3$
AFm	W prezentowanej pracy: monosiarczan (Siarczan tlenek glinu wapnia — woda (1/12))	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
AFt	W prezentowanej pracy: ettringit (Siarczan glinu wapnia — woda (3/32))	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$
C	Tlenek wapnia	$CaO$
C-S-H	Uwodnione krzemiany wapnia	$xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$
C <sub>2</sub> S	Belit – Krzemian(IV) dwuwapnia	$Ca_2SiO_4$ ( $2CaO \cdot SiO_2$ )
C <sub>3</sub> A	Glinian trójwapnia	$Ca_3Al_2O_6$ ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ )
C <sub>3</sub> S	Alit – Krzemian(IV) trójwapnia	$Ca_3SiO_5$ ( $3CaO \cdot SiO_2$ )
C <sub>4</sub> AF	Brownmilleryt – Glinożelazian wapnia, (Tlenek diglinu diżelaza(III) tetrawapnia)	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ )
CH	Wodorotlenek wapnia	$Ca(OH)_2$
F	Tlenek żelaza(III)	$Fe_2O_3$
H	Woda	$H_2O$
M-S-H	Uwodnione krzemiany magnezu	$xMgO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$
S	Tlenek krzemu(IV)	$SiO_2$

## Wprowadzenie

Przemysł materiałów wiążących i betonów odgrywa kluczową rolę w gospodarce światowej, zużywając rocznie ogromne ilości surowców mineralnych. Szacowana światowa produkcja cementu w 2024 roku wyniosła 4,1Gt [1]. Istotnym kierunkiem jego rozwoju w ostatnich dekadach jest powszechne stosowanie dodatków mineralnych, określanych w literaturze jako SCM (*ang. Supplementary Cementitious Materials*). Do najczęściej wykorzystywanych SCM należą produkty uboczne przemysłu hutniczego i energetycznego, takie jak żużel wielkopieczowy oraz popioły lotne krzemionkowe i wapienne, a także pył krzemionkowy, metakaolin oraz pucolany naturalne i syntetyczne [2,3]. Zastosowanie SCM umożliwia produkcję nowoczesnych kompozytów cementowych i betonów specjalnych, w tym betonów wysokowytrzymałościowych, samozagęszczalnych oraz betonów z udziałem proszków reaktywnych (RPC).

Zastosowanie dodatków mineralnych ma również fundamentalne znaczenie w kontekście zrównoważonego rozwoju i redukcji emisji dwutlenku węgla w procesie produkcji materiałów budowlanych. Produkcja klinkieru portlandzkiego jest procesem wysoce energochłonnym i emisyjnym – według najnowszych danych emisja CO<sub>2</sub> wynosi średnio 830–870 kg na tonę klinkieru, w zależności od technologii i źródła energii [4,5]. Ograniczenie udziału klinkieru poprzez jego częściowe zastąpienie SCM stanowi jedno z głównych narzędzi redukcji śladu węglowego cementu. Tendencja ta znalazła odzwierciedlenie w aktualnych regulacjach normalizacyjnych – na przykład w projekcie rewizji normy prEN 197-1 rev:2025, oraz w obowiązującej normie PN-EN 197-5:2021 [6]. Ta ostatnia wprowadza cementy wieloskładnikowe typu CEM VI, charakteryzujące się znacząco obniżoną zawartością klinkieru (o 35–50%) z udziałem kilku dodatków mineralnych [6]. Rozwój cementów niskoemisyjnych jest jednym z priorytetów europejskiej strategii neutralności klimatycznej do 2050 roku [7]. Ocena wpływu dodatków na właściwości użytkowe zapraw i betonów, takie jak urabialność, wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na oddziaływania korozyjne, stanowi przedmiot szeroko zakrojonych badań w literaturze. Dotychczasowe prace koncentrowały się głównie na klasycznych materiałach pucolanowych, takich jak popioły lotne, pył krzemionkowy czy metakaolin, których stosowanie jest uregulowane w normach dotyczących cementów powszechnego użytku i cementów wieloskładnikowych [6,8]. Rozszerzenie katalogu dodatków mineralnych, w tym wprowadzenie cementów typu CEM VI zgodnie z PN-EN 197-5:2021 [6], stwarza formalne podstawy do poszukiwania nowych surowców o potencjale użytkowym i środowiskowym.

Znaczną część aktywnych chemicznie dodatków mineralnych stosowanych w technologii materiałów wiążących stanowią materiały pucolanowe, które reagują z silnie alkalicznym wodorotlenkiem wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>) [9]. W efekcie powstają wtórne uwodnione krzemiany i glinokrzemiany wapnia (faza C-S-H oraz faza C-A-S-H), powodujące przyrost wytrzymałości, zagęszczenie mikrostruktury oraz poprawę właściwości użytkowych materiałów budowlanych.

W ostatnich latach, w odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie na nowe źródła SCM, coraz większą uwagę poświęca się odpadom z przeróbki surowców kopalnianych, w tym odpadom poflotacyjnym rud metali [10–13]. Jednym z rodzajów odpadów na który warto zwrócić szczególną uwagę są odpady poflotacyjne rudy miedzi (*ang. post flotation waste - PFW*), których ilość w krajach o rozwiniętym górnictwie miedziowym liczona jest w setkach milionów ton [14]. Materiały składowane w dużych obiektach hydrotechnicznych, stanowią istotne obciążenie środowiskowe i przestrzenne [15]. Jednocześnie ich skład

chemiczny – zdominowany przez krzemionkę, glinokrzemiany, oraz drobnoziarnista struktura – wskazuje na potencjalną przydatność jako dodatków o charakterze pucolanowym lub wypełniającym [16,17]. Ogólnodostępne informacje na temat właściwości fizykochemicznych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi, w tym ich składu chemicznego oraz uziarnienia, stwarza podstawy do rozważań nad zastosowaniem ich w technologii materiałów wiążących. Włączenie tego rodzaju materiałów do składu kompozytów może przyczynić się zarówno do lepszego zagospodarowania odpadów przemysłowych, jak i do redukcji zużycia klinkieru oraz do poprawy trwałości materiałów, a także do obniżenia kosztów produkcji tych materiałów.

Jednym z głównych wyzwań w dziedzinie chemii cementu, jest wyjaśnienie mechanizmu wpływu dodatków mineralnych na proces hydratacji. Próba wyjaśnienia wpływu odpadów poflotacyjnych rudy miedzi, na proces hydratacji faz klinkierowych we wczesnym stadium, może uzupełnić pewne luki w teoriach przedstawianych w literaturze. Aktualnie w literaturze zarówno polskiej jak i zagranicznej brakuje przedstawienia wpływu odpadu poflotacyjnego rudy miedzi na proces hydratacji spoiwa cementowego. Potrzebne jest nowe podejście do układu cement – dodatek mineralny, zapewniające odniesienie się do aktualnego stanu wiedzy.

Istotnym elementem niniejszej pracy jest analiza wpływu drobnoziarnistych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi na hydratację cementu w kompozytach cementowych, co ma bezpośrednie znaczenie dla kształtowania odporności materiałów na korozję chlorkową i siarczanową. Uwzględnienie odpadów poflotacyjnych jako składników kompozytów wpisuje się w aktualne kierunki rozwoju technologii materiałów wiążących, ukierunkowane na redukcję zużycia klinkieru portlandzkiego, ograniczenie emisji CO<sub>2</sub> oraz racjonalne zagospodarowanie odpadów przemysłowych. Podejście to jest spójne zarówno z wymaganiami nowoczesnych regulacji normalizacyjnych, jak i z celami europejskiej polityki zrównoważonego rozwoju.

# CZEŚĆ LITERATUROWA

## 1. Cementy powszechnego użytku

Zgodnie z wymaganiami PN-EN 197-1 [8] cementy powszechnego użytku stanowią układ wieloskładnikowy, w skład którego wchodzi komponenty pełniące odmienne funkcje technologiczne i użytkowe. Podstawową częścią cementu powszechnego użytku tworzy klinkier portlandzki. Kolejnymi składnikami są dodatki mineralne niebędące klinkierem, których rodzaj i ilość zależą od typu cementu. Oprócz nich w cemencie mogą występować składniki drugorzędne, czyli materiały nieorganiczne dodawane w ilości nieprzekraczającej 5% masy wyrobu. Ich obecność jest dopuszczalna pod warunkiem, że nie powoduje pogorszenia właściwości normowych cementu, w szczególności w zakresie wytrzymałości, trwałości i czasu wiązania.

Istotnym, choć ilościowo niewielkim składnikiem cementu jest regulator czasu wiązania, którym jest gips. Pomimo niewielkiego udziału masowego w stosunku do pozostałych komponentów, pełni on kluczową rolę w kształtowaniu przebiegu wczesnej hydratacji cementu, zwłaszcza w odniesieniu do reaktywności faz glinianowych klinkieru. Siarczan(VI) wapnia może być wprowadzany do cementu w postaci naturalnego gipsu dwuwodnego ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), gipsu półwodnego ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ), oraz anhydrytu ( $\text{CaSO}_4$ ), a także w alternatywnych formach, takich jak gips pochodzący z instalacji odsiarczania spalin lub inne rodzaje gipsów odpadowych [18]. Norma PN-EN 197-1 [8] określa dopuszczalną zawartość siarczanów w cemencie, wyrażoną jako  $\text{SO}_3$ , która dla większości cementów powszechnego użytku nie powinna przekraczać 3,5% - 4,0%, w zależności od ich rodzaju.

Uzupełnieniem składu cementu mogą być dodatki technologiczne stosowane w celu usprawnienia procesu produkcji lub modyfikacji wybranych właściwości cementu. Ich łączna ilość jest ściśle ograniczona i nie może przekraczać 1% całkowitej masy cementu, przy czym ich zastosowanie nie powinno prowadzić do pogorszenia parametrów użytkowych wyrobu końcowego.

Cement portlandzki CEM I zgodnie z normą PN-EN 197-1 [8] jest spoiwem hydraulicznym stosowanym w budownictwie, zdefiniowanym w europejskim systemie normalizacyjnym jako cement o najwyższej zawartości klinkieru portlandzkiego, którego udział masowy wynosi co najmniej 95%, oraz niewielkiej ilości regulatora czasu wiązania. Dopuszczalne są jedynie śladowe ilości innych składników mineralnych, które nie mogą wpływać na właściwości cementu. Tak wysoki udział klinkieru decyduje o cechach charakterystycznych CEM I, takich jak szybki przyrost wytrzymałości, wysoka wytrzymałość końcowa oraz stosunkowo duże ciepło hydratacji. Ten rodzaj cementu znajduje szerokie zastosowanie w technologii betonu i zapraw wszędzie tam, gdzie wymagane są wysokie parametry mechaniczne oraz przewidywalne zachowanie materiału w początkowym okresie dojrzewania. Jest on stosowany w sytuacjach, gdzie szybki rozwój wytrzymałości wczesnej ma kluczowe znaczenie technologiczne, na przykład w warunkach obniżonych temperatur [19]. Dzięki jednorodnemu składowi, CEM I przez wiele lat stanowił punkt odniesienia w badaniach nad hydratacją cementu oraz w projektowaniu mieszanek betonowych.

Skala produkcji cementu portlandzkiego kształtuje się na poziomie około 4 mld ton rocznie (dane za rok 2022) [20]. Największym producentem są Chiny, odpowiadające za ponad połowę światowej produkcji tego spoiwa. W Polsce roczna produkcja cementu wszystkich typów wynosi około 16–19 mln ton [21,22]. Choć brak jest dostępnych danych jednoznacznie rozdzielających produkcję na poszczególne typy cementów,

obserwuje się systematyczny spadek udziału cementu CEM I na rzecz cementów wieloskładnikowych, zawierających dodatki mineralne ograniczające ilość klinkieru.

Zmniejszona dostępność cementu portlandzkiego CEM I w sprzedaży detalicznej nie wynika z jego wycofania z systemu normowego ani z braku przydatności technicznej, lecz jest konsekwencją zmian o charakterze środowiskowym, ekonomicznym i rynkowym. Produkcja klinkieru portlandzkiego wiąże się z bardzo wysokim zużyciem energii oraz znaczną emisją dwutlenku węgla. Emisja ta wynika zarówno ze spalania paliw w piecu obrotowym, jak i z procesu dekarbonatyzacji (rozkładu termicznego) wapiennych surowców węglanowych. W warunkach zaostrzającej się polityki klimatycznej Unii Europejskiej oraz rosnących kosztów uprawnień do emisji CO<sub>2</sub> producenci cementu dążą do ograniczania udziału klinkieru w oferowanych wyrobach. Strategia ta znajduje odzwierciedlenie w rozwoju cementów z dodatkami mineralnymi, takich jak CEM II czy CEM VI, które pozwalają na istotne obniżenie śladu węglowego przy zachowaniu wymaganych właściwości użytkowych [23,24].

Z punktu widzenia dystrybucji handlowej cement CEM I staje się produktem mniej atrakcyjnym ekonomicznie i logistycznie. Cementy wieloskładnikowe są często tańsze w produkcji, lepiej wpisują się w aktualne wymagania środowiskowe oraz odpowiadają potrzebom większości zastosowań budowlanych, szczególnie w segmencie detalicznym. W rezultacie cement CEM I jest obecnie produkowany głównie na potrzeby odbiorców przemysłowych i wyspecjalizowanych zastosowań technologicznych, natomiast jego obecność w ofercie materiałów budowlanych została w znacznym stopniu ograniczona.

Cement portlandzki wieloskładnikowy należy do grupy spoiw hydraulicznych o ugruntowanej pozycji w technologii materiałów wiążących. Produkcja tego typu cementu polega na zmieleniu głównego komponentu, najczęściej klinkieru portlandzkiego, wraz z regulatorem czasu wiązania oraz dodatkami mineralnymi w ściśle określonych proporcjach. Proces produkcyjny polega na starannym wymieszaniu i homogenizacji składników, najczęściej w mieszalnikach lub homogenizatorach, chociaż w praktyce przemysłowej stosowane są również wspólne mielenia w młynach cementowych dla uzyskania jednorodnej frakcji [25–27]. W europejskim systemie normalizacyjnym, cementy tego typu są klasyfikowane jako CEM II zgodnie z zapisami normy PN-EN 197-1 [8]. Klasyfikacja ta uwzględnia procentowy udział składników głównych, które zastępują część klinkieru portlandzkiego. W zależności od ich zawartości oraz rodzaju, wyróżnia się dwie podkategorie: CEM II/A, w których udział materiałów nie klinkierowych mieści się w granicach do ok. 20 % masy, oraz CEM II/B, gdzie całkowity udział tych składników może wynosić do około 35 % masy cementu. Poszczególne grupy dodatkowych składników (takie jak wapień, żużel hutniczy czy popiół lotny) determinują właściwości końcowego produktu i umożliwiają wprowadzanie cementów o zróżnicowanych właściwościach, dostosowanych do konkretnych zastosowań technologicznych.

Dodatki mineralne obecne w cementach nie są jedynymi, które zastępują klinkier w produktach cementowych. Podobne funkcje pełnią składniki nie klinkierowe w cementach takich jak CEM III (cement hutniczy o dużej zawartości żużla), CEM IV (głównie pucolany) oraz CEM V (cementy wieloskładnikowe). Klasyfikacja wszystkich cementów powszechnego użytku – wraz z ich składem, wymaganiami i dopuszczalnymi ilościami poszczególnych składników szczegółowo opisano w PN-EN 197-1, która stanowi podstawę do wprowadzania tych produktów na rynek europejski i ich stosowania w budownictwie.

Klinkier portlandzki jest podstawowym składnikiem cementów powszechnego użytku i powstaje w wyniku procesu termicznego zwanego klinkierozacją. W tym procesie surowce mineralne są wypalane w temperaturze około 1450°C w piecu obrotowym, co umożliwia zajście szeregu przemian chemicznych

prowadzących do powstania charakterystycznych faz mineralnych. Najważniejszym surowcem do produkcji klinkieru jest kamień wapienny, który dostarcza tlenek wapnia (CaO), podstawowy składnik chemiczny klinkieru. Ze względu na naturalne zróżnicowanie składu chemicznego surowców wydobywanych z kopalń, receptura surowcowa jest modyfikowana poprzez dodanie tzw. surowców korygujących, które zapewniają właściwe proporcje CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28,29]. Do materiałów tych zaliczają się przede wszystkim gliny, żuźle wielkopieczowe oraz różnego rodzaju popioły lotne lub pucolany. Wybór i ilość surowców korygujących są kluczowe dla uzyskania pożądanej charakterystyki klinkieru.

Główny składnik cementu charakteryzuje się specyficznym składem fazowym, zdominowanym przez krzemiany wapnia (C<sub>3</sub>S i C<sub>2</sub>S), glinokrzemiany, glinożelaziany oraz niewielkie ilości wolnych tlenków. To właśnie układ tych faz decyduje o zachowaniu klinkieru podczas hydratacji oraz ma wpływ na właściwości końcowe spoiwa mineralnego w materiałach wiążących, takich jak wytrzymałość mechaniczna i kinetyka przyrostu właściwości wczesnych, itp. W literaturze i normach technicznych przedstawiane są typowe zakresy procentowe poszczególnych faz klinkierowych, które są monitorowane w produkcji kontrolnej w celu zapewnienia powtarzalnej jakości materiału [29–31]. Dopuszczalne granice zawartości poszczególnych faz w klinkierze portlandzkim przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1** Skład chemiczny i fazowy klinkieru portlandzkiego wyrażony w procentach masowych [29–31]

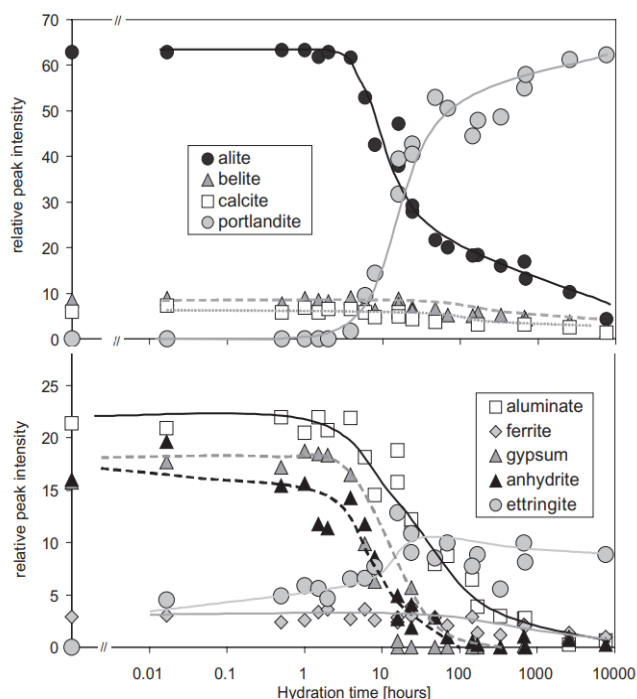
Skład chemiczny		Skład fazowy	
CaO	63÷67%	Alit	55÷65%
SiO <sub>2</sub>	21÷24%	C <sub>3</sub> S	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4÷7%	Belit	15÷25%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-4%	β-C <sub>2</sub> S	
MgO	poniżej 5%	Glinian trójwapnia	8÷12%
K <sub>2</sub> O	0,1÷3%	C <sub>3</sub> A	
Na <sub>2</sub> O		Glinożelazian wapnia	8÷12%
SO <sub>3</sub>		C <sub>4</sub> AF	
TiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MnO <sub>2</sub>	0,2÷0,3%		
Siarczany alkaliów: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KNa(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	poniżej 5%		
Glinian dwunastowapnia C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	0,1÷3%		
Niezwiązany CaO <sub>w</sub>			
Peryklaz MgO			
Faza szklista	0,2÷0,3%		

Cementy powszechnego użytku po zmieszaniu z wodą wiążą i twardnieją na skutek utworzenia produktów hydratacji o właściwościach hydraulicznych (tzn. trwałych w kontakcie z powietrzem i wodą). Pojęcie hydratacja obejmuje wszelkie procesy fizykochemiczne zachodzące podczas reakcji cementu z wodą

w tym rozpuszczanie, uwodnienie, hydrolizę (rozkład pod działaniem wody), a także wytrącanie i krystalizację. Reakcja hydratacji cementu z wodą jest procesem złożonym ze względu na to, że wiele reakcji zachodzi jednocześnie. Jest to reakcja heterogeniczna. Na przebieg reakcji bezpośredni wpływ mają: ciśnienie, temperatura (zarówno składników reakcyjnych, jak i otoczenia) oraz stężenie reagentów. Dodatkowo ważnymi czynnikami wpływającymi na reakcję hydratacji jest stopień rozdrobnienia fazy stałej i stan powierzchni ziaren oraz stopień zdefektowania struktury kryształów. Wynikiem reakcji cementu z wodą jest powstawanie głównych produktów hydratacji:

- fazy C-S-H (uwodnione krzemiany wapnia) – główny produkt, odpowiedzialny za wytrzymałość cementu, jest to faza o nieustalonej stechiometrii. Jej skład chemiczny, wyrażony stosunkami molowymi C/S (tlenku wapnia do tlenku krzemu) oraz H/S (wody do tlenku krzemu) nie jest stały i zależy m.in. od rodzaju hydratyzowanego minerału klinkierowego (alitu lub belitu), stopnia zaawansowania reakcji oraz obecności dodatków mineralnych.
- portlandyt ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) – produkt podatny na wymywanie w wyniku oddziaływania środowiska chemicznego.
- ettringit (uwodniony siarczano-glinian wapnia) – produkt reakcji związków siarczanowych z glinianami wapnia obecnymi w klinkierze portlandzkim.

Procesy zachodzące w fazie ciekłej hydratyzującego zaczynu decydują o dalszym postępie hydratacji. Do fazy ciekłej szybko przechodzą jony alkaliów, a także jony  $\text{Ca}^{2+}$  oraz  $\text{SO}_4^{2-}$ . Dochodzi do wzrostu pH roztworu do około 12,5. Równowaga chemiczna układu zmienia się w czasie. Zmienia się także przesylenie względem różnych produktów wiązania. Determinują one skład fazowy zaczynu oraz stopień przereagowania faz klinkierowych, w związku z tym wpływają na trwałość i mikrostrukturę materiałów budowlanych. Zmianę składu fazowego hydratyzującego zaczynu w zależności od czasu przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1 Zmiana składu fazowego w zależności od czasu hydratacji zaczynu cementowego [32]

Rysunek 1 przedstawia stopień przereagowania poszczególnych faz klinkierowych w obecności kalcytu i siarczanu(VI) wapnia oraz zmiany ilości portlandytu w czasie. Analiza pozwala uszeregować główne fazy klinkieru według szybkości reagowania z wodą. Najszybciej reaguje glinian trójwapnia ( $C_3A$ ), którego hydratacja charakteryzuje się wydzielaniem znacznej ilości ciepła (około 900 J/g). Szybka reakcja  $C_3A$  prowadzi do wczesnego wiązania zaczynu i może wpływać na krótki czas twardnienia, zwłaszcza w obecności siarczanów, które determinują tworzenie ettringitu. Następnie reaguje alit ( $C_3S$ ), odpowiadający w głównej mierze za wzrost wytrzymałości wczesnej. Hydratacja  $C_3S$  jest głównym źródłem portlandytu i odpowiada za stabilny wzrost wytrzymałości w ciągu pierwszych dni. Po 24 godzinach stopień przereagowania alitu wynosi średnio 40–60 % mas., w zależności od zawartości siarczanów. Belit ( $C_2S$ ) oraz glinożelazian wapnia ( $C_4AF$ ) wykazują wolniejszą hydratację. Dlatego najistotniejsze są reakcje hydratacji alitu i glinianu trójwapnia, gdyż to one determinują początkowy przyrost wytrzymałości mechanicznej materiału. Literatura [33,34] wskazuje, że po upływie 24 godzin stopień przereagowania glinianu trójwapnia to 20–80 %, w zależności od stężenia siarczanów w układzie.

W kontekście prowadzonych badań nad wykorzystaniem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi, w kolejnych rozdziałach przedstawiono badania reakcji hydratacji poszczególnych faz klinkieru. Przyjęta w niniejszej pracy kolejność charakterystyki faz mineralnych klinkieru (krzemian trójwapnia, glinian trójwapnia i glinożelazian wapnia, krzemian dwuwapnia) podyktowana jest analizą procesów zachodzących w układzie spoiwowym w funkcji czasu. Krzemian trójwapnia oraz glinian trójwapnia decydują o procesach zachodzących w ciągu pierwszych kilkunastu godzin od zarobienia zaczynu cementowego. Zestawienie tych faz w takiej kolejności pozwala na spójny opis tworzenia się pierwszych produktów hydratacji. Omówiono również wpływ efektu wypełniacza oraz fizycznego i chemicznego oddziaływania dodatków mineralnych o właściwościach pucolanowych i hydraulicznych na przebieg hydratacji.

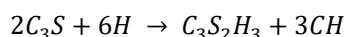
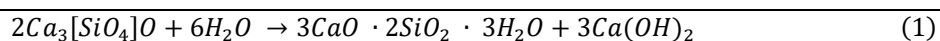
### 1.1. Charakterystyka i hydratacja alitu

Alit to krzemian trójwapnia określane w chemii cementu symbolami  $C_3S$ . Stanowi dominującą fazę mineralną klinkieru portlandzkiego i zazwyczaj odpowiada za 55-65% masy klinkieru [29,35]. Dokładna zawartość zależy od technologii wypalania oraz składu surowcowego. Faza ta ma kluczowe znaczenie dla właściwości cementu, w szczególności dla szybkości hydratacji oraz rozwoju wczesnej wytrzymałości materiałów cementowych. W ujęciu strukturalnym alit jest ciałem stałym, charakteryzującym się znacznym stopniem nieuporządkowania sieci krystalicznej, wynikającym z obecności licznych defektów sieciowych oraz podstawień jonowych. Struktura krystaliczna alitu odpowiada oksymonokrzmianowi wapnia o wzorze  $Ca_3[SiO_4]O$  [36], w którym tetraedry krzemotlenowe  $[SiO_4]^{4-}$  są przestrzennie rozdzielone przez jony wapnia. Charakterystycznym elementem tej struktury jest obecność dodatkowych jonów tlenu, które nie są związane z krzemem, lecz zlokalizowane są pomiędzy jonami wapnia, co odróżnia alit od innych krzemianów wapnia i wpływa na jego wysoką reaktywność w środowisku wodnym. Naturalnym odpowiednikiem alitu jest niezwykle rzadki minerał hatruryt („Hatrurite”) [37], występujący sporadycznie w warunkach geologicznych.

Wyróżnia się siedem odmian polimorficznych  $C_3S$ , obejmujących trzy formy trójskośne, trzy jednoskośne oraz jedną romboedryczną. Stabilność poszczególnych odmian zależy od temperatury, szybkości chłodzenia klinkieru oraz obecności domieszek, takich jak  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  czy  $Fe_2O_3$ , które stabilizują wysokotemperaturowe formy alitu. Zróżnicowanie polimorficzne alitu ma istotne znaczenie praktyczne, gdyż wpływa na jego rozpuszczalność, kinetykę hydratacji oraz rozwój mikrostruktury zaczynu cementowego

[35,38]. W warunkach przemysłowych krzemian trójwapienia obecny w klinkierze portlandzkim zawiera różne podstawniki. Jego sieć krystaliczna zawiera szereg jonów takich jak:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  a także  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  i  $Cl^-$  [35,38,39]. Zawartość tych jonów mieści się w granicy 3÷4% mas. [35]. Rodzaj i stężenie jonów wbudowanych w strukturę krzemianu trójwapienia, a także stabilizowana przez nie odmiana polimorficzna, w istotny sposób wpływają na właściwości fizykochemiczne tej fazy. Wysoka reaktywność alitu nie wynika wyłącznie z jego specyficznej energii sieciowej czy budowy krystalicznej, lecz w dużej mierze jest konsekwencją znacznego zdefektowania struktury. Obecność defektów punktowych i liniowych, takich jak dyslokacje czy zaburzenia powierzchniowe, towarzyszące powstawaniu roztworów stałych oraz krystalizacji w różnych układach krystalograficznych, sprzyja zwiększonej podatności tej fazy na oddziaływanie z wodą i intensyfikuje przebieg procesu hydratacji.

Hydratacja krzemianu trójwapieniowego budzi największe zainteresowanie ze względu na fakt, że jest odpowiedzialna za szybki przyrost wytrzymałości cementu. Reakcja  $C_3S$  z wodą przebiega z utworzeniem fazy C-S-H oraz wodorotlenku wapnia (CH). Faza C-S-H ma zmienny, nieokreślony skład, zależny od fazy ciekłej, a w szczególności od stężenia jonów wapienych. Stosunek molowy tlenu wapnia do tlenu krzemu, w przypadku hydratacji alitu wynosi zazwyczaj ok. 1,7. W obecności aktywnych dodatków mineralnych stosunek ten może spaść nawet poniżej 1,0. Morfologia fazy C-S-H ulega zmianom w funkcji czasu hydratacji lub dojrzewania próbek. Przybliżone proporcje wyrażają przedstawione poniżej równania:



Jedynym z zdefiniowanych produktów hydratacji alitu jest wodorotlenek wapnia. Wczesne stadium hydratacji alitu, a w szczególności etap początkowego zahamowania reakcji tzw. etap indukcji, stanowi przedmiot dyskusji wśród naukowców już od kilku dekad. Na podstawie badań szybkości wydzielania ciepła, a także badań zmian stężenia jonów wapnia i jonów krzemianowych, zaproponowano kilka teorii dotyczących mechanizmu hydratacji. Literatura [29,35] wyróżnia 6 etapów hydratacji alitu, o różnej szybkości wydzielania ciepła i różnym stężeniu jonów wapnia:

- Etap 0 – wilżenie i hydroliza powierzchni alitu;
- Etap I – rozpuszczanie i jednoczesne strącanie się produktów na powierzchni, zahamowanie rozpuszczania;
- Etap II – okres indukcji;
- Etap III – przyspieszenie reakcji, związane z krystalizacją hydratów (C-S-H i CH);
- Etap IV – zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła, kontynuacja strącania produktów hydratacji w pustych przestrzeniach
- Etap; V – spowolnienie reakcji hydratacji, zagęszczanie mikrostruktury.

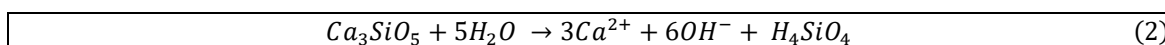
Szczególne zainteresowanie budzi mechanizm występowania okresu indukcji oraz czynników kontrolujących przejście układu do etapu przyspieszonej hydratacji. Na przestrzeni lat zaproponowano kilka konkurencyjnych teorii dotyczących okresu indukcji oraz przejścia układu do etapu przyspieszonej hydratacji. Wybrane teorie opisano w pracach [40–49]. Literatura potwierdza, że w okresie indukcji faza ciekła jest przesycona wodorotlenkiem wapnia w hydratyzującym spoiwie mineralnym. Wśród czynników, które mają wpływ na etap indukcji podczas hydratacji alitu wymienia się m.in.:

- Zwiększenie rozdrobnienia alitu – skrócenie etapu indukcji [50,51];

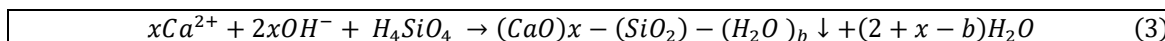
- Obniżenie stężenia jonów wapniowych poniżej poziomu nasycenia – skrócenie etapu indukcji [51,52];
- Obecność siarczanów (np. pochodzących od regulatora czasu wiązania) przyspiesza reakcję  $C_3S$ ; następuje skrócenie etapu indukcji, zwiększenie szybkości wydzielania ciepła [53] ;
- Dodatek amorficznej krzemionki – skrócenie etapu indukcji [52].

Hydratacja  $C_3S$  to przykład transformacji ciała stałego (A) w ciało stałe (B) poprzez roztwór. Trzy główne zjawiska i ich wzajemne interakcje takie, jak rozpuszczanie  $C_3S$  oraz strącanie C-S-H i  $Ca(OH)_2$  sterują mechanizmem reakcji uwalniając i pobierając jony z roztworu. Nicoleau i Nonat [54] przedstawili zależności współczynników nasycenia względem  $C_3S$  i przesylenia względem produktów hydratacji w rozcieńczonych roztworach hydratyzującego  $C_3S$  (woda/alit = 250). Według cytowanych autorów proces przebiega według schematu podanego poniżej:

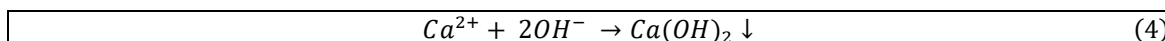
- Rozpuszczanie  $C_3S$  przebiega zgodnie z równaniem (2):



- Strącanie  $C_x-S-H_b$  przebiega zgodnie z równaniem (3):



- Strącanie  $Ca(OH)_2$  przebiega zgodnie z równaniem (4):



Biorąc pod uwagę zależności występujące w modelu rozpuszczanie-strącanie (opierając się na wynikach badań Zhu i in. [55]), równania reakcji 2-4, autorzy przedstawili pewien model, w którym równowaga chemiczna jest osiągnięta, gdy roztwór pozostaje nasycony względem  $C_3S$  i przesycony względem C-S-H [54]. Bardzo ważną rolę w takim procesie przypisuje się również dyfuzji reagentów i/lub produktów. Kiedy jony nie są wystarczająco szybko odprowadzane z powierzchni wówczas zmienia się nasycenie i przesylenie lokalne. Dochodzi do sytuacji, w której kinetyka w głównej mierze napędzana jest przez jeden proces, a nie jednocześnie przez wszystkie procesy rozpuszczania i strącania [55]. Analiza kinetyczna podczas etapu przyspieszenia również potwierdza, że rozpuszczanie jest etapem limitującym reakcję, co pozostaje w opozycji do modelu opartego na wzroście zarodków C-S-H [54]. Wyniki przedstawione w cytowanej pracy wykazują, że szybkość rozpuszczania zmniejsza się w zakresie stężenia wapnia odpowiadającego strącaniu się portlandytu [54].

## 1.2. Charakterystyka i hydratacja glinianów wapnia

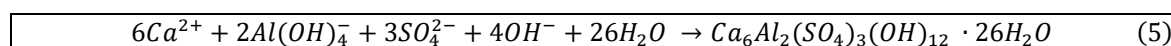
Glinian trójwapnia należy do najbardziej reaktywnych składników klinkieru portlandzkiego i odgrywa kluczową rolę w początkowych etapach hydratacji cementu. Jego szybka reakcja z wodą w istotnym stopniu determinuje zachowanie reologiczne zaczynu, przebieg wydzielania ciepła hydratacji, a także rozwój wczesnych właściwości mechanicznych. Jednocześnie obecność i forma  $C_3A$  mają zasadnicze znaczenie dla odporności materiałów cementowych na oddziaływania środowisk agresywnych, w szczególności na korozję siarczanową oraz karbonatyzację [35,56]. W strukturze krystalicznej glinianu trójwapnia możliwe jest podstawienie jonów wapnia przez kationy alkaliczne, głównie sodu. W literaturze wyróżnia się kilka form polimorficznych  $C_3A$ , zależnych od stopnia podstawienia sodem: odmianę regularną (do ok. 2% mas.  $Na_2O$ ), rombowa (ok. 3–4,5% mas.  $Na_2O$ ) oraz jednoskośną (powyżej 4,5% mas.  $Na_2O$ ). W praktycznych składach

klinkierów cementowych najczęściej obserwuje się odmianę regularną lub mieszaninę faz regularnej i rombowej, przy czym wzrost zawartości sodu prowadzi do obniżenia reaktywności C<sub>3</sub>A i spowolnienia jego hydratacji [29,57–59].

Hydratacja glinianu trójwapienia ma charakter złożony i obejmuje jednocześnie reakcje rozpuszczania, rekryystalizacji oraz transformacje fazowe produktów przejściowych. W zaczynie cementowym proces ten zachodzi w obecności innych faz klinkierowych oraz jonów pochodzących z dodatków regulujących wiązanie, przede wszystkim siarczanów. Produkty hydratacji C<sub>3</sub>A wykazują znaczną zmienność składu chemicznego, wynikającą m.in. z izomorficznego podstawienia jonów Al<sup>3+</sup> przez Fe<sup>3+</sup>, co prowadzi do powstawania uwodnionych glinianów i glinożelazianów wapienia [60,61]. Wśród produktów hydratacji C<sub>3</sub>A wyróżnia się trzy zasadnicze grupy związków. Pierwszą z nich stanowią fazy typu AFm (3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O), do których zalicza się m.in. uwodnione gliniany (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>), monosiarczan wapienia, a także karbogliniany. Fazy AFm należą do związków o warstwowej budowie typu LDH (ang. *layered double hydroxides*). Ich struktura wywodzi się ze struktury portlandytu, w której część jonów Ca<sup>2+</sup> została zastąpiona jonami Al<sup>3+</sup>, co prowadzi do powstania dodatkowo naładowanych warstw oktaedrycznych. Ładunek ten kompensowany jest przez aniony obecne w przestrzeni międzywarstwowej, takie jak OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> czy Cl<sup>-</sup>. Rodzaj anionów międzywarstwowych oraz stopień uwodnienia determinują stabilność i właściwości poszczególnych odmian AFm [35,62]. Drugą grupę tworzą fazy AFt, reprezentowane przede wszystkim przez ettringit. Charakteryzują się one kanałową strukturą krystaliczną i wysoką zawartością wody. Trzecią kategorią są stabilne termodynamicznie hydrogranaty, takie jak katoit (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>), które powstają w późniejszych etapach hydratacji lub w wyniku transformacji faz metastabilnych [60,61].

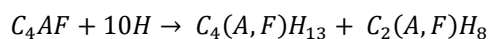
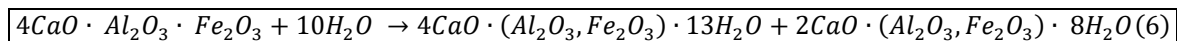
Istotną grupę produktów hydratacji stanowią również karbogliniany wapienia, takie jak hemikarboglinian i monokarboglinian, które powstają w wyniku oddziaływania faz AFm z dwutlenkiem węgla lub w obecności dodatków mineralnych zawierających CaCO<sub>3</sub>. Współczesne badania wskazują, że stabilizacja karboglinianów może korzystnie wpływać na mikrostrukturę zaczynu cementowego, ograniczając dostępność jonów glinu dla reakcji prowadzących do powstawania ettringitu wtórnego. W środowisku bogatym w jony siarczanowe, hydratacja C<sub>3</sub>A prowadzi do tworzenia faz AFt, głównie ettringitu, który krystalizuje w postaci wydłużonych kryształów heksagonalnych, widocznych na SEM. Ettringit powstaje zarówno we wczesnych etapach hydratacji cementu, jak i w późniejszym czasie jako produkt reakcji korozyjnych, zwłaszcza w materiale narażonym na agresję siarczanową. Wysoka dostępność siarczanów sprzyja stabilizacji ettringitu, natomiast ich deficyt prowadzi do jego przekształcania w monosiarczan wapienia [29,35,60,63,64].

Mechanizm reakcji fazy C<sub>3</sub>A z wodą silnie zależy od obecności jonów siarczanowych w środowisku reakcji. Aby wyeliminować bardzo szybkie wiązanie glinianu trójwapienia, dodaje się do cementu regulator czasu wiązania - gips. W wyniku reakcji (5) glinianu trójwapienia z wodą, w obecności jonów siarczanowych (pochodzących z gipsu) powstaje ettringit:

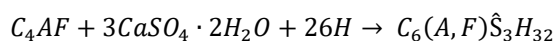
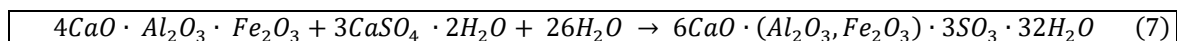


Podczas krystalizacji ettringitu stężenie jonów glinianowych w roztworze jest niskie. W momencie, kiedy zaczyna brakować jonów siarczanowych ettringit przechodzi w monosiarczan. Ettringit pozostaje stabilny tak długo, jak długo obecne są jony Ca<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w roztworze [58,64,65].

Glióźelazian wapnia ( $C_4AF$ ) jest fazą o znacznie mniejszej reaktywności niż  $C_3A$ , a ich hydratacja przebiega wolniej [35,66,67]. Reakcje zachodzą podobnie jak w przypadku  $C_3A$ , jednak ze względu na obecność jonów  $Fe^{3+}$ , produkty hydratacji zawierają zarówno uwodnione gliniany, jak i żelaziany wapnia. Typowe są związki mieszane takie jak  $C_4(A,F)H_{13}$  oraz  $C_2(A,F)H_8$ , lub żelowe produkty uwodnienia żelaza, np.  $Fe(OH)_3$ , które nadają produktom barwę brunatną lub czerwoną [35,66,68,69]. Ogólna reakcja hydratacji (6) przebiega następująco :



W obecności gipsu również jest możliwe tworzenie siarczanowych uwodnionych faz na przykład ettringit, jednak w tym przypadku część jonów glinu zastępowana jest przez żelazo. Reakcję przedstawiono w równaniu (7):



Produktem reakcji jest ettringit zawierający żelazo, który podobnie jak klasyczny ettringit ma igielkową strukturę, ale różni się barwą oraz nieco wolniejszym tempem powstawania [66,70]. Hydratacja  $C_4AF$  ma niewielki wpływ na szybkość procesu wiązania cementu [71]. Tym niemniej, produkty hydratacji są bardziej stabilne, mniej ekspansywne i nie powodują istotnego zagrożenia w środowisku siarczanowym. Z praktycznego punktu widzenia  $C_4AF$  w ograniczonym stopniu bierze udział w rozwoju wytrzymałości mechanicznej [71,72].

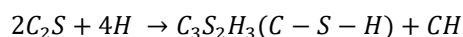
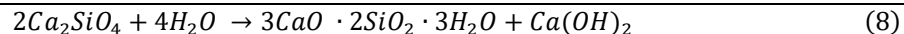
Porównując hydratację obu faz można stwierdzić, że  $C_3A$  jest niezwykle reaktywny i decyduje o początkowym przebiegu wiązania cementu, natomiast  $C_4AF$  reaguje wolniej, tworząc produkty mieszane glinowo-żelazowe. Wpływają one na wygląd i częściowo na trwałość. W aspekcie odporności na agresję siarczanową  $C_3A$  jest fazą niekorzystną, natomiast  $C_4AF$  wykazuje w tym zakresie neutralne lub wręcz stabilizujące działanie.

### 1.3. Charakterystyka i hydratacja belitu

Belit stanowi jedną z głównych faz mineralnych klinkieru portlandzkiego i odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu długoterminowych właściwości materiałów wiążących. W przeciwieństwie do alitu, który odpowiada przede wszystkim za szybki przyrost wytrzymałości w początkowym okresie hydratacji, belit cechuje się wolniejszą kinetyką reakcji z wodą, jednak jego udział w procesach zachodzących w późniejszych etapach dojrzewania jest równie istotny. Jak podkreśla Taylor [35], to właśnie hydratacja belitu odpowiada w dużej mierze za wzrost wytrzymałości po 28 dniach i w dłuższych okresach eksploatacji. Biorąc pod uwagę zrównoważone budownictwo, belit zyskuje dodatkowe znaczenie, ponieważ jego tworzenie w procesie wypalania klinkieru wymaga niższych temperatur niż alit, co przekłada się na mniejsze zużycie energii i redukcję emisji  $CO_2$  [71]. Z tego względu klinkiery belitowe i belitowo-alitowe są intensywnie badane jako alternatywa dla klasycznych cementów portlandzkich.

Belit jest związkami wykazującym polimorfizm. Występuje w kilku odmianach krystalicznych, stabilnych w różnych zakresach temperatur. W literaturze [35,73] wyróżnia się następujące odmiany belitu:  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha''$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S oraz  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Odmiana  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S jest stabilna w bardzo wysokich temperaturach, typowych dla strefy spiekania klinkieru. Wraz z obniżaniem temperatury przechodzi w formy pośrednie  $\alpha'$ , a następnie w  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, która jest stabilna w temperaturze pokojowej i wykazuje zdolność do hydratacji. Kluczowe znaczenie technologiczne ma fakt, że przy zbyt wolnym chłodzeniu klinkieru  $\beta$ -C<sub>2</sub>S może ulec przemianom w  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, formę nieaktywną hydraulicznie. Zjawisko to jest niepożądane, ponieważ prowadzi do obniżenia reaktywności cementu. Mimo, że jest nieaktywny hydraulicznie,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S wykazuje bardzo wysoką aktywność w reakcji z dwutlenkiem węgla. W procesie przyspieszonej karbonatyzacji (na przykład przy wykorzystaniu gazów poprocesowych – po wypalaniu klinkieru portlandzkiego) może szybko twardnieć, tworząc odpowiednie odmiany polimorficzne kalcytu (np. aragonit) oraz żel krzemionkowy, co czyni go użytecznym w produkcji ekologicznych materiałów budowlanych. Reaktywność belitu zależy nie tylko od jego odmiany krystalicznej, lecz również od defektów strukturalnych, obecności jonów Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> oraz wielkości kryształów, co zostało szeroko opisane w literaturze [64,74–76].

Hydratacja belitu jest procesem wieloetapowym, obejmującym rozpuszczanie fazy stałej, transport jonów w roztworze porowym oraz wytrącanie produktów hydratacji. W kontakcie z wodą następuje stopniowe uwalnianie jonów Ca<sup>2+</sup> i anionów krzemianowych do roztworu, co prowadzi do przesylenia i nukleacji produktów hydratacji. Stosunek C/S (CaO/SiO<sub>2</sub>) w fazie C-S-H (zazwyczaj wynosi około 1,5 – 1,7) i stosunek H/S (H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>) są zmienne, a jedynym zdefiniowanym produktem jest wodorotlenek wapnia, tak jak w przypadku hydratacji alitu. Reakcja 8 przedstawia uproszczony proces hydratacji belitu :



Produktami reakcji hydratacji są uwodniony krzemian wapnia (faza C-S-H), oraz wodorotlenek wapnia (portlandyt), powstający w mniejszej ilości niż w przypadku hydratacji alitu. Stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> w żelu C-S-H powstającym z belitu jest niższy, co przekłada się na jego większą stabilność chemiczną i odporność na agresję środowiskową [74]. Hydratacja belitu jest silnie uzależniona od mikrostruktury ziaren klinkieru. Drobniejsze kryształy, o większej powierzchni właściwej i większej liczbie defektów sieciowych, wykazują znacznie wyższą reaktywność. Obecność jonów takich jak Al<sup>3+</sup> czy Mg<sup>2+</sup>, może stabilizować bardziej reaktywne odmiany belitu oraz modyfikować strukturę powstającego żelu C-S-H [73]. Lothenbach i in. (2005) wykazali, że nawet niewielkie zmiany składu chemicznego roztworu porowego wpływają na równowagę termodynamiczną pomiędzy fazami hydratacyjnymi, co ma bezpośrednie przełożenie na kinetykę i produkty hydratacji belitu [32]. W porównaniu z alitem, belit hydratyzuje znacznie wolniej. Okres indukcji jest dłuższy, a szybkość wydzielania ciepła hydratacji niższe. Zjawisko to zostało wielokrotnie potwierdzone w badaniach kalometrycznych [35,42]. Wolna kinetyka hydratacji belitu sprawia, że jego wkład w wytrzymałość mechaniczną zaczynają być ograniczony w pierwszych dniach dojrzewania, jednak w dłuższej perspektywie hydratacja przebiega równomiernie i prowadzi do stopniowego zagęszczania mikrostruktury matrycy cementowej.

Na tle pozostałych faz klinkierowych belit wyróżnia się niską reaktywnością początkową, lecz wysoką efektywnością w długim okresie wiązania. Alit odpowiada za szybki przyrost wytrzymałości i intensywne

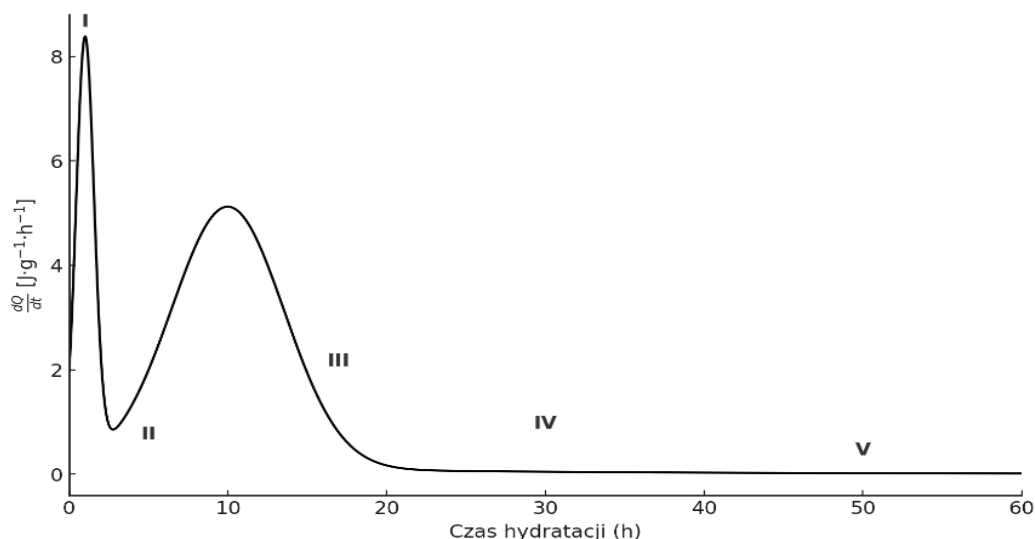
wydzielanie ciepła, podczas gdy belit zapewnia stopniowy rozwój właściwości mechanicznych i lepszą stabilność chemiczną produktów hydratacji.

#### 1.4. Przebieg hydratacji cementu

W każdym procesie hydratacji cementu można wyróżnić kilka etapów, które składają się na mechanizm jego przebiegu:

- reakcje na granicy faz,
- powstawanie zarodków nowych faz,
- reakcje transportowe,
- proces krystalizacji [35].

Istotne znaczenie ma również skład fazy ciekłej, która współistnieje z fazami stałymi. Taki układ jest odległy od stanu równowagi i mogą powstawać mikroobszary o zróżnicowanym składzie chemicznym. W miarę powstawania hydratów, utrudniona staje się dyfuzja. Tworzą się więc gradienty stężeń, a także różnice temperatur (w wyniku nierównomiernej reakcji hydratacji, która jest procesem egzotermicznym). Wszystkie te czynniki komplikują obraz procesu.



**Rysunek 2** Schemat krzywej mikrokalorymetrycznej hydratacji cementu

Krzywa mikrokalorymetryczna hydratacji składa się z pięciu etapów hydratacji cementu, rysunek 2. Klasyczny pięcioetapowy opis jest konsekwentnie potwierdzany w licznych publikacjach [29,35,41,42,77].

Bezpośrednio po zmieszaniu cementu z wodą zachodzi gwałtowna reakcja początkowa: następuje szybka hydroliza i rozpuszczanie faz klinkierowych - zwłaszcza fazy  $C_3A$  w obecności siarczanów oraz fazy  $C_3S$ . Towarzyszy temu krótki, lecz wysoki pik (I etap). W tym czasie inicjuje się tworzenie ettringitu i pierwszych zarodków fazy C-S-H, a skład fazy ciekłej zaczynu szybko się zmienia. Po tej gwałtownej emisji ciepła następuje okres indukcji (faza uśpienia) – II etap, w którym wartość ciepła spada do niskiego poziomu mimo trwania reakcji. Powstałe zjawisko jest związane, m.in. przejściowym utworzeniem warstwy produktów hamującej dalszą wymianę jonów (pasywacja), spadkiem przesylenia fazy ciekłej cementu lub zmianą procesu kinetycznego z kontrolowanego przez reakcję na limitowany przez transport jonów; w tym czasie zaczyn cementowy zachowuje charakter plastyczny. Źródła [41,57] wskazują, że przyczyny „uśpienia” są złożone i zależą od interakcji krzemianów i glinianów wapnia oraz dostępności siarczanów [78].

Następnie układ wchodzi w okres przyspieszenia (III etap) – na wykresie to drugi, szerszy pik. Kluczowe jest duże zarodkowanie i wzrost ilości fazy C-S-H (uwodnionych krzemianów wapnia) oraz wytrącanie portlandytu. Rośnie stopień hydratacji alitu, a mikrostruktura zaczynu cementowego ulega gwałtownemu zagęszczeniu, co przekłada się na szybki przyrost wczesnej wytrzymałości mechanicznej. Po szczycie, następuje okres spowolnienia (etap IV). Widoczny jest przyrost produktów reakcji hydratacji układu: cement-woda (fazy C-S-H i  $\text{Ca(OH)}_2$ ), ale strumień ciepła systematycznie maleje; spowodowany przejściem z kinetyki zdominowanej przez zarodkowanie/wzrost do kinetyki utrudnionej dyfuzją [57]. W ostatniej fazie (etap V), układ przechodzi w etap długoterminowy (quasi-stacjonarny), gdzie reakcje postępują wolno, często kontrolowane dostępem wody do jeszcze nishydratowanych ziaren klinkieru. Dalsze, powolne tworzenie fazy C-S-H i transformacje siarczanowe uszczelniają mikrostrukturę utworzonego stwardniałego zaczynu cementowego, co w ujęciu Powersa-Brownyarda [79] odpowiada stałemu spadkowi porowatości kapilarnej, której towarzyszy niskie, stabilne wydzielanie ciepła.

Krzywe mikrokalorymetryczne stanowią standardowe narzędzie ilościowej diagnostyki wymieniowych etapów: pozwalają porównywać kinetykę spoiw cementowych, wpływ dozowania siarczanu(VI) wapnia (gipsu jako regulatora wiązania cementu), domieszek chemicznych oraz ocenę wpływu dodatków mineralnych. Praktykę pomiarową, sposób przygotowania próbek i interpretację różnic między zaczynem a zaprawą opisują normy: ASTM C1679 [80], ASTM C1702-15 [81] oraz PN - EN 196-11 [82]; w praktyce wykorzystuje się kalorymetrię izotermiczną lub adiabatyczną do prognozowania czasu wiązania i wczesnych wytrzymałości [57,83,84].

## 2. Klasyfikacja dodatków mineralnych

Historia stosowania dodatków mineralnych w spoiwach hydraulicznych sięga czasów starożytnych, kiedy Rzymianie wykorzystywali naturalne pucolany wulkaniczne do produkcji zapraw o podwyższonej trwałości w środowisku morskim. Współczesna technologia cementu portlandzkiego, rozwijana intensywnie od XIX wieku, przez długi czas opierała się niemal wyłącznie na klinkierze jako głównym składniku aktywnym. Dopiero pogłębienie wiedzy z zakresu chemii ciała stałego, kinetyki hydratacji oraz mikrostruktury zaczynu cementowego umożliwiło racjonalne i systemowe wykorzystanie dodatków mineralnych jako składników spoiwa [35,66]. W drugiej połowie XX wieku dodatki mineralne zaczęły być postrzegane nie tylko jako substytuty klinkieru, lecz jako narzędzia inżynierii materiałowej pozwalające na świadome kształtowanie właściwości mechanicznych, reologicznych i trwałościowych materiałów cementowych. Współcześnie ich znaczenie zostało dodatkowo wzmocnione przez presję dekarbonizacyjną na przemysł cementowy oraz konieczność ograniczania zużycia surowców i energii [85].

Dodatki mineralne stanowią obecnie jeden z kluczowych elementów nowoczesnej technologii materiałów budowlanych na bazie cementu. Ich zastosowanie jest nierozzerwalnie związane zarówno z rozwojem wiedzy z zakresu chemii cementu, fizykochemii procesów hydratacji, jak i z rosnącymi wymaganiami środowiskowymi oraz ekonomicznymi, jakie stawiane są współczesnemu budownictwu. Ich obecność umożliwia modyfikację właściwości cementu i gotowych materiałów budowlanych na wielu poziomach: od mikrostruktury zaczynu cementowego, poprzez kinetykę reakcji hydratacji, aż po trwałość eksploatacyjną i ślad węglowy gotowego wyrobu. W ujęciu normowym oraz technologicznym wymienia się dodatki mineralne stosowane do produkcji cementów (cementy wieloskładnikowe) oraz dozowane bezpośrednio w trakcie sporządzania mieszanki betonowej. Choć wiele materiałów występuje w obu tych grupach, ich

funkcja technologiczna, zakres dozowania oraz oddziaływanie fizykochemiczne mogą się istotnie różnić. Z punktu widzenia inżynierii materiałowej kluczowe jest zrozumienie mechanizmów chemicznych i fizykochemicznych, jakie determinują ich działanie.

## 2.1. Dodatki mineralne – składniki cementów powszechnego użytku

### 2.1.1. Podstawy normowe i technologiczne klasyfikacji dodatków mineralnych

Klasyfikacja dodatków mineralnych stosowanych do cementów opiera się przede wszystkim na normie PN-EN 197-1 [8] oraz PN-EN 197-5 [6], które definiują składniki główne i drugorzędne cementów powszechnego użytku. W ujęciu technologicznym dodatki mineralne do cementów można podzielić na:

- dodatki hydrauliczne,
- dodatki pucolanowe,
- dodatki o charakterze obojętnym (wypełniacze),
- dodatki specjalne i funkcjonalne.

Podstawowym kryterium klasyfikacyjnym jest ich reaktywność chemiczna w środowisku alkalicznym zaczynu cementowego oraz zdolność do udziału w procesach hydratacji i wtórnych reakcjach wiążących [66].

### 2.1.2. Dodatki hydrauliczne

Do dodatków hydraulicznych zalicza się materiały, które po zmieleniu i zmieszaniu z wodą wykazują zdolność samodzielnego wiązania hydraulicznego. Przykładem tej grupy jest granulowany żużel wielkopiecowy. Jest to materiał amorficzny, bogaty w tlenki wapnia, krzemu, glinu i magnezu ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ). Wysoki stopień zeszklenia (powyżej 90% mas.) decyduje o jego reaktywności hydraulicznej. W obecności aktywatorów alkalicznych (jonów  $\text{OH}^-$  i  $\text{Ca}^{2+}$  pochodzących z hydratacji klinkieru portlandzkiego) żużel ulega reakcji hydratacji, tworząc głównie fazy C-S-H o niższym stosunku  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  oraz hydraty glinianowo-wapniowe [35]. Jego struktura zawiera sieć tetraedrów  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  połączonych kationami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ . W stanie nieaktywowanym żużel wykazuje niską reaktywność, jednak w obecności alkaliów i wodorotlenku wapnia dochodzi do depolimeryzacji sieci szklistej i powstawania hydratów o niskim stosunku  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , co sprzyja zagęszczeniu mikrostruktury [28,86]. Istotnym aspektem chemicznym jest obecność  $\text{MgO}$ , który sprzyja formowaniu podwójnych wodorotlenków metali, poprawiających odporność na agresję siarczanową i chlorkową. Z tego względu cementy hutnicze są szeroko stosowane w konstrukcjach hydrotechnicznych i infrastrukturalnych [87]. Zastosowanie żużla w cemencie prowadzi do:

- obniżenia ciepła hydratacji,
- zwiększenia odporności na siarczany,
- poprawy szczelności mikrostruktury,
- spowolnienia przyrostu wczesnej wytrzymałości.

### 2.1.3. Dodatki pucolanowe

#### 2.1.3.1. Pucolany (P, Q)

Pochodzenia naturalnego (P) lub z przemysłowego (Q) składają się głównie z tlenku krzemu oraz tlenku glinu. Pucolany pochodzenia naturalnego to przede wszystkim tufy wulkaniczne, ziemia okrzemkowa lub trass (skała wulkaniczna). Niektóre minerały ilaste po obróbce termicznej zmieniają swoją strukturę krystaliczną, przechodząc w fazę amorficzną zyskując w ten sposób wysoką reaktywność. Przykładem takiej

pucolany naturalnej jest metakaolin, wypalany w temperaturze 600-900°C [88,89]. Pucolany sztuczne (pochodzenia przemysłowego) są produktami ubocznymi procesów technologicznych takich jak energetyka lub hutnictwo. Przykładami takich pucolan są popiół lotny krzemionkowy i pył krzemionkowy. Najnowsze badania wskazują, że za pucolany sztuczne można uznać również popiół z łusek ryżu, mielone szkło odpadowe lub popiół z osadów ściekowych [3,90–92].

#### 2.1.3.2. Popiół lotny (V, W)

Popioły lotne są najpopularniejszymi dodatkami mineralnymi na świecie. Są one produktem spalania pyłu węglowego w elektrowniach lub elektrociepłowniach. Mają postać bardzo drobnego pyłu, składającego się głównie z kulistych cząstek. Zgodnie z normami PN-EN 197-1 [8] oraz PN-EN 450-1 [93] popioły lotne dzielimy na dwie główne grupy w zależności od ich składu chemicznego i właściwości wiążących. Popiół lotny krzemionkowy (V) powstaje ze spalania węgla kamiennego. W składzie chemicznym dominuje tlenek krzemu (>40% mas.) oraz tlenek glinu. Zawartość reaktywnego tlenku wapnia jest niska (poniżej 10% mas.). Z kolei, popiół lotny wapienny (W) powstający ze spalania węgla brunatnego wykazuje właściwości o charakterze pucolanowym i hydraulicznym. Charakteryzuje się wysoką zawartością CaO, powyżej 20% mas., który występuje zarówno w postaci związanej mineralnie, jak i częściowo w postaci wolnego wapna ( $\text{CaO}_w$ ). Popioły te są zazwyczaj bardziej zmienne pod względem składu niż krzemionkowe, co utrudnia ich powszechne stosowanie w produkcji np. mieszanek betonowych [31].

#### 2.1.3.3. Łupek palony (T)

Łupek palony to materiał otrzymywany w wyniku obróbki termicznej łupków ilastych. W polskim budownictwie najczęściej jest to łupek przywęglowy, będący odpadem z kopalni węgla kamiennego. Powstaje w wyniku kalcynacji w temperaturze 600-900°C. Skład chemiczny łupka palonego jest ściśle związany ze składem skały macierzystej. O charakterze pucolanowym tego materiału decyduje obecność  $\text{SiO}_2$  (45-60% mas.),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18-30% mas.) oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5-12% mas.). Łupek palony jest jednym z dodatków mineralnych, których zastosowanie pozwala na produkcję bardziej ekologicznych i specjalistycznych cementów. Przykładowo, jego udział w roli składnika nie klinkierowego w cemencie, zwiększa szczelność zaczynu cementowego oraz podnosi odporność betonu na agresję siarczanową [30].

#### 2.1.3.4. Wapień (L, LL)

Wapień (mączka wapienna) to dodatek mineralny, który nie reaguje w tak dużym stopniu jak inne pucolany. Pełni głównie rolę fizyczną – wypełniacza oraz modyfikuje proces wczesnej hydratacji. Głównym kryterium podziału nie jest sam skład chemiczny głównego minerału, ale zawartość węgla organicznego. Wapień (L) musi zawierać co najmniej 75% mas. węglanu wapnia oraz zawartość węgla nie może przekraczać 0,50%. Natomiast wapień (LL) musi zawierać co najmniej 75% węglanu wapnia, a zawartość węgla nie może przekraczać 0,20% [31].

#### 2.1.3.5. Pył krzemionkowy (D)

Materiał ten jest produktem ubocznym podczas produkcji metalicznego krzemu lub żelazokrzemu w piecach łukowych. Składa się z drobnych, kulistych cząstek zawierających co najmniej 85% masy bezpostaciowego  $\text{SiO}_2$ . Średnia średnica cząstki wynosi do 0,2  $\mu\text{m}$ . Ma bardzo dużą powierzchnię właściwą wynoszącą 15 – 30  $\text{m}^2/\text{g}$  [94].

#### 2.1.3.6. Zeolity

Zeolity stanowią grupę glinokrzemianów o silnie rozwiniętej, trójwymiarowej strukturze szkieletowej, zbudowanej z czworościanów  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Ich cechą charakterystyczną jest obecność regularnych kanałów i komór o rozmiarach, które w stanie naturalnym wypełnione są cząsteczkami wody oraz kationami metali alkalicznych i ziem alkalicznych. W technologii cementów powszechnego użytku najczęściej stosuje się zeolity naturalne, takie jak klinoptylolit, które po odpowiednim rozdrobnieniu wykazują znaczną aktywność pucolanową [95].

#### 2.1.4. Dodatki obojętne – wypełniacze

Wypełniacze mineralne stanowią szczególną grupę dodatków, których rola w technologii cementów przez długi czas była postrzegana głównie w kontekście fizycznego uzupełniania krzywej uziarnienia. Współczesne badania jednoznacznie wskazują jednak, że oddziaływanie wypełniaczy wykracza daleko poza efekt wypełnienia przestrzeni porowej, obejmując również mechanizmy chemiczne, które wpływają na przebieg hydratacji, skład fazowy produktów reakcji oraz długotrwałą stabilność mikrostruktury materiałów cementowych. Wypełniacze charakteryzują się ograniczoną lub pozornie obojętną aktywnością chemiczną w środowisku alkalicznym (zaczynu cementowego). Ich skład chemiczny jest różnorodny. Może być zdominowany przez  $\text{CaCO}_3$  w przypadku wypełniaczy wapiennych oraz przez  $\text{SiO}_2$  w przypadku mączek kwarcowych, przy czym istotne znaczenie mają również domieszki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , które mogą wpływać na reakcje powierzchniowe [96]. Kluczowymi parametrami determinującymi oddziaływanie wypełniaczy są powierzchnia właściwa oraz morfologia cząstek. Droбноziarniste wypełniacze o dużej powierzchni właściwej działają jako centra nukleacji produktów hydratacji, przyspieszając początkowe etapy hydratacji faz klinkierowych, w szczególności alitu i glinianu trójwapnia. Efekt ten, określany w literaturze jako efekt wypełniacza (ang. *filler effect*), prowadzi do zwiększenia liczby centrów krystalizacji fazy C–S–H, co skutkuje bardziej jednorodnym rozmieszczeniem produktów hydratacji i przyspieszeniem rozwoju mikrostruktury w początkowym okresie dojrzewania [66,85,88]. Wypełniacze wapienne, mimo że przez długi czas były klasyfikowane jako chemicznie obojętne, wykazują zdolność do aktywnego udziału w reakcjach hydratacji faz glinianowych cementu. W środowisku bogatym w jony  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  dochodzi do powstawania stabilnych faz karboglilianowych, takich jak monokarboglilian wapnia, które konkurują z klasycznymi fazami siarczanowymi (ettringit, monosiarczan). Proces ten wpływa na przebieg hydratacji  $\text{C}_3\text{A}$ , stabilność objętościową zaczynu oraz długotrwałą trwałość materiału, szczególnie w warunkach zmiennej dostępności siarczanów [87,89].

Istotnym aspektem stosowania wypełniaczy mineralnych jest ich wpływ na mikrostrukturę porów. Poprzez odpowiednie dobranie uziarnienia możliwe jest znaczne zagęszczenie struktury zaczynu cementowego, prowadzące do redukcji porowatości kapilarnej oraz przesunięcia rozkładu porów w kierunku porów drobniejszych, o mniejszej ciągłości. Zmiany te mają bezpośrednie przełożenie na obniżenie przepuszczalności wody i jonów agresywnych chemicznie, co sprzyja poprawie odporności na karbonatyzację, migrację chlorków itp. [97]. Sferyczne lub izometryczne cząstki wypełniaczy mogą zmniejszać tarcie wewnętrzne i poprawić rozplływ mieszanki, podczas gdy cząstki o kształcie płytkowym lub igielkowym mogą zwiększać lepkość i stabilność zawiesiny. [98]. W aspekcie trwałości długoterminowej istotne znaczenie ma stabilność chemiczna wypełniaczy w środowisku alkalicznym. Wypełniacze kwarcowe o wysokiej zawartości krzemionki mogą, w określonych warunkach, uczestniczyć w reakcji alkalia–krzemionka, prowadząc do ekspansji i degradacji struktury materiału. Z tego względu konieczna jest staranna

ocena ich reaktywności oraz kompatybilności z danym układem cementowym, zwłaszcza w materiałach narażonych na długotrwałe oddziaływanie wilgoci [99]. W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój badań nad wypełniaczami pochodzenia odpadowego, np. zmielony beton, mączka szklana lub popioły o niskiej aktywności pucolanowej. Wykorzystanie tych materiałów - po odpowiedniej obróbce mechanicznej i chemicznej - jako potencjalnie skutecznych wypełniaczy doskonale wpisuje się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym [88,89,99].

Podsumowując, wypełniacze mineralne należy postrzegać jako aktywne elementy mikrostruktury, których odpowiedni dobór i dozowanie umożliwiają precyzyjne kształtowanie właściwości reologicznych, mechanicznych i trwałościowych materiałów na bazie cementu. Ich rola w nowoczesnych, niskoemisyjnych systemach spoiwowych będzie w kolejnych latach systematycznie rosła, szczególnie w kontekście cementów wieloskładnikowych i materiałów projektowanych pod kątem długiej trwałości eksploatacyjnej.

## 2.2. Innowacyjne dodatki mineralne w materiałach wiążących

Nowym kierunkiem rozwoju są dodatki mineralne pochodzące z termicznego przekształcania biomasy oraz paliw alternatywnych uzyskanych z odpadów komunalnych. Ich skład chemiczny jest bardziej zróżnicowany niż w przypadku klasycznych popiołów węglowych, jednak po odpowiedniej obróbce mogą wykazywać aktywność pucolanową [100]. Nowym rodzajem dodatków stosowanych w materiałach wiążących są kalcynowane gliny. Technologia LC3 (ang. *Limestone Calcined Clay Cement*) zakłada połączenie kalcynowanych glin z wapniem mielonym. Układ ten wykazuje wzajemne oddziaływanie chemiczne, umożliwiające redukcję klinkieru nawet o 50% przy zachowaniu wysokich parametrów mechanicznych [101].

Intensywnie rozwijanym obszarem są dodatki mineralne otrzymywane z recyklingu szkła oraz ceramiki. Zmielone szkło sodowo-wapniowe, po odpowiednim uziarnieniu, może wykazywać właściwości pucolanowe, choć wymaga kontroli reaktywności alkalicznej [102]. Nowym obszarem badań są dodatki powstające w procesach mineralizacji dwutlenku węgla, w których CO<sub>2</sub> reaguje z odpadami bogatymi w CaO lub MgO, tworząc stabilne węglany. Materiały te mogą pełnić funkcję zarówno wypełniaczy, jak i dodatków aktywnych [103].

## 2.3. Znaczenie dodatków mineralnych w technologii materiałów budowlanych

Dodatki mineralne odgrywają fundamentalną rolę w kształtowaniu mikrostruktury zaczynu cementowego, determinując rozkład porów, skład fazowy produktów hydratacji oraz długotrwałą trwałość betonu. Ich zastosowanie umożliwia projektowanie materiałów o właściwościach dostosowanych do konkretnych warunków eksploatacyjnych, takich jak środowiska agresywne chemicznie czy konstrukcje masywne. Dodatki mineralne umożliwiają znaczną poprawę trwałości betonu poprzez redukcję porowatości, obniżenie alkaliczności wolnej fazy ciekłej oraz modyfikację składu fazowego. W konsekwencji zmniejsza się ryzyko korozji zbrojenia, reakcji alkalia–krzemionka oraz degradacji chemicznej [104]. Z punktu widzenia środowiskowego redukcja zawartości klinkieru prowadzi do obniżenia emisji CO<sub>2</sub> nawet o 30–60%, w zależności od rodzaju dodatku [105].

Z ekonomicznego punktu widzenia dodatki mineralne pozwalają na:

- redukcję kosztów surowcowych (zastąpienie najdroższego składnika alternatywnym materiałem),
- obniżenie zużycia energii (wynikające z mniejszej energochłonności procesu wypalania i mielenia),
- zwiększenie trwałości konstrukcji betonowych.

Z perspektywy środowiskowej kluczowe znaczenie ma:

- obniżenie emisji CO<sub>2</sub>,
- zagospodarowanie produktów ubocznych przemysłu,
- realizacja zasad gospodarki o obiegu zamkniętym.

Poszukiwanie innowacyjnych dodatków mineralnych do kompozytów cementowych jest obecnie jednym z najważniejszych wyzwań inżynierii materiałowej. Wynika to z konieczności zastąpienia dotychczasowych standardów nowymi rozwiązaniami, które sprostają wymogom technologicznym i ekologicznym XXI wieku. Przez dekady popiół lotny krzemionkowy był podstawowym dodatkiem mineralnym, poprawiającym trwałość i urabialność materiałów cementowych. Globalna dekarbonizacja energetyki i odchodzenie od spalania węgla kamiennego w Europie doprowadziły do drastycznego ograniczenia jego zasobów. Stabilność dostaw popiołu o powtarzalnych parametrach fizykochemicznych uległa znacznemu zmniejszeniu, co wymusza poszukiwanie alternatyw zdolnych wypełnić tę lukę surowcową.

Choć materiały takie jak pył krzemionkowy, metakaolin czy zeolity wykazują doskonałe właściwości pucolanowe, ich powszechne zastosowanie napotyka bariery. Są to, na przykład, wysoka cena jednostkowa oraz duża powierzchnia właściwa. Ta pierwsza podnosi cenę wyrobu, ta druga zwiększa wodożądność (konieczność stosowania superplastyfikatorów). W efekcie dodatki te są traktowane jako specjalistyczne, a nie powszechne komponenty masowych mieszank.

Odpowiedzią na zmiany technologiczne jest wprowadzenie do normy PN-EN 197-5 [6] nowej klasy cementu – CEM VI (cement wieloskładnikowy). Dopuszcza on znacznie wyższy stopień substytucji klinkieru portlandzkiego (nawet do 65%) poprzez zastosowanie mieszanki różnych dodatków mineralnych. Sukces tej klasy cementów zależy jednak od zidentyfikowania nowych, efektywnych komponentów, które zapewnią odpowiednią dynamikę przyrostu wytrzymałości i trwałość mikrostruktury.

### 3. Rola dodatków pucolanowych i wypełniaczy w kształtowaniu właściwości fizykochemicznych oraz trwałości kompozytów cementowych

Materiały wykazujące charakter pucolanowy i wypełniacze mineralne odgrywają kluczową rolę w modyfikacji właściwości cementowych materiałów budowlanych — zarówno w aspekcie ich właściwości fizykochemicznych, jak i trwałości użytkowej. W ujęciu inżynierii materiałowej, kompozyt cementowy definiuje się jako heterogeniczny układ wielofazowy, w którym stwardniała matryca (zaczyn cementowy) zostaje zintegrowana z fazą rozproszoną (piasek) w celu uzyskania synergicznego efektu poprawy właściwości fizykochemicznych. W technologiach spoiw mineralnych istotną rolę odgrywają dodatki mineralne (takie jak pyły krzemionkowe, popioły lotne czy mączki skalne), które pełnią funkcję mikrowypełniaczy lub reagentów pucolanowych i hydraulicznych. Wprowadzenie tych komponentów, prowadzi do modyfikacji struktury porowatej oraz uszczelnienia strefy przejściowej. Dzięki temu materiał przestaje być jedynie mieszaniną składników, a staje się zaprojektowanym mikrokompozytem o ściśle zdefiniowanej kinetyce hydratacji i trwałości.

Mechanizmy działania dodatków są dwojakie: chemiczne i fizyczne. Mechanizm chemiczny dotyczy reakcji pucolanowej, w której krzemiany i glinokrzemiany reagują z wodorotlenkiem wapnia w obecności wody, prowadząc do powstawania nowych produktów hydratacji, które zwiększają ilość faz wiążących. Efektem tego jest zmniejszenie ilości wolnych porów kapilarnych, wzrost gęstości struktury oraz

zmniejszenie przepuszczalności wody i jonów agresywnych w strukturę materiału. W literaturze podkreśla się, że wprowadzenie pucolan znacznie poprawia odporność na ataki chemiczne — takie jak korozja chlorkowa, karbonatyzacja czy atak siarczanów — co przekłada się na znaczne wydłużenie trwałości betonu i zapraw cementowych [43,106,107].

### 3.1. Wpływ dodatków pucolanowych na kompozyty cementowe w standardowych warunkach dojrzewania

Ze względu na zróżnicowany charakter dodatków mineralnych, w niniejszym rozdziale przedstawiono najważniejsze, najczęściej stosowane, a także najlepiej przebadane dodatki o charakterze pucolanowym. Skład chemiczny oraz fazowy bezpośrednio wpływają na parametry użytkowe gotowych kompozytów cementowych. Jednak po przygotowaniu kompozytu bardzo ważne są warunki dojrzewania materiału. W podrozdziale przedstawiono wpływ materiałów o charakterze pucolanowym na właściwości kompozytów cementowych, dojrzewających w warunkach:  $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  oraz wilgotność powyżej 95%.

W pracy Snellingsa [108] porównano oddziaływanie różnych dodatków mineralnych oraz obojętnego kwarcu (o podobnym uziarnieniu jak zastosowane dodatki mineralne), na parametry mechaniczne zapraw oraz przebieg wydzielania ciepła hydratacji. Badane materiały uszeregowano według ich wpływu na wytrzymałość, otrzymując następującą sekwencję: metakaolin, żużel wielkopiecowy, pucolana naturalna, popiół lotny, a na końcu kwarc. W początkowym okresie dojrzewania, zaprawy zawierające dodatki inne niż metakaolin charakteryzowały się niższą wytrzymałością w porównaniu z próbką odniesienia wykonaną z cementu portlandzkiego. Najwyższy wzrost wytrzymałości odnotowano dla metakaolinu. Uzyskane wartości wytrzymałości pozostają w ścisłym związku z ilością ciepła wydzielonego w ciągu 14 dni hydratacji. Wyniki wskazują ponadto, że w większości przypadków efekt reakcji pucolanowej staje się widoczny dopiero w późniejszym etapie dojrzewania. Odmiennie zachowuje się metakaolin, który w całym analizowanym okresie jednocześnie podnosi wytrzymałość oraz intensyfikuje wydzielanie ciepła, co potwierdza jego bardzo wysoką aktywność pucolanową [109].

Z kolei Kadri i in. [110] porównali wpływ dwóch najbardziej reaktywnych dodatków mineralnych – pyłu krzemionkowego oraz metakaolinu – na parametry wytrzymałościowe kompozytów cementowych. Analiza wykazała, że przy udziale dodatków na poziomie 10% masy spoiwa proces przyrostu wytrzymałości przebiega bardzo dynamicznie, zwłaszcza w pierwszych dwóch tygodniach dojrzewania. Stabilizację dalszego wzrostu, można wiązać z zagęszczeniem struktury materiału oraz pojawieniem się nowych faz będących efektem reakcji pucolanowej.

Mechanizm fizyczny działania pucolan oraz wypełniaczy mineralnych w materiałach cementowych ma charakter wieloaspektowy i w wielu przypadkach jest równie istotny jak ich aktywność chemiczna. Obejmuje on przede wszystkim zjawiska związane z uziarnieniem, upakowaniem cząstek, nukleacją produktów hydratacji oraz modyfikacją struktury porów, które razem determinują właściwości świeżej mieszanki oraz mikrostrukturę i trwałość materiału po stwardnieniu. Droбноziarniste dodatki mineralne, aktywne pucolany, jak i nieaktywne chemicznie wypełniacze, uszczelniają wolne przestrzenie pomiędzy ziarnami cementu oraz drobnych frakcji kruszywa. Skutkuje to lepszym upakowaniem ziaren i zmniejszeniem objętości pustek powstających na etapie formowania świeżej mieszanki [111,112]. Taki efekt prowadzi do lepszego upakowania mikrostruktury, zmniejszenia mikrodefektów i poprawy adhezji pomiędzy fazami. Fizykochemicznie popiół lotny wpływa również na dyfuzję jonów w porach kapilarnych oraz na redukcję

zawartości portlandytu, który jest fazą podatną na agresję chemiczną [96]. W badaniach [90,112] wykazano, że cząstki pucolan lub niektóre wypełniacze mogą działać jako punkty zarodkowania dla produktów hydratacji, przyspieszając proces wiązania cementu w określonych warunkach i poprawiając ciągłość matrycy. Istotnym elementem mechanizmu fizycznego jest także wpływ dodatków mineralnych na reologię świeżej mieszanki. Drobne cząstki zwiększają zapotrzebowanie na wodę zarobową, co może prowadzić do wzrostu lepkości i spadku urabialności. W praktyce oznacza to, że odpowiednio dobrane wypełniacze mogą poprawiać jednorodność struktury materiału i zmniejszać lokalne nieciągłości, które stanowią potencjalne miejsca inicjacji uszkodzeń [113,114].

Z perspektywy właściwości świeżej mieszanki zastosowanie pucolan zwykle wpływa na zmniejszenie urabialności zaprawy, co wynika z większego udziału drobnych cząstek w mieszance. Wypełniacze mineralne o drobnej frakcji mogą poprawiać stabilność objętościową świeżej mieszanki poprzez redukcję segregacji i wypływania wody, co ostatecznie przekłada się na jednorodność struktury po stwardnieniu [115,116]. Sferyczna morfologia ziaren popiołu lotnego krzemionkowego poprawia reologię zaczynu cementowego, zmniejszając zapotrzebowanie na wodę [99]. Reakcja pucolanowa zachodzi wolniej niż hydratacja klinkieru, co prowadzi do przesunięcia przyrostu wytrzymałości w czasie, lecz jednocześnie skutkuje korzystniejszą mikrostrukturą w długim okresie dojrzewania [117]. Wprowadzenie zeolitów istotnie modyfikuje gospodarkę wodną wewnątrz dojrzewającego kompozytu. Dzięki swojej porowatej strukturze, ziarna zeolitu mogą działać jako „mikro-rezerwuary” wody, co sprzyja procesowi wewnętrznej pielęgnacji. Woda uwięziona wewnątrz struktury zeolitu jest stopniowo uwalniana w miarę postępu hydratacji i w przypadku spadku wilgotności w matrycy skutecznie redukuje skurcz i minimalizuje ryzyko powstawania rys skurczowych [118].

W kontekście wytrzymałości mechanicznej, dodatki pucolanowe takie jak pył krzemionkowy, popiół lotny, czy metakaolin zwiększają wytrzymałość na ściskanie, zginanie oraz moduł sprężystości w porównaniu z materiałami referencyjnymi. W badaniach porównawczych wykazano, że zarówno pył krzemionkowy, jak i metakaolin przy odpowiednich proporcjach częściowego zastąpienia cementu zwiększają odporność na ściskanie w całym okresie dojrzewania, przy czym metakaolin może wykazywać szybsze narastanie wytrzymałości we wczesnej fazie dojrzewania. Wpływ zeolitów na wytrzymałość końcową jest zazwyczaj pozytywny, przy czym najwyższe przyrosty obserwuje się w dłuższych terminach dojrzewania (po 90 dniach), co jest typowe dla wolniej postępujących reakcji pucolanowych [118,119].

Nadmierne zastąpienie cementu przez materiały pucolanowe może obniżyć wczesną wytrzymałość lub wymagać korekty proporcji składników mieszanki. Przykładowo, badania wykazują, że optymalna zawartość pyłu krzemionkowego w cementach powszechnego użytku (np. CEM II/A-D) zazwyczaj mieści się w granicach 5–10% masy spoiwa. Przekroczenie tej wartości może prowadzić do nadmiernego wzrostu zapotrzebowania na wodę zarobową oraz skurczu [120]. Optymalne ilości dodatków nie tylko poprawiają właściwości mechaniczne i trwałościowe, ale także przyczyniają się do redukcji emisji CO<sub>2</sub> związanej z produkcją cementu, co ma znaczenie z perspektywy zrównoważonego rozwoju przemysłu materiałów budowlanych [121].

## 3.2. Wpływ dodatków pucolanowych na kompozyty cementowe w korozyjnych warunkach dojrzewania

### 3.2.1. Środowiska korozyjne na które narażone są kompozyty cementowe

Kompozyty cementowe, mimo swojej wysokiej wytrzymałości mechanicznej, są materiałami o strukturze porowatej i silnie alkalicznym charakterze (pH zwykle przekracza 13). Obecność rozpuszczalnych lub reaktywnych faz, takich jak portlandyt czy gliniany wapnia, czyni matrycę podatną na ataki ze strony różnorodnych czynników środowiskowych.

Środowiska bogate w jony siarczanowe ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), takie jak wody gruntowe, ścieki przemysłowe czy gleby zasolone, stanowią jedno z najpoważniejszych zagrożeń dla materiałów cementowych. Główną przyczyną destrukcji jest reakcja chemiczna między przenikającymi z zewnątrz siarczanami a składnikami stwardniałego zaczynu cementowego. Podstawowym mechanizmem jest powstawanie wtórnego ettringitu. Tworzenie się ettringitu oraz gipsu wiąże się ze znacznym wzrostem objętości (odpowiednio o około 137% i 124% w stosunku do objętości substratów). Wywołuje to bardzo duże naprężenia krystalizacyjne wewnątrz mikroporów, prowadzące do pękania, łuszczenia się i ostatecznego zniszczenia struktury kompozytu [77,122].

Jony chlorkowe obecne w wodzie morskiej oraz solach odladzających, penetrują matrycę cementową poprzez sieć porów kapilarnych. Chlorki są krytycznym czynnikiem inicjującym korozję stalowego zbrojenia. Wnikanie chlorków prowadzi do zjawiska depasywacji stali. W silnie alkalicznym środowisku stal pokryta jest pasywną warstwą tlenków. Jony chlorkowe, pełniąc rolę katalizatora, lokalnie niszczą tę warstwę ochronną, co w obecności wilgoci i tlenu prowadzi do powstawania rdzy. Produkty korozji żelaza charakteryzują się objętością nawet sześciokrotnie większą niż stal pierwotna, co powoduje odpajanie otuliny od zbrojenia [123–126].

W przeciwieństwie do ataków powodujących pęcznienie, agresja kwasowa polega na chemicznym rozpuszczaniu składników stwardniałego zaczynu, co prowadzi do ich ługowania z matrycy cementowej. Kwasy nieorganiczne (np. kwas siarkowy(VI) w sieciach kanalizacyjnych) oraz organiczne (np. kwasy humusowe w glebach torfowych, kwas mlekowy w przemyśle spożywczym) reagują przede wszystkim z najbardziej rozpuszczalnym składnikiem matrycy – portlandytem. Reakcja zubożniania prowadzi do drastycznego spadku odczynu cieczy porowej (z 13 do wartości poniżej 10). Taki spadek alkaliczności destabilizuje główną fazę wiążącą, czyli żel C-S-H, co skutkuje jego postępującą dekalcyfikacją, utratą właściwości spajających i wzrostem porowatości [127]. Zagrożenie kwasowe ocenia się na podstawie wartości pH roztworu otaczającego kompozyt. Środowisko uważa się za agresywne, gdy pH spada poniżej 6.5. Wartości pH w przedziale 4.0–4.5 (klasa XA3) oznaczają silną agresję chemiczną, gdzie standardowe kompozyty na bazie cementu portlandzkiego bez dodatkowych powłok ochronnych ulegają szybkiej i nieodwracalnej degradacji [128]. W kolejnych rozdziałach ograniczono się do omówienia wpływu wody morskiej (jony chlorkowe) oraz siarczanów, w tym jonów magnezu na materiały budowlane. Omówione poniżej zagrożenia wynikają z zakresu badawczego zrealizowanego w przedstawionej rozprawie doktorskiej.

### 3.2.2. Warunki korozyjne: woda morska (jony chlorkowe)

Środowisko wody morskiej, ma istotny wpływ na właściwości gotowego wyrobu budowlanego poprzez oddziaływanie na jego powierzchnię oraz prędkość przenikania jonów chlorkowych w głąb jego struktury. Po okresie dojrzewania (zazwyczaj 28 dni – bez udziału dodatków mineralnych; z udziałem dodatków może

to być dłuższy okres) struktura spoiwa mineralnego składa się z produktów hydratacji (np. C-S-H, portlandyt, ettringit), których rozmieszczenie i powiązania definiują trwałość i odporność na czynniki środowiskowe.

Penetracja jonów chlorkowych w głąb jest spowodowana dyfuzją oraz kapilarnym transportem w porach i mikrodefektach struktury spoiwa mineralnego [125,126]. Większa porowatość i mikrospeknięcia sprzyjają szybszemu transportowi  $\text{Cl}^-$ , co potencjalnie może skracać dystans do elementów metalowych lub wnętrza krystalicznej matrycy materiału [129]. Jony mogą być wiązane przez hydraty faz AFm i C-S-H, prowadząc do tworzenia produktów, takich jak sól Friedela, co skutkuje lokalną redukcją porowatości kapilarnej [129–131]. Choć fizyczne wypełnienie porów początkowo poprawia szczelność materiału, długotrwała ekspozycja sprzyja osłabieniu struktury żelu C-S-H i wzrostowi naprężeń wewnętrznych. W dłuższej perspektywie skutkuje to zmniejszeniem szybkości przyrostu wytrzymałości na ściskanie lub spadkiem niektórych parametrów mechanicznych w długim okresie oddziaływania wody morskiej [124,130,132].

Spoivo mineralne z udziałem popiołu lotnego, żużla wielkopieczowego, metakaolinu czy innych krzemianowo-glinowych dodatków mineralnych wykazują specyficzne zachowania w obecności  $\text{Cl}^-$ , które różnią się od zachowania spoiwa z samym cementem portlandzkim. Pucolany uszczelniają strukturę, co spowodowane jest reakcjami pucolanowymi, których produkty krystaliczne, w tym faza C-S-H wykazuje większą gęstość. W efekcie sieć kapilar ulega redukcji, i ogranicza dyfuzję wolnych jonów  $\text{Cl}^-$  w głąb zaczynu cementowego. Zjawisko to jest również obserwowane w przypadku metakaolinu, który wykazuje zdolność do zmniejszania transportu jonów chlorkowych w porównaniu z materiałami bez dodatków [124,130,133]. Zastosowanie materiałów pucolanowych zwiększa ograniczenie przenikania chlorków lub wody, które są ściśle związane z odpornością na agresję środowiskową [115,116]. Badania wykazują, że zeolity mogą selektywnie absorbować jony metali ciężkich oraz jony amonowe z roztworu porowego, co jest kluczowe w materiałach stosowanych w budownictwie ekologicznym i przy składowaniu odpadów [134]. Mikrokrzemionka drastycznie ogranicza przepuszczalność chlorków i dyfuzję tlenu, co czyni ją kluczowym komponentem w projektowaniu materiałów wysokowartościowych oraz narażonych na agresję chemiczną [135].

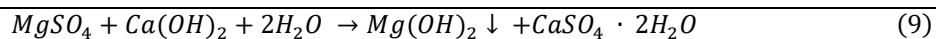
Produkty hydratacji dodatków mineralnych o właściwościach pucolanowych wykazują zdolność do wiązania chlorków. Dodatki bogate w tlenek glinu, sprzyjają formowaniu się faz chloroglinianowych i tym sposobem ograniczają ilość wolnych, agresywnych jonów w porach materiału. To wiązanie jest kluczowe dla poprawy odporności na korozję zbrojenia, zwłaszcza w środowisku wody morskiej [136,137]. Jednak sam udział dodatków mineralnych o charakterze pucolanowym nie eliminuje całkowicie transportu jonów  $\text{Cl}^-$ . W warunkach ekspozycji na wodę morską lub roztwory soli obiekty budowlane o ulepszonej strukturze mikrokrystalicznej doświadczają przenikania chlorków przez drobne kanaliki i defekty. W dłuższej perspektywie może to przyczyniać się do problemów z trwałością, jeśli bariera wiążąca zostanie przekroczona. Niemniej jednak, dzięki ograniczeniu porów i zwiększonej zdolności do wiązania, spoiwo mineralne z udziałem wymienionego rodzaju dodatku wykazuje niższą przepuszczalność  $\text{Cl}^-$  i wolniejszą kinetykę dyfuzji w porównaniu z materiałami bez ich udziału [137]. W publikacjach zwraca się uwagę, że dodatki mineralne – zwłaszcza pył krzemionkowy oraz popioły lotne – w istotny sposób zwiększają odporność zapraw na oddziaływanie środowisk chlorkowych. Jednym z kryteriów oceny jest zdolność materiału do przewodzenia ładunku elektrycznego. Wongkeo [138] wykazał, że zastosowanie popiołu lotnego pozwala ograniczyć przepływ ładunku nawet o około 60%, natomiast w przypadku pyłu krzemionkowego redukcja ta wynosiła blisko 20%. Badania [116,139] potwierdzają korzystne działanie wysokoaktywnych

dotatków mineralnych, takich jak metakaolin i pył krzemionkowy, szczególnie przy ich dozowaniu na poziomie 5 oraz 15% masy spoiwa mineralnego.

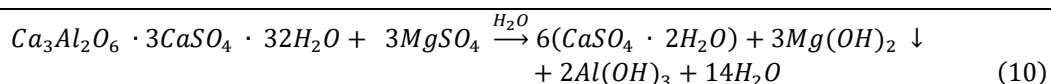
### 3.2.2. Warunki korozyjne: jony siarczanowe oraz magnezowe

Korozja siarczanowa stanowi jedno z najpoważniejszych zagrożeń dla trwałości konstrukcji betonowych. Jej destrukcyjny charakter wynika przede wszystkim z generowania wewnętrznych naprężeń rozciągających, wywołanych krystalizacją produktów ekspansywnych w porach stwardniałego spoiwa mineralnego.

W zależności od źródła jonów siarczanowych, proces ten klasyfikuje się jako korozję wewnętrzną lub zewnętrzną. Korozja wewnętrzna jest skutkiem krystalizacji opóźnionego ettringitu [140]. Z kolei korozja zewnętrzna zachodzi w wyniku dyfuzji jonów siarczanowych ze środowiska do wnętrza materiału. Przebieg degradacji zależy wówczas od rodzaju kationu towarzyszącego ( $\text{Na}^+$  lub  $\text{Mg}^{2+}$ ) oraz zasobności spoiwa w wodorotlenek wapnia. W obecności jonów sodu, kluczowym procesem jest reakcja siarczanów z portlandytem prowadząca do powstania gipsu, a następnie jego reakcja z glinianami wapnia, skutkująca wtórnym tworzeniem ettringitu. W przypadku jonów magnezu, destrukcja jest potęgowana przez demineralizację fazy C-S-H i powstanie niespajającego żelu M-S-H. W obu przypadkach kluczowym czynnikiem niszczącym jest narastające ciśnienie krystalizacji produktów korozyjnych, które inicjuje mikrospeknięcia i prowadzi do sukcesywnej degradacji struktury materiału [140]. Dodatkowo, jeśli w zaczynie cementowym nadal obecny jest glinian trójwapnia może tworzyć się ettringit. Z tego względu cementy portlandzkie o podwyższonej odporności na siarczany charakteryzują się ograniczoną zawartością tej fazy – na przykład jej udział w cemencie CEM I-SR5 nie przekracza 5% jego masy. W przypadku gdy czynnikiem korozyjnym jest  $\text{MgSO}_4$  postęp korozji jest szybszy [141]. W pierwszej kolejności reaguje on z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a produktami reakcji są brucyt –  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i gips, zgodnie z równaniem (9):



Siarczan(VI) magnezu również odwapnia fazę C-S-H; jest to główny mechanizm niszczenia spoiwa mineralnego przez ten czynnik korozyjny. Rozpuszczalność brucytu wynosi  $0,01 \text{ g/dm}^3$ , dlatego iloczyn rozpuszczalności powoduje, że reakcja przebiega całkowicie, do wyczerpania się jednego z substratów. Niska rozpuszczalność brucytu powoduje także zmniejszenie stężenia jonów  $\text{OH}^-$  w fazie ciekłej i tym samym obniżenie pH. Zmniejszenie zasadowości roztworu może doprowadzić do rozkładu siarczano-glinianów i innych faz. Przykładem jest rozkład ettringitu z utworzeniem gipsu oraz wodorotlenków magnezu i glinu zgodnie z reakcją (10).



Wysokoaktywne dodatki mineralne o właściwościach pucolanowych wprowadzone w odpowiedniej ilości, wpływają korzystnie na odporność korozyjną również w przypadku agresji siarczanowej, co potwierdzono m.in., w pracach [142,143]. Wprowadzenie pyłu krzemionkowego w przypadku zapraw poddanych działaniu roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ma wpływ na zmniejszenie ekspansji i zmian masy zapraw [142]. Jednak w przypadku zapraw dojrzewających w warunkach, w których czynnikiem korozyjnym są jony  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  korzystniej w porównaniu do próbki referencyjnej prezentowały się próbki, w których zastosowano do 20% pyłu krzemionkowego. Jego ilość nie zahamowała skutków korozji, ale jedynie przesunęła w czasie.

Obniżenie stężenia jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w fazie ciekłej zaczynu może powodować stopniowy rozkład C-S-H. Po wyczerpaniu się jonów wapnia uwodnione krzemiany wapnia pełnią rolę buforu utrzymującego stałą, wysoka wartość odczynu. Dochodzi do dyfuzji  $\text{Ca}^{2+}$  na skutek działania ciśnienia osmotycznego, co powoduje spadek stosunku C/S w C-S-H. Gdy stosunek C/S jest poniżej 0,63, faza C-S-H ulega przemianie w żel krzemionkowy niewykazujący właściwości wiążących (spójności), co ma wpływ na zmianę wytrzymałości mechanicznych materiału [35,51,87,144].

W badaniach prowadzonych przez Roy [145] przedstawiono wpływ trzech dodatków mineralnych – pyłu krzemionkowy, metakaolin oraz popiół lotny – na zachowanie zapraw narażonych na agresję chemiczną. Dodatki te wprowadzano do spoiwa w stosunkowo szerokim zakresie, od 7,5 do 22,5% masy cementu, a następnie próbki poddawano działaniu środowisk korozyjnych. W tym celu wykorzystano jedno- i pięcioprocentowe roztwory różnych kwasów nieorganicznych i organicznych (m.in. siarkowego(VI), solnego czy octowego), a także roztwory siarczanu(VI) sodu i siarczanu(VI) magnezu. Stopień degradacji zapraw oceniano poprzez obserwację zmian ich masy po ekspozycji na agresywne media. Uzyskane wyniki pokazały, że wszystkie analizowane dodatki poprawiają odporność zapraw na działanie chlorków i siarczanów w roztworach o niższym stężeniu (1%). Najwyższą odporność uzyskano dla zapraw z popiołem lotnym, następnie z metakaolinem, a najłabsze efekty odnotowano przy zastosowaniu pyłu krzemionkowego. Autorzy tłumaczą to zjawisko faktem, że pył krzemionkowy może obniżyć pH zaczynu cementowego, co sprzyja destabilizacji fazy C-S-H i w konsekwencji osłabia strukturę materiału [145].

#### 4. Odpady poflotacyjne

Odpady poflotacyjne stanowią jedną z najbardziej rozległych grup odpadów przemysłowych związanych z wydobywaniem i przeróbką surowców mineralnych. Termin *odpady poflotacyjne* (ang. *flotation tailings, mine tailings, post-flotation waste*) odnosi się do pozostałości stałych i ciekłych po procesie flotacyjnego wzbogacania rud oraz innych kopaliny stałych, w których oddziela się cenne minerały od skały płonnej dla uzyskania koncentratów surowcowych. Takie odpady powstają jako pozostałość po separacji w procesie flotacji, w której do zawiesiny wprowadza się powietrze i odczynniki chemiczne których zadaniem jest adhezja związków metali lub składników wartościowych. W wyniku tego procesu część surowca trafia do koncentratu, natomiast reszta, zawierająca głównie materiał ilasty oraz pozostałości chemikaliów, trafia do stawów osadowych lub zwałowisk jako odpady poflotacyjne [16]. Odpady kopalniane są zwykle półpłynną zawiesiną drobnego materiału o wysokiej zawartości wody technologicznej oraz kompleksowym składzie mineralogiczno-chemicznym. Stanowią one potencjalne źródło skażeń środowiska naturalnego. Są to także materiały, które przy odpowiedniej obróbce mogą mieć wartość surowcową lub technologiczną – np. do geopolimerów, rekultywacji terenów, produkcji materiałów budowlanych czy odzysku metali [146]. Proces flotacji rud metali, prowadzący do powstania odpadów poflotacyjnych, obejmuje następujące etapy:

- Rozdrabnianie i mielenie rudy w młynach (zazwyczaj kulowych), co prowadzi do zwiększenia powierzchni reakcyjnej minerałów,
- Przygotowanie zawiesiny flotacyjnej, w której minerały są zawieszone w wodzie z dodatkiem odczynników flotacyjnych (kolektory, aktywatory, depresory, środki spieniające), mających za zadanie modyfikować zwilżalność cząstek,

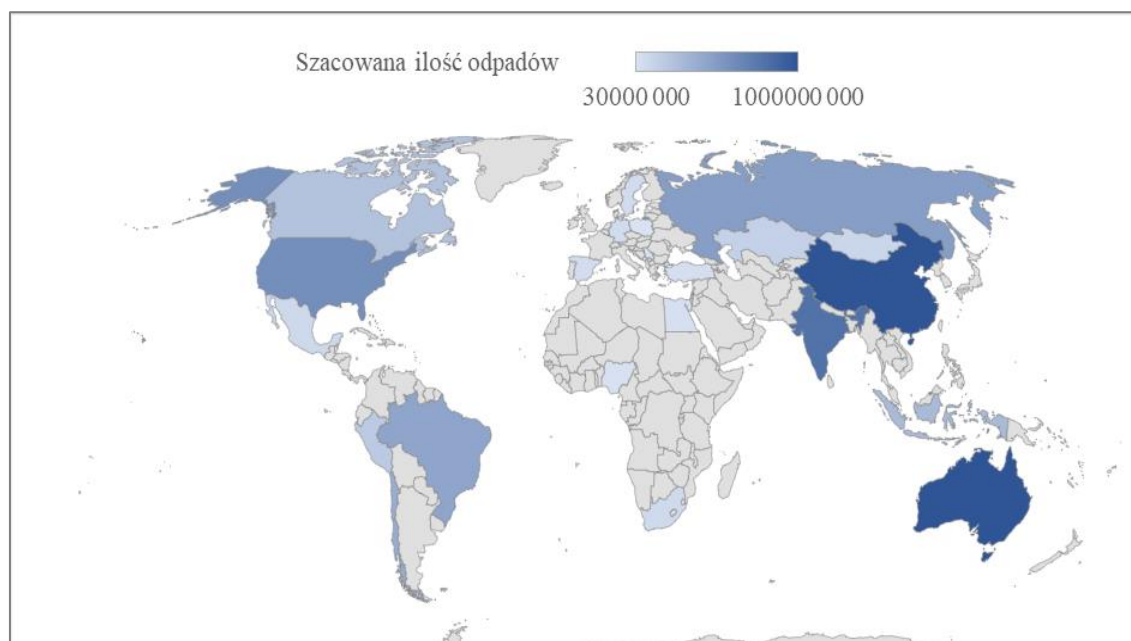
- Właściwy etap flotacji, w którym następuje oddzielenie frakcji wartościowej (koncentratu) od frakcji potencjalnie beзуytecznej.
- Odciekanie i składowanie zawiesiny odpadów w stawach lub zwałach, z ograniczonym odzyskiem wody technologicznej.

Takie odpady powstają przede wszystkim w gałęziach przemysłu związanych z górnictwem rud metali (miedź, ołów, cynk, nikiel, złoto, srebro, żelazo) oraz w wydobywaniu innych surowców mineralnych, takich jak węgiel kamienny [146–148].

#### 4.1. Rodzaje odpadów poflotacyjnych

Odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobywaniu i przeróbce kopaliny stanowią pod względem ilościowym największy strumień odpadów wytwarzanych i składowanych na świecie. Przyczyną wytwarzania tak znaczącej ich ilości jest skala działalności wydobywczej i przetwórczej kopaliny na świecie. Głównym źródłem odpadów jest górnictwo węgla kamiennego, rud żelaza, miedzi, rud cynkowo-olowiowych, rud złota oraz surowców skalnych [16,146]. Technologia procesów i operacji od wydobywania rudy do pozyskania czystych metali wymaga odrzucenia składników towarzyszących i nieużytecznych. Jest to związane z wytworzeniem nadmiernych ilości odpadów, wielokrotnie przekraczających masę uzyskiwanych metali. Ponadto w raportach dotyczących ilości produkowanych odpadów uwzględniane są odpady produkowane podczas obróbki metali, np. w hucie [149,150].

Na rysunku 3, przedstawiającym mapę świata, zaznaczono kolorem o odpowiedniej intensywności 21 krajów, które wykazują największe szacunkowe nagromadzenie ilości odpadów po górniczych. Jednocześnie należy podkreślić, że dane dotyczące produkcji odpadów poflotacyjnych nie są publikowane w raportach zbiorczych. Ponadto, szacunkowe ilości odpadów w niektórych krajach mogą uwzględniać np. zwierciny powstające w wyniku drażenia tunelu w kopalni. Rysunek 3 ma jedynie charakter poglądowy, że na każdym kontynencie (poza Antarktydą) składowane są odpady poflotacyjne lub mieszaniny odpadów (z górniczymi, metalurgicznymi itd.) Największą ilość odpadów odnotowano w Azji, Ameryce Północnej oraz Australii. Dane pochodzą z różnych okresów, ponieważ brakuje aktualnych informacji co do ilości odpadów poflotacyjnych danego kraju. Nie istnieje wymóg prawny (poza krajami Unii Europejskiej) co do corocznego raportowania ilości wytworzonych odpadów (górnictwa, poflotacyjnych, metalurgicznych).



**Rysunek 3** Poglądowa mapa dotycząca szacunkowych ilości odpadów (głównie poflotacyjnych) na świecie [149,151,160,161,152–159]

Współczesne górnictwo metali opiera się niemal w całości na przetwarzaniu rud o coraz niższej zawartości składnika użytecznego. Zjawisko to, obserwowane globalnie od kilku dekad, ma bezpośrednie przełożenie na gwałtowny wzrost ilości odpadów poflotacyjnych, które powstają w wyniku procesów wzbogacania rud metodą flotacji [161,162]. Największymi producentami odpadów poflotacyjnych są kraje o wysokiej i zróżnicowanej produkcji metali: Chiny, Australia, Indie, Stany Zjednoczone, Rosja, Brazylia, Chile, Kanada, Peru, Indonezja, Kazachstan, Republika Południowej Afryki oraz kilka państw europejskich, w tym Polska, Niemcy i Szwecja. Skala generowanych odpadów w tych krajach jest bezpośrednio związana zarówno z ilością wydobywanych surowców, jak i z jakością przetwarzanych rud [150]. Przykładowo Chile, będące największym światowym dostawcą miedzi, wydobywa rocznie ponad 5 mln ton tego surowca [163]. Jednocześnie przeciętna zawartość miedzi w eksploatowanych rudach wynosi tam obecnie zaledwie 0,5–0,7% mas.. Oznacza to, że aby uzyskać 1 tonę miedzi, należy przerobić od 140 do 200 ton rudy, z czego niemal 99,5% masy rudy – po oddzieleniu koncentratu – trafia na składowiska jako odpad poflotacyjny. W ujęciu masowym relacja metalu do odpadu w górnictwie miedzi wynosi więc w przybliżeniu 1: 150–200, co przekłada się na setki milionów ton odpadów rocznie [163].

Analogiczna zależność występuje w Australii, gdzie dominują odpady związane z flotacją rud żelaza, złota i metali nieżelaznych. Choć rudy żelaza często wzbogacane są metodami fizycznymi, to przy niższych zawartościach żelaza również stosuje się flotację. Australia produkuje rocznie ponad 900 mln ton żelaza oraz kilkaset ton złota metalicznego [158,159]. W przypadku złota stosunek metalu do odpadu jest jeszcze mniejszy – typowa zawartość złota w rudzie wynosi 1–3 g/t, co oznacza, że na 1 kg złota przypada od 300 do nawet 1000 ton odpadów poflotacyjnych [163]. Chiny jako największy globalny producent cynku, ołowiu, metali ziem rzadkich oraz znaczący producent miedzi i złota, generują największą ilość odpadów poflotacyjnych na świecie. Produkcja cynku na poziomie ok. 4,2 mln ton rocznie odbywa się przy średnich zawartościach Zn w rudach rzędu 5–10%, co daje relację metalu do odpadu w przybliżeniu 1: 10–20. Jednak

ogromna skala wydobycia sprawia, że całkowita masa odpadów jest liczona w setkach milionów, a nawet miliardach ton rocznie [150,163].

W Polsce, górnictwo miedzi prowadzone przez KGHM Polska Miedź S.A. generuje około 25–30 mln ton odpadów poflotacyjnych rocznie. Przy produkcji miedzi rafinowanej rzędu 550–600 tys. ton oznacza to relację około 1 tony Cu na 45–55 ton odpadów, co wynika z relatywnie wyższej zawartości miedzi w rudach LGOM (Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy) w porównaniu z wieloma złożami światowymi [164,165]. Mimo to składowisko Żelazny Most jest największym obiektem tego typu w Europie, a jego całkowita masa zgromadzonych odpadów przekracza 700 mln ton. Ameryka Łacińska (Chile, Peru, Brazylia) oraz Afryka (RPA) charakteryzują się bardzo podobnym profilem: wysoka produkcja metali przy jednoczesnym eksploatowaniu złóż o niskich zawartościach metali skutkuje stałym przyrostem masy odpadów poflotacyjnych. W Republice Południowej Afryki, gdzie wydobywa się złoto i metale z grupy platynowców, relacje masowe są jednymi z najbardziej niekorzystnych – w przypadku platyny ilość metalu liczona jest w gramach na tonę rudy, co oznacza, że tak jak w przypadku wydobycia miedzi w Chile blisko 99,9% masy rudy przerabianego materiału staje się odpadem [166].

Zestawiając dane globalne, można stwierdzić, że średnio do 1–3% masy rudy przekształca się w użyteczny metal, a pozostałe 97–99% trafia do strumienia odpadów poflotacyjnych. To fundamentalna cecha współczesnego górnictwa metali, która tłumaczy, dlaczego ilości odpadów poflotacyjnych rosną szybciej niż sama produkcja metali [167]. Z punktu widzenia gospodarki surowcowej i środowiska oznacza to podwójne wyzwanie. Z jednej strony odpady poflotacyjne stanowią zagrożenie geotechniczne i chemiczne, z drugiej – coraz częściej postrzegane są jako potencjalne źródło metali wtórnych. W wielu krajach prowadzi się już badania nad odzyskiem miedzi, cynku, metali krytycznych i pierwiastków ziem rzadkich ze starych obiektów unieszkodliwiania odpadów lub składowisk [168].

#### 4.2. Charakterystyka fizykochemiczna – właściwości, skład i zróżnicowanie

Odpady poflotacyjne są produktem procesu flotacji, w którym wzbogaca się ruda metali w celu oddzielenia cennych minerałów od skały płonnej. Proces ten jest stosowany w wielu gałęziach górnictwa (m.in. rudy Cu, Zn-Pb, Fe, Au-Ag) i generuje on ogromne ilości materiałów mineralnych, które są następnie składowane w zbiornikach osadowych lub na hałdach. Odpady składają się zasadniczo ze skały płonnej lub tzw. rudy niepożądaney (otaczającej cenne minerały), resztek reagentów flotacyjnych oraz pozostałości minerałów wartościowych, które nie zostały całkowicie odzyskane w procesie flotacji. Odpady poflotacyjne można podzielić na podstawie głównego metalu, którego wzbogacanie towarzyszy ich powstaniu. Różne typy rud dają charakterystyczne odpady o odmiennym składzie chemicznym i właściwościach fizycznych [169–171].

Odpady powstające przy wzbogacaniu rud miedzi mają charakterystyczny skład mineralny oraz obecność minerałów miedzi wraz z minerałami skały płonnej. Badania mineralogiczne wykazują, że odpady z rud miedzi zawierają głównie: krzemionkę, tlenki żelaza, tlenek glinu, tlenek wapnia oraz pierwiastki śladowe takie jak Cu, Zn, Pb, As i inne metale ciężkie [172–174]. Odpady poflotacyjne pochodzące z rud Zn-Pb są często bogate w minerały węglanowe (np. dolomit) oraz siarczki cynku (sfaleryt) i ołowiu (galena). Skład chemiczny takiego materiału odzwierciedla pierwotną koncentrację metali w rudzie i skale płonnej [175–177]. Z kolei, odpady powstające w wyniku flotacji rud żelaza zawierają głównie tlenki i minerały żelaza, a ich chemia jest silnie determinowana przez skałę macierzystą i pierwotne minerały żelaza. Odpady te

charakteryzują się często wysoką zawartością żelaza oraz innych metali takich jak mangan czy cynk, co wpływa na ich potencjał do generowania zanieczyszczeń środowiskowych [178,179]. W przypadku rud Au/Ag odpady poflotacyjne mogą zawierać śladowe ilości metali szlachetnych oraz dużą ilość minerałów ilastych i krzemionkowych. Kompozycja mineralna tych odpadów to przede wszystkim kwarc, węglany i pierwiastki takie jak As, Mn czy Sb, które mogą znacząco wpływać na ich chemiczne zachowanie, w materiałach budowlanych [180].

Ogólny skład chemiczny odpadów poflotacyjnych jest silnie zróżnicowany i zależy od rodzaju rudy oraz zastosowanej technologii flotacji. Badania wykazują, że odpady składają się z kompleksowej mieszanki minerałów, obejmującej: kwarc i inne krzemiany, węglany (np. kalcyt, dolomit), siarczki (np. piryt, sfaleryt, galena), tlenki metali (na przykład żelaza: hematyt, magnetyt), fosforany i siarczany oraz pierwiastki śladowe (Ag, Pb, Zn, Cu, As itp.) [181]. Skład chemiczny odpadów poflotacyjnych zależy od miejsca, z którego wydobywana jest ruda, oraz z jakiego minerału został pozyskany metal. Niemniej jednak najczęściej występującymi pierwiastkami są: Si, Al, Fe, Ca oraz S. Występują one w różnych stężeniach, w zależności od rodzaju metalu, który ma zostać wyodrębniony [182–185].

**Tabela 2** Zestawienie najczęściej występujących pierwiastków w odpadach poflotacyjnych w zależności od rodzaju pozyskiwanego metalu [169,170,179,180,183–185,171–178]

<b>Metal</b>	<b>Najczęściej występujące pierwiastki</b>	<b>Uwagi dodatkowe</b>
<b>Cu</b>	Krzem, siarka, glin, żelazo, wapń, metale ciężkie	Często odpady mają wysokie stężenia Cu i Fe oraz metale szlachetne
<b>Zn</b>	Krzem, żelazo, siarka, ołów, glin, wapń, kobalt	Cynk i ołów zazwyczaj odzyskuje się po flotacji innych metali, np. miedzi lub żelaza, ponieważ zawartość cynku i ołowiu w rudach jest niewielka.
<b>Pb</b>	Krzem, żelazo siarka, cynk, miedź, wapń, metale szlachetne	
<b>Fe</b>	Siarka, krzem, glin, wapń, mangan	Najczęściej występującym pierwiastkiem jest siarka, ponieważ żelazo pochodzi z minerałów siarczkowych
<b>Au/Ag</b>	Krzem, żelazo, siarka, glin, wapń, miedź, ołów, cynk	Obecne w śladowych ilościach, ale mogą być odzyskiwane

Badania wykazują, że cząstki odpadów są zwykle drobne, o rozmiarach od mikrometrów do setek mikrometrów. Wysoka zawartość frakcji drobnej wpływa na dużą powierzchnię i niską przepuszczalność materiału, co ma konsekwencje zarówno przy składowaniu, jak i przy potencjalnej remobilizacji metali [172]. Wielkość ziaren odpadów zależy przede wszystkim od sposobu optymalizacji procesu flotacji. Ruda przed procesem flotacji jest kruszona, a następnie mielona. W zależności od stosowanych maszyn oraz odczynników chemicznych ziarna mogą mieć różną wielkość. Cząstki odpadów mają nieregularne, kanciaste kształty typowe dla produktów mechanicznego mielenia, co przekłada się na zmienną powierzchnię właściwą. W wielu przypadkach powierzchnia właściwa odpadów mieści się w zakresie 0.5–7.2 m<sup>2</sup>/g, co ma wpływ na ich reaktywność chemiczną i adsorpcyjną [186]. Ogólnie odpady poflotacyjne charakteryzują się niską gęstością nasypową, zwykle w stanie luźnym poniżej ~2 g/cm<sup>3</sup>, co wynika z ich porowatości i obecności drobnych cząstek [187]. Woda wypływająca ze zwałów lub składowisk, jest silnie zakwaszona i zawiera liczne metale ciężkie np. Cu, Zn, Pb, Cd. Stanowi to poważne zagrożenie dla roślin, zwierząt i ludzi [188].

### 4.3. Zagospodarowanie odpadów poflotacyjnych

Zgodnie z danymi literaturowymi [150,184,189–191], najpowszechniejszą formą zagospodarowania odpadów poflotacyjnych jest ich deponowanie oraz magazynowanie w otwartych obiektach unieszkodliwiania odpadów. Obiekty tego typu są przeznaczone do składowania odpadów w formie stałej, ciekłej, w roztworze lub zawiesinie. Obejmują również hałdy, stawy osadowe, tamy lub inne konstrukcje służące do powstrzymywania, i ograniczania lub umacniania tych obiektów. Za obiekt unieszkodliwiania odpadów wydobywczych nie uznaje się wyrobiska górniczego wypełnianego odpadami wydobywczymi w celach rekultywacyjnych i technologicznych.

Mając świadomość ryzyka ekologicznego wynikającego ze składowania odpadów poflotacyjnych, potrzebne są skuteczniejsze metody ograniczania negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Ważne jest zabezpieczenie odpadów przed migracją oraz zapewnienie stabilności geotechnicznej składowiska. W celu ograniczenia wpływu odpadów na środowisko stosuje się różne techniki, m.in. metody fizyczne, które tworzą barierę dla migracji zanieczyszczeń m.in. separatory geotekstylne – pełniące funkcję bariery pomiędzy gruntem, a składowanymi odpadami. Innym przykładem są przykrycia wielowarstwowe – chroniące przed zewnętrznymi czynnikami atmosferycznymi, czy też metody biologiczne, jak fitostabilizacja czy hydrosiew, podczas których nakładana jest mieszanina nawozów, nasion, wody i ziemi [192,193].

Rozwiązaniem proekologicznym jest zalesianie terenów zdegradowanych. Literatura jest bogata w badania dotyczące wykorzystania szaty roślinnej jako metody rewitalizacji tego typu obiektów. Stosowanie określonych gatunków drzew może mieć pozytywny wpływ na środowisko i otoczenie terenów zdegradowanych przez odpady poflotacyjne [176,194,195]. Wybrane gatunki drzew i roślin mogą się przyczynić do zwiększenia zawartości materii organicznej w glebie i rozwoju systemu glebowego zdolnego do zaspokojenia potrzeb pokarmowych i wodnych roślin i mikroorganizmów. W związku z tym wprowadzenie drzew jest również skutecznym narzędziem zmniejszającym ryzyko uszkodzenia tam, przed migracją wód powierzchniowych. W wielu pracach [176,195–198] przedstawiono badania, w których na odpadach poflotacyjnych sadzono rośliny, głównie drzewa, w celu zbadania zdolności metali ciężkich do akumulacji w pewnych częściach roślin. Celem stosowania roślin jest tzw. fitostabilizacja, czyli ograniczenie ryzyka migracji metali do głębszych warstw gleby. Doświadczenia wykazały, że w niektórych częściach roślin zawarta była krytyczna ilość miedzi, co potwierdziło wysoką zawartość miedzi w odpadach i nieefektywność procesu flotacji. Przekroczono również dopuszczalne poziomy ołowiu. Uzyskane wyniki wykazały najlepsze właściwości akumulacyjne metali dla grzybów. Dodatkowo w igłach sosny stwierdzono podwyższoną zawartość metali ciężkich, zwłaszcza miedzi.

Jedną z powszechnych metod zagospodarowania odpadów górniczych i po procesowych jest składowanie podziemne, stosowane między innymi do podsadzania wyrobisk i uszczelniania zrobów, gdy z bieżącej produkcji powstaje zbyt dużo odpadów, których nie można wykorzystać w inny sposób. Gospodarka odpadami poprzez składowanie podziemne jest wykorzystywana głównie przy wydobyciu kruszyw naturalnych, gdzie mogą być one wykorzystywane do neutralizacji drenażu kopalnianego i ścieków poflotacyjnych [199].

Badania odpadów poflotacyjnych z kopalni w Meksyku wykazały, że utlenianie związków chemicznych było mniej intensywne w osadniku (w centrum składowiska) niż w tamie, którą zbudowano z odpadów (tamy składowisk powstają poprzez nasypywanie coraz większych hałd odpadów, tworząc w ten sposób pierścien

naokoło osadnika). Stwierdzono, że wartość pH w strefie utlenionej wynosiła (do 2,7) i wzrastała wraz z głębokością, co sugerowało, że jony  $H^+$  ulegały zużyciu w wyniku rozpuszczania minerałów glinokrzemianowych, powodując wytrącanie się tlenków żelaza. Odpady zawierały dużą ilość metali ciężkich, w tym arsenu, które łatwo ulegały wymywaniu przez wodę. Z kolei badania toksyczności odpadów z kopalni w Norwegii wykazały, że największą toksyczność wykazują odpady z kopalni, w których nie stosowano żadnych chemikaliów procesowych. Badania [200] wskazują, że stężenie i ruchliwość pierwiastków toksycznych są kontrolowane poprzez wytrącanie, sorpcję i desorpcję. Oznacza to, że odpowiednio dobrane środki chemiczne w procesie flotacji mogą istotnie zminimalizować toksyczność powstających odpadów [201].

#### 4.4. Badania nad zagospodarowaniem odpadów poflotacyjnych cynku, ołowiu i żelaza

Badania nad odpadami poflotacyjnymi obejmują zarówno prace ukierunkowane na odzysk pierwiastków wartościowych (metalicznych), jak i dotyczące zagospodarowania odpadów jako surowca wtórnego do produkcji materiałów konstrukcyjnych, sorbentów, uzupełniających materiałów budowlanych czy komponentów przemysłowych. Badania te mają charakter interdyscyplinarny.

##### 4.4.1. Odpady poflotacyjne z przeróbki rud cynku i ołowiu

Jedną z istotnych linii badawczych jest ponowne wzbogacanie odpadów poflotacyjnych w celu odzysku metali takich jak cynk i ołów. Nowoczesne techniki flotacyjne są wykorzystywane nie tylko do pierwotnej separacji rudy, ale także do ponownej flotacji odpadów jako formy odzyskania metali. W badaniach wykonanych na przykładzie starych składowisk Pb–Zn wykazano, że zoptymalizowane warunki flotacji (odczynniki, pH, sekwencje flotacyjne) mogą prowadzić do odzysku nawet do około 94% masy Zn i 71% masy Pb z odpadów, co stanowi zarówno korzyść ekonomiczną, jak i środowiskową (redukuje toksyczność materiału pozostawionego w środowisku) [202]. Ponadto ukierunkowane procesy ługowania z zastosowaniem kwasów nieorganicznych i organicznych umożliwiają ekstrakcję Zn i Pb z odpadów poflotacyjnych z uwzględnieniem minimalizacji negatywnego oddziaływania na środowisko, szczególnie w obszarach chronionych lub gęsto zaludnionych [203].

Możliwość wykorzystania odpadów poflotacyjnych rud cynku i ołowiu w materiałach budowlanych wynika z ich chemicznego i mineralnego składu bogatego w tlenki krzemu i metale alkaliczne. Przegląd literatury [204] wskazuje, że ten rodzaj odpadów może być stosowany w cemencie, w betonie, w ceglach, w materiałach geopolimerowych czy w ceramice budowlanej – szczególnie tam, gdzie jego obecność poprawia parametry wytrzymałościowe lub zapewnia redukcję kosztów produkcyjnych. Na przykład w pracy przeglądowej z 2023 r. [205] omówiono perspektywiczne wykorzystanie odpadów Pb–Zn w kontekście produkcji cementu, geopolimerów, cegieł i keramzytu. Podkreślono, że wysoka zawartość  $SiO_2$  i  $Al_2O_3$  sprzyja tworzeniu struktur wiążących w materiałach budowlanych, a dodatek tych odpadów może nawet obniżyć temperaturę spiekania materiałów. Dodatkowo, odpady ołowiowo-cynkowe mogą być również wykorzystywane jako drobne kruszywo. Istnieje niewiele badań dotyczących trwałości materiałów budowlanych z odpadami ołowiowo-cynkowymi. Saedi i in. [206] wykorzystali odpady o różnej zawartości siarki – 0,4% i 19% mas. – jako częściowy zamiennik cementu w proporcjach od 20% do 80% mas.. Wyniki pokazały, że wraz z wydłużaniem się czasu dojrzewania szybkość wymywania metali ciężkich (kadmu, chromu, kobaltu, ołowiu, cynku, miedzi) spada. Wytrzymałość na ścislenie próbek zawierających

20% mas. odpadów o zawartości siarki 0,4% i 19% mas. rośnie z czasem, co wskazuje, że do 20% masy można zastąpić cement odpadami. Jednak wysoka zawartość siarczków stanowi problem, ponieważ ich utlenianie prowadzi do powstawania wtórnych soli siarczanowych. Produkty te (np. ettringit) zaburzają proces hydratacji i wywołują korozję ekspansywną, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia trwałości betonu. Kolejnym przykładem badań nad zastosowaniem odpadów poflotacyjnych bogatych w piryty, minerały siarczkowe, są badania Martins i in. [207]. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem różnych matryc cementowych (cement portlandzki, cement glinianowo-wapniowy i cement glinowo-siarczanowy). Cement zastąpiono 30% odpadów poflotacyjnych, a okres badań trwał 200 dni. Wyniki wykazały, że odpady poflotacyjne zachowują się jako stabilna mieszanina w cemencie portlandzkim, podczas gdy w cemencie glinowo-siarczanowym tworzą dodatkowe produkty hydratacji zawierające siarczany. Pomimo wysokiej zawartości piryty, nie zaobserwowano powstawania faz ekspansywnych w wyniku utleniania piryty – co mogłoby wpłynąć na trwałość spoiw mineralnych. Cement glinowo-siarczanowy wykazał zgodność z zasadami ekologii, ponieważ okazał się najbardziej odpowiedni do immobilizacji arsenu, cynku, kadmu, chromu i miedzi.

W literaturze pojawiają się także propozycje wykorzystania odpadów poflotacyjnych z rud cynku i ołowiu do zastosowań inżynierskich, takich jak podsadzki samozestające w górnictwie (podsadzka, która po wprowadzeniu do wyrobisk samoczynnie twardnieje, została się, bez potrzeby dodatkowych zabiegów technologicznych), formuły podsadzki oparte na mieszkankach osadów i materiałów cementujących, oraz jako składniki podsypki i materiałów stabilizacyjnych podziemnych wyrobisk [208]. Badania z wykorzystaniem technik stabilizacji i immobilizacji składników toksycznych przy użyciu spoiw mineralnych (np. cementu, wapna) pokazują, że odpady cynkowo-ołowiowe można zagospodarowywać jako elementy tzw. suchych składowisk lub suchego podsadzania, co redukuje ich mobilność i ryzyko wymywania metali do środowiska [209,210].

Część badań koncentruje się na badaniu właściwości sorpcyjnych odpadów cynkowo-ołowiowych pod kątem ich wykorzystania jako sorbentów gazów kwaśnych ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) lub adsorbentów zanieczyszczeń w procesach oczyszczania gazów i ścieków. Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna materiałów poflotacyjnych pokazuje, że obecność minerałów węglanowych i tlenkowych może stwarzać warunki do efektywnej adsorpcji zanieczyszczeń przy jednoczesnym wykorzystaniu ich dużej powierzchni właściwej [175].

#### 4.4.2. Odpady poflotacyjne z przeróbki rud żelaza

W literaturze naukowej pojawia się szeroki zakres badań dotyczących wykorzystania odpadów żelaza, szczególnie w kontekście budownictwa infrastrukturalnego. W badaniach nad zrównoważonym wykorzystaniem odpadowych materiałów żelaznych wykazano, że te materiały mogą być efektywnie stosowane jako składniki mieszanek asfaltowych w konstrukcji nawierzchni drogowych. Ze względu na ich właściwości fizykochemiczne, stabilność mineralną i specyficzną granulację, odpady te mogą poprawić wytrzymałość mechaniczną i trwałość asfaltów, równocześnie służąc jako zamiennik części naturalnych kruszyw, co przyczynia się do redukcji zużycia pierwotnych surowców mineralnych [211].

Kolejne badania dotyczą wykorzystania odpadów poflotacyjnych rudy żelaza jako stabilizatorów lub składników wiążących w materiałach cementowych i geopolimerowych. Wyniki badań [212] wskazują, że odpady te mogą pełnić rolę materiałów wiążących w cementach aktywowanych alkalicznie lub wytwarzanych

jako materiały geopolimerowe, choć ich niska reaktywność powoduje konieczność wspomagania dodatkowymi komponentami. Przykładowo, naukowcy [213] sprawdzili aktywność pucolanową odpadów poflotacyjnych powstających w procesie flotacji pirytu. Badania fluorescencji rentgenowskiej (XRF) wykazały, że odpad charakteryzuje się wysoką zawartością  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które są istotne dla aktywności pucolanowej w środowisku cementu. Ponadto zawiera niewielkie ilości alkaliów. Ustalono optymalną ilość odpadów na poziomie 20% masy cementu, która pozwala uzyskać dobrą urabialność betonu oraz nie ma istotnego wpływu na pogorszenie jego właściwości mechanicznych. Wyniki badań pokazały, że po kalcynacji w odpowiedniej temperaturze i zmieleniu do określonego stopnia rozdrobnienia, odpady poflotacyjne będą charakteryzować się wysoką aktywnością.

Część badań eksperymentalnych skupia się na produkcji ceramiki strukturalnej z frakcji odpadów żelaza. Badania te pokazują, że przy odpowiednim przygotowaniu mieszanki (np. z dodatkiem glin lub innych minerałów) oraz zastosowaniu procesów sedymentacyjnych i dodatkowej flotacji odpady mogą stanowić surowiec do produkcji płytek, cegieł lub elementów ceramiki technicznej [214]. Choć większość prac koncentruje się na zastosowaniach konstrukcyjnych, istnieją także badania nad odzyskiem metali z odpadów żelaza. Analizowano metody technik magnetycznego wydzielenia oraz ponownej flotacji jako metody podnoszenia zawartości żelaza w odpadach, co mogłoby prowadzić do stworzenia surowca o wyższej wartości przemysłowej [215].

Podsumowując, potencjał wykorzystania odpadów poflotacyjnych pochodzących z wydobycia i przeróbki rud różnych metali jest szeroki. W 1996 roku ukazał się artykuł na temat możliwości wykorzystania odpadów górniczych i energetycznych przy budowie dróg ekspresowych i autostrad [216]. Stwierdzono, że odpady z górnictwa skalnego można wykorzystać jako kruszywo drogowe do budowy podbudowy drogowej. Jak wykazują badania [217,218], udział odpadów poflotacyjnych w zaprawie cementowej nie pogarsza takich parametrów jak, m.in. wodoszczelność i hydrofobowość w stosunku do tradycyjnej zaprawy. Zunino i in. [219] sugerują mielenie odpadów poflotacyjnych prowadzi do uzyskania materiałów, które można wykorzystać jako uzupełniające materiały cementowe (SCM). Ten drobny materiał może działać jako obojętny wypełniacz w betonie, zapewniając więcej miejsc w których mogą powstać produkty hydratacji. Gutteridge i in. [220] stwierdzili, że obojętne drobne materiały wykazują efekt wypełniacza przy zastępowaniu cementu nawet w 20% masy. W przypadku stosowania drobnych odpadów siarczkowych w zaprawie, niskie wskaźniki zastępowania mogą poprawić właściwości zaprawy, nawet jeśli odpady mają niskie właściwości pucolanowe lub reaktywność hydrauliczną [221]. Właściwości te wymagają dalszych badań ukierunkowanych na zagospodarowywania w materiałach budowlanych.

## 5. Odpady poflotacyjne rudy miedzi

Odpady poflotacyjne powstają w wyniku wzbogacania rud miedzi metodą flotacji. Proces ten ma na celu oddzielenie użytecznych minerałów siarczkowych (głównie chalkozynu, bornitu i chalkopirytu) od skały płonnej. Po etapie kruszenia i mielenia ruda trafia do komór flotacyjnych, gdzie z użyciem odczynników chemicznych dochodzi do selektywnego wynoszenia minerałów miedziowych na powierzchnię w postaci piany. To, co pozostaje po oddzieleniu koncentratu, stanowi odpad poflotacyjny. Jest to drobnoziarnisty materiał mineralny, najczęściej w postaci zawiesiny wodnej, który transportowany jest rurociągami na składowiska zwane osadnikami lub zbiornikami odpadów poflotacyjnych. Największe ilości odpadów poflotacyjnych rudy miedzi powstają w krajach takich jak Chile, Peru, USA, Kanada,

Australia czy Rosja. W Ameryce Południowej problem ten jest szczególnie widoczny, ponieważ wiele kopalń funkcjonuje tam od początku XX wieku, a historyczne składowiska nie zawsze spełniają współczesne standardy środowiskowe. W Europie największe ilości odpadów poflotacyjnych pomiedziowych znajdują się w Polsce. Coraz częściej pojawiają się również inicjatywy międzynarodowe, których celem jest ponowne przetwarzanie starych składowisk (odpadów po różnych rudach metali), zarówno ze względów ekologicznych, jak i ekonomicznych.

W Polsce odpady poflotacyjne rudy miedzi są związane z działalnością KGHM Polska Miedź S.A. i eksploatacją złóż Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Najbardziej znanym obiektem jest Zakład Utylizacji Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most”, który należy do największych obiektów tego typu, na świecie, rys. 4. Miejsce to jest kluczowym elementem ciągu technologicznego produkcji miedzi, wykorzystywanym do składowania odpadów technologicznych powstałych w procesie wydobywania miedzi ze wszystkich kopalń KGHM Polska Miedź S.A.: Lubin, Polkowice, Rudna i Sieroszowice. Zbiornik wybudowano w latach 1974–1977. Powierzchnia zbiorników utylizacji odpadów wynosi do 20 km<sup>2</sup>. Ze względów ekonomicznych i logistycznych obiekty są zlokalizowane w sąsiedztwie kopalni. Parametry obiektu, stan obecny oraz założenia na najbliższe lata przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3** Charakterystyka zbiornika unieszkodliwiania odpadów "Żelazny Most" [222]

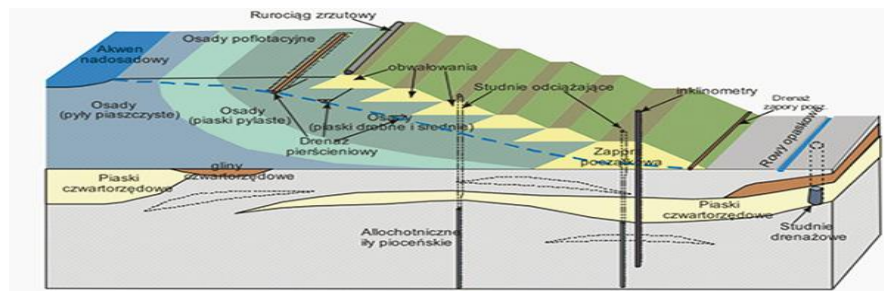
Parametr	Rozmiar	
	Terażniejszość	Przyszłość
Powierzchnia całkowita (km <sup>2</sup> )	16	22
Zgromadzone odpady (mln m <sup>3</sup> )	560	969
Długość nasypów (km)	14,3	-
Maksymalna wysokość tamy (m)	36-62	ponad 100
Powierzchnia basenu (km <sup>2</sup> )	7,5-8	-
Powierzchnia plaży (ha)	794	-



**Rysunek 4** Ogólny widok – obiektu unieszkodliwiania odpadów „Żelazny Most” [223]

Żelazny Most jest obiektem nadpoziomowym, budowanym z frakcji piaszczystych wydzielonych z odpadów dostarczanych do składowiska systemem instalacji hydrotransportu ciśnieniowego. Powierzchnia składowiska wynosi ok. 1600 ha, obwód zapór 14,3 km, których zadaniem jest zapobieganie przemieszczaniu się odpadów, rysunek 4. Składowisko pełni również funkcję zbiornika retencyjno-wyrównawczego wód technologicznych, użytkowanych w obiegu zamkniętym flotacji w Zakładach Przeróbki Rud. Do obiegu wprowadza się wody z odwodnienia kopalń KGHM; nadmiar wody w obiegu powstający z tego powodu jest odprowadzany do rzeki Odry w Głogowie w ilości ok. 20 mln m<sup>3</sup>/rok. Pojemność retencyjna akwenu wynosi

od 8 do 15 mln m<sup>3</sup>. W procesie flotacji wykorzystywana jest woda odzyskana z odsączonych osadów [184,190,224]. Składowane odpady ulegają samoistnej segregacji: gruboziarnisty materiał opada w pobliżu miejsca zrzutu, tworząc plażę, a woda i pył spływają na składowisko, tworząc zbiornik sedymentacyjny, zgodnie ze schematem na rysunku 5. Składowisko jest obiektem hydrotechnicznym podlegającym prawu budowlanemu zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 20 kwietnia 2007 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budowle hydrotechniczne i ich usytuowanie (Dz. U. Nr 86, poz. 579), i jest budowlą hydrotechniczną klasy I.



**Rysunek 5** Schemat przekroju składowiska „Żelazny Most” wraz z podstawowymi elementami systemu drenażowego [225]

Odpady poflotacyjne rudy miedzi to materiał, w którym dominują minerały krzemianowe, węglanowe i ilaste. Zawartość miedzi jest niska, zwykle poniżej 0,3%, jednak w skali milionów ton może stanowić istotny zasób wtórny. Oprócz miedzi w odpadach obecne są także inne pierwiastki, takie jak srebro, molibden, kobalt oraz metale ziem rzadkich, występujące w ilościach śladowych. Odpady mają w swoim składzie również siarczki, które w warunkach utleniania mogą prowadzić do powstawania kwaśnych wód kopalnianych. Z tego względu odpady te wymagają stałego monitoringu i odpowiedniego zarządzania.

Obecnie podstawowym sposobem zagospodarowania odpadów poflotacyjnych jest ich składowanie. Coraz częściej jednak podejmowane są próby ich wykorzystania, m.in. w budownictwie, czy jako materiał do podsadzki górniczej. Chociaż rozwiązania te nie eliminują całkowicie problemu nadmiaru odpadów, stanowią ważny krok w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym. Badania nad zagospodarowaniem odpadów poflotacyjnych koncentrują się obecnie na dwóch głównych kierunkach: odzysku metali oraz wykorzystaniu materiałowym. W pierwszym przypadku stosuje się zaawansowane metody hydrometalurgiczne i biotechnologiczne, w tym bioługowanie [226,227]. Drugi kierunek obejmuje prace nad zastosowaniem odpadów jako surowca do produkcji cementów, kruszyw, wypełniaczy czy materiałów izolacyjnych [228]. Wyniki tych badań pokazują, że odpady poflotacyjne pozostają w zainteresowaniu naukowców z różnych dyscyplin naukowych. Oznacza to, że mogą stać się cennym elementem nowoczesnej gospodarki surowcowej.

Ze względu na skład chemiczny i fazowy odpadów poflotacyjnych, nie tylko rudy miedzi, najczęściej rozważanym rozwiązaniem w zakresie zagospodarowania odpadów poflotacyjnych, poza neutralizacją w zbiornikach, jest wykorzystanie ich jako dodatku do zapraw cementowych [17,174,213,229–234]. Korzyścią ekonomiczną wynikającą z wykorzystania odpadów poflotacyjnych w przemyśle materiałów budowlanych jest oszczędność cementu, który można zastąpić odpadami, nawet w niewielkiej ilości [235]. Istnieją nieliczne badania nad wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w materiałach budowlanych. Jednym z przykładów są prace Onuaguluchi oraz Eren [174,236,237], którzy badali wpływ odpadów

poflotacyjnych rudy miedzi na kompozyty cementowe oraz na beton. Odpady pochodziły z niedziałającego już zakładu przetwórczego w Lefke na Cyprze. Przy zastosowaniu cementu hutniczego (CEM III/A) wprowadzenie suchych odpadów do mieszanki spowodowało zwiększenie granicy plastyczności. Materiał wykazywał początkowo wyższą absorpcję wody oraz odporność na penetrację chlorków i kwasów. Uzyskano wyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie oraz zginanie po 90 dniach dojrzewania materiału. Ponadto próbki z badanym odpadem charakteryzowały się wyższą odpornością na ścieranie [174,236,237]. Kolejnym przykładem próby wskazania nowego zagospodarowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi jest zastosowanie ich przy produkcji geopolimerów. Štulović i in. [16] wykorzystali odpad poflotacyjny pochodzący z przerobu miedzi wydobytej w kopalni Majdanpek (Serbia). Podjęto próbę produkcji geopolimeru na bazie naturalnego zeolitu, zeolitu modyfikowanego sodem oraz popiołu lotnego. Badanie odpady poflotacyjne miały wysoki udział minerałów glinokrzemianowych (60–90% masy), co świadczyło o możliwości podjęcia próby geopolimeryzacji. W tym celu wykonano kompozyty zawierające 20%, 35% oraz 50% m/m odpadu, który wcześniej poddano aktywacji w 10 M roztworze NaOH. Optymalna mieszanka wynosiła 50% masy odpadów poflotacyjnych i 50% masy popiołu lotnego, (przy odpowiednich stosunkach molowych Si/Al 3,0, Na/Al 1,1 i Ca/Si 0,4). Najwyższa zmierzona wytrzymałość na ściskanie wyniosła 44,3 MPa po 28 dniach utwardzania. Według autorów proces geopolimeryzacji jest odpowiednim podejściem technologicznym umożliwiającym zrównoważone przetwarzanie i ponowne wykorzystanie.

Podjęcie badań i wdrożeń dotyczących wykorzystania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi, zwłaszcza w sektorze materiałów budowlanych, jest realną odpowiedzią na kilka narastających problemów współczesnego świata. W praktyce mamy do czynienia z rzadką sytuacją, w której argumenty środowiskowe, technologiczne i ekonomiczne wzajemnie się uzupełniają, tworząc solidne podstawy do dalszych działań. Przede wszystkim należy podkreślić skalę zjawiska. Odpady poflotacyjne rudy miedzi są wytwarzane w ilościach liczonych w setkach milionów ton i będą powstawać tak długo, jak długo funkcjonować będzie górnictwo miedzi. Obiekty takie jak Żelazny Most w Polsce czy składowiska w Chile i Peru są trwałym elementem krajobrazu przemysłowego. Każda technologia, która pozwala choć częściowo ograniczyć ich rozrost lub zagospodarować materiał już zdeponowany, zmniejsza presję na środowisko i poprawia bezpieczeństwo długoterminowe tych obiektów. Drugim kluczowym argumentem jest charakter mineralogiczny odpadów poflotacyjnych. W przeciwieństwie do wielu innych odpadów przemysłowych są one materiałem drobnoziarnistym i bogatym w fazy krzemianowe oraz glinokrzemianowe. To właśnie te cechy sprawiają, że odpady te doskonale wpisują się w potrzeby współczesnego budownictwa, zwłaszcza w obszarze materiałów alternatywnych, takich jak geopolimery, materiały aktywowane alkalicznie czy spoiwa mineralne. Co istotne, liczne badania wykazały, że w takich matrycach możliwe jest skuteczne unieruchomienie metali ciężkich, co znacząco ogranicza ryzyko środowiskowe. Tradycyjna produkcja cementu portlandzkiego jest jednym z głównych źródeł emisji CO<sub>2</sub> w przemyśle. Zastępowanie części surowców naturalnych odpadami poflotacyjnymi lub stosowanie technologii niskowęglowych, pozwala ograniczyć ślad węglowy materiałów budowlanych bez pogorszenia ich parametrów użytkowych. W tym kontekście odpady poflotacyjne przestają być problemem, a zaczynają pełnić rolę zasobu wpisującego się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. Warto również zwrócić uwagę na czynnik ekonomiczny i lokalny. Składowiska odpadów poflotacyjnych znajdują się zazwyczaj w pobliżu dużych zakładów przemysłowych i infrastruktury technicznej. Ich wykorzystanie w materiałach budowlanych może prowadzić do powstawania lokalnych łańcuchów wartości, ograniczenia kosztów transportu surowców naturalnych oraz rozwoju

wyspecjalizowanych technologii w regionach górniczych. Dla obszarów takich jak Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy oznacza to nie tylko korzyści środowiskowe, ale także społeczne i gospodarcze.

Podsumowując, prace nad wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w materiałach budowlanych są uzasadnione na wielu poziomach. Jednocześnie niewielka ilość publikacji oraz badań dotyczących odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (w porównaniu do badań prowadzonych nad odpadami poflotacyjnymi rud cynku, ołowiu, żelaza i in.), wskazuje, że istnieje wyraźna potrzeba wskazania nowego kierunku zagospodarowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi. Posiłkując się badaniami nad innymi odpadami poflotacyjnymi, można wybrać jedną z wielu dróg prowadzących do wskazania nowych możliwości wykorzystania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi. Badania nad tymi odpadami mogą łączyć w sobie rozwiązanie długoterminowego problemu środowiskowego, rozwój nowoczesnych, niskoemisyjnych technologii oraz racjonalne gospodarowanie zasobami. To właśnie ta wielowymiarowość sprawia, że temat ten pozostaje aktualny, perspektywiczny i wart dalszych, pogłębionych badań naukowych oraz wdrożeń przemysłowych.

## **PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ**

Współczesna inżynieria materiałów budowlanych stoi w obliczu wyzwań związanych ze zrównoważonym rozwojem oraz koniecznością drastycznego ograniczenia wpływu przemysłu na środowisko naturalne. Produkcja klinkieru portlandzkiego jest procesem wysoce energochłonnym i emisyjnym. Ograniczenie udziału cementu poprzez jego częściowe zastąpienie dodatkami mineralnymi (SCM) stanowi jedno z głównych narzędzi redukcji śladu węglowego podczas produkcji materiałów budowlanych. Tendencja ta znajduje odzwierciedlenie w europejskiej strategii neutralności klimatycznej oraz w regulacjach normowych, w tym wprowadzających niskoemisyjne cementy wieloskładnikowe typu CEM VI.

Jednocześnie, globalna dekarbonizacja energetyki i odchodzenie od spalania węgla kamiennego w Europie doprowadziły do drastycznego ograniczenia zasobów tradycyjnych dodatków, takich jak popiół lotny krzemionkowy. Sytuacja ta wymusza konieczność poszukiwania nowych, alternatywnych surowców o potencjale pucolanowym lub wypełniającym, które mogłyby wypełnić powstającą lukę surowcową. W tym kontekście szczególną uwagę zwracają ogromne zasoby odpadów poprzemysłowych, a w szczególności odpady poflotacyjne rud metali. W przypadku przemysłu miedziowego, z uwagi na niską zawartość użytecznego metalu w eksploatowanych rudach, niemal 99,5% masy przerabianego materiału staje się odpadem poflotacyjnym. W Polsce, działalność górnicza KGHM Polska Miedź S.A. generuje rocznie około 25–30 mln ton tego typu odpadów, które deponowane są w Obiekcie Unieszkodliwiania Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most” – największym tego typu obiekcie w Europie, gdzie zgromadzono już ponad 700 mln ton materiału. Złożony z minerałów krzemianowych, węglanowych i ilastych drobnoziarnisty charakter tych odpadów sugeruje ich potencjalną przydatność technologiczną.

Analiza dostępnej literatury przedmiotu pozwala na jednoznaczne stwierdzenie, że o ile wykorzystanie tradycyjnych dodatków mineralnych (popioły lotne, żużel, pył krzemionkowy) jest zagadnieniem gruntownie przebadanym, o tyle gospodarka odpadami poflotacyjnymi w technologii materiałów wiążących pozostaje obszarem słabo rozpoznany. Istniejące badania nad odpadami z flotacji rud cynku, ołowiu czy żelaza wskazują na ich potencjał w materiałach budowlanych. Niemniej jednak, w odniesieniu do odpadów

poflotacyjnych rudy miedzi (PFW) ujawnia się wyraźna luka w wiedzy. Główne luki zidentyfikowane na podstawie przeglądu literatury to:

- Jednym z głównych wyzwań w dziedzinie chemii cementu jest wyjaśnienie mechanizmów sterujących hydratacją faz klinkierowych w obecności nowych dodatków mineralnych. Aktualnie w literaturze zarówno polskiej jak i zagranicznej brakuje przedstawienia wpływu odpadu poflotacyjnego rudy miedzi na proces hydratacji spoiwa cementowego.
- Ogólnodostępne informacje na temat właściwości fizykochemicznych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi, w tym ich składu chemicznego i uziarnienia, stwarzają jedynie ogólne podstawy do rozważań nad ich zastosowaniem. Wymagane jest dokładne oddzielenie i rozpoznanie ich działania jako mikrowypełniaczy (efekt nukleacji) od ewentualnej, powolnej aktywności pucolanowej wynikającej z obecności krzemionki.
- Istnieją nieliczne badania nad wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w materiałach budowlanych. Brakuje systematycznych badań określających, jak włączenie tych drobnoziarnistych materiałów wpływa na długoterminową szczelność matrycy cementowej, a w konsekwencji na odporność kompozytów na korozję chlorkową (woda morska) oraz siarczanową.

Powyższe luki badawcze dowodzą, że potrzebne jest nowe podejście do układu cement-dodatek mineralny, zapewniające odniesienie się do aktualnego stanu wiedzy.

# CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

## 7. Założenia pracy

### 7.1. Przedmiot i cel pracy

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury sformułowano główny cel naukowy niniejszej pracy, którym jest kompleksowa ocena i analiza wpływu drobnoziarnistych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi na kinetykę i mechanizm hydratacji spoiwa cementowego oraz na kształtowanie wytrzymałości na ściskanie w tym odporności kompozytów cementowych na wybrane środowiska korozyjne (chlorkowe i siarczanowe).

Z zdefiniowanego celu założono poniższe hipotezy badawcze, poddane weryfikacji w części eksperymentalnej pracy:

1. Założono, że drobnoziarnisty odpad poflotacyjny rudy miedzi będzie działał w początkowym okresie jako aktywne centra nukleacji w spoiwie mineralnym. Zwiększy to liczbę centrów krystalizacji fazy C-S-H. Skutkować to będzie modyfikacją wczesnej kinetyki hydratacji faz klinkierowych, w tym przyspieszeniem hydratacji alitu we wczesnym stadium jego rozpuszczania w fazie ciekłej spoiwa mineralnego
2. Biorąc pod uwagę skład chemiczny, odpady poflotacyjne rudy miedzi mogą stanowić potencjalne źródło nowego dodatku mineralnego w przemyśle materiałów budowlanych. Wprowadzenie tego materiału może doprowadzić do wtórnych reakcji z portlandytem ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), ograniczając jego udział w strukturze badanego kompozytu.
3. Udział drobnoziarnistego odpadu poflotacyjnego rudy miedzi jako częściowego zamiennika spoiwa poprawi szczelność w matrycy cementowej. Może to prowadzić do zwiększenia odporności kompozytów na penetrację czynników agresywnych, w tym na oddziaływanie korozji chlorkowej oraz siarczanowej.

Realizacja postawionego celu i weryfikacja założonych hipotez badawczych pozwolą nie tylko na pogłębienie fundamentalnej wiedzy z zakresu chemii cementu i inżynierii materiałowej, ale również mogą mieć wpływ na wzrost zagospodarowania odpadów przemysłowych, w tym na redukcję zużycia klinkieru portlandzkiego w przemyśle cementowym.

Głównym zadaniem, jakie postawiono przy realizacji niniejszej pracy jest praktyczna weryfikacja możliwości zastosowania odpadu poflotacyjnego rudy miedzi jako dodatku mineralnego w kompozytach cementowych. Materiał badawczy pobrano z Obiektu Unieszkodliwiania Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most”. Nazwa pochodzi od miejscowości, w pobliżu której położony jest obiekt. Usytuowany jest między miejscowościami Rudna, Polkowice, Lubin w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym (LGOM), w województwie dolnośląskim.

Postawiono tezę, że wprowadzenie odpadu poflotacyjnego rudy miedzi do matrycy cementowej indukuje zmiany w kinetyce hydratacji w tym w składzie fazowym produktów reakcji, co przy zachowaniu optymalnego stopnia substytucji spoiwa pozwala na uformowanie mikrostruktury kompozytu o trwałości eksploatacyjnej. Pracę zrealizowano w skali laboratoryjnej. W prezentowanej rozprawie doktorskiej przedstawiono:

- charakterystykę fizyko-chemiczną odpadów poflotacyjnych rudy miedzi pod kątem potencjalnego zastosowania jako dodatku mineralnego w kompozytach cementowych; a także wybranych cementów zastosowanych w badaniach;

- wybrane właściwości fizykochemiczne i mechaniczne sporządzonych kompozytów cementowych w funkcji czasu ich dojrzewania;
- wyniki badań odporności korozyjnej zaprojektowanych kompozytów cementowych poddanych oddziaływaniu dwóch środowisk korozyjnych, w funkcji czasu ich oddziaływania.

## 7.2. Zakres badań

Zakres przeprowadzonych badań oraz uzyskanych wyników ograniczono do tematów, podzielonych na poniższe etapy:

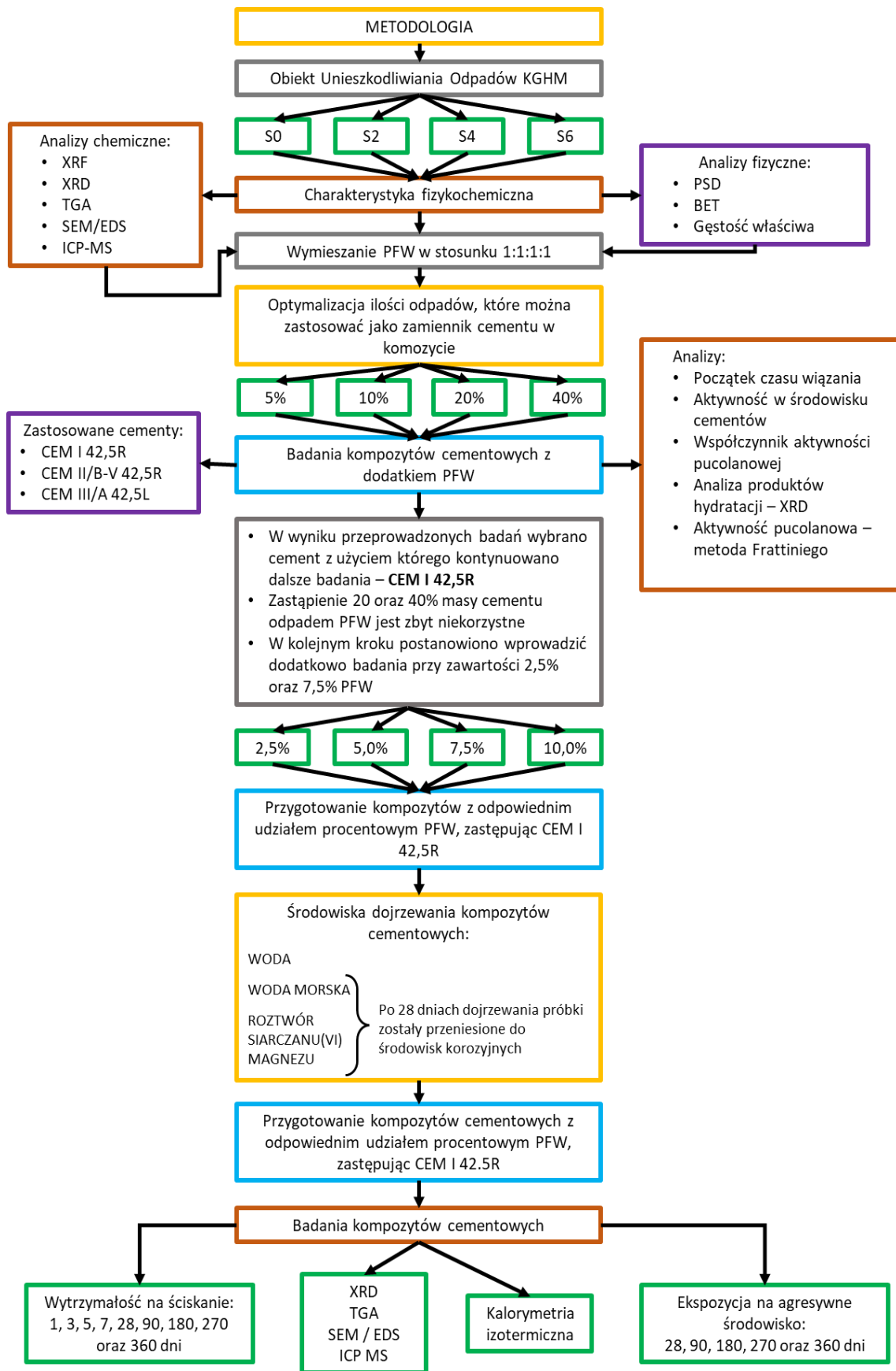
**Pierwszy etap badań** – badania laboratoryjne – dotyczył charakterystyki oraz wstępnej oceny wybranych właściwości fizyko-chemicznych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi pozyskanych z Obiektu Unieszkodliwiania Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most”.

**Drugi etap badań** - badania laboratoryjne - dotyczył wstępnej oceny możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w środowisku trzech wytypowanych cementów. W tym etapie badań przeprowadzono optymalizację ilości odpadów, które w efektywny sposób mogłyby zastąpić część cementu.

Początkowo założono udział odpadów poflotacyjnych w ilościach: 5, 10, 20 oraz 40% masy cementu. Jednak na podstawie badań przeprowadzonych w II etapie stwierdzono, że 20 oraz 40% odpadu jako zamiennika cementu w spoiwie mineralnym ma negatywny wpływ na wybrane właściwości sporządzonych próbek badawczych. W związku z tym ograniczono udział badanego odpadu w ilości: 2,5%, 5,0%, 7,5% oraz 10,0% masy cementu.

**Trzeci etap badań** - badania laboratoryjne –dotyczył określenia wpływu badanego odpadu na wytrzymałość na ściskanie zaprojektowanych kompozytów. Badania zrealizowano w standardowych warunkach (woda o temperaturze 20°C). Czas badań – 360 dni. Dodatkowo, podjęto badania odporności korozyjnej sporządzonych kompozytów bez i z udziałem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi. W tym celu zastosowano dwa środowiska korozyjne: wodę morską oraz roztwór siarczanu(VI) magnezu. Badania zrealizowano dla temperatury 20°C. Czas trwania badań – 360 dni.

Schemat założonego planu badawczego przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6 Schemat planu badawczego oraz metodyka badawcza zastosowana w pracy

### 7.3. Materiały i założenia badawcze

W zakresie stosowanych składników przyjęto następujące surowce:

- cement portlandzki CEM I 42,5 R, producent *LafargeHolcim* zgodny z wymaganiami normy PN-EN 197-1:2012 [8],
- cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-V 42,5R, producent *LafargeHolcim*,
- cement hutniczy CEM III/A 42,5L, producent *LafargeHolcim*,
- kruszywo w postaci piasku 0/2 mm, z Zakładu Eksploatacji Kruszywa „Borowiec” (woj. pomorskie), o gęstości – 2,62 Mg/m<sup>3</sup>, o nasiąkliwości – 0,4% oraz o zawartości Cl<sup>-</sup> < 0,01%,
- wodę wodociągową spełniającą wymagania normy PN-EN 1008:2004 [238].

Receptury mieszanek zaprojektowano przy następujących założeniach:

- zastosowany odpad stanowił zamiennik cementu w spoiwie mineralnym. Do wykonania próby referencyjnej zastosowano mieszanke bez udziału materiału badawczego.
- odpad poflotacyjny rudy miedzi (PFW) początkowym etapie (I) stanowił 5, 10, 20 oraz 40% masy cementu. Zakres udziałów skorygowano na podstawie wyników badań (II etap) i zastosowano udział PFW w ilości: 2,5, 5,0, 7,5, 10,0% masy cementu. Ich procentowy udział w kompozycie uwzględniono w recepturze jako część masy spoiwa.

Zgodnie z przyjętymi założeniami zrealizowano trzy serie badawcze. Zakres badań dotyczył:

- kompozytów referencyjnych bez udziału materiału badawczego. W zależności od etapu badań Zastosowano: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R, CEM III/A 42,5L) - **seria badawcza nr 1**,
- kompozytów cementowych, w których część spoiwa zastąpiono odpadem poflotacyjnym rudy miedzi. Próbkę przechowywano w wodzie, temperatura 20°C — **seria badawcza nr 2**
- kompozytów cementowych z udziałem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi, które po 28 dniach dojrzewania przeniesiono do środowisk korozyjnych: wody morskiej oraz roztworu siarczanu(VI) magnezu, temperatura 20°C – **seria badawcza nr 4 i 5**.

### 7.4. Pobieranie i przygotowanie próbek do badań

Pobór materiału badawczego – odpadu poflotacyjnego rudy miedzi – z Obiektu Unieszkodliwiania Odpadów „Żelazny Most” zrealizowano w grudniu 2020 roku. Materiały pozyskano z plaż znajdujących się po wewnętrznej stronie tamy zbiornika. Odpady pobrano z czterech różnych miejsc. Miejsca pobierania próbek wytypowano, tak, aby wszystkie odpady pochodziły z przerobu rudy pochodzącej z jednej kopalni – Lubin. Próbkę w ilości około 15 kg pobrano z tamy z głębokości około 1 metra. Pobrany materiał badawczy poddano wysuszeniu w temperaturze pokojowej, do momentu uzyskania suchej masy.

### 7.5. Skład zaprojektowanych kompozytów oraz ich oznaczenie

Na etapie planowania badań założono zastosowanie odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w ilościach odpowiadających 5%, 10%, 20% oraz 40% masy cementu. Skład badanych kompozytów cementowych przedstawiono w % mas. Tak szeroki zakres udziału materiału odpadowego przyjęto celowo, aby umożliwić

identyfikację granicznej zawartości dodatku, powyżej której następuje wyraźne pogorszenie właściwości badanych próbek. Uzyskane wyniki miały posłużyć do zawężenia analizowanego zakresu i zagęszczenia punktów badawczych w obszarze najbardziej obiecujących zawartości materiału odpadowego.

W tabeli 4 przedstawiono masy cementu oraz odpadu poflotacyjnego, które zastosowano do określenia konsystencji normowej oraz początku czasu wiązania. Pominięto masę wody, ponieważ dla każdego składu dobrano ją indywidualnie na podstawie badania określającego konsystencję normową zaczynu cementowego. Metodę badania opisano w rozdziale 8.3.2 oraz 8.3.3, a wyniki przedstawiono w rozdziale 10.1.

**Tabela 4** Skład masowy zaczynów cementowych - II etap badań

Udział PFW (%)	Masa składnika (g)	
	Cement*	PFW
0,0	500,0	0,0
5,0	475,0	25,0
10,0	450,0	50,0
20,0	400,0	100,0
40,0	300,0	200,0

Skład zapraw cementowych, które posłużyły do oznaczenia aktywności materiału badawczego przedstawiono w tabeli 5.

**Tabela 5** Skład masowy zapraw cementowych użytych do oznaczenia aktywności materiału w środowisku cementu

Udział PFW (%)	Rodzaj i ilość składników zaprawy cementowej (g)				
	Cement*	PFW	Piasek	Woda	Stosunek w/s
0,0	450,0	0,0	1350,0	225,0	0,5
25	337,5	112,5	1350,0	225,0	0,5

\* - zastosowano trzy rodzaje cementów: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5L

Tabela 6 przedstawia skład zaprojektowanych kompozytów cementowych, po optymalizacji udziału procentowego odpadu poflotacyjnego, które użyto w badaniu wytrzymałości na ściskanie oraz do oceny odporności korozyjnej w środowisku wody morskiej oraz roztworu siarczanu(VI) magnezu. W celu zachowania stałej konsystencji świeżych mieszanek zastosowano superplastyfikator (MC Power Flow 1106; MC-Bauchemie, Polska).

**Tabela 6** Skład masowy zaprojektowanych mieszanek kompozytów – II etap badań, po optymalizacji

Udział PFW (%)	Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytów (g)					Stosunek w/s
	CEM I 42,5R	PFW	Piasek	Domieszka	Woda	
0,0	390,0	0,0	1143	2,0	156,0	0,40
2,5	380,2	9,8	1143	3,9	156,0	0,40
5,0	370,5	19,5	1143	3,8	156,0	0,40
7,5	360,7	29,3	1143	3,5	156,0	0,40
10,0	351,0	39,0	1143	3,4	156,0	0,40

## 8. Rodzaj metod badawczych

W celu określenia właściwości fizyko-chemicznych materiału badawczego (PFW) przeprowadzono podstawowe analizy: określono skład chemiczny, w tym wymywalność metali ciężkich, rodzaj struktur krystalicznych - XRD oraz rozkład termiczny – TGA/DTG. Z właściwości fizycznych wykonano badania: stopień rozdrobnienia – analiza laserowa, gęstość właściwa, powierzchnia właściwa (BET), mikroskopowa struktura ziaren (SEM) oraz straty prażenia.

Badania świeżych mieszanek (zaczynu cementowego) dotyczyły ustalenia konsystencji normowej, wyznaczenia początku czasu wiązania dla trzech rodzajów cementu, bez i z udziałem badanego odpadu.

Badania kompozytów cementowych, bez i z udziałem poflotacyjnego odpadu rudy miedzi – (PFW) dotyczyły wyznaczenia ciepła hydratacji (7 dni). Wytrzymałości na ściskanie kostek sześciennych o wymiarze 50x50x50 mm (po 1, 3, 5, 7, 28, 90, 180, 270 i 360 dniach), składu fazowego (po 1, 3, 7, 28 oraz 360 dniach), rozkładu termicznego (po 7, 28 oraz 360 dniach) oraz analizy SEM/EDS zrealizowano dla serii badawczych próbek przechowywanych w środowisku wody morskiej oraz roztworu  $MgSO_4$  o stężeniu 0,375%. Badania zrealizowano w temperaturze 20°C. Przygotowane próbki o składzie przedstawionym w tabeli 6 umieszczono w roztworach korozyjnych po 28 dniach dojrzewania w wodzie. Skład środowisk korozyjnych przedstawiono w tabeli 7. Przez cały okres badawczy ilość wody destylowanej, w której zanurzono próbki kontrolne, utrzymywano na stałym poziomie. Roztwory korozyjne wymieniało, aby zapewnić stały poziom stężenia czynnika korozyjnego. Częstotliwość ich wymiany wynosiła raz w miesiącu przez cały okres badawczy (12 miesięcy). Do sporządzenia roztworów korozyjnych zastosowano odczynniki chemiczne: NaCl,  $MgCl_2 \times 6H_2O$ ,  $MgSO_4 \times 7H_2O$ ,  $CaSO_4 \times 2H_2O$ ,  $KHCO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $HNO_3$ , o czystości analitycznej, cz.d.a.

**Tabela 7** Skład chemiczny roztworów korozyjnych wykorzystanych w pracy

Związek chemiczny		Ilość (g) na 1000g H <sub>2</sub> O
<b>WODA MORSKA</b>		
Chlorek sodu	NaCl	30,0
Chlorek magnezu – woda (1/6)	$MgCl_2 \times 6H_2O$	6,0
Siarczan(VI) magnezu – woda (1/7)	$MgSO_4 \times 7H_2O$	5,0
Siarczan(VI) wapnia – woda (1/2)	$CaSO_4 \times 2H_2O$	1,5
Wodorowęglan potasu	$KHCO_3$	0,2
<b>ROZTWÓR SIARCZANU(VI) MAGNEZU</b>		
Siarczan(VI) magnezu	$MgSO_4$	3,76

### 8.1. Techniki badawcze zastosowane w pracy

Badania przedstawione w pracy zrealizowano, w zależności od rodzaju urządzenia oraz przyjętej techniki pomiarowej, korzystając z wyposażenia laboratoriów badawczych Wydziału Chemicznego (Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej oraz Katedry Chemii Analitycznej), Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska (Katedra Wytrzymałości Materiałów) oraz w Laboratorium Zakładu Materiałoznawstwa i Technologii Materiałowych (Centrum Nanotechnologii B Centrum Matematyki) Politechniki Gdańskiej. Badania dotyczące spektrometrii fluorescencyjnej rentgenowskiej zrealizowano w Akademii Górniczo – Hutniczej (Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii) w Krakowie.

## 8.2. Analiza strukturalna i fizykochemiczna

### 8.2.1 Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej – XRF

Analizę składu chemicznego badanego odpadu wykonano z użyciem spektrometru Rigaku ZSX Primus IV (oprogramowanie Panalytical) który umożliwia jakościową, półilościową i ilościową analizę pierwiastków chemicznych w szerokim paśmie (od Be - berylu do U - uranu). Źródło promieniowania rentgenowskiego - lampa Rh 4 kW, o napięciu przyspieszającym 60 kV. Przeprowadzania procedura badań zawierała:

- I etap: wysuszenie próbek 20°C (około 3 dni); rozdrobnienie w moździerzu; homogenizację w młynku tarczowo – wibracyjnym (producent Fritsch, prędkość obrotowa: ok. 1000 obr./min. Przyjęty czas mielenia: 180 sek.) do uzyskania rozmiaru ziaren poniżej 75  $\mu\text{m}$ , gdzie stopień rozdrobnienia zweryfikowano poprzez przesiewanie kontrolne z udziałem sita normowego o boku oczka kwadratowego 75  $\mu\text{m}$ .
- II etap: formowanie pastylki o masie 10 g za pomocą prasy hydraulicznej. Proces prasowania przeprowadzono przy obciążeniu 20 ton, utrzymanym przez 60 sekund.

Pomiar polegał na naświetlaniu pastylki promieniowaniem rentgenowskim o wysokiej energii, które powoduje wzbudzenie atomów obecnych w materiale. Wzbudzone elektrony z wewnętrznych powłok atomowych zostają odbite, a ich miejsce zajmują elektrony z wyższych poziomów energetycznych, czemu towarzyszy emisja promieniowania rentgenowskiego o energiach charakterystycznych dla danego pierwiastka. Emitowane promieniowanie fluorescencyjne było rejestrowane przez detektor, który mierzył energię oraz intensywność docierających fotonów. Na tej podstawie powstaje widmo XRF, w którym poszczególne piki odpowiadają konkretnemu pierwiastkowi obecnemu w próbce. Przed obliczeniem stężeń zastosowano odpowiednią kalibrację, opartą na materiałach odniesienia oraz modelach teoretycznych. Błąd pomiarowy metody XRF nie jest jedną stałą wartością – zależy od rodzaju aparatu, sposobu przygotowania próbki oraz stężenia analizowanego pierwiastka. Dla głównych składników (>10% mas.) błąd względny wynosi  $\pm 0,5-2,0\%$ ; dla składników drugorzędnych (1 – 10% mas.); błąd względny wynosi  $\pm 2-5\%$ ; dla składników śladowych (0,01 – 1% mas.) błąd względny wynosi  $\pm 5-10\%$ ; a dla pierwiastków śladowych (ppm) błąd względny może przekraczać 10%. Wyniki przedstawiono w tabeli 9 (podrozdział 9.1.2).

### 8.2.2. Dyfrakcja rentgenowska – XRD

Do identyfikacji jakościowej faz krystalicznych zastosowano metodę dyfrakcji rentgenowskiej. Metoda charakteryzuje się wysoką czułością i nieinwazyjnością, co pozwala na wykorzystanie tego typu urządzenia do analiz materiałów budowlanych. W badaniu wykorzystano dyfraktometr rentgenowski (Rigaku miniflex 600) z oprogramowaniem (X'Pert HighScore) wspomagającym analizę, wyposażonym w karty identyfikacji ICDD (ang. *International Center for Diffraction Data*). Dyfraktogramy rejestrowano z krokiem  $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$ , z czasem zliczania pojedynczego impulsu wynoszącego 2 sekundy w każdym punkcie pomiarowym. Rejestrowany zakres kątowy ( $2\theta$ ) wynosił od  $5^\circ$  do  $90^\circ$ . Warunki pracy lampy rentgenowskiej (Cu (filtr Ni) wynosiły: napięcie – 34kV, oraz prąd anodowy – 30mA).

Zbadano próbki wyjściowe materiału badawczego oraz próbki kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu poflotacyjnego miedzi po 1, 3, 7, 28 oraz 360 dniach dojrzewania lub ekspozycji na środowisko korozyjne. Procedurę przerywania hydratacji opracowano na podstawie przeglądu literatury,

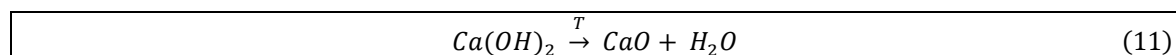
wybierając technikę wymiany wody na rozpuszczalnik organiczny [239,240]. Spośród rozpuszczalników organicznych wybrano aceton, nie tworzy on wiązań wodorowych (tak jak na przykład etanol) Nie zastosowano metanolu, ponieważ zbyt silnie oddziałuje z hydratami, zastępując część związanej wody [241,242]. Metanol może całkowicie rozłożyć ettringit [243]. Próbkę (około 20g) rozdrobiono w moździerzu agatowym, a następnie zalano odpowiednią ilością acetonu. Materiał pozostawiano na 3 minuty w celu dokładnego połączenia wody z rozpuszczalnikiem. Nadmiar cieczy ostrożnie odprowadzono, po czym dodano nową porcję acetonu. Dekantację powtórzono dwukrotnie. Następnie próbki przeniesiono na sączek filtracyjny umieszczony w lejku Büchnera stanowiący element zestawu filtracyjnego działającego pod ciśnieniem. Materiał pozostały na sączku suszono w temperaturze 40°C. Wyszuszonego materiału poddano rozdrobieniu do momentu przejścia próbki przez sito o wymiarach oczek 0,063 mm. Uzyskane wyniki badań składu fazowego przedstawiono w podrozdziałach: 9.1.2, 10.3, 11.3, 12.1.4, 12.2.4.

### 8.2.3 Analiza termiczna (TGA/DTG)

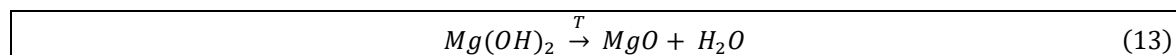
Badania rozkładu termicznego próbki wyjściowej materiału badawczego oraz próbek kompozytu cementowego bez i z udziałem odpadu poflotacyjnego miedzi po 7, 28 oraz 360 dniach dojrzewania w wodzie oraz po ekspozycji w środowiskach korozyjnych zrealizowano metodą termogravimetryczną (TGA/DTG) za pomocą urządzenia Mettler Toledo. Analizę prowadzono w zakresie temperatur 25 – 1100°C, przy stałej szybkości wzrostu temperatury wynoszącej 20°C/min w atmosferze azotu. Przepływ gazu wynosił 20 cm<sup>3</sup>/min. Dokładność TG to 0,1%. Masa analizowanych próbek wynosiła 30±5 mg (próbki odważano na wadze analitycznej o wysokiej czułości z dokładnością do części dziesięciotysięcznych). W trakcie przygotowania próbek nie używano odczynników organicznych, aby zapobiec powstaniu dodatkowych efektów termicznych w trakcie pomiaru. Analizę próbek wykonano w tyglach korundowych zaopatrzonych w pokrywkę.

Zastosowanie metody termogravimetrycznej pozwoliło wyznaczyć zmianę zawartości wodorotlenku wapnia i wodorotlenku magnezu w próbkach podczas ich ogrzewania w określonej atmosferze. Początek i koniec efektu wyznaczały punkt przecięcia krzywej TG z prostą przechodzącą przez punkt zerowy drugiej pochodnej funkcji TG. Następnie wyznaczano krzywą prostopadłą do osi rzędnych i odczytano wynik. Wyniki badań przedstawiono w postaci krzywych rozkładu termicznego TG (masa w funkcji temperatury) uzupełnionych o krzywą DTG (pochodna termogravimetryczna, ułatwiająca interpretację szybkości zmian masy). Uzyskane wartości przedstawiono w podrozdziałach: 11.4, 12.1.4, 12.2.4.

Zawartość wodorotlenku wapnia oraz wodorotlenku magnezu wyznaczono na podstawie równania reakcji rozkładu (11-14), uwzględniając masy cząsteczkowe substratu i produktów:



$$m\text{Ca(OH)}_2 \text{ (zmierzona)} = \frac{M \text{Ca(OH)}_2}{M \text{H}_2\text{O}} \cdot \text{utrata masy Ca(OH)}_2 = \frac{74,09}{18,02} \cdot \text{utrata masy Ca(OH)}_2 \\ = 4,11 \cdot \text{utrata masy Ca(OH)}_2 \quad (12)$$



$$m\text{Mg(OH)}_2 \text{ (zmierzona)} = \frac{M \text{Mg(OH)}_2}{M \text{H}_2\text{O}} \cdot \text{utrata masy Ca(OH)}_2 = \frac{58,32}{18,02} \cdot \text{utrata masy Mg(OH)}_2 \\ = 3,24 \cdot \text{utrata masy Mg(OH)}_2 \quad (14)$$

#### 8.2.4. Laserowa analiza rozkładu uziarnienia

Rozkład wielkości cząstek materiałów badawczych stanowi element wstępnej charakterystyki właściwości fizycznych i jest istotnym parametrem mającym wpływ na zachowanie się materiałów w spoiwie mineralnym. Badania zrealizowano zgodnie z zasadami normy ISO 13320 [244]. Do określenia składu ziarnowego metodą dyfrakcji laserowej materiałów zastosowanych w pracy, wykorzystano analizator (Helios KR, Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld). Jest on połączony z jednostką dozująco - wibracyjną (Rodos, Sympatec GmbH), wyposażoną w wbudowany regulator amplitudy. Zapewnia on precyzyjny i stały przepływ (niezależnie od obciążenia lejka VIBRI) suchej próbki o masie od 1 mg do 1000 g do systemu analitycznego. Analizator jako źródło światła wykorzystuje: światło czerwone (laser He-Ne) o długości fali  $\lambda = 632,8$  nm oraz mocy max. 5 mW. Zakres pomiarowy urządzenia (od 0,1 do 3500  $\mu\text{m}$ ) pozwala na analizę rozkładu uziarnienia cząstek w formie suchej. Jednostka optyczna analizuje rozproszenie światła na cząstce, a następnie w oparciu o teorię Mie oraz model Fraunhofera oblicza wielkość cząstki na podstawie intensywności światła rozproszonego. Wykorzystanie oprogramowania PAQXOS umożliwia automatyczne rejestrowanie krzywej rozkładu stopnia rozdrobnienia oraz krzywej kumulacyjnej, w tym określenie ilościowego udziału procentowego w zależności od rozmiaru ziaren w całkowitej masie próbki badawczej. Na wykresach rozkładu wielkości ziaren na osi odciętych przedstawiono wielkość ziaren ( $x$ ) w mikrometrach ( $\mu\text{m}$ ). Na podstawie rozkładu wielkości cząstek wyznaczono parametry statystyczne. Szczególnie przydatny do tego celu jest rozkład skumulowany. Do istotnych parametrów należą percentyle (oznaczane literą  $d$ ), po których następuje wartość procentowa. Rozkład wielkości cząstek opisano m.in. statystycznymi wielkościami, gdzie:

- $d_{10}$  - określa wielkość cząstek, poniżej której znajduje się 10% próbki,
- $d_{50}$  - mediana; zwana wartością środkową (powyżej i poniżej tej wartości znajduje się jednakowa zawartość cząstek),
- $d_{90}$  – określa wielkość cząstek, poniżej której znajduje się 90% próbki.
- $d_{\text{śred.}}$  – średni rozmiar cząstek.

W celu scharakteryzowania szerokości rozkładu *Span* (wartości rozpiętości), użyto odchylenia standardowego wartości średniej, korzystając z wzoru (15):

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (15)$$

Im szerszy rozkład, tym większe odchylenie standardowe i rozpiętość. Laserowe badanie uziarnienia materiałów badawczych przeprowadzono co najmniej trzykrotnie, aby potwierdzić oznaczane parametry ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ).

#### 8.2.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM/EDS)

Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM) stanowi jedną z metod instrumentalnych, często wyposażone w detektory pozwalające uzyskać widma pierwiastkowe na podstawie wzbudzanych i rozpraszanych wcześniej elektronów z powierzchni badanej próbki. Dzięki zastosowaniu tej techniki możliwe staje się pozyskanie danych dotyczących m.in.: wielkości i kształtu powierzchni ziaren próbki, określenie form struktury krystalicznej, a w tym określenie ilościowe składu pierwiastkowego. Detektor EDS wykrywa promienie rentgenowskie uwalniane przez elektrony próbki, które wskazują na konkretny skład pierwiastkowy w badanym mikroobszarze analizowanego materiału. Morfologię ziaren materiałów

badawczych określano za pomocą mikroskopu skaningowego JEOL JSM 7800F, Akishima (SEM), wyposażonego w system analizy składu pierwiastkowego opartego na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS (LINK ISIS 300 firmy Oxford Instrument). Zastosowano napięcie przyspieszające 15 kV. Analizując materiały badawcze zwrócono uwagę na typowe i charakterystyczne formy morfologiczne w nich obecne. Badania realizowano o rzędzie wielkości wyrażonym w mikrometrach, w zakresie powiększeń 100x, 5000x oraz 10 000x. Badania dotyczyły również przekrojów próbek (o wymiarach 10×10×10 mm) pobranych z kostek sześciennych (50×50×50 mm), które umieszczano na taśmie węglowej, a ich powierzchnie napyłano węglem, w celu zapewnienia przewodnictwa elektrycznego. Wyniki badań przedstawiono w formie zdjęć (SEM), oraz składu pierwiastkowego (w postaci tabel) na podstawie zarejestrowanych widm (EDS) w podrozdziałach: 9.1.1, 9.2.1, 12.1.4, 12.2.4.

#### 8.2.6. Wymywalność metali ciężkich

Oznaczenie ilości wybranych pierwiastków metali ciężkich (Zn, Cu, Co, Pb, Mn) wykonano za pomocą atomowego spektrometru emisyjnego z atomizacją plazmy mikrofalowej (MP – AES 4210). Określenie wymywalności metali ciężkich z odpadu poflotacyjnego miedzi jest istotne w przypadku ich składowania lub podjęcia decyzji o ich wykorzystaniu. Badania przeprowadzono wraz z analizą certyfikowanych materiałów odniesienia, które charakteryzowały się znaną wartością analizowanych pierwiastków. Oznaczenie metali ciężkich przeprowadzono w odpadzie poflotacyjnym rudy miedzi (materiał badawczy wyjściowy). Oznaczenie wykonano w stałej temperaturze (20°C). Zastosowano dwa rodzaje środowisk: wodę destylowaną oraz roztwór rozcieńczonego kwasu octowego CH<sub>3</sub>COOH. Słaby kwas organiczny, częściowo dysocjuje w wodzie. Grupa karboksylowa -COOH może tworzyć kompleksy z metalami, co zwiększa ich rozpuszczalność. Dzięki słabej kwasowości nie niszczy natychmiast całej struktury materiału. Roztwór kwasu octowego o pH wynoszącym 3,4, przygotowano przy użyciu pH-metru oraz mieszadła magnetycznego. Celem zastosowanych środowisk, było określenie zawartości metali ciężkich, które mogą być wymywane w zależności od stopnia agresywności roztworu. Woda pełniła rolę środowiska obojętnego. Kwas octowy zastosowano jako środowisko potencjalnie symulujące kwaśny deszcz lub wpływ kwaśnych roztworów zawartych w glebie. Test wymywalności metali przeprowadzono trzykrotnie, przy stosunku cieczy do fazy stałej wynoszącym 10:1. Badania zrealizowano zgodnie z zasadami normy dotyczącej badań ługowania substancji (w tym metali ciężkich) z odpadów stałych [245]. Do odważonej masy próbki dodano podane powyżej ilości roztworów (w jednej serii wodę dejonizowaną, a w drugiej kwas octowy o określonym pH). Następnie próbki wirówkowe z próbkami umieszczono w wytrząsarce laboratoryjnej wykonującej ruch liniowy, przez okres 14 dni, z prędkością 200 obr./min. Określenie zawartości metali ciężkich pozwoliło na wyznaczenie skumulowanego wskaźnika ich wymywania z próbek, który obliczano zgodnie z wzorem (16):

$$\alpha = \frac{\sum v_i c_i}{m_{c0}} \cdot 100\% \quad (16)$$

gdzie:

$\alpha$  - skumulowany wskaźnik wymywania [%],

$v_i$  - objętość pobieranych próbek odcieku [cm<sup>3</sup>],

$c_i$  - stężenie poszczególnych metali w pobranym odcieku [mg/cm<sup>3</sup>],

$m_{c0}$  - początkowa (wyjściowa) masa badanego metalu [mg].

Wpływ czynnika aparaturowego na wyniki oznaczeń metali ciężkich wyeliminowano poprzez kompensację spektrofotometru absorpcji atomowej. Korektę tła przeprowadzano, wykorzystując próby ślepe. Dla każdego z oznaczanego pierwiastka wykonano 9 prób ślepych. Próg oznaczalności metali dla materiałów badawczych przedstawiono w Tabeli 8. Współczynnika korelacji kalibracyjnej wynosił 0,99.

**Tabela 8** Parametry kalibracji metali oznaczanych w próbkach

Pierwiastek	Oznaczana długość fali (nm)	Minimalne stężenie (mg/dm <sup>3</sup> )	Maksymalne stężenia (mg/dm <sup>3</sup> )	Odchylenie standardowe
<b>Zn (cynk)</b>	213,857	0,25	5,50	0,12 – 0,78
	481,053	0,00	11,00	0,18 – 0,84
<b>Pb (olów)</b>	405,781	0,05	5,50	0,019 – 0,36
	368,346	0,05	5,50	0,14 – 0,54
<b>Cu (miedź)</b>	324,754	0,05	10,50	0,02 – 0,41
	327,395	0,05	10,50	0,05 – 0,44
<b>Co (kobalt)</b>	340,512	0,00	11,00	0,01 – 0,06
	345,351	0,05	11,00	0,01 – 0,06
<b>Mn (mangan)</b>	403,076	0,01	10,50	0,23 – 3,14
	403,307	0,01	10,50	0,7 – 2,7
<b>Cr (chrom)</b>	425,433	0,01	5,50	0,1 – 0,66
	357,868	0,01	11,00	0,14 – 0,74
<b>Cd (kadm)</b>	228,802	0,05	5,50	0,01 – 0,08
	326,106	0,00	11,00	0,02 – 0,09

### 8.2.7. Straty prażenia (LOI)

Oznaczanie strat prażenia (LOI – ang. *Loss on Ignition*) jest metodą analityczną stosowaną dla ciał stałych, pozwalającą określić ubytek masy próbki po ogrzewaniu do wysokiej temperatury, wynikający z usunięcia składników lotnych, takich jak woda fizycznie związana, woda krystalizacyjna, dwutlenek węgla z węglanów, substancje organiczne czy inne związki ulegające rozkładowi termicznemu. Metoda jest powszechnie stosowana w badaniach cementów, surowców mineralnych, odpadów oraz materiałów budowlanych. Przed przystąpieniem do oznaczania próbki wysuszono ją do stałej masy w laboratoryjnej suszarce z wewnętrzną cyrkulacją powietrza, w temperaturze 105°C. Procedura ta miała na celu ujednoczenie stanu próbek i zminimalizowanie udziału wody adsorpcyjnej w całkowitym wyniku ubytku masy podczas prażenia. Materiał rozdrobniono (w moździerzu agatowym), aby zapewnić równomierne ogrzewanie próbki. Następnie przygotowano tygle ceramiczne, które przed użyciem oczyszczono i wyprażono w temperaturze badania, a następnie schłodzono w ekzykatorze i zważono wykorzystując w tym celu wagę analityczną. Do przygotowanego tygla odważono (masa początkowa) określoną ilość próbki, od 2,5 do 3,5 g. Następnie, tygle wraz z zawartością poddano prażeniu w piecu muflowym. Temperatura i czas prażenia wynosiły odpowiednio: 950°C oraz 120 minut. Po zakończeniu procesu prażenia tygiel wyjęto z pieca i przeniesiono do ekzykatora, aby zapobiec pochłanianiu wilgoci z powietrza. Próbkę pozostawiono do osiągnięcia temperatury pokojowej. Tygiel z próbką zważono ponownie, uzyskując masę końcową. Do obliczenia strat prażenia (LOI) wykorzystano wzór (17):

$$LOI = \frac{m_{\text{przed z tygłem}} - m_{\text{po z tygłem}}}{m_{\text{przed z tygłem}} - m_{\text{tygła}}} \cdot 100\% \quad (17)$$

gdzie:

$LOI$  – strata prażenia [%]

$m_{\text{tygła}}$  – masa wyprażonego tygła przed badaniem właściwym [g]

$m_{\text{przed z tygłem}}$  – masa wyprażonego tygła wraz z badaną próbką przed procesem prażenia [g]

$m_{\text{po z tygłem}}$  – masa wyprażonego tygła wraz z badaną próbką po procesie prażenia [g]

Otrzymana wartość strat prażenia stanowi sumaryczną informację o zawartości składników lotnych w próbce i jest parametrem istotnym z punktu widzenia jakości materiału, jego składu chemicznego oraz przydatności technologicznej. W przypadku materiałów cementowych i odpadów mineralnych (np. popiół lotny krzemionkowy) wysoka wartość strat prażenia może świadczyć m.in. o obecności niespalonego węgla (ulegającego utlenieniu do  $CO_2$ ), obecności faz węglanowych (podlegających dekarbonatyzacji) lub znacznej zawartości faz ze związaną wodą chemiczną i krystaliczną. Wysoka wartość LOI w dodatku mineralnym, wynikająca z obecności np. niespalonego węgla, wpływa niekorzystnie na właściwości świeżych mieszanek betonowych oraz zapraw cementowych. Powoduje ona wzrost wodożądności, co wymusza zwiększenie ilości wody zarobowej dla zachowania wymaganej konsystencji, prowadząc w konsekwencji do obniżenia wytrzymałości materiałów budowlanych [87,246].

#### 8.2.8. Gęstość właściwa

Oznaczenie gęstości właściwej materiału wykonano zgodnie z PN-EN 196-6:2019-01 „Metody badania cementu – Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia” [247], metodą objętościową z wykorzystaniem kolby Le Chateliera. Badanie przeprowadzono w celu określenia rzeczywistej gęstości materiału sypkiego, rozumianej jako stosunek masy próbki do objętości zajmowanej wyłącznie przez jej fazę stałą, z pominięciem porów powietrznych.

Do badania przygotowano próbkę materiału w postaci drobnoziarnistej, jednorodnej i pozbawionej wilgoci. Próbkę wysuszono do stałej masy w temperaturze około  $105^{\circ}C$ , a następnie pozostawiono do ostygnięcia w eksykatorze. Po schłodzeniu odważono określoną ilość materiału z dokładnością do 0,01 g. Kolbę Le Chateliera napełniono cieczą pomiarową, gdzie poziom rozpuszczalnika przed wsypaniem sypkiego materiału odpowiadał na skali kolby wartości  $0 \text{ cm}^3$ . Odważony badany materiał wsypywano powoli do momentu, aż poziom rozpuszczalnika (cieczy) w kolbie Le'Chateliera osiągnął poziom kreski odpowiadającej objętości ( $20 \text{ cm}^3$ ). Różnica pomiędzy końcowym a początkowym odczytem poziomu cieczy stanowiła objętość zajmowaną przez badany materiał. Gęstość właściwą obliczono jako iloraz masy próbki i zmierzonej objętości, a wynik wyrażono w jednostce  $g/cm^3$ . Dla zwiększenia dokładności oznaczenia każde badanie wykonano trzykrotnie, a za wynik końcowy przyjęto wartość średnią. Do określenia gęstości ( $\rho$ ) właściwej badanych materiałów wykorzystano wzór (18):

$$\rho = \frac{m}{V} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad (18)$$

gdzie:

$m$  – masa próbki [g]

$V$  – objętość próbki wsypanej do kolby (bez porów), odpowiadająca objętości zajmowanej przez nią cieczy (rozpuszczalnika), [ $cm^3$ ]

### 8.2.9. Oznaczenie powierzchni właściwej metodą adsorpcji gazowej (BET)

Oznaczenie powierzchni właściwej cementu oraz odpadu poflotacyjnego rudy miedzi wykonano metodą BET (Brunauer–Emmett–Teller), polegającą na fizycznej adsorpcji gazu na powierzchni ciała stałego. Metoda umożliwia wyznaczenie rzeczywistej, całkowitej powierzchni właściwej materiału, obejmującej zarówno powierzchnię zewnętrzną ziaren, jak i powierzchnię porów dostępnych dla cząsteczek adsorbentu. Badanie przeprowadzono w celu dokładnej charakterystyki struktury powierzchniowej cementu, co ma istotne znaczenie dla analizy jego reaktywności z dodatkami mineralnymi, w tym kinetyki hydratacji w zależności od jego rodzaju.

Do oznaczenia przygotowano próbkę badanych materiałów w postaci suchego, jednorodnego proszku. Przed wykonaniem pomiaru próbkę poddano procesowi odgazowania, mającemu na celu usunięcie z jej powierzchni zaadsorbowanej wilgoci, gazów oraz innych lotnych zanieczyszczeń, które mogłyby zakłócić przebieg adsorpcji. Odgazowanie wykonano w strumieniu gazu obojętnego, azotu, w temperaturze 200°C, przez 2 godziny. Po zakończeniu odgazowania próbkę schłodzono do temperatury pokojowej w eksykatorze i umieszczono w komorze pomiarowej analizatora powierzchni właściwej. Badanie wykonano w urządzeniu (Micromeritics Gemini V Series). Następnie wykonano właściwy pomiar adsorpcji, stosując jako adsorbat azot, a pomiar prowadzono w temperaturze ciekłego azotu (77 K). W trakcie oznaczenia stopniowo zwiększano ciśnienie adsorbentu, rejestrując ilość gazu adsorbowanego na powierzchni próbki w funkcji ciśnienia względnego. Uzyskano w ten sposób izotermę adsorpcji, przedstawiającą zależność pomiędzy ilością zaadsorbowanego gazu a ciśnieniem względnym.

Do obliczenia powierzchni właściwej zastosowano równanie BET, które opisuje proces wielowarstwowej adsorpcji gazu na jednorodnej powierzchni ciała stałego. Analizę przeprowadzono w zakresie niskich wartości ciśnienia względnego, od 0,05 do 0,30, gdzie założenia teorii BET są spełnione. Na podstawie nachylenia i liniowej postaci równania BET wyznaczono pojemność monowarstwy adsorpcyjnej, odpowiadającą ilości gazu potrzebnej do pokrycia całej dostępnej powierzchni próbki jedną warstwą cząsteczek adsorbentu.

Powierzchnię właściwą próbek (w m<sup>2</sup>/g) obliczono na podstawie pojemności monowarstwy, znając pole powierzchni pojedynczej cząsteczki adsorbentu oraz masę próbki. Dla zapewnienia wiarygodności wyników pomiar wykonano trzykrotnie, a uzyskane wartości porównano pod kątem powtarzalności. Różnice pomiędzy kolejnymi oznaczeniami mieściły się w granicach dopuszczalnych dla metody BET. Wszystkie obliczenia wykonano przez urządzenie pomiarowe, które przedstawiło wynik końcowy.

### 8.2.10. Homogenizacja materiału

Badania wstępne przedstawione w pracy wykazały, że istnieje możliwość wykorzystania badanych materiałów nie jako oddzielne próbki, lecz jako jeden zhomogenizowany składnik. Przed przystąpieniem do wymieszania, każdą próbkę z czterech partii (S0, S2, S4, S6) poddano sezonowaniu w warunkach laboratoryjnych - w temperaturze 20°C. W celu uzyskania założonej proporcji masowej zastosowano wagę techniczną. Proces mieszania (po 5 kg próbek – S0, S2, S4 i S6) przeprowadzono w mieszarce zaopatrzonej w mieszadło łopatkowe. Po wsypaniu odpowiedniej ilości materiału mieszalnik przykryto folią, aby uniknąć utraty pyłów. Prędkość mieszania wynosiła 90±3 obr./min.. Czas mieszania wynosił 10 minut. Wymieszany materiał rozprowadzono równomiernie na powierzchni arkusza folii. W kolejnym etapie materiał podzielono na 4 części (metoda kwartowania, ale bez usuwania materiału). Dwie przeciwległe części umieszczono

ponownie w mieszalniku i poddano mieszaniu przez 5 minut. Po czym przeniesiono go na oddzielną folię, a dwie pozostałe części umieszczono w mieszalniku. Czas mieszania drugiej partii wyniósł 5 minut. Następnie umieszczono resztę materiału w mieszalniku i ponownie wymieszano przez 10 minut.

### 8.3. Badania właściwości technologicznych i mechanicznych

#### 8.3.1. Kalorymetria izotermiczna

Ciepło hydratacji to ciepło wydzielane podczas reakcji wiązania cementu z wodą (proces egzotermiczny). Wielkość wydzielanego ciepła zależy od rodzaju cementu, stosunku w/c, od stopnia rozdrobnienia oraz obecnych dodatków mineralnych oraz domieszek chemicznych. W technologii betonu ciepło hydratacji jest bardzo istotnym parametrem fizyko-chemicznym. Badania kinetyki hydratacji można realizować metodami wymienionymi w normach (PN - EN 196-9; EN 196-11; ASTM C 186-17; ASTM C 1702-15 [82,248–250]) które dopuszczają stosowanie kalorymetrii roztworów, kalorymetrii adiabatycznej i póładiabatycznej oraz kalorymetrii izotermicznej. Wyniki badań adiabatycznych i póładiabatycznych można przeliczyć na warunki izotermiczne. Badania można realizować na zaczynach, zaprawach cementowych oraz na świeżych mieszankach betonowych.

W celu określenia wpływu badanego odpadu, szybkość wydzielania ciepła hydratacji oraz całkowite, skumulowane ciepło hydratacji określono w trójkanałowym kalorymetrze izotermicznym TAM Air (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Badania przeprowadzono zgodnie z zaleceniami opisanymi w EN 196-11, która stanowi odpowiednik normy ASTM C1679 [80]. Proces hydratacji przedstawiono za pomocą krzywych ciepła hydratacji zapraw cementowych, bez i z udziałem badanego odpadu poflotacyjnego rudy miedzi. Skumulowane ciepło hydratacji ( $Q$ ) i przepływ ciepła ( $dQ/dt$ ) mierzono w stałej temperaturze 20°C. Kalorymetr izotermiczny zawiera trzy oddzielne kanały, w których każdy posiada miejsce na próbkę badaną (część A) i próbkę kontrolną (część B). Urządzenie wyposażone jest w termostat, który wykorzystuje cyrkulację powietrza z zaawansowanym systemem regulacji temperatury z dokładnością do  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ . Badania można prowadzić w zakresie temperatur od 5°C do 90°C. Zmiana temperatury między próbką a otoczeniem (utrzymywana na stałym poziomie) jest ciągle rejestrowana. Wysoka dokładność i stabilność termostatu sprawiają, że kalorymetr można stosować do pomiarów ciepła dla dłuższych okresów wiązania. Składniki próbki (cement, piasek kwarcowy, wodę, badany odpad i domieszkę chemiczną) mieszano za pomocą szklanej bagietki w szklanej ampułce kalorymetrycznej o pojemności 125 ml. Zamkniętą ampulkę umieszczono w kalorymetrze na okres 7 dni (168 godz.). Skład zaprojektowanych próbek przedstawiono w tabeli 6 (podrozdział 7.5). Podczas testu, dane rejestrowano w sposób ciągły przez trzykanałowy rejestrator danych podłączony do komputera, wyposażonego w oprogramowanie TAM Lab. Assistant. Przed badaniem, przez co najmniej 24 godziny urządzenie ustalało linię bazową w tym stabilność wyznaczonej temperatury badań. Stabilność sygnału uzyskano, stosując liniową metodę najmniejszych kwadratów (założono wartość nachylenia bezwzględnie mniejszą niż  $3 \mu\text{W/h}$  i odchylenie standardowe mniejsze niż  $12 \mu\text{W}$ ). Urządzenie charakteryzuje się granicą wykrywalności sygnału  $8 \mu\text{W}$  oraz precyzją obliczonej entalpii, która wynosi 0,3%. Zarejestrowane dane przedstawiono w postaci wykresów oraz tabel, które przedstawiono w podrozdziale 11.2.

#### 8.3.2. Konsystencja normowa zaczynu cementowego.

Badania dotyczące oznaczania konsystencji normowej i wyznaczania początku czasu wiązania zrealizowano w trzech seriach. Każda seria zaczynów zawierała następujące rodzaje cementów: cement

portlandzki - CEM I (seria 1); cement portlandzki wieloskładnikowy - CEM II/B-V (seria 2) oraz cement hutniczy - CEM III/A (seria 3). W każdej serii wykonano zaczyny bez i z udziałem materiału badawczego – odpadu poflotacyjnego rudy miedzi - w ilości 5, 10, 20 oraz 40% masy cementu. Badania przeprowadzono w próbkach S0, S2, S4 oraz S6 oraz na wymieszanych odpadach w stosunku masowym 1:1:1:1. W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań zhomogenizowanych już odpadów. Z punktu widzenia potencjalnej utylizacji przemysłowej odpadów poflotacyjnych, kluczowe jest określenie właściwości materiału uśrednionego. Wstępne testy nie wykazały znaczących rozbieżności między próbami S0–S6. Takie podejście dostarczyło wartościowe informacje z perspektywy technologicznej, pozwalając na ocenę odpadu w warunkach zbliżonych do rzeczywistego procesu zagospodarowania zróżnicowanych partii.

Wyznaczenie konsystencji normowej zaczynu cementowego, zgodnie z PN-EN 196-3 [251], polega na określeniu ilości wody w zaczynie, w którym znormalizowany boleć ręcznego lub automatycznego aparatu Vicata, zatrzyma się w odległości  $(6\pm 2)$  mm od szklanej płytki bazowej. Zasada oznaczenia polega na odważeniu 500 g badanego cementu z użyciem wagi analitycznej o dokładności  $\pm 1$  g oraz odpowiedniej ilości wody, wyznaczonej w sposób doświadczalny (np. 125 g wody). Odważone składniki wymieszano z udziałem mieszarki mechanicznej według podanej poniżej zasady:

- a) do miski mieszarki wsypano odważoną ilość cementu oraz dodano odważoną ilość wody. Jednocześnie odnotowano czas rozpoczęcia mieszania jako „czas zero”, od którego oblicza się początek czasu wiązania.
- b) uruchomiono mieszarkę mechaniczną, na okres 90 sekund, z prędkością obrotów mieszadła  $(140\pm 5)$  obr./min). Po upływie wymaganego czasu zatrzymano pracę mieszarki na 15 sekund, zebrano gumowym skrobakiem zaczyn cementowy, przylegający do bocznych ścianek lub do dna miski mieszarki. Ponownie uruchomiono mieszarkę na okres 90 sekund nie zmieniając prędkość obrotów mieszadła.

Przygotowany zaczyn cementowy przeniesiono z niewielkim nadmiarem do lekko naoliwionego stożkowego pierścienia Vicata (wykonanego z ebonitu, o wysokości  $40,0\pm 0,2$  mm, średnicy wewnętrznej górnej  $70\pm 5$  mm, średnicy wewnętrznej dolnej  $80\pm 5$  mm), umieszczonego na lekko naoliwionej szklanej płytce bazowej (o grubości minimum 2,5 mm i wymiarach minimum  $100\times 100$  mm). Usunięto drobne pęcherzyki powietrzne w zaczynie, delikatnie stukając w nieznacznie przepelniony pierścień. Następnie usunięto nadmiar zaczynu z górnej powierzchni pierścienia ruchem tnącym, za pomocą ostrego narzędzia, w taki sposób, aby wyrównać powierzchnię zaczynu z górną krawędzią pierścienia.

Przygotowano ręczny aparat Vicata z udziałem znormalizowanego bolca (z nierdzewnego metalu o średnicy  $10,00\pm 0,05$  mm, długości roboczej  $50\pm 1$  mm, masie części ruchomych  $300\pm 1$  g). Opuszczono boleć powoli na szklaną płytkę bazową. Położenie bolca wskazywało na skali wartość „0”. Następnie podniesiono boleć do pozycji wyjściowej. Pierścień ebonitowy wypełniony zaczynem, ustawiono współśrodkowo pod bolcem aparatu Vicata. Zwolniono śrubę zwalniając boleć, aby zagłębił się pionowo w środek zaczynu. Odczytano wskazanie skali po 5 sekundach od ustania zagłębienia bolca. Zanotowano odczyt skali, stanowiący odległość pomiędzy dolnym końcem bolca a płytką bazową oraz zawartość wody w zaczynie, wyrażoną w procentach, w odniesieniu do masy cementu. Po każdym zagłębieniu powierzchnię bolca oczyszczano. Badanie powtarzano, stopniowo zwiększając lub zmniejszając ilość wody w zaczynie cementowym do momentu, w którym odstęp między bolcem a płytką bazową osiągnął  $6\pm 2$  mm. Po uzyskaniu konsystencji normowej otrzymany wynik sprawdzono jeszcze dwukrotnie, aby potwierdzić otrzymaną

wartość. Jako ostateczny wynik podano średnią z trzech oznaczeń. Wyniki badań przedstawiono w postaci tabel przedstawionych w podrozdziale 10.1.

### 8.3.3. Początek czasu wiązania zaczynu cementowego

Do badań przygotowano zaczyny cementowe o ustalonym składzie, w których część masową cementu CEM I, CEM II/B-V oraz CEM III/A zastąpiono odpowiednią ilością odpadu poflotacyjnego rudy miedzi. Skład zaczynu dobrano w taki sposób, aby całkowita masa spoiwa była stała (500g), a ilość wody zarobowej odpowiadała konsystencji normowej, oznaczonej wcześniej dla danego składu spoiwa. Tak jak w przypadku oznaczenia konsystencji normowej, badania przeprowadzono w pojedynczych próbkach (S0, S2, S4, S6) oraz w wymieszanym odpadzie. W pracy przedstawiono wyniki badań wymieszanego odpadu, ponieważ wnoszą one istotniejsze informacje na jego temat. Wyniki pojedynczych oznaczeń początku czasu wiązania nie wykazały znacznej rozbieżności między próbkami.

Wyznaczenie początku czasu wiązania zaczynu cementowego, zgodnie z PN-EN 196-3 [251], polega na obserwacji zagłębienia igły aparatu Vicata w zaczynie cementowym o konsystencji normowej do określonej głębokości ( $2\pm 4$  mm). Czas wiązania cementu zależy od: stopnia jego rozdrobnienia, składu chemicznego i mineralnego, temperatury otoczenia oraz wskaźnika wodno-cementowego (w/c). Podczas oznaczenia składniki przechowywano w warunkach laboratoryjnych zgodnych z wymaganiami normy, w temperaturze  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  oraz przy wilgotności względnej powietrza nie mniejszej niż 90%, w celu zapewnienia porównywalności wyników i ograniczenia wpływu czynników zewnętrznych.

Realizacja badania polega na zastąpieniu igłą (powierzchni ostrza  $1,00\pm 0,05$  mm<sup>2</sup>), bolca w aparacie Vicata. Wyzerowano aparat i podniesiono igłę do pozycji wyjściowej. Warunki sporządzenia zaczynów cementowych z udziałem mieszarki laboratoryjnej były identyczne jak w przypadku wyznaczania konsystencji normowej. Umieszczono napelniony zaczynem pierścień z płytką bazową pod igłą aparatu Vicata. Opuszczono igłę, aż zetknie się z powierzchnią zaczynu. Po ustaniu jej zagłębienia w zaczynie, odczytano wskazanie na skali aparatu. Powtarzano procedurę zagłębienia igły (średnio co 10 minut) w miejscach zaczynu położonych nie bliżej niż 8 mm od brzegu pierścienia i 5 mm wzajemnie od siebie. Po każdym zagłębieniu natychmiast oczyszczano powierzchnię igły.

Jako początek wiązania podano czas (w zaokrągleniu do 5 minut), który upłynął od czasu zero do czasu, w którym igła zatrzymała się w odległości  $2\pm 4$  mm od szklanej płytki bazowej. Jako koniec czasu wiązania uznano moment, w którym koniec igły zanurzył się w zaczynie na głębokość nie więcej niż 1 mm. Oznaczenie powtórzono jeszcze dwukrotnie, w celu wyznaczenia średniej wartości jako ostatecznego wyniku badania. Wyniki badań przedstawiono w postaci wykresów oraz tabel w podrozdziale 10.1.

### 8.3.4. Badanie aktywności pucolanowej materiału badawczego metodą Frattiniego

Metoda Frattiniego jest klasyczną, chemiczną metodą, która pozwala określić aktywność pucolanową dodatków mineralnych stosowanych w produkcji cementu. Metoda ta pozwala określić zdolność materiału mineralnego do reakcji z produktami hydratacji cementu.

Procedura opiera się na wytycznych normy PN-EN 196-5 [252]. Próbka kontrolna zawierała  $20\pm 0,01$  g cementu CEM I 42,5R. Próbka badawcza zawierała:  $16\pm 0,01$  g cementu CEM I 42,5R oraz  $4\pm 0,01$  g badanego odpadu PFW. Dodatkowo wykonano oznaczenie z udziałem cementu CEM II/B-V 42,5R ( $20\pm 0,01$  g). Materiały odważono na wadze analitycznej. Do pojemnika z polietylenu, po odważeniu badanych składników dodano 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, wymieszano zawartość pojemników. Po

szczelnym zamknięciu pojemników, próbki wstawiono do ciepłarki laboratoryjnej o temp. 40°C na okres 8, 15 i 28 dni. Po upływie wymaganego czasu, zawartość pojemnika (roztworu z nad stwardniałego zaczynu cementowego), po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, przesączono z użyciem sączków membranowych o średnicy porów 0,45 μm z udziałem laboratoryjnego szklanego zestawu filtracyjnego działającego pod ciśnieniem. Bezpośrednio po przesączeniu próbek, wykonano analizę miareczkową dotyczącą określenia jonów (OH<sup>-</sup>) – zasadowość ogólną z udziałem mianowanego roztworu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl w obecności wskaźnika – oranżu metylowego, a po zmiareczkowaniu i zalkalizowaniu próbek, poddano miareczkowaniu mianowanym roztworem 0,025 mol/dm<sup>3</sup> EDTA w obecności wskaźnika – mureksydu w celu określenia zawartości CaO w przesączu. Zużyta ilość roztworu (0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl oraz 0,025 mol/dm<sup>3</sup> EDTA) wykorzystano do obliczenia jonów wodorotlenowych oraz CaO (mmol/dm<sup>3</sup>) wykorzystując podane poniżej wzory (19,20):

$$[OH]^- = \frac{1000 \cdot 0,1 \cdot V_1 \cdot f}{50} = 2 \cdot V_1 \cdot f \quad (19)$$

Gdzie:

$V_1$  – objętość zużytego kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>

$f$  – współczynnik poprawkowy roztworu, wynoszący 0,95

$$[CaO] = \frac{1000 \cdot 0,025 \cdot V_2 \cdot f}{50} = 0,5 \cdot V_2 \cdot f \quad (20)$$

Gdzie:

$V_2$  – objętość zużytego roztworu EDTA o stężeniu 0,025 mol/dm<sup>3</sup>

$f$  – współczynnik poprawkowy roztworu, wynoszący 0,98

Maksymalną teoretyczną ilość tlenku wapnia (CaO) zużytego w powstałych spoiwach mineralnych obliczono zgodnie z równaniem (21):

$$Max[CaO] = \frac{350}{[OH^-] - 15} \quad (21)$$

Procent przereagowanego tlenku wapnia (CaO) w powstałych spoiwach mineralnych obliczono, korzystając z równania (22):

$$[CaO_{przereagowane}](\%) = \frac{Max[CaO] - [CaO]}{Max[CaO]} \cdot 100\% \quad (22)$$

Gdzie:

$Max[CaO]$  – oznacza maksymalną teoretycznie zużyta ilość tlenku wapnia

$[CaO]$  – jony wapnia zużywane przez materiał badawczy w środowisku hydratyzującego spoiwa mineralnego

Kluczem do interpretacji metody Frattiniego jest porównanie otrzymanych stężeń ze stałą równowagi nasycenia roztworu względem Ca(OH)<sub>2</sub> w temperaturze 40°C. Teoretyczne stężenie graniczne [OH<sup>-</sup>] wynosi od ok. 45 do 90 mmol/l, zależnie od zasadowości. Dodatek mineralny uznaje się za materiał pucolanowy, jeżeli położenie punktu przecięcia stężenia [CaO] oraz [OH<sup>-</sup>] znajduje się poniżej krzywej rozpuszczalności wodorotlenku wapnia. Oznacza to, że materiał który wykazuje właściwości pucolanowe związał wystarczającą ilość jonów wapnia z roztworu, aby obniżyć jego stężenie poniżej stanu nasycenia. Jeśli punkt znajduje się na krzywej lub niewiele powyżej niej, materiał wykazuje słabe lub opóźnione

właściwości pucolanowe. Natomiast punkt oddalony znacznie powyżej krzywej rozpuszczalności oznacza, że materiał nie wykazuje właściwości pucolanowych [253,254].

### 8.3.5. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych

Badanie właściwości mechanicznych kompozytów cementowych dotyczące wytrzymałości na ściskanie wykonano zgodnie z PN-EN 196-1:2016-07 „Metody badań cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości”, z uwzględnieniem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi, stanowiący masowy zamiennik części cementu (2,5%; 5,0%; 7,5% oraz 10,0%) zgodnie z przyjętym składem mieszanek podanych w tabeli 6, (podrozdział 11.5, 12.1.1, 12.2.1).

Sporządzenie mieszanek, bez i z udziałem badanego odpadu zrealizowano zgodnie z podanym składem w tabeli 6, podrozdział 7.5. Utrzymanie stałej konsystencji niezależnie od ilości udziału procentowego badanego odpadu regulowano domieszką chemiczną (MC Power Flow 1106; MC-Bauchemie, Polska). Odważone składniki wymieszano w mieszarce laboratoryjnej zgodnie z procedurą normową, aż do uzyskania jednorodnej, plastycznej masy. Po zakończeniu mieszania świeże mieszanki umieszczono w formach sześciennych, które wewnątrz uprzednio zwilżono olejem antyadhezyjnym. Formy wypełniono świeżą mieszanką do połowy wysokości formy i wraz z zawartością poddano zagęszczaniu na stoliku wstrząsowym (60 uderzeń w ciągu 1 minuty). Następnie formy uzupełniano brakującą ilością z nadmiarem i poddawano ponownemu zagęszczaniu. Powierzchnię form wypełnionych badanymi próbkami wyrównano, przykryto folią i następnie pozostawiono w temperaturze pokojowej na okres 24 godzin. Po tym czasie próbki wyjęto z form i przeniesiono do pojemnika wypełnionego wodą, z termostatem (utrzymującym stałą temperaturę  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) z pokrywą. Wytrzymałość na ściskanie sporządzonych kostek sześciennych (wymiarze  $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}$ ) wykonano w wyznaczonych terminach badawczych: 1, 3, 5, 7, 14, 28, 90, 180, 270 oraz 360 dni dojrzewania.

Badanie wytrzymałości na ściskanie, niezależnie od rodzaju środowiska, w którym przechowywano próbki, przeprowadzono przy użyciu prasy hydraulicznej (Advantest 9C 3000kN) wyposażonej w płyty naciskowe równoległe do ścianek próbek, sterowanej odpowiednim oprogramowaniem. Wynikiem pomiaru wytrzymałości na ściskanie jest średnia arytmetyczna z trzech pomiarów wytrzymałości pojedynczej próbki. Dla badań wytrzymałości na ściskanie wykonano statystyczną analizę przedziału ufności dla wartości średniej używając rozkładu t-Studenta. Przyjęto poziom istotności 0,05. Każdą próbkę umieszczono dokładnie w osi nacisku, a siłę ściskającą przykładano równomiernie z prędkością wzrostu obciążenia zgodną z wymaganiami normy. Proces pomiaru kontynuowano aż do momentu całkowitego zniszczenia próbki, przy czym rejestrowano maksymalną wartość siły niszczącej. Wytrzymałość na ściskanie (MPa) obliczono dzieląc zmierzoną siłę (N) przez pole powierzchni przekroju próbki ( $\text{mm}^2$ ), zgodnie z podanym poniżej wzorem (23):

$$f_x = \frac{F}{A} \left[ \frac{N}{\text{mm}^2} = \text{MPa} \right] \quad (23)$$

Gdzie:

$f_x$  – średnia wytrzymałość na ściskanie  $\left[ \frac{N}{\text{mm}^2} = \text{MPa} \right]$

$F$  – siła z jaką została zniszczona próbka [N]

$A$  – powierzchnia na jaką działa siła,  $50 \times 50 \text{ [mm}^2]$

Do oceny odporności na korozję kompozytów cementowych, bez i z udziałem badanego odpadu przyjęto zmiany wartości wytrzymałości na ściskanie w zależności od czasu ekspozycji w wytypowanych

środowiskach. Spadek wytrzymałości w prezentowanej pracy jest rozumiany jako stosunek różnicy pomiędzy wytrzymałością próbek badawczych przetrzymywanych w wodzie a wytrzymałością na ściskanie próbek poddanych działaniu środowisk korozyjnych. Metoda przyjęta w niniejszej pracy opiera się częściowo na założeniach procedury badawczej zaproponowanej przez grupę ekspertów z Komitetu Technicznego 51 CEN/TC 51/WG12/TG1. Zgodnie z procedurą zaprawa uznaje się za odporne na korozję, gdy spadek ich wytrzymałości na ściskanie, po 12 miesiącach przetrzymywania w temperaturze 20°C, w środowisku korozyjnym, nie przekracza 20% oraz nie stwierdza się występowania rys, pęknięć, złuszczeń, zmian barwy, wykwitów itp. efektów na powierzchni próbki. Przyrost (lub spadek) wytrzymałości na ściskanie ( $CS$ ) w zależności od czasu ekspozycji i rodzaju środowiska obliczono na podstawie poniżej podanego wzoru (24):

$$CS = \frac{f_{360} - f_{28}}{f_{28}} \quad (24)$$

gdzie:

$CS$  – przyrost (lub spadek) wytrzymałości w czasie

$f_{360}$  – wytrzymałość na ściskanie próbek w odpowiednim środowisku po 360 dniach dojrzewania, [MPa]

$f_{28}$  – wytrzymałość na ściskanie próbek w odpowiednim środowisku po 28 dniach dojrzewania, [MPa]

Dodatkowo wykonano badania zmiany masy próbek. Wartość procentową zmiany masy próbek obliczono na podstawie poniższego wzoru (25):

$$\Delta m = \frac{m_{korozyjne} - m_{woda}}{m_{woda}} \cdot 100\% \quad (25)$$

gdzie:

$\Delta m$  – procentowa zmiana masy próbek

$m_{korozyjne}$  - średnia masa próbek przechowywanych w środowisku korozyjnym po odpowiednim czasie ekspozycji

$m_{woda}$  - średnia masa próbek przechowywanych w wodzie po odpowiednim czasie

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie w funkcji dojrzewania kompozytów cementowych, bez i z udziałem badanego odpadu w zależności od rodzaju środowiska przedstawiono w postaci tabel przedstawionych w rozdziale 12.1.2 oraz 12.2.2. Z kolei wyniki badań zmian masy próbek badawczych przedstawiono w podrozdziale 12.1.1. oraz 12.2.1.

### 8.3.6 Badanie oddziaływania materiału badawczego z matrycą cementową

Określenie przydatności badanego odpadu jako potencjalnego aktywnego dodatku mineralnego w produkcji materiałów wiążących przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 450-1 [255]. Norma ta przedstawia wskaźnik aktywności, który jest miarą aktywności pucolanowej popiołu lotnego. W badaniach zastąpiono popiół lotny, odpadem poflotacyjnym rudy miedzi. W chwili obecnej, nie istnieją normy oraz wytyczne dotyczące badań odpadu poflotacyjnego (zarówno rudy miedzi jak i innych metali), które pozwalają określić ich aktywność chemiczną, czyli zdolność do reakcji z wodorotlenkiem wapnia w obecności wody z wytworzeniem produktów o właściwościach wiążących.

Metoda określenia aktywności pucolanowej oparta na cytowanej normie polega na przygotowaniu standardowych beleczek (o wymiarze 160x40x40 mm) z zaprawy cementowej z udziałem badanego popiołu lotnego, w tym przypadku z odpadem poflotacyjnym rudy miedzi oraz zaprawy referencyjnej bez dodatku i porównaniu ich wytrzymałości na ściskanie po wymaganym okresie dojrzewania, po 28 dniach oraz po 90

dniach. Proces przygotowania z udziałem znormalizowanej laboratoryjnej mieszarki mechanicznej zrealizowano zgodnie z wymogami normy PN - EN 196-1 [256]. Badanie polega na tym, że część cementu w zaprawie zastąpiono odpadem poflotacyjnym rudy miedzi, w proporcji 25% masowych dodatku i 75% cementu w stosunku do całego spoiwa. Po 28 i 90 dni dojrzewania wykonano badania wytrzymałości na ściskanie, a następnie obliczono wskaźnik aktywności jako procentową wartość stosunku średniej wytrzymałości zaprawy z badanym odpadem do średniej wytrzymałości zaprawy referencyjnej. Norma określa kryteria zgodności, które dodatek mineralny musi spełnić, np. minimalne wskazane wartości wskaźnika aktywności po 28 (co najmniej 75%) i po 90 dniach (co najmniej 85%), co pośrednio świadczy o jego zdolności do reakcji pucolanowej.

Po upływie wymaganego czasu, badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono z użyciem prasy hydraulicznej (Advantest 9C 3000kN) o wydajności 3000 kN i szybkości docisku 0,3MPa/s z udziałem wkładki metalowej o wymiarach powierzchni 40 x 40 mm. Po wykonaniu badań wytrzymałości na zginanie wykonano badanie wytrzymałości na ściskanie na 6 elementach pozyskanych z trzech beleczek. Badania zrealizowano z udziałem cementu (CEM I 42,5R) oraz w celach porównawczych z cementem (CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A) Do obliczenia wytrzymałości na ściskanie wykorzystano wzór (27).

### 8.3.7. Oznaczenie metali ciężkich w kompozycie cementowym

Badanie wykonano za pomocą atomowego spektrometru emisyjnego z atomizacją plazmy mikrofalowej (MP – AES 4210). Aparatura oraz parametry detekcji były analogiczne do opisanego testu wymywalności metali ciężkich z samych odpadów poflotacyjnych (Podrozdział 8.2.6). Ze względu na odmienny charakter procedury przygotowania materiału stałego (konieczność przeprowadzenia całkowitej kwasowej mineralizacji), opis preparatyki próbek zamieszczono w niniejszym podrozdziale.

Oznaczenie ilości unieruchomionych metali ciężkich w matrycy kompozytu przeprowadzono po 360 dniach dojrzewania w wodzie oraz po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej i w środowisku roztworu siarczanu(VI) magnezu. Oznaczenie rozpoczęto od rozdrobnienia próbek w móżdżerze agatowym do wielkości około 1 mm. Z rozdrobnionego materiału pobrano 1 g materiału i zalano wodą królewską ( $V_{\text{HCl}} : V_{\text{HNO}_3} = 3:1$ ) w ilości 10 ml. Probówki o poj. 100 ml pełniące rolę reaktora wraz z zawartością ostrożnie wymieszano, zamknięto i umieszczono w mineralizatorze. Probówki ogrzano do temperatury 100°C i poddano stałemu mieszanin. Prędkość obrotu probówek wynosiła 500 obr./min. Czas mineralizacji wynosił 2 godziny. Po tym czasie, roztwór pozostawiono do uzyskania temperatury pokojowej. Następnie badany klarowny roztwór przelano do kolb miarowych i uzupełniono do 50 ml. W uzyskanych eluatach oznaczano zawartość wyługowanych wybranych metali ciężkich, co pozwoliło na obliczenie zawartości poszczególnych metali wymytych z 1 kg próbki. Badania wymywania wykonano w trzech powtórzeniach, z których wyliczono wartość średnią oraz odchylenie standardowe.

## 9. Charakterystyka materiałów zastosowanych w badaniach

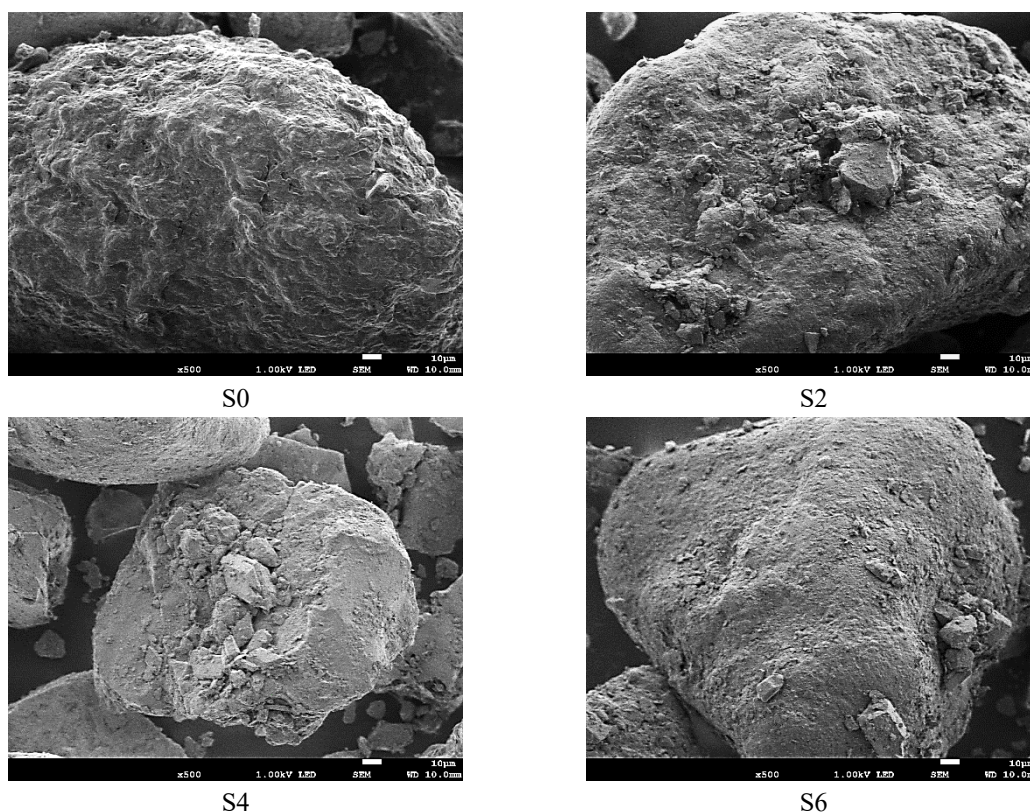
W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki analiz odpadów poflotacyjnych rudy miedzi oraz cementów powszechnego użytku zastosowanych w badaniach. Rodzaje technik badawczych oraz rodzaje metod analitycznych wykorzystanych do przeprowadzenia oznaczeń wybranych parametrów fizykochemicznych przedstawiono w podrozdziale 8.2.

## 9.1. Odpady poflotacyjne rudy miedzi

Prezentowane w rozprawie wyniki analiz fizyko-chemicznych, mineralogicznych i mikroskopowej struktury ziaren materiałów badawczych oraz sporządzonych próbek są zgodne z przyjętym zakresem badań (podrozdział 7.2) oraz metodyką podaną w rozdziale 8.

### 9.1.1. Mikrostruktura ziaren PFW – SEM

Ogólny obraz mikrostruktury (SEM) analizowanych ziaren próbek odpadu poflotacyjnego miedzi pobranych ze składowiska „Żelazny Most”, przedstawiono na rys. 7. Próbki wysuszono w suszarce laboratoryjnej (temp. 105°C).



**Rysunek 7** Obrazy mikroskopowe ziaren odpadów poflotacyjnych (S0, S2, S4, S6) pobranych z czterech miejsc składowiska „Żelazny Most”, powiększenie x500

Obserwowane ziarna charakteryzują się kształtami nieregularnymi, zaokrąglono-owalnymi, miejscami zbliżonymi do kulistych, rys. 7. Taka morfologia jest typowa dla odpadów poflotacyjnych, których ziarna uległy intensywnemu rozdrabnianiu mechaniczno-hydraulicznemu oraz długotrwałemu oddziaływaniu procesów flotacyjnych i sedymentacyjnych. Powierzchnie ziaren są wyraźnie chropowate i porowate, z widocznymi mikropęknięciami, zagłębieniami oraz przyczepionymi drobnymi fragmentami wtórnymi. Na powierzchni próbek S2, S4 oraz S6 można zaobserwować aglomerację drobniejszych cząstek na powierzchni ziaren, co może wskazywać na obecność faz ilastych, tlenkowych lub produktów wtórnych reakcji chemicznych wynikających z charakteru ich składowania (zmiennie warunki atmosferyczne). Widoczne są zarówno ziarna bardziej zwarte i jednorodne, jak i cząstki o budowie niejednorodnej, z lokalnymi odspojeniami i strukturą warstwową. Świadczy to o zróżnicowanym składzie mineralnym odpadu, typowym dla odpadów poflotacyjnych pochodzących z przeróbki rud metali, gdzie współistnieją minerały użyteczne, skała płonna oraz produkty ich rozdrabniania. Z punktu widzenia technologii materiałów wiążących, obserwowana morfologia jest korzystna. Chropowata i porowata powierzchnia ziaren może poprawiać

adhezję spoiwa mineralnego oraz sprzyjać tworzeniu silniejszej strefy przejściowej kruszywo–matryca. Z drugiej strony, nieregularny kształt może mieć wpływ na wzrost zapotrzebowania na wodę zarobową, zmianę konsystencji oraz urabialność (pogorszenia) świeżych mieszanek w zależności od ilości materiału badawczego. Zaobserwowane drobne frakcje odpadu mogą pełnić rolę wypełniacza mineralnego, wypełniając wolne przestrzenie międzyziarnowe w początkowej fazie wiązania materiału cementowego.

### 9.1.2. Analiza składu chemicznego – XRF

Skład chemiczny próbek (S0, S2, S4 oraz S6) określono metodą XRF (metodyka rozdz. 8.2.1). Formy tlenkowe wyliczono na podstawie wyznaczonych zawartości danego pierwiastka<sup>2</sup>. Jest to standardowa i powszechnie akceptowana procedura pozwalająca określić skład chemiczny materiałów cementowych, i surowców mineralnych. Z powodu braku regulacji dotyczących odpadów poflotacyjnych jako składnika kompozytów cementowych, wyniki badań odniesiono do norm, które determinują możliwość zastosowania popiołów lotnych lub innych materiałów pucolanowych w budownictwie. Zgodnie z normą PN - EN 197-1 [8] zawartość krzemionki w materiałach pucolanowych stosowanych jako składnik cementu, powinna być wyższa niż 25% m/m. Z kolei biorąc pod uwagę normę EN 450-1 [255], definiującą wymaganą minimalną sumę trzech tlenków (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ich zawartości powinna wynosić powyżej 70,0% masy dla popiołu lotnego krzemionkowego. W przypadku badanego odpadu łączna zawartość tych tlenków stanowi 69,2% masy. Niespełnienie wymagań cytowanej normy, wynika z niskiej średniej zawartości tlenku glinu (5,6%) w całkowitej masie odpadów poflotacyjnych.

**Tabela 9** Skład chemiczny próbek badawczych oznaczony metodą XRF - obiekt unieszkodliwiania odpadów KGHM Polska Miedź

Związek chemiczny	Próbki odpadu poflotacyjnego miedzi					
	S0	S2	S4	S6	Średnia zawartość	Odchylenie standardowe
	<b>Zawartość % mas.</b>					
SiO <sub>2</sub>	59,3	68,4	61,2	57,5	61,6	4,14
CaO	22,5	14,6	18,1	20,6	19,0	2,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	5,7	5,8	5,6	5,6	0,23
SO <sub>3</sub> <sup>3</sup>	1,2	1,5	4,8	5,0	3,1	1,78
MgO	2,0	2,5	3,6	3,4	2,9	0,65
K <sub>2</sub> O	2,7	2,1	2,1	2,3	2,3	0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	1,6	1,7	1,9	2,0	0,52
CuO	1,0	0,4	0,9	1,2	0,9	0,29
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,5	0,4	0,5	0,6	0,15
Cl <sup>-</sup>	0,3	1,1	0,2	0,5	0,5	0,35
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,9	0,2	0,3	0,4	0,29
MnO	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	0,08
PbO	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,04
ZnO	0,1	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,1	-	0,01	0,02	0,04	0,04

<sup>2</sup> Analizą XRF nie oznacz się zawartości pierwiastkowego węgla, ponieważ jest on poza zakresem detekcji klasycznego XRF. W materiałach mineralnych obecne są pierwiastki takie jak Si, Al, Ca, Fe, które całkowicie absorbują słabe promieniowanie pochodzące od C.

<sup>3</sup> Przeliczenie zawartości siarki na SO<sub>3</sub> w analizie XRF wynika z ogólnie przyjętego wzoru raportowania składu chemicznego materiałów mineralnych i budowlanych. Siarka została przeliczona na SO<sub>3</sub> w celu zachowania spójności z procedurą analityczną XRF dla materiałów budowlanych oraz dla umożliwienia bezpośredniego porównania składu chemicznego z wymaganiami norm (np. PN-EN 197-1)

Udział CaO (19,0%) w odpadzie może zostać wykorzystany w reakcji hydratacji cementu, wpływając na intensywność formowania się fazy C-S-H oraz portlandytu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), które determinują właściwości użytkowe projektowanych kompozytów. Zgodnie z wymaganiami normy ASTM C618 [257] popioły lotne klasyfikuje się na podstawie ich składu chemicznego. Minimalna suma tlenków ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) powinna wynosić 50% m/m zarówno dla klasy F (popioły o właściwościach pucolanowych) jak i klasy C (popioły wykazujące inne właściwości niż pucolanowe). Dopuszczalna zawartość  $\text{SO}_3$  wynosi dla obu klas 5%, natomiast stężenie CaO różnicuje te grupy: w klasie F powinno wynosić poniżej 18%, a w klasie C – powyżej 18%. Straty prażenia dla obu klas powinny wynosić poniżej 6% masy badanego popiołu lotnego. Uzyskane wyniki badanego odpadu wskazują, że średnia wartość sumy trzech tlenków ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oraz zawartości  $\text{SO}_3$  i LOI (tabela 9 oraz tabela 15) spełniają wymagania cytowanej normy ASTM C618. Innym przykładem jest norma kanadyjska CSA A3001 [258] określająca wymagania (fizyczne i chemiczne) dodatków mineralnych stosowanych do produkcji betonu. Norma ta w przypadku popiołu lotnego ogranicza wymagania jedynie dotyczące zawartości tlenku wapnia i strat prażenia (od 15 do 20% m/m CaO i poniżej 6% m/m LOI dla klasy CI (o średniej zawartości CaO), powyżej 20% CaO i poniżej 6% LOI dla klasy CH (o wysokiej zawartości CaO)). Biorąc pod uwagę szerokie zakresy co do stosowania popiołów lotnych krzemionkowych w przytaczanych normach wyraźnie widać, że podejmowane są działania w celu ograniczania udziału klinkieru portlandzkiego oraz zwiększenie udziału zróżnicowanych materiałów mineralnych pochodzących z różnych sektorów gospodarki przemysłowej.

Średnia zawartość chlorków w badanym materiale wynosi 0,5% całkowitej masy. Z punktu widzenia technologii betonu oraz trwałości kompozytów cementowych jest to wartość stosunkowo wysoka. Przykładowo, zastosowanie tego surowca jako komponentu mieszanki betonowej może spowodować pasywację prętów zbrojeniowych. W zależności od dozowania oraz warunków środowiskowych, jony te mogą niszczyć warstwę pasywną stali, inicjując korozję wżerową nawet w środowisku o wysokim pH. Ich obecność na wczesnym etapie wiązania wpływa na kinetykę hydratacji głównych faz mineralnych cementu ( $\text{C}_3\text{A}$  oraz  $\text{C}_3\text{S}$ ), gdzie pełnią one rolę katalizatora reakcji. W wyniku oddziaływania ze składnikami spoiwa dochodzi m.in. do krystalizacji soli Friedla ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Procesy te skutkują zazwyczaj skróceniem czasu wiązania oraz stwarzają ryzyko obniżenia długoterminowej wytrzymałości na ściskanie i ogólnej trwałości elementu betonowego. Niemniej jednak, zasadne wydaje się podjęcie dalszych prac badawczych nad aplikacją wspomnianego odpadu w elementach niezbrojonych.

Skład chemiczny badanego odpadu porównano do składu chemicznego najczęściej stosowanych dodatków mineralnych w produkcji cementu, tabela 10.

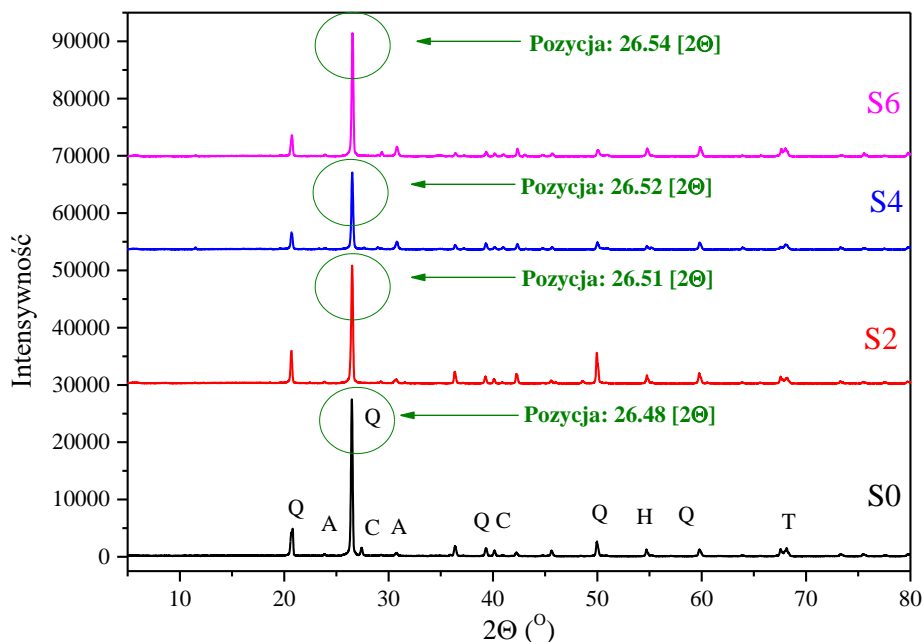
**Tabela 10** Przykładowe składy chemiczne dodatków mineralnych stosowanych w produkcji cementu (% masowy)

Rodzaj związku chemicznego	Rodzaj dodatku mineralnego		
	Popiół lotny	Żużel wielkopiecowy	Mikrokrzemionka
$\text{SiO}_2$	47 – 68	32 – 42	80 – 95
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25 – 43	-	0 – 3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2 – 10	0,5 – 3	0 – 3
CaO	0 – 4	32 – 43	0 – 20
MgO	0 – 1	6 – 8	0 – 7
$\text{K}_2\text{O}$	-	-	0 – 2
$\text{Na}_2\text{O}$	-	-	0 – 1
$\text{SO}_3$	0 – 1	-	-

W relacji do popiołu lotnego, PFW wykazuje zbliżoną ilość krzemionki, ale znacznie niższą zawartość tlenku glinu (5,6% do min. 25% w popiele). Jednocześnie PFW jest znacznie bogatszy w tlenek wapnia (19,0%) w stosunku do jego zawartości w popiele krzemionkowym (max 4%). Skład chemiczny PFW jest bardziej zbliżony do popiołów wapiennych (klasy C) niż do popiołu lotnego krzemionkowego. W porównaniu do granulowanego żużla wielkopieczowego (GGBS), PFW jest bogatszy w krzemionkę, ale uboższy w tlenki wapnia i magnezu. Żużel ma właściwości utajone hydrauliczne. Badany odpad, ze względu na wysoką zawartość krzemionki, potencjalnie może wykazywać aktywność pucolanową. Skład chemiczny mikrokrzemionki to niemal czysty amorficzny dwutlenek krzemu, podczas gdy PFW jest materiałem polimineralnym o bardziej złożonym składzie tlenkowym. Wysoka zawartość  $\text{SiO}_2$  (61,6%) w połączeniu z zawartością CaO sugeruje, że PFW może nie tylko pełnić rolę wypełniacza, ale również brać czynny udział w tworzeniu fazy C-S-H. Zawartość tlenków metali ciężkich, takich jak CuO (0,9%) i PbO (0,2%) w PFW jest relatywnie niskie i ich obecność nie powinna mieć negatywnego wpływu na spoiwo mineralne. Zestawienie danych wskazuje na istotne podobieństwo jakościowe i ilościowe głównej masy tlenkowej PFW do składu chemicznego żużla wielkopieczowego, przy jednoczesnym wykazaniu pewnych cech wspólnych z popiołem lotnym krzemionkowym. Wysoki stosunek  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  przy znacznym udziale CaO może sprzyjać powstawaniu związków chemicznych, które w wyniku krystalizacji mogą powodować wzrost zagęszczenia mikrostruktury spoiw mineralnych [259–261].

### 9.1.3. Analiza składu fazowego – XRD

Skład fazowy próbek badanego odpadu pobranych z czterech różnych lokalizacji w postaci dyfraktogramu przedstawiono na rys. 8.



**Rysunek 8** Dyfraktogram rentgenowski próbek odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (S0; S2; S4 i S6)

**Objaśnienie:** Q – kwarc, C – kalcyt, H – halit (NaCl), T – chalkopiryt (CuFeS<sub>2</sub>), a – anhydryt

Odpady poflotacyjne to drobno rozdrobniona frakcja skały płonnej, zawierająca zróżnicowaną ilość minerałów. Analiza próbek odpadów poflotacyjnych (S0–S6) wykazała dominującą obecność kwarcu ( $\text{SiO}_2$ ), co potwierdzają intensywne refleksy przy  $2\theta \approx 26,5^\circ$  oraz ich niewielkie przesunięcia wynikające z efektów

instrumentalnych i różnic składu matrycy. Kwarc stanowi główną fazę mineralną wszystkich badanych próbek. Zmienność intensywności refleksów kwarcu pomiędzy próbkami (S0, S2, S4 i S6) wskazuje na różnice w udziale fazy krzemionkowej, co może wynikać z procesów flotacyjnych. W próbkach zidentyfikowano również fazy towarzyszące o zdecydowanie niższej intensywności refleksów, takie jak kalcyt, halit oraz anhydryt. W zakresie refleksów niskiej intensywności obserwuje się sygnały mogące odpowiadać śladowym ilościom faz siarczkowych miedzi, takich jak chalkopiryt ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Obecność kwarcu znajduje bezpośrednie potwierdzenie w wynikach analizy chemicznej XRF, które pokazują średnią zawartość 61,6%. Najintensywniejszy refleks kwarcu przy  $2\theta \approx 26,48\text{--}26,54^\circ$  występuje we wszystkich próbkach i jego względna intensywność koreluje ze zmiennością zawartości  $\text{SiO}_2$ , szczególnie widoczną w próbce S2, charakteryzującej się najwyższym udziałem tego tlenku (68,4%). Wskazuje to, że krzemionka występuje głównie w postaci dobrze wykrystalizowanego kwarcu, który pełni rolę fazy obojętnej chemicznie i strukturalnej matrycy mineralnej badanego materiału. Zawartość  $\text{CaO}$ , wynosząca średnio 19,0%, znajduje odzwierciedlenie w obecności kalcytu. Jednoczesny wzrost zawartości  $\text{SO}_3$  w próbkach S4 i S6, sięgający odpowiednio 4,8% i 5,0%, koreluje z pojawieniem się dodatkowych refleksów w zakresie  $2\theta \approx 25,5^\circ$ ,  $31,3^\circ$  oraz  $32\text{--}36^\circ$ , które odpowiadają charakterystycznym pozycjom anhydrytu. Brak diagnostycznych refleksów gipsu, w szczególności silnego pików bazowego przy  $2\theta \approx 11,6^\circ$ , wskazuje, że siarczany wapnia występują głównie w postaci bezwodnej. Zależność pomiędzy zawartością  $\text{CaO}$  i  $\text{SO}_3$  a intensywnością refleksów anhydrytu potwierdza spójność wyników XRD i XRF w odniesieniu do tej grupy faz. Stosunkowo stała zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (średnio 5,6%) oraz obecność  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  w materiale badawczym wskazują na udział faz glinokrzemianowych, jednak brak wyraźnych refleksów minerałów ilastych w dyfraktogramach świadczy o tym, że glin obecny jest głównie w strukturach skaleń lub w formie słabo uporządkowanej, potencjalnie amorficznej. Taki stan fazowy jest typowy dla materiałów odpadowych po procesach flotacyjnych i tłumaczy brak jednoznacznych identyfikacji mineralnych tych składników w XRD pomimo potwierdzonej obecności przez XRF. Zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wynosząca średnio 2,0% oraz obecność tlenków metali, takich jak  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{PbO}$  i  $\text{ZnO}$ , mogą być trudne do jednoznacznej interpretacji. Brak wyraźnych pików charakterystycznych dla krystalicznych faz siarczkowych i tlenkowych miedzi oraz żelaza sugeruje, że pierwiastki te występują w postaci bardzo drobnokrystalicznej, silnie zdyspergowanej lub częściowo amorficznej. Niska zawartość  $\text{CuO}$ , nieprzekraczająca średnio 1,0%, wyjaśnia brak jednoznacznych sygnałów tych faz w analizie XRD. Podsumowując, uzyskane wyniki XRD i XRF wykazują wysoką spójność interpretacyjną, potwierdzając, że badane odpady poflotacyjne miedzi stanowią materiał krzemionkowy z dominującym udziałem kwarcu, zawierający zmienne ilości faz wapniowo-siarczanowych oraz drobnoziarnistych składników glinokrzemianowych i metalicznych. Korelacja intensywności refleksów dyfraktometrycznych z zawartością odpowiednich tlenków w analizie chemicznej jednoznacznie wskazuje na mineralogiczną jednorodność materiału oraz potwierdza jego potencjał do zastosowań w kompozytach cementowych, przy zachowaniu kontroli zawartości siarczanów i chlorków.

#### 9.1.4. Wymywalność metali ciężkich

Wymywalność metali ciężkich z odpadów składowanych w środowisku naturalnym, jest istotnym zagrożeniem ekologicznym dla wód powierzchniowych i podziemnych oraz gleby. Istotnym zagrożeniem są m.in. metale ciężkie: As, Ba, Cd, Pb lub Hg. Dane dotyczące wymywalności metali ciężkich zamieszczono w rozdziale „*Charakterystyka materiałów zastosowanych w badaniach*”, ponieważ stanowią one integralny

element oceny właściwości fizykochemicznych odpadów poflotacyjnych. Parametr ten, obok składu chemicznego (XRF) i fazowego (XRD), determinuje klasyfikację środowiskową odpadu oraz stanowi niezbędny punkt odniesienia do oceny stopnia immobilizacji zanieczyszczeń w procesach wiązania spoiwa mineralnego. Stopień wymywalności zależy od właściwości fizyko-chemicznych związków tych metali (tlenki, węglany itp.), od intensywności opadów, stopnia rozdrobnienia – drobniejsze frakcje odpadu mają większy stosunek powierzchni cząstek do ich objętości i wpływają na wzrost stopnia wymywania; oraz od czasu składowania. Dopuszczalne kryteria wartości wymywania metali ciężkich z odpadów w zależności od rodzaju składowiska regulują odpowiednie rozporządzenia i ustawy. W Polsce Rozporządzenie Ministra Środowiska i Klimatu w sprawie składowisk odpadów z dnia 6 sierpnia 2022 r. (Dz.U. 2022, poz. 1902) [262] wymienia trzy rodzaje składowisk: obojętne (typ A), inne niż niebezpieczne i obojętne (typ B) oraz niebezpieczne (typ C). Kryteria dotyczące wymywania metali ciężkich w zależności od rodzaju składowiska reguluje z kolei Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczenia odpadów do składowania na składowiskach (Dz. U. 2015, poz.1277) [263]. W tabeli 11 przedstawiono dopuszczalne graniczne wartości wymywania metali ciężkich na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne (typ B). Stosunek ciecz/faza stała = 10 dm<sup>3</sup>/kg.

**Tabela 11** Dopuszczalne graniczne wartości wymywania metali ciężkich na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, które nie stanowią odpadów komunalnych, do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne [263]

Substancja	Dopuszczalne graniczne wartości wymywania (mg/kg suchej masy)
Arsen (As)	2
Bar (Ba)	100
Kadm (Cd)	1
Chrom całkowity (Cr)	10
Miedź (Cu)	50
Rtęć (Hg)	0,2
Molibden (Mo)	10
Nikiel (Ni)	10
Ołów (Pb)	10
Antymon (Sb)	0,7
Selen (Se)	0,5
Cynk (Zn)	50
Chlorki (Cl <sup>-</sup> )	15000
Fluorki (F <sup>-</sup> )	150
Siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	20000
Rozpuszczony węgiel organiczny (DOC)	800
Stałe związki rozpuszczone (TDS)	60000

Dopuszczalne graniczne wartości wymywania dotyczą odpadów deponowanych na składowiskach wyposażonych w systemy gromadzenia odcieków kierowanych następnie do oczyszczalni ścieków, z

wyjątkiem składników DOC (rozpuszczony węgiel organiczny) i TDS (substancje rozpuszczone ogółem). Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U 2023, poz. 1587 z późn. zm.) [264] stanowi akt prawny, określający obowiązki zarządzającego składowiskiem, w tym wymogi dotyczące monitoringu odcieków, pod kątem zawartości metali ciężkich. Uszczegółowienie tych przepisów w zakresie ochrony gruntów stanowi Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz. U. 2024, poz. 1657) [265], które definiuje dopuszczalne poziomy substancji powodujących ryzyko w zależności od charakterystyki terenu. W kontekście składowania odpadów poflotacyjnych kluczowe znaczenie mają kryteria przewidziane dla gruntów grupy IV, obejmującej tereny przemysłowe, wykorzystywane pod górnictwo, wydobywanie oraz gospodarkę odpadami. W tabeli 12 zestawiono dopuszczalne zawartości metali w glebie, których przekroczenie stanowi istotne zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego.

**Tabela 12** Dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko z IV grupy gleb [265]

<b>Substancja</b>	<b>Dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko z IV grupy gleb (mg/kg suchej masy części ziemistych gleby)</b>
Arsen	100
Bar	1500
Chrom	1000
Cyna	350
Cynk	2000
Kadm	15
Kobalt	200
Miedź	600
Molibden	250
Nikiel	500
Ołów	600
Rtęć	30

Wyniki badań wymywalności metali ciężkich z odpadów poflotacyjnych (zawartość przeliczono na suchą masę próbki badawczej) w zależności od rodzaju środowiska przedstawiono w tabeli 13.

**Tabela 13** Poziom i stopień wymycia wybranych metali ciężkich z odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w środowisku wodnym (pH=7) i kwaśnym (pH = 3,4)

Pierwiastek chemiczny	Środowisko obojętne (woda)		Środowisko kwaśne	
	Wymywalność (mg/kg s.m.)	Stopień wymywalności (%)	Wymywalność (mg/kg s.m.)	Stopień wymywalności (%)
Zn	20,76	6,61	29,82	9,50
Cu	21,65	0,31	987,46	13,98
Co	0,77	1,34	9,35	16,28
Pb	1,08	0,05	0,92	0,05
Mn	*	-	76,11	3,53

\* - poniżej granicy wykrywalności

Rodzaj i zawartość metali ciężkich materiału badawczego zależy od składu mineralogicznego złoża, z którego pozyskiwana jest miedź. Największy stopień wymywalności metali ciężkich (tabela 13) w środowisku obojętnym otrzymano dla miedzi i cynku (odpowiednio 21,65 mg/kg s.m. oraz 20,76 mg/kg s.m.), oraz w środowisku kwaśnym dla: miedzi (987,46 mg/kg s.m), manganu (76,11 mg/kg s.m.) oraz cynku (29,82 mg/kg s.m.).

Zaobserwowana różnica wynika z pH samego odpadu, która wynosi średnio 7,4. Wysoka zawartość tlenku wapnia (około 19%), w tym innych tlenków alkalicznych (MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O) w ogólnej masie odpadu poflotacyjnego rudy miedzi (tabela 9) wskazuje, że badany odpad może wykazywać charakter obojętny lub lekko zasadowy. W tym przypadku, mobilność badanych metali ciężkich jest ograniczona. W zależności od rodzaju środowiska i stopnia wymycia metali z badanego odpadu, można uszeregować według kolejności:

Cu < Zn < Pb < Co < Mn (środowisko obojętne)

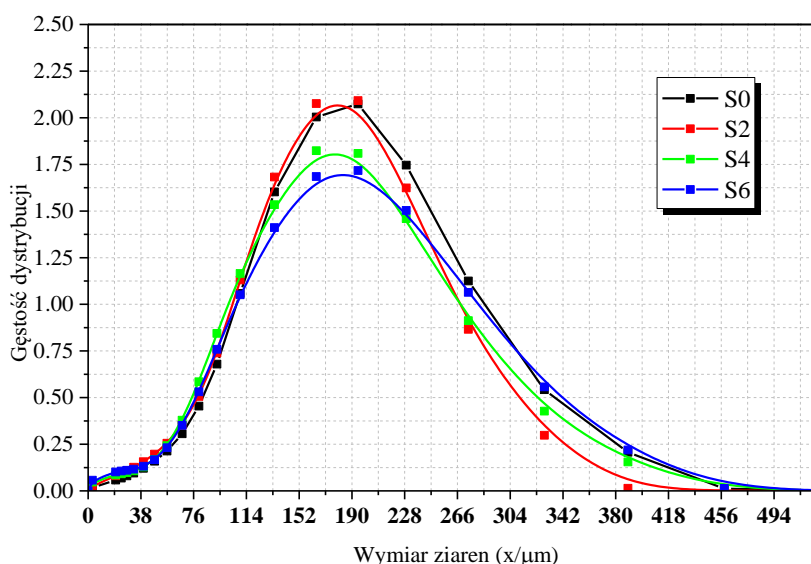
Cu < Mn < Zn < Co < Pb (środowisko kwaśne)

Uzyskane wyniki pozwalają - w oparciu o polskie regulacje prawne dotyczące ochrony środowiska - uznać badane odpady za inne niż niebezpieczne i obojętne.

#### 9.1.5. Wybrane właściwości fizyczne materiału badawczego

W przyjętym programie badawczym, obejmującym charakterystykę wybranych właściwości fizycznych badanych materiałów, określono ich skład ziarnowy, powierzchnię właściwą oraz straty prażenia w ogólnej masie próbek.

Na rysunku 9 przedstawiono krzywe rozkładu wielkości cząstek badanych materiałów (czterech próbek poflotacyjnych, pobranych z 4 plaż z Zakład Utylizacji Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most” oznaczonych S0 – S6), uzyskane za pomocą laserowego analizatora wielkości ziaren. Rozkład wielkości cząstek próbek badanych materiałów przedstawiono jako funkcje gęstości prawdopodobieństwa.



**Rysunek 9** Rozkład wielkości ziaren próbek odpadu poflotacyjnego rudy miedzi (S0-S6)

Istotną właściwością fizyczną materiałów sypkich jest rozkład ich wielkości cząstek (stopień rozdrobnienia), morfologia ziaren i powierzchnia właściwa. Przedstawione krzywe Gaussa rozkładu wielkości cząstek klasyfikują analizowane próbki odpadów poflotacyjnych jako materiał jednorodny o podobnych właściwościach granulometrycznych. Na przedstawionym wykresie (rys. 9) rozkład wielkości cząstek wszystkich czterech próbek PFW jest zbliżony. Największa różnica ilościowa występuje pomiędzy próbkami S0 i S6.

Zestawienie uziarnienia próbek PFW wskazuje na dominację frakcji drobno- i średnioziarnistej (18–250 μm), której łączny udział objętościowy przekracza 75%. Szczegółowe udziały dla poszczególnych zakresów średnic przedstawia się następująco:

- 18–150 μm: od 36,43% (S0) do 46,72% (S4);
- 150–250 μm: od 34,21% (S6) do 42,58% (S0);
- 250–600 μm: od 10,83% (S4) do 18,21% (S0).

Najmniejszy odsetek, nieprzekraczający 7,55% (S6), stanowią ziarna o średnicy poniżej 18 μm. Bliskie sąsiedztwo krzywych rozkładu we wszystkich analizowanych próbkach (S0–S6) świadczy o stabilności procesu technologicznego powstawania odpadu. Przedstawione dane wskazują, że wielkość ziaren materiału jest powtarzalna, co ułatwi jego przyszły recykling w przemyśle materiałów budowlanych. Z punktu widzenia aktywności pucolanowej, najważniejsza jest frakcja ziarnowa o wymiarze poniżej 18 μm. Niska ich zawartość sugeruje, że surowe odpady poflotacyjne mogą wykazywać ograniczoną aktywność pucolanową w środowisku zaczyny cementowego.

Trzypunktową specyfikację statystyczną, tj. opisaną wartościami D ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$  i  $D_{90}$ ) oraz średnią średnicę wymiaru cząstek ( $D_{\text{śred}}$ ) badanego odpadu, przedstawiono w tabeli 14 (metodologia opisana w podrozdziale 8.2.4). Na podstawie analizy wielkości ziaren metodą laserową, szerokość rozkładu wielkości cząstek badanych próbek odpadu (S0, S2, S4 i S6) w całkowitej masie dla  $D_{10}$  wynosi 44,0 μm (10% cząstek jest mniejsza od tej średnicy i jest to wskaźnik najdrobniejszych frakcji, pyłów), dla  $D_{50}$  wynosi 156,3 μm (50% cząstek jest mniejszych od tej wartości, a 50% cząstek jest większy i jest to środek rozkładu wielkości cząstek), a dla  $D_{90}$  wynosi 275,8 μm (90% cząstek jest mniejsza od tej średnicy i jest to wskaźnik frakcji

grubszych) badanej próbki. Przedstawione dane wskazują na dominację ziaren w ogólnej masie o średnicy poniżej 300  $\mu\text{m}$ . Wyliczona średnia szerokość rozkładu (*Span*) wynosi 1,483. Wartość poniżej 2, oznacza umiarkowanie wąski rozkład średnicy ziaren, czyli niewielkie zróżnicowanie wielkości cząstek.

**Tabela 14** Trzypunktowa specyfikacja statystyczna odpadów poflotacyjnych rudy miedzi

Wielkość ziaren	Typ odpadu poflotacyjnego				Wartość średnia
	S0	S2	S4	S6	
D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	27,3	32,6	69,1	46,8	44,0
D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	153,0	152,4	171,2	148,6	156,3
D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	288,2	266,7	292,6	255,6	275,8
D <sub>śred</sub> ( $\mu\text{m}$ )	178,1	155,2	151,9	158,5	160,9
Szerokość rozkładu	1,705	1,536	1,305	1,405	1,483

Wyniki pozostałych parametrów (gęstość właściwą, powierzchnię właściwą oraz straty prażenia), przedstawiono w tabeli 15.

**Tabela 15** Wybrane właściwości oznaczone dla próbek odpadu poflotacyjnego

Parametr	Typ odpadu poflotacyjnego				Wartość średnia
	S0	S2	S4	S6	
Gęstość właściwa ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,7	2,6	2,6	2,7	2,7
Powierzchnia właściwa (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	2,61	2,48	3,50	3,28	3,0
Strata prażenia LOI (%)	0,8	0,9	1,3	1,3	1,1

Gęstość właściwa badanych próbek odpadu mieści się w wąskim zakresie 2,6–2,7  $\text{g}/\text{cm}^3$ , co jest wartością typową dla dodatków mineralnych stosowanych w produkcji wyrobów budowlanych na bazie cementu. Tak niewielkie różnice gęstości pomiędzy próbkami S0–S6 świadczą o podobnym składzie mineralnym i braku znaczących ilości faz o skrajnie odmiennej gęstości, takich jak porowate minerały ilaste czy lekkie fazy organiczne. Z praktycznego punktu widzenia oznacza to przewidywalne zachowanie materiału w procesach dozowania, mieszania oraz zagęszczania, co jest istotne przy jego potencjalnym zastosowaniu jako składnika materiałów budowlanych. Gęstość właściwa wykonana metodą Le Chateliera charakteryzuje się błędem rzędu  $\pm 0,02$ – $0,05$   $\text{g}/\text{cm}^3$ , który wynika głównie z dokładności odczytu objętości cieczy oraz przygotowania próbki [266–268].

Zdecydowanie większe zróżnicowanie obserwuje się w przypadku powierzchni właściwej BET, której wartości wahają się od około 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$  w próbkach (S0 i S2) do ponad 3,3–3,5  $\text{m}^2/\text{g}$  w próbkach (S4 i S6). Różnice nie wynikają ze znacznie odmiennego składu fazowego w sensie mineralogicznym, co potwierdzają analizy XRD i XRF, lecz są konsekwencją różnic w cechach morfologicznych ziaren, takich jak stopień rozdrobnienia, udział frakcji pylastej, chropowatość powierzchni oraz obecność mikrospektań i porów powierzchniowych.

Dodatkowo wzrost powierzchni właściwej w próbkach S4 i S6 koreluje z podwyższoną zawartością  $\text{SO}_3$  i CaO, co może wskazywać na obecność drobnokrystalicznych faz siarczanowych lub wtórnych osadów na powierzchni ziaren, zwiększających rozwinięcie powierzchni dostępnej dla adsorpcji azotu w pomiarze BET. Tak istotne różnice powierzchni właściwej mają wyraźne znaczenie praktyczne. Materiał o wyższej powierzchni BET będzie wykazywał większe zapotrzebowanie na wodę zarobową w kompozytach cementowych, co może prowadzić do obniżenia urabialności mieszanki lub konieczności stosowania

domieszek uplastyczniających. Jednocześnie zwiększona powierzchnia kontaktu pomiędzy ziarnami odpadu a spoiwem mineralnym może sprzyjać lepszemu zagęszczeniu mikrostruktury stwardniałego kompozytu, szczególnie gdy odpad pełni funkcję wypełniacza. Z tego względu próbki o wyższej powierzchni właściwej mogą być preferowane w zastosowaniach wymagających poprawy szczelności i mikrostruktury, natomiast próbki o niższej powierzchni BET będą korzystniejsze tam, gdzie kluczowa jest dobra urabialność i ograniczenie zużycia wody. Mimo relatywnie niskich wartości powierzchni właściwej, wynoszącej ponad  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  (w próbkach S0 oraz S2), badanie BET wnosi istotne informacje poznawcze. Nie służy w tym przypadku do identyfikacji materiału jako reaktywnego dodatku mineralnego o charakterze pucolanowym, lecz pozwala na ilościową ocenę stopnia rozdrobnienia i rozwinięcia powierzchni ziaren, co ma bezpośrednie przełożenie na zachowanie materiału w kompozytach cementowych. BET umożliwia również porównanie partii odpadu pomiędzy sobą oraz ocenę ich jednorodności, co jest kluczowe przy formułowaniu rekomendacji technologicznych i skalowaniu zastosowania odpadu poflotacyjnego w praktyce inżynierskiej. W przypadku powierzchni właściwej BET typowa niepewność pomiaru dla materiałów o niskiej powierzchni wynosi około  $\pm 5\text{--}10\%$ , co przy wartościach rzędu  $2\text{--}3 \text{ m}^2/\text{g}$  oznacza możliwą różnicę absolutną na poziomie  $\pm 0,2\text{--}0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Przedstawione dane sugerują, że w przypadku zastosowania badanego odpadu jako nowego rodzaju dodatku mineralnego, dodatkowy proces mielenia mechanicznego pozwoliłoby uzyskać jednorodny materiał o stopniu rozdrobnienia zbliżonym do wymiarów ziaren cementu.

Strata prażenia, mieszcząca się w zakresie  $0,8\text{--}1,3\%$ , wskazuje na niewielką zawartość składników lotnych, takich jak substancje organiczne oraz częściowo związana woda krystalizacyjna faz siarczanowych. Wzrost wartości LOI w próbkach (S4 i S6) koreluje z podwyższoną zawartością  $\text{SO}_3$  oraz większą powierzchnią właściwą, co sugeruje obecność drobnoziarnistych, częściowo uwodnionych faz wtórnych lub większy udział adsorbowanej wilgoci na rozwiniętej powierzchni ziaren. Z praktycznego punktu widzenia niska wartość LOI jest korzystna, ponieważ oznacza dobrą stabilność termiczną i chemiczną materiału oraz brak istotnych ilości składników, które mogłyby negatywnie wpływać na proces hydratacji cementu. Strata prażenia LOI, wykonywana metodą wagową, obarczona jest zwykle błędem około  $\pm 0,05\text{--}0,1\%$ , zależnym od dokładności wagi oraz stabilności warunków pieca.

W konsekwencji, połączenie wyników gęstości właściwej, powierzchni BET i LOI wskazuje, że badany odpad poflotacyjny jest materiałem fizycznie stabilnym, o umiarkowanie rozwiniętej powierzchni i niewielkiej zawartości składników lotnych, przy czym obserwowane różnice powierzchni powinny być uwzględnione przy projektowaniu receptur kompozytów cementowych oraz przy doborze zakresu jego stosowania.

## 9.2. Cementy powszechnego użytku

Ze względu na próbę oceny wpływu dodatku w postaci odpadów poflotacyjnych rudy miedzi na kompozyty cementowe konieczne jest przeanalizowanie i wytypowanie optymalnego rodzaju cementu stanowiącego jeden z głównych składników. Dlatego w I etapie badawczym zastosowano trzy rodzaje cementu. Ich skład chemiczny podano w tabeli 16. Zastosowane cementy spełniają wymagania normy PN-EN 197-1 [8] i są dopuszczone do obrotu handlowego w budownictwie.

- **CEMI 42,5 R** – cement portlandzki o klasie wytrzymałości na ściskanie  $42,5 \text{ MPa}$  i wysokiej wytrzymałości wczesnej (R). Główne składniki: klinkier portlandzki (95% m/m) oraz regulator czasu wiązania (do 5%).

- **CEM II/B-V 42,5 R** - cement portlandzki popiołowy klasy wytrzymałościowej 42,5 MPa o wysokiej wytrzymałości wczesnej (R). Główne składniki: klinkier portlandzki (65÷79% m/m), popiół lotny krzemionkowy (21÷35%) oraz regulator czasu wiązania (siarczan wapnia).
- **CEM III/A 42,5 L** – cement hutniczy klasy wytrzymałościowej 42,5 MPa o niskim narastaniu wytrzymałości wczesnej (L). Główne składniki: klinkier portlandzki (35÷64% m/m), granulowany żużel wielkopiecowy (36÷65%) oraz regulator czasu wiązania (siarczan wapnia).

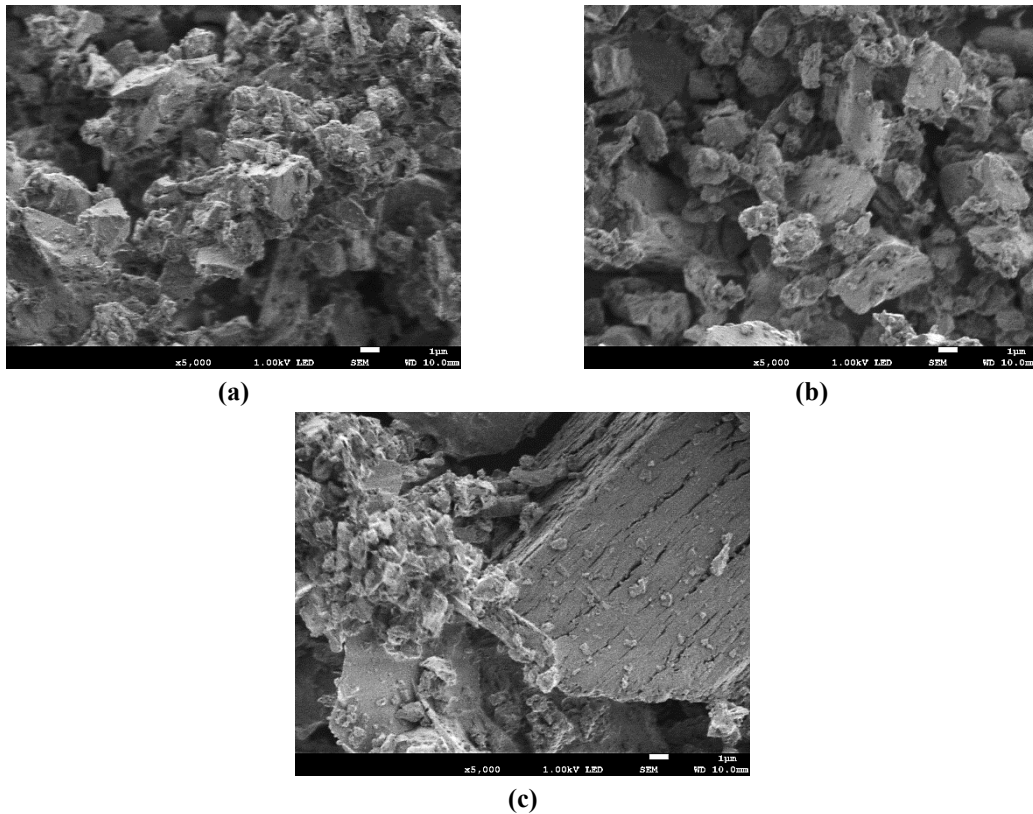
Ich skład chemiczny podano w tabeli 16. W opisie zjawisk towarzyszących hydratacji minerałów klinkierowych istotną rolę pełnią dodatki mineralne. Na proces hydratacji spoiwa mineralnego z udziałem cementu: CEM II/B-V 42,5 R i CEM II/A 42,5 L ma wpływ rodzaj dodatku. W skład wytypowanych cementów wchodzi oddany poniżej składnik nieklinkierowy:

- popiół lotny (V) – podstawowy składnik cementu portlandzkiego wieloskładnikowego (CEM II) i pucolanowego (CEM IV).
- granulowany żużel wielkopiecowy (S) – podstawowy składnik cementu hutniczego (CEM III)

Popiół lotny wykazuje charakter pucolanowy, wynikający z jego składu chemicznego – zawiera aktywną krzemionkę i/lub tlenek glinu. Zmieszany z klinkierem portlandzkim, powstały cement po dodaniu wody reaguje z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (powstałym z hydratacji faz klinkierowych z utworzeniem dodatkowych składników wiążących [117]). Granulowany żużel wielkopiecowy, ma utajone właściwości hydrauliczne. Zmieszany z klinkierem portlandzkim i wodą, wiąże i twardnieje, gdzie w reakcji chemicznej powstają takie same hydraty jak w przypadku cementu portlandzkiego.

#### 9.2.1. Mikroskopowa ziaren cementów – SEM

Morfologię struktury powierzchni ziaren, wybranych cementów powszechnego użytku, zastosowanych w pracy, przedstawiono na rys. 10.



**Rysunek 10** Obrazy mikroskopowe ziaren cementów powszechnego użytku: (a) CEM I 42,5R; (b) CEM II/B-V 42,5R oraz (c) CEM III/A 42,5L zastosowane w badaniach; powiększenie x5000

Rys. nr 10 przedstawia morfologię struktury cząstek trzech rodzajów cementów powszechnego użytku. Widoczne są cząstki o nieregularnym kształcie, typowe dla materiałów otrzymywanych w procesie klinkeryzacji i mielenia. Wyraźne różnice wynikają z odmiennego składu fazowego, w zależności od rodzaju składnika nieklinkierowego. W przypadku cementu CEM I 42,5R ziarna mają ostre krawędzie oraz wyraźnie rozwiniętą, chropowatą powierzchnię. Dominują cząstki o nieregularnej geometrii, często o blokowym charakterze, co jest typowe dla ziaren klinkierowych bogatych w fazy: alit ( $C_3S$ ) i belit ( $C_2S$ ). Powierzchnia ziaren wykazuje liczne mikro-nierówności i drobne odpryski, będące efektem intensywnego mielenia klinkieru, co sprzyja wysokiej reaktywności cementu i odpowiada za szybki przyrost wytrzymałości charakterystyczny dla klasy „R”. Widoczne są także drobniejsze ziarna przylegające do większych. Taka struktura/morfologia ziaren ma wpływ na proces hydratacji, gdzie zwiększona powierzchnia właściwa ma wpływ na intensywność przechodzenia jonów do fazy ciekłej spoiwa mineralnego.

Cement CEM II/B-V 42,5R, z udziałem popiołu lotnego, charakteryzuje się bardziej zróżnicowaną morfologią. Oprócz kanciastych ziaren klinkierowych widoczne są nieliczne cząstki o bardziej zaokrąglonych kształtach (sferycznych) oraz gładziej powierzchniach, które wynikają z charakteru kształtu ziaren popiołu lotnego krzemionkowego. Cząstki te często tworzą skupiska i agregaty osadzone pomiędzy ziarnami klinkieru, co nadaje strukturze badanego cementu bardziej niejednorodny charakter. Krawędzie są mniej ostre. Taka morfologia wskazuje na potencjalnie mniejszą reaktywność początkową w porównaniu z CEM I, jednak jednocześnie sprzyja efektowi wypełnienia i poprawie upakowania ziaren, co w późniejszym okresie hydratacji prowadzi do zagęszczenia mikrostruktury spoiwa mineralnego i ma wpływ na m.in. rozwój wytrzymałości mechanicznych w późniejszych okresach dojrzewania materiałów z udziałem badanego cementu.

Odmianą mikrostrukturę prezentuje cement CEM III/A 42,5 L, który w swoim składzie zawiera granulowany żużel wielkopiecowy. Mikroskopowy obraz pokazuje obecność większych, płytkowych lub masywnych cząstek o względnie gładkich, warstwowych powierzchniach, kontrastujących z drobnymi, nieregularnymi ziarnami klinkieru portlandzkiego. Struktura tych ziaren jest bardziej zwarta i mniej chropowata, co jest charakterystyczne dla amorficznej natury żużla. Widoczne są także fragmenty o wyraźnie łupliwej teksturze, z płaskimi powierzchniami przełamu, co potwierdza obecność faz o mniejszym stopniu krystaliczności. Tego typu morfologia wskazuje na wolniejszą kinetykę reakcji z wodą w początkowym okresie hydratacji, co jest zgodne z niższą wczesną wytrzymałością cementów hutniczych i ich oznaczeniem – odmiana „L”. Jednocześnie obecność drobnych cząstek otaczających większe ziarna sugeruje korzystne warunki do stopniowej aktywacji żużla w środowisku alkalicznym.

### 9.2.2. Analiza składu chemicznego – XRF

Skład chemiczny cementów określono metodą XRF. Sposób przygotowanie próbek był analogiczny, jak w przypadku przygotowania poflotacyjnego odpadu rudy miedzi. Metodę oraz błąd pomiarowy oznaczania przedstawiono w podrozdziale 8.2.1.

**Tabela 16** Skład chemiczny cementów zastosowanych w badaniach

Związek chemiczny	Rodzaj cementu		
	CEM I 42,5R	CEM II/B-V 42,5 R	CEM III/A 42,5 L
	Zawartość % mas.		
CaO	67,9	52,8	54,3
SiO <sub>2</sub>	15,7	23,0	26,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	10,7	6,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	5,2	2,3
SO <sub>3</sub>	4,0	3,1	3,7
MgO	1,5	1,6	4,0
K <sub>2</sub> O	0,8	1,3	0,5
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,8	0,4
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,7	0,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	0,2	0,1
MnO	0,2	0,1	0,3
Cl <sup>-</sup>	0,1	0,2	0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,0	0,0
ZnO	0,05	0,1	0,0
CuO	0,02	0,0	0,0

Biorąc pod uwagę skład chemiczny najwyższą zawartością CaO charakteryzuje się CEM I 42,5 R (67,9%) w stosunku do dwóch pozostałych CEM II/B-V 42,5 R (52,8%) oraz CEM III/A 42,5 R (54,3%) w ogólnej masie analizowanych cementów. Udział dodatków mineralnych w dwóch ostatnich cementach skutkuje wyższą zawartością SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odpowiednio o: 46,5% i 71% oraz 132,6% i 50% w ogólnej masie badanych cementów. Wzrost wymienionych dwóch tlenków ma wpływ na inicjację, rozpuszczanie oraz krystalizację produktów hydratacji spoiwa mineralnego w zaprojektowanych kompozytach cementowych, w tym na parametry użytkowe. Zawartość pozostałych tlenków jest na zbliżonym poziomie.

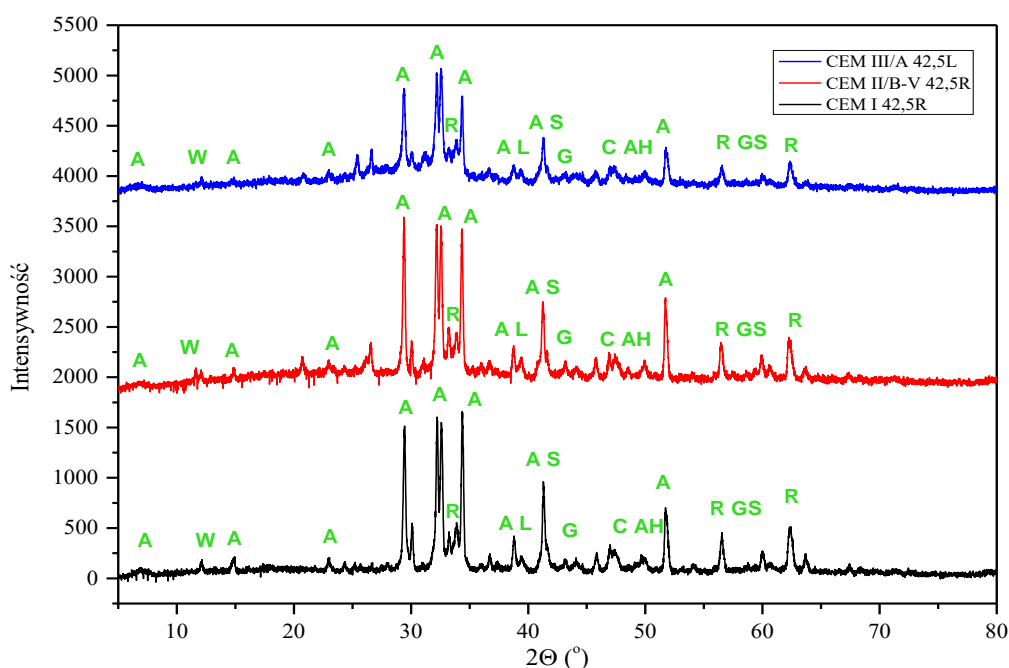
W przypadku cementu CEM II/B-V 42,5R obserwuje się wyraźne obniżenie zawartości głównych tlenków. Taki skład chemiczny jest charakterystyczny dla cementów zawierających dodatek w postaci popiołu lotnego krzemionkowego, który wzbogaca materiał w tlenki krzemu i glinu, a jednocześnie obniża zawartość faz klinkierowych. Podwyższona zawartość alkaliów (Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O) również może być powiązana

z obecnością popiołu lotnego i ma wpływ na szybkość rozpuszczania jonów zawartych w ziarnach dodatku mineralnego i ich przechodzenia do fazy ciekłej.

Cement hutniczy CEM III/A 42,5L charakteryzuje się najwyższą zawartością SiO<sub>2</sub> (26,9%), co jednoznacznie wskazuje na znaczny udział granulowanego żużla wielkopiecowego. Zwraca uwagę również podwyższona zawartość MgO (4,0%), typowa dla żużli hutniczych, oraz niższa zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,3%) w porównaniu do dwóch pozostałych cementów. Granulowany żużel wielkopiecowy odpowiednio rozdrobniony i aktywowany (aktywność zależy od jego zasadowości, która wzrasta wraz ze wzrostem zawartości CaO w składzie) wykazuje właściwości wiążące, tzn. po dodaniu wody, wiąże i twardnieje analogicznie jak cement portlandzki. Proces hydratacji wytypowanego cementu jest bardziej złożony niż proces hydratacji faz klinkierowych cementu bez udziału dodatków mineralnych, jednak produkty reakcji są podobne, głównie uwodnione krzemiany i gliniany wapnia, których powstanie jest związane ze składem tego dodatku oraz klinkieru portlandzkiego.

### 9.2.3. Analiza składu fazowego – XRD

Analiza składu fazowego wskazuje na zróżnicowaną intensywność pików dyfrakcyjnych w zależności od rodzaju cementu. Przykładowo, w CEM I 42,5R widoczna jest większa intensywność wysokości pików dotycząca czterech faz klinkierowych w stosunku do CEM II/B-V 42,5 R oraz CEM III/A 42,5 R, gdzie udział popiołu lotnego krzemionkowego oraz żużla wielkopiecowego ogranicza udział klinkieru portlandzkiego w badanych cementach.



**Rysunek 11** Dyfraktogramy XRD cementów zastosowanych w badaniach własnych

**Objaśnienie:** A – alit, L – Belit, W – Brownmillerit, R – glinian trójwapnia, C – kalcyt, G – gips, GS – jednowodny siarczan wapnia, AH – anhydryt

Analiza składu fazowego przeprowadzona metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdza wnioski wynikające z badań chemicznych. Na dyfraktogramach wszystkich cementów zidentyfikowano podstawowe fazy klinkierowe: alit (C<sub>3</sub>S), belit (C<sub>2</sub>S), glinian trójwapnia (C<sub>3</sub>A) oraz glinożelazian wapnia (C<sub>4</sub>AF), a także

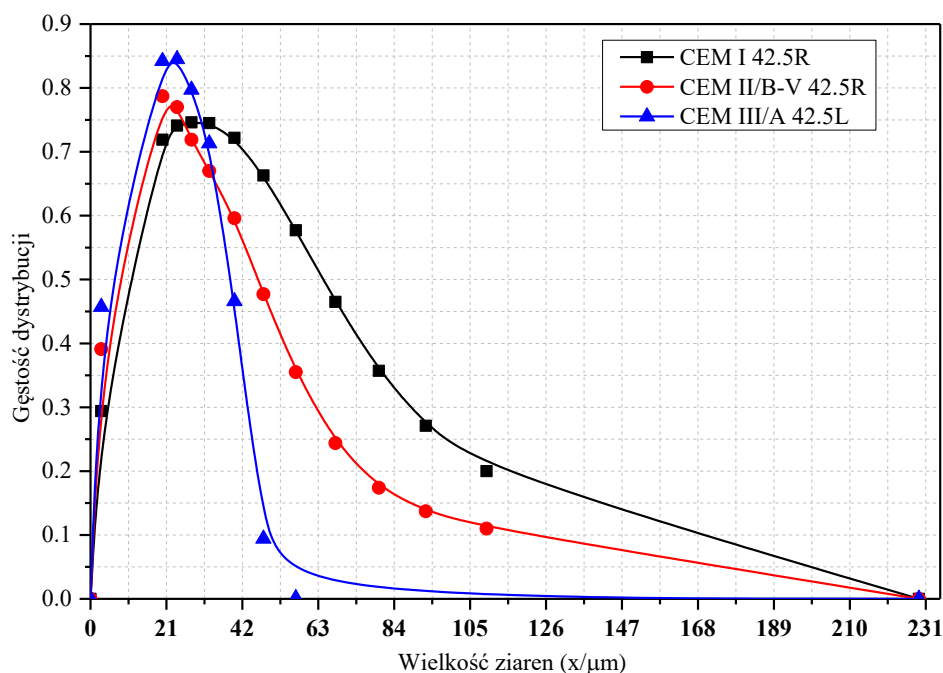
fazy siarczanowe: gips (w formie jednowodnego siarczanu wapnia i anhydrytu), rys. 11. W cemencie CEM I 42,5R obserwuje się najwyższą intensywność pików dyfrakcyjnych przypisaną fazie alitu i belitu, co jednoznacznie wskazuje na wysoki udział klinkieru portlandzkiego oraz dominację faz odpowiedzialnych za szybki przyrost wytrzymałości. Widoczna jest również obecność kalcytu, który może pochodzić zarówno z dodatków technologicznych, jak i z częściowej karbonatyzacji materiału.

W przypadku cementu CEM II/B-V 42,5R intensywność pików faz klinkierowych jest wyraźnie niższa, co wynika z ograniczenia zawartości klinkieru, spowodowanej udziałem popiołu lotnego. Dyfraktogram wykazuje słabsze sygnały dwóch faz klinkierowych. Udział faz amorficznych, charakterystycznych dla popiołów lotnych, nie jest bezpośrednio widoczny w analizie XRD, lecz wpływa na obniżenie intensywności pików krystalicznych. Podobna tendencja, jeszcze silniej zaznaczona, występuje w cemencie CEM III/A 42,5 L, gdzie wysoki udział żuźla wielkopieczowego skutkuje dalszym spadkiem intensywności pików związanych z fazami klinkierowymi oraz relatywnie większym udziałem faz słabo krystalicznych.

Podsumowując, uzyskane wyniki badań (metodą XRF i XRD) wykazują wyraźną korelację pomiędzy składem chemicznym a fazowym badanych cementów. Wysoka zawartość CaO w cemencie CEM I 42,5R odpowiada wysokiemu udziałowi alitu i belitu, co przekłada się na dominację faz klinkierowych w obrazie dyfrakcyjnym. Z kolei zwiększona zawartość SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgO w cementach CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5 L jest bezpośrednio związana z obecnością dodatków mineralnych (popiołu lotnego i żuźla), które obniżają udział klinkieru portlandzkiego i prowadzą do zmniejszenia intensywności jego charakterystycznych faz w analizie XRD. Tym samym skład chemiczny determinuje strukturę fazową cementów, a oba rodzaje analiz wzajemnie się uzupełniają, umożliwiając pełną charakterystykę badanych materiałów wiążących.

#### 9.2.4. Wybrane właściwości fizyczne cementów

Rozkład wielkości ziaren cementów przedstawiono na rys. 12. Natomiast trzypunktową specyfikację statystyczną zamieszczono w tabeli 17.



**Rysunek 12** Rozkład wielkości ziaren cementów: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5L

Wielkość cząstek ( $x$ ) CEM I 42,5R waha się od 5  $\mu\text{m}$  do 80  $\mu\text{m}$  (ponad 99% objętości). Dominującą frakcją (o zawartości 59% v/v) ziarnową badanego cementu są ziarna o wymiarach 20  $\mu\text{m}$ . Dane przedstawione na rys. 9 oraz na rys. 12 wskazują, że stopień rozdrobnienia materiału badawczego (PFW) jest niższy w stosunku do wielkości ziaren badanych cementów. Odmienny skład ziarnowy PFW może wpływać na kinetykę rozpuszczania ziaren w fazie ciekłej oraz krystalizację związków w przestrzeniach międzyziarnowych spoiwa mineralnego, w tym krystalizacją oraz rodzajem związków chemicznych, co może mieć wpływ na parametry użytkowe np. obniżenie wytrzymałości mechanicznej zaprojektowanych kompozytów cementowych. Udział ziaren o średnicy w zakresie od 18 do 40  $\mu\text{m}$  w badanych cementach wynosi odpowiednio: 84,6% (dla CEM I 42,5R), 85,7% (dla CEM II/B-V), oraz 97,3% (dla CEM III/A) w ich całkowitej objętości. Nie zarejestrowano udziału ziaren o średnicy powyżej 150  $\mu\text{m}$ , w żadnym z badanych cementów.

**Tabela 17** Trzy punktowa specyfikacja statystyczna cementów zastosowanych w badaniach własnych

Wielkość ziaren	CEM I 42,5R	CEM II/B-V 42,5R	CEM III/A 42,5L
$D_{10}$ (mm)	3,6	3,4	3,0
$D_{50}$ (mm)	16,1	14,9	12,8
$D_{90}$ (mm)	47,7	48,0	30,4
$D_{\text{śred}}$ (mm)	21,6	21,7	14,7
Szerokość rozkładu	2,739	2,993	2,141

Laseroowa analiza uziarnienia cementów zastosowanych w badaniach własnych dostarcza istotnych informacji na temat charakteru rozkładu wielkości cząstek, który w znacznym stopniu determinuje właściwości reologiczne spoiwa mineralnego, kinetykę hydratacji oraz rozwój wytrzymałości mechanicznej. Trzypunktowa specyfikacja statystyczna, obejmująca wartości  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  oraz średnią średnicę ziaren, pozwala na porównanie stopnia rozdrobnienia oraz jednorodności uziarnienia poszczególnych rodzajów

cementów. W przypadku cementu CEM I 42,5R rozkład uziarnienia charakteryzuje się wartością  $D_{10}$  równą  $3,6 \mu\text{m}$ , co oznacza, że 10% objętości ziaren stanowią cząstki drobniejsze od tej wartości. Świadczy to o obecności frakcji drobnych cząstek, sprzyjających szybkiemu zwilżaniu i intensywnemu przebiegowi początkowych reakcji hydratacji. Mediana rozkładu ( $D_{50} = 16,1 \mu\text{m}$ ) wskazuje na typowy dla cementów portlandzkich stopień zmielenia, zapewniający kompromis pomiędzy reaktywnością a urabialnością. Wartość  $D_{90}$  na poziomie  $47,7 \mu\text{m}$  dowodzi obecności stosunkowo grubej frakcji ziaren, która wpływa na wydłużenie czasu hydratacji części materiału i może korzystnie oddziaływać na ograniczenie nadmiernego zapotrzebowania na wodę. Średnia średnica ziaren ( $21,6 \mu\text{m}$ ) potwierdza umiarkowanie szeroki rozkład uziarnienia, charakterystyczny dla cementów o wysokiej zawartości klinkieru portlandzkiego.

Cement CEM II/B-V 42,5R wykazuje bardzo zbliżoną wartość średniej średnicy ziaren ( $21,7 \mu\text{m}$ ), jednak analiza parametrów  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  i  $D_{90}$  ujawnia pewne różnice w kształcie krzywej uziarnienia. Niższa wartość  $D_{10}$  ( $3,4 \mu\text{m}$ ) wskazuje na nieco większy udział frakcji najdrobniejszej w porównaniu do CEM I, co można wiązać z obecnością drobnoziarnistych popiołów lotnych krzemionkowych. Mediana rozkładu ( $D_{50} = 14,9 \mu\text{m}$ ) jest niższa niż w cemencie portlandzkim, co sugeruje ogólnie drobniejsze zmielenie lub większy udział składników o mniejszej średnicy cząstek. Jednocześnie wartość  $D_{90}$  ( $48,0 \mu\text{m}$ ) pozostaje na poziomie porównywalnym z CEM I, co świadczy o zachowaniu znacznej frakcji ziaren grubych. Taki rozkład uziarnienia można określić jako bardziej rozciągnięty, z jednoczesnym udziałem bardzo drobnych i stosunkowo grubych cząstek, co sprzyja lepszemu upakowaniu ziaren, ale może również wpływać na zwiększone zapotrzebowanie na wodę zarobową.

Największe różnice w uziarnieniu zaobserwowano w przypadku cementu CEM III/A 42,5L. Wartość  $D_{10}$  równa  $3,0 \mu\text{m}$  wskazuje na wyraźnie większy udział frakcji bardzo drobnej, typowej dla cementów zawierających dodatek żużla wielkopiecowego o wysokim stopniu zmielenia. Mediana rozkładu ( $D_{50} = 12,8 \mu\text{m}$ ) jest istotnie niższa niż w pozostałych cementach, co świadczy o ogólnie drobniejszym uziarnieniu całego materiału. Jednocześnie wartość  $D_{90}$  ( $30,4 \mu\text{m}$ ) jest zdecydowanie niższa, co oznacza ograniczony udział frakcji grubej i bardziej wąski zakres uziarnienia. Średnia średnica ziaren na poziomie  $14,7 \mu\text{m}$  potwierdza, że CEM III/A jest cementem najdrobniej zmielonym spośród analizowanych materiałów. Wyliczony zakres rozkładu ziaren na podstawie przedstawionych danych statystycznych dla badanych cementów mieści się w przedziale od 2,141 do 2,993 i jest wyższy od tej uzyskanej dla badanego odpadu (tabela 17).

Tak zróżnicowane uziarnienie ma także znaczenie w technologii materiałów wiążących. Cementy (CEM I i CEM II/B-V), o wąskim rozkładzie wielkości cząstek, charakteryzują się zazwyczaj umiarkowaną szybkością hydratacji oraz korzystnym bilansem pomiędzy wczesną wytrzymałością a urabialnością mieszanki. Natomiast drobniejsze i bardziej jednorodne uziarnienie cementu CEM III/A sprzyja zwiększonej powierzchni właściwej, co może prowadzić do wyższego zapotrzebowania na wodę oraz intensywniejszego przebiegu reakcji w początkowym okresie hydratacji, przy jednocześnie wolniejszej przyroście wytrzymałości wczesnej, charakterystycznym dla cementów hutniczych. Wybrane właściwości fizyczne cementów zastosowanych w pracy, przedstawiono w tabeli 18.

**Tabela 18** Wybrane właściwości fizyczne cementów: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R, CEM III/A 42,5L

Parametr	CEM I 42,5R	CEM II/B-V 42,5R	CEM III/A 42,5L
Gęstość właściwa ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3,1	2,9	3,0
Powierzchnia właściwa (BET), ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1,7	2,2	1,6
Strata prażenia LOI (%)	3,1	4,2	1,4

Wyniki badań, pokazują, że badane odpady wykazują niższą gęstość właściwą niż opisane wyżej cementy komercyjne. Różnicę między powierzchniami badanymi próbek mierzonymi metodą (BET) można przypisać porowatości i chropowatości powierzchni ich cząstek. Pomimo, że zarówno odpad poflotacyjny jak i cementy były mielone w młynach kulowych, różnią się stopniem rozdrobnienia. Straty prażenia cementów mieszczą się w przedziale od 1,5 do 3,1% i są wyższe w stosunku do badanego materiału.

### 9.3. Podsumowanie charakterystyki materiałów

Analiza chemiczna wskazuje, że badany odpad PFW jest materiałem krzemianowo-wapniowym. Dominującymi tlenkami są  $\text{SiO}_2$  (średnio 61,6%) oraz  $\text{CaO}$  (19,0%). W przeciwieństwie do mikrokrzemionki, która jest niemal czystym, amorficznym dwutlenkiem krzemu, PFW ma bardziej złożony skład. Suma kluczowych tlenków ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wynosi w nim 69,2%. Ze względu na stosunkowo niską zawartość tlenku glinu (5,6%) materiał ten minimalnie nie spełnia restrykcyjnych wymagań dla popiołu lotnego krzemionkowego (wymagane  $>70\%$  wg EN 450-1). Biorąc pod uwagę amerykańską normę ASTM C618, sumy wymienionych trzech tlenków przekraczają wymagany próg 50%. Pod względem składu chemicznego PFW sytuuje się pomiędzy popiołem lotnym wapiennym (klasa C) a granulowanym żużlem wielkopieczowym. Analiza XRD potwierdza, że głównymi fazami strukturalnymi są dobrze wykryształizowany kwarc, kalcyt i anhydryt. Taki skład stwarza wysoki potencjał do uczestnictwa w procesach hydratacji – wysoki udział  $\text{CaO}$  predysponuje odpad do aktywnego budowania faz C-S-H i portlandytu. Ważnym aspektem środowiskowym jest wymywalność metali ciężkich. Badania ługowania potwierdziły, że pomimo zwiększonej mobilności jonów w środowisku kwaśnym, odpady te klasyfikuje się jako inne niż niebezpieczne i obojętne, co stwarza możliwość do ich bezpiecznego wykorzystania w materiałach budowlanych.

Kluczowe różnice pomiędzy badanym odpadem a cementami powszechnego użytku (CEM I, CEM II/B-V, CEM III/A) najbardziej widoczne są w składzie chemicznym. Cementy charakteryzują się znacznie większą zawartością tlenku wapnia (powyżej 50%), oraz zdecydowanie mniejszą zawartością tlenku krzemu (do 27%). Widoczne są także różnice na poziomie fizycznym i morfologicznym. Obrazy SEM ukazują ziarna PFW jako nieregularne, zaokrąglone, o silnie chropowatej i porowatej powierzchni z mikropęknięciami. Powoduje to, że mimo znacznie grubszego uziarnienia, PFW charakteryzuje się wyższą powierzchnią właściwą BET (2,5–3,5  $\text{m}^2/\text{g}$ ) niż cementy (1,6–2,2  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Cząstki cementu (np. CEM I) posiadają ostre krawędzie i blokowy charakter, typowy dla klinkieru. Odpad poflotacyjny wykazuje niższą gęstość (2,6–2,7  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) w porównaniu z cementami komercyjnymi (2,9–3,1  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Uziarnienie jest najistotniejszą różnicą technologiczną. Cementy charakteryzują się bardzo drobnym przemiałem ( $D_{50}$  od 12,8  $\mu\text{m}$  dla CEM III do 16,1  $\mu\text{m}$  dla CEM I). Badany odpad jest materiałem znacznie grubszym – mediana jego rozkładu  $D_{50}$  wynosi aż 156,3  $\mu\text{m}$ . Brak znaczącego udziału frakcji ultradrobnej (poniżej 18  $\mu\text{m}$ ) w surowym odpadzie może stanowić czynnik hamujący jego wczesną reaktywność. Pomimo obecności większych frakcji ziarnowych, wysoka zawartość  $\text{CaO}$  pozwala przypuszczać, że PFW w dłuższym okresie dojrzewania może

wejść w reakcję z wodorotlenkiem wapnia. Spowoduje to dogęszczenie struktury porowatej dodatkową ilością fazy C-S-H. Niejednorodne, chropowate powierzchnie ziaren PFW mogą stanowić centra adhezji i nukleacji dla tworzących się hydratów, wzmacniając strefę przejściową kruszywo-matryca.

## 10. I etap badań: Badanie wpływu odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (PFW) na konsystencję i kinetykę wiązania; aktywność w środowisku cementu oraz aktywność pucolanową

### 10.1. Wpływ odpadów poflotacyjnych rudy miedzi na konsystencję oraz początek czasu wiązania kompozytów w zależności od rodzaju cementu

Zapotrzebowanie na wodę, niezbędną do uzyskania konsystencji normowej, jest kluczowym parametrem fizycznym spoiw, silnie zróżnicowanym w zależności od rodzaju cementu. Optymalna ilość wody zarobowej nie tylko determinuje urabialność mieszanki, ale również bezpośrednio kształtuje stosunek wodno-cementowy, rzutując na końcową wytrzymałość na ściskanie kompozytu.

Wyniki badań dotyczące wymaganej ilości wody potrzebnej do uzyskania konsystencji normowej (zgodnie z EN 196-3 [251]) na bazie sporządzonych zaczynów cementowych w zależności od rodzaju cementu, bez i z udziałem badanego odpadu przedstawiono w tabeli 19.

**Tabela 19** Zapotrzebowanie na wodę w zaczynach cementowych z odpadami poflotacyjnymi rudy miedzi

Zawartość odpadu (%)	Ilość wody potrzebna do uzyskania standardowej konsystencji (g) (Zawartość wody w zaczynie)		
	CEM I 42,5% R	CEM II/B-V 42,5R	CEM III/A 42,5L
0	146,2 (32,5%)	159,5 (35,4%)	152,1 (33,8%)
5	148,7 (33,0%)	157,6 (35,0%)	155,4 (34,5%)
10	157,4 (35,0%)	158,3 (35,3%)	157,9 (35,1%)
20	155,1 (34,5%)	157,3 (35,0%)	156,8 (34,8%)
40	127,3 (28,3%)	128,6 (28,6%)	129,3 (28,7%)

W zaczynach referencyjnych, obserwuje się wyraźne zróżnicowanie zapotrzebowania na wodę w zależności od rodzaju cementu. Cement CEM II/B-V wykazuje największe zapotrzebowanie na wodę (159,5 g) w stosunku do CEM I oraz CEM III, do uzyskania konsystencji normowej. Udział popiołu lotnego krzemionkowego zastępującego klinkier portlandzki, powoduje wzrost absorpcji wody na powierzchni cząstek w cemencie. Wzrost zapotrzebowania na wodę ma wpływ na rozpuszczanie jonów i kinetykę ich przechodzenia do fazy ciekłej w zaczynie, w tym na początek czasu ich wiązania. Cement CEM III/A z udziałem żużła wielkopieczowego, wymaga 152,1 g wody, a cement CEM I – 146,2 g do uzyskania konsystencji normowej. Udział żużła wielkopieczowego w cemencie ma wpływ na dyfuzję jonów, a szybkość rozpuszczania szklistej struktury żużła zależy od jego powierzchni właściwej oraz dostępności wody w cemencie. Biorąc pod uwagę przedstawione dane w tabeli 19, masa wody potrzebna do uzyskania konsystencji normowej zaczynów cementowych jest o 9,09% (dla CEM II/B-V) i o 4,04% (dla CEM III/A) wyższa w stosunku do wartości uzyskanej dla cementu CEM I.

Dodatek odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w ilości 5–40% masy cementu prowadzi do zmian w zawartości wody wymaganej do uzyskania konsystencji normowej. Należy zauważyć, że w niektórych przypadkach (np. CEM II/B-V) ilość wody nieznacznie maleje przy 20% zawartości PFW. Może to wynikać z częściowego wypełnienia przestrzeni międzyziarnowej, co skutkuje lepszym upakowaniem struktury i spadkiem absorpcji wody na powierzchni właściwej cementu.

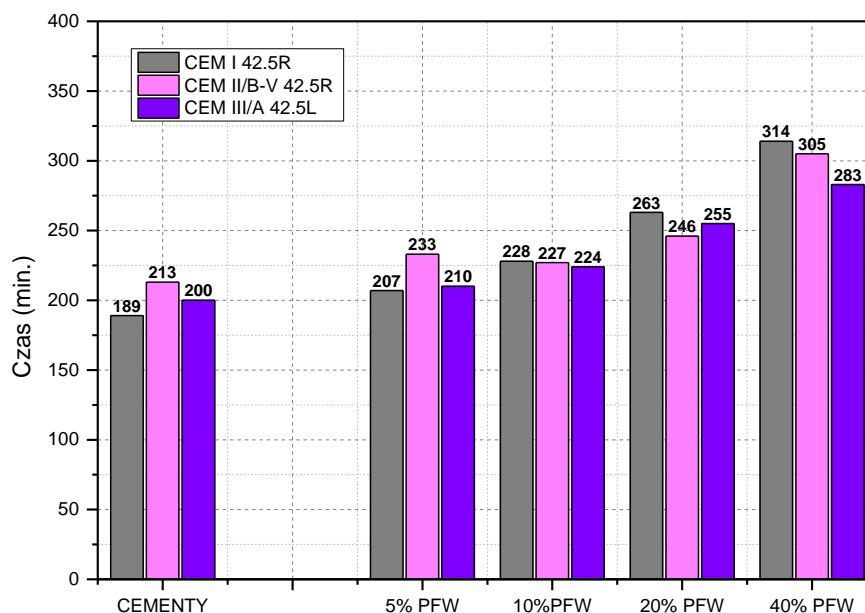
Najbardziej widoczny efekt obserwuje się przy 40% zawartości odpadu. Ilość wody potrzebnej do uzyskania konsystencji normowej spada do poziomu 127–129 g (28–29% zawartości wody w zaczynie), niezależnie od rodzaju cementu. Jest to spadek o 5–7 punktów procentowych w stosunku do zaczynów kontrolnych. Znacząca redukcja zapotrzebowania na wodę wskazuje, że przy wysokim udziale odpadu poflotacyjnego pełniącego funkcję substytutu części spoiwa, istotną rolę odgrywa powierzchnia właściwa cząstek badanego odpadu. Efekt ten jest jednak typowy dla materiałów inertnych lub o ograniczonej aktywności chemicznej – odpad może częściowo wypełniać przestrzenie międzyziarnowe i zmieniać strukturę upakowania cząstek, co ułatwia uzyskanie normowej konsystencji przy mniejszej ilości wody. Odnotowany spadek zapotrzebowania na wodę o 12,9% (CEM I), o 19,4% (CEM II/B-V) oraz o 15,0% (CEM III/A) w stosunku do zaczynów kontrolnych wskazuje, że udział 40% badanego odpadu w spoiwie, wynika z ograniczenia absorpcji wody na powierzchni cząstek, pozostając w zaczynie, co może powodować wydłużenie czasu wiązania, zdecydowanie zmniejszyć ciepło hydratacji oraz spowodować obniżenie właściwości mechanicznych sporządzonych kompozytów cementowych. Średni wymiar cząstek badanego odpadu (160,9  $\mu\text{m}$ ) jest większy od wymiaru cząstek cementów (21,6  $\mu\text{m}$  – CEM I, 21,7  $\mu\text{m}$  – CEM II/B-V oraz 14,7  $\mu\text{m}$  – CEM III/A), co ma wpływ na zróżnicowane zapotrzebowanie na wodę w zależności od ilości odpadu. Zwiększenie udziału badanego odpadu w zaczynie modyfikuje rozkład uziarnienia układu, co przekłada się na zmianę oporów tarcia wewnętrznego między cząstkami stałymi. Zjawisko to bezpośrednio determinuje zapotrzebowanie na wodę niezbędną do uzyskania konsystencji normowej.

Analizując wyniki badań zapotrzebowania na wodę w zaczynach cementowych z udziałem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi, należy uwzględnić korelacje między składem chemicznym i fazowym cementów, jak i wprowadzonego odpadu, ponieważ w istotny sposób determinują one właściwości reologiczne spoiw mineralnych. Popiół lotny krzemionkowy, będący składnikiem CEM II/B-V jest chemicznie mniej reaktywny niż klinkier, ale jego drobne cząstki znacząco zwiększają powierzchnię właściwą cementu, co powoduje wzrost początkowego zapotrzebowania na wodę w zaczynie (35,4% masy dla cementu referencyjnego). W CEM III/A cząstki żużla ograniczają udział reaktywnych faz klinkierowych, co powoduje umiarkowane zapotrzebowanie na wodę (33,8%). Odpad poflotacyjny rudy miedzi w znacznym stopniu zmienia skład chemiczny i fazowy zaczynu cementowego. Badany odpad charakteryzuje się wysokim udziałem tlenku krzemu i niewielkim udziałem metali śladowych (miedź, żelazo, siarka). Wprowadza on do układu drobne cząstki mineralne, które mechanicznie wypełniają przestrzeń między ziarnami cementu, początkowo zwiększając, a następnie wraz ze wzrostem dodawanej ilości zmniejszając efektywną powierzchnię kontaktu wody z reaktywnym klinkierem. Skutkiem tego jest spadek zapotrzebowania na wodę przy dużych zawartościach odpadu (40%), gdzie ilość wody potrzebnej do uzyskania konsystencji normowej spada do ok. 28–29%, niezależnie od rodzaju cementu.

Cementy bogate w CaO i zawierające aktywne fazy klinkierowe ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ) wymagają mniejszej ilości wody do uwodnienia tych faz, zwłaszcza gdy ich uziarnienie jest drobne. Odpad natomiast, będąc materiałem o większym wymiarze cząstek, ogranicza udział reaktywnej powierzchni kontaktu z wodą,

zwiększając w ten sposób zapotrzebowanie na wodę. Ponadto różnice w ilości faz siarczanowych cementów mogą wpływać negatywnie na wczesną reologię sporządzonych zaczynów i modyfikować efekt redukcji zapotrzebowania na wodę w obecności odpadu. Przy dużej zawartości odpadu (40%) cząstki ograniczają efektywną powierzchnię kontaktu wody z fazami klinkierowymi.

Kolejny etap badań, po wyznaczeniu wymaganej ilości wody pozwalającej uzyskać konsystencje normową, dotyczył wyznaczenia początku wiązania sporządzonych zaczynów cementowych, uwzględniającego rodzaj cementu oraz udział materiału badawczego. Badania zrealizowano zgodnie z EN 196-3 [251]. Badania przeprowadzono w temperaturze 20°C, rys. 13.



**Rysunek 13** Czas wiązania zaczynów w zależności od rodzaju cementu, bez i z udziałem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w ilościach: 5%, 10%, 20% oraz 40% masy cementu, temp. 20°C

Zaczyn cementowy sporządzony na bazie cementu portlandzkiego powoduje, że początek czasu wiązania ulega wydłużeniu z 189 do 314 minut, wraz ze wzrostem ilości materiału badawczego w temperaturze 20°C. Odnotowane opóźnienie początku wiązania w stosunku do zaczynu kontrolnego wynosi odpowiednio: 9,5% (5% PFW), 20,6% (10% PFW), 39,2% (20% PFW) oraz 66,1% (40% PFW). Zastosowanie CEM II/B-V wydłuża czas wiązania o 9,4% (5% PFW), 6,6% (10% PFW), 15,5% (20% PFW) oraz o 43,2% (40% PFW). Udział materiału badawczego w zaczynie cementowym sporządzonym na bazie cementu hutniczego wydłuża czas wiązania o 5,0% (5% PFW), 12,0% (10% PFW), 27,5% (20% PFW) oraz o 41,5% (40% PFW). W ujęciu procentowym PFW ma najmniejszy wpływ na czas wiązania CEM III/A 42,5L.

Podsumowując, odpad poflotacyjny rudy miedzi opóźnia początek czasu wiązania. Wynika to z rozpuszczalności składników w kompozycie cementowym. Intensywność rozpuszczania oraz początkowy proces wiązania sporządzonych zaczynów cementowych również są związane z charakterem zastosowanych dodatków mineralnych w badanych cementach, gdzie popiół lotny krzemionkowy wykazuje właściwości pucolanowe, a żużel wielkopiecowy właściwości hydrauliczne.

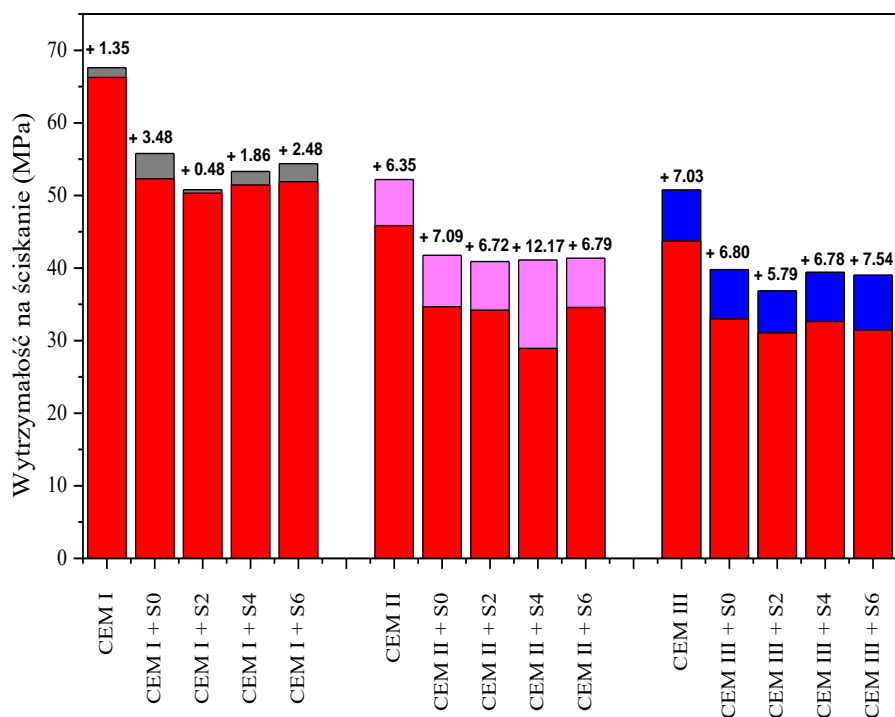
## 10.2. Badanie oddziaływania materiału badawczego z matrycą cementową – badania wytrzymałości na ściskanie

Określenie aktywności badanych odpadów poflotacyjnych w środowisku cementu wyznaczono na podstawie normy dotyczącej wyznaczania aktywności pucolanowej popiołów lotnych – EN 450-1 [255]. Decyzja wynika z faktu, że nie istnieją żadne aprobaty techniczne oraz normy dotyczące właściwości oraz wymagań związanych z odpadami poflotacyjnymi. Badanie zrealizowano w temperaturze 20°C. Zgodnie z przytoczoną normą sporządzono zaprawy cementowe kontrolne (bez udziału materiału badawczego) oraz zaprawy, w których zastąpiono 25% masy cementu, badanym materiałem. Badania aktywności odpadu poflotacyjnego w środowisku cementu, oparto na pomiarach wytrzymałości na ściskanie po 28 oraz 90 dniach dojrzewania, tabela 20 oraz rys. 14. Według cytowanej normy [255], wymagany stosunek wytrzymałości na ściskanie zaprawy ze ściśle określoną ilością badanego materiału (25% masy cementu) w stosunku do zaprawy kontrolnej powinien być po 28 dniach wyższy niż 75%, a po 90 dniach 85%. Metodę opisano w rozdziale 8.3.6. Badania zrealizowano dla trzech rodzajów cementów.

**Tabela 20** Wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych (kontrolnych) oraz z udziałem 25% masy odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (S0; S2; S4; S6) po 28 oraz 90 dniach dojrzewania (temp. 20°C) z uwzględnieniem SD – odchylenie standardowe

Czas	Rodzaj cementu	Ref.	Wytrzymałość na ściskanie (MPa)									
			SD	S0	SD	S2	SD	S4	SD	S6	SD	
28 DNI	CEM I 42,5R	66,25	1,74	52,30	1,01	50,30	1,19	51,44	0,72	51,90	0,77	
	CEM II/B-V 42,5R	45,85	2,14	34,66	1,00	34,18	1,32	28,93	0,60	34,57	0,35	
	CEM III/A 42,5L	43,72	0,72	32,99	0,74	31,06	0,85	32,63	0,98	31,47	0,80	
90 DNI	CEM I 42,5R	67,60	3,47	55,78	2,22	50,78	2,60	53,30	3,83	54,38	1,60	
	CEM II/B-V 42,5R	52,20	3,02	41,75	0,92	40,90	1,24	41,10	1,76	41,36	0,86	
	CEM III/A 42,5L	50,75	3,00	39,79	0,67	36,85	1,06	39,41	0,88	39,01	0,29	

Zastąpienie 25% masy cementu odpadami poflotacyjnymi rudy miedzi, obniża wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu, zarówno po 28, jak i 90 dniach dojrzewania, rys. 14.



**Rysunek 14** Średnia wytrzymałość na ściskanie próbek (S0, S2, S4, S6) odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w zależności od rodzaju cementu po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 20°C

Analiza składu chemicznego i mineralnego odpadu poflotacyjnego rudy miedzi pozwala sklasyfikować go jako materiał o ograniczonej aktywności pucolanowej w środowisku hydratyzującego spoiwa mineralnego. Wpływ materiału badawczego na właściwości zapraw jest uzależniony od rodzaju zastosowanego cementu. W przypadku CEM I 42,5R, który charakteryzuje się wysoką zawartością CaO oraz dominacją reaktywnych faz klinkierowych, głównie alitu i belitu, zastąpienie 25% masy cementu odpadem skutkuje wyraźnym obniżeniem wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dojrzewania. Spadek (o 21,06 – 24,08%) z poziomu 66,25 MPa w zaprawie referencyjnej do wartości rzędu 50–52 MPa w zaprawach z odpadem wynika z efektu rozcieńczenia faz wiążących. Spadek zawartości klinkieru ogranicza proces hydratacji, jego kinetykę oraz ilość produktów hydratacji. Stosunkowo niewielkie różnice pomiędzy seriami S0–S6 oraz niskie wartości odchylenia standardowego świadczą o stabilnym i powtarzalnym charakterze oddziaływania odpadu. Po 90 dniach dojrzewania zaprawy z udziałem CEM I wykazują nieznaczny przyrost wytrzymałości w stosunku do 28 dni. Wartości na poziomie 50–56 MPa nadal pozostają niższe (o 17,49 – 24,88%) w stosunku do wartości próbek kontrolnych (średnia: 67,60 MPa), co potwierdza, że odpad nie wykazuje znaczącego wzrostu aktywności chemicznej, typowej dla materiałów pucolanowych. Występuje efekt fizyczny, polegający na poprawie upakowania ziarnowego matrycy. Zachodzi powolna i ograniczona reakcja chemiczna składników mineralnych PFW z produktami hydratacji cementu. Współdziałanie tych zjawisk prowadzi do stopniowego wypełniania wolnych przestrzeni międzyziarnowych, co skutkuje niewielkim przyrostem wytrzymałości na ściskanie w późniejszych okresach twardnienia.

W przypadku CEM II/B-V sytuacja jest bardziej złożona. Cement ten zawiera popiół lotny krzemionkowy, składnik o charakterze pucolanowym, który ogranicza rozwój wytrzymałości wczesnej, ale sprzyja jej przyrostowi w późniejszym okresie dojrzewania. Zastąpienie 25% masy cementu odpadem poflotacyjnym powoduje spadek wytrzymałości po 28 dniach z 45,85 MPa do zakresu 29–35 MPa. Jest to efekt kumulacji dwóch zjawisk: rozcieńczenia klinkieru oraz wpływu odpadu o niskiej reaktywności

chemicznej. Po 90 dniach dojrzewania obserwuje się wyraźny przyrost wytrzymałości zapraw z odpadem, do poziomu około 41–42 MPa. Choć wartości te nadal są niższe od wartości próbki referencyjnej (52,20 MPa), to wzrost wytrzymałości na ściskanie wskazuje, że w tym układzie odpad nie hamuje procesów hydratacji popiołu lotnego, a jego ziarna ze względu na rozmiar, pełnią efekt wypełniający.

Podobne tendencje obserwuje się w zaprawach z udziałem CEM III/A. Cement z udziałem żużla wielkopieczowego, ogranicza rozwój wytrzymałości wczesnej, z wyraźnym wzrostem w późniejszym okresie dojrzewania. Zastąpienie 25% masy cementu odpadem powoduje spadek wytrzymałości po 28 dniach z 43,72 MPa (próba referencyjna) do około 31–33 MPa. Po 90 dniach wartości te wzrastają do poziomu 37–40 MPa, co wskazuje, że obecność odpadu nie blokuje rozpuszczania cząstek żużla w cemencie, z jednoczesnym ograniczeniem swojego wkładu chemicznego w proces hydratacji materiału wiążącego. Podobnie jak w przypadku CEM II/B-V, dominującą rolę odpadu należy przypisać efektowi fizycznemu – poprawie upakowania drobnych ziaren w matrycy zapraw cementowych, w tym ograniczonemu przechodzeniu jonów związanych ze składem odpadu do fazy ciekłej, co ma wpływ na rodzaj i ilość krystalizujących związków chemicznych w wolnych przestrzeniach międzyziarnowych.

Podsumowując, badania aktywności odpadu poflotacyjnego rudy miedzi jednoznacznie wskazują, że materiał posiada ograniczoną aktywność a jego wpływ na wytrzymałość zapraw ma charakter głównie fizyczny. Zastąpienie 25% masy cementu prowadzi do obniżenia wytrzymałości na ściskanie, wyraźnie widocznej w zaprawach z CEM I, a nieco łagodniejszego w układach zawierających popiół lotny lub żużel wielkopieczowy. W dłuższym okresie dojrzewania obserwuje się częściową kompensację strat wytrzymałości, wynikającą z rozwoju struktury matrycy i efektu wypełnienia, jednak bez wyraźnych przesłanek świadczących o wysokiej chemicznej aktywności odpadu. Oznacza to, że odpad poflotacyjny rudy miedzi może być rozpatrywany jako składnik mineralny o funkcji wypełniającej, a ich zastosowanie wymaga kompromisu pomiędzy korzyściami środowiskowymi a obniżeniem parametrów mechanicznych materiału.

Wartości współczynników aktywności pucolanowej badanego odpadu w zależności od rodzaju cementu po 28 i 90 dniach dojrzewania, zrealizowane w temperaturze 20°C przedstawiono w tabeli 21.

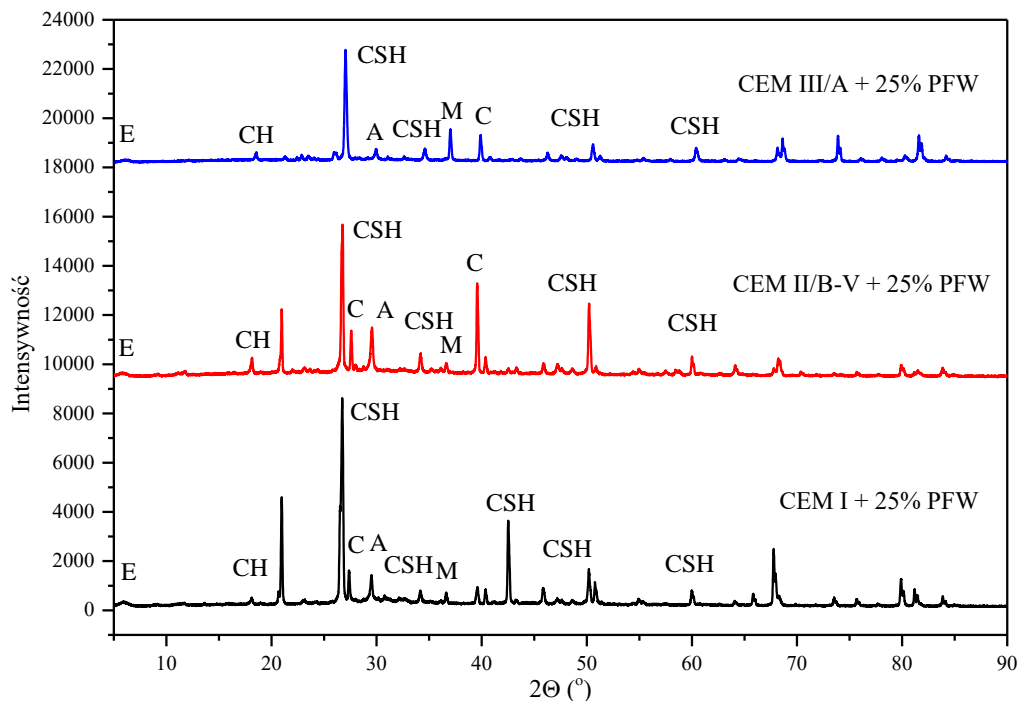
**Tabela 21** Współczynnik aktywności zapraw cementowych po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 20°C

<b>Temperatura</b>	<b>Czas dojrzewania</b>	<b>CEM I 42,5R</b>	<b>CEM II/B-V 42,5R</b>	<b>CEM III/A 42,5R</b>
20°C	28 dni	77,7%	72,1%	73,5%
	90 dni	79,3%	79,1%	76,4%

Badanie aktywności odpadu w środowisku cementów wykazało, że pomimo obiecujących wyników po 28 dniach dojrzewania, odpad nie wykazał istotnego przyrostu aktywności po 90 dniach dojrzewania. Po 28 dniach, uzyskano wymaganą wartość tylko dla zaprawy z udziałem CEM I 42,5R. Z kolei po 90 dniach dojrzewania, uzyskane wartości niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu nie spełniają wymagań. Biorąc pod uwagę normę ASTM C618 [257] wymagany wskaźnik aktywności pucolanowej dla popiołów lotnych oraz materiałów pucolanowych powinien wynosić co najmniej 75% mieszanki kontrolnej po 7 lub 28 dniach. Dane przedstawione w tabeli 21 wskazują, że wymagania spełnia zaprawa cementowa z udziałem CEM I 42,5 R – 77,7%. Przedstawione dane, stanowią nowe źródło informacji, biorąc pod uwagę, że w chwili obecnej, ten typ odpadu mineralnego nie jest uwzględniony w normach krajowych i zagranicznych, w tym nie ma sformułowanych wymagań jakie musi spełniać w przypadku jego zastosowania w przemyśle materiałów budowlanych.

### 10.3. Analiza produktów hydratacji – XRD

Zaprawy przygotowane do określenia współczynnika aktywności, z 25% udziałem PFW, dojrzewające w temperaturze 20°C, poddano badaniu składu fazowego po 90 dniach dojrzewania. Metodę przygotowania próbek opisano w rozdziale 8.2.2. Wyniki analizy rentgenowskiej przedstawiono na rysunku 15.



**Rysunek 15** Dyfraktogramy kompozytów z 25% udziałem odpadu poflotacyjnego po 90 dniach dojrzewania w temp. 20°C z udziałem cementów: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5L

**Objaśnienie:** C – kalcyt, A – anhydryt, E – ettringit, CH – portlandyt, C-S-H – uwodnione krzemiany wapnia, M – peryklaz

Dyfraktogramy XRD próbek z udziałem (CEM I 42,5 R, CEM II/B-V 42,5 R oraz CEM III/A 42,5 L), ujawniają złożony skład fazowy który jest wynikiem reakcji hydratacji pomiędzy fazami klinkieru, dodatkiem mineralnym oraz odpadem poflotacyjnym. We wszystkich próbkach dominują uwodnione krzemiany wapnia (C-S-H), którym towarzyszą portlandyt, ettringit. Najintensywniejsze refleksy opisane jako faza C-S-H wykazują charakter słabo krystaliczny lub quasi-amorficzny. Na dyfraktogramach ujawnia się ona głównie poprzez szerokie maksima dyfrakcyjne w zakresie  $2\theta \approx 27-34^\circ$  oraz  $45-52^\circ$ . Fazę CH oznaczono na podstawie refleksów w zakresie  $2\theta \approx 18^\circ$  i  $34^\circ$ . Jej intensywność jest najwyższa w próbce CEM I + 25% PFW, co jest zgodne z wysoką zawartością klinkieru portlandzkiego w tym cemencie, oraz ograniczoną aktywnością badanego odpadu poflotacyjnego. W próbkach z CEM II/B-V oraz CEM III/A obserwuje się względne obniżenie intensywności refleksów portlandytu, co wskazuje na jego częściowe zużycie w reakcjach pucolanowych i hydraulicznych, szczególnie w obecności popiołu lotnego (CEM II) oraz żużla wielkopieczowego (CEM III). Zjawisko to koreluje z bardziej wyraźnym przyrostem wytrzymałości w czasie (28 → 90 dni) dla tych cementów.

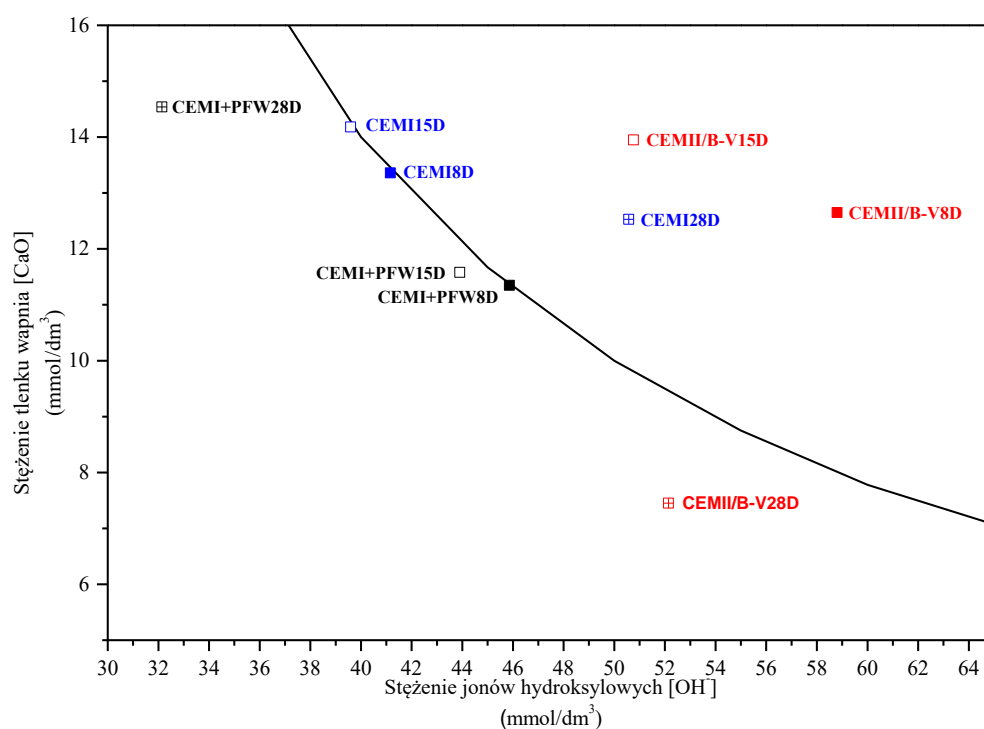
Refleksy ettringitu oznaczono w zakresie niskich kątów  $2\theta \approx 9-16^\circ$ . Jego obecność po 90 dniach dojrzewania wskazuje na stabilizację faz Aft, co jest typowe dla układów zawierających siarczan pochodzący zarówno z cementu, jak i z odpadów poflotacyjnych. Obecność kalcytu wynika zarówno z karbonatyzacji produktów hydratacji cementu, jak i z pierwotnej zawartości  $\text{CaCO}_3$  w odpadach

poflotacyjnych. Kalcyt pełni tu rolę zarówno pasywnego wypełniacza, jak i potencjalnego inicjatora produktów hydratacji, co częściowo kompensuje obniżenie zawartości klinkieru. Przesunięcia szerokich pasm dyfrakcyjnych faz C-S-H oraz/lub AFm są przypuszczalnie spowodowane obecnością jonów miedzi i cynku.

Wyniki XRD w połączeniu z wynikami wytrzymałości na ściskanie wskazują na wyraźny wpływ odpadu poflotacyjnego na rozwój mikrostruktury i właściwości mechaniczne kompozytów. Dodatek 25% PFW powoduje istotny spadek wytrzymałości zarówno po 28, jak i po 90 dniach, co jest szczególnie widoczne w przypadku CEM I, gdzie jego udział skutkuje głównie efektem rozcieńczenia klinkieru. W cementach CEM II/B-V i CEM III/A spadek wytrzymałości po 28 dniach jest wyższy. Przyrost wytrzymałości na ściskanie do 90 dni koreluje z intensywniejszym rozwojem faz C-S-H oraz redukcją portlandytu, co potwierdza udział reakcji pucolanowych lub hydraulicznych.

#### 10.4. Badanie aktywności pucolanowej materiału badawczego metodą Frattiniego

Metoda Frattiniego pozwala chemicznie określić aktywność pucolanową materiałów mineralnych. Określa zdolność materiału do wytwarzania produktów w reakcji z wodorotlenkiem wapnia. Wyniki określenia aktywności chemicznej odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w hydratyzującym spoiwie mineralnym z udziałem CEM I 42,5 R, samego cementu CEM I 42,5R oraz cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V 42,5R po 8, 15 i 28 dniach przedstawiono na rys. 16 oraz w tabeli 22.



**Rysunek 16** Krzywa nasycenia wodorotlenku wapnia wraz z naniesionymi punktami cementu CEM I, cementu z odpadem poflotacyjnym rudy miedzi (CEM I + PFW) oraz cementu portlandzkiego popiołowego (CEM II/B-V) po 8, 15 oraz 28 dniach hydratacji

**Tabela 22** Stężenia OH<sup>-</sup> i CaO oraz obliczone wartości nasycenia tlenkiem wapnia i różnicy między otrzymanym wynikiem, a wartością nasycenia dla prób: CEM I, CEM I + PFW oraz CEM II/B-V, po 8, 15 i 28 dniach hydratacji

Rodzaj próbek	Czas (dni)	OH <sup>-</sup>	CaO	CaO <sub>nas.</sub>	ΔCaO	% CaO
		mmol/dm <sup>3</sup>				
CEM I + PFW	8	45,86	11,35	11,34	-0,01	-0,09
	15	43,90	11,58	12,11	0,53	4,58
	28	32,24	14,54	20,30	5,76	39,63
CEM I	8	41,16	13,36	13,38	0,02	0,14
	15	39,59	14,18	14,23	0,05	0,38
	28	50,57	12,53	9,84	-2,69	-21,47
CEM I/B-V	8	58,80	12,65	7,99	-4,66	-36,83
	15	50,76	13,95	9,79	-4,16	-29,84
	28	52,14	7,45	9,42	1,97	26,49

Po 8 dniach hydratacji spoiwa (CEM I z udziałem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi) stężenie jonów OH<sup>-</sup> wynosi 45,86 mmol/dm<sup>3</sup>, natomiast stężenie CaO wynosi 11,35 mmol/dm<sup>3</sup>. Obliczone stężenie CaO odpowiadające nasyceniu przy tym poziomie zasadowości wynosi 11,34 mmol/dm<sup>3</sup>, a ΔCaO wynosi (-0,01 mmol/dm<sup>3</sup>). Oznacza to, że punkt pomiarowy praktycznie pokrywa się z krzywą nasycenia. Po tym czasie hydratacji odpad nie wykazuje jeszcze jednoznacznej aktywności pucolanowej. Układ znajduje się w stanie bliskim równowagi z wodorotlenkiem wapnia, co wskazuje, że reakcje pucolanowe – jeśli zachodzą – są spowolnione, co nie prowadzi do istotnego zużycia Ca(OH)<sub>2</sub>. Taki wynik jest typowy dla wielu pucolan naturalnych i sztucznych, które charakteryzują się opóźnioną reaktywnością w początkowym okresie hydratacji. Zaczyn wykonany z samego cementu portlandzkiego, po 8 dniach hydratacji osiąga zawartość tlenu wapnia wynoszącą 0,14%. Wartość ta oznacza, że punkt pomiarowy znajduje się praktycznie na krzywej pomiarowej, co wskazuje stan bliski równowadze nasycenia roztworu jonami wapnia. Zaczyn wykonany z CEM II/B-V zawiera w swoim składzie popiół lotny krzemionkowy, co ma wpływ na zmiany zachodzące w spoiwie mineralnym. Procentowa zawartość CaO jest ujemna, co wskazuje, że w roztworze jest wyższa niż wartość odpowiadająca krzywej nasycenia. Wynika to z wolnego przebiegu reakcji pucolanowej popiołu lotnego w początkowym okresie hydratacji.

Po 15 dniach hydratacji stężenie jonów OH<sup>-</sup> oraz CaO wynosi odpowiednio: 43,90 mmol/dm<sup>3</sup> oraz 11,58 mmol/dm<sup>3</sup>. Obliczone stężenie CaO odpowiadające nasyceniu wynosi 12,11 mmol/dm<sup>3</sup>. Różnica między stężeniem nasyceniem, a rzeczywistym (ΔCaO) osiąga wartość dodatnią 0,53 mmol/dm<sup>3</sup>, co oznacza, że stężenie CaO jest niższe od stężenia nasycenia. Punkt zaznaczony na rys. 16, po 15 dniach, poniżej krzywej nasycenia, potwierdza postępującą reakcję pucolanową w funkcji czasu wiązania spoiwa mineralnego. Spadek zawartości jonów Ca<sup>2+</sup> świadczy o wiązaniu wodorotlenku wapnia w reakcjach z reaktywnymi składnikami odpadu poflotacyjnego. Z punktu widzenia chemii materiałów wykazujących cechy pucolanowości reakcja ta prowadzi do powstawania wtórnych, słabo krystalicznych faz typu C-S-H oraz C-A-S-H, które zagęszczają mikrostrukturę zaczynu i przyczyniają się do poprawy jego właściwości mechanicznych i trwałości. Po 15 dniach dojrzewania zaczynu z udziałem CEM I 42,5R położenie punktu pomiarowego nadal pozostaje na krzywej nasycenia wodorotlenku wapnia. Zawartość jonów hydroksylowych spada, a stężenie tlenu wapnia wzrasta. W przypadku zaczynu z CEM II/B-V, po 15 dniach, test wykazał brak aktywności pucolanowej tego cementu.

Po 28 dniach próbka z CEM I z udziałem badanego odpadu charakteryzuje się najmniejszym stężeniem jonów  $\text{OH}^-$  oraz najwyższym stężeniem tlenku wapnia.  $\Delta\text{CaO}$  osiąga  $5,76 \text{ mmol/dm}^3$ , a procentowa redukcja CaO wynosi 39,63%. Tak wyraźny spadek zawartości CaO w roztworze świadczy o intensywnym wiązaniu wodorotlenku wapnia przez reaktywne tlenki w PFW. Oznacza to, że badany materiał wykazuje wyraźną aktywność pucolanową, szczególnie w późniejszych okresach wiązania zaczynu cementowego. W próbce zawierającej CEM I, po 28 dniach obserwuje się wyraźną zmianę charakteru układu –  $\Delta\text{CaO}$  przyjmuje wartość ujemną ( $-2,69 \text{ mmol/dm}^3$ ), a procentowa zmiana CaO wynosi  $-21,47\%$ . Oznacza to, że roztwór zawiera więcej wapnia niż wynikałoby z równowagi nasycenia, co jest typowe dla układów bez dodatków pucolanowych i wskazuje na brak reakcji wiązania  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Wyniki te potwierdzają, że sam cement portlandzki nie wykazuje aktywności pucolanowej. Natomiast w próbce z cementem portlandzkim popiołowym dopiero po 28 dniach  $\Delta\text{CaO}$  przyjmuje wartość dodatnią ( $1,97 \text{ mmol/dm}^3$ ), a redukcja CaO osiąga 26,49%, co wskazuje na rozpoczęcie i rozwój reakcji pucolanowej. Zjawisko to jest charakterystyczne dla popiołów lotnych, które wykazują opóźnioną aktywność pucolanową, ujawniającą się głównie w późniejszych okresach dojrzewania.

Podsumowując, próbka CEM I + PFW wykazuje rosnącą w czasie aktywność pucolanową. W badaniu, zgodnie z normą [252], metodą Frattiniego, zastąpiono 20% cementu badanym odpadem. Na podstawie badań wytrzymałościowych, gdzie zgodnie z normą PN – EN 450 – 1 [255] zastąpiono 25% masy cementu badanym odpadem. Pomimo postępującej aktywności pucolanowej w teście Frattiniego w funkcji czasu wiązania odpad ma znaczący wpływ na wytrzymałość na ściskanie. Badanie potwierdziło, że cement portlandzki CEM I nie wykazuje aktywności pucolanowej. W przypadku cementu CEM II/B-V, gdzie do 35% masy klinkieru zastąpiono popiołem lotnym krzemionkowym, aktywność pucolanowa ujawniła się dopiero po 28 dniach dojrzewania. Oznacza, że popiół lotny charakteryzuje się opóźnioną aktywnością pucolanową. Dane literaturowe [269,270] wskazują, że typowe pucolany – takie jak popiół lotny krzemionkowy, metakaolin czy żużel wielkopiecowy – często nie wykazują pełnej aktywności w teście Frattiniego w pierwszym tygodniu hydratacji, natomiast po 14–28 dniach obniżają stężenie CaO w roztworze. Uzyskane wyniki dla odpadu poflotacyjnego rudy miedzi wpisują się w ten schemat zachowania.

## 10.5. Podsumowanie I etapu badań

Wstępne badania właściwości fizykochemicznych i mineralnych zapraw cementowych wzbogaconych PFW (w ilości od 5-40% masy cementu) potwierdzają możliwość recyklingu tego rodzaju odpadu w materiałach budowlanych. Przeprowadzone badania wykazały, że odpad poflotacyjny miedzi może stanowić specyficzny materiał o potencjale do wykorzystania w materiałach budowlanych. W przypadku kompozytu z udziałem CEM I i CEM III, dodatek PFW ma wpływ na wzrost zapotrzebowania ilości wody do uzyskania konsystencji normowej, wydłuża czas wiązania i ogranicza rozwój krystalizacji fazy C-S-H. Podsumowując, wstępne wyniki badań wykazują, że zastosowanie materiału badawczego (PFW) nie wyklucza jego wykorzystania w przemyśle materiałów budowlanych.

Na podstawie badania początku czasu wiązania stwierdzono, że udział 20% oraz 40% odpadu poflotacyjnego powoduje znaczne opóźnienie czasu wiązania. W połączeniu z badaniem aktywności w środowisku cementu (wytrzymałość na ściskanie według PN - EN 450- 1) stwierdzono, że udział odpadów w ilości ponad 25% jest nieefektywne. Badanie aktywności pucolanowej metodą Frattiniego wskazało, że materiał charakteryzuje się początkowo słabą aktywnością, która wzrasta w miarę upływu czasu wiązania.

W tym badaniu, zgodnie z metodologią w rozdziale 8.3.4 zastąpiono 20% masy cementu badanym odpadem. Aby efekt rozcieńczenia faz klinkierowych był słabszy zdecydowano się obniżyć udział badanego odpadu w kompozycie cementowym. W kolejnych etapach przyjęto maksymalny udział odpadu w ilości 10% masy spoiwa.

Postanowiono kontynuować badania (**II etap**) z udziałem cementu portlandzkiego (CEM I 42,5R) oraz ograniczyć ilość odpadu do 10%. Przyjęto dozowanie PFW w ilości: 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0% masy cementu. Przyjęte założenie wynika również z faktu, że skład cementu jest zdominowany klinkierem portlandzkim. Jego zastąpienie odpadem poflotacyjnym rudy miedzi, pozwoli na szczegółowe określenie zjawisk fizyczno-chemicznych zachodzącym w układzie: cement-PFW-woda.

## 11. II Etap badań – wpływ odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (PFW) na wczesne właściwości kompozytów cementowych

### 11.1. Skład zaprojektowanych kompozytów cementowych

Na podstawie przeprowadzonej serii badawczej przedstawionej w pierwszym etapie, dokonano wyboru ilości procentowej odpadu – zamiennika cementu oraz rodzaju cementu. Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytowych przedstawiono w tabeli 19.

**Tabela 23** Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytów cementowych, bez i z udziałem PFW, w/s = 0,40

Udział PFW (%)	Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytów [g]				
	CEM I 42,5R	PFW	Piasek	Domieszka	Woda
0,0	390,0	0,0	1143	2,0	156,0
2,5	380,2	9,8	1143	3,9	156,0
5,0	370,5	19,5	1143	3,8	156,0
7,5	360,7	29,3	1143	3,5	156,0
10,0	351,0	39,0	1143	3,4	156,0

W zakresie stosowanych składników przyjęto surowce:

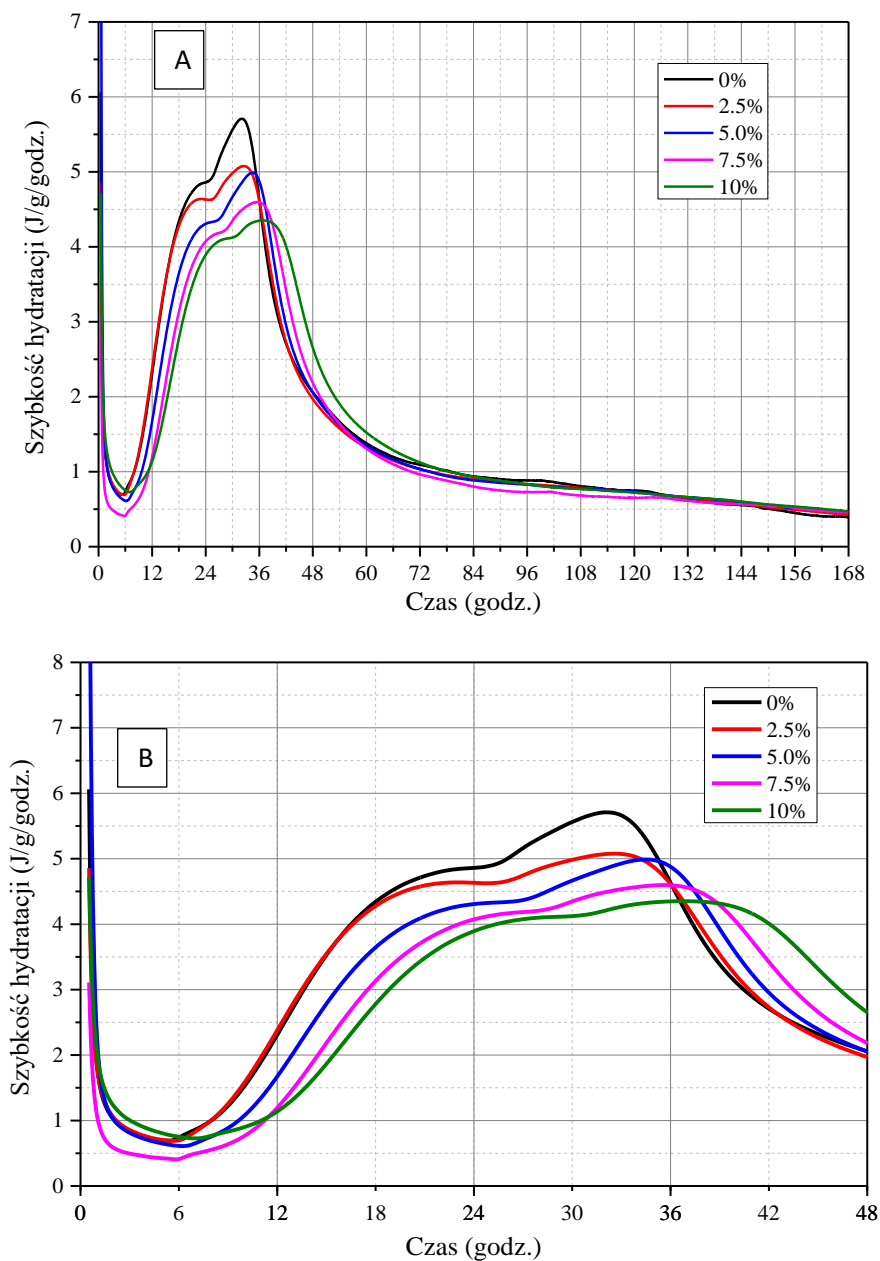
- cement portlandzki CEM I 42,5R producent: Holcim Polska, zgodny z wymaganiami 197-1 [8];
- kruszywo naturalne - piasek 0/2 mm, z Zakładu Eksploatacji Kruszywa „Borowiec” (woj. pomorskie); o gęstości – 2,62 Mg/m<sup>3</sup>, o nasiąkliwości – 0,4% oraz o zawartości Cl<sup>-</sup> < 0,01%;
- woda wodociągowa spełniająca wymagania PN-EN 1008 [271].

W celu utrzymania stałego poziomu konsystencji niezależnie od ilości wprowadzanego odpadu w zaprojektowanych kompozytach cementowych zastosowano domieszkę chemiczną (MC Power Flow 1106; MC-Bauchemie, Polska) w ilości do 3,9 g masy cementu.

Składniki zaprojektowanych mieszanek, wymieszano z udziałem laboratoryjnej mieszarki mechanicznej, gdzie poszczególne fazy mieszania były zgodnie z wymaganiami normy (PN-EN 196-1 [256]). Procedurę przygotowania próbek kompozytów opisano w rozdziale 8.3.1. Po upływie doby, sporządzone próbki, po wyjęciu z form stalowych, poddano przechowywaniu w pojemniku wypełnionym wodą, zaopatrzonym w termostat utrzymujący stałą temperaturę: 20±1°C.

## 11.2. Ciepło hydratacji zaprojektowanych kompozytów cementowych

Na podstawie zaprojektowanych mieszanek kompozytów cementowych, bez i z udziałem badanego odpadu przeprowadzono badania dotyczące określenia szybkości wydzielania ciepła ( $J/g/godz.$ ) oraz jego skumulowanego ciepła hydratacji ( $J/g$ ), w temperaturze  $20^{\circ}C$ . Wyniki badań przedstawiono na rys. 17 oraz 18, a także w tabelach 24 i 25.



**Rysunek 17** Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji ( $dQ/dt$ ) kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW po: (a) 168 godz., (b) 48 godz., temp.  $20^{\circ}C$

Wyniki badań przedstawione na rys. 17 wskazują, że udział badanego materiału generuje niższą wartość maksymalnego pierwszego i drugiego piku przepływu ciepła i opóźnia ich wystąpienie. Zjawisko to można wyjaśnić niską reaktywnością badanego materiału (powolna reakcja hydratacji). Zaobserwowano wydłużenie okresu rozpoczęcia hydratacji i przesunięcie maksimum pierwszego i drugiego piku wydzielania ciepła

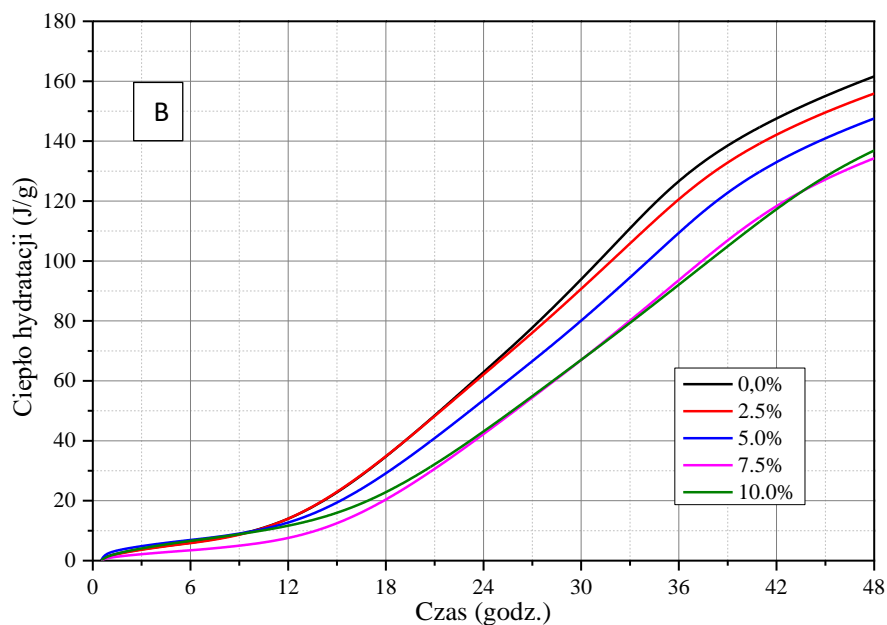
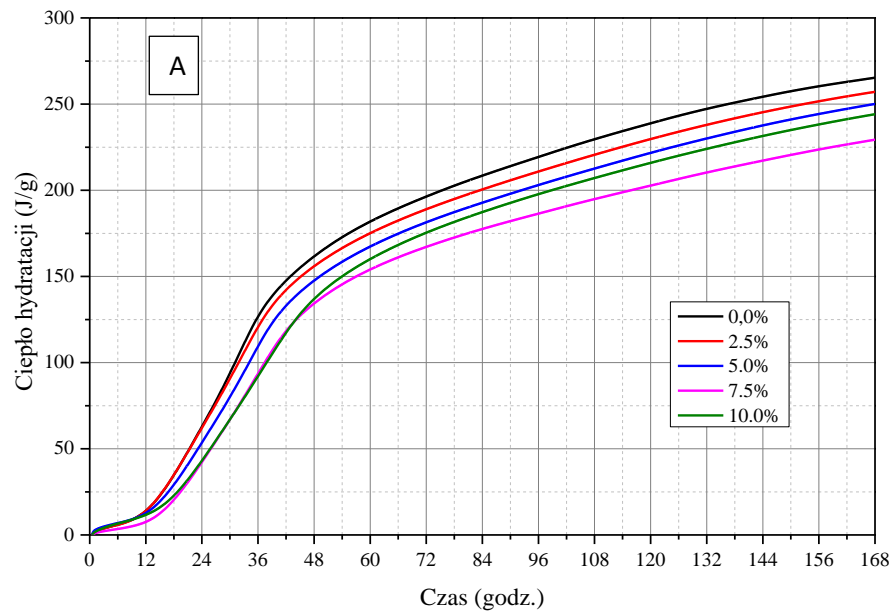
w kierunku późniejszego czasu. Pierwszy pik dotyczy rozpuszczania cząstek układu: cement-odpad-woda. Okres ten jest krótki, po którym następuje okres uśpiania (1–2 godz.), charakteryzujący się niskim stopniem hydratacji. Drugi pik występuje po okresie spoczynku, co wskazuje na powolną hydratację po rozpuszczeniu warstwy powierzchniowej cząstek odpadu, w zależności od ilości w spoiwie mineralnym. Przedstawione dane wskazują, że udział PFW wydłuża okres indukcji hydratacji spoiwa mineralnego i ma wpływ na szybkość jego hydratacji w początkowym okresie. Udział odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w ilości od 2,5% do 10,0% cementu zmniejsza wydzielane ciepło i wydłuża okres indukcji ze względu na niższą reaktywność dodatku w porównaniu z cementem (efekt rozcieńczenia, gdy mniej reaktywna substancja zastępuje część materiału reaktywnego) [272]. Wydłużenie okresu indukcji wynika z reakcji badanego materiału z CaO podczas procesu hydratacji spoiwa mineralnego.

Wartości maksymalnego pierwszego i drugiego pików szybkości wydzielania ciepła ( $dQ/dt$ ) oraz czas ( $t$ ) potrzebny do osiągnięcia maksymalnego przepływu ciepła przedstawiono w tabeli 24.

**Tabela 24** Charakterystyczne wartości szczytowe przepływu ciepła kompozytów cementowych, bez i z udziałem PFW, temp. 20°C

Rodzaj pików /wartość przepływu ciepła			Zawartość PFW w kompozycie cementowym (%)				
			0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Pierwszy	$dQ/dt$	(J/g/godz.)	4,86	4,63	4,33	4,20	4,12
	$t$	(godz.)	23,84	25,02	25,36	27,68	29,73
Drugi	$dQ/dt$	(J/g/godz.)	5,71	5,08	4,99	4,60	4,35
	$t$	(godz.)	32,17	32,63	34,48	35,58	36,77

Dane przedstawione w tabeli 24 wskazują, że wartości pierwszych pików przepływu ciepła maleją wraz ze wzrostem udziału PFW w spoiwie mineralnym. Czas osiągnięcia pierwszego pików szybkości wytwarzania ciepła jest opóźniony w porównaniu do próbki kontrolnej. Maksymalna wartość pierwszego pików wynosi 4,63 J/g/godz. dla próbki z 2,5% PFW po 25,02 godz. Z kolei dla próbki z 10,0% PFW maksymalną wartość pierwszego pików (4,12 J/g/godz.) zaobserwowano na krzywej szybkości wydzielania ciepła po 29,73 godzinach. Biorąc pod uwagę drugi pik przepływu ciepła, udział odpadu od 2,5% do 10% masy cementu w spoiwie mineralnym, generuje spadek drugiego pików. Na przykład, dla próbki z 2,5% PFW wartość max. pików wynosi 5,08 J/g/godz. (32,63 godz.), dla 5% PFW - 4,99 J/g/godz. (34,48 godz.), dla 7,5% PFW - 4,60 J/g/godz. (35,58 godz.), oraz dla 10% - 4,35 J/g/godz. (36,77 godz.). Wartości szczytu wartości pików przepływu ciepła w stosunku do wartości pików próbki kontrolnej są niższe odpowiednio o 4,7%, 10,9%, 13,6%, 15,2% (dla pierwszego pików) oraz o 11,0%, 12,6%, 19,4% oraz 23,8% (dla drugiego pików).



**Rysunek 18** Krzywe kumulacyjna wydzielonego ciepła hydratacji kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% (PFW) po: (a) 168 godz., (b) 48 godz., temp. 20°C

Wartości jednostkowe skumulowanego ciepła uwalnianego po 1, 7, 24, 48, 72, 120 i 168 godzinach próbek badawczych przedstawiono w tabeli 25.

**Tabela 25** Wartość skumulowanego ciepła hydratacji (J/g) kompozytów cementowych, bez lub z udziałem 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0% PFW w zależności od czasu hydratacji, temp. 20°C

Udział PFW (%)	Wartości ciepła hydratacji (J/g)						
	Czas (godz.)						
	1	7	24	48	72	120	168
0,0	1,60	6,80	62,94	161,64	196,37	238,85	265,32
2,5	1,40	6,62	62,15	155,93	189,00	229,72	257,13
5,0	2,60	7,52	53,62	147,60	181,43	221,70	250,09
7,5	0,92	3,91	42,28	134,33	167,16	202,72	229,35
10,0	1,55	7,32	43,15	136,94	175,40	215,91	244,14

Dane zawarte w tabeli 25 wskazują na wyraźny wpływ odpadu poflotacyjnego rudy miedzi na kinetykę oraz całkowity efekt cieplny procesu hydratacji we wczesnym okresie wiązania spoiwa mineralnego. W próbce referencyjnej, niezawierającej odpadu, obserwuje się typowy przebieg hydratacji cementu portlandzkiego, charakteryzujący się stopniowym wzrostem skumulowanego ciepła od wczesnych etapów hydratacji do wartości 265,32 J/g po 168 godzinach. Wysoka wartość całkowitego wydzielonego ciepła jest konsekwencją rozpuszczania faz klinkieru portlandzkiego, w szczególności alitu i faz glinianowych, które odpowiadają za intensywne reakcje egzotermiczne.

Udział odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w ilości 2,5% masy cementu prowadzi do nieznacznego obniżenia skumulowanego ciepła hydratacji w całym, badanym zakresie badawczym (7 dni). Po 24 godzinach wartość ciepła hydratacji jest nieznacznie niższa niż w próbce referencyjnej, a po 168 godzinach różnica wynosi około 8 J/g. Efekt ten można interpretować jako rezultat częściowego rozcieńczenia faz klinkierowych materiałem odpadowym o ograniczonej aktywności chemicznej. Skład chemiczny PFW, zdominowany przez SiO<sub>2</sub> w postaci krystalicznego kwarcu oraz umiarkowane ilości CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wskazuje, że materiał ten nie uczestniczy intensywnie w reakcjach hydratacji na wczesnym etapie wiązania spoiwa mineralnego. Ze względu na wymiar cząstek badanego odpadu, który jest większy od cząstek cementu, w początkowej fazie, woda zostaje zaadsorbowana na powierzchni większych ziaren i dopiero później uczestniczy w procesie rozpuszczania jonów które stopniowo przechodzą do fazy ciekłej. Rozpuszczalność danego pierwiastka ma wpływ na rodzaj krystalizujących się związków w spoiwie mineralnym, w tym na jego trwałość. Przykładowo, początkowe wysokie stężenie jonów wapnia w fazie ciekłej szybko spada wraz z postępem procesu hydratacji i stopniowym wytrącaniem fazy C-S-H oraz portlandytu. Rozpuszczalność jonów pochodzących od ziaren odpadu oraz od ziaren faz klinkierowych zależy od stosunku w/c, oraz od pH fazy ciekłej [273].

Wzrost udziału PFW (5,0%) powoduje wyraźną zmianę przebiegu procesu hydratacji. W pierwszych godzinach procesu skumulowane ciepło hydratacji jest wyższe niż w próbce referencyjnej, co może być związane z efektem fizycznym wypełnienia i zwiększenia liczby centrów reakcji chemicznej. Większy udział odpadu sprzyja wzrostowi rozpuszczania alkaliów (głównie jonów sodu i potasu) które charakteryzują się wysoką szybkością rozpuszczania, co ma wpływ na pH fazy ciekłej i determinuje zachowanie pozostałych jonów, pochodzących również od faz klinkierowych. Po 24 godzinach następuje istotne obniżenie wartości skumulowanego ciepła w porównaniu z próbą kontrolną, co wskazuje, że dominującym mechanizmem jest efekt rozcieńczenia aktywnych faz klinkierowych. W dalszym okresie hydratacji różnica ta utrzymuje się, a skumulowane wydzielone ciepło po 168 godzinach jest o około 15 J/g niższe niż w próbce referencyjnej. Zjawisko to potwierdza ograniczoną zdolność PFW do uczestnictwa w reakcjach egzotermicznych, co jest zgodne z jego składem fazowym, w którym występują m.in. obojętne fazy mineralne.

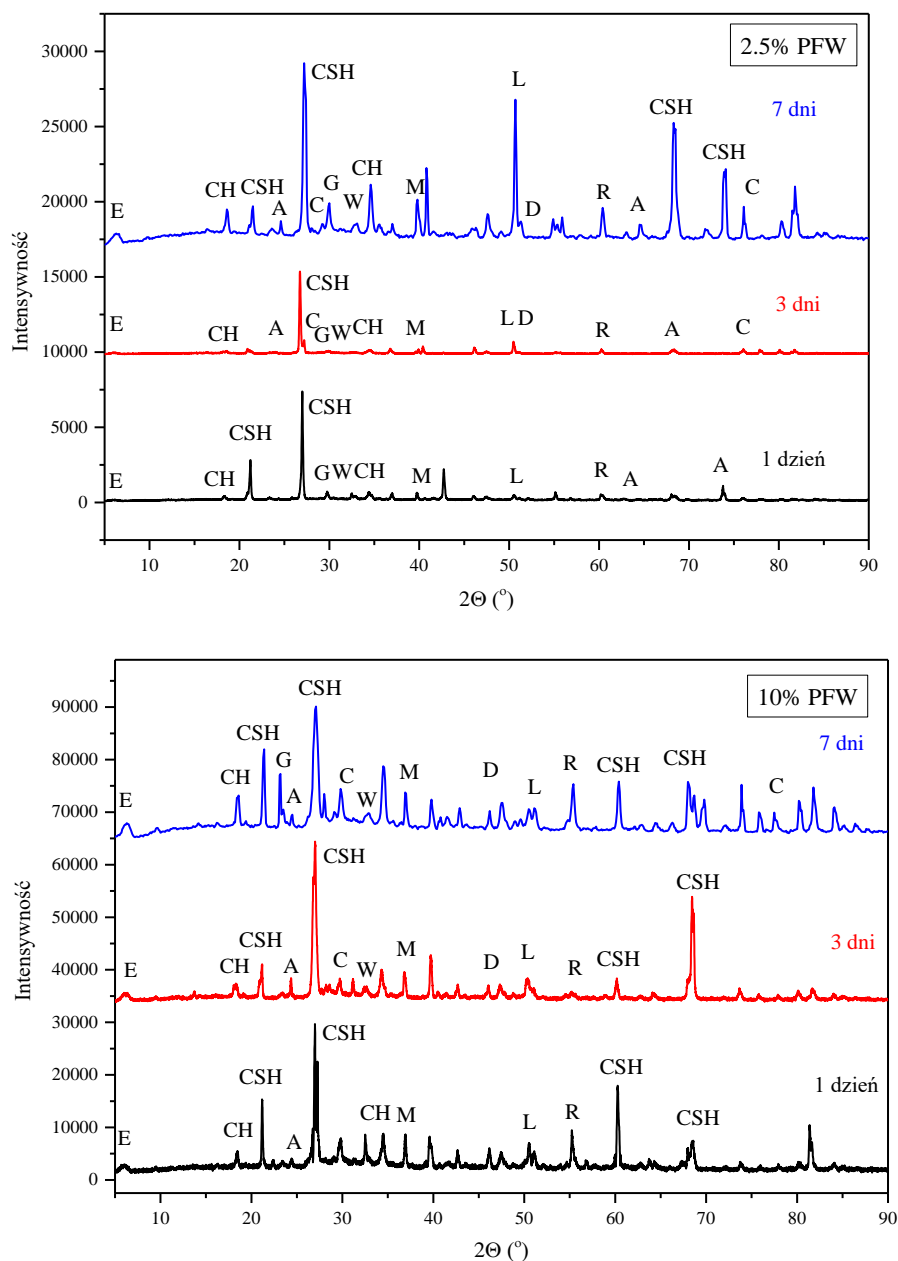
Istotny wpływ badanego odpadu obserwuje się przy jego udziale wynoszącym 7,5%. W tym przypadku skumulowane ciepło hydratacji jest znacznie niższe już od pierwszych godzin procesu, a różnice w stosunku do próbki referencyjnej narastają wraz z czasem. Po 24 godzinach wartość wydzielonego ciepła wynosi 42,28 J/g, a po 168 godzinach osiąga 229,35 J/g, co stanowi wyraźny spadek całkowitego efektu cieplnego hydratacji. Tak znaczące obniżenie intensywności reakcji hydratacyjnych wynika z ilości odpadu, który zastępuje część klinkieru portlandzkiego, ograniczając dostępność reaktywnych faz C<sub>3</sub>S i C<sub>3</sub>A. Dodatkowo obecność siarczanu wapnia, potwierdzona analizą fazową, może wpływać na modyfikację przebiegu hydratacji faz glinianowych, stabilizując ettringit i opóźniając dalsze reakcje procesu hydratacji.

W przypadku udziału PFW, wynoszącego 10%, obserwuje się częściowe złagodzenie spadku skumulowanego ciepła hydratacji w porównaniu z próbą zawierającą 7,5% odpadu, szczególnie w początkowym okresie hydratacji. Niemniej jednak po 168 godzinach całkowite ciepło hydratacji pozostaje wyraźnie niższe niż w próbce referencyjnej, co potwierdza dominujący wpływ ograniczenia ilości faz klinkierowych. Przy 10% zawartości odpadu, efekt wypełniacza (nukleacja na dużej powierzchni ziaren odpadu) prawdopodobnie zaczyna dominować nad efektem rozcieńczenia klinkieru, wtórnie stymulując reakcje faz klinkierowych i uwalniając więcej ciepła.

Interpretując uzyskane wyniki w kontekście składu chemicznego i fazowego odpadu poflotacyjnego, należy podkreślić, że wysoka zawartość  $\text{SiO}_2$  w formie krystalicznego kwarcu oraz niska zawartość składników o charakterze amorficznym ograniczają aktywność PFW w środowisku hydratyzującego spoiwa mineralnego. Zawartość  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w odpadach nie jest wystarczająca, aby inicjować intensywne reakcje w warunkach wczesnej hydratacji, co znajduje odzwierciedlenie w obniżonych wartościach skumulowanego ciepła. Obecność kationów metali ciężkich, takich jak  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , spowalnia proces hydratacji. Wynika to z ich adsorpcji na powierzchni ziaren klinkieru oraz produktów hydratacji, co tworzy barierę utrudniającą wnikanie wody i ogranicza szybkość uwalniania jonów do roztworu. W konsekwencji prowadzi to do redukcji efektu cieplnego.

### 11.3. Skład fazowy produktów wczesnej hydratacji kompozytów cementowych

Dyfraktogramy składu fazowego kompozytów cementowych, z minimalnym (2,5%) oraz maksymalnym (10%) udziałem PFW po 1, 3 i 7 dniach hydratacji w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  przedstawiono na rys. 19. Dane te pozwalają na scharakteryzowanie rodzaju produktów hydratacji w zależności od czasu dojrzewania badanych próbek i zweryfikowanie z procesem hydratacji wydzielania ciepła badanych próbek.



**Rysunek 19** Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów cementowych z udziałem 2,5% PFW oraz 10% PFW po 1, 3 i 7 dniach hydratacji, temp. 20°C

**Objaśnienie:** A – alit, L – belit, W – Brownmillerit, R – glinian trójwapienia, C – kalcyt, G – gips, E – ettringit, CH – portlandyt, C-S-H – uwodnione krzemiany wapnia, M – peryklaz

Przedstawione dyfraktogramy składu fazowego próbek na rys. 19 wskazują, na obecność resztkowych faz klinkierowych oraz stopniowo narastające produkty hydratacji, przy czym intensywność i czytelność refleksów wyraźnie zależy od czasu hydratacji oraz udziału badanego odpadu.

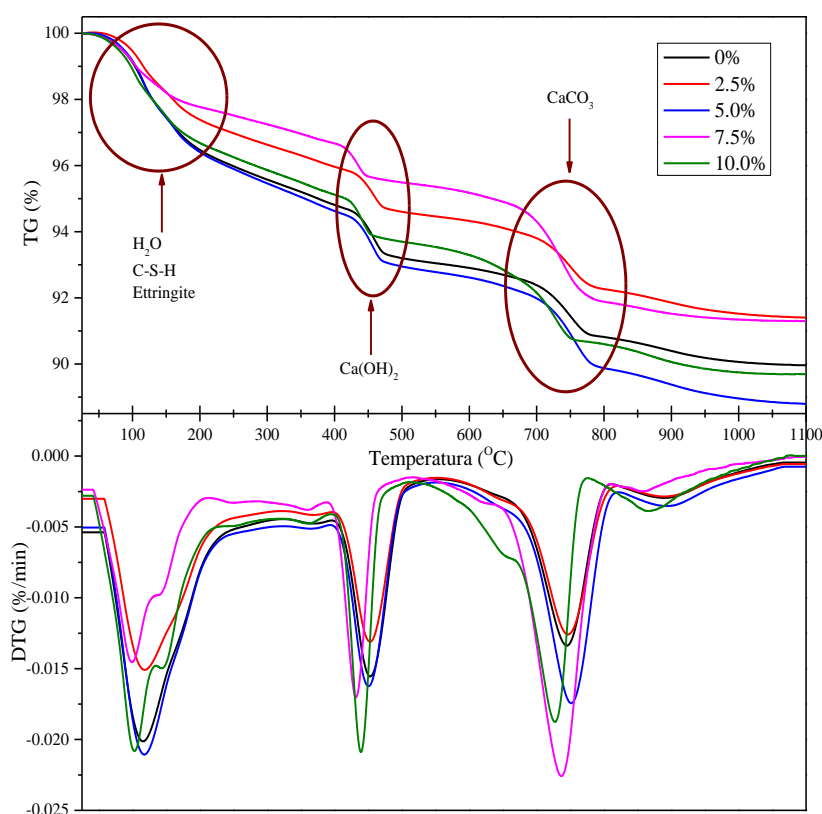
W próbkach po 1 dniu hydratacji, niezależnie od zawartości PFW, dominują refleksy faz klinkierowych, przede wszystkim alitu oraz belitu, co jest zjawiskiem typowym dla wczesnych etapów hydratacji faz klinkieru portlandzkiego. W badanych próbkach po 1 dniu hydratacji wyraźnie zaznaczają się refleksy portlandytu, będącego głównym produktem hydratacji faz krzemianowych klinkieru. Wraz z czasem hydratacji intensywność tych refleksów rośnie, przy czym w próbkach z 10% PFW jest ona wyraźnie niższa niż w próbkach z 2,5% PFW, co jednoznacznie wskazuje na efekt rozcieńczenia klinkieru portlandzkiego.

Zjawisko to pozostaje w pełnej zgodności z wynikami ciepła hydratacji oraz obniżonymi wytrzymałościami mechanicznymi kompozytów z udziałem PFW. Dominującym produktem hydratacji w analizowanych próbkach są uwodnione krzemiany wapnia (C-S-H).

Obecność ettringitu (AFt) jest szczególnie widoczna w próbkach po 1 i 3 dniach hydratacji. Jego stabilność i intensywność refleksów są wyraźne, co można bezpośrednio powiązać ze składem chemicznym odpadu, charakteryzujących się wyższą zawartością  $\text{SO}_3$  (średnio ok. 3%). Dodatkowe siarczany wapnia pochodzące z PFW sprzyjają wydłużonej stabilizacji ettringitu i opóźniają jego transformację do fazy AFm, co znajduje odzwierciedlenie w dyfraktogramach po 7 dniach hydratacji. Refleksy kalcytu są związane z obecnością tej fazy w samym odpadzie popłotacyjnym. Refleksy peryklazu są słabe i mogą nakładać się na inne sygnały.

#### 11.4. Analiza termograwimetryczna kompozytów cementowych

Celem analizy termicznej (TGA/DTG) jest określenie rozkładu termicznego produktów reakcji hydratacji w początkowym okresie wiązania (7 dni). Temperatury wyznaczono na podstawie drugiej pochodnej funkcji TGA. Wyniki badań przedstawiono na rys. 20 oraz w tabeli 26. Zawartość wodorotlenku wapnia wyznaczono na podstawie równania reakcji rozkładu wodorotlenku wapnia, uwzględniając masy cząsteczkowe substratu i produktów. Dokładna metodyka oznaczania opisano w rozdziale 8.2.3.



**Rysunek 20** Analiza termogravimetryczna i pierwsza pochodna funkcji (DTG) próbek, bez udziału i z udziałem PFW po 7 dniach hydratacji

Na przedstawionych krzywych TGA/DTA (rys. 20) zidentyfikowano trzy piki endotermiczne: (1) w temperaturze poniżej 300°C, reprezentuje utratę wolnej i krystalicznej wody z produktów hydratacji (faza

C-S-H), a także wody adsorpcyjnej (higroskopijnej); (2) pomiędzy 300 i 600°C, reprezentuje rozkład CH, który ulega przekształceniu w CaO i H<sub>2</sub>O; (3) pomiędzy 600 i 900°C reprezentuje rozkład kalcytu, który ulega rozkładowi w CaO i CO<sub>2</sub> [274].

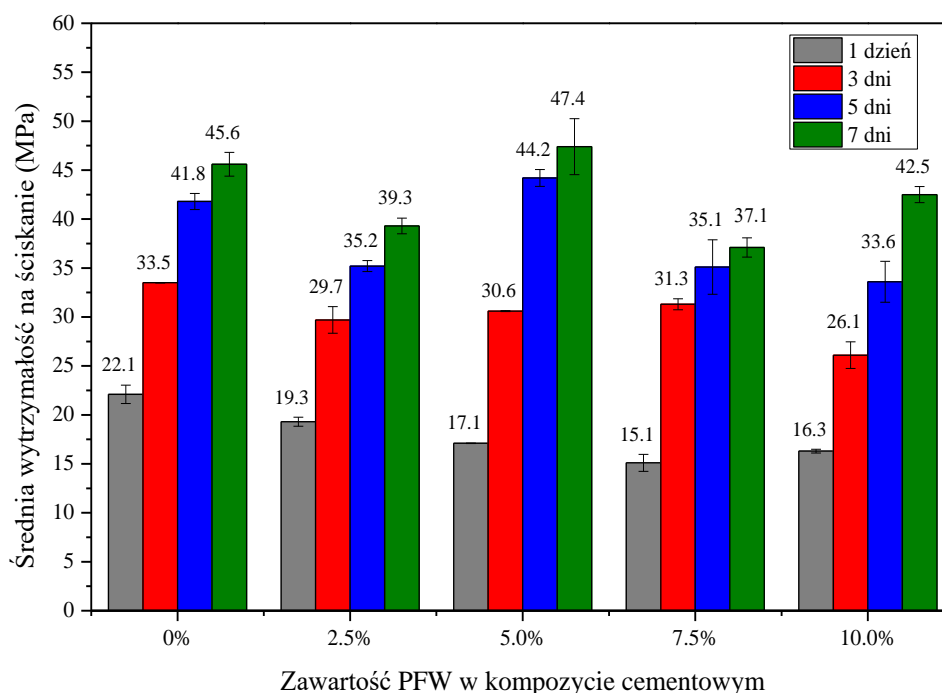
**Tabela 26** Zawartość fazy C-S-H, Ca(OH)<sub>2</sub>, kalcytu oraz całkowita utrata masy w kompozytach cementowych, bez i z udziałem PFW, po 7 dniach dojrzewania

Ilość PFW (%)	Dehydratacja		Dehydroksylacja		Dekarbonatyzacja	
	Temp. (°C)	Masa (%)	Temp. (°C)	Masa (%)	Temp. (°C)	Masa (%)
0,0	25 – 259	4,10	348 – 551	2,17	640 – 843	2,08
2,5	25 – 284	3,27	319 – 556	1,89	672 – 840	1,77
5,0	25 – 291	4,47	328 – 512	2,13	656 – 812	2,31
7,5	25 – 229	2,37	330 – 532	1,67	631 – 791	2,98
10,0	25 – 286	4,03	343 – 575	1,69	670 – 775	1,93

Pierwsza widoczna utrata masy występuje w zakresie temperatur od 25 do 291°C. Ten spadek przypisuje się odparowaniu wody (reszkowej wody w porach kapilarnych) związaną ze strukturą fazy C-S-H i/lub dehydratacją ettringitu. Drugi zakres temperatur 300°C - 600°C dotyczy dehydratacji CH - wodorotlenku wapnia. Trzeci zakres temperatur 600°C - 900°C przypisuje się dekarbonatyzacji CaCO<sub>3</sub>. Największą utratę masy 4,47% (z C-S-H) i 2,13% (z Ca(OH)<sub>2</sub>), zaobserwowano dla próbki z udziałem 5% badanych odpadów, tabela 26. Próbki referencyjne oraz z udziałem 5% PFW po 7 dniach dojrzewania wykazały największą zawartość portlandytu (odpowiednio 2,17% oraz 2,13%) w porównaniu z pozostałymi analizowanymi próbkami. Wzrost ilości CH przy 5% PFW w stosunku do 2,5% wynika z efektu nukleacji heterogenicznej. Drobnie ziarna PFW stanowią dodatkową powierzchnię (zarodki krystalizacji), co lokalnie przyspiesza hydratację alitu i belitu na wczesnym etapie, generując więcej portlandytu. Największa utrata masy wskazuje na najwyższą zawartość fazy C-S-H, która jest bezpośrednio odpowiedzialna za wytrzymałość na ściskanie. Potwierdzają to badania wytrzymałości na ściskanie (rysunek 21). Całkowita utrata masy próbki referencyjnej wynosi 10,04%. Z kolei z udziałem 2,5% PFW - 8,60%, z 5,0% PFW - 11,21%, z 7,5% PFW - 8,70%, oraz z udziałem 10% PFW - 10,31%.

### 11.5. Wczesna wytrzymałość na ściskanie w warunkach normowych

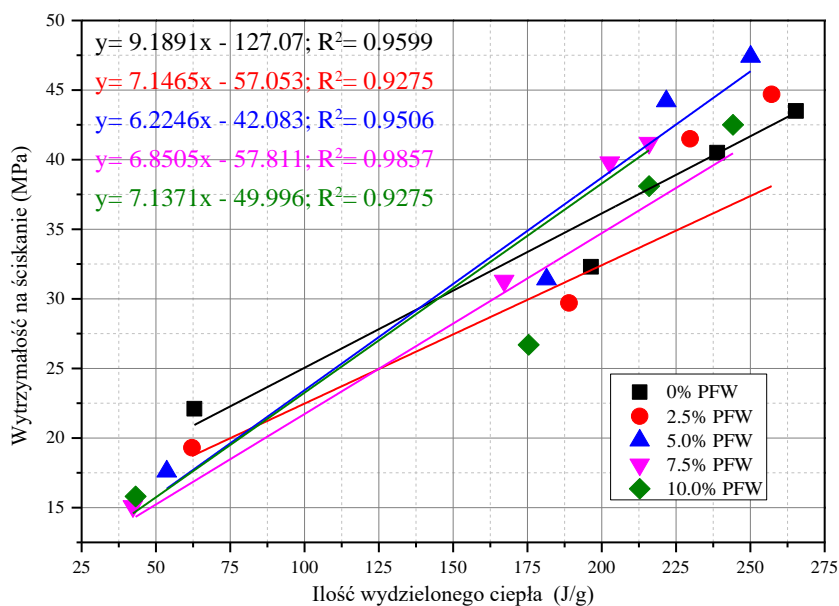
Celem badania jest ocena wpływu odpadu poflotacyjnego rudy miedzi na proces wiązania kompozytów cementowych w początkowym okresie dojrzewania. Badania przeprowadzono w tej samej temperaturze, w której określono ciepło hydratacji przygotowanych próbek, podrozdział 11.2. Wyniki badań średniej wytrzymałości na ściskanie, badane po 1, 3, 5 i 7 dniach dojrzewania, przedstawiono na rys. 21.



**Rysunek 21** Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5,0%, 7,5% i 10% PFW po 1, 3, 5 i 7 dniach dojrzewania, temp. 20°C

Po pierwszym dniu hydratacji średnia wytrzymałość na ściskanie wszystkich próbek badawczych z udziałem odpadu w ilości od 2,5% do 10% masy cementu, wykazuje niższe wartości w stosunku do próbki kontrolnej - 22,1 MPa. Po 5 dniach hydratacji widoczna jest nieznaczna zmiana średniej wytrzymałości mechanicznej próbek z udziałem PFW. Przykładowo, udział 2,5% oraz 5% PFW w kompozycie cementowym powoduje wzrost o 2,5% oraz o 9,1% w porównaniu ze średnią wytrzymałością na ściskanie próbki kontrolnej (40,5 MPa), rys. 21. Dalszy wzrost udziału (7,5% i 10% PFW) w analizowanym czasie postępu hydratacji, powoduje spadek wartości odpowiednio o: 1,7% oraz o 5,9%.

Z przedstawionych danych wynika, że wzrost wytrzymałości na ściskanie po 7 dniach w porównaniu z 1 dniem dojrzewania w temperaturze 20°C wynosi odpowiednio: 106,3% (próbki kontrolnej), 131,6% (2,5% PFW), 169,3% (5,0% PFW), 172,8% (7,5% PFW) i około 169% (z 10% PFW). Odchylenie standardowe wartości wytrzymałości waha się od 0,02 MPa (5,0% PFW, 1 dzień) do 2,86 MPa (5,0% PFW, 7 dni). Zaobserwowano, że wraz ze spadkiem wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych z udziałem badanego odpadu, spada wartość ich skumulowanego ciepła hydratacji, tab. 25. Podjęto próbę ustalenia, czy zachodzi korelacja pomiędzy wartościami wytrzymałości mechanicznej, a wydzielonym ciepłem hydratacji na wczesnym etapie dojrzewania (7 dni). Podjęte działania mogą posłużyć w prognozowaniu wytrzymałości mechanicznej na podstawie wydzielonego ciepła hydratacji. Przeprowadzono liniowe dopasowanie wytrzymałości na ściskanie i ciepła hydratacji próbek badawczych, bez i z udziałem odpadu PFW. Wyniki równania dopasowania przedstawiono na rysunku 22.



**Rysunek 22** Zależność pomiędzy średnią wytrzymałością na ściskanie a ilością wydzielonego ciepła, kompozytów bez i udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW po 7 dniach dojrzewania, temp. 20°C

Wykres na rys. 22 ilustruje zależność pomiędzy skumulowanym ciepłem hydratacji a wytrzymałością na ściskanie kompozytów cementowych zawierających zróżnicowany udział odpadu poflotacyjnego. Wykres potwierdza istnienie liniowej, korelacji pomiędzy ilością wydzielonego ciepła hydratacji, a osiąganą wytrzymałością na ściskanie, co jest zjawiskiem dobrze udokumentowanym w literaturze dotyczącej hydratacji cementu. Skumulowane ciepło hydratacji odzwierciedla stopień zaawansowania reakcji hydratacyjnych, a tym samym ilość powstałych produktów wiążących, głównie faz C-S-H odpowiedzialnych za nośność i szczelność matrycy cementowej. W przypadku próbek referencyjnych, obserwuje się najwyższe wartości zarówno ciepła hydratacji, jak i wytrzymałości na ściskanie, co jest bezpośrednią konsekwencją wysokiego udziału reaktywnych faz klinkierowych, przede wszystkim alitu i glinianu trójwapniowego (C<sub>3</sub>A). Intensywna hydratacja tych faz prowadzi do szybkiego przyrostu żelu C-S-H oraz portlandytu. Wraz ze wzrostem udziału odpadu poflotacyjnego linie regresji ulegają przesunięciu w dół, a nachylenie zależności ulega niewielkim zmianom. Pojęcie „zmiany nachylenia” odnosi się wyłącznie do nachylenia prostej regresji opisującej zależność pomiędzy skumulowanym ciepłem hydratacji, a wytrzymałością na ściskanie. Parametr ten interpretowany jest jako miara przyrostu wytrzymałości przypadającego na jednostkę wydzielonego ciepła hydratacji, a więc jako wskaźnik efektywności wykorzystania produktów hydratacji. Różnice w nachyleniu nie są interpretowane jako miara trwałości, lecz jako ilustracja zmian w mechanizmie formowania struktury kompozytów zawierających różne ilości odpadu poflotacyjnego. Zjawisko to jednoznacznie wskazuje na dominujący wpływ efektu rozcieńczenia klinkieru portlandzkiego materiałem odpadowym o ograniczonej aktywności. Odpad poflotacyjny, charakteryzujący się wysoką zawartością krystalicznego SiO<sub>2</sub> oraz obecnością siarczanów, pełni przede wszystkim rolę wypełniacza mineralnego, który tylko w niewielkim stopniu uczestniczy w reakcjach chemicznych na wczesnym etapie hydratacji. W konsekwencji obserwuje się obniżone skumulowane ciepło hydratacji, mniejszą ilość portlandytu oraz wolniejszy przyrost wytrzymałości mechanicznej. Rozrzut punktów pomiarowych widoczny na wykresach, szczególnie dla wyższych zawartości PFW, można wiązać z heterogenicznością materiału badanego oraz zróżnicowanym wpływem dodatku na mikrostrukturę zaczynu. Zawartość miedzi i cynku w odpadach poflotacyjnych może

spowalniać kinetykę hydratacji poprzez lokalne oddziaływania powierzchniowe. Kluczowym czynnikiem pozostaje zatem ilość i szybkość tworzenia produktów hydratacji cementu, co potwierdza, że obniżenie wytrzymałości kompozytów z PFW jest przede wszystkim konsekwencją ograniczenia faz klinkierowych oraz zmniejszenia całkowitego efektu cieplnego hydratacji.

## 11.6. Podsumowanie II etapu badań

Przeprowadzone badania w ramach II etapu umożliwiły ocenę wpływu odpadu poflotacyjnego rudy miedzi (PFW), stosowanego jako częściowy zamiennik cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, na przebieg wczesnej hydratacji oraz na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych. Analiza obejmowała kinetykę wydzielania ciepła hydratacji, skumulowane ciepło hydratacji, skład fazowy produktów hydratacji, charakterystykę termograwimetryczną oraz wczesną wytrzymałość na ściskanie, co pozwoliło na wieloaspektową interpretację mechanizmów zachodzących w badanych układach.

Wyniki badań kalorymetrycznych wskazują, że wprowadzenie PFW w ilości od 2,5% do 10,0% masy cementu prowadzi do obniżenia maksymalnych wartości pierwszego i drugiego pików szybkości wydzielania ciepła hydratacji oraz do ich przesunięcia w kierunku dłuższego czasu osiągnięcia maksymalnych wartości przepływu ciepła. Zjawisko to świadczy o wydłużeniu okresu indukcji hydratacji i spowolnieniu kinetyki reakcji na początkowym etapie wiązania. Efekt ten wynika przede wszystkim z niskiej reaktywności chemicznej odpadów w porównaniu z fazami klinkierowymi cementu oraz z efektu rozcieńczenia, polegającego na zastąpieniu części spoiwa mineralnego, który w początkowej fazie pełni rolę składnika wypełniającego. Zaobserwowane zjawisko związane jest z właściwościami fizycznymi cząstek badanego odpadu, gdzie ich wymiar ma wpływ na kinetykę rozpuszczania jonów i ich uczestniczenia w procesie hydratacji wiązania spoiwa mineralnego. Wraz ze wzrostem udziału PFW obserwowano systematyczny spadek zarówno wartości szczytowych ( $dQ/dt$ ) przepływu ciepła hydratacji, jak i całkowitego ciepła hydratacji po 168 godzinach, co potwierdza ograniczony udział odpadu w reakcjach egzotermicznych wczesnej hydratacji.

Analiza skumulowanego ciepła hydratacji wykazała, że udział PFW (w ilości 2,5%) prowadzi do obniżenia całkowitego ciepła hydratacji, natomiast przy wyższych udziałach (5,0–10,0%) redukcja ta staje się wyraźna i narasta wraz z czasem hydratacji. Szczególnie istotny spadek skumulowanego ciepła odnotowano dla próbek z udziałem 7,5% PFW, co wskazuje na dominację efektu rozcieńczenia oraz ograniczenie dostępności reaktywnych faz: alitu oraz glinianów i glinożelazianów wapnia.

Badania składu fazowego potwierdziły obecność typowych produktów hydratacji cementu portlandzkiego, takich jak portlandyt, ettringit oraz uwodnione krzemiany wapnia, przy jednoczesnej obecności resztkowych faz klinkierowych ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ) w początkowym etapie wiązania spoiwa mineralnego. W próbkach z wyższym udziałem PFW intensywność refleksów portlandytu była wyraźnie niższa, co pozostaje w zgodności z spadkiem wartości ciepła hydratacji i potwierdza ograniczony stopień hydratacji faz krzemianowych. Zauważalny refleks ettringitu w kompozytach z PFW można powiązać z podwyższoną zawartością siarczanów w materiale badawczym, co może prowadzić do modyfikacji przebiegu hydratacji faz glinianowych.

Analiza termograwimetryczna po 7 dniach hydratacji wykazała trzy charakterystyczne zakresy utraty masy. Odpowiadają one dehydratacji produktów C-S-H i ettringitu, dehydroksylacji portlandytu oraz dekarbonatyzacji kalcytu. Zróżnicowanie udziału PFW wpłynęło na ilość poszczególnych produktów

hydratacji, przy czym najwyższą zawartość portlandytu oraz największą utratę masy związaną z fazą C-S-H zaobserwowano dla kompozytów z 5,0% udziałem PFW. Można to tłumaczyć zagęszczeniem mikrostruktury i tworzeniem produktów hydratacji w początkowym okresie dojrzewania.

Wyniki badań wczesnej wytrzymałości na ściskanie wykazały, że po 1 dniu dojrzewania wszystkie kompozyty z udziałem PFW charakteryzowały się niższą wytrzymałością w porównaniu z próbą referencyjną, co jest bezpośrednią konsekwencją opóźnionej hydratacji i niższego wydzielonego ciepła. Po 5 i 7 dniach dojrzewania zaobserwowano jednak, że udział PFW (2,5% i 5,0%) może prowadzić do porównywalnych, a nawet wyższych wartości wytrzymałości, w stosunku do próby kontrolnej. Wiąże się to z efektem wypełnienia i możliwą poprawą mikrostruktury spoiwa mineralnego. Dalszy wzrost udziału odpadu (7,5% i 10,0%) powoduje spadek wytrzymałości, związany ze spowolnionym stopniem hydratacji i mniejszą ilością produktów wiążących.

Analiza korelacji pomiędzy skumulowanym ciepłem hydratacji a wytrzymałością na ściskanie po 7 dniach wykazała istnienie przybliżonej zależności liniowej, potwierdzając, że ilość wydzielonego ciepła może stanowić użyteczny wskaźnik stopnia zaawansowania hydratacji i prognozowania wczesnych właściwości mechanicznych materiałów wiążących.

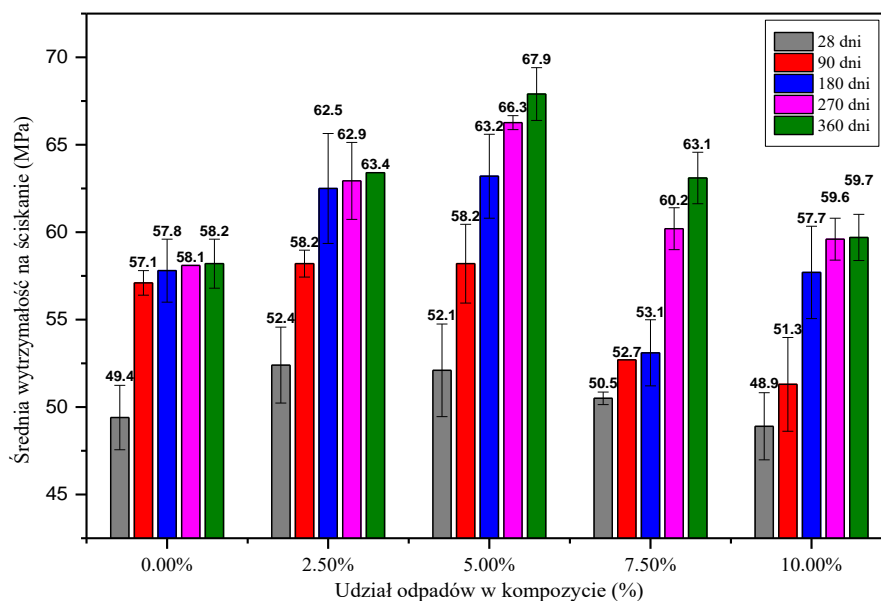
## 12. III Etap badań – Wpływ odpadu poflotacyjnego rudy miedzi na trwałość kompozytów w środowiskach korozyjnych

### 12.1. Środowisko korozyjne – woda morska

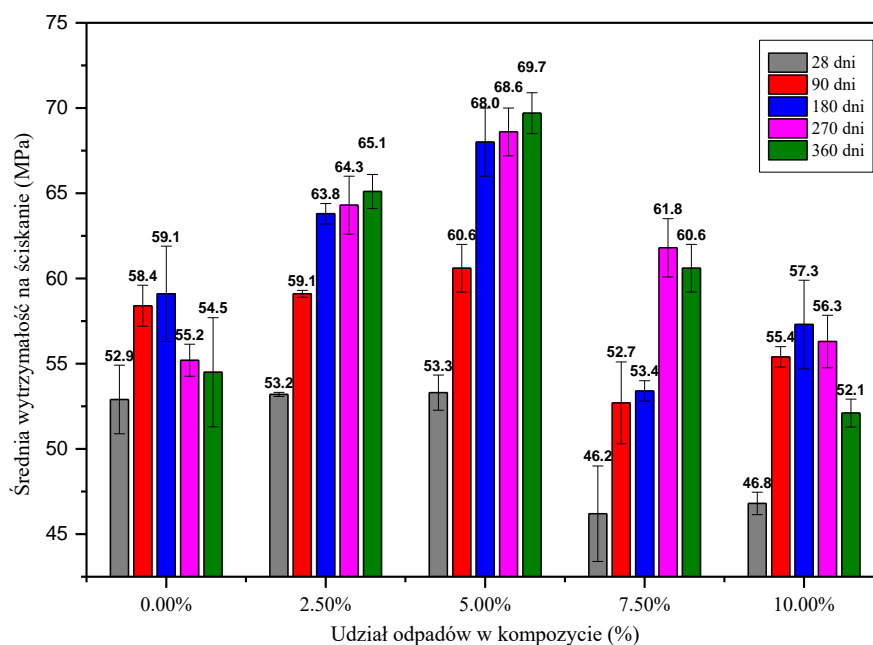
Skład środowiska korozyjnego, warunki przechowywania oraz rodzaj wykonanych badań przedstawiono w rozdziale 7.

#### 12.1.1. Wytrzymałość na ściskanie i współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie kompozytów, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW po 28, 90, 180, 270 i 360 dniach ekspozycji w środowisku wody oraz środowiska korozyjnego - wody morskiej przedstawiono na rys. 23 oraz 24. Przyjęty harmonogram badań (28–360 dni) podyktowany jest koniecznością oceny trwałości długoterminowej kompozytów cementowych w środowisku korozyjnym. Procesy destrukcji matrycy cementowej, często ujawniają się dopiero po dłuższym czasie ekspozycji, co pozwala na rzetelną ocenę współczynnika odporności chemicznej. Reakcje chemiczne, odpowiedzialne za uszczelnienie struktury i przyrost wytrzymałości w późniejszych okresach, przebiegają wolniej niż zasadnicza hydratacja cementu. Badania po 180, 270 i 360 dniach pozwalają na pełną analizę wpływu odpadu na zaprojektowany kompozyt cementowy.



**Rysunek 23** Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW w funkcji czasu dojrzewania, środowisko kontrolne – woda, temp. 20°C



**Rysunek 24** Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW w funkcji czasu dojrzewania, środowisko korozyjne – woda morską, temp. 20°C

Największy wzrost wytrzymałości pomiędzy 28 a 90 dniem dojrzewania w środowisku referencyjnym (woda) uzyskano w próbce kontrolnej oraz w próbkach z udziałem 2,5% i 5,0% PFW. Zarejestrowany wzrost wynosi 15,59% (dla próbki kontrolnej), 11,07% (dla 2,5% PFW) i 11,71% (dla 5% PFW). Z kolei największy wzrost wytrzymałości (o 30,33%) pomiędzy 28 a 360 dniem dojrzewania wykazuje próbka z udziałem 5,0% PFW. Po 270 i 360 dniach dojrzewania odnotowano wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie próbek zawierających odpad poflotacyjny w ilościach od 2,5% do 10% w porównaniu z próbką kontrolną PFW (rys. 24). Po 360 dniach przechowywania w środowisku kontrolnym, wartości są wyższe odpowiednio o 8,93% (dla 2,5%), 16,67% (dla 5%), 8,42% (dla 7,5%) i 2,55% (dla 10% PFW) w porównaniu z wartością uzyskaną dla próbki bez materiału badawczego. Wzrost wytrzymałości na ściskanie dla próbek po 360 dniach

w porównaniu z wartościami uzyskanymi po 28 dniach dojrzewania, przechowywanych w środowisku wodnym wynosi odpowiednio: 17,81% (dla 0% PFW), 20,99% (dla 2,5% PFW), 30,33% (dla 5% PFW), 24,95% (dla 7,5% PFW) i 22,09% (dla 10% PFW).

W przypadku próby referencyjnej widoczny jest typowy, dwuetapowy wpływ wody morskiej. W początkowych okresach (28–180 dni) próbki w wodzie morskiej wykazują wyższą wytrzymałość niż w wodzie wodociągowej (np. po 90 dniach: 58,4 MPa do 57,1 MPa). Jednak po 270 i 360 dniach następuje załamanie. Wytrzymałość po 360 dniach spada z 58,2 MPa (woda) do 54,5 MPa (woda morska). Oznacza to spadek o 6,4% wskutek ekspozycji na środowisko korozyjne. Początkowy wzrost to efekt działania chlorków powodujących uszczelnienie porów kapilarnych krystalizującą solą Friedla. Spadek po 180 dniach to skutek długotrwałej agresji chlorkowej – rosnące kryształy zaczynają generować naprężenia rozciągające przekraczające wytrzymałość matrycy, co prowadzi do mikropęknięć i destrukcji żeluz C-S-H. Dodatek 5% PFW wykazuje najwyższą wytrzymałość w obu środowiskach i wyższą wytrzymałość w wodzie morskiej niż w wodzie wodociągowej. Widoczny jest wzrost wytrzymałości na ściskanie w czasie, bez załamania po 270 dniach, tak jak było to widoczne w przypadku próby referencyjnej. Wytrzymałość na ściskanie w wodzie morskiej to 69,7 MPa, podczas gdy w wodzie wodociągowej wynosi 67,9 MPa. Środowisko korozyjne spowodowało tu wzrost wytrzymałości o około 2,6% względem środowiska neutralnego. Kompozyt zawierający 5% PFW po 360 dniach w wodzie morskiej ma wytrzymałość na ściskanie większą o 27,9% w porównaniu do zaprawy referencyjnej w tym samym środowisku.

Dane przedstawione na rys. 24 wskazują, że w próbce kontrolnej wytrzymałość na ściskanie maleje po 270 dniach hydratacji w wodzie morskiej. Dodanie odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w ilości 2,5% i 5% masy cementu powoduje wzrost wartości wytrzymałości na ściskanie próbek w całym okresie badawczym. Próbki te uzyskują najwyższe wartości wytrzymałości mechanicznej: 65,1 MPa (2,5% PFW) i 69,7 MPa (5,0% PFW) po 360 dniach przechowywania w środowisku wody morskiej. Udział 7,5% PFW w kompozycie cementowym powoduje wzrost wytrzymałości (o 33,76%) po 270 dniach w porównaniu z wartością po 28 dniach dojrzewania. Dalsza ekspozycja w wodzie morskiej (360 dni) powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie (o 1,94%) w porównaniu do 270 dni. Całkowity wzrost wytrzymałości na ściskanie próbek badawczych (po 360 dniach w porównaniu do 28 dni w 20°C) wynosi odpowiednio: 3,02% (dla 0% PFW), 22,37% (dla 2,5% PFW), 30,77% (5% PFW), 31,17% (dla 7,5% PFW) i 11,32% (dla 10% PFW). Z kolei wytrzymałość na ściskanie próbek z udziałem PFW po 360 dniach przechowywania w wodzie morskiej jest wyższa o 19,45% (dla 2,5% PFW), 27,89% (dla 5% PFW), 11,19% (dla 7,5% PFW) i niższa o 4,40% (dla 10% PFW) w porównaniu do wartości uzyskanej dla próbki kontrolnej przechowywanej w tym samym środowisku korozyjnym. Przedstawione dane wskazują, że udział 2,5% i 5% PFW ogranicza wnikanie jonów chlorkowych w strukturę w porównaniu do zaprawy kontrolnej w okresie badawczym (360 dni), w tym powoduje zmiany składu fazowego, co wpływa na rozwój wytrzymałości w środowisku wody morskiej w temperaturze 20°C.

**Tabela 27** Współczynnik odporności korozyjnej zaprojektowanych kompozytów, bez i z udziałem odpadu PFW, środowisko - woda morska, temp. 20°C

Udział PFW (%)	Czas ekspozycji na wodę morską (dni)				
	28	90	180	270	360
0,0	1,07	1,02	1,02	0,95	0,94
2,5	1,02	1,02	1,02	1,02	1,03
5,0	1,02	1,04	1,08	1,03	1,03
7,5	0,91	1,00	1,01	1,03	0,96
10,0	0,96	1,08	0,99	0,94	0,87

Wyniki badań współczynnika odporności korozyjnej próbek badawczych – bez udziału i z udziałem badanego materiału – wskazują na ich zróżnicowaną podatność na agresję korozyjną. Ekspozycja przez 360 dni w środowisku wody morskiej zmienia wartość współczynnika odporności korozyjnej próbek z PFW w stosunku do próbek kontrolnych, tabela 25. Wyniki wskazują, że kompozyty cementowe z udziałem 2,5% i 5,0% masy odpadów poflotacyjnych rudy miedzi charakteryzują się wyższą odpornością na działanie wody morskiej przez 360 dni. Z kolei wzrost zawartości odpadu w ilości 7,5% i 10% masy w próbkach, porowatość struktury ziarnistej odpadu i zachodzące reakcje hydratacji, mają wpływ na spadek odporności korozyjnej w funkcji czasu ekspozycji na środowisko korozyjne. Po 360 dniach wartość współczynnika korozji kompozytu cementowego z udziałem 2,5%, 5,0% i 7,5% PFW jest większa o 1,14%, 0,34% i 4,98% w porównaniu z początkową odpornością korozyjną (28 dni).

W początkowym okresie oddziaływania środowiska korozyjnego, krystalizacja ekspansywnych produktów reakcji jonów chlorkowych z matrycą cementową prowadzi do uszczelnienia struktury porowatej. Wypełnianie wolnych przestrzeni tymi produktami skutkuje przejściowym wzrostem wytrzymałości na ściskanie. Jednocześnie obecność kanciastych i ostrokrawędzistych cząstek odpadów poflotacyjnych może początkowo poprawiać spójność matrycy poprzez efekt klinowania i zwiększone zazębienie mechaniczne. Jednakże, w miarę postępu korozji, niekorzystna tekstura powierzchni odpadu oraz narastające naprężenia wewnętrzne wywołane przez nadmierną krystalizację produktów ekspansywnych prowadzą do osłabienia spójności kompozytu. Skutkuje to powstaniem mikropęknięć i kanałów kapilarnych, które ułatwiają dalszą migrację jonów chlorkowych, co ostatecznie powoduje degradację struktury i spadek parametrów wytrzymałościowych

Przykładem jest wzrost wartości wytrzymałości mechanicznej próbek o niższej zawartości odpadu poflotacyjnego (od 2,5% do 5%) w stosunku do wartości próbki bez udziału odpadu. Jednakże, jeśli zawartość przekracza 7,5%, odporność na korozję chlorkową spada.

#### 12.1.2. Ocena zmiany masy próbek kompozytów

W tabelach 28 – 30 przedstawiono zmiany dotyczące średnich mas próbek, poddanych oddziaływaniu środowiska kontrolnego (woda) oraz środowiska korozyjnego (woda morska) w temperaturze 20°C. Przedstawione wyniki stanowią średnią arytmetyczną z 3 pomiarów pojedynczych próbek. Odchylenie standardowe pomiaru wynosi od 0,1 do 2,65. Na powierzchniach próbek nie zauważono zmian w postaci rys, pęknięć lub innych defektów, które mogłyby w istotny sposób wpłynąć na wyniki zarówno wytrzymałości na ściskanie jak i masę próbki.

**Tabela 28** Średnie masy kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi, w zależności od czasu przechowywania w środowisku kontrolnym (woda), temp. 20°C

Udział PFW (%)	Czas dojrzewania w wodzie (dni)				
	28	90	180	270	360
0,0	293,30	294,87	291,45	300,00	297,90
2,5	287,20	283,25	285,90	284,00	284,30
5,0	293,75	286,80	290,30	290,10	287,57
7,5	284,60	294,35	286,30	283,70	289,80
10,0	292,10	285,05	284,20	283,45	291,30

**Tabela 29** Średnie masy kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi, w zależności od czasu przechowywania w środowisku korozyjnym (woda morska), temp. 20°C

Udział PFW (%)	Czas ekspozycji na środowisko korozyjne (dni)				
	28	90	180	270	360
0,0	298,00	296,63	297,10	289,30	295,77
2,5	296,65	286,70	286,03	287,53	290,40
5,0	297,05	294,70	293,25	296,70	295,45
7,5	283,20	289,30	286,90	284,87	285,67
10,0	287,70	287,27	286,55	282,47	281,33

**Tabela 30** Procentowa zmiana masy próbek zanurzonych w środowisku korozyjnym do masy próbek zanurzonych w wodzie

Udział PFW (%)	Czas ekspozycji na środowisko korozyjne (dni)				
	28 dni	90 dni	180 dni	270 dni	360 dni
0,0	1,60	0,60	1,94	-3,57	-0,72
2,5	3,29	1,22	0,05	1,24	2,15
5,0	1,12	2,75	1,02	2,28	2,74
7,5	-0,49	-1,72	0,21	0,41	-1,43
10,0	-1,51	0,78	0,83	-0,35	-3,42

Przedstawione w tabeli 30 wartości procentowej zmiany masy próbek badawczych w funkcji czasu ekspozycji (28–360 dni) jednoznacznie wskazują, że oddziaływanie środowiska chlorkowego na kompozyty cementowe ma charakter złożony. W początkowym okresie ekspozycji (28–90 dni) dla próbek referencyjnych (0,0% PFW) obserwuje się przyrost masy, co oznacza, że próbki przechowywane w wodzie morskiej osiągają większą masę niż analogiczne próbki dojrzewające w wodzie. Zjawisko to związane jest przede wszystkim z absorpcją jonów chlorkowych. Możliwa jest reakcja jonów chlorkowych z fazami klinkierowymi (pozostałościami faz glinianowych), prowadząca do powstawania soli Friedla  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , która krystalizuje w porach i przyczynia się do przyrostu masy próbki, nie wywołując degradacji struktury próbek badawczych. Krystalizacja produktów korozyjnych wypełniających wolne przestrzenie międzyziarnowe, w wytypowanym okresie badawczym, nie powoduje znaczących naprężeń wewnętrznych. Obecność jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$  sprzyja wzrostowi stopnia nasycenia porów roztworem, bez wyraźnych oznak degradacji strukturalnej. Mimo że po 28 dniach dojrzewania w wodzie znaczna część faz klinkierowych uległa już hydratacji, w matrycy cementowej wciąż znajdują się nieprzereagowane ziarna klinkieru (szczególnie wewnątrz większych frakcji cementu) oraz produkty hydratacji fazy glinianowej, takie jak monosiarczan (AFm). W tym samym okresie wyniki wytrzymałości na ściskanie (rys. 24) nie wykazują

obniżenia, a w niektórych przypadkach wskazują nawet na porównywalne lub nieznacznie wyższe wartości wytrzymałości w środowisku korozyjnym, co potwierdza, że początkowy przyrost masy ma charakter fizykochemicznego wypełnienia porów, a nie destrukcji matrycy cementowej.

Dla kompozytów zawierających 2,5% i 5,0% PFW dodatnie wartości zmiany masy utrzymują się w całym analizowanym okresie ekspozycji, osiągając szczególnie stabilne i wysokie poziomy po 270 i 360 dniach. Z chemicznego punktu widzenia świadczy to o korzystnej modyfikacji mikrostruktury przez udział odpadu poflotacyjnego. Obecność krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ) oraz kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ ) w PFW sprzyja efektowi wypełnienia porów oraz ograniczeniu dyfuzji jonów chlorkowych w głąb materiału. Jednocześnie zmniejszona zawartość portlandytu w matrycy cementowej ogranicza intensywność reakcji wymywania  $\text{Ca}^{2+}$ , co stabilizuje strukturę C-S-H w długim czasie. Zjawiska te znajdują bezpośrednie odzwierciedlenie w wynikach wytrzymałości na ściskanie, gdzie kompozyty z 2,5% i 5,0% PFW wykazują najwyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie po 180–360 dniach, zarówno w środowisku wodnym, jak i w wodzie morskiej. Oznacza to, że obserwowany przyrost masy w środowisku korozyjnym nie prowadzi do osłabienia struktury, lecz jest skorelowany z utrzymaniem ciągłości mikrostruktury i efektywnym wiązaniem jonów agresywnych.

Odmienne charakter zmiany masy obserwuje się w przypadku próbek z udziałem 7,5% i 10,0% PFW. Już po 28 dniach ekspozycji pojawiają się wartości ujemne, co wskazuje, że masa próbek przechowywanych w wodzie morskiej jest mniejsza niż próbek referencyjnych w wodzie. Chemicznie można to zinterpretować jako przewagę procesów wymywania nad sorpcją, wynikającą z efektu rozcieńczenia spoiwa cementowego. Wyższy udział PFW prowadzi do zmniejszenia ilości reaktywnych faz klinkierowych, a tym samym do obniżenia zdolności matrycy do wiązania jonów chlorkowych w postaci stabilnych produktów. Dodatkowo, ograniczona ilość portlandytu sprzyja szybszej dekalcyfikacji żelu C-S-H w obecności jonów  $\text{Mg}^{2+}$  zawartych w wodzie morskiej, co prowadzi do jego stopniowej destabilizacji. W długim okresie ekspozycji (270–360 dni) ujemne wartości zmiany masy dla 7,5% i 10,0% PFW stają się bardziej wyraźne, co należy wiązać z postępującą degradacją chemiczną, obejmującą wymywanie produktów hydratacji, powstawanie porowatych stref przypowierzchniowych. Zjawiska te są spójne z obserwowanym spadkiem wytrzymałości na ściskanie w środowisku chlorkowym (rys. 24), szczególnie po 360 dniach ekspozycji.

Analizując całość wyników, można stwierdzić, że zmiana masy próbek nie stanowi bezpośredniego miernika degradacji mechanicznej, lecz jest czułym wskaźnikiem procesów chemicznych zachodzących w matrycy cementowej. Dodatnie wartości zmiany masy w początkowym i średnim okresie ekspozycji są związane z sorpcją i wiązaniem jonów chlorkowych, natomiast ujemne wartości w długim czasie wskazują na dominację procesów destrukcyjnych. Najkorzystniejszy bilans mechaniczny uzyskano dla kompozytów z 2,5–5,0% PFW, które wykazują zarówno stabilność masy, jak i najwyższą odporność wytrzymałościową w środowisku wody morskiej.

### 12.1.3. Oznaczanie metali ciężkich w kompozytach

Kluczowym aspektem wykorzystania odpadów poflotacyjnych w technologii materiałów budowlanych jest nie tylko ich wpływ na cechy mechaniczne i fizykochemiczne spoiwa, ale przede wszystkim bezpieczeństwo środowiskowe gotowego kompozytu. Ze względu na skład chemiczny badanego odpadu oznaczono ilości metali ciężkich, takich jak miedź, cynk, chrom, mangan oraz ołów. Skuteczna immobilizacja tych pierwiastków wewnątrz struktury uwodnionych krzemianów wapnia jest warunkiem koniecznym dla ich bezpiecznej utylizacji. W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki analizy zawartości metali ciężkich

w przygotowanych wcześniej kompozytach cementowych zawierających 0%, 2,5% oraz 10% odpadu PFW. Badania przeprowadzono dla materiałów dojrzewających w dwóch środowiskach: kontrolnym (woda wodociągowa) oraz korozyjnym (sztuczna woda morska). Takie podejście pozwoliło na ocenę trwałości wiązania chemicznego i fizycznego metali ciężkich w czasie (po 28 i 360 dniach) oraz w warunkach symulowanej agresji chemicznej, która sprzyja degradacji fazy C-S-H i potencjalnemu uwalnianiu jonów metali do otoczenia. Ilość metali ciężkich przedstawiona w Tabeli 31 stanowi informację, jaka była zawartość danego pierwiastka w kompozycie po 28 lub 360 dniach ekspozycji na dane środowisko. Metodologię badania opisano w rozdziale 8.3.7.

**Tabela 31** Zawartość metali ciężkich (mg/kg) w kompozytach cementowych bez i z udziałem 2,5% oraz 10,0% PFW, po 28 i 360 dniach oddziaływania środowisk: wody wodociągowej oraz wody morskiej

Czas (dni)	Rodzaj środowiska	Udział PFW (%)	Ilość metali ciężkich oznaczonych w kompozycie (mg/kg)					
			Cu	Zn	Cr	Mn	Co	Cd
28	Woda	0,0	465,0	531,6	630,4	5253,7	Poniżej g. o.	Poniżej granicy oznaczalności
		2,5	782,0	622,1	819,7	6166,0		
		10,0	2091,8	541,9	770,7	5785,8		
	Woda morska	0,0	579,2	698,4	533,0	5239,5	Poniżej granicy oznaczalności	
		2,5	1178,2	830,6	769,9	6808,4		
		10,0	2559,6	955,2	621,5	5615,3		
360	Woda	0,0	552,0	535,7	801,9	5989,9	Poniżej granicy oznaczalności	
		2,5	819,6	541,0	899,1	6381,0		
		10,0	1105,3	490,6	705,5	5475,0		
	Woda morska	0,0	687,2	717,4	668,6	6079,7	Poniżej g. o.	
		2,5	1202,8	846,8	838,2	7333,3		
		10,0	1378,8	688,3	629,5	5817,1		

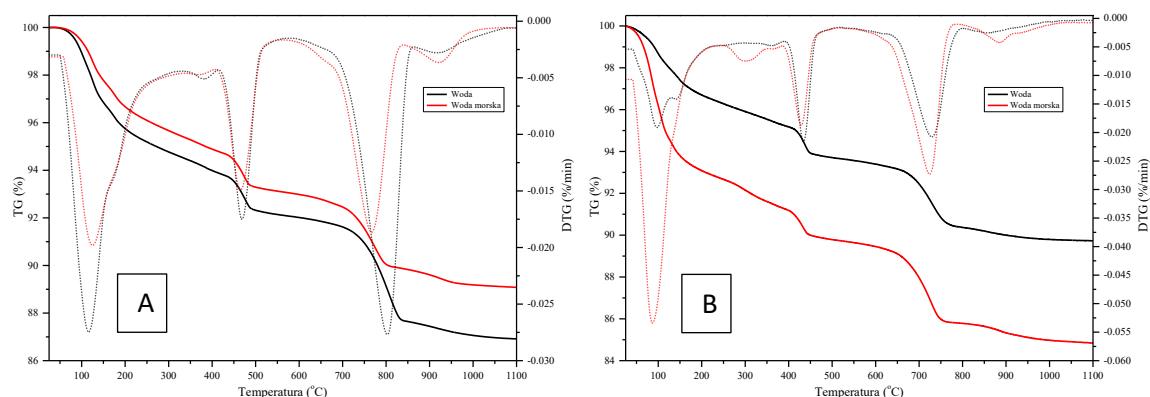
Na podstawie danych w tabeli 31 zaobserwowano bezpośrednią zależność między ilością PFW a zawartością miedzi i cynku. Po 28 dniach ekspozycji w środowisku wody zawartość Cu wzrosła z 465,0 mg/kg (0% PFW) do 2091,8 mg/kg (10% PFW) w badanych kompozytach cementowych. Podobny trend, choć o mniejszej dynamice, odnotowano dla cynku. Najwyższe stężenia we wszystkich badanych wariantach odnotowano dla manganu (zakres 5239,5 – 7333,3 mg/kg). Wysoka zawartość tego pierwiastka w próbie kontrolnej wskazuje, że pochodzi on głównie z klinkieru cementowego, a dodatek odpadu jedynie uzupełnia jego zawartość. Kompozyty dojrzewające w wodzie morskiej wykazały generalnie wyższe wartości oznaczonych metali w porównaniu z wodą wodociągową. Przykładowo, po 360 dniach dla serii 2,5% PFW zawartość Mn wyniosła 7333,3 mg/kg w środowisku morskim, przy 6381,0 mg/kg w wodzie. Wyższe stężenia oznaczanych metali ciężkich w kompozytach przechowywanych w wodzie morskiej można wiązać z postępującą degradacją matrycy cementowej oraz formacją brucytu i M-S-H, co sprzyja rozluźnieniu struktury. W przypadku próbek z 10% udziałem PFW, po roku ekspozycji w środowisku wody, odnotowano spadek o 47,2% zawartości Cu (z 2091,8 mg/kg do 1105,3 mg/kg). Może to sugerować bardzo silne, trwałe

wbudowanie jonów miedzi w nowo powstałe fazy krystaliczne (typu Cu-C-S-H), uzupełniające wolne przestrzenie w strukturze spoiwa mineralnego. Zawartości kadmu jak i ołowiu były poniżej granicy oznaczalności, co oznacza, że zostały wymyte z kompozytu do środowiska, w którym dojrzewały. Kobalt oznaczono jedynie w śladowych ilościach (maksymalnie 22,2 mg/kg), co nie stanowi zagrożenia dla środowiska. Przedstawione wyniki badań wskazują, że kompozyt cementowy jest skutecznym nośnikiem dla metali ciężkich z odpadów PFW. Środowisko wody morskiej poprzez indukowanie mechanizmów korozji magnezowej, wpływa na zmianę dostępności chemicznej tych metali w strukturze.

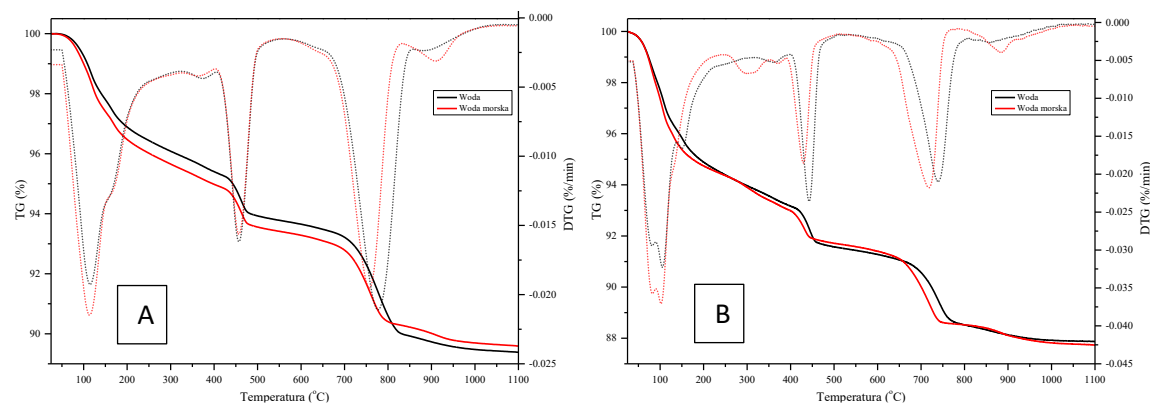
#### 12.1.4. Analiza (TGA, XRD, SEM) produktów hydratacji kompozytów cementowych

Zawartość produktów hydratacji w kompozytach cementowych określono poprzez analizę zawartości  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oraz  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Krzywe TGA/DTG dla kompozytów cementowych z minimalnym (2,5% PFW) oraz maksymalnym (10% PFW) udziałem po 28 i 360 dniach przechowywania w wodzie wodociągowej i poddanych oddziaływaniu środowiska korozyjnego – wody morskiej przedstawiono na rysunkach 25 – 27. Przedstawione krzywe pokazują trzy strefy utraty masy, odpowiadające rozkładowi konkretnych faz:

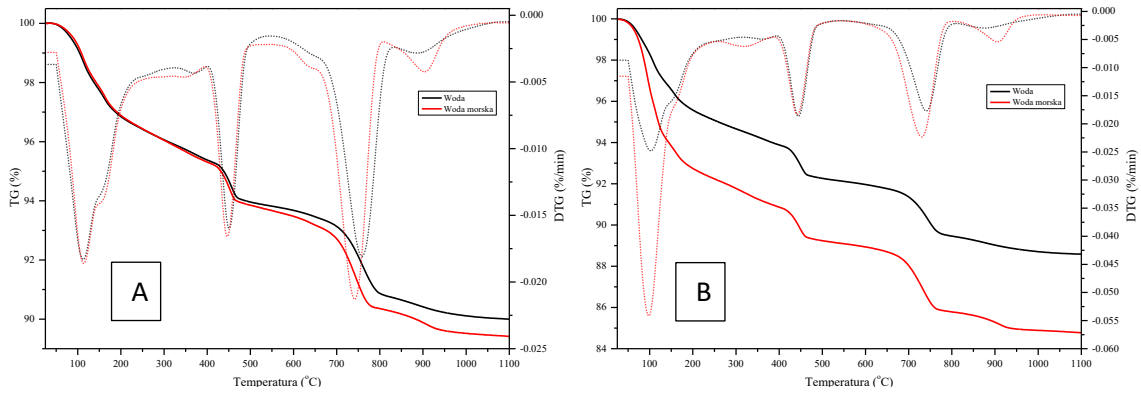
- w zakresie 25 – 200°C – odpowiada za dehydratację żelu C-S-H oraz ettringitu
- w zakresie ok. 350 – 400°C – widoczny ubytek na krzywej DTG po 360 dniach ekspozycji na wodę morską – odpowiada za dehydroksylację brucytu ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )
- w zakresie ok. 450 – 550°C – odpowiada za dehydroksylację portlandytu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )
- w zakresie ok. 700 – 800°C – odpowiada za dekarbonatyzację kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ )



**Rysunek 25** Krzywe TGA-DTG zapraw referencyjnych, po:(a) 28 oraz (b) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i woda morska, temp. 20°C



**Rysunek 26** Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 2,5% PFW po: (a) 28 oraz (b) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i woda morska, temp. 20°C



**Rysunek 27** Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 10% PFW po:(a) 28 oraz (b) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i woda morska, temp. 20°C

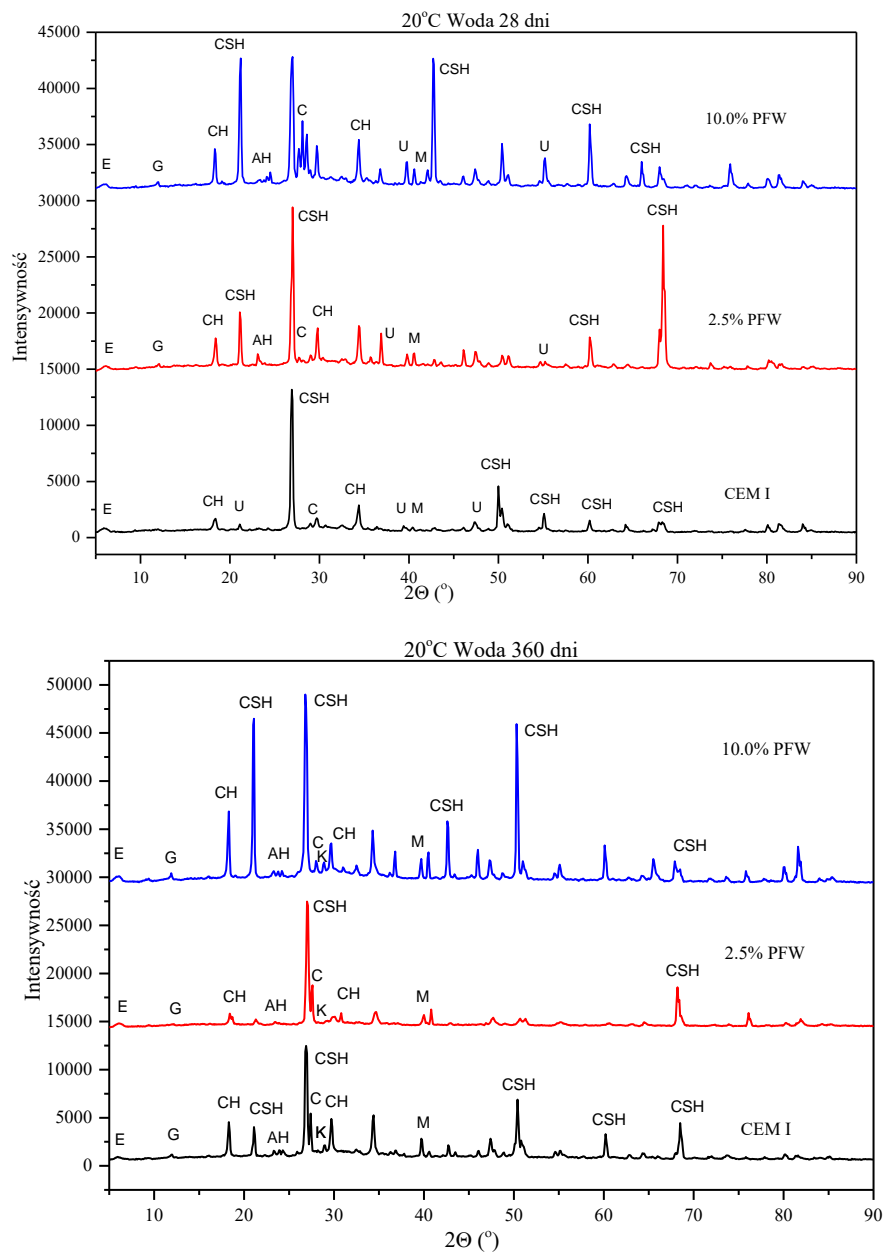
Biorąc pod uwagę czas ekspozycji oraz rodzaj środowiska, wysokość pików jest zróżnicowana. Ilość żelu C-S-H zmienia się ze względu na ilość wprowadzonego odpadu. W związku z tym intensywność pików związanego z utratą masy w wyniku rozkładu żelu C-S-H wzrasta w późniejszych okresach (12 miesięcy). Po 360 dniach (oznaczenie B) widoczne jest znaczne spłycenie pików portlandytu w próbkach narażonych na działanie wody morskiej. W próbkach przechowywanych w wodzie morskiej po 360 dniach obserwuje się znacznie większy ubytek masy w niskich temperaturach (poniżej 200°C), co sugeruje formację faz C-S-H oraz M-S-H, które charakteryzują się słabszą strukturą i wyższą porowatością. W temperaturach 350-400°C zidentyfikowano rozkład brucytu (jedynie w środowisku korozyjnym). Choć brucyt początkowo może wypełniać pory powietrzne, jego powstawanie wiąże się z obniżeniem lokalnego pH, co na wykresach DTG objawia się większym ubytkiem masy w zakresie niskotemperaturowym (100–200°C), typowym dla rozpadu żelu C-S-H. Piki w okolicach 750°C są często głębsze dla próbek przechowywanych w wodzie morskiej, co może wskazywać na przyspieszoną karbonatyzację matrycy w środowisku korozyjnym. Porównując Rysunki 25 (0% PFW), 26 (2,5% PFW) i 27 (10% PFW), można dostrzec wpływ badanego odpadu. W próbkach z 10% udziałem PFW (Rys. 27) pik portlandytu jest mniejszy niż w próbce referencyjnej po 28 dniach, co świadczy o postępującej powolnej reakcji pucolanowej odpadu z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Kompozyty z 10% PFW wykazują bardzo dużą utratę masy całkowitej po 360 dniach przechowywania w środowisku wody morskiej (Rys. 27B), co koreluje z danymi z Tabeli 31, wskazującymi na dużą zawartość oznaczonych metali ciężkich, które mogły zostać uwolnione w wyniku destrukcji matrycy. W próbkach po 360 dniach ekspozycji w wodzie morskiej, gdzie destrukcja matrycy i formacja brucytu są najbardziej zaawansowane, odnotowano najwyższe oznaczalne stężenia manganu i miedzi. Sugeruje to, że transformacja fazowa widoczna na TGA/DTG prowadzi do odsłonięcia i ułatwienia ekstrakcji metali pierwotnie unieruchomionych w fazie C-S-H. W przypadku kompozytów z 10% udziałem PFW (Rysunek 27B), synergia między powolną reakcją pucolanową odpadu w środowisku spoiwa mineralnego, a atakiem jonów pochodzących ze środowiska korozyjnego jest najbardziej widoczna. Dodatek PFW modyfikuje porowatość, co w środowisku wody morskiej przyspiesza dyfuzję jonów  $\text{Mg}^{2+}$  i skutkuje wyraźniejszym zaznaczeniem procesów dehydroksylacji faz magnezowych na krzywej DTG w porównaniu do próbki kontrolnej. Analiza termiczna jednoznacznie potwierdza trzystopniowy model korozji. Ekspozycja na wodę morską prowadzi do systematycznego niszczenia szkieletu portlandytu i żelu C-S-H, zastępując je fazami o niskiej wytrzymałości (M-S-H), co jest szczególnie widoczne po roku dojrzewania we wszystkich badanych seriach.

**Tabela 32** Zawartość portlandytu oraz brucytu (% mas.) w kompozytach cementowych, bez oraz z udziałem 2,5% i 10% PFW w środowisku kontrolnym –woda i w środowisku korozyjnym –woda morska, po 28 i 360 dniach, temp. 20°C

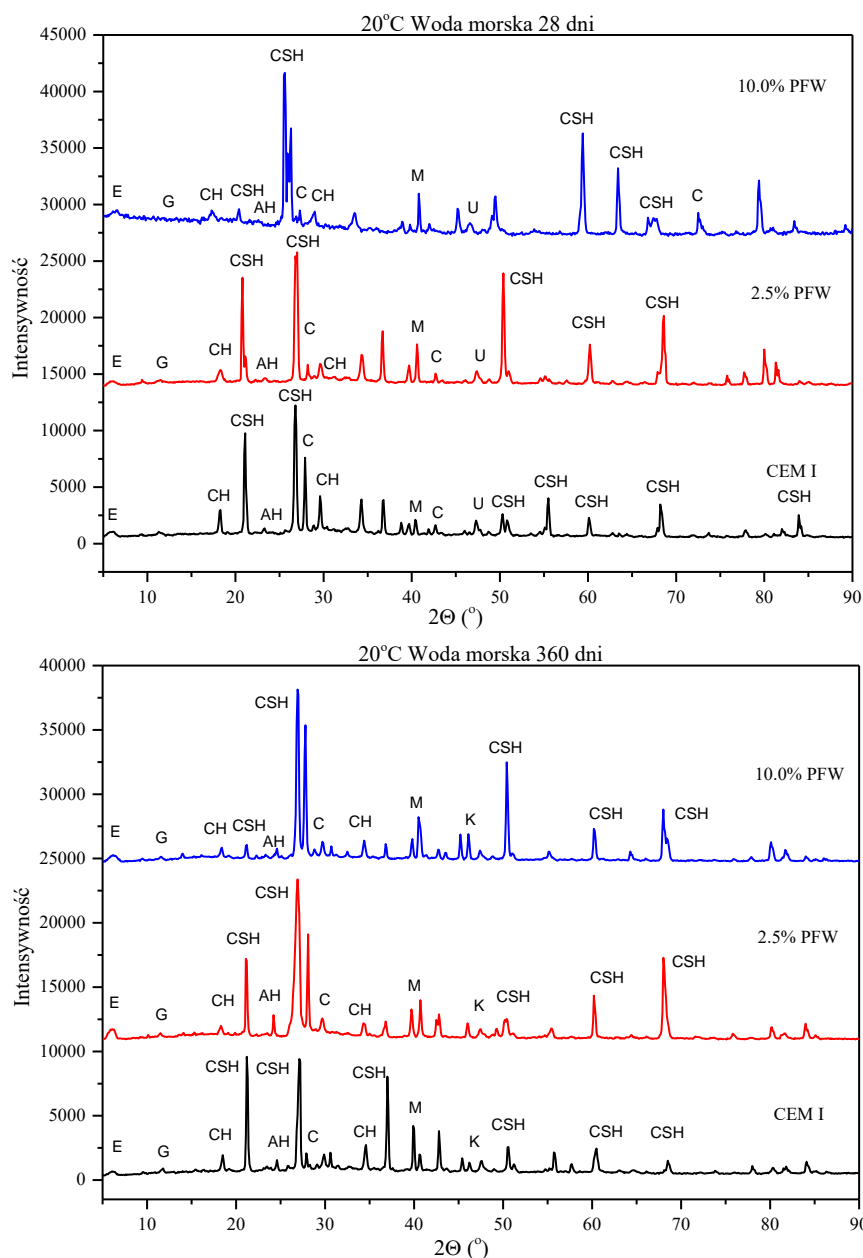
Udział PFW (%)	Portlandyt Ca(OH) <sub>2</sub>		Brucyt Mg(OH) <sub>2</sub>		
	Rodzaj środowiska				
	Woda		Woda morska (3,3%NaCl)		
	28	360	28	360	360
0,0	1,63	2,12	1,88	1,87	1,37
2,5	1,49	1,90	1,53	1,60	1,35
10,0	1,73	1,69	1,19	1,41	1,28

Efekty widoczne na krzywych TGA (rysunki 25-27) w zakresie temperatur 450–550°C, z maksimum przy ok. 500°C, wynikają z utraty masy związanej z dehydratacją Ca(OH)<sub>2</sub>. W badanych kompozytach wodorotlenek wapnia występuje jako krystaliczny portlandyt, ale może również występować w formie amorficznej. Procesy reakcji w badanych próbkach bez i z odpadem poflotacyjnym, przechowywanych w obu środowiskach mają wpływ na zawartość produktów w spoiwie mineralnym. Ekspozycja próbek referencyjnych w wodzie morskiej skutkuje wzorstem zawartości portlandytu o 15,34% w porównaniu do środowiska kontrolnego po 28 dniach, natomiast po 360 dniach odnotowano spadek o 13,37%. W przypadku kompozytu zawierającego 2,5% PFW, po 28 dniach w wodzie morskiej zawartość portlandytu wzrasta o 2,68%, a po 360 dniach spada aż o 45,38% w porównaniu do środowiska kontrolnego. Dla próbek z 10% zawartością PFW spadek ten jest widoczny w obu terminach (o 18,75% po 28 dniach i o 19,86% po 360 dniach). Analizując wpływ samego dodatku PFW w środowisku wodnym, zauważono, że po 28 dniach udział 2,5% PFW w kompozycie cementowym, powoduje spadek zawartości Ca(OH)<sub>2</sub> o 9,40%, podczas gdy udział 10% powoduje jej wzrost o 6,13%. Po 360 dniach w wodzie obie serie z odpadem wykazują niższe zawartości portlandytu (spadek o odpowiednio 11,58% i 25,44%). W środowisku wody morskiej tendencja spadkowa pogłębia się wraz ze wzrostem ilości odpadów: dla 2,5% PFW ubytek wynosi 22,86% (28 dni) i 16,88% (360 dni), natomiast dla 10% PFW spadki są najbardziej znaczące i wynoszą odpowiednio 57,98% oraz 32,62%. Odpad poflotacyjny rudy miedzi wykazuje wyraźną reaktywność w kompozycie cementowym, co potwierdza znaczny ubytek portlandytu po 360 dniach (szczególnie przy 10% PFW). Połączenie dodatku PFW oraz ekspozycji wody morskiej redukuje zawartość Ca(OH)<sub>2</sub> w kompozycie cementowym, co może świadczyć o przyspieszonej korozji chemicznej lub intensywnym wiązaniu wodorotlenku wapnia w nowe fazy. Wzrost zawartości portlandytu po 28 dniach w wodzie morskiej dla próbek referencyjnych może sugerować przyspieszenie hydratacji klinkieru przez składniki środowiska, zanim procesy wymywania lub reakcji wtórnych zdominują układ. Brucyt odnotowano jedynie w próbkach poddanych długoterminowej ekspozycji (360 dni) wody morskiej. Zjawisko to jest bezpośrednim wynikiem reakcji wymiany jonowej między magnezem zawartym w wodzie morskiej a składnikami matrycy cementowej. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości odpadu poflotacyjnego w kompozycie, ilość brucytu ulega nieznacznemu zmniejszeniu. W próbce kontrolnej (0% PFW) zawartość brucytu wynosiła 1,37%, podczas gdy w kompozycie z 10-procentowym udziałem odpadu wartość ta spadła do 1,28%.

W celu określenia składu fazowego kompozytów cementowych (referencyjnych oraz z dodatkiem 2,5% i 10% PFW), zarejestrowano dyfraktogramy XRD po 28 i 360 dniach ekspozycji w wodzie morskiej oraz w środowisku kontrolnym. Wyniki przedstawiono na rysunkach 28 i 29.



**Rysunek 28** Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach dojrzewania w środowisku kontrolnym (woda), temp. 20°C



**Rysunek 29** Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach ekspozycji w środowisku korozyjnym (woda morska), temp. 20°C

**Objaśnienie:** U – niezhydratyzowane fazy klinkierowe, C – kalcyt, G – gips, E – ettringit, CH – portlandyt, C-S-H – uwodnione krzemiany wapnia, M – peryklaz, AH – anhydryt, K – siarczan(VI) potasu.

Hydratacja cementu obejmuje konwersję krzemianu trójwapnia ( $C_3S$ ) do hydratu krzemianu wapnia (C-S-H) i wodorotlenku wapnia (CH). Faza krystaliczna C-S-H jest elementem spoiwa, które przyczynia się do wzrostu wytrzymałości na ściskanie. Portlandyt (CH), będący równie istotnym pierwotnym produktem hydratacji, pełni rolę stabilizatora pH, choć wykazuje niższą odporność chemiczną w środowiskach agresywnych. Interakcje chemiczne tych składników w wodzie morskiej z odpadami mogą zmniejszyć stabilność hydratu i spowodować jego wypłukiwanie, co negatywnie wpływa na długoterminową trwałość materiału. Badania składu fazowego metodą XRD próbek z 2,5% i 10,0% PFW przechowywanych w wodzie wodociągowej w temperaturze 20°C po 28 i 360 dniach wykazały obecność fazy C-S-H, portlandytu i ettringitu (rys. 28-29). Na wszystkich dyfraktogramach widoczne są charakterystyczne piki CH w pozycjach

18,08°. Chociaż intensywność pików CH nie jest wprost proporcjonalna do zawartości CH w próbkach, zawartość CH można postrzegać jako orientacyjny opis zmian w materiale badawczym. Zauważono, że intensywność pików CH przy około 18,04° nieznacznie spada wraz ze wzrostem zawartości PFW. Wynik ten pokazuje, że dodanie odpadów poflotacyjnych rudy miedzi powoduje niewielkie opóźnienia procesu hydratacji cementu i obniżenie krystalizacji CH w strukturze. Widoczne refleksy przy 29° i 49° potwierdzają obecność uwodnionych faz krzemianu wapnia z jonami cynku lub miedzi w próbkach. Prawdopodobnie jest to faza C-S-H z zaadsorbowanymi jonami metali ciężkich. Odbicia przy 8,2° potwierdzają obecność ettringitu w próbkach i są bardziej intensywne w próbce kontrolnej z 2,5% PFW w temperaturze 20°C po 28 dniach w porównaniu z intensywnością tych odbić po 360 dniach.

Stosunek (ET/C-S-H i ET/CH) wiodących produktów procesów hydratacji kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem 2,5% (min.) i 10% (maks.) badanego materiału po 360 dniach przechowywania, w zależności od rodzaju środowiska przedstawiono w tabeli 33.

**Tabela 33** Stosunek ET/C-S-H i ET/CH kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem 2,5% (min.) i 10% (max.) PFW po 360 dniach w zależności od rodzaju środowiska, temp. 20°C

Zawartość PFW (%)	Rodzaj środowiska	Stosunek	
		ET/C-S-H <sup>*)</sup>	ET/CH <sup>*)</sup>
0,0	Woda	0,0278	0,1044
	Woda morska	0,0303	0,1477
2,5	Woda	0,0345	0,1228
	Woda morska	0,0509	0,2481
10,0	Woda	0,0377	0,1310
	Woda morska	0,0334	0,1774

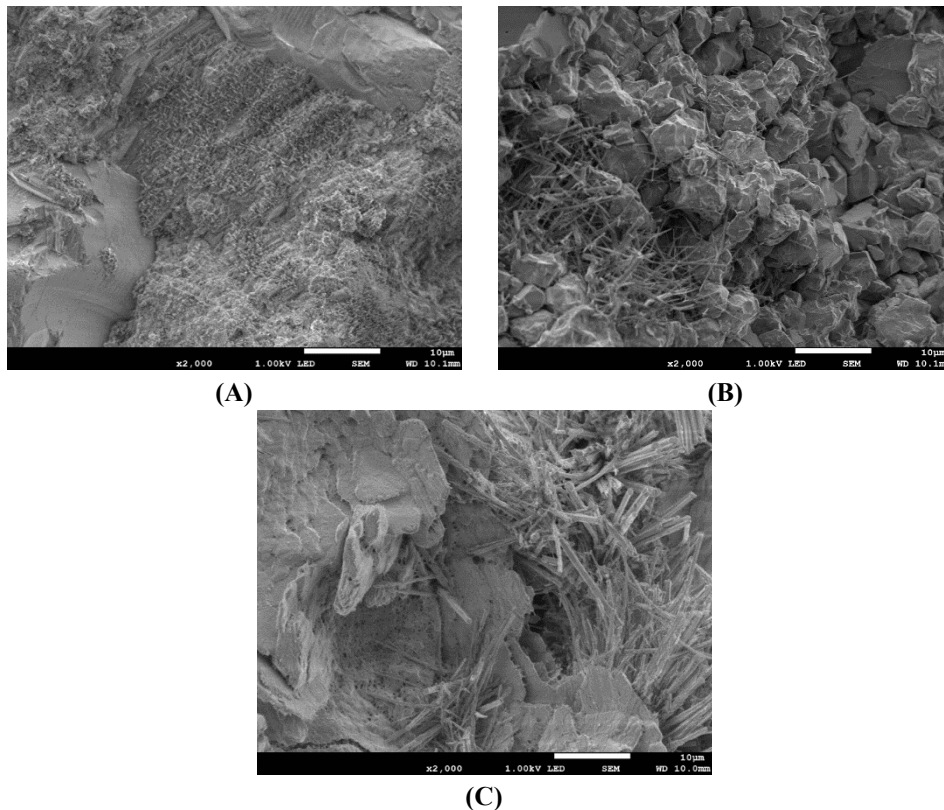
<sup>\*)</sup> ET – ettringit; C-S-H – uwodniony krzemian wapnia, CH – portlandyt

Wyniki badań przedstawione w tabeli 33 wskazują, że stosunek ettringitu do C-S-H i CH w próbkach przechowywanych w wodzie morskiej w stosunku do środowiska kontrolnego po 360 dniach wynosi odpowiednio: 9,09% i 41,43% (próbki kontrolnej), 47,69% i 102,04% (2,5% PFW) oraz 11,38% i 35,48% (10% PFW). Najwyższą wartość stosunku ettringitu do portlandytu po 360 dniach przechowywania w środowisku wody morskiej stwierdzono dla kompozytu cementowego z udziałem 2,5% PFW (0,2481). Jednocześnie badana próbka wykazała najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie – 65,1 MPa (rys. 24) i najwyższy współczynnik odporności korozyjnej – 1,03 (tab. 33) dla tego okresu badawczego. Najniższą wartość stosunku (ET/CH) uzyskano dla próbki kontrolnej – 0,1044, której wytrzymałość na ściskanie i współczynnik odporności na korozję wyniosły odpowiednio: 54,5 MPa i 0,94. Podobną zależność zaobserwowano dla próbek poddanych działaniu wody morskiej. Uzyskane wartości wskazują, że im wyższy stosunek ET/C-S-H i ET/CH, tym wyższa odporność na korozję.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że skład chemiczny badanych odpadów wpływa na zachowanie kompozytów cementowych narażonych na działanie wody morskiej. Zmiany fazowe zachodzące w próbkach mają wpływ również na wytrzymałość mechaniczną, w tym odporność na korozję. Biorąc pod uwagę uzyskane dane, zastąpienie cementu mniej reaktywnym odpadem ma wpływ na przebieg reakcji hydratacji spoiwa mineralnego. Nieregularne cząstki odpadów miedziowych zwiększają spójność matrycy cementowej dopiero po dłuższym okresie dojrzewania. Wzrost wytrzymałości na ściskanie jest stopniowo zdominowany przez reakcję układu: cement-odpad-woda wraz z czasem dojrzewania, co skutkuje gwałtownym wzrostem wartości wytrzymałości w późniejszych okresach dla kompozytów cementowych z udziałem 2,5% i 5,0%

PFW. Mechanizm oddziaływania badanych odpadów może wynikać z ich oddziaływania jako wypełniacza (efekt fizyczny), gdzie PFW wypełnia przestrzenie międzyziarnowe między cząstkami cementu a piaskiem. Ich skład chemiczny, dzięki reakcji z cementem (efekt chemiczny), tworzy gęstszą mineralną matrycę spoiwa, tworząc miejsca krystalizacji dla cząstek cementu, stając się tym samym częścią matrycy spoiwa, co wpływa na wzrost wytrzymałości mechanicznej. Z kolei czas ekspozycji na wodę morską powoduje, że aktywne jony chlorkowe osadzają się w wolnych przestrzeniach i reagują z powierzchnią, tworząc sole, które zwiększają swoją objętość, wypełniając wolne przestrzenie w strukturze próbek badawczych i powodując zmianę ich właściwości. Spadek rozpuszczalności portlandytu w środowisku korozyjnym, w którym znajduje się badany materiał, ogranicza dyfuzję jonów z wody morskiej do kompozytów cementowych.

Wyniki badań struktury (SEM) w połączeniu z analizą składu chemicznego (EDS) kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem PFW w ilości 2,5% (min.) oraz 10%(max.) po ekspozycji w środowisku wody morskiej po 360 dniach przedstawiono na rys. 30 oraz w tab. 34. Badania przeprowadzono na przelomach próbek.



**Rysunek 30** Obraz mikroskopowy SEM przelomów kompozytów cementowych z (A) 0% PFW, (B) 2,5% PFW i (C) 10% PFW, temp. 20°C, po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej

W wyniku oddziaływania wody morskiej po 360 dniach struktura próbek bez udziału materiału badawczego (rys. 30) zdominowana jest głównymi produktami hydratacji cementu. Widoczna jest drobnokrystaliczna struktura m.in. fazy C-S-H, heksagonalne kształty portlandytu oraz wtrącenia krystaliczne ettringitu. Udział odpadu poflotacyjnego miedzi w ilości 2,5% oraz 10% masy cementu po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej wykazuje, że struktura próbek badawczych zdominowana jest (oprócz głównych produktów hydratacji z cementem) większymi skupiskami wtórnymi gipsu oraz ettringitu. Mniejszy udział PFW (2,5%) w kompozytach cementowych ogranicza oddziaływanie wody morskiej poprzez zagęszczenie struktury porów (poprawia odporność chemiczną) w porównaniu do próbek badawczych z

udziałem 10% PFW. Zaobserwowane zmiany mikrostruktury kompozytów cementowych znajdują potwierdzenie w przedstawionych badaniach wytrzymałości na ściskanie oraz w składzie fazowym.

**Tabela 34** Skład chemiczny (EDS) kompozytów cementowych bez dodatku i z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej, temp. 20°C

Zawartość PFW (%)	Zawartość pierwiastka (%mas.)								
	Ca	Si	Al	Fe	Na	Mg	K	S	Cl
<b>0,0</b>	40,87	50,83	2,17	1,86	0,33	0,62	0,40	1,34	1,59
<b>2,5</b>	44,74	46,17	2,65	2,13	0,36	0,61	0,40	1,45	1,89
<b>10</b>	46,30	44,23	2,50	2,13	0,38	0,62	0,44	1,39	2,00

Przedstawiona analiza składu pierwiastkowego (EDS) wykazuje, że mikrostruktura kompozytów cementowych, bez i z udziałem materiału badawczego zdominowana jest (biorąc pod uwagę zawartość) przez jony Ca, Si, Al, Fe, S oraz Cl. W przypadku pierwiastków alkalicznych (Mg, Na, K) ich ilość utrzymuje się na poziomie poniżej 1% masy ogólnej próbek badawczych, niezależnie od ich składu. Wprowadzenie materiału badawczego, ze względu na jego skład chemiczny, sprzyja wzrostowi rozpuszczania jonów wapnia w fazie ciekłej hydratyzujących kompozytów cementowych, ograniczając szybkość rozwoju fazy C-S-H, a jednocześnie ze względu na drobnokrystaliczny charakter produktów hydratacji szczelnie wypełnia przestrzenie międzyziarnowe próbek badawczych. Prawdopodobnie dochodzi do spadku absorpcji kapilarnej kompozytów cementowych, co może być spowodowane wypełnieniem porów próbek badawczych solami mineralnymi obecnymi w wodzie morskiej.

#### 12.1.5. Podsumowanie – środowisko wody morskiej

Ocena trwałości kompozytów cementowych w warunkach agresji chemicznej stanowi krytyczny etap weryfikacji przydatności nowych materiałów wiążących. W szczególności środowisko morskie, bogate w jony chlorkowe, magnezowe i siarczanowe, stanowi jedno z najpoważniejszych wyzwań dla zrównoważonego budownictwa. Przeprowadzone w ramach III etapu badań analizy długoterminowe (do 360 dni) dostarczyły cennych danych na temat zachowania kompozytów zawierających od 2,5% do 10,0% odpadów (PFW) w takich warunkach.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie jednoznacznie wskazują, że odpowiednio zoptymalizowany dodatek PFW może nie tylko utrzymać, ale wręcz znacząco poprawić parametry mechaniczne kompozytów narażonych na działanie wody morskiej. W środowisku kontrolnym (woda wodociągowa) najwyższy przyrost wytrzymałości w czasie pomiędzy 28 a 360 dniem (o 30,33%) odnotowano dla próbki zawierającej 5,0% PFW. Z kolei w środowisku korozyjnym (woda morska), próbka referencyjna (bez PFW) wykazała spadek wytrzymałości po 270 dniach hydratacji, co najprawdopodobniej jest wynikiem wnikania jonów chlorkowych i zapoczątkowania procesów destrukcyjnych. Zupełnie odmienne zachowanie zaobserwowano dla kompozytów z udziałem 2,5% i 5,0% PFW. Próbkę te nie tylko nie uległy degradacji, ale osiągnęły w wodzie morskiej najwyższe wartości wytrzymałości mechanicznej: odpowiednio 65,1 MPa i 69,7 MPa po 360 dniach. Wytrzymałość kompozytu z 5,0% PFW w wodzie morskiej była po roku aż o 27,89% wyższa w porównaniu do próbki kontrolnej przechowywanej w tych samych warunkach. Ten korzystny efekt tłumaczy się dwuetapowym mechanizmem działania PFW:

- Efekt fizyczny (wypełniacza): W początkowych fazach wiązania kanciaste i ostrokrawędziste drobne cząstki PFW działają jako mikrowypełniacz. Wypełniając przestrzenie międzyziarnowe, zwiększają

fizyczne upakowanie i zazębienie matrycy, a także służą jako centra nukleacji dla tworzących się faz C-S-H.

- Efekt chemiczny (pucolanowy): W dłuższym okresie czasu (po 180 dniach), skład chemiczny PFW (bogaty w krzemionkę i tlenek wapnia) aktywnie wpływa na reakcje hydratacji. Zauważalny na krzywych TGA spadek zawartości portlandytu w próbkach z odpadem świadczy o powolnej konsumpcji  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w reakcjach wtórnych, co prowadzi do dodatkowego dogęszczenia matrycy fazami C-S-H i uszczelnienia układu porów kapilarnych, ograniczając tym samym dyfuzję jonów  $\text{Mg}^{2+}$  oraz  $\text{Cl}^-$  z wody morskiej.

Zjawiska te odzwierciedla współczynnik odporności korozyjnej, który dla próbki z 5% PFW po 180 dniach osiągnął najwyższą wartość 1,08. Przekroczenie optymalnej dawki odpadu (7,5% i 10,0%) przynosi jednak negatywne skutki. Wyższy udział mniej reaktywnego materiału prowadzi do efektu rozcieńczenia spoiwa. Zbyt mała ilość wodorotlenku wapnia utrudnia stabilizację żelu C-S-H w obecności agresywnych jonów magnezu. Ujawniło się to poprzez wyraźne ujemne zmiany masy próbek zawierających 7,5% oraz 10,0% PFW przechowywanych w wodzie morskiej (przewaga ługowania nad krystalizacją) oraz znaczny spadek ich wytrzymałości po 360 dniach (o 10,5% w stosunku do próby kontrolnej dla 10% PFW).

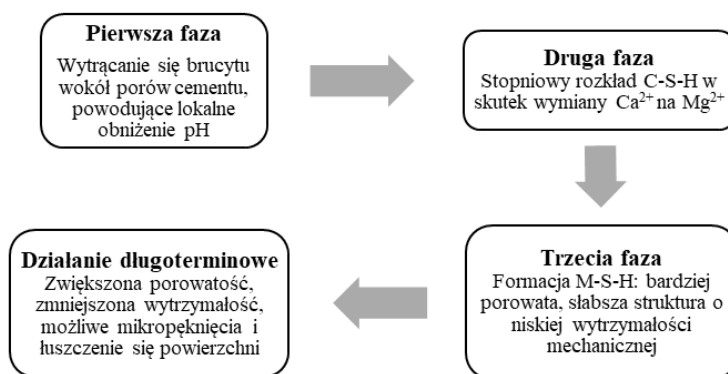
Analizy instrumentalne potwierdzają trzystopniowy model korozji chlorkowo-magnezowo-siarczanowej, opisany w literaturze. W próbkach przechowywanych w wodzie morskiej przez 360 dni, analiza TGA/DTG wykazała wyraźną redukcję portlandytu (szczególnie w próbkach z 10% PFW, gdzie spadek wyniósł ponad 32% w porównaniu do środowiska kontrolnego), oraz pojawienie się brucytu. Powstawanie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  w porach lokalnie obniża pH, co destabilizuje pierwotny żel C-S-H, prowadząc do jego transformacji w znacznie słabszy strukturalnie żel M-S-H. Potwierdza to zwiększony ubytek masy w niskich temperaturach (poniżej  $200^\circ\text{C}$ ) na krzywych DTG dla próbek z wody morskiej. Analiza XRD wykazała, że kompozyty z udziałem PFW modyfikują stosunek tworzącego się ettringitu do portlandytu (ET/CH). Najwyższą wartość tego stosunku po 360 dniach w wodzie morskiej zanotowano dla optymalnej próby z 2,5% PFW, która jednocześnie wykazała bardzo dobrą odporność na ściskanie. Sugeruje to, że umiarkowany udział jonów z odpadu, w połączeniu z odpowiednio zagęszczoną mikrostrukturą, zmienia równowagę termodynamiczną produktów korozji na korzyść faz mniej destrukcyjnych lub stabilniej wbudowanych w matrycę. Obrazy SEM potwierdzają, że w próbkach o niższej zawartości PFW struktura jest bardziej zwarta w porównaniu do próbek z ilością odpadów powyżej 7,5%.

Zdolność zaprojektowanych kompozytów do bezpiecznego wiązania metali ciężkich jest jednym z ważniejszych parametrów zaprojektowanego materiału. Choć wprowadzenie PFW podnosi całkowitą ilość miedzi, cynku czy manganu w materiale, matryca cementowa wykazuje zdolności immobilizacyjne. Wskazują na to wyniki dla kompozytów z 10% PFW przechowywanych w wodzie, gdzie po roku odnotowano 50% spadek ilości wymytej miedzi, co sugeruje powolne, lecz trwałe wbudowywanie tego pierwiastka w krystaliczne struktury C-S-H. Zagrożenie pojawia się jednak w przypadku długoterminowej degradacji korozyjnej. W kompozytach z 10% PFW wystawionych na długotrwałe działanie wody morskiej, transformacja stabilnego C-S-H w porowaty M-S-H oraz ubytek masy prowadziły do rozluźnienia struktury, ułatwiając wtórne uwalnianie się jonów (np. miedzi i manganu) do środowiska. Potwierdza to konieczność precyzyjnego ograniczenia ilości dozowanego odpadu.

Przeprowadzone badania pozwalają wyciągnąć kluczowy wniosek: odpady poflotacyjne rudy miedzi (PFW) mogą stanowić wartościowy, nowy rodzaj SCM (Supplementary Cementitious Material) w konstrukcjach narażonych na działanie wody morskiej. Dawką optymalną, wynikającą z badań, jest udział 5,0% PFW. Taka ilość odpadu, poprzez synergię mechanicznego efektu wypełniacza i powolnej aktywności chemicznej, prowadzi do optymalnego zagęszczenia matrycy cementowej. Ogranicza to dyfuzję chlorków i siarczanów, zabezpiecza przed drastycznym rozpadem żelu C-S-H i skutkuje najwyższymi wskaźnikami wytrzymałości mechanicznej oraz odporności korozyjnej w długim okresie eksploatacji (360 dni). Dawka ta jest bezpieczna również pod względem skutecznej immobilizacji pierwiastków śladowych, łącząc aspekt zrównoważonego zarządzania odpadami z wymogami inżynierii materiałowej.

## 12.2. Środowisko korozyjne – siarczan(VI) magnezu

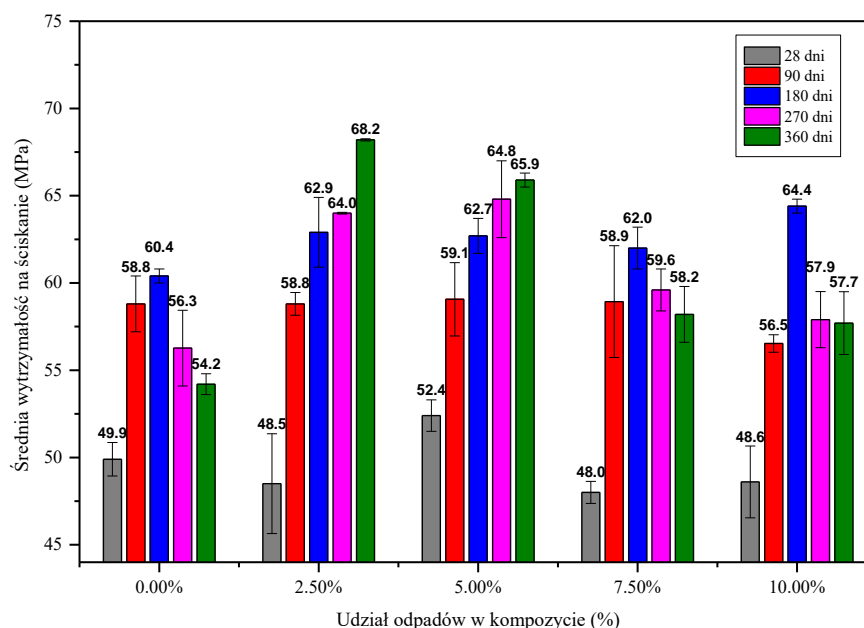
W celu oceny odporności kompozytów (referencyjnego oraz z udziałem materiału badawczego) na agresję chemiczną, próbki poddano ekspozycji w roztworze siarczanu(VI) magnezu. Norma PN-EN 206+A2:2021-08 [275] definiuje środowiska agresywne chemicznie na trzy klasy: XA1 – środowisko o słabej agresywności chemicznej, XA2 – środowisko o średniej agresywności chemicznej oraz XA3 – o silnej agresywności chemicznej. Do badań przyjęto środowisko o średniej agresywności chemicznej. W celu symulacji najbardziej niekorzystnych warunków w obrębie tej klasy, zastosowano roztwór siarczanu(VI) magnezu o stężeniu 0,375% mas. ( $3000 \frac{mg}{dm^3} SO_4^{2-}$ ). Środowisko korozyjne wymieniano co miesiąc przez okres 12 miesięcy. Badania odporności kompozytów cementowych na działanie siarczanów przeprowadzono analogicznie jak w przypadku wody morskiej. Mechanizm zmian zachodzących w wyniku działania siarczanu magnezu przedstawiono na rys. 31.



Rysunek 31 Schemat etapów procesu korozji z udziałem siarczanu magnezu [28,29,35,77]

### 12.2.1. Wytrzymałość na ściskanie i współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych

Wytrzymałość na ściskanie jest kluczowym parametrem, który należy wziąć pod uwagę w kontekście oddziaływania siarczanów, dostarczając cennych informacji na temat rozwoju parametrów badanych próbek. Rysunek 32 przedstawia średnią wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych bez i z odpadem poflotacyjnym rudy miedzi wystawionych na działanie środowiska korozyjnego ( $MgSO_4$ ) po 28, 90, 180, 270 i 360 dniach ekspozycji.



**Rysunek 32** Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych bez oraz z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW w okresie 28–360 dni ekspozycji w roztworze siarczanu(VI) magnezu ( $MgSO_4$ ), temp. 20°C

Ekspozycja próbek na środowisko korozyjne (siarczan(VI) magnezu) po 360 dniach dojrzewania powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie: o 6,9% (dla 0% PFW), 2,9% (dla 5% PFW), 7,8% (dla 7,5% PFW) i 3,4% (dla 10% PFW), co odpowiada spadkowi wytrzymałości odpowiedni o 4,0 MPa, 2,0 MPa, 4,9 MPa i 2,0 MPa w stosunku do próbek przechowywanych w środowisku kontrolnym (rozdział 12.1.1, rys. 23). W przypadku próbki z 2,5% PFW zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie o 7,6% (4,8 MPa).

Obecność produktów reakcji siarczanowej, takich jak ettringit, powoduje zmiany w rozwoju wytrzymałości na ściskanie. Podczas korozji siarczanowej produkty reakcji wypełniają pory powietrzne, zagęszczając strukturę kompozytów cementowych i zwiększając ich wytrzymałość. Ponadto roztwór siarczanowy wspomaga hydratację badanego materiału, co może również przyczynić się do zwiększenia wytrzymałości próbki. Jony magnezu preferencyjnie atakują głębsze powierzchnie i zastępują wapń.  $Ca^{2+}$  i  $OH^-$  są początkowo dostarczane przez rozpuszczenie CH, a stosunek Si/Ca w fazie C-S-H zaczyna rosnąć dopiero po wyczerpaniu CH, co również wskazuje na wykorzystanie  $Ca^{2+}$  do tworzenia gipsu. Udział powyżej 5% PFW w kompozytach cementowych, oprócz wzrostu ilości produktów korozji (gipsu i ettringitu), powoduje również powstawanie fazy M-S-H w strukturze, związanej z rozkładem fazy C-S-H, co skutkuje spadkiem wytrzymałości na ściskanie po roku ekspozycji na środowisko korozyjne.

Tabela 35 ilustruje wpływ materiału badawczego na współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych po 28, 90, 180, 270 i 360 dniach. Współczynnik ten obliczono na podstawie stosunku średniej wytrzymałości na ściskanie w środowisku korozyjnym do średniej wytrzymałości na ściskanie w środowisku wodnym, w zależności od czasu ekspozycji.

**Tabela 35** Współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu PFW, środowisko – roztwór siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C

Udział PFW (%)	Czas ekspozycji na roztwór siarczanu(VI) magnezu MgSO <sub>4</sub> (dni)				
	28	90	180	270	360
0,0	1,01	1,03	1,04	0,97	0,93
2,5	0,93	1,01	1,01	1,02	1,08
5,0	1,01	1,02	0,99	0,98	0,97
7,5	0,95	1,12	1,17	0,99	0,92
10,0	0,99	1,10	1,12	0,97	0,97

Wyniki badań odporności na korozję pokazują, że kompozyty cementowe z 2,5% udziałem odpadów poflotacyjnych wykazują wzrost odporności na działanie siarczanu(VI) magnezu o 16,1% w ciągu 360 dni, w porównaniu z próbką po 28 dniach. Większa ilość materiału badawczego (5%, 7,5% i 10% masy cementu) powoduje spadek odporności na korozję w czasie, po wystawieniu na działanie środowiska korozyjnego. Po 360 dniach próbki z 5%, 7,5% i 10% PFW wykazują spadek odporności na korozję odpowiednio o 4,0%, 3,2% i 2% w porównaniu z ich wartościami początkowymi po 28 dniach. W przypadku próbek bez materiału badawczego spadek w tym samym okresie wynosi 7,9%. Udział 2,5% badanego odpadu w kompozycie cementowym sprzyja powolnej reakcji, prowadzącej do powstawania związków korozyjnych, które wypełniają wolne przestrzenie w strukturze badanych próbek i nie powodują spadku wytrzymałości na ściskanie w przyjętym cyklu badawczym.

Udział PFW jako zamiennika cementu w kompozycie cementowym zmniejsza zawartość fazy C<sub>3</sub>A (efekt rozcieńczenia). Reaguje on z portlandytem (CH), tworząc uwodniony krzemian wapnia (C-S-H), który wspomaga zagęszczanie i zmniejsza przepuszczalność kompozytu. Wzrost udziału PFW powyżej 2,5% prowadzi do obniżenia wytrzymałości na ściskanie i odporności na korozję, szczególnie po 180 dniach (dla 5% PFW) i po 270 dniach (7,5% i 10% PFW) ekspozycji w środowisku siarczanu(VI) magnezu. To widoczne zjawisko jest wynikiem wytrącania się i krystalizacji produktów korozji, wraz ze spadkiem zawartości portlandytu (CH), co przyspiesza działanie jonów magnezu i siarczanów. Proces, w którym siarczan(VI) magnezu wpływa na wytrzymałość próbki, polega głównie na opóźnianiu przekształcania kryształów CH w żele C-S-H i zaburzaniu istniejącej struktury krystalicznej CH.

#### 12.2.2. Ocena zmiany masy próbek kompozytów

W tabeli 36 przedstawiono średnie masy oraz procentową zmianę masy próbek, poddanych ekspozycji w roztworze siarczanu(VI) magnezu, w temperaturze 20°C. Wyniki są średnią arytmetyczną z 3 pomiarów. Odchylenie standardowe pomiaru wynosi od 0,1 do 3,35. Próbki po wyciągnięciu z odpowiedniego środowiska pozostawiono na 10 minut na suchym materiale. Następnie przetarto powierzchnie próbek, tak, aby zebrać z nich nadmiar cieczy. Następnie każdą z próbek umieszczono na wadze technicznej i wynik zapisano z dokładnością do setnych części. Wyniki porównano z danymi przedstawionymi w tabeli 28 (podrozdział 12.1.2).

**Tabela 36** Średnie masy kompozytów cementowych oraz procentowe zmiany masy kompozytów, w zależności od czasu przechowywania w środowisku siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C

Udział PFW (%)	Średnie masy kompozytów (g) (Procentowa zmiana masy kompozytów)				
	28 dni	90 dni	180 dni	270 dni	360 dni
0,0	296,65 (1,1)	296,63 (0,6)	294,37 (1,0)	298,50 (-0,5)	296,45 (-0,5)
2,5	287,80 (0,2)	293,57 (3,6)	286,37 (0,2)	287,70 (1,3)	288,15 (1,4)
5,0	294,00 (0,1)	289,53 (1,0)	292,75 (0,8)	293,15 (1,1)	289,60 (0,7)
7,5	287,10 (0,9)	294,53 (0,1)	288,05 (0,6)	282,83 (-0,3)	281,30 (-2,9)
10,0	295,07 (1,0)	285,57 (0,2)	289,17 (1,7)	274,20 (-3,3)	282,40 (-3,1)

Analiza zmian masy oraz wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych z odpadem poflotacyjnym rudy miedzi, poddanych oddziaływaniu roztworu siarczanu(VI) magnezu, pozwala na szczegółowe odtworzenie procesów korozyjnych zachodzących w matrycy. W badanym układzie, procesy niszczenia mają charakter dwuetapowy i są ściśle związane z dyfuzją jonów magnezowych i siarczanowych w głąb struktury kompozytu. W fazie obejmującej okres do 180 dni ekspozycji, odnotowano przyrost masy próbek, co jest zjawiskiem typowym dla początkowego stadium korozji siarczanowej. Wynika to z krystalizacji wtórnego ettringitu oraz gipsu w wolnych przestrzeniach porowych, co prowadzi do mechanicznego uszczelnienia struktury. Zjawisku towarzyszy tzw. pozorny wzrost wytrzymałości na ściskanie, szczególnie widoczny dla próbek o wyższej zawartości odpadu (7,5% oraz 10,0%), gdzie przyrosty wytrzymałości na ściskanie w 180 dniu, wyższe odpowiednio o 16,76% i 11,61% w stosunku do kompozytów dojrzewających w wodzie. Wypełnienie porów produktami korozji o większej objętości niż substraty chwilowo podnosi wytrzymałość na ściskanie kompozytu, jednak generuje narastające naprężenia wewnętrzne, przekraczające wytrzymałość matrycy na rozciąganie. Kluczowa zmiana mechanizmu następuje po 180 dniach. Jony magnezowe zaczynają agresywnie oddziaływać na najważniejszy składnik spoiwa – fazę C-S-H. W procesie dekalcyfikacji (destrukcji matrycy cementowej, polegającej na stopniowym wypłukiwaniu lub chemicznym usuwaniu jonów wapnia z uwodnionych krzemianów wapnia oraz z wodorotlenku wapnia) dochodzi do wymiany jonów wapniowych na magnezowe, co prowadzi do powstania bezpostaciowego krzemianu magnezu  $xMgO - ySiO_2 - zH_2O$  (M-S-H) oraz brucytu  $Mg(OH)_2$ . Ponieważ faza M-S-H nie posiada właściwości wiążących, następuje powolna utrata spójności materiału. Zaobserwowane zjawisko potwierdza procentowa zmiana masy na wartości ujemne (nawet do -3,3% dla próby 10,0%), co jest bezpośrednim skutkiem łuszczenia się i odpadania zdegradowanych warstw przypowierzchniowych. Próbką referencyjną po 360 dni ekspozycji w środowisku  $MgSO_4$ , wykazuje spadek wytrzymałości o 6,71%, co potwierdza agresywność środowiska korozyjnego. Analiza poszczególnego procentowego udziału PFW wskazuje na istnienie składu optymalnego. Kompozyt zawierający 2,5% odpadu wykazał najwyższą odporność długoterminową, osiągając po 360 dniach przyrost wytrzymałości na poziomie

8,43% przy stabilnym wzroście masy o 1,4%. Sugeruje to, że niewielka ilość drobnoziarnistego PFW mogła wywołać efekt pucolanowy, konsumując część portlandytu i uszczelniając strukturę przed penetracją roztworu. W przypadku próby zawierającej 5,0% PFW zaobserwowano stan przejściowy między fazą wypełniania porów a fazą destrukcji. Gwałtowny skok masy w 270 dniu (+3,2%) i jego późniejsze zmniejszenie świadczą o tym, że naprężenia wewnętrzne doprowadziły do punktowego pęknięcia i złuszczenia się materiału, co jest efektem niejednorodnego postępu korozji. Wyższe udziały odpadu (powyżej 7,50%) okazały się najbardziej podatne na korozję magnezową w długim terminie, co wynika prawdopodobnie z obniżonej rezerwy alkalicznej kompozytu i większej porowatości, ułatwiającej migrację jonów agresywnych. Badanie to wykazało, że dodatek odpadu poflotacyjnego rudy miedzi istotnie modyfikuje odporność korozyjną kompozytów cementowych. W krótkim czasie ekspozycji (do 180 dni) obecność PFW może poprawiać parametry poprzez uszczelnienie porów produktami korozji, o tyle ekspozycja długoterminowa ekspozycja (360 dni) obnaża destrukcyjny wpływ siarczanu magnezu na stabilność matrycy.

### 12.2.3. Oznaczanie metali ciężkich w kompozytach

Interpretacja danych z Tabeli 37, obrazującej zawartość metali ciężkich w kompozytach eksponowanych na roztwór siarczanu(VI) magnezu, pozwala na wyciągnięcie wniosków, zwłaszcza w zestawieniu z wcześniej analizowanymi środowiskami: wodą wodociągową oraz wodą morską. Ilość metali ciężkich przedstawiona w Tabeli 37 stanowi informację, dotyczącą zawartości danego pierwiastka w kompozycie po 28 lub 360 dniach ekspozycji w danym środowisku.

**Tabela 37** Zawartość metali ciężkich (mg/kg) w kompozytach cementowych bez i z udziałem 2,5% oraz 10,0% PFW po 28 i 360 dniach ekspozycji w środowisku siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C

Czas (dni)		28			360		
		Udział PFW (%)		0,0	2,5	10,0	0,0
Ilość metali ciężkich w kompozycie (mg/kg)	Cu	484,9	625,5	1149	477,3	703,9	1226,6
	Zn	489	489	466,6	446,9	518,5	516,6
	Cr	728,5	669	761	744,4	799,3	772,2
	Mn	5658,6	4978,4	5538,2	5380,6	5876	5712,2
	Co	Poniżej granicy wykrywalności		19,3	Poniżej granicy wykrywalności		21,9
	Pb	Poniżej granicy wykrywalności					
	Cd						

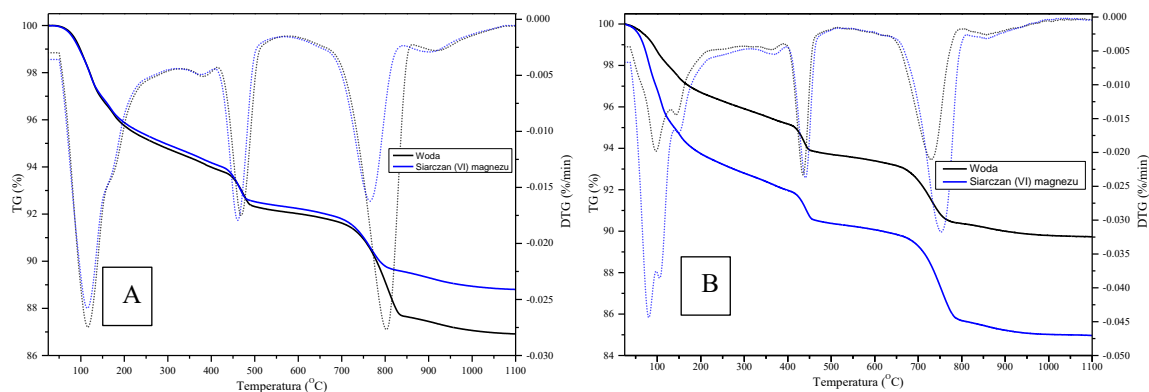
Podobnie jak w innych środowiskach, udział odpadu w ilości 2,5% oraz 10% bezpośrednio determinuje całkowitą zawartość oznaczonych metali. Przykładowo, zawartość miedzi rośnie z 484,9 mg/kg (0% PFW) do 1149,0 mg/kg (10% PFW) po 28 dniach ekspozycji w środowisku korozyjnym. Kobalt występuje (powyżej granicy wykrywalności) wyłącznie w próbkach z maksymalnym, 10-procentowym udziałem PFW (19,3 mg/kg po 28 dniach i 21,9 mg/kg po 360 dniach). Potwierdza to, że jest on specyficznym markerem obecności tego konkretnego odpadu. Wartości dla Mn (od ok. 4900 do blisko 5900 mg/kg) oraz Cr (ok. 660–800 mg/kg) utrzymują się na wysokim i stosunkowo stabilnym poziomie niezależnie od ilości dodanego odpadu. Świadczy to o tym, że głównym źródłem tych metali jest sam klinkier cementowy, a nie odpad poflotacyjny. Poziom kadmu i ołowiu jest poniżej granicy wykrywalności we wszystkich badanych wariantach, co nasuwa wniosek, że metale te zostały wypłukane z matrycy cementowej podczas ekspozycji na dane środowisko.

Zestawienie wyników z Tabeli 37 z Tabelą 31 (rozdział 12.1.3) ujawnia znaczące różnice w zachowaniu matrycy w zależności od jonów obecnych w środowisku korozyjnym. Zawartość miedzi stanowi największe różnice podczas porównania obu środowisk korozyjnych. W kompozycie z 10% udziałem PFW przechowywanym w roztworze  $MgSO_4$  pozostało zaledwie 1149,0 mg/kg miedzi. Dla porównania, w tym samym czasie w wodzie wodociągowej kompozyt zatrzymał w sobie 2091,8 mg/kg, a w wodzie morskiej aż 2559,6 mg/kg. Środowisko siarczanu magnezu jest bardzo agresywne dla uwodnionych krzemianów miedzi już we wczesnym etapie dojrzewania. Doprowadza do wypłukania z kompozytu niemal połowy miedzi do otoczenia w ciągu pierwszych 4 tygodni. Zawartość Cu w kompozycie w dłuższej perspektywie czasu z udziałem 10% PFW w środowisku  $MgSO_4$  pozostaje relatywnie stabilna (wzrost z 1149,0 do 1226,6 mg/kg). Oznacza to, że po początkowym, gwałtownym wymywaniu, proces uwalniania miedzi ulega spowolnieniu. W środowisku wody oraz wody morskiej zawartość miedzi po 360 dniach drastycznie spada (z ok. 2091 na 1105,3 mg/kg - woda, z 2559 na 1378,8 mg/kg – woda morska). Porównywalne wyniki uzyskano w kompozytach cementowych poddanych ekspozycji siarczanu magnezu. Środowisko  $MgSO_4$  powoduje gwałtowną, wczesną degradację i szybkie uwolnienie miedzi z spoiwa mineralnego. Środowisko wodne i morskie początkowo lepiej uszczelniają strukturę, ale procesy korozji (wymiana jonowa po roku) ostatecznie doprowadzają do zniszczenia barier i wymycia zbliżonej ilości miedzi. Dla cynku (w kompozycie z 10% PFW po 28 dniach) w środowisku  $MgSO_4$  odnotowano w próbce 466,6 mg/kg, co stanowi wartość znacznie niższą (o 51,1%) niż dla analogicznej próbki z wody morskiej (955,2 mg/kg). Podobnie jak w przypadku miedzi, potwierdza to tezę, że roztwór siarczanu(VI) magnezu wykazuje znacznie wyższy potencjał do degradacji faz wiążących cynk, co skutkuje jego przyspieszoną migracją do roztworu w porównaniu z oddziaływaniem soli morskich. Niezależnie od destrukcyjnego działania środowiska siarczanowego wobec Cu i Zn, matryca zawiera stabilną ilość innych metali. Wysoka i stabilna zawartość Mn i Cr w stałym kompozycie we wszystkich wariantach czasowych (np. w  $MgSO_4$  - Mn utrzymuje się na poziomie ok. 5500–5800 mg/kg) dowodzi, że metale te są budowane w bardzo trwałe, nierozdzielalne fazy krystaliczne klinkieru, które nie ulegają wypłukaniu ani pod wpływem siarczanów, ani chlorków w przeprowadzonym okresie badawczym.

Analiza zawartości metali ciężkich w fazie stałej po ekspozycji wykazała, że roztwór siarczanu(VI) magnezu charakteryzuje się najwyższą wczesną agresywnością korozyjną. Widoczny jest ubytek około 50% zawartości miedzi oraz znacznej frakcji cynku z matrycy kompozytów w ciągu pierwszych 28 dni w stosunku do prób referencyjnych oraz w środowisku wody morskiej. Wskazuje to, że korozja siarczanowo-magnezowa szybciej niszczy specyficzne wiązania chemiczne utrzymujące te metale (np. modyfikowane fazy C-S-H) niż atak chlorkowy, prowadząc do ich przedwczesnego uwolnienia do środowiska.

#### 12.2.4. Analiza (TGA, XRD, SEM) produktów hydratacji kompozytów cementowych

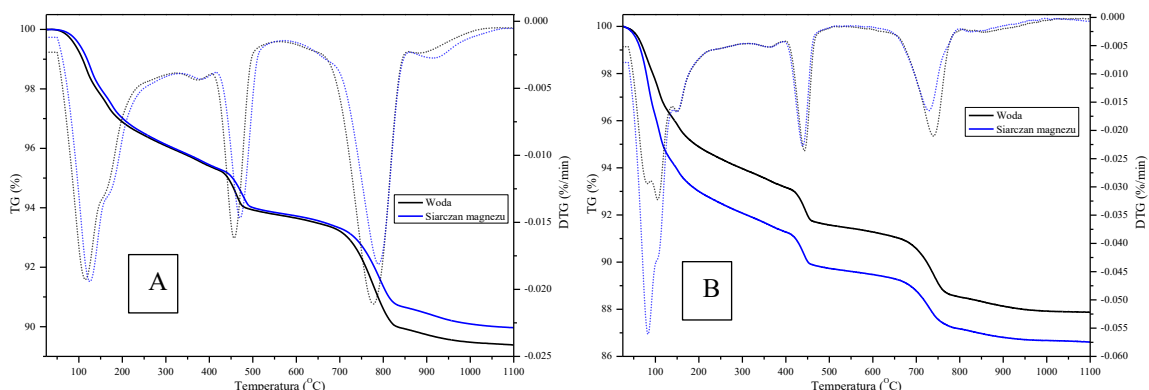
Do określenia przyczyn zmian właściwości fizycznych i mechanicznych kompozytów cementowych, bez, z udziałem min. (2,5% PFW) i max. (10% PFW), po 28 i 360 dniach ekspozycji na roztwór  $MgSO_4$  zastosowano analizę termogravimetryczną, rys. 33-35.



**Rysunek 33** Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych bez udziału PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C

Na rys. 33A pokazano krzywe analizy termograwimetrycznej próbki kontrolnej po 28-dniowej ekspozycji w wodzie i roztworze siarczanu(VI) magnezu. Pierwszy silny spadek masy w zakresie 100-200°C wynika z odparowania wolnej wody oraz dehydratacji krzemianów wapnia i ettringitu. Maksimum szybkości rozkładu pojawia się w 136,5°C. Spadek masy w 492,5°C jest charakterystyczny dla rozkładu portlandytu. Niska intensywność rozkładu portlandytu sugeruje, że znaczna ilość portlandytu uległa wymianie, w wyniku dyfuzji  $MgSO_4$  w strukturę badanych próbek.

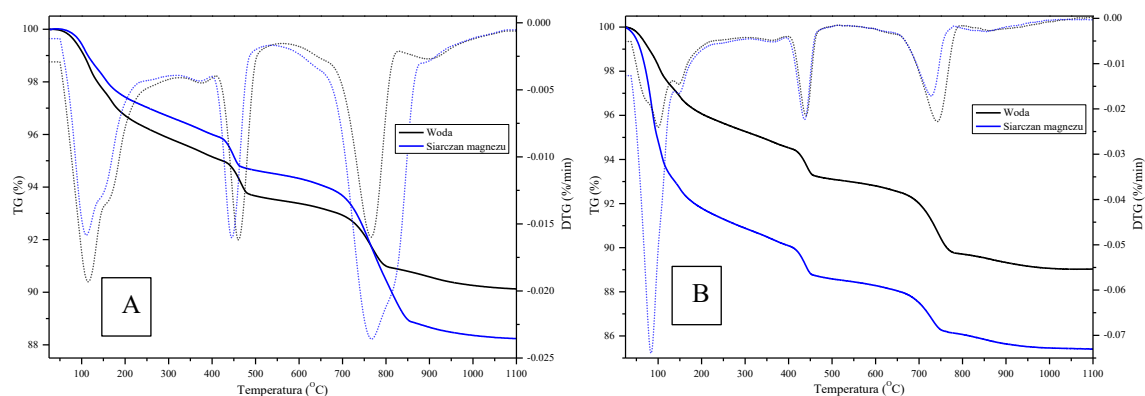
Krzywe TGA próbek po 28-dniowej ekspozycji w roztworze  $MgSO_4$  wykazują zwiększony ubytek masy w zakresie niskotemperaturowym, co sugeruje początkowy etap formowania się gipsu w wyniku korozji siarczanowej. Po 360 dniach obserwuje się gwałtowny spadek masy w przedziale 100–150°C. Zjawisko to wynika z intensywnego uwalniania wody (zarówno żelowej, jak i krystalizacyjnej) z nowo powstałych produktów korozji. Tak znacząca utrata masy świadczy o zaawansowanej destrukcji portlandytu (CH) przez jony magnezu, prowadzącej do masowego wytrącania się gipsu oraz ekspansywnego tworzenia fazy M-S-H (uwodnionego krzemianu magnezu). Choć zakres temperatur rozkładu fazy M-S-H pokrywa się z zakresem charakterystycznym dla fazy C-S-H, odnotowany spadek wytrzymałości na ściskanie sugeruje, że to właśnie niespajający żel M-S-H jest dominującym produktem w tej strefie, zastępując kluczową dla parametrów mechanicznych fazę C-S-H.



**Rysunek 34** Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 2,5% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C

Na rysunkach 34A oraz 34B przedstawiono wyniki analizy termograwimetrycznej kompozytów z dodatkiem 2,5% PFW po ekspozycji na roztwór  $MgSO_4$  (28 i 360 dni). Na krzywych pochodnej masowej

(DTG) zaobserwowano wyraźne efekty świadczące o sekwencyjnym uwalnianiu składników. W temperaturze 146,5°C znajduje się maksimum szybkości rozkładu. W tym punkcie nakładają się procesy dehydratacji żelu C-S-H, ettringitu oraz powstałej fazy M-S-H. Kolejny etap ubytku masy, z wyraźnym pikiem na krzywej DTG znajduje się w okolicach 350°C. Odpowiada on dehydroksylacji brucytu  $Mg(OH)_2$  [276–279]. Obecność tego sygnału, skorelowana ze stopniem nachylenia krzywej TG w tym zakresie, stanowi bezpośredni dowód na postępującą korozję magnezową. Z kolei spadek masy z maksimum w temperaturze 451,3°C jest wynikiem rozkładu termicznego portlandytu (CH). Analiza przebiegu krzywych TG i DTG dla wszystkich badanych grup potwierdza, że intensywność utraty masy związanej z rozkładem wodorotlenku magnezu wzrasta wraz z czasem ekspozycji, co dokumentuje proces wymiany kationów wapnia na kation magnezu w strukturze zaczynu.



**Rysunek 35** Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 10,0% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C

Krzywe TGA-DTG przedstawione na rysunku 35A oraz 35B wskazują, że działanie siarczanu(VI) magnezu na próbki, zarówno z, jak i bez PFW, stopniowo zmniejsza intensywność spadku masy w trzech charakterystycznych miejscach na krzywych. Badania TGA-DTG wykazały całkowitą utratę masy wynoszącą 15,03%, 13,4% i 14,6% dla próbek bez oraz z udziałem 2,5% i 10% PFW po 360 dniach przechowywania w środowisku korozyjnym. W Tabeli 38 przedstawiono zmiany zawartości portlandytu  $Ca(OH)_2$  w czasie dojrzewania próbek w zależności od rodzaju środowiska.

**Tabela 38** Zawartość  $Ca(OH)_2$  w kompozycie na podstawie obliczeń TGA (% mas.)

Udział PFW (%)	Rodzaj środowiska			
	Woda		Roztwór $MgSO_4$	
	28 dni	360 dni	28 dni	360 dni
0,0	5,72	1,45	5,12	2,00
2,5	4,31	2,25	4,99	1,74
10,0	4,66	1,79	6,83	1,57

W środowisku wody wodociągowej obserwuje się naturalny trend związany z postępem hydratacji oraz reaktywnością dodatku PFW. Dla wszystkich serii (0,0%, 2,5% oraz 10,0% PFW) następuje znaczący spadek ilości portlandytu między 28. a 360. dniem. Przykładowo, w próbce referencyjnej zawartość ta maleje z 5,72% do 1,45%. Niższe wartości  $Ca(OH)_2$  dla próbek z dodatkiem 2,5% PFW po 28 dniach (4,31%) w porównaniu do próbek kontrolnych sugerują, że odpad poflotacyjny wykazuje aktywność pucolanową już we wczesnym stadium, wiążąc wodorotlenek wapnia w dodatkowe fazy krzemianowe (C-S-H). Wyższa zawartość  $Ca(OH)_2$

dla 10% PFW w porównaniu do 2,5% po 28 dniach może wynikać z modyfikacji kinetyki hydratacji przez większą ilość odpadu lub efektów związanych z obecnością metali ciężkich, które mogą okresowo wpływać na krystalizację CH. Agresja siarczanowo-magnezowa wprowadza dodatkowe mechanizmy chemiczne, które widać w wynikach TGA. W serii 10% PFW odnotowano bardzo wysoką zawartość  $\text{Ca(OH)}_2$  (6,83%). Może to sugerować, że jony siarczanowe w początkowej fazie przyspieszają hydratację klinkieru, lub że w warstwach przypowierzchniowych doszło do zablokowania porów przez powstający brucyt, co ograniczyło wymywanie wapnia. Po roku ekspozycji w  $\text{MgSO}_4$ , zawartość portlandytu spada do bardzo niskiego poziomu (1,57% dla 10% PFW). Jest to bezpośredni dowód na stopniowy rozkład portlandytu wskutek ataku jonów  $\text{Mg}^{2+}$ .

Niższa zawartość  $\text{Ca(OH)}_2$  w próbkach z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku siarczanowym (1,74% i 1,57%) w porównaniu do próbek przechowywanych w wodzie (2,25% i 1,79%) potwierdza korozyjne oddziaływanie roztworu  $\text{MgSO}_4$ . Jony magnezu pochodzące z agresywnego środowiska wchodzi w reakcję wymiany kationowej z portlandytem. W wyniku tego procesu następuje rozpuszczanie portlandytu, a uwolnione jony wapnia są zastępowane przez jony magnezu, co prowadzi do wtórnego wytrącania się brucytu. Zjawisko to znajduje potwierdzenie w analizie XRD (rys. 36), gdzie zanikowi refleksów portlandytu towarzyszy pojawienie się piku brucytu. Choć osadzający się w porach brucyt może początkowo uszczelniać strukturę, proces ten jest destrukcyjny w dłuższym terminie, gdyż prowadzi do demineralizacji matrycy cementowej i powstawania niespajającej fazy M-S-H. Silniejszy spadek zawartości CH w obecności odpadu PFW sugeruje, że dodatek ten może zwiększać przepuszczalność matrycy dla jonów magnezu lub obniżać rezerwę alkaliczną spoiwa. W tabeli 39 przedstawiono zawartość wodorotlenku magnezu, obliczony na podstawie badań TGA.

W środowisku wodnym po 28 dniach próbki z dodatkiem 2,5% PFW wykazują niższą zawartość  $\text{Ca(OH)}_2$  (4,31%) w porównaniu do próbki referencyjnej (5,72%), co potwierdza chemiczne zaangażowanie odpadu w proces wiązania wodorotlenku wapnia. Po 360 dniach we wszystkich seriach przechowywanych w wodzie odnotowano spadek ilości portlandytu, co jest wynikiem postępującej karbonatyzacji oraz powolnych reakcji wtórnych. Gwałtowny spadek zawartości  $\text{Ca(OH)}_2$  w próbkach z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji na roztwór siarczanu magnezu (spadek do poziomu 1,74% i 1,57%) świadczy o intensywnej reakcji wymiany jonowej  $\text{Ca}^{2+}$  na  $\text{Mg}^{2+}$ . W tabeli 39 przedstawiono zawartość brucytu ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) w badanych kompozytach.

**Tabela 39** Zawartość  $\text{Mg(OH)}_2$  na podstawie TGA (% mas.)

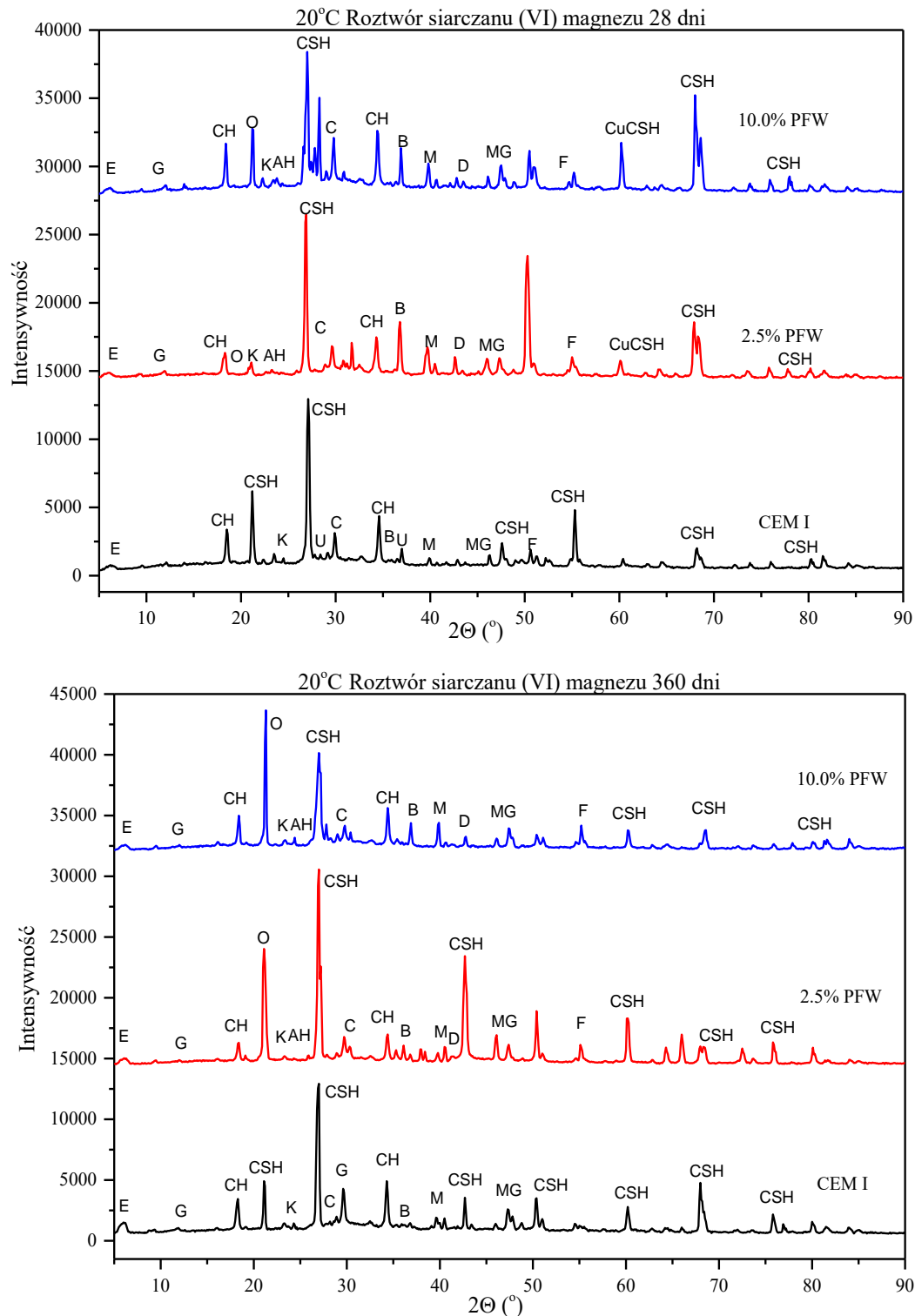
Udział PFW (%)	Zawartość $\text{Mg(OH)}_2$ w zależności od czasu ekspozycji	
	28 dni	360 dni
0,0	1,31	1,37
2,5	1,14	1,32
10,0	1,15	1,30

Tabela 39 potwierdza stałą obecność  $\text{Mg(OH)}_2$  we wszystkich próbkach eksponowanych na roztwór siarczanowy, co koreluje z pojawieniem się refleksów brucytu na dyfraktogramach XRD (Rysunek 36). Wytrącanie się tej fazy powoduje lokalne obniżenie pH, co inicjuje degradację matrycy. Wysoka zawartość  $\text{Ca(OH)}_2$  (6,83%) dla kompozytu z 10% PFW po 28 dniach w roztworze korozyjnym może sugerować przejściowe uszczelnienie struktury przez produkty korozji (brucyt), co krótkotrwale ogranicza migrację jonów, zanim nastąpi ich dalsza destrukcyjna ekspansja. Spadek zawartości portlandytu przy jednoczesnym

utrzymywaniu się poziomu brucytu sugeruje postępującą transformację żelu C-S-H w pozbawioną właściwości wiążących fazę M-S-H, co prowadzi do zwiększonej porowatości i spadku wytrzymałości mechanicznej po dłuższym czasie. Obecność refleksów krystalicznych Zn-C-S-H oraz Cu-C-S-H na dyfraktogramach potwierdza, że jony metali pochodzące z odpadów poflotacyjnych są trwale wbudowywane w strukturę uwodnionych krzemianów wapnia, co jest kluczowe z punktu widzenia bezpiecznej utylizacji tych odpadów w spoiwach mineralnych.

Wyniki zestawione w tabelach ilościowo potwierdzają degradację jakościową. Korelacja spadku zawartości  $\text{Ca(OH)}_2$  (TGA) ze wzrostem intensywności refleksów brucytu w środowisku  $\text{MgSO}_4$  dowodzi, że przyjęty mechanizm wymiany jonowej i formacji faz magnezowych jest dominującym procesem niszczącym w badanych kompozytach, a dodatek PFW modyfikuje te procesy poprzez wczesną aktywność pucolanową.

Na rysunku 36 przedstawiono wpływ rodzaju środowiska na skład fazowy kompozytów cementowych bez oraz z minimalnym (2,5%) i maksymalnym (10%) udziałem materiału badawczego, określonym po 28 i 360 dniach.



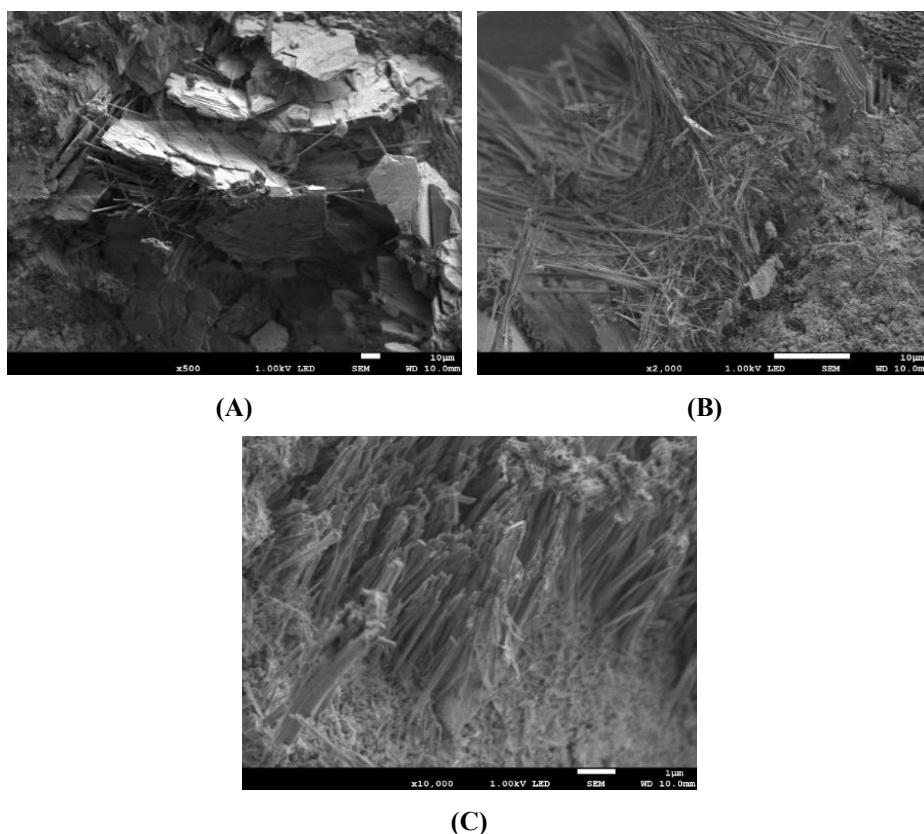
**Rysunek 36** Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach dojrzewania poddanych oddziaływaniu roztworu siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C

**Objaśnienie:** U – niezhydratyzowane fazy klinkierowe, C – kalcyt, D – dolomit, G – gips, AH – anhydryt, O – Kordieryt ( $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ ), F – Forsteryt, MG – magnezyt ( $MgCO_3$ ), B – brucyt, E – ettringit, CH – portlandyt, C-S-H – uwodnione krzemiany wapnia, M – peryklaz, K – siarczan (VI) potasu.

Dyfraktogramy XRD na rysunku 36 pokazują, że głównymi wykrytymi fazami są ettringit, oraz fazy C-S-H. Należy zauważyć, że wykryto pojedyncze piki portlandytu. Wynika to głównie z reakcji krystalizacji fazy C-S-H, która zużywa portlandyt (CH), oraz prawdopodobnej reakcji CH z siarczanem(VI) magnezu. W

przypadku próbek z 2,5% (min.) i 10,0% (maks.) zawartością PFW po 360 dniach ekspozycji na środowisko korozyjne, najbardziej widoczny pik ettringitu odnotowano przy  $2\theta = 8,20^\circ$ . Wszystkie trzy próbki wykazywały pik gipsu przy  $2\theta = 28,2^\circ$ . Pozostałe piki gipsu pokrywają się z niektórymi pikami ettringitu. Można to przypisać przekształceniu się jednej formy w drugą, w badanych próbkach. W przypadku ekspozycji na roztwór siarczanu(VI) magnezu, próbka z 10% PFW wykazuje tendencję do tworzenia ettringitu przy  $8,2^\circ 2\theta$ , a jednocześnie nieco wyższe piki gipsu (pik przy  $12,00^\circ 2\theta$ ), co wskazuje na zużycie rezerw alkalicznych w reakcji hydratacji, co może skutkować odwapnieniem sieci krystalicznej fazy C-S-H. Uwolniony wapń może reagować z jonami  $\text{SO}_4^{2-}$ , tworząc gips. Po 360 dniach ekspozycji w roztworze korozyjnym, piki dyfrakcyjne Aft i gipsu w próbce z 10% PFW po ataku siarczanów są nadal widoczne. Piki dyfrakcyjne CH i C-S-H słabną. Może to sugerować, że jon siarczanowy reaguje z CH, a produkty hydratacji zawierające C-S-H ulegają rozkładowi. W ciągu 360 dni ekspozycji, wytrącanie brucytu i ettringitu powoduje spadek pH roztworu w porach próbek badawczych, ponieważ wymienione związki chemiczne wykazują znacznie niższą rozpuszczalność niż portlandyt, uwalniając mniej jonów  $\text{OH}^-$ . W konsekwencji pH roztworu ma tendencję do spadku, aż osiągnie poziom, przy którym może destabilizować C-S-H, który zaczyna uwalniać jony wapnia, podnosząc tym samym odczyn. Dlatego można założyć, że tworzenie C-S-H w układzie kompozytowym ma charakter przejściowy. W miarę postępu hydratacji, faza C-S-H, jak wcześniej wspomniano, ulega odwapnieniu, co może powodować degradację właściwości mechanicznych próbek z dodatkiem badanego materiału powyżej 5% masy cementu podczas długotrwałej ekspozycji na roztwór korozyjny. Spadek intensywności fazy C-S-H może mieć związek z wymyciem jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i zastąpieniem ich jonami magnezu  $\text{Mg}^{2+}$ . Faza M-S-H jest bardzo trudna do wykrycia na dyfraktogramach XRD, ponieważ ma strukturę amorficzną. Główne podniesienie tła dla fazy M-S-H obserwuje się zazwyczaj w zakresie  $20 - 40 2\theta$ .

Analizę SEM-EDS próbek kompozytów, bez oraz z 2,5% i 10,0% PFW przeprowadzono w celu zbadania mikrostruktury sporządzonych kompozytów po 360 dniach ekspozycji w roztworze  $\text{MgSO}_4$ . Wyniki badań przedstawiono na rysunku 37. Z kolei skład pierwiastkowy mikrostruktury, określony metodą EDS dla badanych próbek przedstawiono w tabeli 40. Badania przeprowadzono na przełomach próbek.



**Rysunek 37** Obraz mikroskopowy SEM kompozytów cementowych z (A) 0% PFW, (B) 2,5% PFW i (C) 10% PFW, po 360 dniach ekspozycji w środowisku  $MgSO_4$ , temp.  $20^\circ C$

Ewolucję produktów hydratacji w warunkach korozji można badać, analizując zmiany w mikrostrukturze próbek. W miarę postępu procesu hydratacji próbki kontrolnej, żel C-S-H tworzy sieć, która łączy rozproszone cząstki cementu z produktami hydratacji, tworząc zwartą i gęstą mikrostrukturę. To głównie wyjaśnia rozwój wytrzymałości kompozytów cementowych. Gdy stężenie osiąga poziom nasycenia, w strukturze wytrącają się kryształy, które są bardziej podatne na korozję ze względu na słabe wiązania międzywarstwowe i słabą stabilność. Rys. 37A pokazuje, że produkty hydratacji próbki kontrolnej składają się głównie z heksagonalnych, płytkowatych kryształów CH, fazy C-S-H oraz niewielkiego skupiska kryształów ettringitu. Na rysunku 37A można zaobserwować powstawanie ettringitu i portlandytu w bardziej przeplatający się sposób, co wskazuje na atak siarczanów. Odwrotnie, Rys. 37B i 37C wykazują dużą ilość kryształów igłowatych, co wskazuje na powstawanie ettringitu. Ponadto struktura próbki z 10% PFW pokazuje, że ettringit staje się krótszy i grubszy w porównaniu z próbką z 2,5% PFW po wystawieniu na działanie roztworu korozyjnego w temperaturze  $20^\circ C$ .

Analiza EDS wykazała, że mikrostruktura obu kompozytów cementowych bez i z badanym materiałem zawiera pierwiastki takie jak Ca, Si, Al, Fe, S oraz niewielkie ilości Mg, K i Na. Wskazuje to, że próbki składają się głównie z żelu C-S-H zmieszanego z ettringitem. Obecność Mg sugeruje powstawanie  $Mg(OH)_2$ , a część żelu C-S-H jest przekształcana w formy zawierające magnez. Zastąpienie  $Ca^{2+}$  przez  $Mg^{2+}$  jest prawdopodobne, ponieważ mają one tę samą wartościowość i podobne promienie jonowe. Oprócz reagowania z CH, prawdopodobne jest, że rozproszony  $MgSO_4$  reaguje również z C-S-H. Próbki o zawartości 10% PFW po 360 dniach ekspozycji na  $MgSO_4$  wykazują spadek zawartości wapnia w porównaniu z próbką o zawartości 2,5% PFW. Spadek ten wynika z rozpadu wiązań C-S-H reagujących z jonami siarczanowymi,

co prowadzi do utraty wapnia. Z czasem proces ten może osłabiać właściwości mechaniczne kompozytów cementowych z powodu długotrwałej ekspozycji na siarczany.

**Tabela 40** Skład chemiczny (EDS) kompozytów cementowych bez dodatku i z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku  $MgSO_4$

Rodzaj próbki	Zawartość pierwiastka (% mas.)							
	Ca	Si	Al	Fe	Na	Mg	K	S
<b>100% CEM I</b>	57,19	33,38	3,12	2,97	0,26	0,86	0,49	1,74
<b>2,5%PFW+CEM I</b>	60,52	29,77	3,42	2,86	0,14	0,99	0,76	1,54
<b>10%PFW+CEM I</b>	59,20	30,63	3,58	3,09	0,39	0,84	0,96	1,30

#### 12.2.5. Podsumowanie – środowisko siarczanu(VI) magnezu

Badania odporności korozyjnej w roztworze  $MgSO_4$  stanowią kluczowy element oceny trwałości projektowanych kompozytów. Korozja siarczanowo-magnezowa jest uznawana w literaturze za jedną z najbardziej niszczycielskich, ponieważ łączy w sobie dwa destrukcyjne mechanizmy: ekspansywny wzrost soli wtórnych (ettringit, gips) oraz dekalcyfikację fazy C-S-H prowadzącą do powstania bezpostaciowego, niespójnego żelu M-S-H (krzemianu magnezu).

Analiza zmian wytrzymałości na ściskanie w środowisku siarczanu magnezu ujawnia specyficzny przebieg procesów strukturalnych, odmienny od wyników uzyskanych w wodzie wodociągowej i morskiej. W pierwszej fazie ekspozycji (do 90-180 dni) zaobserwowano wzrost wytrzymałości większości próbek z PFW. Jest on wyraźniejszy niż w wodzie wodociągowej. Wynika to z faktu, że produkty korozji (głównie brucyt i ettringit) początkowo wypełniają wolne przestrzenie porowate, co skutkuje uszczelnieniem i pozornym wzmocnieniem matrycy. Po 360 dniach w środowisku  $MgSO_4$  następuje jednak wyraźny regres parametrów mechanicznych, szczególnie w porównaniu do środowiska wody morskiej. Podczas gdy woda morska (bogata w chlorki) sprzyjała powstawaniu soli Friedla, która w pewnym stopniu stabilizowała strukturę próbek z 5,0% PFW, roztwór siarczanu magnezu prowadzi do głębszej degradacji chemicznej. W przeciwieństwie do ekspozycji na wodę morską, gdzie próbki z niską zawartością PFW (2,5–5,0%) wykazywały tendencję rosnącą nawet po roku, to w roztworze  $MgSO_4$  destrukcja postępuje szybciej. Analizy instrumentalne (XRD, SEM/EDS, TGA) pozwoliły na precyzyjne zdefiniowanie roli odpadu w procesie korozji. Analiza XRD próbek z PFW po wystawieniu na  $MgSO_4$  wykazała refleksy ettringitu. Obrazy SEM potwierdzają obecność kryształów igłowych, które w próbkach z wyższą dawką odpadu (10%) stają się krótsze i grubsze, co świadczy o dużym ciśnieniu krystalizacji wewnątrz porów. Dodatkowo, analiza EDS potwierdziła obecność magnezu, który prawdopodobnie występuje w postaci wodorotlenku ( $Mg(OH)_2$ ), co jest bezpośrednim dowodem na wymianę jonów wapnia na magnez w strukturze spoiwa. Najbardziej krytycznym zjawiskiem zaobserwowanym w próbkach z PFW jest postępująca transformacja żelu C-S-H w żel M-S-H. Proces ten, wzmocniony obecnością drobnoziarnistego odpadu, prowadzi do utraty właściwości wiążących matrycy. W próbkach o wysokiej zawartości PFW (7,5-10,0%) efekt rozcieńczenia klinkieru sprawia, że dostępna rezerwa alkaliczna (portlandyt) wyczerpuje się szybciej, co przyspiesza spadek pH i destabilizację fazy C-S-H. Podobnie jak w przypadku korozji chlorkowej, środowisko siarczanowe wpływa na wymywalność metali ciężkich z PFW. Choć matryca cementowa wykazuje wysoką zdolność do chemicznej immobilizacji miedzi (nawet przy 10% dodatku odpadu), to długotrwała ekspozycja na korozję magnezową i związana z nią dekalcyfikacja (potwierdzona w badaniach TGA spadkiem masy w zakresie portlandytu) osłabia te wiązania. W środowisku wody morskiej mechanizmy uszczelniające były skuteczniejsze; w  $MgSO_4$  rozluźnienie struktury porowatej w wyniku powstawania M-S-H sprzyja wtórnej dyfuzji jonów metali do otoczenia, co czyni dawkę 10% ryzykowną z punktu widzenia ekotoksyczności.

# WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy wyników sformułowano następujące szczegółowe wnioski:

## Wnioski szczegółowe

### 1. Charakterystyka odpadów poflotacyjnych:

- Odpady z obiektu „Żelazny Most” odznaczają się istotną zawartością  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , co może stanowić pozytywny potencjał (źródło) w reakcji chemicznej w środowisku cementu.
- Droбноziarnista struktura sprzyja wypełnianiu porów w matrycy cementowej, co przyczynia się do poprawy mikrostruktury kompozytów początkowej fazy dojrzewania materiałów wiążących.

### 2. Właściwości technologiczne cementów z udziałem odpadu:

- Dodatek odpadu w ilości 2,5–10% masy cementu korzystnie wpływa na konsystencję i proces wiązania zaczynów cementowych.
- Wyższe udziały (>10% mas.) prowadzą do wydłużenia czasu wiązania i wzrostu ryzyka utraty właściwości użytkowych zaczynów cementowych.

### 3. Aktywność pucolanowa i produkty hydratacji:

- Odpady poflotacyjne wykazują słabą aktywność pucolanową w początkowym okresie dojrzewania kompozytów. W wyniku badań aktywności pucolanowej metodą Frattiniego materiał wykazuje podwyższoną aktywność dopiero po 28 dniach
- Aktywność materiału w środowisku cementów, określona na podstawie normy PN-EN 450-1 wskazuje, że zastąpienie cementu 25% masy odpadu jest dawką zbyt wysoką przy zastosowaniu CEM I, CEM II/B-V oraz CEM III/A. Wynik spełniający wymagania przytoczonej normy został otrzymany jedynie dla zaprawy wykonanej z CEM I 42,5R po 28 dniach dojrzewania.
- Zastosowanie badanych odpadów wraz z cementami zawierającymi dodatki mineralne (popiół lotny krzemionkowy oraz granulowany żużel wielkopiecowy) skutkowało obniżeniem wytrzymałości na ściskanie, jednocześnie analizując wyniki między 28, a 90 dniem dojrzewania można wysnuć wniosek, że PFW nie zablokował reakcji hydratacji faz klinkierowych ani dodatków pucolanowych i hydraulicznych.

### 4. Wytrzymałość mechaniczna kompozytów:

- Kompozyty z udziałem do 10% odpadu wykazują wytrzymałość na ściskanie zbliżoną lub wyższą od próbek referencyjnych na bazie cementu CEM I 42,5R.
- Zwiększenie udziału powyżej 10% powoduje spadek wytrzymałości, co wyznacza granicę praktycznej przydatności odpadu.

### 5. Odporność korozyjna:

- W środowisku wody morskiej udział odpadu w ilości 5% masy cementu ogranicza przenikanie jonów chlorkowych, poprawiając odporność kompozytów w przyjętym okresie badawczym (360 dni).
- W środowisku siarczanowym ilość odpadu powyżej 5% masy cementu może powodować przyspieszoną degradację produktów hydratacji.

#### **6. Znaczenie gospodarcze i ekologiczne:**

- Zastosowanie odpadów poflotacyjnych jako częściowego zamiennika cementu sprzyja redukcji emisji CO<sub>2</sub> poprzez ograniczenie zużycia klinkieru portlandzkiego.
- Wprowadzenie tego odpadu do technologii cementu stanowi realne rozwiązanie problemu składowania milionów ton odpadów, wspierając realizację gospodarki o obiegu zamkniętym.

#### **Wnioski ogólne**

1. Odpady poflotacyjne rudy miedzi mogą być efektywnie stosowane jako aktywny dodatek mineralny w ilościach do 10% masy cementu, przy czym największe korzyści obserwuje się w zakresie poprawy mikrostruktury i odporności korozyjnej w środowisku chlorków. Za dawkę optymalną uznaje się 5,0% masy spoiwa. W tej ilości PFW zapewnia synergii między poprawą właściwości mechanicznych a wysoką odpornością na agresję chlorkową i siarczanową.
2. Zbyt wysoka zawartość odpadu (>10%) obniża parametry mechaniczne i odporność chemiczną kompozytów, co ogranicza jego praktyczne zastosowanie w technologii cementu.
3. Badania potwierdzają zasadność dalszego badania odpadów poflotacyjnych jako surowca wtórnego, jednak ich stosowanie powinno być ściśle regulowane normatywnie i technologicznie.
4. Wyniki pracy stanowią podstawę do opracowania wytycznych wdrożeniowych dla przemysłu cementowego w Polsce, mogą przyczynić się do zmniejszenia śladu węglowego sektora budowlanego.
5. Zastosowanie odpadów poflotacyjnych w przemyśle budowlanym może znacząco zredukować problem ich składowania, co z punktu widzenia ekologii stanowi rozwiązanie niezwykle korzystne i przyszłościowe. Dodatkowo, wykorzystanie PFW w kompozytach cementowych pozwala na immobilizację miedzi i innych metali ciężkich, co czyni tę metodę bezpieczną alternatywą dla tradycyjnego składowania odpadów.
6. W świetle uzyskanych rezultatów niezbędne są dalsze badania nad:
  - długoterminową trwałością kompozytów w zmiennych warunkach eksploatacji,
  - wpływem odpadu na właściwości betonu (mrozoodporność, ścieralność, przepuszczalność gazów),
  - opracowaniem procedur technologicznych dla skali przemysłowej, umożliwiających stabilne i powtarzalne wyniki.

## PODSUMOWANIE

Rozprawa doktorska pt. „Ocena możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w kompozytach cementowych” została poświęcona niezwykle istotnemu zagadnieniu z pogranicza chemii budowlanej, inżynierii materiałowej oraz gospodarki odpadami przemysłowymi. Jej podstawowym celem było zbadanie możliwości praktycznego wykorzystania odpadu poflotacyjnego, powstającego w procesach wydobywania i wzbogacania rudy miedzi, jako aktywnego dodatku mineralnego w kompozytach cementowych. Temat ten wpisuje się w aktualne wyzwania gospodarki o obiegu zamkniętym, polityki klimatycznej oraz dążenia do redukcji emisji dwutlenku węgla, szczególnie w sektorze budownictwa, który odpowiada za istotną część globalnych emisji gazów cieplarnianych.

W części teoretycznej pracy szeroko przedstawiono zagadnienia związane z aktualnym stanem wiedzy dotyczącym gospodarki odpadami poflotacyjnymi oraz hydratacją materiałów cementowych. Omówiono skalę problemu powstawania odpadów poflotacyjnych na świecie i w Polsce, a także współczesne kierunki ich utylizacji. Zwrócono uwagę na fakt, że w Polsce, podobnie jak w innych krajach europejskich, podstawową metodą zagospodarowania odpadów poflotacyjnych jest ich składowanie w obiektach takich jak „Żelazny Most”. Rozwiązanie to, mimo spełniania kryteriów bezpieczeństwa, niesie ze sobą ryzyka ekologiczne i społeczne, związane zarówno z rozmiarami obiektów, jak i możliwością migracji zanieczyszczeń do środowiska wodno-gruntowego. W literaturze zidentyfikowano istotną lukę badawczą dotyczącą wpływu PFW na hydratację kompozytów cementowych oraz ich odporność korozyjną, zwłaszcza w środowiskach siarczanowych i morskich.

Podstawą dalszych rozważań była analiza możliwości wykorzystania odpadów poflotacyjnych jako dodatku mineralnego w technologii spoiw cementowych. Uzasadnieniem dla podjęcia tego kierunku badań były wyniki wcześniejszych prac naukowych dotyczących stosowania innych odpadów przemysłowych – popiołów lotnych, żużli wielkopieczowych czy pyłów krzemionkowych – które z powodzeniem znalazły zastosowanie w budownictwie, a także odpadów poflotacyjnych pochodzących z wydobywania innych metali niż miedź. W kontekście prognozowanego spadku dostępności popiołów paleniskowych, odpady poflotacyjne mogą stanowić cenne uzupełnienie bazy surowcowej dla przemysłu cementowego.

Do realizacji celów badawczych zastosowano szerokie spektrum metod analitycznych, obejmujących techniki instrumentalne (XRD, SEM/EDS, TGA, XRF), a także badania technologiczne cementu, takie jak pomiary ciepła hydratacji, czasu wiązania, aktywności pucolanowej czy wytrzymałości na ściskanie. Analizy te pozwoliły na wieloaspektową ocenę wpływu odpadów poflotacyjnych na właściwości kompozytów cementowych.

Przeprowadzone badania wykazały, że odpady poflotacyjne rudy miedzi charakteryzują się wysoką zawartością krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ), tlenku wapnia ( $\text{CaO}$ ) oraz glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), co stwarza potencjalne możliwości ich reaktywności w środowisku cementu. Drobnodziarnista struktura odpadu sprzyja oddziaływaniom fizykochemicznym z matrycą cementową, a wyniki badań potwierdziły jego aktywność pucolanową.

Wykazano, że przy niskich zawartościach odpad poflotacyjny korzystnie wpływa na zwartość mikrostruktury, ograniczając penetrację jonów korozyjnych i poprawiając odporność korozyjną kompozytów. Jednocześnie odnotowano, że przy większych udziałach (powyżej 10%) zaczynają dominować efekty niekorzystne, takie jak osłabienie stabilności faz C-S-H oraz obniżenie wytrzymałości mechanicznej.

Szczególnie istotne były wyniki badań trwałości w środowiskach korozyjnych. W warunkach ekspozycji na wodę morską dodatek odpadów w niewielkich ilościach przyczyniał się do ograniczenia degradacji, natomiast w środowisku siarczanowym konieczne było utrzymanie dodatku na niskim poziomie, aby uniknąć intensywnej degradacji produktów hydratacji.

Wszystkie uzyskane rezultaty pozwalają jednoznacznie stwierdzić, że odpady poflotacyjne mogą pełnić funkcję częściowego zamiennika cementu portlandzkiego. Wprowadzenie tego odpadu do technologii materiałów budowlanych wspiera realizację idei gospodarki cyrkularnej, ograniczając zarówno zużycie klinkieru, jak i skalę składowania odpadów przemysłowych. W szerszej perspektywie badania te mogą przyczynić się do rozwoju nowych norm i standardów dla cementów i betonów zawierających nietypowe dodatki mineralne.

Dalsze badania nad zastosowaniem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w kompozytach cementowych mogą przynieść obiecujące efekty. W szczególności, w ocenie autora, należałoby wykonać mieszanki betonowe z niezmiennymi parametrami fizycznymi (przede wszystkim wielkość ziaren) i sprawdzić wpływ odpadu poflotacyjnego na beton. Dodatkowo, aby zwiększyć efektywność działania odpadu, można zmielić odpad, do wymiaru ziaren cementu. Wtedy ponownie należałoby przeprowadzić optymalizację procesu, ponieważ zmniejszając wymiar ziaren, zwiększa się powierzchnię reakcji i prawdopodobnie można byłoby wykorzystać większy udział cementu w kompozycie cementowym i betonie. Co więcej, w skali przemysłowej, można byłoby sprawdzić, czy materiał ten może posłużyć jako zamiennik klinkieru portlandzkiego. W wyniku takich badań można byłoby określić wpływ odpadu na ilość energii potrzebnej do zmielenia surowców podczas produkcji cementu, oraz ocenić czy potrzebna byłoby domieszka ułatwiająca mielenie, a przede wszystkim określić optymalną dawkę, jaką odpad poflotacyjny rudy miedzi mógłby zastąpić klinkier w produkcji cementu.

Podsumowując, rozprawa w sposób całościowy i systematyczny przedstawia potencjał odpadu poflotacyjnego rudy miedzi jako wartościowego surowca wtórnego, wskazując jednocześnie granice jego efektywnego zastosowania oraz wyzwania wymagające dalszych badań.

## LITERATURA

- [1] U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2025, ver. 1.2, U.S. Geological Survey, 2025. <https://doi.org/10.3133/mcs2025>.
- [2] ConcreteNZ, Supplementary Cementitious Materials Research, ConcreteNZ. (2023) Data dostępu: 17.03.2026. [https://concretenz.org.nz/page/s\\_SCM\\_research1](https://concretenz.org.nz/page/s_SCM_research1).
- [3] J.M. Paris, J.G. Roessler, C.C. Ferraro, H.D. Deford, T.G. Townsend, A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete, *J. Clean. Prod.* 121 (2016) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.013>.
- [4] B. Środa, Beton – niskoemisyjny materiał budowlany, *Nowocz. Bud. Inżynieryjne.* 2 (2022) 62–64.
- [5] O. Cavalett, M.D.B. Watanabe, M. Voldsund, S. Roussanaly, F. Cherubini, Paving the way for sustainable decarbonization of the European cement industry, *Nat. Sustain.* 7 (2024) 11–16. <https://doi.org/10.1038/s41893-024-01320-y>.
- [6] PN - EN 197-5:2021 Cement – Część 5: Cement wieloskładnikowy portlandzki CEM II/C-M i cement wieloskładnikowy CEM VI, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2021.
- [7] Parlament Europejski, Czym jest neutralność emisyjna i jak możemy ją osiągnąć do 2050 r.?, (2019) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.europarl.europa.eu/topics/pl/article/20190926STO62270/czym-jest-neutralnosc-emisyjna-i-jak-mozemy-ja-osiagnac-do-2050-r>.
- [8] PN-EN 197-1: 2012 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2012.
- [9] S. Šupi, M. Malesev, V. Radonjanin, B. Vesna, M. Tiana, Reactivity and Pozzolan Properties of Biomass Ashes Generated by Wheat and Soybean Straw Combustion, *Materials (Basel).* 14 (2021) 1004. <https://doi.org/10.3390/ma14041004>.
- [10] A. Mette, T. Simonsen, S. Solismaa, H.K. Hansen, P.E. Jensen, Evaluation of mine tailings ' potential as supplementary cementitious materials based on chemical , mineralogical and physical characteristics, *Waste Manag.* 102 (2020) 710–721. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.037>.
- [11] L. Fernandes, S. Franca, M. Oliveira, R. Peixoto, S. Bessa, A. Bezerra, Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements, *J. Clean. Prod.* 274 (2020) 123260. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123260>.
- [12] G. Mawire, R. Mcdonald, P. Austin, A. Mukherjee, L. Esteban, N.K. Dhama, Recycling of mine tailings as supplementary cementitious material: Impact of mine tailings ' mineralogy on hydration behaviour and phase assemblage of Ordinary Portland cement blends, *Clean. Mater.* 15 (2025) 100288. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100288>.
- [13] N. Staletovi, V. Jovanovi, Application of Flotation Tailings as a Substitute for Cement in Concrete Structures for Environmental Protection and Sustainable Development — Part I : Sulfide Neutralization, *Materials (Basel).* 18 (2025) 1–24. <https://doi.org/10.3390/ma18122804>.
- [14] KGHM, Gospodarka odpadami, (2026) Data dostępu: 17.03.2026. <https://kgm.com/pl/biznes/procesy/gospodarka-odpadami>.
- [15] E. Baker, M. Davies, A. Fourie, G. Mudd, K. Thygesen, Chapter II: Mine tailings facilities:

- overview and industrial trends, in: Towar. Zero Harm - a Compend. Pap. Prep. Glob. Tailings Rev., Global Tailings Review, St Gallen, Switzerland, 2020: pp. 14–24. <https://globaltailingsreview.org/>.
- [16] M. Štulovi, D. Radovanović, J. Dikić, N. Gajić, J. Djokić, K. Zeljko, S. Jevtić, Utilization of Copper Flotation Tailings in Geopolymer Materials Based on Zeolite and Fly Ash, *Materials (Basel)*. 17 (2024) 6115. <https://doi.org/10.3390/ma17246115>.
- [17] M. Gou, L. Zhou, N.W.Y. Then, Utilization of tailings in cement and concrete: A review, *Sci. Eng. Compos. Mater.* 26 (2019) 449–464. <https://doi.org/10.1515/secm-2019-0029>.
- [18] E. Kapeluszna, Wpływ rodzaju regulatora czasu wiązania na właściwości cementu. Effect of set controlling agent on the properties of cement, *Cem. Wapno Bet.* 19 (2013) 243–251.
- [19] Heidelberg Materials Polska, Cement portlandzki PN-EN 197-1 CEM I 42,5R, (2024) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.heidelbergmaterials.pl/pl/cement-portlandzki-pn-en-197-1-cem-i-425r>.
- [20] Cembureau – The European Cement Association, Global Cement Report 2022, Brussels, Belgium, 2022.
- [21] Polski Związek Producentów Cementu (PZPC), Raport podsumowujący produkcję cementu w Polsce 2024, (2024) Data dostępu: 17.03.2026. [https://www.polskicement.pl/content/uploads/2025/03/Raport-podsumowanie\\_eng.pdf](https://www.polskicement.pl/content/uploads/2025/03/Raport-podsumowanie_eng.pdf).
- [22] CemNet, Polish cement market analysis 2023, (2023) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.cemnet.com/News/story/180344/polish-cement-goes-on-the-defensive.html>.
- [23] Cembureau – The European Cement Association, Clinker substitution in the cement industry, 2024. <https://cembureau.eu/media/flgjfV0z/240305-cembureau-position-faq-clinker-substitution.pdf>.
- [24] A. Gangotra, K. Kennedy, W. Carlsen, The US Needs to Lower Cement Emissions — ‘Blended Cement’ Can Help, (2024) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.wri.org/insights/lower-carbon-blended-cement>.
- [25] Y. Kaya, V. Kobya, A. Mardani, N. Mardani, H.E. Beytekin, Effect of Grinding Conditions on Clinker Grinding Efficiency: Ball Size, Mill Rotation Speed, and Feed Rate, *Buildings*. 14 (2024) 2356. <https://doi.org/10.3390/buildings14082356>.
- [26] K. Dvorak, D. Dolak, J. Dockal, Comparison of separate and co-grinding of the blended cements with the pozzolanic component, *Procedia Eng.* 151 (2016) 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.376>.
- [27] E. Tkaczewska, G. Malata, Właściwości mieszanek cement portlandzki-żużel-popiól lotny krzemionkowy w zależności od ich składu. Development of properties of Portland cement-slag-siliceous fly ash mixtures in relation to their composition, *Cem. Wapno Bet.* 29 (2024) 431–449. <https://doi.org/10.32047/CWB.2024.29.6.5>.
- [28] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.017>.
- [29] W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa, 2010.
- [30] J. Małolepszy, *Materiały budowlane : podstawy technologii i metody badań*, (2004) Data dostępu: 17.03.2026. <https://books.google.pl/books?id=EpGYZwEACAAJ&dq=Materiały+budowlane.+Podstawy+techn>

ologii+i+metody+badań&hl=pl&sa=X&ved=0ahUKEwiWj4\_ho9fiAhWtl4sKHU2QB1AQ6AEIK  
TAA.

- [31] A. Bobrowski, M. Gawlicki, A. Łagosz, G. Łój, W. Nocuń-Wczelik, *Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowe - Dydaktyczne, Kraków, 2015.
- [32] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 36 (2005) 209–226. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.001>.
- [33] J. Justs, M. Wyrzykowski, D. Bajare, P. Lura, Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete, *Cem. Concr. Res.* 76 (2015) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.005>.
- [34] J.C. Wilson, S. Benbow, R. Metcalfe, Reactive transport modelling of a cement backfill for radioactive waste disposal, *Cem. Concr. Res.* (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.007>.
- [35] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, Thomas Telford Publishing, London, 1997.
- [36] M. Handke, *Krystalochemia krzemianów*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowe - Dydaktyczne, Kraków, 2005.
- [37] Mindat.org - Hudson Institute of Mineralogy, Hatrurite - A valid IMA mineral species, (n.d.) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.mindat.org/min-1828.html>.
- [38] T. Stanek, P. Sulovsky, The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1169–1175. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00756-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00756-1).
- [39] E. Woermann, T. Hahn, W. Eysel, The substitution of alkalis in tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 701–711. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90065-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90065-6).
- [40] L. Huang, L. Tang, H. Gu, Z. Li, Z. Yang, New insights into the reaction of tricalcium silicate (C3S) with solutions to the end of the induction period, *Cem. Concr. Res.* 152 (2022) 106688. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106688>.
- [41] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>.
- [42] K.L. Scrivener, P. Juilland, P.J.M. Monteiro, Advances in understanding hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 38–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.
- [43] S. Garrault-Gauffnet, A. Nonat, Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation, *J. Cryst. Growth.* 200 (1999) 565–574. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00051-2).
- [44] M.E. Tadros, J. Skalny, R.S. Kalyoncu, Early Hydration of Tricalcium Silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* (1976) 344–347. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10980.x>.
- [45] S. Garrault, E. Finot, E. Lesniewska, A. Nonat, Study of C-S-H growth hydration, *Mater. Struct.* 38 (2005) 435–442. <https://doi.org/10.1617/14343>.
- [46] D. Damidot, A. Nonat, C3S hydration in diluted and stirred suspensions: (I) study of the two kinetic steps, *Adv. Cem. Res.* 6 (1994) 27–35. <https://doi.org/10.1680/adcr.1994.6.21.27>.
- [47] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, K. Scrivener, Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 831–844. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.012>.

- [48] H.M. Jennings, Refinements to colloid model of C-S-H in cement : CM-II, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 275–289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006>.
- [49] H. Zeng, F. Ye, X. Li, Q. Jiang, G. Chen, J. Chen, Elucidating the role of AlO<sub>6</sub>-octahedra in aluminum silicophosphate glasses through topological constraint theory, *J. Am. Ceram. Soc.* 00 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1111/jace.14671>.
- [50] I. Older, J. Schüppstuhl, Early hydration of tricalcium silicate III. Control of the induction period, *Cem. Concr. Res.* 11 (1981) 765–774. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90035-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90035-1).
- [51] W. Kurdowski, W. Nocuń-Wczelik, Induction period in calcium silicate hydration in light of some new experimental results, in: *Int. Congr. Chem. Cem., Rio de Janeiro, 1986*.
- [52] W. Nocuń-Wczelik, Wpływ niektórych czynników na szybkość reakcji krzemianu trójwapieniowego z wodą, AGH Akademia Górniczo Hutnicza, Kraków, 1984.
- [53] H. Ushiyama, Y. Shigetomi, Y. Inoue, Effect of gypsum on the hydration of alite and belite, in: *Int. Congr. Chem. Cem., 1997*: p. 4.
- [54] L. Nicoleau, A. Nonat, A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration, *Cem. Concr. Res.* 86 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.009>.
- [55] C. Zhu, P. Lu, Z. Zheng, J. Ganor, Coupled alkali feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 4 . Numerical modeling of kinetic reaction paths, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74 (2010) 3963–3983. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.012>.
- [56] W. Kurdowski, *Poradnik technologa cementowego*, Arkady, Warszawa, 1981.
- [57] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, A. Kunhi Mohamed, Advances in understanding cement hydration mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019) 105823. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823>.
- [58] R.J. Myers, G. Geng, E.D. Rodriguez, P. da Rosa, A.P. Kirchheim, P.J.M. Monteiro, Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration, *Cem. Concr. Res.* 100 (2017) 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.008>.
- [59] A.I. Boikova, A.I. Domansky, V.A. Paramonova, G.P. Stavitskaja, V.M. Nikushchenko, The influence of Na<sub>2</sub>O on the structure and properties of 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Cem. Concr. Res.* 7 (1977) 483–491. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(77\)90110-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(77)90110-7).
- [60] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.010>.
- [61] D. Stephan, S. Wistuba, Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 2011–2020. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.06.001>.
- [62] N. Ukrainczyk, T. Matusinovic, S. Kurajica, B. Zimmermann, J. Sipusic, Dehydration of a layered double hydroxide — C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, *Thermochim. Acta.* 464 (2007) 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.07.022>.
- [63] L.G. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, M. Saaidpour, L. Wadsö, Hydration states of AFm cement phases, *Cem. Concr. Res.* 73 (2015) 143–157. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>.
- [64] D. Marchon, R.J. Flatt, *Mechanisms of cement hydration*, Elsevier Ltd, Zurich, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4>.

- [65] The hydration of tricalcium aluminate and tetracalcium aluminoferrite in the presence of calcium sulfate, *Mater. Struct.* 19 (1986) 137–147. <https://doi.org/10.1007/BF02481758>.
- [66] F.M. Lea, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5th ed., Elsevier, London, 2019.
- [67] J. Bansted, P. Barnes, *Structure and Performance of Cements*, 2nd Editio, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2002.
- [68] A. Duran, R. Sirera, J.M. Fernández, J.I. Alvarez, Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts, *Cem. Concr. Res.* 81 (2016) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.013>.
- [69] A. Nonat, The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1521–1528. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.035>.
- [70] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013>.
- [71] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1489–1498. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>.
- [72] K.L. Scrivener, A. Nonat, Hydration of cementitious materials, present and future, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 651–665. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>.
- [73] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>.
- [74] K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick, Innovation in use and research on cementitious material, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.025>.
- [75] M. Zajac, J. Skocek, C. Stabler, F. Bullerjahn, M. Ben, Hydration and performance evolution of belite–ye’elimate–ferrite cement, *Adv. Cem. Res.* 31 (2018) 124–137. <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00110>.
- [76] M.J. Sanchez - Herrero, A. Fernandez - Jimenez, A. Palomo, Studies About the Hydration of Hybrid “Alkaline-Belite” Cement, *Forntiers Mater. Struct. Mater.* 6 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00066>.
- [77] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek, Mechanism of sulfate attack: A fresh look - Part 2. Proposed mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 341–346. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00958-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00958-4).
- [78] A. Fernández-jiménez, I.G. Olga, M. Angel, Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 427–436. <https://doi.org/10.1111/jace.15939>.
- [79] T.C. Powers, T.L. Brownyard, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, *J. Am. Concr. Inst.* 43 (1947) 101–933.
- [80] ASTM-C1679-17 Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry, 2017.
- [81] ASTM C 1702 - 2015. Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry, 2015.
- [82] PN - EN 196-11:2019-01 Metody badania cementu – Część 11: Oznaczanie ciepła hydratacji metodą kalorymetrii izotermicznej, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2018.
- [83] J. Dweck, P.M. Buchler, A.C.V. Coelho, F.K. Cartledge, Hydration of a Portland cement blended

- with calcium carbonate, *Thermochim. Acta.* 346 (2000) 105–113. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00369-x](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00369-x).
- [84] I. Odler, J. Skalny, Hydration of tricalcium silicate at elevated temperatures, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23 (2007) 661–667. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020230904>.
- [85] U. Environment, K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [86] H.G. Smolczyk, Slag structure and reactivity, *Cem. Concr. Res.* 10 (1980) 331–343. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90032-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(80)90032-4).
- [87] A. Neville, *Właściwości betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2012.
- [88] C.S. Poon, Pozzolanic reaction of metakaolin, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 889–896. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00438-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00438-0).
- [89] S. Wild, Metakaolin in concrete, *Cem. Concr. Compos.* 18 (1996) 545–556. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(96\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(96)00047-2).
- [90] G.C. Isaia, A.L.G. Gastaldini, R. Moraes, Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 69–76. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00057-9).
- [91] M.M. Hossain, M.R. Karim, M. Hasan, M.K. Hossain, M.F.M. Zain, Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: A review, *Constr. Build. Mater.* 116 (2016) 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.147>.
- [92] E. Haustein, A. Kuryłowicz-Cudowska, A. Łuczkiwicz, S. Fudala-Książek, B.M. Cieślak, Influence of Cement Replacement with Sewage Sludge Ash (SSA) on the Heat of Hydration of Cement Mortar, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 1547. <https://doi.org/10.3390/ma15041547>.
- [93] Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), PN-EN 450: Popioły lotne do betonu – Wymagania, Warszawa, 2012.
- [94] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.
- [95] R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen, Supplementary cementitious materials, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 74 (2012) 211–278. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>.
- [96] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, 4th ed., McGraw-Hill Education, New York, 2014.
- [97] S.U. Balouch, J.P. Forth, J. Granju, Surface corrosion of steel fibre reinforced concrete, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 410–414. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.001>.
- [98] C. Maltese, C. Pistolesi, A. Bravo, F. Cella, T. Cerulli, D. Salvioni, Effects of setting regulators on the efficiency of an inorganic acid based alkali-free accelerator reacting with a Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 528–536. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.002>.
- [99] Z. Giergiczny, *Popioły lotne w technologii cementu i betonu*, 1st ed, PWN, Warszawa, 2013.
- [100] K. Scrivener, *Eco-efficient cements*, United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, Kenya, 2016.
- [101] K. Scrivener, F. Avet, LC3 technology, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014>.

- [102] C. Shi, Glass powder as a supplementary cementitious material, *J. Mater. Civ. Eng.* 17 (2005) 608–612. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2005\)17:5\(608\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:5(608)).
- [103] F. Bullerjahn, M. Zajac, J. Pekarkova, D. Nied, Novel SCM produced by the co-calcination of aluminosilicates with dolomite, *Cem. Concr. Res.* 134 (2020) 106083. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106083>.
- [104] F.P. Glasser, Durability of cementitious materials, *Mater. Struct.* 34 (2001) 5–9. <https://doi.org/10.1007/BF02481517>.
- [105] G. Habert, Environmental impact of cement, *J. Clean. Prod.* 18 (2010) 367–383. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.09.020>.
- [106] H.M. Hamada, K.N. Abdalhaleem, A. Majdi, M.S. Al Jawahery, B.S. Thomas, S.T. Yousif, The durability of concrete produced from pozzolan materials as a partially cement replacement: A comprehensive review, *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.337>.
- [107] M.G. Sephton, J.A. Webb, S. McKnight, Applications of Portland cement blended with fly ash and acid mine drainage treatment sludge to control acid mine drainage generation from waste rocks, *Appl. Geochemistry.* 103 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.005>.
- [108] R. Snellings, K.L. Scrivener, Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future, *Mater. Struct.* (2015). <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0718-z>.
- [109] B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays, *Cem. Concr. Compos.* 23 (2001) 441–454. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00031-5).
- [110] E. Kadri, S. Kenai, K. Ezziane, R. Siddique, G. De Schutter, Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 704–708. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.008>.
- [111] T. Oey, A. Kumar, J.W. Bullard, N. Neithalath, G. Sant, The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1978–1990. <https://doi.org/10.1111/jace.12264>.
- [112] A. Kumar, T. Oey, G. Falzone, J. Huang, M. Bauchy, M. Balonis, N. Neithalath, J.W. Bullard, G. Sant, The filler effect: The influence of filler content and type on the hydration rate of tricalcium silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 3316–3328. <https://doi.org/10.1111/jace.14859>.
- [113] V.M. John, B.L. Damineli, M. Quattrone, R.G. Pileggi, Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013>.
- [114] D. Ndahirwa, H. Zmamou, H. Lenormand, N. Leblanc, The role of supplementary cementitious materials in hydration, durability and shrinkage of cement-based materials, their environmental and economic benefits: A review, *Clean. Mater.* 5 (2022) 100123. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100123>.
- [115] A. Mardani-Aghabaglou, G. Sezr Inan, K. Ramyar, Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point, *Constr. Build. Mater.* 70 (2014) 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.089>.
- [116] I. Haider, M. Yaqub, I. Inam, T. Ali, M.Z. Qureshi, N. Ben Kahla, A. Ahmed, H. Ahmed, Investigating the synergistic effects of Metakaolin and silica fume on the strength and durability of recycled aggregate concrete at elevated temperatures, *Sci. Rep.* 15 (2025) 1–21.

- <https://doi.org/10.1038/s41598-025-11494-w>.
- [117] Z. Giergiczny, Fly ash and slag, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>.
- [118] M. Shekarchi, B. Ahmadi, F. Azarhomayun, B. Shafei, M. Kioumars, Natural zeolite as a supplementary cementitious material – A holistic review of main properties and applications, *Constr. Build. Mater.* 409 (2023) 133766. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133766>.
- [119] Hartati, P. Didik, M. Santoso, I. Qoniah, W.L. Leaw, P.B.D. Frida, H. Nur, A review on synthesis of kaolin-based zeolite and the effect of impurities, *J. Chinese Chemical Society.* (2020) 1–26.  
<https://doi.org/10.1002/jccs.201900047>.
- [120] R. Siddique, M. Khan Iqbal, *Supplementary Cementing Materials*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, New York, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17866-5>.
- [121] G. Girskas, D. Kriptavicius, O. Kizinievic, J. Malaiskiene, Effect of Pozzolanic Additive on Properties and Surface Finish Assessment of Concrete, *Buildings.* 15 (2025).  
<https://doi.org/10.3390/buildings15101617>.
- [122] F.H. Heukamp, F. Ulm, J.T. Germaine, Mechanical properties of calcium-leached cement pastes Triaxial stress states and the influence of the pore pressures, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2001) 767–774. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00472-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00472-0).
- [123] G.K. Glass, N.R. Buenfeld, The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 39 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00009-7).
- [124] V. Quoc, Y. Ogawa, P. Trinh, K. Kawai, Effects of chloride ions on the durability and mechanical properties of sea sand concrete incorporating supplementary cementitious materials under an accelerated carbonation condition, *Constr. Build. Mater.* 274 (2021) 122016.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122016>.
- [125] M. Ali, M.A. Shrams, N. Bheel, A.H. Almaliki, A.S. Mahmoud, Y.A. Dodo, O. Benjeddou, A review on chloride induced corrosion in reinforced concrete structures: lab and in situ investigation, *RCS Adv.* 14 (2024) 37252–37271. <https://doi.org/10.1039/d4ra05506c>.
- [126] F. Du, Z. Jin, W. She, C. Xiong, G. Feng, J. Fan, Chloride ions migration and induced reinforcement corrosion in concrete with cracks: A comparative study of current acceleration and natural marine exposure, *Constr. Build. Mater.* 263 (2020) 120099.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120099>.
- [127] V. Zivica, A. Bajza, Acidic attack of cement based materials - a review . Part 1 . Principle of acidic attack, *Constr. Build. Mater.* 15 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00012-5](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00012-5).
- [128] R.E. Beddoe, H.W. Dorner, Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2333–2339. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.002>.
- [129] M. Liu, D. Li, Chloride binding in low-carbon cementitious composites: mechanisms, characteristics and performance, *J. Build. Eng.* 108 (2025) 112924.  
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2025.112924>.
- [130] J. Chen, J. Jia, M. Zhu, Role of supplementary cementitious materials on chloride binding behaviors and corrosion resistance in marine environment, *Constr. Build. Mater.* 458 (2025) 139724.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139724>.
- [131] Q. Yuan, C. Shi, G. De Schutter, K. Audenaert, D. Deng, Chloride binding of cement-based

- materials subjected to external chloride environment – A review, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.004>.
- [132] N. Shabakhty, H.R. Karimi, A.Y. Bakhtiary, Cementitious composites in aquatic environments, evaluation of fracture and mechanical behavior in long-term submerging in fresh and saltwater, and simulated splash zone conditions, *Case Stud. Constr. Mater.* 20 (2024) e03035. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03035>.
- [133] P. Dashti, F. Moodi, A.A. Ramezaniapour, R. Banar, Finite element analysis of chloride ion penetration and service life prediction in concrete with supplementary cementitious materials, *Sci. Rep.* 15 (2025) 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-15925-6>.
- [134] F. Moreno-navarro, G.R. Iglesias, M.C. Rubio-gámez, Mechanical performance of mechanomutable asphalt binders under cyclic creep and recovery loads, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.042>.
- [135] M. Mazloom, A.A. Ramezaniapour, J.J. Brooks, Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 347–357. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00017-9).
- [136] R. Homayoonmehr, A.A. Ramezaniapour, F. Moodi, A.M. Ramezaniapour, J.P. Gevaudan, A Review on the Effect of Metakaolin on the Chloride Binding of Concrete, Mortar, and Paste Specimens, *Sustainability.* 14 (2022) 1–21. <https://doi.org/10.3390/su142215022>.
- [137] J. Lv, D. Li, X. Yang, H. Rong, C. Xian, Z. Zhang, W. Huang, S. Li, Chloride ion binding in cementitious materials: A review of influencing factors and control methods, *Case Stud. Constr. Mater.* 22 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e04201>.
- [138] W. Wongkeo, P. Thongsanitgarn, A. Ngamjarujana, A. Chaipanich, Compressive strength and chloride resistance of self-compacting concrete containing high level fly ash and silica fume, *J. Mater. Des.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.042>.
- [139] J. Ding, Z. Li, Effects of Metakaolin and Silica Fume on Properties of Concrete, *ACI Mater. J.* (2002) 393–398. <https://doi.org/10.14359/12222>.
- [140] K. Van Tittelboom, N. De Belie, R.D. Hooton, Test Methods for Resistance of Concrete to Sulfate Attack – A Critical Review, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3>.
- [141] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting portland cement: ferrite composition and hydration chemistry, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 1347–1358. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90120-1).
- [142] K. Torii, M. Kawamura, Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 361–370. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90063-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90063-9).
- [143] N.M. Al-akhras, Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1727–1734. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.026>.
- [144] A. Neville, The confused world of sulfate attack on concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1275–1296. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.004>.
- [145] D.M. Roy, P. Arjunan, M.R. Silsbee, Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1809–1813. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00548-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00548-8).

- [146] P. Kinnunem, M. Karhu, E. Yli-Rantala, P. Kivikytö-Reponen, J. Makinen, A review of circular economy strategies for mine tailings, *Clean. Eng. Technol.* 8 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100499>.
- [147] I. Kotarska, B. Mizera, P. Stefanek, Mining Waste in the Circular Economy - Idea Versus Reality, *E3S Web Conf.* 41 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184102013>.
- [148] K. Galos, J. Szlugaj, Gospodarka odpadami z górnictwa i przeróbki węgla kamiennego w Polsce, *Gospod. Surowcami Miner. / Miner. Resour. Manag.* 30 (2014) 51–64.  
<https://doi.org/10.2478/gospo-2014-0039>.
- [149] European Environment Agency, Total waste generation | Europe's environment 2025, (2025) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.eea.europa.eu/en/europe-environment-2025/countries/poland/waste-generation>.
- [150] S. Kalisz, K. Kibort, J. Mioduska, M. Lieder, A. Małachowska, Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas - A review, *J. Environ. Manage.* 304 (2022) 114239. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114239>.
- [151] Mining Waste Management Market Research Team, Mining Waste Management Market - Global Forecast to 2025, (2025) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.marketgrowthreports.com/market-reports/mining-waste-management-market-107211>.
- [152] D. Wilmoth, Mining waste - estimates and impacts, *Min. Waste Environ. Impact.* (2000).
- [153] J. Kulczycka, E. Dziobek, Challenges in the management of data on extractive waste -- The Polish case, *Miner. Econ.* (2020). <https://link.springer.com/article/10.1007/s13563-019-00203-5>.
- [154] J. Woźniak, K. Pactwa, Overview of Polish Mining Wastes with Circular Economy Model and Its Comparison with Other Wastes, *Sustainability.* 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/su10113994>.
- [155] Environment European Agency, Waste generation and treatment in Sweden, (2022) Data dostępu 17.03.2026. <https://www.eea.europa.eu/en/europe-environment-2025/countries/sweden/waste-generation>.
- [156] Eurostat European Commission, Waste statistics - Germany, (2022) Data dostępu: 17.03.2026. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics).
- [157] Eurostat European Commission, Waste statistics - Spain, (2022) Data dostępu: 17.03.2026. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics).
- [158] MarketsandMarkets, Mining Waste Management Market Size, Growth & Forecast, (2025) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/mining-waste-management-market-104930371.html>.
- [159] Y.B. Aycaya-Paco, L.D. Vilca-Mamani, F. Torres-Cruz, Peru Mining: Analysis and Forecast of Mining Production, (2023) Data dostępu: 17.03.2026. <https://arxiv.org/abs/2307.06293>.
- [160] Reuters, Vale sees 10% of its iron ore production coming from tailings by 2030, (2024) Data dostępu: 17.03.2026. <https://www.reuters.com/markets/commodities/vale-sees-10-its-iron-ore-production-coming-tailings-by-2030-2024-09-12>.
- [161] B.G. Lottermoser, *Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, Third Edit, Springer Berlin Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8>.
- [162] International Council on Mining and Metals (ICMM), *Global Industry Standard on Tailings Management (Global Tailings Review)*, 2020.

- [163] U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2024, Virginia, 2024.  
<https://doi.org/10.5066/P144BA54>.
- [164] KGHM Polska Miedź S.A., Raport Zintegrowany, Data dostępu: 29.01.2026, 2023.  
<https://raportcsr2022.kghm.com/en/our-impact-on-the-environment/circular-economy/>.
- [165] KGHM, Pokłady możliwości, Rap. KGHM Wyniki Grup. KGHM Pol. Miedź Za IV Kwartał i Cały 2019 Rok. (2020).
- [166] T.S. McCarthy, The impact of acid mine drainage in South Africa, *S. Afr. J. Sci.* 107 (2011) 1–7.  
<https://doi.org/10.4102/sajs.v107i5/6.712>.
- [167] G.M. Mudd, *The Sustainability of Mining in Australia: Key Production Trends and Their Environmental Implications for the Future*, 2007.
- [168] European Commission Joint Research Centre, *Recovery of Critical Raw Materials from Mining Waste*, 2019. [https://www.strategicminerals.com/wp-content/uploads/2022/04/strategiwdpastbd\\_pdf\\_0229-ne9Ax1DEhSq4Xf9U.pdf](https://www.strategicminerals.com/wp-content/uploads/2022/04/strategiwdpastbd_pdf_0229-ne9Ax1DEhSq4Xf9U.pdf).
- [169] H.R. Manaviparast, T. Miranda, E. Pereira, N. Cristelo, A Comprehensive Review on Mine Tailings as a Raw Material in the Alkali Activation Process, *Appl. Sci.* 14 (2024).  
<https://doi.org/10.3390/app14125127>.
- [170] K.A. Hudson-Edwards, H.E. Jamieson, B.G. Lottermoser, Mine wastes: Past, present, future, *Elements.* 7 (2011) 375–380. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.375>.
- [171] F.F. Carmo, A.O. Lanchotti, L.H.Y. Kamino, Mining waste challenges: Environmental risks of gigatons of mud, dust and sediment in megadiverse regions in Brazil, *Sustain.* 12 (2020) 1–13.  
<https://doi.org/10.3390/su12208466>.
- [172] P. Zhao, J. Chen, T. Liu, Q. Wang, Z. Wu, S. Liang, Heavy metal pollution and risk assessment of tailings in one low-grade copper sulfide mine, *Front. Environ. Sci.* 11 (2023) 1–8.  
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1132268>.
- [173] S. Kalisz, M. Lieder, E. Haustein, A. Kuryłowicz-Cudowska, Sustainable utilization of copper post-flotation waste in cement composites, *Constr. Build. Mater.* 377 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131096>.
- [174] O. Onuaguluchi, Ö. Eren, Recycling of copper tailings as an additive in cement mortars, *Constr. Build. Mater.* 37 (2012) 723–727. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.009>.
- [175] M. Wdowin, A. Gruszecka, Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna i teksturalna odpadów poflotacyjnych z przemysłu Zn-Pb pod kątem dalszych rozważań nad wykorzystaniem ich jako sorbentów, *Gospod. Surowcami Miner. / Miner. Resour. Manag.* 28 (2012) 55–69.  
<https://doi.org/10.2478/v10269-012-0021-3>.
- [176] K. Ciarkowska, E. Hanus-Fajerska, F. Gambuś, E. Muszyńska, T. Czech, Phytostabilization of Zn-Pb ore flotation tailings with *Dianthus carthusianorum* and *Biscutella laevigata* after amending with mineral fertilizers or sewage sludge, *J. Environ. Manage.* 189 (2017) 75–83.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.028>.
- [177] L.V.S. Monteiro, J.S. Bettencourt, C. Juliani, T.F. de Oliveira, Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil, *Ore Geol. Rev.* 28 (2006) 201–234.  
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.03.005>.

- [178] A. Gleekia, D.S. Pradhan, H.B. Sahu, Impacts of iron ore mining on water quality and the environment in Liberia, in: Geomintech Symp. New Equip. New Technol. - Manag. Saf. Mines Miner. Based Ind., City of Odisha, India, 2016: pp. 1–9.
- [179] B. Han, B. Altansukh, K. Haga, Z. Stevanović, R. Jonović, L. Avramović, D. Urosević, Y. Takasaki, N. Masuda, D. Ishiyama, A. Shibayama, Development of copper recovery process from flotation tailings by a combined method of high–pressure leaching–solvent extraction, *J. Hazard. Mater.* 352 (2018) 192–203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.014>.
- [180] M. Lemos, T. Valente, P.M. Reis, R. Fonseca, I. Delbem, J. Ventura, M. Magalh, Mineralogical and Geochemical Characterization of Gold Mining Tailings and Their Potential to Generate Acid Mine Drainage (Minas Gerais, Brazil), *Minerals*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/min11010039>.
- [181] S. Petrović, N. Nikolić, J. Stojanović, V. Cvetkov, V. Simić, J. Malbasić, L. Obrenović, D. Zivotić, Preliminary Study of Geochemical, Mineralogical and Magnetic Susceptibility Properties of Flotation Tailings from the Pb-Zn-Cu-Ag Rudnik Mine, Serbia, *Minerals*. 15 (2025). <https://doi.org/10.3390/min15121287>.
- [182] A. Bakalarz, Chemical and Mineral Analysis of Flotation Tailings from Stratiform Copper Ore from Lubin Concentrator Plant (SW Poland), *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 40 (2019) 437–446. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1667778>.
- [183] B. Mesci, S. Çoruh, O.N. Ergun, Leaching behaviour and mechanical properties of copper flotation waste in stabilized/solidified products, *Waste Manag. Res.* 27 (2009) 70–77. <https://doi.org/10.1177/0734242X07082896>.
- [184] P.I. Grudinsky, E.S. Podjelnikova, V.G. Dyubanov, Research on the Process of Sulphatizing Roasting of Copper Slag Flotation Tailings Using Iron Sulphates, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 459 (2020). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/4/042004>.
- [185] S. Yin, Y. Shao, A. Wu, H. Wang, X. Liu, Y. Wang, A systematic review of paste technology in metal mines for cleaner production in China, *J. Clean. Prod.* 247 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119590>.
- [186] Elsevier, Copper tailing - an overview, (2023). <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/copper-tailing>.
- [187] D.S. Radulović, J. Stojanović, G. Bogdanovi, V. Jovanović, D. Todorović, B. Ivošević, V. Simić, Study of Mineralogical and Physicochemical Properties of Samples of Flotation Tailings “RUDNIK” mine, in: XVI Int. Miner. Process. Recycl. Conf., Belgrade, Serbia, 2025. <https://doi.org/10.5937/IMPRC25575R>.
- [188] Y. Jiao, C. Zhang, P. Su, Y. Tang, Z. Huang, T. Ma, A review of acid mine drainage: Formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization, *Process Saf. Environ. Prot.* (2023) 1240–1260. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.083>.
- [189] S. Çoruh, O.N. Ergun, T.W. Cheng, Treatment of copper industry waste and production of sintered glass-ceramic, *Waste Manag. Res.* 24 (2006) 234–241. <https://doi.org/10.1177/0734242X06062600>.
- [190] W. Kowalczyk, Pokłady możliwości, *Rap. KGHM Rola Innow. w KGHM.* (2019).
- [191] J. Rybak, M. Krawczyńska, J. Biazik, B. Kołwzan, K. Grabas, Fitotoksyczność osadów poflotacyjnych w rejonie Iwin (Zbiornik Konrad, Gmina Warta Bolesławiecka), *Ekotoksykologia w Ochr. Środowiska.* (2008) 343–348.

- [192] J. González-Alday, R.H. Marrs, C. Martínez-Ruiz, The influence of aspect on the early growth dynamics of hydroseeded species in coal reclamation areas, *Appl. Veg. Sci.* 11 (2008) 405–412. <https://doi.org/10.3170/2008-7-18497>.
- [193] A. Karczewska, J. Kaszubkiewicz, C. Kabała, P. Jezierski, Z. Spiak, K. Szopka, *Tailings Impoundments of Polish Copper Mining Industry-Environmental Effects, Risk Assessment and Reclamation*, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809588-1.00006-2>.
- [194] K. Ciarkowska, E. Hanus-Fajerska, Remediation of Soil-Free grounds contaminated by Zinc, Lead and Cadmium with the use of Metanophytes, *Polish J. Environ. Stud.* 17 (2008) 707–712.
- [195] M. Mleczek, P. Rutkowski, P. Niedzielski, P. Goliński, M. Gąsecka, T. Kozubik, J. Dąbrowski, S. Budzyńska, J. Pakuła, The role of selected tree species in industrial sewage sludge/flotation tailing management, *Int. J. Phytoremediation.* 18 (2016) 1086–1095. <https://doi.org/10.1080/15226514.2016.1183579>.
- [196] D. Kasowska, K. Gediga, Z. Spiak, Heavy metal and nutrient uptake in plants colonizing post-flotation copper tailings, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 824–835. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0451-y>.
- [197] M.O. Mendez, R.M. Maier, Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments - An emerging remediation technology, *Environ. Health Perspect.* 116 (2008) 278–283. <https://doi.org/10.1289/ehp.10608>.
- [198] M. Śliwka, W. Kępys, M. Pawul, Evaluation of the possibility of using post-production waste from Zn-Pb ores as a material for natural land reclamation, *Rocz. Ochr. Sr.* 21 (2019) 1343–1365.
- [199] T. Meggyes, E. Niederleithinger, K.J. Witt, M. Csövari, K. Kreft-Burman, J. Engels, C. McDonald, K.E. Roehl, Enhancing the safety of tailings management facilities, *Soil Sediment Contam.* 17 (2008) 323–345. <https://doi.org/10.1080/15320380802143922>.
- [200] F.M. Romero, M.A. Armienta, G. González-Hernández, Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico, *Appl. Geochemistry.* 22 (2007) 109–127. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.07.017>.
- [201] S.J. Brooks, C. Escudero-Oñate, A.D. Lillcrap, An ecotoxicological assessment of mine tailings from three Norwegian mines, *Chemosphere.* 233 (2019) 818–827. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.003>.
- [202] A. Khalil, Y. Ait-khouia, H. Beniddar, M. El Ghorfi, R. Hakkou, Y. Taha, M. Benzaazoua, Sustainable reprocessing of Pb–Zn mine tailings through froth flotation for resource recovery and environmental remediation in abandoned mining regions, *Miner. Eng.* 222 (2025) 109132. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109132>.
- [203] T. Azevedo Schueler, L.N. Mettke, F. Crutziger, K. Rasenack, B. Yagmurlu, D. Goldmann, Leaching of Mine Tailings Flotation Fractions Using Inorganic and Organic Acids for Metals Extraction, *J. Sustain. Metall.* 11 (2025) 3014–3030. <https://doi.org/10.1007/s40831-025-01180-6>.
- [204] K. Nawaz, G. Yu, M. Noman, F. Jintao, W. Ahmad, Heavy metals stabilization in lead zinc mine tailings by using mechanical, mechano - chemical, and microwave oven activation; tailing waste utilization in building materials, *Mater. Struct.* 58 (2025) 1–16. <https://doi.org/10.1617/s11527-024-02567-9>.
- [205] R. Li, Z. Yin, H. Lin, Research Status and Prospects for the Utilization of Lead – Zinc Tailings as

- Building Materials, Buildings. 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/buildings13010150> Academic.
- [206] A. Saedi, A. Jamshidi-Zanjani, A.K. Darban, M. Mohseni, H. Nejati, Utilization of lead–zinc mine tailings as cement substitutes in concrete construction: Effect of sulfide content, *J. Build. Eng.* 57 (2022) 104865. <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2022.104865>.
- [207] N.P. Martins, J. Helser, M. Plötze, R. Snellings, G. Habert, Effect of sulfidic mine tailings used as mineral admixtures on the hydration of common and alternative cements, *Mater. Struct. Constr.* 57 (2024) 1–17. <https://doi.org/10.1617/s11527-023-02289-4>.
- [208] J. Palarski, F. Plewa, P. Pierzyna, *Możliwość wykorzystania odpadów poflotacyjnych z kopalni rud cynku i ołowiu do podszadzki samozestalnej*, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk., Szczyrk, 2007.
- [209] F. Fante, A. Lotero, H.C. Scheuermann Filho, G.J. Bruschi, M. Mafessoli, M.A. Piovesan, P.H. Nogueira Metzker, E. Pavan Korf, N.C. Consoli, Solidification/stabilization of metallurgical tailings from the zinc process: environmental, microstructural, and mechanical aspects, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2026). <https://doi.org/10.1007/s11356-026-37393-9>.
- [210] R.N. Anak Peter, A.L. Teik Zheng, L. Feng Koo, T.J. Wong, A. Yoshito, Upcycling mine tailings into functional materials for environmental remediation and energy storage applications, *Int. J. Energy Water Resour.* 9 (2025) 2349–2366. <https://doi.org/10.1007/s42108-025-00391-7>.
- [211] C. Si, B. Guo, L. Feng, J. Zhang, X. Gao, Z. Wu, S. Yin, Y. Gao, Y. Jia, B. Niu, Sustainable utilization of iron ore tailings as an alternative material in asphalt pavements: A systematic review, *Case Stud. Constr. Mater.* 23 (2025) e05009. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e05009>.
- [212] F.P. da Veiga, W.M.K. Levandoski, G.J. Bruschi, M. Krogel, M.A. Piovesan, D.T. Pelissaro, P.D.M. Prietto, E.P. Korf, Utilizing Iron Ore Tailings for the Development of a Sustainable Alkali-Activated Binder, *Mining.* 5 (2025). <https://doi.org/10.3390/mining5020026>.
- [213] Z. Guo, Q. Feng, W. Wang, Y. Huang, J. Deng, Z. Xu, Study on Flotation Tailings of Kaolinite-type Pyrite when Used as Cement Admixture and Concrete Admixture, *Procedia Environ. Sci.* 31 (2016) 644–652. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.118>.
- [214] I.B.C. Amaral, L.C.D. Cavalcante, J.D. Fabris, B. V Prat, A.B. Reis, Use of Mining Tailings or Their Sedimentation and Flotation Fractions in a Mixture with Soil to Produce Structural Ceramics, *Sustainability.* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/su13020911>.
- [215] X. Zhang, Y. Han, Y. Sun, Y. Lv, Y. Li, Z. Tang, An Novel Method for Iron Recovery from Iron Ore Tailings with Pre-Concentration Followed by Magnetization Roasting and Magnetic Separation, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 41 (2020) 117–129. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1604522>.
- [216] W. Koziół, R. Uberman, *Możliwości i warunki zagospodarowania odpadów z górnictwa i energetyki w drogownictwie, zwłaszcza do budowy autostrad i dróg ekspresowych*, *Przegląd Geol.* 44 (1996) 701–709.
- [217] X. Zhang, J. Lin, J. Liu, F. Li, Z. Pang, Investigation of hydraulic-mechanical properties of paste backfill containing coal gangue-fly ash and its application in an underground coal mine, *Energies.* 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/en10091309>.
- [218] H. Liu, W. Wang, Y. Zhao, S. Song, The water resistance of cement mortars prepared with reverse flotation tailings, *Mag. Concr. Res.* 69 (2017) 966–972. <https://doi.org/10.1680/jmacr.17.00021>.

- [219] F. Zunino, M. Lopez, Decoupling the physical and chemical effects of supplementary cementitious materials on strength and permeability: A multi-level approach, *Cem. Concr. Compos.* 65 (2016) 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.003>.
- [220] W.A. Gutteridge, J.A. Dalziel, Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. Part 2: Fine hydraulic binders, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 853–861. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90046-Z](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90046-Z).
- [221] N.P. Martins, S. Srivastava, F.V. Simão, H. Niu, P. Perumal, R. Snellings, M. Illikainen, H. Chambart, G. Habert, Exploring the potential for utilization of medium and highly sulfidic mine tailings in construction materials: A review, *Sustain.* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/su132112150>.
- [222] K. Grabas, A. Pawlik, Wytrzymałość powłoki bitumicznej zabezpieczającej pylenie składowiska odpadów flotacyjnych „Żelazny Most,” *Górnictwo Odkryw.* 6 (2017) 29–35.
- [223] Grupa „Tajemniczy Dolny Śląsk”, Fotografia archiwalna Obiektu Unieszkodliwiania Odpadów „Żelazny Most,” (2014). [https://www.facebook.com/photo.php?fbid=579362642209673&id=363709267108346&set=a.365286646950608%2C\\_Tajemniczy\\_Dolny\\_Slask\\_\(2014\)](https://www.facebook.com/photo.php?fbid=579362642209673&id=363709267108346&set=a.365286646950608%2C_Tajemniczy_Dolny_Slask_(2014)).
- [224] S. Çoruh, O.N. Ergun, Leaching characteristics of copper flotation waste before and after vitrification, *J. Environ. Manage.* 81 (2006) 333–338. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.11.006>.
- [225] W. Świdziński, W. Tschuschke, W. Świerczyński, W. Wolski, Obiekt Unieszkodliwiania Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most” – olbrzymie wyzwanie geotechniczne, *Inżynieria Morska i Geotech.* 3 (2015) 186–193.
- [226] A. Romero-García, N. Iglesias-González, R. Romero, J. Lorenzo-Tallafigo, A. Mazuelos, F. Carranza, Valorisation of a flotation tailing by bioleaching and brine leaching, fostering environmental protection and sustainable development, *J. Clean. Prod.* 233 (2019) 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.118>.
- [227] F. Rodríguez, C. Moraga, J. Castillo, E. Gálvez, P. Robles, N. Toro, Submarine tailings in Chile—a review, *Metals (Basel)*. 11 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.3390/met11050780>.
- [228] M. Karhu, J. Lagerbom, M. Honkanen, E. Huttunen-Saarivirta, J. Kiilakoski, P. Vuoristo, S. Solismaa, P. Kivikytö-Reponen, Mining tailings as a raw material for glass-bonded thermally sprayed ceramic coatings: Microstructure and properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4111–4121. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.038>.
- [229] W. Wang, Y. Zhao, H. Liu, S. Song, Fabrication and mechanism of cement-based waterproof material using silicate tailings from reverse flotation, *Powder Technol.* 315 (2017) 422–429. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.029>.
- [230] R.R. Yi, W. Cao, Current situation and prospect of comprehensive utilization of red mud, *Appl. Mech. Mater.* 522–524 (2014) 811–816. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.522-524.811>.
- [231] D.G. Liu, X.B. Min, Y. Ke, L.Y. Chai, Y. jie Liang, Y.C. Li, L.W. Yao, Z.B. Wang, Co-treatment of flotation waste, neutralization sludge, and arsenic-containing gypsum sludge from copper smelting: solidification/stabilization of arsenic and heavy metals with minimal cement clinker,

- Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (2018) 7600–7607. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1084-x>.
- [232] K. Zheng, J. Zhou, M. Gbozee, Influences of phosphate tailings on hydration and properties of Portland cement, *Constr. Build. Mater.* 98 (2015) 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.115>.
- [233] M.I. Muravyov, N. V. Fomchenko, A. V. Usoltsev, E.A. Vasilyev, T.F. Kondrat’Eva, Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and biologically generated Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Hydrometallurgy*. 119 (2012) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.03.001>.
- [234] S. Gao, X. Cui, S. Zhang, Utilization of molybdenum tailings in concrete manufacturing: A review, *Appl. Sci.* 10 (2020) 138. <https://doi.org/10.3390/app10010138>.
- [235] K. Mikula, G. Izydoreczyk, D. Skrzypczak, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, Value-added strategies for the sustainable handling, disposal, or value-added use of copper smelter and refinery wastes, *J. Hazard. Mater.* 403 (2021) 123602. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123602>.
- [236] O. Onuaguluchi, Ö. Eren, Cement mixtures containing copper tailings as an additive: Durability properties, *Mater. Res.* 15 (2012) 1029–1036. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000129>.
- [237] O. Onuaguluchi, S. Jain, N. Banthia, Leaching of concrete with mine tailings, LTD, 2022. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-824533-0.00010-4>.
- [238] PN-EN 1008:2004 Woda zarobowa do betonu – Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody, w tym wody odzyskanej z procesów w przemyśle betonowym, jako wody zarobowej do betonu, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, Polska, 2004.
- [239] J. Zhang, G.W. Scherer, Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1024–1036. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.003>.
- [240] N.C. Collier, J.H. Sharp, N.B. Milestone, J. Hill, I.H. Godfrey, The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 737–744. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.02.012>.
- [241] H.F.W. Taylor, A.B. Turner, Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids, *Cem. Concr. Res.* 17 (1987) 613–623. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(87\)90134-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90134-7).
- [242] M.D.A. Thomas, The suitability of solvent exchange techniques for studying the pore structure of hardened cement paste, *Adv. Cem. Res.* 2 (1989) 29–34. <https://doi.org/10.1680/adcr.1989.2.5.29>.
- [243] R. Khoshnazar, J. Beaudoin, Solvent exchange in sulfoaluminate phases. Part II : monosulfate, *Adv. Cem. Res.* 25 (2013). <https://doi.org/10.1680/adcr.12.00055>.
- [244] International Organization for Standardization, ISO 13320:2020 Particle size analysis - Laser diffraction methods, 2020.
- [245] PN-EN 12457-2:2006 Charakterystyka odpadów -- Wymywanie -- Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2006.
- [246] H. Chen, N. Shih, C. Wu, S.-K. Lin, Effects of the Loss on Ignition of Fly Ash on the Properties of High-Volume Fly Ash Concrete, *Sustainability*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/su11092704>.
- [247] PN-EN 196-6:2019-01 Metody badania cementu -- Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2019.

- [248] PN - EN 196-9:2010 Metody badań cementu - Część 9: Ciepło hydratacji - metoda poładiabatyczna, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2010.
- [249] ASTM C186-17 Standard Test Method for Heat of Hydration of Hydraulic Cement, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- [250] ASTM International, ASTM C1702-15 Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [251] PN-EN 196-3:2016-12 Metody badania cementu -- Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2016.
- [252] PN-EN 196-5:2011 Metody badania cementu -- Część 5: Próba pucolanowości dla cementów pucolanowych, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2011.
- [253] A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays, *Cem. Concr. Compos.* 37 (2013) 319–327.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>.
- [254] M. Salvo, S. Rizzo, M. Caldirola, G. Novajra, F. Canonico, M. Bianchi, Biomass ash as supplementary cementitious material (SCM), *Adv. Appl. Ceram.* 114 (2015) 3–10.  
<https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000043>.
- [255] PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu -- Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2012.
- [256] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu -- Część 1: Oznaczanie wytrzymałości, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2016.
- [257] ASTM C618-24 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2024.
- [258] CSA A3001:2013 (R2018) Cementitious materials for use in concrete, CSA Group, Toronto, ON, Canada, 2018.
- [259] X.S. Shi, F.G. Collins, X.L. Zhao, Q.Y. Wang, Mechanical properties and microstructure analysis of fly ash geopolymeric recycled concrete, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 20–29.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.070>.
- [260] Z. Sun, A. Vollpracht, Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 110–122.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.004>.
- [261] O. Mahmoodi, H. Siad, M. Lachemi, S. Dadsetan, M. Sahmaran, Development of ceramic tile waste geopolymer binders based on pre-targeted chemical ratios and ambient curing, *Constr. Build. Mater.* 258 (2020) 120297. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120297>.
- [262] Sejm Rzeczypospolitej Polskiej, Obwieszczenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 6 sierpnia 2022 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie składowisk odpadów Dz.U. 2022, poz. 1902, Warszawa, 2022.
- [263] Sejm Rzeczypospolitej Polskiej, Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach Dz.U. 2015 poz. 1277, Warszawa, 2015.
- [264] Sejm Rzeczypospolitej Polskiej, Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia

- 7 lipca 2023 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o odpadach Dz.U. 2023 poz. 1587, Warszawa, 2023.
- [265] Sejm Rzeczypospolitej Polskiej, Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 31 października 2024 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi Dz. U. 2024, poz. 1657, Warszawa, 2024.
- [266] A. Bicer, Effect of fly ash particle size on thermal and mechanical properties of fly ash-cement composites, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 8 (2018) 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.07.014>.
- [267] T. He, Z. Li, S. Zhao, X. Zhao, X. Qu, Study on the particle morphology, powder characteristics and hydration activity of blast furnace slag prepared by different grinding methods, *Constr. Build. Mater.* 270 (2021) 121445. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121445>.
- [268] P. Perez-Cortes, J.I. Escalante-Garcia, Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses, *Cem. Concr. Compos.* 106 (2020) 103450. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103450>.
- [269] J.I. Escalante, L.Y. Gómez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, J. Mendez, Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1403–1409. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00587-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00587-7).
- [270] E. Potapova, E. Dmitrieva, The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement, *Mater. Today Proc.* 19 (2019) 2193–2196. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.373>.
- [271] PN-EN 1008:2004 Woda zarobowa do betonu -- Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody, w tym wody odzyskanej z procesów w przemyśle betonowym, jako wody zarobowej do betonu, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2004.
- [272] P. Siler, J. Kratky, I. Kolarova, J. Havlica, J. Brandstetr, Calorimetric determination of the effect of additives on cement hydration process, *Chem. Pap.* 67 (2013) 213–220. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0256-x>.
- [273] A. Andersson, B. Allard, M. Bengtsson, B. Magnusson, Chemical composition of cement pore solution, *Cem. Concr. Res.* 19 (1989) 327–332. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90022-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90022-7).
- [274] S. Khandelwal, K.Y. Rhee, Evaluation of pozzolanic activity, heterogeneous nucleation, and microstructure of cement composites with modified bentonite clays, *Constr. Build. Mater.* 323 (2022) 126617. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126617>.
- [275] PN-EN 206+A2:2021-08 Beton -- Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność, Polski Komitet Normalizacyjny (PKN), Warszawa, 2016.
- [276] W. Piasta, J. Marczevska, M. Jaworska, Some aspects and mechanisms of sulphate attack, *Struct. Environ.* 6 (2014) 19–24.
- [277] J. Yang, Q. Ding, G. Zhang, D. Hou, M. Zhao, J. Cao, Effect of sulfate attack on the composition and micro-mechanical properties of C-A-S-H gel in cement-slag paste: A combined study of nanoindentation and SEM-EDS, *Constr. Build. Mater.* 345 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128275>.
- [278] W. Yu, H. Yu, H. Ma, T. Shi, J. Wen, H. Ma, L. Li, X. Chen, Basic magnesium sulfate cement products exposed to air at various exposure ages: Phase composition, microstructure, and mechanical characteristics, *J. Build. Eng.* 79 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107799>.
- [279] K. De Weerd, D. Orsáková, M.R. Geiker, The impact of sulphate and magnesium on chloride

## Spis rysunków i tabel

<b>Rysunek 1</b> Zmiana składu fazowego w zależności od czasu hydratacji zaczynu cementowego [32] .....	17
<b>Rysunek 2</b> Schemat krzywej mikrokalorymetrycznej hydratacji cementu .....	24
<b>Rysunek 3</b> Poglądowa mapa dotycząca szacunkowych ilości odpadów (głównie poflotacyjnych) na świecie [149,151,160,161,152–159] .....	38
<b>Rysunek 4</b> Ogólny widok – obiektu unieszkodliwiania odpadów „Żelazny Most” [223] .....	45
<b>Rysunek 5</b> Schemat przekroju składowiska „Żelazny Most” wraz z podstawowymi elementami systemu drenażowego [225] .....	46
<b>Rysunek 6</b> Schemat planu badawczego oraz metodyka badawcza zastosowana w pracy .....	52
<b>Rysunek 7</b> Obrazy mikroskopowe ziaren odpadów poflotacyjnych (S0, S2, S4, S6) pobranych z czterech miejsc składowiska „Żelazny Most”, powiększenie x500 .....	70
<b>Rysunek 8</b> Dyfraktogram rentgenowski próbek odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (S0; S2; S4 i S6) .....	73
<b>Rysunek 9</b> Rozkład wielkości ziaren próbki odpadu poflotacyjnego rudy miedzi (S0-S6) .....	78
<b>Rysunek 10</b> Obrazy mikroskopowe ziaren cementów powszechnego użytku: (a) CEM I 42,5R; (b) CEM II/B-V 42,5R oraz (c) CEM III/A 42,5L zastosowane w badaniach; powiększenie x5000 .....	82
<b>Rysunek 11</b> Dyfraktogramy XRD cementów zastosowanych w badaniach własnych .....	84
<b>Rysunek 12</b> Rozkład wielkości ziaren cementów: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5L .....	86
<b>Rysunek 13</b> Czas wiązania zaczynów w zależności od rodzaju cementu, bez i z udziałem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w ilościach: 5%, 10%, 20% oraz 40% masy cementu, temp. 20°C .....	91
<b>Rysunek 14</b> Średnia wytrzymałość na ściskanie próbek (S0, S2, S4, S6) odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w zależności od rodzaju cementu po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 20°C .....	93
<b>Rysunek 15</b> Dyfraktogramy kompozytów z 25% udziałem odpadu poflotacyjnego po 90 dniach dojrzewania w temp. 20°C z udziałem cementów: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5L .....	95
<b>Rysunek 16</b> Krzywa nasycenia wodorotlenku wapnia wraz z naniesionymi punktami cementu CEM I, cementu z odpadem poflotacyjnym rudy miedzi (CEM I + PFW) oraz cementu portlandzkiego popiołowego (CEM II/B-V) po 8, 15 oraz 28 dniach hydratacji .....	96
<b>Rysunek 17</b> Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji (dQ/dt) kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW po: (a) 168 godz., (b) 48 godz., temp. 20°C .....	100
<b>Rysunek 18</b> Krzywe kumulacyjna wydzielonego ciepła hydratacji kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% (PFW) po: (a) 168 godz., (b) 48 godz., temp. 20°C .....	102
<b>Rysunek 19</b> Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów cementowych z udziałem 2,5% PFW oraz 10% PFW po 1, 3 i 7 dniach hydratacji, temp. 20°C .....	105
<b>Rysunek 20</b> Analiza termogravimetryczna i pierwsza pochodna funkcji (DTG) próbek, bez udziału i z udziałem PFW po 7 dniach hydratacji .....	106
<b>Rysunek 21</b> Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5,0%, 7,5% i 10% PFW po 1, 3, 5 i 7 dniach dojrzewania, temp. 20°C .....	108
<b>Rysunek 22</b> Zależność pomiędzy średnią wytrzymałością na ściskanie a ilością wydzielonego ciepła, kompozytów bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW po 7 dniach dojrzewania, temp. 20°C .....	109
<b>Rysunek 23</b> Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW w funkcji czasu dojrzewania, środowisko kontrolne – woda, temp. 20°C .....	112
<b>Rysunek 24</b> Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW w funkcji czasu dojrzewania, środowisko korozyjne – woda morska, temp. 20°C .....	112
<b>Rysunek 25</b> Krzywe TGA-DTG zapraw referencyjnych, po:(a) 28 oraz (b) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i woda morska, temp. 20°C .....	118
<b>Rysunek 26</b> Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 2,5% PFW po: (a) 28 oraz (b) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i woda morska, temp. 20°C .....	118
<b>Rysunek 27</b> Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 10% PFW po:(a) 28 oraz (b) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i woda morska, temp. 20°C .....	119
<b>Rysunek 28</b> Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach dojrzewania w środowisku kontrolnym (woda), temp. 20°C .....	121
<b>Rysunek 29</b> Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach ekspozycji w środowisku korozyjnym (woda morska), temp. 20°C .....	122
<b>Rysunek 30</b> Obraz mikroskopowy SEM przelomów kompozytów cementowych z (A) 0% PFW, (B) 2,5% PFW i (C) 10% PFW, temp. 20°C, po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej .....	124
<b>Rysunek 31</b> Schemat etapów procesu korozji z udziałem siarczanu magnezu [28,29,35,77] .....	127

<b>Rysunek 32</b> Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych bez oraz z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW w okresie 28–360 dni ekspozycji w roztworze siarczanu(VI) magnezu ( $MgSO_4$ ), temp. 20°C.....	128
<b>Rysunek 33</b> Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych bez udziału PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu(VI) magnezu), temp. 20°C.....	133
<b>Rysunek 34</b> Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 2,5% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu(VI) magnezu), temp. 20°C.....	133
<b>Rysunek 35</b> Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 10,0% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach ekspozycji w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu(VI) magnezu), temp. 20°C.....	134
<b>Rysunek 36</b> Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach dojrzewania poddanych oddziaływaniu roztworu siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C.....	137
<b>Rysunek 37</b> Obraz mikroskopowy SEM kompozytów cementowych z (A) 0% PFW, (B) 2,5% PFW i (C) 10% PFW, po 360 dniach ekspozycji w środowisku $MgSO_4$ , temp. 20°C.....	139

<b>Tabela 1</b> Skład chemiczny i fazowy klinkieru portlandzkiego wyrażony w procentach masowych [29–31].....	16
<b>Tabela 2</b> Zestawienie najczęściej występujących pierwiastków w odpadach poflotacyjnych w zależności od rodzaju pozyskiwanego metalu [169,170,179,180,183–185,171–178].....	40
<b>Tabela 3</b> Charakterystyka zbiornika unieszkodliwiania odpadów "Żelazny Most" [222].....	45
<b>Tabela 4</b> Skład masowy zaczynów cementowych - II etap badań.....	54
<b>Tabela 5</b> Skład masowy zapraw cementowych użytych do oznaczenia aktywności materiału w środowisku cementu..	54
<b>Tabela 6</b> Skład masowy zaprojektowanych mieszanek kompozytów – II etap badań, po optymalizacji.....	54
<b>Tabela 7</b> Skład chemiczny roztworów korozyjnych wykorzystanych w pracy.....	55
<b>Tabela 8</b> Parametry kalibracji metali oznaczanych w próbkach.....	60
<b>Tabela 9</b> Skład chemiczny próbek badawczych oznaczony metodą XRF - obiekt unieszkodliwiania odpadów KGHM Polska Miedź.....	71
<b>Tabela 10</b> Przykładowe składy chemiczne dodatków mineralnych stosowanych w produkcji cementu (% masowy) ...	72
<b>Tabela 11</b> Dopuszczalne graniczne wartości wymywania metali ciężkich na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, które nie stanowią odpadów komunalnych, do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne [263].....	75
<b>Tabela 12</b> Dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko z IV grupy gleb [265].....	76
<b>Tabela 13</b> Poziom i stopień wymycia wybranych metali ciężkich z odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w środowisku wodnym (pH=7) i kwaśnym (pH = 3,4).....	77
<b>Tabela 14</b> Trzypunktowa specyfikacja statystyczna odpadów poflotacyjnych rudy miedzi.....	79
<b>Tabela 15</b> Wybrane właściwości oznaczone dla próbek odpadu poflotacyjnego.....	79
<b>Tabela 16</b> Skład chemiczny cementów zastosowanych w badaniach.....	83
<b>Tabela 17</b> Trzy punktowa specyfikacja statystyczna cementów zastosowanych w badaniach własnych.....	86
<b>Tabela 18</b> Wybrane właściwości fizyczne cementów: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R, CEM III/A 42,5L.....	88
<b>Tabela 19</b> Zapotrzebowanie na wodę w zaczynach cementowych z odpadami poflotacyjnymi rudy miedzi.....	89
<b>Tabela 20</b> Wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych (kontrolnych) oraz z udziałem 25% masy odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (S0; S2; S4; S6) po 28 oraz 90 dniach dojrzewania (temp. 20°C) z uwzględnieniem SD – odchylenie standardowe.....	92
<b>Tabela 21</b> Współczynnik aktywności zapraw cementowych po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 20°C.....	94
<b>Tabela 22</b> Stężenia $OH^-$ i CaO oraz obliczone wartości nasycenia tlenkiem wapnia i różnicy między otrzymanym wynikiem, a wartością nasycenia dla prób: CEM I, CEM I + PFW oraz CEM II/B-V, po 8, 15 i 28 dniach hydratacji ..	97
<b>Tabela 23</b> Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytów cementowych, bez i z udziałem PFW, w/s = 0,40.....	99
<b>Tabela 24</b> Charakterystyczne wartości szczytowe przepływu ciepła kompozytów cementowych, bez i z udziałem PFW, temp. 20°C.....	101
<b>Tabela 25</b> Wartość skumulowanego ciepła hydratacji (J/g) kompozytów cementowych, bez lub z udziałem 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0% PFW w zależności od czasu hydratacji, temp. 20°C.....	102
<b>Tabela 26</b> Zawartość fazy C-S-H, $Ca(OH)_2$ , kalcytu oraz całkowita utrata masy w kompozytach cementowych, bez i z udziałem PFW, po 7 dniach dojrzewania.....	107
<b>Tabela 27</b> Współczynnik odporności korozyjnej zaprojektowanych kompozytów, bez i z udziałem odpadu PFW, środowisko - woda morska, temp. 20°C.....	114
<b>Tabela 28</b> Średnie masy kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi, w zależności od czasu przechowywania w środowisku kontrolnym (woda), temp. 20°C.....	115
<b>Tabela 29</b> Średnie masy kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi, w zależności od czasu przechowywania w środowisku korozyjnym (woda morska), temp. 20°C.....	115
<b>Tabela 30</b> Procentowa zmiana masy próbek zanurzonych w środowisku korozyjnym do masy próbek zanurzonych w wodzie.....	115
<b>Tabela 31</b> Zawartość metali ciężkich (mg/kg) w kompozytach cementowych bez i z udziałem 2,5% oraz 10,0% PFW, po 28 i 360 dniach oddziaływania środowisk: wody wodociągowej oraz wody morskiej.....	117

<b>Tabela 32</b> Zawartość portlandytu oraz brucytu (% mas.) w kompozytach cementowych, bez oraz z udziałem 2,5% i 10% PFW w środowisku kontrolnym –woda i w środowisku korozyjnym –woda morska, po 28 i 360 dniach, temp. 20°C .....	120
<b>Tabela 33</b> Stosunek ET/C-S-H i ET/CH kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem 2,5% (min.) i 10% (max.) PFW po 360 dniach w zależności od rodzaju środowiska, temp. 20°C .....	123
<b>Tabela 34</b> Skład chemiczny (EDS) kompozytów cementowych bez dodatku i z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej, temp. 20°C .....	125
<b>Tabela 35</b> Współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu PFW, środowisko – roztwór siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C .....	129
<b>Tabela 36</b> Średnie masy kompozytów cementowych oraz procentowe zmiany masy kompozytów, w zależności od czasu przechowywania w środowisku siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C .....	130
<b>Tabela 37</b> Zawartość metali ciężkich (mg/kg) w kompozytach cementowych bez i z udziałem 2,5% oraz 10,0% PFW po 28 i 360 dniach ekspozycji w środowisku siarczanu(VI) magnezu, temp. 20°C .....	131
<b>Tabela 38</b> Zawartość Ca(OH) <sub>2</sub> w kompozycie na podstawie obliczeń TGA (% mas.).....	134
<b>Tabela 39</b> Zawartość Mg(OH) <sub>2</sub> na podstawie TGA (% mas.).....	135
<b>Tabela 40</b> Skład chemiczny (EDS) kompozytów cementowych bez dodatku i z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku MgSO <sub>4</sub> .....	140

## Wykaz osiągnięć naukowych

Wykaz publikacji naukowych, udziały w konferencjach, odbyte staże oraz przyznane stypendia naukowe. Oznaczenie (\*) odnosi się do publikacji i prezentacji, które są efektem realizacji pracy doktorskiej.

### Publikacje naukowe:

- **P1** – Kalisz, S., Kibort, K., Mioduska, J., Lieder, M., & Małachowska, A., *Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas - a review*. Journal of Environmental Management, 2022, 304, 114239.  
doi: 10.1016/j.jenvman.2021.114239, **IF: 8,7, Q1, 100 punktów; (\*)**
- **P2** – Kalisz, S., Lieder, M., Haustein, E., & Kuryłowicz-Cudowska, A., *Sustainable utilization of copper post-flotation waste in cement composites*. Construction and Building Materials, 2023, 377, 131096.  
doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131096, **IF: 7,4 ,Q1, 140 punktów; (\*)**
- **P3** – Kalisz, S., Haustein, E., & Lieder, M., *Experimental study of the effect of seawater and temperature on the corrosion resistance of cement composites with the addition of copper post-flotation waste.*, Scientific Reports, 2025, 15, 9535.  
doi: 10.1038/s41598-025-94060-8, **IF: 3,9, Q1, 140 punktów; (\*)**
- **P4** – Haustein, E., Kalisz, S., *Early-Age Hydration Reaction of Cement Mortars with the Participation of Aluminosilicate Microsphere Fractions*. Journal of Materials in Civil Engineering, 2025, vol. 37, issue 4.  
doi: 10.1061/JMCEE7.MTENG-187, **IF: 5,6, Q3, 100 punktów**

### Konferencje naukowe:

- **Kalisz, S.**, *Assessment of the potential use of copper ore flotation tailings as an additive to concrete mortars*. Poster. Materials, Methods & Technologies 2021, Burgas Bułgaria (\*)

- **Kalisz, S.**, *Charakterystyka odpadów po flotacyjnych rudy miedzi pod kątem potencjalnego dodatku do materiałów cementowych. Poster. XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 2021, Toruń, Polska – Nagroda za najlepszy poster (\*)*
- **Kalisz, S.**, Haustein, E., Lieder, M., *Influence of corrosive environment on selected parameters of cement composites with the addition of post-flotation waste of copper ore. Poster. 49th International conference of Slovak Society of Chemical Engineering – SSCHE 2023, Tatranské Matliare, Słowacja – Student Poster Award – Nagroda za najlepszy poster (\*)*
- **Kalisz, S.**, Haustein, E., Lieder, M., *The influence of low temperature and magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>) on operating parameters of cement composites with the copper post-flotation waste (PFW). Poster. Materials Today Conference, 2025, Sitges, Hiszpania. (\*)*

#### **Staż:**

- Staż przemysłowy w firmie **CEMEX, Brugg, Szwajcaria**. Zespół Research and Development.  
**Vice President CEMEX Global R&D:** Davide Zampini.  
**Opiekunowie stażu:** Javier Cantu Cruz, Victoria Ubici oraz Raquel Peña Gómez  
**Data:** 01.08.2024 – 31.07.2025.  
**Realizowane projekty:** Magic Clinker, Gamma Belite, Easy to grindr, Management of C-S-H Waste, SCA&C

#### **Otrzymane stypendia i nagrody:**

1. Nagroda za najlepszy poster na konferencji *XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 2021, Toruń, Polska*
2. Nagroda za najlepszy poster na konferencji *49th International conference of Slovak Society of Chemical Engineering – SSCHE 2023, Tatranské Matliare, Słowacja*
3. Stypendium w ramach programu FRANCIMUM „Francium Supporting Outstanding Doctoral Candidates”, które stanowi element realizacji zadań programu IDUB. (2022/2023)