



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

mgr inż. Szymon Kalisz
Gdańsk, 2025



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Załącznik nr 1/1
do Zarządzenia Rektora PG nr 30/2022 z 14 kwietnia 2022 r.

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	

Gdańsk, 2025 rok



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

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.¹

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*

¹ 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.



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

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. Celem badań było określenie wpływu PFW na właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i odporność korozyjną cementu. Analizie poddano materiał pochodzący z obiektu „Żelazny Most”, charakteryzujący się istotnym udziałem SiO_2 , CaO i Al_2O_3 oraz drobnoziarnistą strukturą. Program badawczy obejmował studium literaturowe, szczegółową charakterystykę odpadów, testy aktywności pucolanowej oraz ocenę trwałości kompozytów w środowisku wody morskiej i roztworu siarczanu (VI) magnezu w dwóch temperaturach: 10°C oraz 20°C . Wyniki wykazały, że dodatek PFW (2,5–10%) może poprawiać zwartość mikrostruktury i ograniczać penetrację jonów korozyjnych, choć wyższe udziały (powyżej 10% udziału) zwiększają ryzyko degradacji faz C-S-H. Badania potwierdziły potencjał odpadu jako zamiennika części cementu portlandzkiego, wspierającego gospodarkę o obiegu zamkniętym, przy jednoczesnym zmniejszeniu skali składowania odpadów przemysłowych.



Streszczenie rozprawy w języku angielskim:

The doctoral dissertation explores the potential use of copper ore post-flotation waste (PFW) in cement composites as an alternative mineral additive. The research aimed to determine the impact of PFW on the physicochemical, mechanical, and corrosion resistance properties of cement. The analyzed material originated from the “Żelazny Most” facility and was characterized by a high content of SiO_2 , CaO , and Al_2O_3 , as well as a fine-grained structure. The research program included a literature review, detailed characterization of the waste, pozzolanic activity tests, and an assessment of composite durability in seawater and magnesium sulfate (VI) solution at two temperatures: 10°C and 20°C . The results showed that the addition of PFW (2.5–10%) can improve microstructural compactness and limit the penetration of corrosive ions, although higher contents (above 10%) increase the risk of degradation of C-S-H phases. The study confirmed the potential of this waste as a partial substitute for Portland cement, supporting the circular economy while reducing the scale of industrial waste landfilling.



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

*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

Skróty i akronimy zastosowane w pracy	10
1. Wprowadzenie	11
2. Cel pracy	12
CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	14
3. Współczesne budownictwo – zagrożenie, znaczenie i wyzwania	14
3.1. Światowa skala problemu utylizacji odpadów poflotacyjnych	17
4. Aspekty prawne dotyczące odpadów poflotacyjnych – zagrożenie ekologiczne	18
5. Źródła powstawania odpadów poflotacyjnych	20
5.1. Rozwiązania technologiczne zagospodarowania odpadów poflotacyjnych.....	22
5.2. Kierunki badań nad wykorzystywaniem odpadów poflotacyjnych w budownictwie	24
6. Podstawowy proces – hydratacja faz klinkierowych w materiałach wiążących	28
6.1. Warunki temperaturowe procesu hydratacji.....	33
6.2. Zagrożenie w budownictwie – procesy korozyjne.....	36
7. CZĘŚĆ BADAWCZA	44
7.1. Miejsce badawcze – krajowy obiekt unieszkodliwiania odpadów wydobywczych.....	45
7.2. Zakres badań – schemat	47
8. Metodyka badawcza zastosowana w pracy	47
9. Wyniki i dyskusja badań własnych.....	51
9.1. Charakterystyka fizyko-chemiczna składników kompozytów cementowych.....	51
9.1.1. Skład mikrostrukturalny, chemiczny i fazowy odpadów poflotacyjnych rudy miedzi	51
9.1.2. Wybrane właściwości fizyczne materiału badawczego	55
9.2. Właściwości fizyko-chemiczne cementów zastosowanych w pracy	59

10.	Wyniki badań – wpływ materiału badawczego na rodzaj cementu	66
10.1.	Konsystencja oraz początek czasu wiązania świeżych zaczynów cementowych.....	66
10.2.	Aktywność pucolanowa odpadów poflotacyjnych w środowisku cementów	70
10.3.	Analiza produktów hydratacji – dyfrakcja rentgenowska	76
10.4.	Podsumowanie.....	78
11.	Skład zaprojektowanych kompozytów cementowych	79
11.1.	Ciepło hydratacji zaprojektowanych kompozytów cementowych....	80
11.2.	Skład fazowy (XRD) produktów wczesnej hydratacji kompozytów cementowych.....	84
11.3.	Analiza termograwimetryczna kompozytów cementowych	87
11.4.	Wczesna wytrzymałość na ściskanie w warunkach normowych.....	90
12.	Środowisko korozyjne – woda morska	92
12.1.	Wytrzymałość na ściskanie i współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych.....	92
12.2.	Analiza (TGA, XRD, SEM) produktów hydratacji kompozytów cementowych.....	98
12.3.	Podsumowanie.....	115
13.	Środowisko korozyjne – siarczan (VI) magnezu	116
13.1.	Wytrzymałość na ściskanie i współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych.....	117
13.2.	Analiza (TGA, XRD, SEM) produktów hydratacji kompozytów cementowych.....	121
13.3.	Podsumowanie.....	134
14.	Wnioski	136
15.	Podsumowanie	139
16.	Literatura	142
17.	Wykaz osiągnięć naukowych	152
	Spis rysunków	154
	Spis tabel	157

Skróty i akronimy zastosowane w pracy

Oznaczenia stosowane w chemii cementu:

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	– krzemian trójwapienny (alit)
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	– krzemian dwuwapienny (belit)
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	– glinian trójwapienny (celit)
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	– żelazoglinian czterowapienny (braunmillerit)
CaSO_4	$\text{C}\bar{\text{S}}$	– siarczan wapnia
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	C-S-H (żel)	– uwodniony krzemian wapnia
$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	C-Al-H	– uwodniony glinian wapnia
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	ettringit	– uwodniony siarczanoglinian wapnia
$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	sól Fridela	

Symbol: C-CaO, S-SiO₂, A-Al₂O₃, F-Fe₂O₃, H-H₂O, $\bar{\text{S}}$ -SO₃

Metody analityczne instrumentalne:

TGA/DTG	Analiza rozkładu termicznego - Termograwimetria
XRD	Analiza składu fazowego - Dyfrakcja rentgenowska
XRF	Analiza składu chemicznego - Fluorescencja rentgenowska
SEM/EDS	Analiza strukturalna i pierwiastkowa – Skaningowa elektronowa mikroskopia w połączeniu ze spektrometrią rentgenowską
ICP-MS	Atomowa spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem w płazmie

Inne:

PFW	Odpady poflotacyjne rudy miedzi (ang. <i>post flotation waste</i>)
CEM	Cement
S0, S2, S4, S6	Symbole próbek odpadów poflotacyjnych rudy miedzi
w/c	współczynnik woda/cement

Uwaga: pozostałe oznaczenia objaśniono w tekście lub przy rysunkach czy tabelach

1. Wprowadzenie

Gospodarka odpadowa od wielu lat budzi duże zainteresowanie. Spośród odpadów przemysłowych wytwarzanych i składowanych w Polsce największą grupę stanowią odpady powstające w procesach wydobywania, wzbogacania i przetwarzania kopalin. Względny ochrona środowiska, a także członkostwo Polski w Unii Europejskiej, wymogły zmiany i dostosowanie prawa polskiego do uregulowań unijnych – również w aspekcie zagospodarowania odpadów. Konieczność zagospodarowania odpadów, w tym ich cechy fizyko-chemiczne, skłoniły wielu naukowców do opracowywania metod ich wykorzystania w przemyśle materiałów wiążących. Dzięki prowadzonym w Polsce oraz na świecie badaniom, produkty uznawane za odpad, m.in. popioły lotne, żużle wielkopiecowe, pyły krzemionkowe – pochodzące z różnych gałęzi gospodarki przemysłowej obecnie stanowią dziś wartościowy składnik materiałów budowlanych.

Mając na uwadze dalszą potrzebę rozszerzania bazy materiałów pochodzenia mineralnego, zwrócono uwagę na odpady poflotacyjne rudy miedzi. Ilość nagromadzonego odpadu w środowisku stanowi przyczynę podjęcia w niniejszej pracy próby poszukiwania nowej metody ich wykorzystania. Zadanie to jest tym istotniejsze, że dotychczas nie wykonywano szerokiego spektrum analitycznego dla odpadów pochodzących ze wzbogacania rud miedzi, a tym samym brak jest propozycji technologii ich utylizacji na skalę przemysłową.

Status prawny odpadów poflotacyjnych określa Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 3 stycznia 2020 r. (poz.10) [1] i traktuje go jako odpad, który można wykorzystać na cele przemysłowe. Odpady poflotacyjne rudy miedzi określone kodem (01 03 81) stanowią m.in.:

- źródło surowca produkcyjnego na drodze zagospodarowania odpadu składowanego w środowisku naturalnym;
- częściowy zamiennik surowca dotychczas stosowanego w procesie produkcyjnym;
- źródło poprawy jakości cech użytkowych danego materiału z jego udziałem.

Jednym z istotnych elementów budownictwa jest wykorzystywanie odpadów paleniskowych jako dodatków mineralnych stosowanych w cementach lub wprowadzanych bezpośrednio do mieszanek betonowych. Biorąc pod uwagę plany dotyczące transformacji energetycznej w Polsce, której celem jest ograniczanie spalania paliw stałych, ilość produkowanych odpadów np. popiołów lotnych krzemionkowych lub wapiennych, może ulec obniżeniu przy dużym zapotrzebowaniu wynikającym z

rozwoju budownictwa. Dodatkowo, wykorzystywanie słabej jakości paliw kopalnianych skutkuje m.in. powstawaniem odpadów paleniskowych, które nie spełniają wymagań norm budowlanych. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom w poszukiwaniu nowych rozwiązań technologicznych zwrócono uwagę na produkt uboczny przemysłu wydobywczego – odpady poflotacyjne rudy miedzi (*ang. copper ore post-flotation waste*). Ten rodzaj odpadu powstaje w procesie wydobywania i wzbogacania rud miedzi, i stanowi około 94% całkowitej masy odpadów. Jest to odpad mineralny w postaci drobnoziarnistej skały płonnej, zasadniczo obojętny dla środowiska i nieszkodliwy dla zdrowia. W chwili obecnej, najpopularniejszą metodą ich zagospodarowania jest naziemne składowanie w zbiornikach unieszkodliwiania odpadów.

2. Cel pracy

Celem badań naukowych jest uzyskanie odpowiedzi na pytanie, czy zastosowanie odpadu poflotacyjnego rudy miedzi jako substancji aktywnej w środowisku cementu, może w znaczący sposób modyfikować właściwości kompozytów cementowych. W pracy przedstawiono pilotażowe wyniki badań laboratoryjnych w szerokim zakresie analiz.

Celem prezentowanej rozprawy doktorskiej jest przedstawienie:

- charakterystyki fizyczno-chemicznej odpadów poflotacyjnych rudy miedzi pod kątem potencjalnego zastosowania jako dodatku mineralnego w kompozytach cementowych;
- wybranych właściwości fizykochemicznych i mechanicznych sporządzonych kompozytów cementowych w funkcji czasu ich dojrzewania;
- odporności korozyjnej zaprojektowanych kompozytów cementowych poddanych oddziaływaniu dwóch środowisk korozyjnych, zrealizowanych w dwóch warunkach temperaturowych.

Cel pracy określono, biorąc pod uwagę założenia zrównoważonego rozwoju budownictwa. Wyznaczenie nowego kierunku wykorzystania nowego rodzaju dodatku mineralnego, który może stanowić potencjalne źródło surowca redukującego zużycie klinkieru portlandzkiego, a także konieczność zagospodarowania surowców będących odpadami przemysłowymi. Optymalizacja kosztów produkcji cementu oraz potrzeba utylizacji odpadów przemysłowych wymuszają ukierunkowanie badań nad wprowadzaniem nowych surowców do produkcji materiałów wiążących. Przemysł

wydobywczy generuje miliony ton odpadów rocznie. Analiza możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi jako aktywnego dodatku w materiałach wiążących, poparta wynikami laboratoryjnymi, powinna pomóc w podejmowaniu decyzji wdrożeniowych w tej dziedzinie. Wykazanie ich zalet bądź wad może przyczynić się do wzrostu liczby podmiotów gospodarczych zainteresowanych potencjalnym zastosowaniem tego rodzaju odpadu przemysłowego.

Cel pracy badawczej jest to próba poszukiwania nowego rozwiązania technologicznego utylizacji odpadów poflotacyjnych powstających w procesie pozyskiwania miedzi z przemysłu wydobywczego. Dotyczy również ekologicznych korzyści dla środowiska naturalnego oraz aspektów zarządzania tego typu odpadami.

Studium literaturowe rozprawy doktorskiej dotyczy przedstawienia:

- a) stanu prawnego, w tym zagrożenia środowiskowego składowania odpadów poflotacyjnych z przemysłu wydobywczego;
- b) charakterystyki odpadów poflotacyjnych oraz aktualnych kierunków ich zagospodarowania;
- c) aktualnego stanu wiedzy na temat zastosowania odpadów poflotacyjnych w technologii materiałów wiążących;
- d) aktualnego stanu wiedzy dotyczącego hydratacji cementu, w układzie: cement-woda;
- e) przedstawienie reakcji hydratacji cementu w różnych środowiskach korozyjnych (temperatura, składniki chemiczne środowiska);

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

3. Współczesne budownictwo – zagrożenie, znaczenie i wyzwania

Obecnie globalnym zagrożeniem ekologicznym jest nadmierna emisja dwutlenku węgla. Emisja ta pochodzi głównie ze spalania paliw kopalnych i w 2022 roku osiągnęła rekordową wartość 37,5 miliarda ton. Przykładem są Chiny, największy emitent, odpowiadający za około jedną trzecią światowej emisji gazów cieplarnianych. Inne kraje o wysokiej emisji to Stany Zjednoczone i państwa Unii Europejskiej, w tym Niemcy, Francja i Włochy. Polska znajduje się w czołówce krajów Unii Europejskiej pod względem emisji CO₂, a jej emisje w 2023 roku wyniosły 377,2 mln ton. Biorąc pod uwagę dążenie do promowania budownictwa zrównoważonego, ten sektor przemysłowy jest znaczącym źródłem emisji CO₂ i stanowi 37 – 40% globalnej emisji gazów cieplarnianych. Poziom emisji wynika zarówno z eksploatacji budynków, jak i z produkcji materiałów budowlanych.

Polska posiada znormalizowany obszar wykorzystywania odpadów energetycznych w budownictwie. Od wielu lat badania naukowe koncentrują się na uzyskaniu betonów o wysokich parametrach użytkowych. Jednym z efektów tych działań jest powszechne stosowanie odpadów paleniskowych, pełniących rolę aktywnych dodatków mineralnych. Działania takie dają efekt ekonomiczny i ekologiczny. Wieloletnie praktyczne doświadczenia w tej dziedzinie – w tym liczne badania naukowe – znalazły potwierdzenie we wdrożeniu licznych norm i aprobat aplikacyjnych na całym świecie. Stosowanie odpadów energetycznych lub hutniczych ma na celu m.in. ograniczenie degradacji środowiska naturalnego, spowodowanego nadmiernym wykorzystywaniem surowców naturalnych w produkcji cementu. Stosowanie dodatków mineralnych, takich jak m.in. popiół lotny krzemionkowy (pozyskany z węgla kamiennego), popiół lotny wapienny (z węgla brunatnego), żużel wielkopiecowy (produkt uboczny wytopu rudy żelaza) stanowi jedno z rozwiązań dotyczących zagospodarowania odpadów [2]. Dodatkowo, utylizacja odpadów w budownictwie ogranicza zużycie klinkieru portlandzkiego – głównego surowca w produkcji cementu – którego wytwarzanie odpowiada za 5% emisji gazów cieplarnianych. Zdecydowana większość – 63% emisji CO₂ z cementowni to tzw. emisja procesowa. Węglan wapnia podczas produkcji klinkieru jest rozkładany na tlenek wapnia i dwutlenek węgla. Tej emisji nie da się wyeliminować.

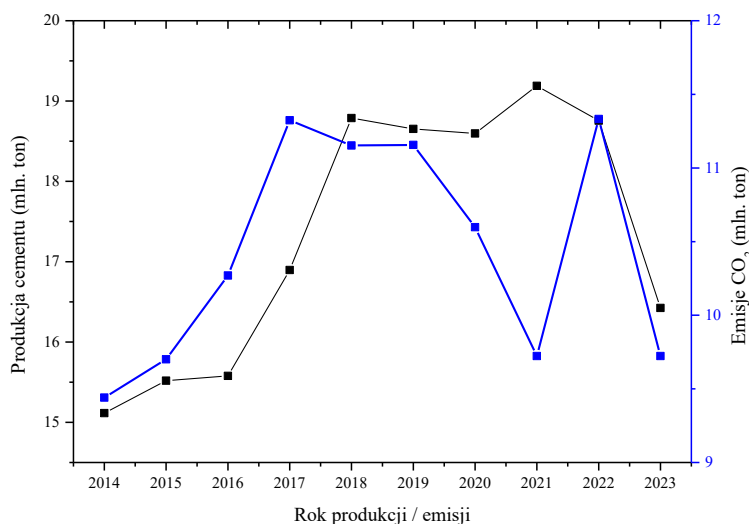
Dlatego redukcja emisji CO₂ z procesu produkcji cementu stanowi istotny problem do rozwiązania, w tym prowadzenia badań naukowych [3]. Przykładowo, około 10% odpadów komunalnych wykorzystuje się w przemyśle cementowym w formie paliw alternatywnych.

Określenie poziomu emisji CO₂ z przemysłu cementowego jest problematyczne, ze względu na występowanie wielu czynników bezpośrednio i pośrednio przyczyniających się do jego emisji. Jedną z metod szacowania emisji CO₂ opiera się o równanie (1), zgodnie z którym całkowitą ilość CO₂ można wyrazić jako [4] :

$$CO_{2 \text{ całkowite}} = CO_{2 \text{ procesu}} + CO_{2 \text{ energii}} \quad (1)$$

$$CO_{2 \text{ całkowite}} = CO_{2 \text{ procesu}} + (CO_{2 \text{ paliwo}} + CO_{2 \text{ elektryczność}}) \quad (2)$$

Przykładowe dane dotyczące zmiany w ilości produkowanego cementu oraz związaną z tym emisję CO₂ przypadającą na lata 2014-2023 przedstawiono na rys. 1 [5,6].

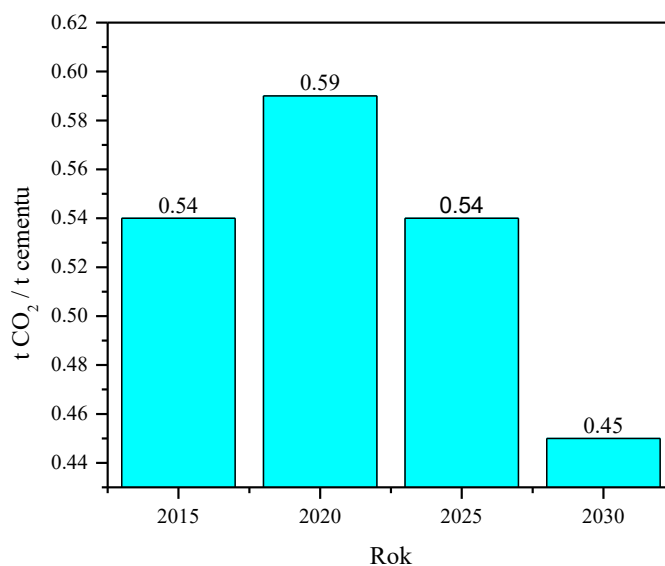


Rysunek 1 Produkcja cementu oraz emisja dwutlenku węgla z przemysłu cementowego w Polsce w latach 2014-2023 [5,6]

Z kolei globalny stosunek emisji CO₂ z przemysłu cementowego do ilości wyprodukowanego cementu przedstawiono na rys. 2 [7]. Dane zawierają prognozowane stosunki masowe przypadające na lata 2025-2030, które zakładają, że produkcja cementu utrzyma się na stałym poziomie, około 4281–4285 mln ton [8]. W dłuższej perspektywie

jego produkcja prawdopodobnie spadnie w Chinach, a wzrost nastąpi m.in. w Indiach, w innych krajach azjatyckich i w Afryce, ze względu na intensywny rozwój infrastruktury w tych regionach.

Zgodnie z przyjętą polityką klimatyczną, każdego roku powinien być realizowany obowiązek obniżenia emisji gazów cieplarnianych. Może to być trudne zadanie dla każdego państwa, ponieważ konsumpcja produktów z każdej gałęzi przemysłu wzrasta każdego roku. Z tego względu pojawia się nowa możliwość dla naukowców i technologów – poszukiwanie nowych metod produkcji cementu oraz nowych materiałów, które przynajmniej w niewielkim stopniu będą mogły obniżać zawartość klinkieru portlandzkiego.



Rysunek 2 Globalny stosunek emisji CO₂ (z przemysłu cementowego) do produkcji cementu, uwzględniający "Scenariusz Zerowy Netto" 2015-2030 [8]

Zakładając średni globalny stosunek emisji CO₂ (0,54) można obliczyć, ile każdy z krajów wyemitował dwutlenku węgla z produkcji cementu w 2015 roku, Tabela 1 [9].

Tabela 1 Wyprodukowana ilość cementu oraz obliczona emisja CO₂ w wybranych krajach i jednostkach świata

Kraj	Wyprodukowana ilość cementu w 2015 roku [mln ton]	Obliczona emisja CO ₂ [mln ton]
Chiny	2350,0	1269
Indie	270,0	145,8
UE 28 ²	167,2	90,3
USA	83,4	45,0
Niemcy	31,1	16,8
Polska	15,3	8,3

Aby ograniczyć emisję CO₂ Unia Europejska przyjęła Europejski System Handlu Emisjami (UE ETS). Od reformy strukturalnej dyrektywy ETS, przyjętej w Pakiecie Energetyczno-Klimatycznym 12 grudnia 2008 roku przez kraje Unii Europejskiej, obowiązuje zakup uprawnień do emisji CO₂ (EUA) na giełdzie przez firmy przemysłu energochłonnego i wytwarzania energii elektrycznej po wykorzystaniu przyznanej puli uprawnień przyznanym Państwom Członkowskim UE [10]. Kraje Unii Europejskiej dysponują przydziałem rocznego wyprodukowania CO₂. Każda ilość ponad przyznany limit jest obciążona dodatkową opłatą. W związku ze wzrostem opłat za emisję CO₂ oraz działaniami proekologicznymi, naukowcy poszukają sposobów na zmianę procesu wytwarzania cementu lub nowych materiałów, które wpłyną na spadek zapotrzebowania na klinkier portlandzki.

3.1. Światowa skala problemu utylizacji odpadów poflotacyjnych

Odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobywaniu i przeróbce kopalin stanowią pod względem ilościowym największy strumień odpadów wytwarzanych i składowanych na świecie. Przyczyną wytwarzania tak znaczącej ich ilości jest skala działalności wydobywczej i przetwórczej kopalin na świecie. Głównym źródłem odpadów jest górnictwo węgla kamiennego, rud miedzi, rud cynkowo-ołowiowych i surowców skalnych. Technologia procesów i operacji od wydobycia rudy do pozyskania czystych metali wymaga odrzucenia składników towarzyszących i nieużytecznych. Jest to związane z wytworzeniem nadmiernych ilości odpadów, wielokrotnie przekraczających

² UE 28 – 28 krajów Unii Europejskiej: Belgia, Bułgaria, Czechy, Dania, Niemcy, Estonia, Irlandia, Grecja, Hiszpania, Francja, Chorwacja, Włochy, Cypr, Łotwa, Litwa, Luksemburg, Węgry, Malta, Holandia, Austria, Polska, Portugalia, Rumunia, Słowenia, Słowacja, Finlandia, Szwecja, Wielka Brytania

masę uzyskiwanych metali. W rezultacie działalność wydobywcza i przeróbcza rud metali nieżelaznych jest drugim pod względem ilościowym producentem odpadów, po górnictwie węgla kamiennego.

4. Aspekty prawne dotyczące odpadów poflotacyjnych – zagrożenie ekologiczne

Wydobywanie zasobów naturalnych, które jest nieodłącznym elementem wytwarzania odpadów, w celu zapewnienia krótko- i długoterminowego bezpieczeństwa wymaga realizacji z góry ustalonego planu. Powinien on uwzględniać ocenę cyklu życia (LCA), ocenę ryzyka i plan składowania odpadów, tak aby zminimalizować niekorzystne skutki dla środowiska, w tym zdrowie ludzkie. Strategia działania powinna obejmować również planowanie zamknięcia obiektu wydobywczego i unieszkodliwiania odpadów, w tym rekultywację, remediację, procedury po zamknięciu i późniejszy monitoring [11].

Program działań w zakresie środowiska naturalnego w odniesieniu do odpadów, powstał z myślą o zmniejszeniu poziomu niebezpieczeństwa odpadów pochodzących z wydobywania oraz w celu zagwarantowania, że odpady te stanowią możliwie najmniejsze zagrożenie ekologiczne. Ochrona środowiska wymusiła wprowadzenie regulacji prawnych dotyczących zagospodarowywania odpadów poflotacyjnych. Komisja Europejska (UE) ustaliła dyrektywy związane z gospodarką odpadami, które m.in. regulują odpady z przemysłu wydobywczego (Dyrektywa 2006/21/WE) [12], kontrolę niebezpieczeństwa poważnych awarii z udziałem substancji niebezpiecznych (Dyrektywa 2012/18/UE) [13] oraz ochronę wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich jakości (dyrektywa 2006/118/WE) [14].

Dodatkowo, zgodnie z Dyrektywą [12], Wspólne Centrum Badawcze udostępniło dokument referencyjny dotyczący wskazania dostępnych technik w zakresie zarządzania odpadami z przemysłu wydobywczego [11]. Przykładem jest dokument techniczny (MWEI-BREF) który zawiera m.in. ogólne i specyficzne dla ryzyka, konkluzje BAT, cele ogólne i specyficzne dla ryzyka, informacje o zarządzaniu, a także nowe techniki, którego celem jest minimalizacja degradacji środowiska spowodowanego przez przemysł wydobywczy [15]. Biorąc pod uwagę aspekty prawne, wprowadzone dyrektywy promują odzysk (w tym recykling), oraz minimalizowanie ilości odpadów przeznaczonych do usunięcia w bezpieczny sposób. W przypadku odpadów przeznaczonych do usunięcia

decyzja wymaga przetwarzania ich z odpowiednią skutecznością, najlepiej w miejscu ich wytworzenia.

W Polsce, aspekty prawne składowania odpadów poftotacyjnych opierają się na Ustawie o odpadach (Dz. U. 2023.1587) [16] i obejmują konieczność uzyskania pozwolenia na składowanie, wymogi techniczne dla składowisk, w tym instalacji monitorujących i zapobiegających wyciekom. Dodatkowo, przepisy prawne regulujące pracę obiektów unieszkodliwiania odpadów wydobywczych, ujęto w Ustawie (Dz.U. 2008, Nr 138, poz. 865 z późn. zm.) [17] która ma na celu zapobieganie powstawaniu odpadów wydobywczych, ograniczanie ich niekorzystnego wpływu na środowisko oraz życie i zdrowie ludzi. Ustawę uzupełniono poniższymi przepisami wykonawczymi:

- Rozporządzenie Ministra Środowiska (Dz.U. Nr 86, poz. 477) z dnia 5 kwietnia 2011 r. w sprawie szczegółowych kryteriów klasyfikacji obiektów unieszkodliwiania odpadów wydobywczych [18],
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia monitoringu obiektu unieszkodliwiania odpadów wydobywczych (Dz.U. z 2011 r. nr 92, poz. 535) [19],
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 lipca 2011 r. w sprawie kryteriów zaliczenia odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011 r. nr 175, poz. 1048) [20].

Według istniejących przepisów, obiekty unieszkodliwiania odpadów wydobywczych dzielą się na obiekty kategorii A i pozostałe. Istnieją ściśle określone wytyczne, kiedy obiekt unieszkodliwiania odpadów zaliczany jest do kategorii A, oraz wytyczne dotyczące prowadzenia monitoringu obiektów unieszkodliwiania odpadów wydobywczych. Wytyczne dotyczące charakterystyki odpadów można znaleźć w Decyzji Komisji Nr 2009/360/WE [21], w której określono między innymi, że charakterystyka ma zawierać informacje dotyczące geotechnicznych i geochemicznych właściwości odpadu. Znajomość składu i właściwości odpadu daje możliwość stwierdzenia czy odpad jest odpadem obojętnym, odpadem niebezpiecznym, czy też odpadem innym niż obojętny i niebezpieczny. W Polsce, dotychczas ustalono jedynie kryteria pozwalające na zaklasyfikowanie odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011 r. nr 175, poz. 1048) [20]. Z kolei, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczenia odpadów do składowania na

składowisku danego typu (Dz.U. z 2005 r. nr 186, poz. 1553, z późn. zm.) określa dopuszczalne graniczne wartości wymywania zanieczyszczeń z odpadów obojętnych, niebezpiecznych oraz innych niż obojętne i niebezpieczne przeznaczonych do składowania na składowiskach odpadów danego typu. Ocena szkodliwości odpadów wiertniczych wykonywana jest na podstawie cytowanego rozporządzenia. Zakres badań obejmuje oznaczenie wymywanych składników odpadu, takich jak: metale ciężkie (arsen, bar, kadm, chrom, miedź, rtęć, molibden, nikiel, ołów, antymon, cynk), selen, jony chlorkowe, fluorkowe i siarczanowe oraz rozpuszczony węgiel organiczny (DOC) i stałe związki rozpuszczone (TDS).

5. Źródła powstawania odpadów poflotacyjnych

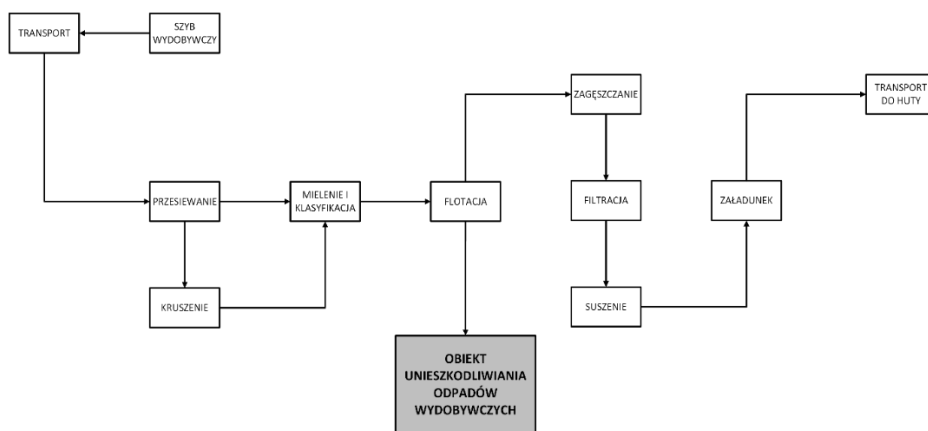
Odpady poflotacyjne powstają jako produkt uboczny w górnictwie zarówno węgla kamiennego jak i podczas otrzymywania surowców metalicznych takich jak miedź, cynk, ołów oraz żelazo. Właściwości fizykochemiczne oraz skład mineralny różnią się w zależności od wydobywanego surowca oraz mineralogii skał z których powstaje. Wydobycie rud miedzi, cynku i ołowiu oraz przetwarzanie tych surowców wpływa na jakość środowiska naturalnego, które generuje dużą ilość odpadów. Ruda zawierająca metale stanowi niewielki ułamek całkowitej objętości wydobytego materiału. Odpady powstają w procesach wydobywania, przetwarzania i dalszego oczyszczania, a ich ilość zależy od szeregu czynników związanych z budową geologiczną górotworu, jakością złóż, sposobami wydobywania i technologią wzbogacania [22–24].

Odpady wydobywcze to głównie skała płonna, którą usuwa się na etapie przygotowania złoża oraz odpady z wydobywania i przerobu surowca. Ilość odpadów uzależniona jest od rodzaju kopalni: podziemnej czy odkrywkowej. Do odpadów z prac górniczych i przygotowawczych zalicza się te, które powstają m.in. przy wierceniu nowych szybów. Charakteryzują się dużą zmiennością składu petrograficznego. Udział glin, piaskowców, mułowców i zarośli jest zróżnicowany. Przyjmuje się, że skład ziarnowy odpadu wynosi $>300\ \mu\text{m}$. W kopalniach odkrywkowych materiałem powierzchniowym jest nadkład, który służy do zasypania miejsca wydobywania surowca.

Odpady z procesów przerobowych obejmują gruboziarniste odpady płuczkowe o klasie uziarnienia 20–200 mm; odpady średnioziarniste z osadzarek o klasie uziarnienia 2–20 mm oraz odpady drobnoziarniste ze spiral o klasie uziarnienia 0,5–2,0 mm. Zawartość minerałów waha się odpowiednio od 40 do 58%. Do odpadów przetwórczych

zalicza się również odpady osadowe. Pochodzą z pras komorowych i taśmowych. Są to odpady bardzo drobnoziarniste, o wielkości ziaren poniżej 0,5 mm. Pod względem petrograficznym charakteryzują się one znacznym udziałem gliny i węgla.

Surowiec bogaty w pierwiastek metaliczny lub węgiel kamienny jest wydobywany w kopalni głębinowej (podziemnej) lub odkrywkowej. Następnie jest transportowany do zakładu przetwórczego, gdzie następuje jego klasyfikacja na sitach mechanicznych. Frakcje powyżej 5 cm średnicy są poddawane kruszeniu w rozdrabniarkach stożkowych, młotkowych lub walcowych. Uzyskany materiał jest mielony, zazwyczaj w młynach kulowych wykorzystujących metodę mokrą. Uzyskany szlam jest rozdzielany w klasyfikatorach, a następnie transportowany do flotownika. Następuje tam proces flotacji, czyli rozdzielenie drobnych ziaren wykorzystując różne stopnie zwilżalności cieczą powierzchni ziaren oraz ich różną zdolność przywierania pęcherzyków powietrza. Proces ten nazywany jest również wzbogacaniem surowców mineralnych. Do zawiesin dodaje się reagenty flotacyjne takie jak środki pianotwórcze (np. fenol, krezol, wyższe alkohole, aminy), środki zbierające (kolektory takie jak: ksantogeniany sodu i potasu, kwas olejowy, leje ze smoły węglowej lub drzewnej), przy otrzymywaniu dwóch lub więcej produktów stosuje się depresory (wapno, siarczan (VI) sodu lub cynku) oraz aktywatory (siarczan (VI) miedzi (II) lub niektóre wodorotlenki). Jak podają źródła [25–33] skład chemiczny odpadów powstających z ekstrakcji surowców (po flotacji) zawiera m.in. metale w postaci tlenkowej: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , CuO , ZnO , PbO , PbO_2 , Cr_2O_3 , SO_3 , K_2O i MgO . Ogólny mechanizm powstawania odpadów poflotacyjnych przedstawiono na rys. 3.



Rysunek 3 Schemat powstawania odpadów poflotacyjnych – proces przetwórczy rudy

Miedź jest surowcem metalicznym otrzymywanym ze skał, która jest pozyskiwana z m.in. z rud siarczkowych (87-90%) i z tlenkowych (9-12%) [34]. Głównymi składnikami odpadów po procesowych są krzemionka (SiO_2) w ilości od 27% do 59% oraz tlenek żelaza (III) Fe_2O_3 , od ilości śladowej, aż do 65% [35]. Z kolei, podstawowymi składnikami odpadów poflotacyjnych cynku i ołowiu są tlenek wapnia, CaO (do około 26%), tlenek żelaza (III) (około 12%), tlenki magnezu i siarki (po około 11%) oraz dwutlenek krzemu (8,4%). Mineraly, z których można uzyskać miedź stanowią do 1% wag. natomiast mineraly ołowiu do ok. 0,3% wag. Dodatkowo mogą występować w ilościach śladowych związki takie jak: Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_3 , As_2O_2 , PbO_2 , ZnO , Cl^- , [25–29,31–33,36]. Rodzaj związków odpowiadają geologii złoża [35,37]. w zależności od występowania złóż skalnych, mogą różnić się intensywnością (procentową zawartością).

5.1. Rozwiązania technologiczne zagospodarowania odpadów poflotacyjnych

Metody utylizacji odpadów różnią się w zależności od kraju. Utylizacja na morzu lub na lądzie jest ograniczona przepisami i najczęściej wiąże się z dodatkowymi ograniczeniami co do składowania substancji niebezpiecznych na terenach do tego przeznaczonych. Zwierciny w postaci odpadów stałych wymagają przetworzenia substancji oleistych i składowania na przystosowanych składowiskach. Z kolei, odpady stałe i toksyczne wymagają przechowywania w specjalnych, szczelnych zbiornikach [38].

Wydobycie metali jest kluczową częścią gospodarki wielu krajów. Rządy krajów decydują się na eksplorację małych złóż surowców, na które zapotrzebowanie z roku na rok rośnie. W konsekwencji zwiększa się także ilość wytwarzanych odpadów [39,40]. Unikanie powstawania odpadów pogórnich jest praktycznie niemożliwe. Odpady są kłopotliwe w obsłudze ze względu na ich dużą objętość, właściwości i trudność w neutralizacji. W rezultacie stosuje się długoterminowe procesy minimalizujące negatywne skutki środowiskowe i społeczno-gospodarcze. Wytworzone odpady są kierowane do odzysku lub unieszkodliwiania, przy czym unieszkodliwianie najczęściej oznacza składowanie na specjalnie do tego przeznaczonych składowiskach. Rozważając problem zagospodarowania odpadów poflotacyjnych z zagłębia miedziowego, jeżeli w najbliższej i dalszej przyszłości stan obecny nie ulegnie zmianie i nie dojdzie do podjęcia zdecydowanych rozwiązań dotyczących wykorzystania odpadów, składowiska będą się rozrastać do gigantycznych rozmiarów. Drugą możliwością jest dobudowanie

nowych składowisk. Docelowo głównym problemem będzie utrzymanie stabilności obiektów, w tym ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

Analizując dostępne źródła literaturowe [27,28,41–43] główną metodą polegającą na unieszkodliwianiu oraz zagospodarowaniu odpadów poflotacyjnych jest ich umieszczanie, składowanie i magazynowanie w otwartych obiektach unieszkodliwiania odpadów. Obiekty tego rodzaju 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, zatrzymywania, ograniczania lub umacniania wytypowanych 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. Stąd rola innowacji jest bardzo istotna. 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 wspomniane metody biologiczne, jak fitostabilizacja czy hydrosiew, podczas których nakładana jest mieszanina nawozów, nasion, wody i ziemi [44,45].

Pozytywnym 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 zdrowie ludzi i środowisko [46–48]. 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 [46,48–51] przedstawiono badania, w których na odpadach miedziowych 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 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 [52].

Badania składowanych odpadów poflotacyjnych z kopalni w Meksyku wykazały, że utlenianie związków chemicznych było mniej intensywne w osadniku niż w tamie. 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 i związków chemicznych (As i SO_4^{2-}), 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 [53] wskazują, że stężenie i ruchliwość pierwiastków toksycznych jest kontrolowane poprzez wytrącanie, sorpcję i desorpcję. Oznacza to, że odpowiednio dobrane środki chemiczne w procesie flotacji są istotnym czynnikiem, który może zminimalizować toksyczność powstających odpadów [54]. Wykazano również, że proces wymiany jonowej może być skuteczny w oczyszczaniu wody po cynkowaniu [55].

5.2. Kierunki badań nad wykorzystywaniem odpadów poflotacyjnych w budownictwie

O potencjale wykorzystania odpadów poflotacyjnych dyskutuje się od wielu lat. Już w 1996 roku ukazał się artykuł na temat możliwości wykorzystania odpadów górniczych i energetycznych przy budowie dróg ekspresowych i autostrad [29]. Stwierdzono, że odpady z górnictwa skalnego można wykorzystać jako kruszywo drogowe do budowy

podbudowy drogowej. Ze względu na skład chemiczny i fazowy, najczęściej rozważanym rozwiązaniem zagospodarowania odpadów poflotacyjnych, innym niż neutralizacja w zbiornikach, jest ich wykorzystanie jako dodatku do cementu [56–65]. Zgodnie z normą europejską (EN 197-1)[66], dodatki dodawane w ilości do 40% masy cementu poprawiają niektóre właściwości użytkowe. Zgodnie z sugestią [67], największą korzyścią ekonomiczną wynikającą z wykorzystania odpadów poflotacyjnych w przemyśle materiałów budowlanych jest oszczędność cementu, który nawet w niewielkim procencie można zastąpić odpadami. Badania nad wykorzystaniem nowych materiałów w kompozytach cementowych może prowadzić do uaktualnienia cytowanej normy [66] o nowy rodzaj cementu, zawierający poza klinkierem portlandzkim, nowy materiał, o niepowtarzalnych właściwościach.

Wykorzystanie odpadów poflotacyjnych jako substytutu cementu w produkcji betonu mogłoby rozwiązać problem metali ciężkich, w tym utylizacji odpadów oraz zapobiegania wymywaniu zanieczyszczeń do środowiska. Chińscy naukowcy [58] sprawdzili aktywność pucolanową odpadów poflotacyjnych powstających w procesie flotacji pirytu. Badania fluorescencji rentgenowskiej (XRF) wykazały, że badany odpad charakteryzuje się wysoką zawartością SiO_2 i Al_2O_3 , tlenków które są istotne dla aktywności pucolanowej w środowisku cementu. Stwierdzili, że odpad 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 jego pogorszenie właściwości mechanicznych. Wyniki wykazały, że zastosowanie suchych odpadów miedzi obniża granicę plastyczności (efekt niepożądany), jednakże zwilżenie odpadów redukuje tę wadę. Próbkę wykazały wyższą początkową absorpcję wody oraz odporność na wnikanie jonów chlorkowych oraz kwasów [61,68]. Z kolei, naukowcy z Uniwersytetu w Niszu [69] wykazali, że dodatek odpadów miedziowych w ilości około 40% masy cementu w betonie, nie wpływa znacząco na takie parametry jak zawartość powietrza oraz nie powoduje segregacje składników. Z kolei, ich udział w betonie samozagęszczalnym nie ma negatywnego wpływu na mrozoodporność i pozwala uzyskać klasę ekspozycji (XF4).

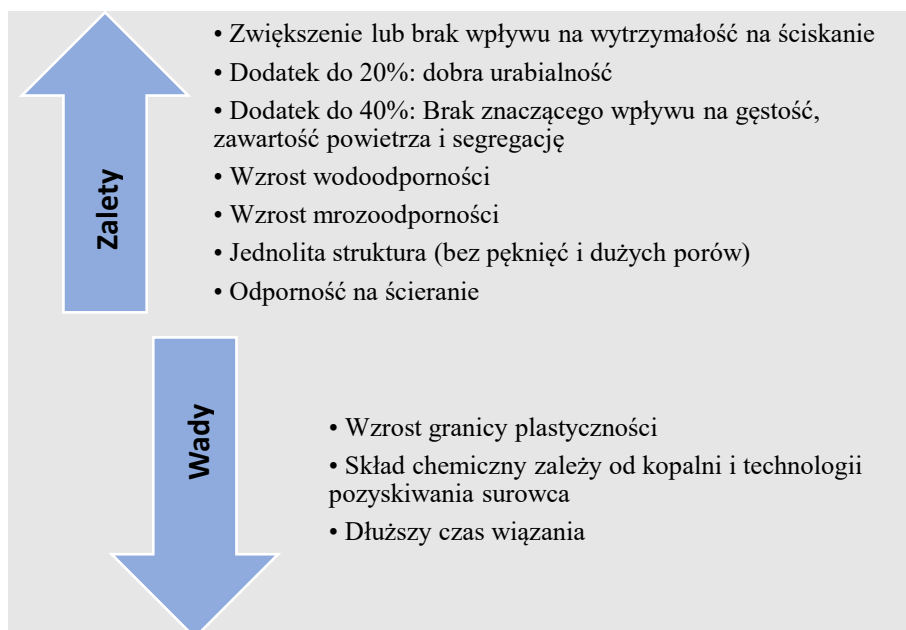
Saedi i in. [70] wykorzystali odpady o różnej zawartości siarki – 0,4% i 19% – jako częściowy zamiennik cementu w proporcjach od 20% do 80%. Wyniki pokazały, że wraz z wydłużaniem się czasu dojrzewania szybkość wymywania metali toksycznych (kadmu, chromu, kobaltu, ołowiu, cynku, miedzi) spada. Wytrzymałość na ściskanie próbek zawierających 20% odpadów o zawartości siarki 0,4% i 19% rośnie z czasem, co

wskazuje, że do 20% masy można zastąpić cement odpadami. Jednak wysoka zawartość siarczków stanowi problem, ponieważ wpływa na powstawanie produktów hydratacji i prowadzi do powstawania soli siarczkowych, które z kolei osłabiają jakość betonu. Kolejnym przykładem badań nad zastosowaniem odpadów poflotacyjnych bogatych w piryt, minerał siarczkowy są badania Martins i in. [71]. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem różnych matryc cementowych (cement portlandzki (PC), cement glinianowo-wapniowy (CAC) i cement sulfo-glinianowy wapniowy (CSA)). Cement zastąpiono 30% odpadów poflotacyjnych, a okres badań trwał 200 dni. Wyniki wykazały, że odpady poflotacyjne zachowują się jako stabilna mieszanina w PC, podczas gdy w CSA tworzą dodatkowe produkty hydratacji zawierające siarczany. Pomimo wysokiej zawartości pirytu, nie zaobserwowano powstawania faz ekspansywnych w wyniku utleniania pirytu – co mogłoby wpłynąć na trwałość spoiw mineralnych. Cement CSA wykazał zgodność z zasadami ekologii, ponieważ okazał się najbardziej odpowiedni do immobilizacji arsenu, cynku, kadmu, chromu i miedzi. Z kolei badania Ghazi in. [72] wykazały, że próbki betonu z udziałem 10–50% i 60–70% odpadów poflotacyjnych miedzi jako substytutu cementu po 90 dniach dojrzewania potwierdziły, odpowiednio 5- i 7-krotny wzrost wytrzymałości na ściskanie w stosunku do 28 dni dojrzewania. Z wyników wynika, że proces hydratacji cementu i wzrost kryształów fazy C-S-H były większe w próbkach zawierających od 10 do 70% odpadów poflotacyjnych zastępujących cement w porównaniu z próbką kontrolną. Z kolei, odporność na penetrację jonów chlorkowych wzrosła po 28 dniach w próbkach zawierających od 10 do 40% odpadu, ale zmniejszyła się w próbkach zawierających od 50 do 70% materiału badawczego. Jednak po 90 dniach, z perspektywy zastąpienia cementu odpadami, odporność na penetrację jonów chlorkowych była wyższa w próbkach betonu w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Wypłukiwanie metali ciężkich (ołowiu, cynku, miedzi, niklu, kobaltu, chromu, kadmu i arsenu) we wszystkich próbkach betonu było niższe niż dopuszczalny limit określony w normie EPA. Porównując wyniki obrazów SEM i EDX, stwierdzono, że po 90 dniach próbka kontrolna zawierała więcej ettringitu niż próbka wykonana z 70% odpadów poflotacyjnych zamiast cementu. W związku z tym stwierdzono, że próbka betonu z udziałem 70% odpadów poflotacyjnych była bardziej odporna na pękanie w miarę upływu czasu dojrzewania.

Jak wskazują badania [62,73], udział odpadów poflotacyjnych w zaprawie cementowej nie pogarsza takich paramentów jak, m.in. wodoszczelność i hydrofobowość w stosunku do tradycyjnej zaprawy. Jak sugeruje Zunino i in. [74] mielenie odpadów

poftotacyjnych prowadzi do uzyskania drobno zmielonych materiałów, które można wykorzystać jako uzupełniające materiały cementowe (SCM). Ten drobny materiał może działać jako obojętny wypełniacz w betonie, zapewniając więcej miejsc nukleacji dla produktów hydratacji. Gutteridge i in. [75] stwierdzili, że obojętne drobne materiały wykazują efekt wypełniacza przy zastępowaniu cementu nawet w 20%. 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 [76]. Właściwości te nadal wymagają dalszych badań.

Karamanow i in. [77] badali wykorzystanie odpadów flotacyjnych jako składnika w produkcji ceramiki szklanej. Ustalili, że same odpady flotacyjne nie wystarczą do wytworzenia wysokiej jakości szkła, lepsze są mieszanki z różnymi dodatkami. W otrzymanych szklankach nie zaobserwowano widocznych pęcherzyków powietrza. Po obróbce cieplnej materiał stał się jednorodny, co zwiększyło jego wytrzymałość. Szlifowanie pozwoliło uzyskać teksturę podobną do granitu.



Rysunek 4 Potencjalne zalety i wady wykorzystania odpadów poflotacyjnych w materiałach budowlanych [42]

Jak wskazuje przegląd literaturowy, zastosowanie nawet niewielkiej ilości odpadów poflotacyjnych w technologii betonu może wywołać korzystny efekt, nie obniżając parametrów użytkowych dyskwalifikujących jego użycie w materiałach wiążących [68].

6. Podstawowy proces – hydratacja faz klinkierowych w materiałach wiążących

Hydratacja cementu portlandzkiego to reakcja czterech faz mineralnych klinkieru portlandzkiego: C_3S (trójwapniowego krzemianu wapnia), C_2S (dwuwapniowego krzemianu wapnia), C_3A (glinianu trójwapniowego) i C_4AF (glineno-żelazianu wapnia). Wymienione fazy powstają w wyniku wypalania surowców (wapienia, gliny i dodatków żelazo-nośnych) w piecu cementowym w wysokiej temperaturze, a ich proporcje determinują właściwości cementu. Wymienione fazy klinkierowe składają się z takich pierwiastków jak Ca, Al, Fe, Si, które wykazują dużą podatność do tworzenia roztworów stałych, w których są zastępowane przez różne pierwiastki, przede wszystkim o zbliżonych promieniach jonowych. Reakcja hydratacji cementu z wodą jest procesem złożonym ze względu na to, że wiele reakcji zachodzi jednocześnie. Termin ten obejmuje reakcje hydratacji, hydrolizy, jak również rozpuszczania składników klinkieru w fazie ciekłej. Hydratacja materiałów wiążących jest reakcją heterogeniczną. 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 cementu oraz stopień zdefektowania struktury kryształów. Wynikiem reakcji cementu z wodą jest powstawanie głównych produktów hydratacji:

- fazy C-S-H (uwodnione krzemiany wapnia) – główny składnik odpowiedzialny za wytrzymałość cementu,
- portlandytu ($Ca(OH)_2$) – produkt uboczny hydratacji; podatny na wymywanie w wyniku oddziaływania agresji środowiska chemicznego.
- ettringitu (uwodniony siarczano-glinian wapnia) – produkt reakcji związków siarczanych z glinianami wapnia obecnymi w klinkierze portlandzkim.

Proces hydratacji, w tym warunki jego przebiegu jest kluczowy dla osiągnięcia odpowiedniej struktury, wytrzymałości i trwałości materiałów budowlanych, np. spoiw cementowych, zapraw i kompozytów cementowych, oraz betonu. Hydratacja krzemianu trójwapniowego (C_3S) budzi największe zainteresowanie ze względu na fakt, że faza

klinkierowa jest odpowiedzialna za szybki przyrost wytrzymałości cementu. Zawartość tej fazy w klinkierze portlandzkim wynosi zwykle około 65% masy cementu. Reakcja C_3S z wodą przebiega z utworzeniem fazy C-S-H oraz wodorotlenku wapnia (CH). Faza ta ma koloidalną budowę oraz zmienny, nieokreślony skład, zależny od fazy ciekłej, a w szczególności od stężenia jonów wapniowych. Morfologia fazy C-S-H ulega zmianom w funkcji czasu hydratacji lub dojrzewania próbek. Przybliżone proporcje wyraża przedstawione poniżej równanie:



Stosunek C/S w fazie C-S-H i stosunek H/S są zmienne, a jedynym zdefiniowanym hydrattem jest wodorotlenek wapnia. Następną reakcją, hydratacją krzemianu dwuwapniowego (C_2S) przebiega analogicznie, jak w przypadku fazy klinkierowej (C_3S). Jest to faza, która wolniej reaguje z wodą (wpływa na reologię spoiwa cementowego), ale ma wpływ na przyrost wytrzymałości w późniejszym okresie dojrzewania. Jej udział wynosi około 10% masy cementu i przebieg reakcji z udziałem tej fazy można przedstawić schematyczną zależnością:



Przebieg równania wskazuje, że wydziela się trzykrotnie mniej wodorotlenku wapnia, na jeden mol produktu (orto-krzemianu wapnia). Szybkość hydratacji β - C_2S jest znacznie mniejsza od hydratacji C_3S . Wynika to z różnic strukturalnych między tymi fazami. Powoduje to, że reakcja biegnie wolno, a stężenie jonów wapnia w roztworze jest małe. w wyniku tego powstają większe kryształy $Ca(OH)_2$.

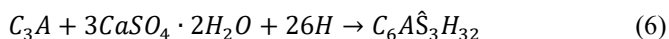
Hydratacja faz glinianowych i glinożelazianowych w cemencie portlandzkim, czyli odpowiednio C_3A (trójtlenku glinowego – $3CaO \cdot Al_2O_3$) oraz C_4AF (glinożelazianu czterowapniowego – $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$), stanowi niezwykle istotny proces, który wpływa zarówno na przebieg wiązania, jak i trwałość materiału cementowego. Obie te fazy mają wspólne cechy, ale również różnią się tempem hydratacji, rodzajem produktów oraz ich znaczeniem inżynierskim.

Glinian trójawapniowy (C_3A) jest jedną z najbardziej reaktywnych faz klinkieru cementowego, ma wpływ na początkowe wiązanie cementu. W reakcji z wodą ulega on bardzo szybkiemu uwodnieniu, co bez obecności siarczanów prowadziłoby do błyskawicznego wiązania cementu, bez możliwości właściwego kształtowania mieszanki i uzyskania pożądanej struktury. Hydratacja C_3A prowadzi początkowo do powstania

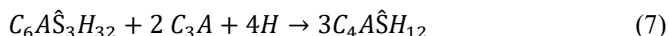
metastabilnych hydratów glinianowych o różnym stopniu uwodnienia, takich jak C_2AH_8 (uwodniony oktokalcytoaluminian) lub C_4AH_{13} (trzynastowodny kalcytoaluminian). W dłuższym okresie stabilizują się one do fazy C_3AH_6 (uwodniony heksakalcytoaluminian), która jest termodynamicznie najtrwalsza. Schemat ogólny reakcji bez udziału siarczanów można zapisać w postaci:



W praktyce technologicznej obecność gipsu ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) w ilości (3-5%) w cemencie odgrywa kluczową rolę, ponieważ reguluje hydratację C_3A i zapobiega gwałtownemu wiązaniu. W obecności siarczanów C_3A najpierw tworzy ettringit, czyli uwodniony glinianowapniowy siarczan ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$, gdzie $\hat{S}$ oznacza SO_3). Proces ten przebiega zgodnie z równaniem:

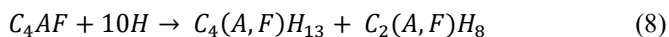


Powstający ettringit tworzy warstwę ochronną wokół ziaren C_3A i spowalnia dalszy przebieg reakcji, stabilizując proces wiązania. Gdy jednak w układzie zabraknie dostępnych jonów siarczanowych, ettringit przechodzi w monosiarczan ($C_4A\hat{S}H_{12}$), co przedstawia się następująco:

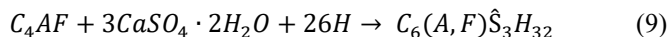


Ostatecznie więc hydratacja C_3A w obecności gipsu prowadzi do kontrolowanego procesu, którego produkty, choć nie odpowiadają bezpośrednio za wysoką wytrzymałość, decydują o czasie i charakterze wiązania cementu oraz o jego odporności na środowiska siarczanowe. Wysoka zawartość C_3A w cemencie obniża odporność na agresję siarczanową, ponieważ wtórne tworzenie ettringitu w twardniejącej strukturze powoduje rozsadzanie matrycy cementowej i degradację materiału.

Glinożelazian czterowapniowy (C_4AF) jest fazą o znacznie mniejszej reaktywności niż C_3A , a jego hydratacja przebiega wolniej i w sposób mniej gwałtowny. 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 $C_2(A,F)H_8$, a także żelowe produkty uwodnienia żelaza, np. $Fe(OH)_3$, które nadają produktom barwę brunatną lub czerwonawą. Reakcję można przedstawić w formie ogólnej:



W obecności siarczanów z gipsu również tutaj możliwe jest tworzenie siarczanowych uwodnionych faz na przykład ettringit, jednak w tym przypadku część jonów glinu zastępowana jest przez żelazo. Schemat reakcji wygląda następująco:



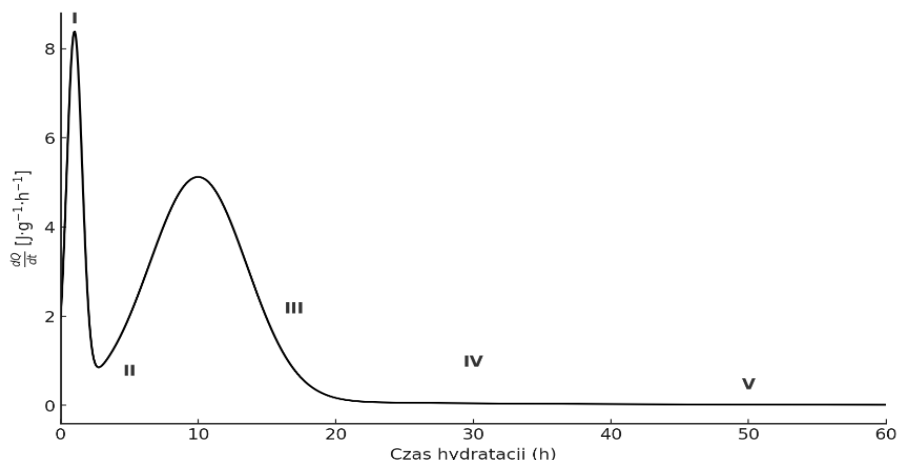
Powstaje więc tzw. ettringit żelazowy, który podobnie jak klasyczny ettringit ma igiełkowatą strukturę, ale różni się barwą oraz nieco wolniejszym tempem powstawania. Hydratacja C_4AF ma niewielki wpływ na proces wiązania cementu i nie prowadzi do zjawiska błyskawicznego wiązania. Produkty tej hydratacji 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.

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, które nie mają dużego wpływu na szybkość wiązania, ale wpływają na wygląd i częściowo na trwałość. Z punktu widzenia odporności na agresję siarczanową C_3A jest fazą niekorzystną, natomiast C_4AF wykazuje w tym zakresie neutralne lub wręcz stabilizujące działanie.

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

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

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



Rysunek 5 Schemat krzywej mikrokalorymetrycznej hydratacji cementu

Na krzywą mikrokalorymetryczną hydratacji składa się pięć etapów hydratacji cementu, rys.5. Bezpośrednio po zmieszaniu z wodą zachodzi gwałtowna reakcja początkowa: następuje szybka hydroliza i rozpuszczanie faz klinkierowych - zwłaszcza fazy (C_3A) w obecności siarczanów oraz alitu. Towarzyszy temu krótki, wysoki pik (I etap). w tym czasie inicjuje się tworzenie ettringitu i pierwszych zarodków fazy (C-S-H), a skład fazy ciekłej cementu szybko się zmienia. Klasyczny pięcioetapowy opis jest konsekwentnie potwierdzany zarówno w publikacjach, jak i w najnowszych przeglądach – początkowy pik odzwierciedla zachodzące procesy powierzchniowe i rozpuszczanie jonów z ziaren cementu [78].

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 (pasywacją), spadkiem przesycenia fazy ciekłej cementu lub zmianą procesu kinetycznego z kontrolowanego przez reakcję na kontrolowany przez transport jonów; w tym czasie zaczyn cementowy zachowuje charakter plastyczny. Współczesne źródła [79,80] wskazują, że przyczyny „uśpienia” są złożone i zależą od interakcji silikatów i glinianów oraz dostępności siarczanów [81].

Następnie układ wchodzi w okres przyspieszenia (III etap) – na wykresie to drugi, szerszy pik. Kluczowe jest duże zarodkowanie i wzrost fazy C-S-H (uwodnionych krzemianów wapnia) oraz wydzielanie portlandytu ($Ca(OH)_2$); rośnie stopień hydratacji alitu (C_3A), a mikrostruktura spoiwa cementowego ulega gwałtownemu zagęszczeniu, co przekłada się na szybki przyrost wczesnej wytrzymałości mechanicznej. Po szczycie,

następuje okres spowolnienia (etap IV): w trakcie trwania reakcji, dochodzi do wydłużenia drogi dyfuzji dostępnych jonów przez rosnącą warstwę produktów, a rozkład przestrzenny zaczynu cementowego sprzyja ograniczeniu transportu. Widoczny jest przyrost produktów reakcji hydratacji układu: cement-woda (fazy C-S-H i Ca(OH)_2), ale strumień ciepła systematycznie maleje; spowodowany przejściem z kinetyki zdominowanej przez zarodkowanie/wzrost do kinetyki utrudnionej dyfuzją [79]. w ostatniej fazie (etap V), układ przechodzi w etap długoterminowy (quasi-stacjonarny), gdzie reakcje postępują wolno, często kontrolowane dostępem wody do resztkowych jonów nie zhydratowanych. Dalsze, powolne tworzenie fazy C-S-H i transformacje siarczanowe domykają mikrostrukturę utworzonego stwardniałego spoiwa cementowego, co w ujęciu Powersa-Brownyarda odpowiada stałemu spadkowi porowatości kapilarnej, której towarzyszy niskie, stabilne wydzielanie ciepła.

Krzywe mikrokalometryczne stanowią standardowe narzędzie ilościowej diagnostyki wymieniowych etapów: pozwalają porównywać kinetykę spoiw cementowych, wpływ dozowania siarczanu wapnia (gipsu – regulatora wiązania cementu), domieszek chemicznych oraz ocenę wpływu dodatków mineralnych. Praktykę pomiarową, sposób przygotowania próbek i interpretację różnic między zaczynem a zaprawą opisują normy norm ASTM C1679 [82], ASTM C1702-15 [83] oraz norma EN 196-11 [84]; w praktyce wykorzystuje się kalorymetrię izotermiczną lub adiabatyczną do prognozowania czasu wiązania i wczesnych wytrzymałości [79,85,86].

6.1. Warunki temperaturowe procesu hydratacji

Na reakcje hydratacji ma wpływ zarówno temperatura w jakiej zachodzą reakcje twardnienia oraz środowisko dojrzewania. Zgodnie z normą [66] optymalnymi warunkami hydratacji matrycy cementowej jest temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$ oraz wilgotność powyżej 95%.

Zgodnie z równaniem Arrheniusa, im wyższa temperatura otoczenia, tym reakcja hydratacji cementu przebiega szybciej, co prowadzi do wzrostu wytrzymałości mechanicznej materiałów wiążących.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

gdzie:

- k – stała szybkości reakcji hydratacji cementu,
- A – współczynnik proporcjonalności (współczynnik przedwykładniczy Arrheniusa)
- E_a – energia aktywacji reakcji hydratacji cementu (J/mol)
- R – stała gazowa (ok. 8,314 J/(mol·K)),
- T – temperatura bezwzględna (K).

Dla hydratacji cementu można także stosować przybliżenie, w którym przyjmuje się, że wzrost temperatury o 10°C (w zakresie do około 60°C) podwaja szybkość hydratacji. Równanie Arrheniusa pomaga w zrozumieniu, jak zmiana temperatury wpływa na szybkość narastania wytrzymałości mechanicznych w pierwszych fazach wiązania cementu. Szybkie wiązanie i narastanie wytrzymałości – wzrost temperatury (np. w wyniku hydratacji na budowach w ciepłym klimacie lub przy podgrzewaniu betonu zimą) powoduje szybsze osiągnięcie wczesnej wytrzymałości. Jest to szczególnie przydatne w prefabrykacji betonu lub przy budowach, gdzie szybkość wiązania jest kluczowa. Ryzyko przegrzania – zbyt wysoka temperatura może prowadzić do niejednorodnej hydratacji i mikrospekkań, które obniżają końcową wytrzymałość i trwałość obiektów budowlanych. Optymalizacja temperatury hydratacji, jest kluczowa, aby zapobiegać przegrzewaniu wewnętrznemu elementu budowlanego. Wzór Arrheniusa umożliwia przewidywanie, jak szybko cement hydratyzuje w różnych warunkach temperaturowych. Dzięki temu można dobrać odpowiednie składniki i środki opóźniające lub przyspieszające reakcję w zależności od temperatury otoczenia. Przykładowo, niska temperatura powoduje, że reakcja hydratacji ulega spowolnieniu, co wydłuża czas wiązania np. betonu. Dodanie domieszek lub użycie cementów o niskim cieple hydratacji pomaga przeciwdziałać spowolnieniu reakcji i zapewnić odpowiednie właściwości w okresach jesienno-zimowych. Wpływ na projektowanie konstrukcji – zrozumienie wpływu temperatury na hydratację cementu pozwala inżynierom na optymalizację procesów budowlanych oraz przewidywanie czasu, po jakim beton osiągnie projektowaną wytrzymałość [2,87,88].

Zalety i wady dojrzewania materiałów na bazie cementu w obniżonej temperaturze przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2 Zalety i wady dojrzewania materiałów na bazie cementu w obniżonej temperaturze

Zalety	Wady
Mniejsze ryzyko przegrzania W niskich temperaturach proces hydratacji przebiega wolniej, co zmniejsza ryzyko przegrzania betonu. Jest to szczególnie korzystne przy obiektach o dużej objętości, w których reakcja hydratacji w normalnych temperaturach może generować znaczne ilości ciepła, prowadząc do naprężeń termicznych i pęknięć.	Spowolnienie reakcji hydratacji W niższych temperaturach reakcje chemiczne w cemencie zachodzą znacznie wolniej, co opóźnia twardnienie zaprawy lub betonu. w skrajnie niskich temperaturach (poniżej 0°C) hydratacja może niemal całkowicie się zatrzymać. Spowolnione wiązanie może powodować opóźnienia w realizacji budowy, ponieważ zaprawa lub beton osiąga wczesną wytrzymałość wolniej, co wydłuża czas oczekiwania na kolejny etap prac.
Niższe naprężenia termiczne Powolna hydratacja powoduje stopniowe narastanie wytrzymałości, co pozwala materiałowi na powolne kurczenie się i zmniejsza ryzyko powstawania naprężeń wewnętrznych. Dzięki temu zmniejsza się ryzyko pęknięć skurczowych i innych wad strukturalnych, które mogą pojawiać się w wyniku nagłego wzrostu temperatury wewnątrz dużych elementów betonowych [89].	Niższa początkowa wytrzymałość Ze względu na wolniejszą hydratację, beton lub zaprawa w obniżonych temperaturach rozwija wytrzymałość mechaniczną znacznie wolniej niż w normalnych warunkach. Może to być szczególnie problematyczne, gdy beton musi szybko osiągnąć wytrzymałość minimalną, np. w celu usunięcia deskowań.
Większa jednorodność struktury Dzięki wolniejszemu przebiegowi reakcji hydratacji cement może tworzyć bardziej jednorodną i stabilną strukturę w mikroskali. Powolne formowanie się faz hydratacyjnych może wpływać pozytywnie na mikrostrukturę betonu i zaprawy, zmniejszając ryzyko mikrospekkań [90].	Ryzyko zamrożenia wody W niskich temperaturach woda zawarta w świeżej mieszance betonowej lub zaprawie może ulec zamarznięciu przed związaniem. Zamrożenie wody może prowadzić do pęknięć i osłabienia struktury materiału, co wpływa na trwałość i wytrzymałość konstrukcji.
Większa odporność na przenikanie jonów chlorkowych i wody Beton wytworzony w niższych temperaturach jest bardziej odporny na przenikanie jonów chlorkowych i innych agresywnych substancji, które mogą przyspieszać korozję zbrojenia. [91].	Większa porowatość materiału Przy niskich temperaturach produkty hydratacji, takie jak krzemian wapnia, tworzą się wolniej, a ich mikrostruktura jest mniej zwarta. To powoduje, że kompozyt może mieć większą porowatość, co prowadzi do niższej wytrzymałości mechanicznej.
Zwiększona wytrzymałość na zginanie i ściskanie Wolne wiązanie betonu, które zachodzi w obniżonej temperaturze, wpływa na wyższą wytrzymałość na zginanie i ściskanie w dłuższym okresie. Beton hydratyzujący powoli ma mniejsze ryzyko wewnętrznych naprężeń, co pozwala na zwiększenie jego właściwości mechanicznych po osiągnięciu pełnej wytrzymałości [92].	Ryzyko niepełnej hydratacji W przypadku długotrwałego utrzymywania niskich temperatur (np. poniżej 5°C) nie wszystkie ziarna cementu mogą zhydratyzować, co może prowadzić do obniżenia ostatecznej wytrzymałości zaprawy lub betonu i ich trwałości

6.2. Zagrożenie w budownictwie – procesy korozyjne

O korozji chemicznej decyduje przede wszystkim skład fazowy, porowatość i struktura porów w stwardniałym zaczynie, która bezpośrednio wpływa na przepuszczalność (przewodność hydrauliczną) oraz wielkość podciągania kapilarnego. Biorąc za podstawę podział zaproponowany przez Kurdowskiego [93] korozja elementów budowlanych, może być wynikiem:

- oddziaływania wody miękkiej lub wody zawierającej agresywny dwutlenek węgla, roztwory kwasów, niektórych soli, cukru i innych roztworów. Obecność wody miękkiej (pH najczęściej z zakresu 5÷6,5) prowadzi do wypłukiwania Ca(OH)_2 ; rezultatem tego zjawiska jest osłabienie wiązania cementowego C-S-H;
- kontaktu z wodą morską, gdzie największe zagrożenie stanowią chlorki;
- uszkodzenia obiektów budowlanych wskutek działania kwasów. Wodorotlenek wapnia zawarty w cemencie portlandzkim w ilości ok. 20% całkowicie rozpuszcza się nawet pod wpływem słabych kwasów organicznych;
- uszkodzenia wskutek korozji siarczanowej, która może spowodować degradację wiązań chemicznych, łącznie z ekspansją elementów konstrukcji betonu.

Mechanizmy obronne, ujawniające się po wnikięciu roztworów korozyjnych do wnętrza struktury obiektów budowlanych, polegają przede wszystkim na oddziaływaniu buforującym składników zaczynu, które podtrzymują zasadowe środowisko typowe dla betonu. Decydującą rolę odgrywają w tym procesie Ca(OH)_2 oraz faza C-S-H. Z kolei o intensywności oddziaływania środowiska na beton decyduje m.in. stężenie roztworów korozyjnych.

Biorąc pod uwagę wymagania środowiskowe, norma EN 206-1 [94] wymienia trzy podklasy agresji chemicznej (XA1, XA2, XA3), które dotyczą środowiska mało, średnio i silnie agresywnego. Środowiska te definiuje się przez charakterystykę chemiczną, obejmującą zawartość siarczanów, kwasów, dwutlenku węgla oraz jonów amonowych i magnezowych dla wód gruntowych. w przypadku gruntu, stopień jego agresywności ogranicza się do określenia zawartości siarczanów oraz wyznaczenia kwasowości, tab. 3.

Tabela 3 Wartości graniczne klas ekspozycji dotyczących agresji chemicznej gruntów naturalnych i wody gruntowej

Rodzaj jonów	Klasy ekspozycji		
	X41	X42	X43
Woda gruntowa			
pH	$\leq 6,5$ i $\geq 5,5$	$< 5,5$ i $\geq 4,5$	$< 4,5$ i $\geq 4,0$
SO ₄ ²⁻ , mg/l	≥ 200 i ≤ 600	> 600 i ≤ 3000	> 3000 i ≤ 6000
CO ₂ agresywny, mg/l	≥ 15 i ≤ 40	> 40 i ≥ 100	> 100 i do nasycenia
NH ₄ ⁺ , mg/l	≥ 15 i ≤ 30	> 30 i ≥ 60	> 60 i ≥ 100
Mg ²⁺ , mg/l	≥ 300 i ≤ 1000	> 1000 i ≥ 3000	> 3000 i do nasycenia
Grunt			
SO ₄ ²⁻ całkowite, mg/l	≥ 2000 i ≤ 3000	> 3000 i ≤ 12000	> 12000 i ≤ 24000
Kwasowość	$> 20^\circ$ Baumann Gully	-	-

6.2.1. Korozja chlorkowa – mechanizm działania.

Jednym z rodzajów korozji ekspansywnej jest działanie jonów chlorkowych. Ich niszczące działanie obserwuje się głównie w budownictwie morskim, drogowym oraz górnictwie. Woda morska, sole mineralne i inne składniki odgrywają istotną rolę w tym procesie. Hydratacja cementu w środowisku wody morskiej to proces, który różni się od hydratacji w zwykłej wodzie, głównie ze względu na obecność soli, zawierających chlorki. Pod wpływem tego środowiska może dochodzić do:

- spadku wytrzymałości mechanicznej – przez uszkodzenia struktury C-S-H, powstawanie mikropęknięć i procesy korozji strukturalnej wytrzymałość betonu maleje.
- spadku trwałości – przez tworzenie produktów ekspansywnych (ettringit) i rozpuszczalnych soli, beton staje się mniej odporny na czynniki środowiskowe, w tym zmienne cykle mokro-suche i działanie mrozu.
- wzrostu porowatości konstrukcji betonowych – woda morska może powodować zwiększenie porowatości, co przyspiesza procesy degradacyjne i korozję prętów zbrojeniowych.

Skład wody morskiej zależy od położenia geograficznego. Analiza przeprowadzona przez [95] wykazuje, że w temperaturze otoczenia 25°C gęstość wody morskiej wynosi około 1,025 g/cm³. Z kolei, oszacowanie pH mieści się w przedziale od 7,5 do 8,4, a średnia wartość po zrównoważeniu z CO₂ w atmosferze wynosi 8,2 [96,97]. Zasolenie

wody morskiej, w zależności od regionu morskiego, może wahać się od 0,6% do 4,8%, przy ogólnie przyjętym średnim zasoleniu 3,5%. Na przykład zasolenie Morza Północnego wynosi 3,3%, Morza Czerwonego 4%, a Morza Bałtyckiego zaledwie 0,7% [96,98]. Według źródła [99] obiekty budowlane są często poddawane działaniu karbonatyzacji i procesom chemicznym wynikającym z obecności jonów chlorkowych i siarczanowych, których zawartość wynosi odpowiednio: 46,6–77,5% (Cl^-) i 4,9–19,1% (SO_4^{2-}) całkowitej zawartości soli rozpuszczonych w wodzie morskiej. Dodatkowo są one narażone na cykliczne zwilżanie i suszenie ich powierzchni w zależności od warunków atmosferycznych, w tym wpływu zmiennych temperatur i mikroorganizmów. Temperatura ma istotny wpływ na penetrację wody morskiej. Na przykład dyfuzyjność chlorku może wzrosnąć o 23,5%–41,6%, gdy temperatura zmienia się z 29°C do 34°C [100]. Zmiana temperatury powoduje wzrost kinetyki dyfuzji i szybszą prędkość cząsteczkową transportu jonów chlorkowych do konstrukcji. Mechanizm przepływu cieczy i jonów podczas oddziaływania środowisk korozyjnych na powierzchni budynków budowlanych jest wynikiem zasysania kapilarnego (1), wynikającego z działania kapilarnego wewnątrz kapilar spoiwa mineralnego; przenikania (2), wynikającego z gradientów ciśnienia; dyfuzji (3), wynikającej z gradientów stężeń; i migracji (4), wynikającej z gradientów potencjału elektrycznego [87].

Woda morska znacząco wpływa na hydratację cementu, przyspieszając niektóre reakcje, ale również wprowadzając szkodliwe substancje, które powodują osłabienie struktury betonu. W długim okresie skutkuje to niższą trwałością i wytrzymałością, co wymaga stosowania specjalnych środków ochronnych w konstrukcjach narażonych na działanie wody morskiej, takich jak dodatki hydrofobowe [101]. Jony chlorkowe, głównie chlorek sodu (NaCl), w wodzie morskiej mogą występować w zróżnicowanych ilościach. Ich wpływ na hydratację cementu powoduje:

- Zwiększoną rozpuszczalność niektórych składników cementu, co może przyspieszać hydratację w początkowej fazie. W szczególności mogą działać jako przyspieszacz hydratacji cementu, powodując szybsze twardnienie i wiązanie.
- Ryzyko korozji stali zbrojeniowej – jony chlorkowe przenikające do struktury zaprawy lub betonu mogą z czasem docierać do prętów zbrojeniowych, co prowadzi do korozji stali, obniżając trwałość konstrukcji.
- Powstawanie chlorku wapnia (CaCl_2) – jony chlorkowe reagują z wodorotlenkiem wapnia (portlandytem) tworząc chlorek wapnia, który łatwo rozpuszcza się

w wodzie, co może osłabiać strukturę betonu i prowadzić do powstawania rys i mikropęknięć.

Woda morska może mieć także pewne pozytywne aspekty, jeśli chodzi o hydratację cementu, chociaż są one ograniczone do specyficznych warunków i sytuacji. Obecne w wodzie morskiej jony chlorkowe, mogą działać jako przyspieszacze hydratacji cementu, co oznacza, że może powodować szybki przyrost wczesnej wytrzymałości mechanicznej w krótszym czasie. Chlorki mogą wpływać na reakcje związków trójwapniowych (C_3A i C_3S) obecnych w cemencie, przyspieszając tworzenie produktów hydratacji – fazy C-S-H. Obecność soli w wodzie morskiej może ograniczyć skurcz plastyczny betonu. Chlorki i siarczany zatrzymują nieco więcej wody w strukturze betonu, co ogranicza skurcz i może poprawić jego szczelność na etapie początkowej hydratacji [102]. Jony chlorkowe, tworząc związki takie jak sól Friedla, przyspieszają twardnienie i zwiększają wczesną wytrzymałość betonu. Badania pokazują, że sól Friedla wypełnia pory w wolnych przestrzeniach międzyziarnowych w betonie, co może ograniczać porowatość, w tym poprawiać trwałość, szczególnie w konstrukcjach betonowych niezbrojonych. Z drugiej strony naukowcy są zgodni, że nadmiar chlorków prowadzi do korozji prętów zbrojeniowych w betonie [103].

Odporność na korozję w wodzie morskiej zależy od składu spoiwa mineralnego, w tym dodatków mineralnych. Głównymi składnikami reakcji hydratacji cementu portlandzkiego są amorficzny hydrat krzemianu wapnia (faza C-S-H), wodorotlenek wapnia (portlandyt) - CH, gliniany, ettringit i niewodnione pozostałości faz klinkierowych itp. Stabilność chemiczna powstających produktów reakcji ma wpływ na trwałość betonu w agresywnych środowiskach [104]. w wyniku oddziaływania wody morskiej, jony chlorkowe mogą być włączane do hydratów chloroglinianu wapnia przyłączonych do hydratu krzemianu wapnia, blokując pory w konstrukcjach betonowych [105]. Z kolei jony siarczanowe mogą reagować z produktami hydratacji cementu, wytwarzając gips i ettringit, które mogą uszkodzić spoiwo mineralne i zwiększyć penetrację chlorków do konstrukcji, zmniejszając trwałość betonu [106,107].

6.2.2. Korozja siarczanowa – mechanizm działania

Trwałość konstrukcji budowlanych, w tym zastosowanych materiałów, stanowi istotne wyzwanie dla zrównoważonego rozwoju przemysłu betoniarского, który jest zależny od warunków środowiskowych i czynników korozyjnych. Najczęściej wymienianymi agresywnymi jonami, które wpływają na obniżenie ich właściwości funkcjonalnych, są jony chlorkowe i siarczanowe [108,109]. Gdy materiały na bazie cementu są wystawione na działanie środowiska bogatego w siarczany, takiego jak gleba, woda gruntowa, woda morska lub ścieki przemysłowe, jony siarczanowe wnikają w strukturę konstrukcji. Siarczany reagują z różnymi fazami uwodnionego spoiwa mineralnego, co prowadzi do pogorszenia jakości matrycy betonowej poprzez utratę wytrzymałości mechanicznej. Liczne publikacje [110–113] wskazują, że wodorotlenek wapnia (CH) reaguje z jonami siarczanowymi, tworząc gips, który z kolei może reagować z niewodnioną fazą glinianu trójwapniowego (C3A), tworząc ettringit (AFt). Z kolei, jak doniesiono [114], monowęglan (AFm) może również łączyć się z jonami siarczanowymi, tworząc ettringit (AFt). Według Wagnera i in. [115], powstawanie ekspansywnego ettringitu występuje głównie w porach o średnicy od 10 do 50 nm. Tworzenie gipsu jest najwyraźniej obserwowane w strefie przejściowej międzyfazowej pomiędzy kruszywem a matrycą zaczynu cementowego lub w większych pęknięciach [116,117]. Ca^{2+} niezbędny do tworzenia gipsu może być mobilizowany w wyniku wypłukiwania z C-S-H i portlandytu, co może prowadzić do bliskości przestrzennej między portlandytem a gipsem. Może to skutkować utratą wewnętrznych właściwości cementujących podczas procesu hydratacji spoiwa mineralnego [118]. Pogorszenie jakości betonu w środowiskach bogatych w siarczany, szczególnie tych zawierających siarczan magnezu, stwarza poważne wyzwania dla integralności strukturalnej i trwałości zapraw i betonu. Wpływ siarczanu magnezu na kompozyty betonowe jest uwarunkowany reakcjami chemicznymi, krystalizacją fizyczną i czynnikami środowiskowymi, co prowadzi do zjawisk degradacji, takich jak pękanie, łuszczenie się i zmniejszenie wytrzymałości. Działanie siarczanu magnezu (MgSO_4) jest bardziej destrukcyjne niż działanie siarczanu sodu (Na_2SO_4), siarczanu wapnia (CaSO_4) i siarczanu potasu (K_2SO_4) [119]. Ze względu na zdolność do zastępowania jonów wapnia w produktach hydratacji, co prowadzi do powstawania ettringitu i gipsu, hydrat krzemianu wapnia (żel C-S-H) jest atakowany przez jony magnezu, przekształcając go w niespójny hydrat krzemianu magnezu (M-S-H) [78,120].

Beton oraz zaprawa, będące najpowszechniej stosowanymi materiałami konstrukcyjnymi na świecie, postrzegane są jako tworzywa trwałe i odporne na działanie środowiska. W rzeczywistości zaprawa jest układem dynamicznym, w którym zachodzą liczne procesy fizykochemiczne, takie jak dyfuzja, wymiana jonowa, adsorpcja i reakcje chemiczne z udziałem składników środowiskowych. Przebieg korozji siarczanowej wykazuje duże różnice w zależności od rodzaju kationu związanego z anionem siarczanowym. Wśród najczęściej występujących roztworów w otoczeniu budowli betonowych wymienia się: CaSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i H_2SO_4 . Najbardziej agresywne sole to: BeSO_4 przy stężeniu 3g/dm^3 (o $\text{pH} = 3,2$); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (o $\text{pH}=2,4$); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (o $\text{pH} = 5,5$) oraz MnSO_4 (o $\text{pH} = 2,9$). Z kolei, do najmniej agresywnych siarczanów, zaliczają się sole prawie nierozpuszczalne: BaSO_4 , PbSO_4 oraz SrSO_4 .

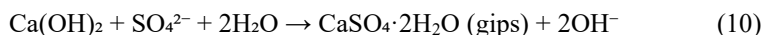
Szczególne znaczenie mają agresywne jony występujące w wodach gruntowych i powierzchniowych, w tym jony siarczanowe (SO_4^{2-}) oraz jony magnezowe (Mg^{2+}), które należą do głównych czynników odpowiedzialnych za degradację cementu portlandzkiego. Problem korozji siarczanowej i magnezowej jest niezwykle istotny z punktu widzenia trwałości materiałów konstrukcyjnych. Oddziaływanie tych jonów obserwuje się w gruntach siarczanowych, w wodach morskich, w strefach przybrzeżnych oraz w rejonach o wysokim zasoleniu wód gruntowych. Procesy te prowadzą do powstawania wtórnych produktów hydratacji, zaburzających równowagę mineralogiczną w matrycy cementowej. Konsekwencją jest spadek wytrzymałości mechanicznej, zwiększenie porowatości, a w efekcie obniżenie żywotności konstrukcji.

Badania nad korozją betonu sięgają początków XX wieku, kiedy naukowcy zauważyli przyspieszoną degradację zapór i fundamentów budynków w rejonach o podwyższonej zawartości siarczanów w wodach gruntowych. Korozja siarczanowa polega głównie na reakcji jonów SO_4^{2-} z produktami hydratacji cementu, w tym z portlandytem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), glinianem trójwapniowym (C_3A) i fazą C–S–H. w efekcie powstają wtórne minerały takie jak gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), a w niskich temperaturach również taumasyt ($\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$).

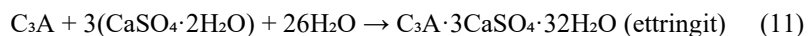
Korozja magnezowa opiera się na oddziaływaniu jonów Mg^{2+} , które reagują z $\text{Ca}(\text{OH})_2$, prowadząc do wytrącania brucytu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) oraz transformacji C–S–H do mniej stabilnych produktów typu M–S–H (uwodnionych krzemianów magnezu).

Procesowi temu towarzyszy spadek pH z poziomu 12–13 do wartości poniżej 10, co dodatkowo przyspiesza degradację.

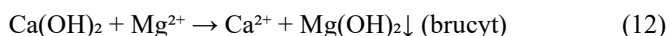
Przebieg korozji siarczanowej w temperaturze pokojowej (20 °C) obejmuje kilka etapów. w pierwszej kolejności jony SO_4^{2-} penetrują strukturę porów cementu, gdzie reagują z portlandytem:



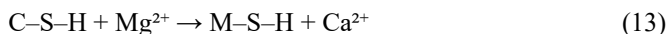
W kolejnym etapie jony siarczanowe reagują z fazą C_3A , prowadząc do powstawania ettringitu:



Ettringit wytrąca się w kapilarach i mikroporach, powodując ekspansję i generując naprężenia wewnętrzne. Początkowo proces ten prowadzi do wzrostu szczelności zapraw i betonów, lecz z czasem narastające naprężenia prowadzą do mikropęknięć, a następnie do degradacji strukturalnej. W środowisku magnezowym jony Mg^{2+} najpierw reagują z portlandytem:



Brucyt, charakteryzujący się niewielką wytrzymałością mechaniczną i słabym wiązaniem ze strukturą cementu, prowadzi do rozluźnienia mikrostruktury. Kolejnym etapem jest oddziaływanie jonów magnezowych na fazę C–S–H, skutkujące powstawaniem M–S–H:



M–S–H w odróżnieniu od C–S–H cechuje się niską wytrzymałością i mniejszą zdolnością wiązania, co prowadzi do osłabienia struktury i stopniowej dezintegracji betonu. Choć korozja siarczanowa i magnezowa różnią się mechanizmami, w obu przypadkach prowadzą do ekspansji, pęknięć i osłabienia struktury cementu. Różnica polega na powstających produktach:

- w korozji siarczanowej – gips, ettringit, a w niskiej temperaturze taumasyt,
- w korozji magnezowej – brucyt i M–S–H.

Temperatura jest kluczowym czynnikiem wpływającym na przebieg procesów korozyjnych. Obniżenie temperatury spowalnia ogólną kinetykę hydratacji, lecz jednocześnie sprzyja powstawaniu produktów bardziej niebezpiecznych.

W warunkach chłodniejszych może dochodzić do powstawania taumasytu, którego równanie można zapisać:



Taumasyt atakuje fazę C–S–H, odpowiedzialną za właściwości wytrzymałościowe zaprawy i betonu, prowadząc do proszkowatego niszczenia materiału. Zjawisko to, znane jako „*taumasite form of sulfate attack*” (TSA), zostało szeroko opisane w literaturze i uznaje się je za jeden z najbardziej niebezpiecznych mechanizmów degradacji betonu. W niskiej temperaturze proces hydratacji jest spowolniony, a niezwiązane jony Ca^{2+} i Mg^{2+} pozostają w strukturze porów przez dłuższy czas. Sprzyja to intensywniejszemu wytrącaniu brucytu i szybszej transformacji C–S–H do M–S–H. w konsekwencji osłabiona struktura jest bardziej podatna na penetrację kolejnych jonów i dalszą degradację.

Znajomość mechanizmów korozji siarczanowej i magnezowej ma fundamentalne znaczenie dla inżynierii materiałowej. W środowiskach agresywnych stosuje się cementy siarczano-odporne, modyfikację składu zaprawy poprzez dodatki pucolanowe (popiół lotny, metakaolin, żużel wielkopiecowy) oraz projektowanie mieszanek o niskiej przepuszczalności. W praktyce, ogromne znaczenie mają również badania trwałościowe, pozwalające przewidzieć zachowanie materiałów w określonych warunkach klimatycznych i środowiskowych.

Korozja siarczanowa i magnezowa to dwa z najgroźniejszych mechanizmów degradacji betonu. W temperaturze 20°C dominują procesy związane z powstawaniem gipsu, ettringitu, brucytu i M–S–H. Obniżenie temperatury do około 10 °C powoduje nasilenie zjawisk degradacyjnych, szczególnie poprzez powstawanie taumasytu i intensyfikację procesu magnezowego. Zrozumienie tych mechanizmów ma kluczowe znaczenie dla projektowania zapraw o zwiększonej trwałości i odporności chemicznej.

7. CZĘŚĆ BADAWCZA

Celem niniejszej pracy jest ocena możliwości zastosowania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w środowisku zaczynu cementowego oraz czy odpad ten może w znaczący sposób modyfikować właściwości zarówno świeżych, jak i stwardniałych kompozytów cementowych. Postawiono **tezę**, że zastosowanie materiału badawczego, zamiennika cementu w kompozycie cementowym, nie obniża jego cech użytkowych w stopniu dyskwalifikującym wykorzystanie odpadów poflotacyjnych rudy miedzi.

Zakres przeprowadzonych badań własnych w skali laboratoryjnej oraz uzyskanych wyników dotyczą następujących tematów, podzielonych na kilka zasadniczych etapów:

- a) określenie wybranych właściwości fizyko-chemicznych materiału badawczego - odpadów poflotacyjnych rudy miedzi – pochodzącego ze składowiska „Żelazny Most”, należącego do KGHM Polska Miedź S.A.;
- b) określenie aktywności pucolanowej materiału badawczego w zależności od rodzaju cementu i wpływ używanego materiału na parametry świeżych i stwardniałych próbek cementowych;
- c) określenie mechanizmu kształtowania struktury oraz wybranych cech użytkowych (fizyko-mechanicznych) kompozytów cementowych, na tle wpływu zróżnicowanego udziału procentowego odpadu poflotacyjnego – zamiennika cementu – w spoiwie; przy zachowaniu stałego stosunku w/s (woda/spoiwo);
- d) określenie wpływu materiału badawczego na trwałość kompozytów cementowych poddanych 12 miesięcznej agresji chemicznej: środowisko wody morskiej oraz środowisko z udziałem jonów siarczanowych zrealizowanych w dwóch temperaturach: 20°C oraz 10°C.

Plan badawczy polegał na porównaniu wyników badań z udziałem odpadu poflotacyjnego rudy miedzi (seria nr 1), z wynikami uzyskanymi dla kompozytów cementowych bez udziału materiału badawczego (seria nr 2). Badania chemiczne (XRD, TG/TGD itp.) zrealizowano w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej (Wydział Chemii). Z kolei, badania próbek badawczych z udziałem wytypowanego cementu oraz materiału testowego zrealizowano w Katedrze Wytrzymałości Materiałów (Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska), Politechnika Gdańska. Czas realizacji zaplanowanego planu badawczego – 5 lat. W trakcie realizacji badań laboratoryjnych w sumie wykonano około 1000 sztuk próbek.

7.1. Miejsce badawcze – krajowy obiekt unieszkodliwiania odpadów wydobywczych

Największym w Europie obiektem unieszkodliwiania odpadów poftlotacyjnych miedzi jest Zakład Utylizacji Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most” należący do KGHM Polska Miedź, zlokalizowany na Dolnym Śląsku (pow. lubiniecki), rys. 6. 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 km². Ze względów ekonomicznych i logistycznych obiekty są zlokalizowane w sąsiedztwie kopalni. Parametry obiektu, stan obecny oraz założenia na najbliższe lata przedstawiono w tab. 4 [121].

Tabela 4 Charakterystyka zbiornika unieszkodliwiania odpadów "Żelazny Most"

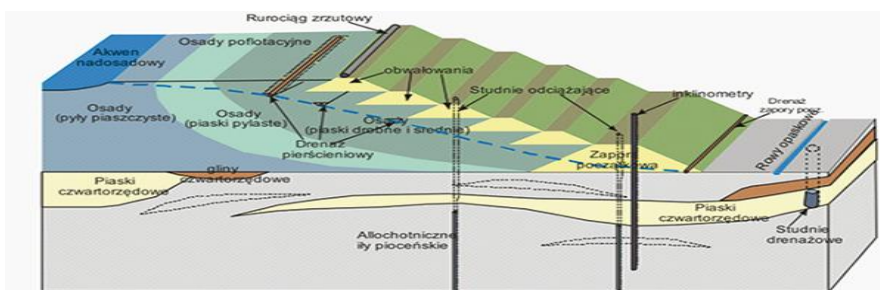
Parametr	Rozmiar	
	Teraźniejszość	Przyszłość
Powierzchnia całkowita [km ²]	16	22
Zgromadzone odpady [mln m ³]	560	969
Długość nasypów [km]	14,3	-
Maksymalna wysokość tamy [m]	36-62	ponad 100
Powierzchnia basenu [km ²]	7,5-8	-
Powierzchnia plaży [ha]	794	-



Rysunek 6 Ogólny widok – obiektu unieszkodliwiania odpadów „Żelazny Most” [122]

Żelazny Most jest obiektem nadpoziomowym, budowanym z frakcji piaszczystych wydzielonych z odpadów dostarczanych do składowiska systemem instalacji

hydrotransportu ciśnieniowego. Powierzchnia składowiska wynosi ok. 1400 ha, obwód zapór 14,3 km, których zadaniem jest zapobieganie przemieszczaniu się odpadów, rys. 7. 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 m³/rok. Pojemność retencyjna akwenu wynosi od 8 do 15 mln m³. W procesie flotacji wykorzystywana jest woda odzyskana z odsączonych osadów [26–28]. Odpady składowane ulegają samoistnej segregacji: gruboziarnisty materiał opada w pobliżu miejsca zrzutu, tworząc plażę, a woda i pył spływają na składowisko, tworząc zbiornik sedymentacyjny. 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.

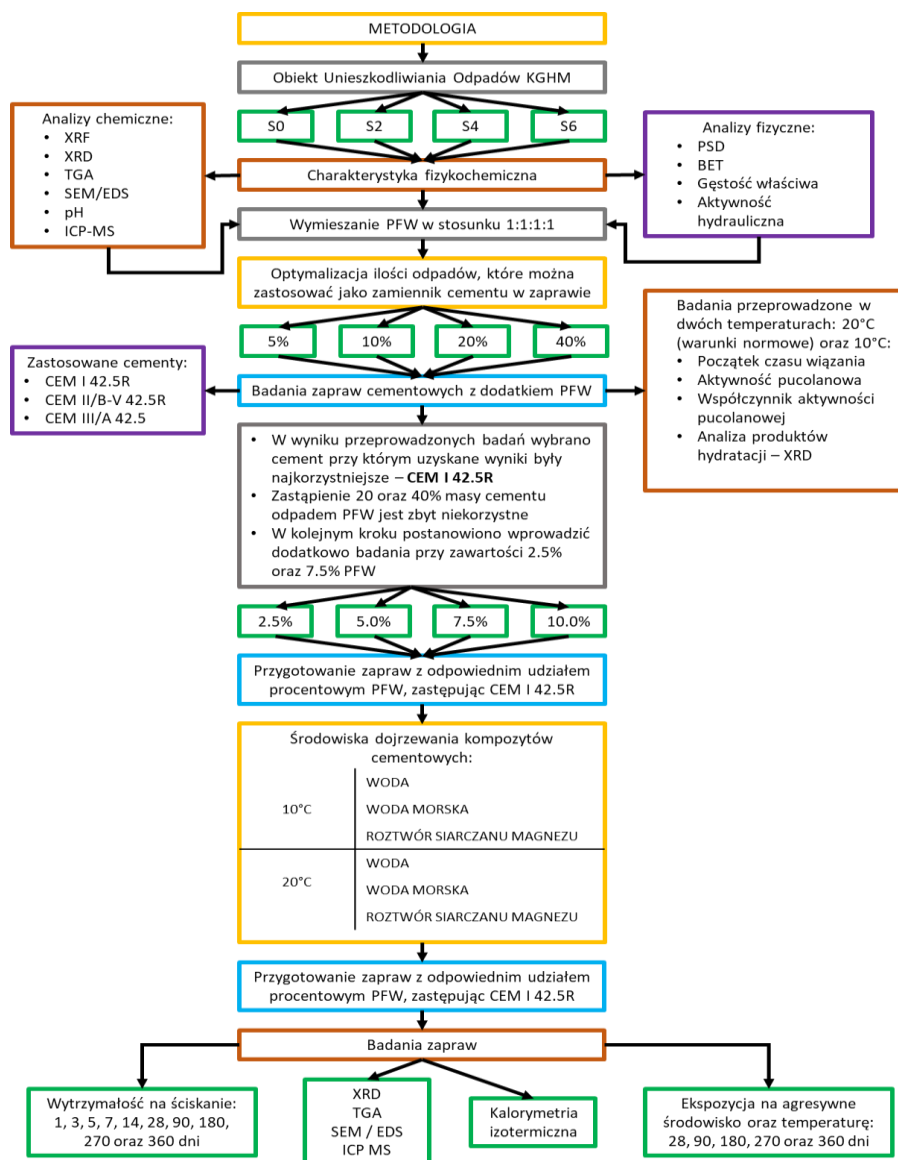


Rysunek 7 Schemat przekroju składowiska „Żelazny Most” wraz podstawowymi elementami systemu drenażowego [123]

Próbki opadu poflotacyjnego rudy miedzi (oznaczone symbolami: S0, S2, S4 oraz S6) pobrano z czterech otworów o głębokości około 1 metra, po 15 kg. Materiał pochodził z różnych czasów ich składowania w Obiekcie Unieszkodliwiania Odpadów „Żelazny Most”, jednak z jednej kopalni – Rejon Lubin. Pobrane próbki przed przystąpieniem do badań wysuszono w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 20°C. Po ujednoliceniu próbki, w pracy przyjęto ogólny symbol ich określenia – PFW (ang. *post-flotation waste*). Przygotowanie materiału badawczego ograniczało się jedynie do suszenia w warunkach laboratoryjnych, aby zminimalizować potencjalne koszty praktycznego wykorzystania odpadów w warunkach przemysłowych.

7.2. Zakres badań – schemat

Zakres badań przyjęty w wyznaczonych etapach oraz rodzaj zastosowanej metodyki badawczej przedstawiono na rys. 8.



Rysunek 8 Schemat planu badawczego oraz metodyki badawczej zastosowanej w pracy

8. Metodyka badawcza zastosowana w pracy

Syntetyczne zestawienie metod badawczych, w tym wykaz norm oraz wzory wykorzystywane w podczas realizacji projektu badawczego przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5 Opis metod badawczych wykorzystanych w pracy

Metoda badawcza	Rodzaj wykorzystywanego aparatu oraz metodologia	Otrzymany wynik analizy	Norma
XRF - Fluorescencja rentgenowska	Spektrometr rentgenowski z dyspersją długości fali (WDXRF) z lampą rentgenowską Rh-target, Panalytical.	Analiza składu chemicznego	[-]
MP-AES	Spektrometr emisyjny atomowy z atomizacją plazmy mikrofalowej	Test przeprowadzono trzykrotnie na próbce PFW przy stosunku cieczy do fazy stałej wynoszącym 10:1 g suchej masy. Zastosowano dwie ciecze ekstrakcyjne: wodę dejonizowaną i roztwór kwasu octowego (pH = 3,4). Wielkość ziarna próbek wynosiła <4 mm.	[-]
XRD - Dyfrakcja rentgenowska	Ręczny dyfraktometr Rigaku miniflex 600 z wykorzystaniem CuK α . Pomiary rejestrowano w zakresie kątowym 2 θ od 5° do 90°, z krokiem 0,1°.	Skład mineralny badanych materiałów, w tym zapraw cementowych po wybranym czasie hydratacji w wodzie oraz środowiskach korozyjnych, a także dojrzewających w dwóch temperaturach: 10°C oraz 20°C.	[-]
Rozkład wielkości ziaren	Laserowy analizator cząstek Helios/R, Sympatec GmbH, Clausthal. Analizator służy do szybkiej i automatycznej analizy wielkości cząstek ciał stałych metodą suchą. Zakres działania analizatora wynosi od 0,1 do 3500 μ m.	Oznaczono średni rozkład wielkości cząstek. Objętościowy rozkład wielkości cząstek (PSD) został opisany za pomocą wartości D ((D ₁₀ , D ₅₀ , i D ₉₀), które identyfikują 10., 50. i 90. percentyl poniżej danej średnicy cząstki w stosunku do średnicy obliczonej na podstawie wyników analizy laserowej.	[124]
Gęstość właściwa	Wykorzystano kolbę La Chatelier oraz ciekłą naftę o gęstości większej niż 0,73 g/ml w temperaturze 23°C.	Oznaczanie gęstości właściwej materiałów badawczych. $\rho = \frac{m}{V}$	[125]

Tabela 5 cd. Opis metod badawczych wykorzystanych w pracy

Metoda badawcza	Rodzaj wykorzystywanego aparatu oraz metodologia	Otrzymany wynik analizy	Norma
LOI (Loss of Ignition) – Strata prażenia	Straty powstałe w wyniku prażenia obliczono poprzez podgrzanie materiałów testowych do temperatury 900°C do uzyskania stałej masy w piecu o regulowanej temperaturze.	Określenie ilości lotnych związków organicznych. Wykorzystano do tego poniższy wzór: $LOI = \frac{m_{przed\ z\ tygłem} - m_{po\ z\ tygłem}}{m_{przed\ z\ tygłem} - m_{tygła}} \cdot 100\%$	[126]
BET – powierzchnia właściwa oraz objętość porów	Metoda Braunauer-Emmet-Teller. Urządzenie: Micromeritics Gemini V Series	Izotermę adsorpcji wyznaczono, nanosząc na wykres objętość zaadsorbowanego gazu w funkcji ciśnienia (P) gazu – azotu. Adsorpcję azotu obliczono na podstawie 11-punktowej izotermy przy ciśnieniu p/p ₀ w zakresie 0,05–0,30 w temperaturze 77 K.	[127]
SEM/EDS	Skaningowy Mikroskop Elektronowy. (JEOL JSM 7800F, Akishima).	Badanie morfologii ziaren (struktury) badanych materiałów wraz z powierzchniowym składem chemicznym	[-]
Ciepło hydratacji	3-kanalowy izotermiczny kalorymetr TAM Air. Kumulacyjne ciepło hydratacji (Q) i przepływ ciepła (dQ/dt) zapraw cementowych mierzono w 20°C.	Dane były rejestrowane nieprzerwanie przez siedem dni (168 godzin) za pomocą rejestratora danych podłączonego do komputera. Zmiany temperatury były stale monitorowane.	[128,129]
SAI – (Strength Activity Index) – Wskaźnik aktywności wytrzymałościowej	Zaprawy wykonano z mieszanki składającej się z 75% wag. cementu i 25% wag. materiału badawczego.	Po 28 i 90 dniach przeprowadzono badania z użyciem maszyny ściskającej (Advantest 9C3000kN) o wydajności 3000kN i szybkości docisku 0,3MPa/s. Średnią wytrzymałość na ściskanie obliczono dla 3 próbek o wymiarach 160×40×40 mm. Przebadano trzy rodzaje cementu (CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A) w dwóch temp.: 10°C oraz 20°C. $f_x = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{mm^2} = MPa \right]$	[130]

Tabela 5 cd. Opis metod badawczych wykorzystanych w pracy

Metoda badawcza	Rodzaj wykorzystywanego aparatu oraz metodologia	Otrzymany wynik analizy	Norma
TG (DTG) Termograwimetria	Mettler Toledo Analizator termograwimetryczny (utrata masy próbki w zwiększającej się temperaturze, [%])	Do analizy TGA wykorzystano próbki o masie 30 ± 5 mg z szybkością nagrzewania $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ od 25 do 1100°C . Przepływ gazu N_2 wynosił 20 ml/min. Na podstawie wyników badań można oszacować zawartość CSH i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (wartości te wyznaczono na podstawie wartości drugiej pochodnej, która w punkcie zerowym funkcji wyznacza punkty przegięcia krzywych TG).	[-]
Wytrzymałość na ściskanie	Badania przeprowadzono w wieku 1, 3, 5, 7, 14, 28, 90, 180, 270 oraz 360 dni na trzech próbkach na każdym etapie dojrzewania dla każdej serii badawczej.	Składniki zaprawy cementowej mieszano za pomocą mieszalnika laboratoryjnego. Badane próbki umieszczano w stalowych formach o wymiarach 50 x 50 x 50 mm, a następnie utwardzano w kąpeli wodnej w stałej temperaturze (20°C lub 10°C). Po 28 dniach dojrzewania wybrane próby przeniesiono do środowisk korozyjnych, utrzymując zadaną na początku temperaturę. Przyrost wytrzymałości na ściskanie (CS) obliczono ze wzoru: $CS = \frac{f_{360} - f_{28}}{f_{28}}$	[66]

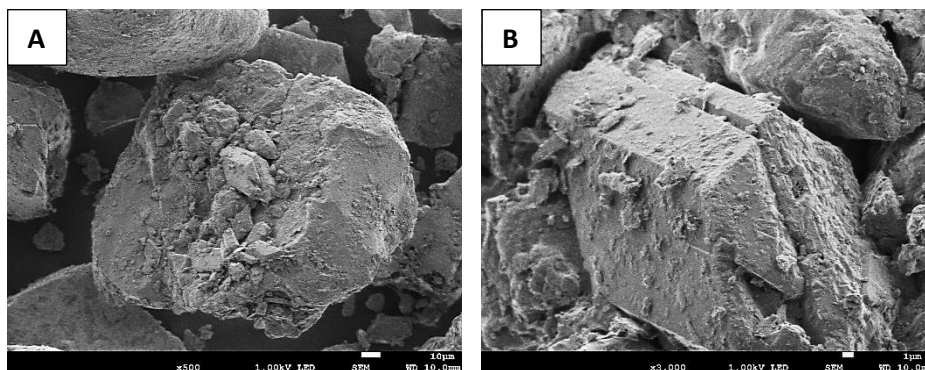
9. Wyniki i dyskusja badań własnych

9.1. Charakterystyka fizyko-chemiczna składników kompozytów cementowych

Prezentowane w rozprawie wyniki analiz fizyko-chemicznych, mineralogicznych i mikrostrukturalnych materiału badawczego, cementów oraz sporządzonych próbek są zgodne z przyjętym zakresem badań (podrozdział 7.2) oraz metodyką podaną w tabeli 5.

9.1.1. Skład mikrostrukturalny, chemiczny i fazowy odpadów poflotacyjnych rudy miedzi

Ogólny obraz mikrostruktury (SEM) analizowanych ziaren powierzchni próbek odpadu poflotacyjnego miedzi przedstawiono na rys. 9.



Rysunek 9 Obrazy mikroskopowe SEM odpadów poflotacyjnych z Obiektu Unieszkodliwiania Odpadów „Żelazny Most”, powiększenie (a) x500; (b) x3000

Dane dotyczące morfologii kształtu cząstek można wykorzystać do przewidywania właściwości mechanicznych i fizycznych badanego materiału w przypadku jego zastosowania w materiałach budowlanych. Widoczny kształt ziaren badanego materiału jest nieregularny, rys. 9a. Struktura ziaren o mniejszych rozmiarach charakteryzuje się zwartą, gładką powierzchnią ścianek. Duże ziarna wykazują nieregularne kształty i zdeformowaną powierzchnię z widocznymi wgłębieniami, w tym porami powietrznymi o nieregularnym kształcie, rys. 9b.

W początkowej fazie badawczej w celu określenia średniego składu chemicznego, badania zrealizowano w czterech próbkach (S0, S2, S4 i S6) odpadów poflotacyjnych miedzi (PFW) pobranych z obiektu unieszkodliwiania odpadów „Żelazny Most”, tab. 6.

Tabela 6 Skład chemiczny próbek badawczych - obiekt unieszkodliwiania odpadów KGHM Polska Miedź

Związek chemiczny	Próbki odpadu poflotacyjnego miedzi,					
	S0	S2	S4	S6	Średnia zawartość	Odchylenie standardowe
	Zawartość %					
SiO ₂	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 ₂ O ₃	5,2	5,7	5,8	5,6	5,6	0,23
SO ₃	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 ₂ O	2,7	2,1	2,1	2,3	2,3	0,24
Fe ₂ O ₃	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 ₂	0,8	0,5	0,4	0,5	0,6	0,15
Cl ⁻	0,3	1,1	0,2	0,5	0,5	0,35
Na ₂ 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 ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,00
Cr ₂ O ₃	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 ₃ O ₄	0,1	-	0,01	0,02	0,04	0,04

Przedstawione dane wskazują, że średnia zawartość SiO₂ w materiale badawczym (PFW) wynosi 61,6%, CaO - 19,0%, Al₂O₃ - 5,6%, Fe₂O₃ - 2,0%, SO₃ - 3,1%, MgO - 2,9% oraz K₂O - 2,3% w ogólnej masie. Pozostałe pierwiastki w formie tlenkowej występują z ilości śladowej (głównie Cu, Pb, Mn, Zn i Co), których zawartość nie powinna mieć istotnego wpływu za zachowanie się odpadu jako substytutu cementu. Zgodnie z normą EN 197-1 [17] zawartość krzemionki w materiałach pucolanowych stosowanych jako składnik cementu, powinna być wyższa niż 25%. Z kolei biorąc pod uwagę normę EN 450-1 [130], definiującą minimalną zawartość trzech tlenków (SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃), która wynosi powyżej 75,0% wt., łączna zawartość tych tlenków stanowi 69,2% ogólnej masy w przypadku badanego odpadu. Niespełnienie wymagań cytowanej normy, wynika jedynie ze zbyt niskiej średniej zawartości tlenku glinu (5,6%) w całkowitej masie odpadów poflotacyjnych. Z kolei, zawartość CaO, może zostać wykorzystana w reakcji hydratacji z cementem, co może mieć wpływ na ilość powstawania takich produktów, jak faza CSH czy Ca(OH)₂, czyli produktów kształtujących właściwości użytkowe zaprojektowanych kompozytów cementowych. Biorąc pod uwagę wymagania norm zagranicznych, norma ASTM C618 [131] określa wymagania dotyczące popiołów

lotnych i materiałów pucolanowych, gdzie suma (SiO_2 , Fe_2O_3 i Al_2O_3) oraz zawartość SO_3 powinny wynosić odpowiednio: 70% oraz 4%. Uzyskane wyniki badań badanego odpadu wskazują, że średnia wartość jest nieznacznie poniżej wymaganego progu, a w przypadku SO_3 spełnione są wymagania. Norma ASTM D5370 [132] określa wymagania dotyczące mieszanych materiałów pucolanowych składających się z różnych składników, takich jak popiół lotny klasy F, żużel lub metakaolin. Niniejsza specyfikacja obejmuje mieszany materiałów pucolanowych do stosowania w budownictwie, gdzie występują właściwości podobne do drobno rozdrobnionych dodatków mineralnych. Rodzaje mieszanych materiałów pucolanowych objęte niniejszą specyfikacją to jednorodna mieszanka dwóch lub więcej z następujących materiałów: Typ F – popiół lotny klasy F; Typ C – popiół lotny klasy C; Typ CKD – pył cementowy; Typ S – mielony granulowany żużel wielkopiecowy; Typ SF – pył krzemionkowy; Typ M – metakaolin. Analizując ogólny skład chemiczny odpadów poflotacyjnych rudy miedzi, wynika, że jest zbliżony do dwóch najczęściej stosowanych dodatków mineralnych: żużla wielkopiecowego i częściowo do popiołu lotnego krzemionkowego [133–135].

Wyniki badań wymywania metali ciężkich dla środowiska wodnego ($\text{pH} = 7$) i kwaśnego ($\text{pH} = 4$) z odpadów poflotacyjnych przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7 Poziom i stopień wymycia wybranych metali ciężkich z odpadów poflotacyjnych rudy miedzi

Pierwiastek chemiczny	Środowisko obojętne (woda)		Środowisko kwaśne	
	Wymywalność [mg/kg]	Stopień wymywalności [%]	Wymywalność [mg/kg]	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

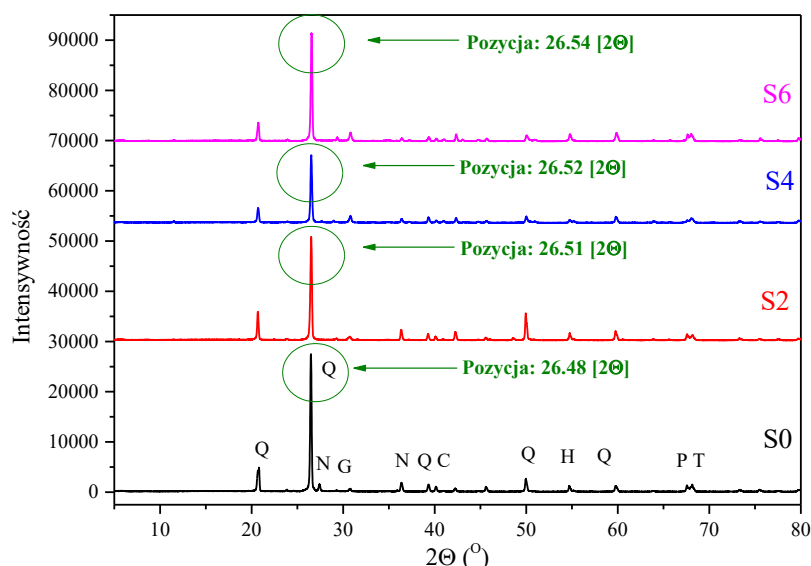
* - poniżej granicy wykrywalności

Rodzaj i zawartość metali ciężkich materiału badawczego wynika ze składu mineralogicznego złoża, z którego pozyskiwana jest miedź. Powodem wykorzystania odpadów poflotacyjnych rudy miedzi do produkcji kompozytów cementowych jest uzyskanie matrycy o zwiększonej trwałości. Takie odpady mogą również wspomagać immobilizację metali ciężkich w strukturze utworzonego spoiwa [29]. Duża ilość odpadów przemysłowych może zawierać potencjalnie niebezpieczne metale ciężkie, takie jak As, Ba, Cd lub Hg, a ich wykorzystanie może wynikać z ograniczenia

wyplukiwanych ilości do środowiska naturalnego [30]. W Europie wartości określone w przepisach dotyczących składowania odpadów są przyjmowane jako punkt odniesienia, zgodnie z którym, jeśli nie przekraczają one limitów nałożonych na odpady, to nie powinno dojść do zanieczyszczenia środowiska.

Dane przedstawione w tabeli 7 wskazują, że zawartość miedzi w formie tlenkowej wynosi 0,9%, a MnO - 0,3%, oraz PbO - 0,2% ogólnej masy. Składowane odpady składają się głównie z krzemionki i glinokrzemianów. Wysoka zawartość minerałów węglanowych, które jako sole silnych zasad i słabego kwasu węglowego działają na układy wodne buforująco, utrzymuje odczyn stykającego się z tymi odpadami roztworu, w stanie bliskim obojętnego pH 7,5 – 7,8. Taki odczyn praktycznie eliminuje przechodzenie do środowiska metali ciężkich, w tym przechodzenie do wód gruntowych. Największy stopień wymywalności metali ciężkich (tabela 7) 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.). Biorąc pod uwagę uzyskane dane dotyczące wymywalności metali ciężkich, polskie przepisy dotyczące ochrony środowiska określające rodzaje odpadów [136] pozwalają sklasyfikować odpady poflotacyjne rudy miedzi jako odpady bezpieczne. Wyniki potwierdzają badania Shi i in. [137], które wykazały, że odpady po flotacji rudy miedzi nie są niebezpieczne, biorąc pod uwagę kryteria przedstawione przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych.

Odpady poflotacyjne to drobno rozdrobniona frakcja skały płonnej, zawierająca zróżnicowaną ilość użytecznych minerałów. Szczegółowa analiza rentgenowska (XRD) próbek odpadów poflotacyjnych rudy miedzi pobranych z czterech różnych lokalizacji pozwoliła na określenie głównych faz mineralnych rys. 10.



Rysunek 10 Dyfraktogram rentgenowski (XRD) próbek odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (S0; S2; S4 i S6)

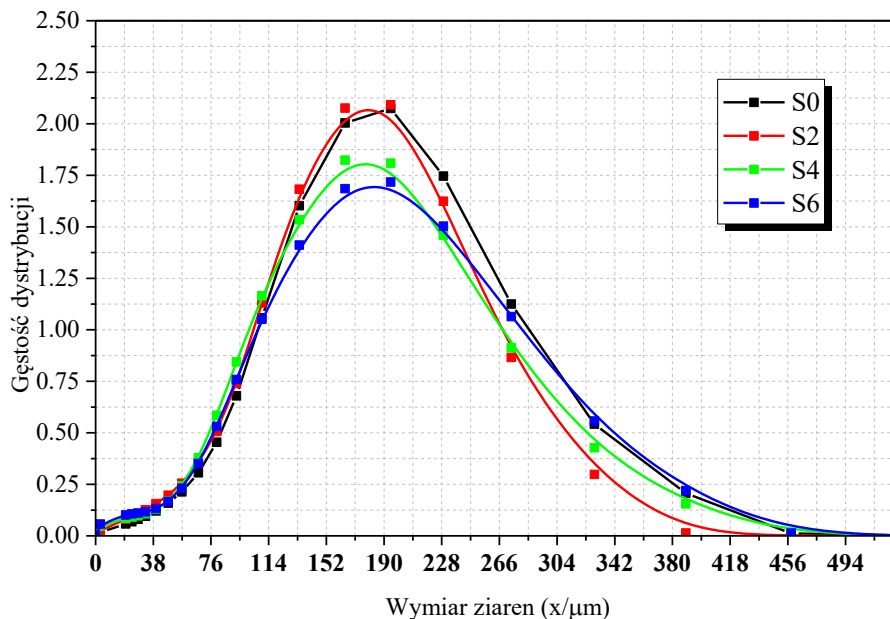
Objaśnienie: Q – kwarc (SiO_2), C – kalcyt (CaCO_3), H – halit (NaCl), P – paramelakonit (Cu_4O_3), T – boronit (Cu_5FeS_4), G – gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), N – kaolin

Wyniki analizy rentgenowskiej wykazują, że główną fazą krystaliczną obecną w odpadach poflotacyjnych jest kwarc. Z kolei obecność halitu w odpadach poflotacyjnych (PFW) może mieć szkodliwy wpływ na cement, ponieważ jest solą, która może osłabiać beton poprzez tworzenie soli ekspansywnych oraz mieć wpływ na porowatość jego struktury. Halit w badanym odpadzie może negatywnie wpływać na wytrzymałość mechaniczną i trwałość. Jednakże, może poprawić szczelność betonu i wodoszczelność, poprzez wypełnianie porów oraz działanie jako materiał pucolanowy lub wypełniacz. Węglan wapnia zawarty w PFW może wspomagać wczesną hydratację cementu, tworząc stabilne związki półwęglanowe i monowęglanowe, które mogą początkowo zwiększać wytrzymałość na ściskanie i wypełniać pory, prowadząc do zagęszczenia materiału cementowego. Śladowa ilość boronitu i paramelakonitu, zawarta w próbkach, może wydłużyć czas wiązania cementu z udziałem odpadów poflotacyjnych.

9.1.2. 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.

Krzywa rozkładu wielkości cząstek badanych materiałów – czterech próbek odpadów poflotacyjnych, uzyskanych za pomocą laserowego analizatora wielkości ziaren, przedstawiono na rysunku 11. Rozkład wielkości cząstek próbek badanych materiałów przedstawiono jako funkcje gęstości prawdopodobieństwa.



Rysunek 11 Rozkład wielkości ziaren próbek odpadu poflotacyjnego rudy miedzi (S0-S6)

Najważniejszymi właściwościami fizycznymi dodatków mineralnych jest ich rozkład wielkości cząstek, morfologia ziaren i powierzchnia właściwa [32,33]. Przedstawione krzywe rozkładu wielkości cząstek klasyfikują analizowane próbki odpadów poflotacyjnych jako materiał jednorodny o podobnych właściwościach granulometrycznych. Na przedstawionym wykresie rozkład wielkości cząstek dla wszystkich czterech próbek PFW jest zbliżony. Największa różnica ilościowa występuje pomiędzy próbkami S0 i S6. Widoczny rozkład ziaren badanych materiałów jest zgodny z krzywą Gaussa.

Udział ziaren o średnicy w zakresie od 18 do 150 μm dla badanych próbek PFW wynosi odpowiednio: 36,43% (dla S0), 41,40% (dla S2), 46,72% (dla S4) i 41,25% (dla S6) w całkowitej masie badanych próbek. Zarejestrowany udział dla ziaren o średnicy w zakresie od 150 do 250 μm kształtuje się na poziomie: 42,58% (dla S0), 38,65% (dla S2), 38,43% (dla S4) i 34,21% (dla S6). Udział ziaren o średnicy od 250 do 600 μm

wynosi odpowiednio 18,21% (dla S0), 12,50% (dla S2), 10,83% (dla S4) i 16,99% (dla S6) w całkowitej masie. W przypadku ziaren o średnicy $< 18 \mu\text{m}$, waha się on od 2,78% dla S0 do 7,55% dla S6.

Trzypunktowa specyfikacja statystyczna, tj. wartości D (D_{10} , D_{50} i D_{90}) oraz średnice ($D_{\text{śred}}$) użytego odpadu w niniejszej pracy, przedstawiono w tabeli 8. Wartości wielkości cząstek dostarczają informacji na temat rozpiętości cząstek odpadów przemysłowych wykorzystywanych w materiałach budowlanych.

Tabela 8 Trzypunktowa specyfikacja statystyczna

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

Na podstawie analizy wielkości ziarna metodą laserową, średnia wielkość cząstek badanego surowca (S0, S2, S4 i S6) dla D_{10} wynosi $44,0 \mu\text{m}$, dla D_{50} $156,3 \mu\text{m}$, a dla D_{90} $275,8 \mu\text{m}$, gdzie d_{10} , d_{50} i d_{90} oznaczają wielkość, poniżej której znajduje się odpowiednio 10, 50 i 90% próbki. Przedstawione dane wskazują na dominację ziaren w ogólnej masie o średnicy poniżej $300 \mu\text{m}$.

Wyniki wybranych właściwości fizycznych, takich jak gęstość właściwa, strata prażenia (LOI) i powierzchnia właściwa (BET) badanych materiałów przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9 Wybrane właściwości fizyczne 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

Powierzchnia właściwa BET badanych próbek waha się od 2,48 m²/g (dla S2) do 3,50 m²/g (dla S4). Różnicę między powierzchniami badanymi próbek zmierzonymi metodą BET można przypisać porowatości i chropowatości powierzchni ich cząstek.

Średnia wartość powierzchni właściwej BET, uwzględniająca strukturę heterogeniczną, może wpływać na zachowanie się materiału w strukturze kompozytów cementowych (inicjowanie rozpuszczania ziaren PFW). Średnia wielkość ziaren badanego materiału, wynosząca około 160,9 μm (tab. 7), może spowalniać reakcje rozpuszczania powierzchniowego, np. jonów Ca, Si, Al i Mg oraz ich przenoszenie do fazy ciekłej spoiwa mineralnego.

Biorąc pod uwagę dane dotyczące właściwości fizycznych ziaren (PFW), uzyskane wyniki wskazują, że ich średnia powierzchnia właściwa (BET) wynosząca 3,0 m²/g (tab. 8), uwzględniająca morfologię ziaren (rys. 9), może wpływać na szybkość zarodkowania produktów hydratacji w procesie wiązania kompozytów cementowych. Większe ziarna PFW (w porównaniu z cementem) mogą ograniczyć liczbę miejsc zarodkowania, w tym opóźniając wytrącanie i wzrost hydratów krzemianu wapnia (C–S–H) z powodu rozpuszczania faz klinkieru cementowego w początkowym okresie wiązania kompozytów cementowych.

Najniższą gęstością właściwą PFW wykazuje próbka S2, która charakteryzuje się odpowiednio o 15% niższą gęstością właściwą (2,63 g/cm³) niż CEM I (3,09 g/cm³), tab. 9 oraz tab. 14. Różnice między próbkami PFW, a cementem wahały się od 12 do 15%. Gęstość właściwa odpadów poflotacyjnych wykazuje podobną gęstość właściwą do gęstości właściwej innych dodatków mineralnych stosowanych w budownictwie, takich jak popioły lotne, metakaolin lub żużel wielkopiecowy i piasek [138–140].

Badane próbki odpadów poflotacyjnych zawierających miedź, charakteryzują się niskimi stratami prażenia (LOI). Uzyskane wartości mieszczą się w przedziale od 0,8% (dla próbki S0) do 1,3% (dla próbki S6). Widoczne różnice w zależności od rodzaju odpadów poflotacyjnych wynikają ze śladowej obecności materii organicznej w skałach, z których pobrano badane próbki.

9.2. Właściwości fizyko-chemiczne cementów zastosowanych w pracy

W celu wytypowania rodzaju cementu, stanowiącego optymalne rozwiązanie dla materiału badawczego, w I etapie badawczym zastosowano trzy rodzaje cementu o zróżnicowanym składzie:

- **CEM I 42,5 R** – cement portlandzki o klasie wytrzymałości na ściskanie 42,5MPa i wysokiej wytrzymałości wczesnej (R). Główne składniki: klinkier portlandzki (95%) oraz regulator czasu wiązania (do 5%), producent Holcim.
- **CEM II/B-V 42,5 R** - cement portlandzki popiołowy klasy wytrzymałościowej 42,5MPa o wysokiej wytrzymałości wczesnej (R). Główne składniki: klinkier portlandzki (65÷79%), popiół lotny krzemionkowy (21÷35%) oraz regulator czasu wiązania (siarczan wapnia), producent Holcim.
- **CEM III/A 42,5 R** – cement hutniczy klasy wytrzymałościowej 42,5MPa o wysokiej wytrzymałości wczesnej (R). Główne składniki: klinkier portlandzki (35÷64%), granulowany żużel wielkopiecowy (36÷65%) oraz regulator czasu wiązania (siarczan wapnia), producent Holcim.

Ich skład chemiczny podano w tabeli 12. Zastosowane cementy spełniają wymagania normy EN 197-1 [66] i są dopuszczone do obrotu handlowego w budownictwie. W opisie zjawisk towarzyszących hydratacji minerałów klinkierowych istotną rolę pełnią dodatki mineralne. Reakcja hydratacji zaprawy cementowej ulega zmianie, gdy w składzie zostanie zastąpiony klinkier dodatkiem mineralnym. Szeroko stosowanymi dodatkami w produkcji klinkieru portlandzkiego są:

- popioły lotne – podstawowy składnik cementów portlandzkich wieloskładnikowych (CEM II) i pucolanowych (CEM IV).
- granulowany żużel wielkopiecowy – podstawowy składnik cementów hutniczych (CEM III)

Wymienione dodatki wykazują właściwości hydrauliczne lub aktywność pucolanową. Granulowany żużel wielkopiecowy, ma utajone właściwości hydrauliczne. Aktywowany, wiąże i twardnieje w wodzie z powstaniem jakościowo takich samych hydratów jak w przypadku cementu portlandzkiego. Dodatkami pucolanowymi nazywa się materiały, które w swoim składzie zawierają aktywną krzemionkę i/lub tlenek glinu. Aktywne składniki pucolan w środowisku wodnym i w temperaturze pokojowej reagują z Ca(OH)_2 z utworzeniem związków o właściwościach hydraulicznych tj. uwodnionych krzemianów i glinianów wapniowych [141].

Wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne dotyczące partii zastosowanych rodzajów cementów przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10 Podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne cementów w zależności od jego rodzaju, dane producentów

Właściwości fizyczne	Rodzaj cementu		
	CEM I 42,5 R	CEM II/B-V 42,5 R	CEM III/A 42,5 R
Straty prażenia [%]	2,71	-	-
Pozostałość nierozpuszczalna [%]	0,65	-	-
Stałość objętości [mm]	0,8	0,0	≤10
Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	3725	4564	≥4500
Początek wiązania [min]	193	250	≥60
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			
po 2 dniach	24,7	26,7	≥ 10,0
po 28 dniach	58,2	54,5	≥42,5 MPa i ≤62,5 MPa

Z kolei właściwości charakterystyczne zastosowanych cementów oraz zalecane obszary ich zastosowania w budownictwie przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11 Cechy charakterystyczne oraz kierunki stosowań cementów zastosowanych w badaniach

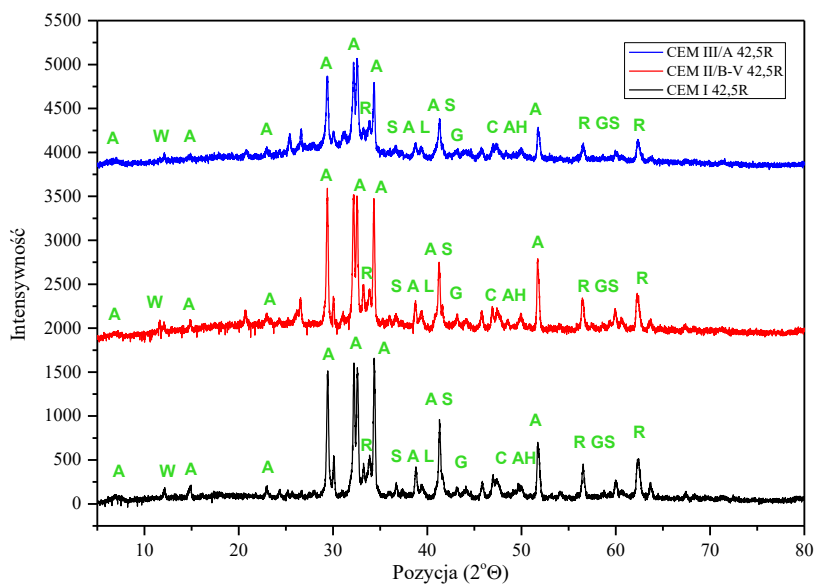
Cechy charakterystyczne		
CEM I 42,5 R	CEM II/B-V 42,5 R	CEM III/A 42,5 R
- wysoka wytrzymałość wczesna (po 2 dniach > 20,0 MPa), - szybki przyrost wytrzymałości, - wysokie wytrzymałości w okresie normowym (28 dni), - stabilne parametry jakościowe, - wysokie ciepło hydratacji	- wysoka wytrzymałość na ściskanie (wczesna i normowa), - szybki przyrost wytrzymałości w czasie, - umiarkowany czas wiązania, - umiarkowane wydzielanie ciepła hydratacji, - umiarkowana wodożądność, - dobra urabialność	- stabilne przyrosty wytrzymałości, - bardzo dobra dynamika narastania wytrzymałości w długich okresach twardnienia, - wysoka wytrzymałość początkowa, - dobra urabialność mieszanki betonowej,
Zalecane kierunki zastosowania		
- Produkcja betonu towarowego klas C16/20 - C40/50 i wyższych, - Produkcja betonów wysokiej trwałości i wytrzymałości BWB, - Produkcja betonu samozagęszczalnego SCC, - Konstrukcje i elementy prefabrykowane dojrzewające w warunkach naturalnych i podwyższonej temperatury, - Konstrukcje i elementy sprężone dojrzewające w warunkach naturalnych i poddawane niskociśnieniowej obróbce cieplnej, - Betonowanie w warunkach obniżonych temperatur, - Produkcja zapraw murarskich i tynkarskich, - Budownictwo drogowe i mostowe.	- produkcja betonów klas C8/10 ÷ C50/60 oraz betonów wysokiej wytrzymałości BWB (za wyjątkiem klas ekspozycji XF3÷XF4), - produkcja betonów samozagęszczalnych SCC, - produkcja prefabrykatów wielko- i drobnowymiarowych, - do warstw konstrukcyjnych w produkcji galanterii betonowej (kostka brukowa, krawężniki, obrzeża itp.), - produkcja stabilizacji, - produkcja podsypiek cementowo-piaskowych, - produkcja mieszanek wypełniających.	- produkcja betonu zwykłego (towarowego) klasy C8/10 - C40/50 i wyższych, - produkcja prefabrykatów wielko- i drobnowymiarowych, - produkcja betonu komórkowego, - konstrukcje i elementy prefabrykowane dojrzewające w warunkach naturalnych i podwyższonej temperatury, - produkcja betonu i zapraw barwionych, - budownictwo hydrotechniczne i podziemne, - budowa nawierzchni drogowych, chodnikowych i parkingowych, - produkcja zapraw murarskich i tynkarskich.

Przeprowadzono badania własne dotyczące składu chemicznego, fazowego oraz wybrane właściwości fizyczne wszystkich cementów użytych w badaniach. Wyniki badań własnych przedstawiono odpowiednio w tabeli 12-14 oraz na rys. 12-13.

Tabela 12 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 R
	Zawartość % wag.		
CaO	67,9	52,8	54,3
SiO ₂	15,7	23,0	26,9
Al ₂ O ₃	4,6	10,7	6,9
Fe ₂ O ₃	4,2	5,2	2,3
SO ₃	4,0	3,1	3,7
MgO	1,5	1,6	4,0
K ₂ O	0,8	1,3	0,5
TiO ₂	0,5	0,8	0,4
Na ₂ O	0,2	0,7	0,4
P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,1
MnO	0,2	0,1	0,3
Cl ⁻	0,1	0,2	0,1
Cr ₂ O ₃	0,05	0,0	0,0
ZnO	0,05	0,1	0,0
CuO	0,02	0,0	0,0

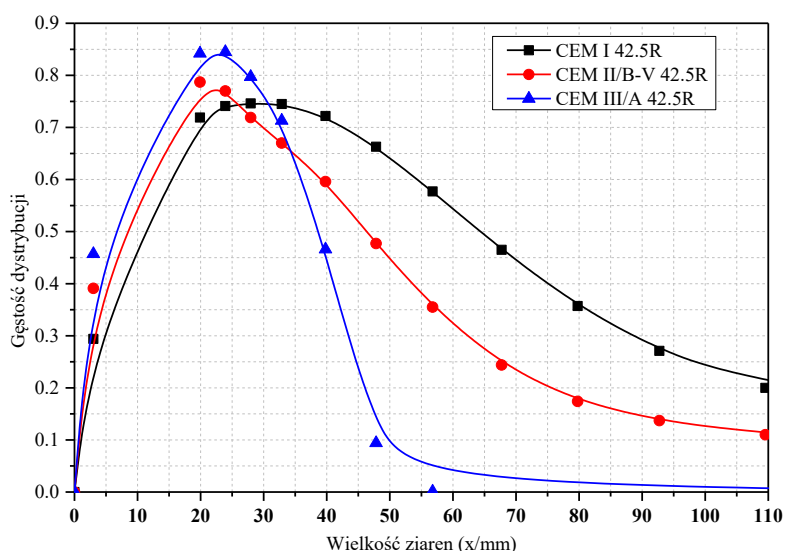
Biorąc pod uwagę skład chemiczny najwyższą zawartością CaO charakteryzuje się CEM I 42,5 R (67,9%) w stosunku do dwóch pozostałych CEM II/B-V 42,5 R (52,8%) oraz CEM III/A 42,5 R (54,3%). Udział dodatków mineralnych w dwóch ostatnich cementach skutkuje wyższą zawartość SiO₂ i Al₂O₃ odpowiednio o: 46,5% 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 spoiw cementowych w zaprojektowanych kompozytach cementowych, w tym na parametry użytkowe. Pozostała zawartość tlenków jest na zbliżonym poziomie.



Rysunek 12 Dyfraktogramy XRD cementów zastosowanych w badaniach własnych

Objaśnienie: A – alit ($C_3S - 3CaO \cdot SiO_2$), L – Belit ($C_2S - 2CaO \cdot SiO_2$), W – Brownmillerite ($C_4AF - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$), R – Glinian trójwapniowy ($C_3A - 3CaO \cdot Al_2O_3$), C – kalcyt ($CaCO_3$), G – gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), GS – jednowodny siarczan wapnia ($CaSO_4 \cdot H_2O$), AH – anhydryt ($CaSO_4$)

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 13 Rozkład wielkości ziaren cementu: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5R

Wielkość ziaren CEM I 42,5R waha się od 5 µm do 80 µm (zawartość materiału ponad 99% masy). Dominującą frakcją (o zawartości 59%) ziarnową badanego cementu są ziarna o wymiarach 20 µm. Dane przedstawione na rys. 11 oraz na rys.13 wskazują, że stopień rozdrobnienia materiału badawczego (PFW) jest niższy w stosunku do wielkości ziaren zaproponowanego rodzaju cementów. Odmienne skład ziarnowy PFW może skutkować obniżoną intensywnością rozpuszczania ziaren w fazie ciekłej utworzonych spoiw cementowych, w tym krystalizacją oraz rodzajem związków chemicznych w przestrzeniach międzyziarnowych, co może mieć wpływ na parametry użytkowe np. wytrzymałości mechanicznych zaprojektowanych kompozytów cementowych. Udział ziaren o średnicy w zakresie od 18 do 40 µm dla badanych cementów wynosi odpowiednio: 84,6% (dla CEM I 42,5R), 85,7% (dla CEM II/B-V), oraz 97,3% (dla CEM III/A) w całkowitej masie badanych cementów. Nie zarejestrowano udziału dla ziaren o średnicy powyżej 150 µm, we wszystkich badanych cementach.

Tabela 13 Trzy punktowa specyfikacja statystyczna cementów zastosowanych w badaniach własnych

Wielkość ziaren	CEM I 42,5R	CEM II/B-V 42,5R	CEM III/A 42,5R
D ₁₀ (μm)	3,6	3,4	3,0
D ₅₀ (μm)	16,1	14,9	12,8
D ₉₀ (μm)	47,7	48,0	30,4
D _{śred} (μm)	21,6	21,7	14,7

Średnia średnica ($D_{\text{śred}}$) cząstek cementów waha się w przedziale od 14,7 μm (CEM III/A 42,5 R) do 21,7 μm (CEM II/B-V 42,5 R) i jest mniejsza w stosunku do średniej średnicy wymiaru ziaren (160,9 μm) materiału badawczego PFW, tabela 8. Wstępne badania własne zakładały zastosowanie PFW w formie wyjściowej składowania, aby określić jego wpływ zachowania w środowisku materiałów wiążących, w tym na wytrzymałość mechaniczną.

Wybrane właściwości fizyczne wytypowanych cementów zastosowanych w pracy, przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14 Wybrane właściwości fizyczne oznaczone cementu: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R, CEM III/A 42,5R

Parametr	CEM I 42,5R	CEM II/B-V 42,5R	CEM III/A 42,5R
Gęstość właściwa [g/cm ³]	3,1	2,9	3,0
Powierzchnia właściwa (BET) [m ² /g]	1,7	2,2	1,6
Strata prażenia LOI [%]	3,1	4,2	1,4

Badania pokazują, że próbki odpadów poflotacyjnych miedzi mają niższą gęstość właściwą niż przedstawione rodzaje cementów użytych w tych badaniach, tabela 14. Różnicę między powierzchniami badanymi próbek mierzonymi metodą BET można przypisać porowatości i chropowatości powierzchni ich cząstek. Straty prażenia cementów wahają się między 1,5, a 3,1% i są wyższe w stosunku do badanego materiału.

10. Wyniki badań – wpływ materiału badawczego na rodzaj cementu

Optymalizacja ilości stosowanych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi polegała na eksperymentalnym zbadaniu wpływu jego ilości przy zastosowaniu trzech różnych rodzajów cementów: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R i CEM III/A 42,5R. Pierwotny plan badawczy zakładał udział odpadu w ilości nieprzekraczającej 40% masy cementu w kompozytach. Przyjęto następujące jego udziały: 5%, 10%, 20% oraz 40% masy cementu. Ze względu na wcześniej przeprowadzone badania składu chemicznego badanych odpadów poflotacyjnych rudy miedzi pobrane próbki (S0, S2, S4 oraz S6) wymieszano w stosunku 1:1:1:1.

10.1. Konsystencja oraz początek czasu wiązania świeżych zaczynów cementowych

Wyniki badań dotyczące określenia wymaganej ilości wody potrzebnej do uzyskania konsystencji normowej (zgodnie z EN 196-3 [142]) na bazie sporządzonych zaczynów cementowych w zależności od rodzaju cementu, bez i z udziałem badanego odpadu przedstawiono w tabeli 15.

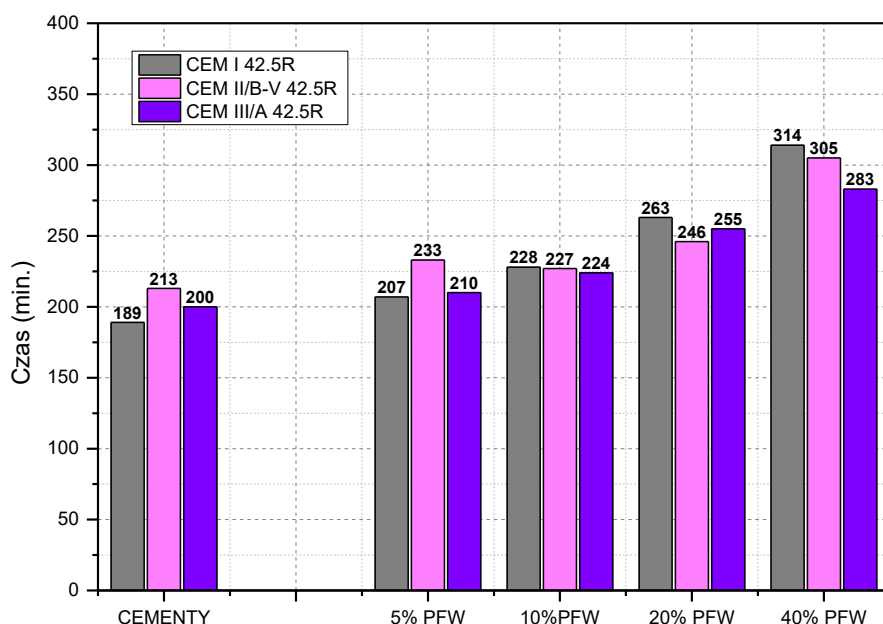
Tabela 15 Zapotrzebowanie na wodę w zaczynach cementowych z odpadami poflotacyjnymi rudy miedzi

Zawartość odpadów [% mas. cem.]	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 42,5R
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%)

Zastosowanie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R wskazuje, że ilość wody potrzebnej do uzyskania konsystencji normowej ulega wzrostowi w przypadku zastąpienia odpadami poflotacyjnym w ilości 5% i 10% masy cementu. Odnotowany wzrost w stosunku do świeżego zaczynu cementowego bez udziału materiału badawczego jest większy o 1,7% oraz o 7,7%. Dalszy wzrost (20% i 40% PFW)

ogranicza zapotrzebowanie sporządzonych zaczynów cementowych na wodę. Z kolei, zaczyn cementowy na bazie CEM II/B-V 42,4R (z udziałem popiołu lotnego krzemionkowego), skutkuje najwyższym zapotrzebowaniem na wodę w stosunku do zaczynu cementowego (kontrolnego) z udziałem CEM I 42,5R oraz CEM III 42,5R. Stopniowy wzrost udziału PFW w ilości od 5% do 20% masy cementu, utrzymuje ilość wody na zbliżonym poziomie. Z kolei udział 40% PFW powoduje spadek ilości wody (o 19,4%) w stosunku do pozostałych próbek. Zaobserwowane zjawisko wynika z faktu, że w środowisku zaczynu cementowego dochodzi do intensywnego wzrostu rozpuszczania i przechodzenia do fazy ciekłej, jonów związanych z popiołem lotnym krzemionkowym oraz z zastosowanym materiałem badawczym. Zaczyn cementowy sporządzony na bazie cementu (CEM III 42,5 R) wykazuje wzrost zapotrzebowania na wodę z udziałem 5% PFW (o 2,2%) oraz z udziałem 10% PFW (o 3,8%). Dalszy wzrost (20% i 40% PFW) powoduje spadek (o 3,1% i około o 15%) ilości wody niezbędnej do uzyskania konsystencji normowej świeżego zaczynu cementowego. Przedstawione dane wskazują, że dwa rodzaje cementu: CEM II/B-V 42,4R i CEM III/A 42,5R wymagają większej ilości wody do osiągnięcia konsystencji normowej w porównaniu z CEM I 42,5R. Wzrost ten wynosi odpowiednio: 9,1% (dla CEM II/B-V 42,5R) i 4,0% (dla CEM III/A 42,5R). Przyczyną wzrostu zapotrzebowania na wodę jest obecność dodatków mineralnych w składzie analizowanych cementów. Po zmieszaniu cementu z wodą następuje adsorpcja cząsteczek wody na powierzchni ziaren spoiwa (cementu – dodatku mineralnego - odpadów). Poprzez - hydrolizę (rozkład) aktywnych cząstek gipsu, glinianu wapnia i alitu, widoczny jest wpływ na adsorpcję zależną od stopnia rozdrobnienia oraz powierzchni ziaren badanego materiału, a w szczególności po przekroczeniu PFW w ilości 10% masy cementu. Na początku procesu powstaje amorficzna warstwa złożona głównie z siarczanu wapnia, glinianu wapnia i uwodnionej fazy C-S-H. Produkty te powodują konsolidację zaczynu o mniej lub bardziej płynnej konsystencji. Dlatego też zawartość PFW powyżej 10% masy cementu prawdopodobnie powoduje wzrost zapotrzebowania na wodę.

Kolejny etap badań naukowych, po wyznaczeniu wymaganej ilości wody pozwalającej uzyskać konsystencje normową dotyczył wyznaczenia początku czasu wiązania sporządzonych świeżych zaczynów cementowych, uwzględniając rodzaj cementu oraz udział materiału badawczego. Badania zrealizowano zgodnie z EN 196-3 [142]. Badania przeprowadzono w temperaturze 10°C oraz 20°C, rys. 14 – 15.

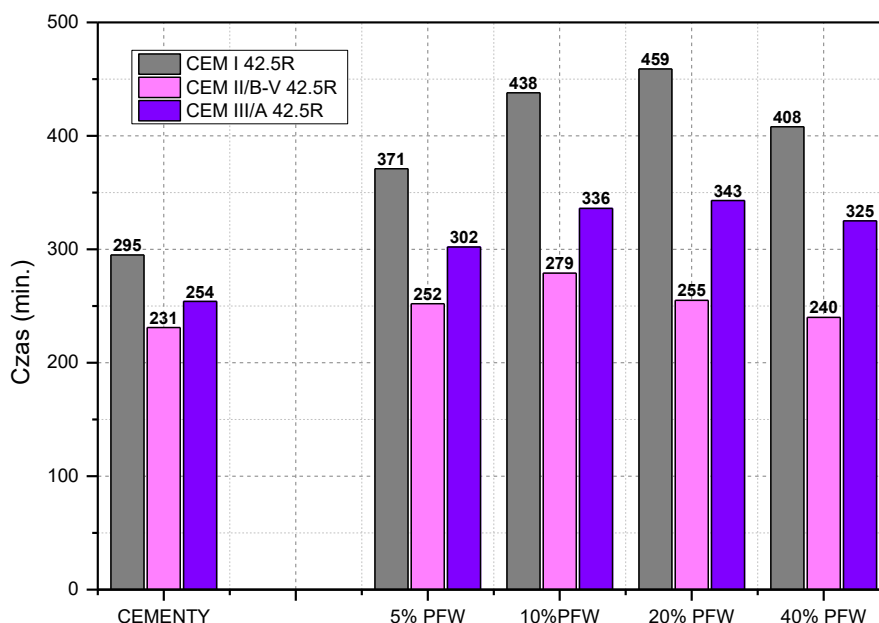


Rysunek 14 Początek czasu wiązania w zależności od rodzaju cementu, bez i z udziałem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w ilości: 5%, 10%, 20% oraz 40% masy cementu, temp. 20°C

Zaczyn cementowy sporządzony na bazie cementu portlandzkiego (CEM I 42,5R) powoduje, że początkowy czas wiązania ulega wydłużeniu z 189 do 314 minut wraz ze wzrostem ilości materiału badawczego w temperaturze 20°C. Odnotowany wzrost czasu 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). Z kolei zastosowanie CEM II/B-V 42,5R wydłuża początkowy czas wiązania o 9,4% (5% PFW), 6,6% (10% PFW), 15,5% (20% PFW) oraz 43,2% (40% PFW). Udział materiału badawczego w zaczynie cementowym sporządzonym na bazie cementu hutniczego (CEM III/A 42,5R) wydłuża początkowy 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 CEM III/A 42,5R w temperaturze 20°C.

Podsumowując, w temperaturze 20°C odpady poflotacyjne rudy miedzi opóźniają początkowy czas wiązania. Wynika to z rozpuszczalności składników w kompozycie cementowym. Drugim powodem opóźnienia czasu wiązania jest rozdrobnienie materiału. Większy rozmiar ziaren odpadów, w porównaniu z cementami, utrudnia procesy fizykochemiczne i spowalnia reakcje chemiczne zachodzące podczas wiązania zaczynów

cementowych. Intensywność rozpuszczania oraz początkowy proces wiązania sporządzonych zaczynów cementowych również jest związany z charakterem właściwości zastosowanych dodatków mineralnych w badanych cementach, gdzie popiół lotny krzemionkowy wykazuje właściwości pucolanowe a żużel wielkopiecowy właściwości hydrauliczne.



Rysunek 15 Początek czasu wiązania w zależności od rodzaju cementu, bez i z udziałem odpadów po flotacji rudy miedzi w ilości: 5%, 10%, 20% oraz 40% masy cementu, temp. 10°C

Zaczyn cementowy sporządzony na bazie cementu portlandzkiego w temperaturze 10°C (CEM I 42,5R) powoduje, że początkowy czas wiązania ulega wydłużeniu z 295 do 459 minut wraz ze wzrostem ilości materiału badawczego do 20% PFW. Natomiast udział 40% PFW w temperaturze 10°C powoduje spadek początku czasu wiązania w grupie próbek z dodatkiem PFW do 408 minut. Odnotowany wzrost czasu wiązania w stosunku do zaczynu kontrolnego wynosi odpowiednio: 25,75% (5% PFW), 48,47% (10% PFW), 55,59% (20% PFW) oraz 38,31% (40% PFW).

Z kolei zastosowanie CEM II/B-V 42,5R wydłuża początkowy czas wiązania o 9,09% (5% PFW), 20,78% (10% PFW), 10,39% (20% PFW) oraz 3,90% (40% PFW). Udział materiału badawczego w zaczynie cementowym sporządzonym na bazie cementu hutniczego (CEM III/A 42,5R) wydłuża początkowy czas wiązania o 18,90% (5% PFW),

32,28% (10% PFW), 35,04% (20% PFW) oraz o 27,95% (40% PFW). W ujęciu procentowym PFW ma najmniejszy wpływ na CEM II/B-V 42,5R w temperaturze 10°C.

Spadek temperatury opóźnia początek czasu wiązania we wszystkich próbkach referencyjnych. Dla CEM I 42,5R opóźnienie wyniosło 35,93%, dla CEM II/B-V 42,5R wyniosło 7,79%, a dla CEM III/A 42,5R wyniosło 21,26%. Największe opóźnienie początku czasu wiązania w temperaturze 10°C w stosunku do 20°C dla próbek z dodatkiem PFW nastąpił dla cementu CEM I 42,5R. Największe opóźnienie początku czasu wiązania wyniosło 47,95% dla próbki z dodatkiem 10% PFW. W przypadku próbek wykonanych z CEM II/B-V 42,5R jedynie dodatek 40% PFW spowodował przyspieszenie początku czasu wiązania w temperaturze 10°C w stosunku do próbek dojrzewających w 20°C, gdzie największy wzrost czasu wiązania wynosił 27,08%.

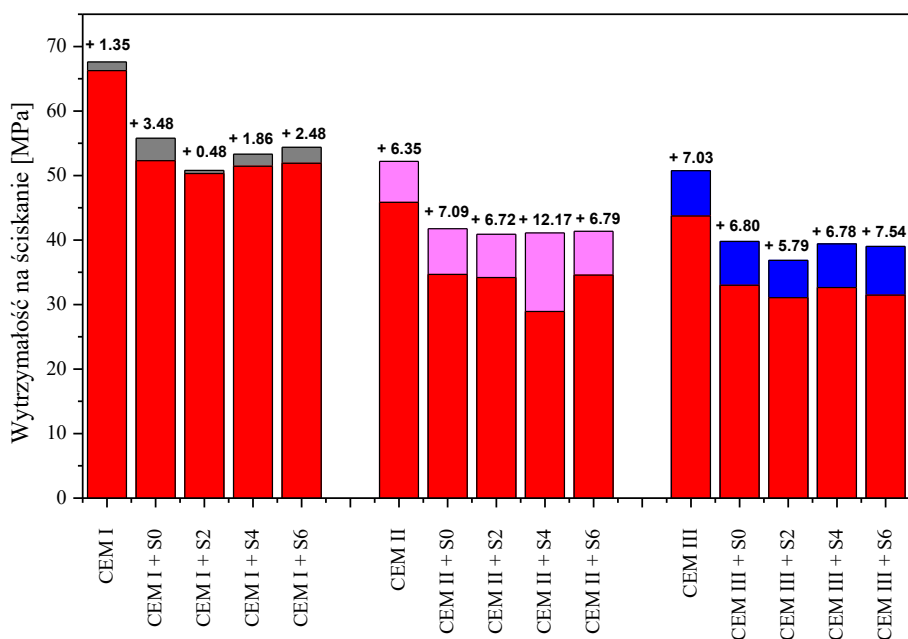
Podsumowując, w temperaturze 10°C odpady poflotacyjne rudy miedzi opóźniają początkowy czas wiązania. Wynika to ze znacznie zmniejszonej rozpuszczalności składników w kompozycie cementowym w obniżonej temperaturze. Jest to związane z szybkością reakcji chemicznych. Drugim powodem opóźnienia czasu wiązania jest rozdrobnienie materiału. Większy rozmiar ziaren odpadów, w porównaniu z cementami, utrudnia procesy fizykochemiczne i spowalnia reakcje chemiczne zachodzące podczas wiązania zaczynów cementowych.

Niższa temperatura (10°C) hydratacji zaczynu cementowego opóźnia początkowy czas wiązania. Zgodnie ze wzorem Arrheniusa (podrozdział 6.1) temperatura zachodzenia reakcji chemicznych ma bezpośredni, wykładniczy wpływ na szybkość hydratacji cementu [143]. Czynn timeraturowy ma istotny wpływ na czas wiązania rozpatrywanych próbek.

10.2. Aktywność pucolanowa odpadów poflotacyjnych w środowisku cementów

Wyznaczenie (aktywności pucolanowej) badanych odpadów poflotacyjnych w środowisku cementu wyznaczono, zgodnie z normą odnoszącą się do aktywności pucolanowej popiołów lotnych – EN 450-1 [130]. Decyzja wynika z faktu, że nie istnieją żadne aprobaty techniczne oraz normy dotyczące właściwości oraz wymagań związanych z odpadami poflotacyjnymi. Badanie zrealizowano w dwóch temperaturach: 20°C oraz 10°C. Sporządzono zaprawy cementowe kontrolne (bez udziału materiału badawczego) oraz zaprawy, w których zastąpiono 25% masy cementu, badanym materiałem. Badania wyznaczenia aktywności pucolanowej odpadu poflotacyjnego w środowisku cementu,

oparto na wykonaniu badań wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach oraz 90 dniach dojrzewania, tabela 16-17 oraz, rys. 16-17. Według cytowanej normy [130], wymagany stosunek wytrzymałości na ściskanie zaprawy z badanym materiałem w stosunku do zaprawy kontrolnej powinien być po 28 dniach wyższy niż 75%, a po 90 dniach 85%. Badania zrealizowano dla wytypowanych rodzajów cementów.



Rysunek 16 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

Zastąpienie 25% masy cementu odpadami poflotacyjnymi rudy miedzi, obniża wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych niezależnie od rodzaju zastosowanego cementu, zarówno po 28, jak i 90 dniach dojrzewania, rys. 16. Uzyskane wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych kontrolnych po 28 dniach wynoszą odpowiednio: 66,3MPa (CEM I 42,5R), 45,9MPa (CEM II/V-B 42,5R), oraz 43,7MPa (CEM III/A 42,5R). Udział 25% odpadów poflotacyjnych obniża wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych, ale nie powoduje spadku klasy cementu portlandzkiego (42,5 MPa). Uzyskana średnia wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania w stosunku do wartości zapraw cementowych kontrolnych jest niższa odpowiednio o 21,06% dla próby S0, 24,08% dla próby S2, 22,35% dla próby S4 oraz o 21,66% dla próby S6 przy zastosowaniu CEM I 42,5R. W przypadku próbek wykonanych z CEM II/B-V 42,5R po 28 dniach dojrzewania wytrzymałość na ściskanie w stosunku do próby referencyjnej

spada o: 24,41% dla S0, 25,45% dla S2, 36,90% dla S4, 24,60% dla S6. Po 28 dniach dojrzewania zapraw z CEM III/A 42,5R wytrzymałość na ściskanie ulega obniżeniu o 24,54% dla S0, 28,96% dla S2, 25,37 dla S4 oraz o 28,02% dla S6. Z przedstawionych danych wynika, że najmniejszy spadek wytrzymałości uzyskano dla prób z cementem CEM I 42,5R. Średni spadek wytrzymałości po 28 dniach z tym cementem wyniósł 22,29%. Największy spadek wytrzymałości po 28 dniach uzyskano dla prób z cementem portlandzkim popiołowym (spadek o 27,84% względem próby referencyjnej).

Po 90 dniach dojrzewania spadek wytrzymałości na ściskanie dla próbek przygotowanych z CEM I 42,5R wyniósł: 17,49% dla S0, 24,88% dla S2, 21,15% dla S4 oraz 19,56% dla S6. Dla próbek wykonanych z CEM II/B-V 42,5R spadek wytrzymałości po 90 dniach wynosi: 20,02% dla S0, 21,65% dla S2, 21,26% dla S4, oraz o 20,77% dla S6. Natomiast dla cementu hutniczego nastąpił największy spadek wytrzymałości po 90 dniach dojrzewania i wynosi: 21,6% dla S0, 27,39% dla S2, 22,34% dla S4 oraz 23,13% dla S6. Niemniej jednak, dla wszystkich wykonanych prób spadki wytrzymałości na ściskanie w grupie jednego cementu są zbliżone. Świadczy to o tym, że istnieje możliwość wymieszania pobranych próbek (S0, S2, S4, S6), ponieważ nie jest widoczne znaczne odchylenie od wyników.

Uzyskane współczynniki aktywności pucolanowej badanego odpadu w zależności od rodzaju cementu po 28 i 90 dniach dojrzewania, zrealizowanych w temperaturze 20°C przedstawiono w tabeli 16.

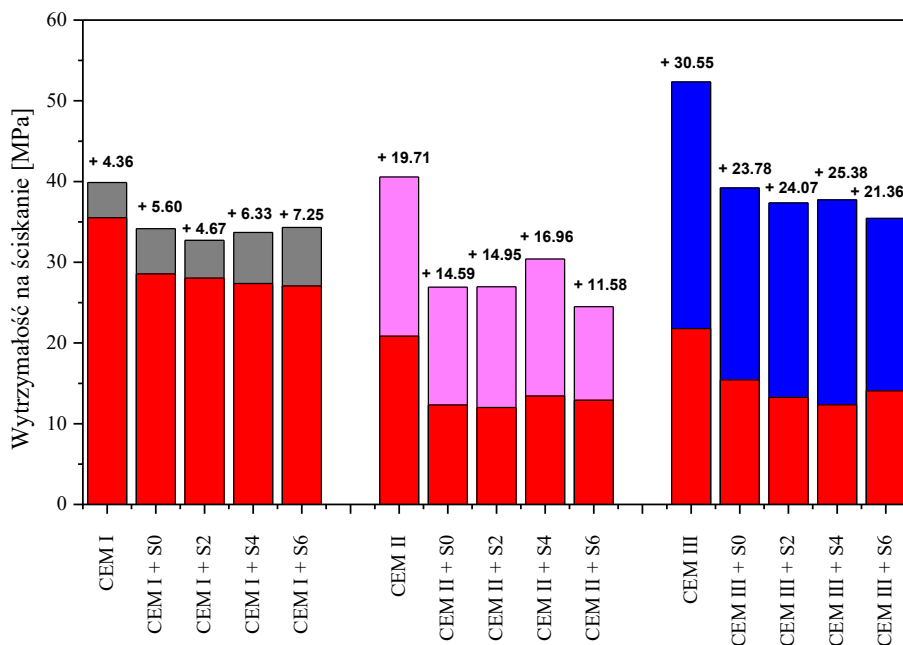
Tabela 16 Współczynnik aktywności pucolanowej zapraw cementowych po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 20°C

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

Zaprawa cementowa na bazie CEM II/B-V 42,5R obejmuje w swoim składzie dodatek mineralny: krzemionkowy popiół lotny oraz materiał badawczy - odpady poflotacyjne rudy miedzi. Według danych literaturowych, zastosowanie popiołu lotnego krzemionkowego opóźnia przyrost wytrzymałości mechanicznych w początkowym okresie dojrzewania materiałów wiążących. We wstępnej fazie, popiół lotny ze względu na powolny proces rozpuszczania jonów i ich przechodzenie do fazy ciekłej spoiwa mineralnego, nie wykazuje wysokiej reaktywności pucolanowej. Zjawisko potwierdzają wyniki badań dotyczące wyznaczenia początkowego czasu wiązania (rys. 14).

Zastąpienie cementu, badanym materiałem, dodatkowo utrudnia proces rozpuszczania, hydratacji i krystalizacji związków chemicznych w wolnych przestrzeniach międzyziarnowych sporządzonych próbek, spowalniając rozwój wytrzymałości mechanicznej. Zjawisko potwierdzają dane przedstawione w tabeli 16, oraz na rys. 16. Przeprowadzone badania, wskazują, że udział odpadów poftotacyjnych rudy miedzi powoduje spadek średniej wytrzymałości na ściskanie o 28% po 28 dniach i o 21% po 90 dniach hydratacji. Wyznaczona aktywność pucolanowa z udziałem CEM II/B-V 42,5R, jest poniżej wymaganych wartości.

Próbki wykonane z udziałem CEM III/A 42,5R wykazują najniższe średnie wartości wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania w stosunku do zapraw cementowych sporządzonych na bazie CEM I 42,5R i CEM II/V-B 42,5R. Uzyskane wartości aktywności pucolanowej nie spełniają warunków normy [130]. Cement hutniczy ze względu na udział granulowanego żużla wielkopiecowego o właściwościach hydraulicznych, zawiera w swoim składzie najniższą sumaryczną ilość faz klinkierowych (C_3S i C_2S), które są bezpośrednio odpowiedzialne za wczesny i późniejszy rozwój wytrzymałości na ściskanie, materiałów budowlanych z udziałem tego cementu. Zgodnie z przedstawionymi wynikami Rietveld Refinement [144], cement hutniczy zawiera około 21% $CaSO_4$ w swoim składzie fazowym (całkowita suma gipsu, anhydrytu i półhydratu siarczanu wapnia), gdzie jego obecność kontroluje początkowy czas wiązania i ma wpływ na wytrzymałości mechaniczną. Analogicznie jak w przypadku CEM II/B-V 42,5R wprowadzenie do układu: cement-woda materiału badawczego, wydłuża proces krystalizacji związków chemicznych, a tym samym ogranicza rozwój wytrzymałości mechanicznej.



Rysunek 17 Średnia wytrzymałość na ściskanie próbek (S0, S2, S4, S6) odpadu poflotacyjnego miedzy w zależności od rodzaju cementu po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 10°C

Warunki temperaturowe mają zasadniczy wpływ na rozwój wytrzymałości mechanicznej, w tym samym na proces rozpuszczania, hydratacji i krystalizacji związków chemicznych w zależności od rodzaju cementu. Biorąc pod uwagę dane przedstawione w tabeli 17, widoczny jest spadek rozwoju średniej wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania zapraw cementowych bez i z udziałem odpadu poflotacyjnego miedzy w stosunku do wyników badań próbek zrealizowanych w temperaturze 20°C. Spadek wytrzymałości na ściskanie w obniżonej temperaturze dla zapraw kontrolnych po 28 dniach dojrzewania wynosi 46,40% dla CEM I 42,5R, 54,53% dla CEM II/V-B 42,5R, oraz 50,18% dla CEM III/A 42,5R. Uzyskana średnia wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania w temperaturze 10°C w stosunku do wartości zapraw cementowych kontrolnych, w tej samej temperaturze jest niższa odpowiednio o 19,57% dla próby S0, 21,04% dla próby S2, 22,95% dla próby S4 oraz o 23,80% dla próby S6 przy zastosowaniu CEM I 42,5R. W przypadku próbek wykonanych z CEM II/B-V 42,5R po 28 dniach dojrzewania wytrzymałość na ściskanie w stosunku do próby referencyjnej zmalała o: 40,91% dla S0, 42,40% dla S2, 35,54% dla S4, 38,03% dla S6. Po 28 dniach dojrzewania zapraw z CEM III/A 42, 5R wytrzymałość na ściskanie spada o 29,16% dla S0, 39,07% dla S2, 43,30 dla S4 oraz o 35,40% dla S6. Z

przedstawionych danych można wywnioskować, że najmniejszy spadek wytrzymałości uzyskano dla prób z cementem CEM I 42,5R. Średni spadek wytrzymałości po 28 dniach z tym cementem wynosi 21,84%. Największy spadek wytrzymałości na ściskanie prób dojrzewających w temperaturze 10°C, po 28 dniach uzyskano dla prób z cementem portlandzkim popiołowym (spadek o 39,22% względem próby referencyjnej, w tej samej temperaturze). Po 90 dniach dojrzewania spadek wytrzymałości na ściskanie dla próbek przygotowanych z CEM I 42,5R wynosi: 14,32% dla S0, 17,96% dla S2, 15,50% dla S4 oraz 13,95% dla S6. Dla próbek wykonanych z CEM II/B-V 42,5R nastąpił największy spadek wytrzymałości na ściskanie po 90 dniach dojrzewania zmniejszył się o: 33,65% dla S0, 33,53% dla S2, 25,05% dla S4, oraz o 39,60% dla S6. Natomiast dla cementu hutniczego spadek wytrzymałości na ściskanie po 90 dniach dojrzewania wynosi: 25,07% dla S0, 28,65% dla S2, 27,90% dla S4 oraz 32,30% dla S6. W obniżonej temperaturze wyniki wytrzymałości na ściskanie są znacznie niższe niż w warunkach normowych. W tym przypadku, najmniejszy średni spadek wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla próbek przygotowanych z cementem portlandzkim o klasie wytrzymałości 42,5R. Średni spadek wytrzymałości wynosi 15,43% po 90 dniach dojrzewania w temperaturze 10°C. Najniższe wyniki wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla próbek przygotowanych z CEM II/B-V 42,5R i średnio wynoszą 32,96%.

Wszystkie próbki, zarówno odniesienia, jak i z dodatkiem odpadów poflotacyjnych, hydratyzujące w temperaturze 10°C nie osiągnęły minimalnej wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach, tj. 42,5MPa. Jest to spowodowane wolniejszymi reakcjami wiązania i hydratacji w niższej temperaturze. Niska temperatura ogranicza szybkość reakcji, co bezpośrednio przekłada się na wytrzymałość zapraw.

Odpady poflotacyjne rudy miedzi znacząco wpłynęły na wytrzymałość na ściskanie próbek wykonanych z cementu portlandzkiego popiołowego. Według przeprowadzonych badań CEM II/B-V 42,5R zawiera najmniejszą ilość tlenku wapnia, co hamuje reakcję hydratacji. Ponadto cement ten ma największą ilość węgla organicznego, co również prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie. Zaprawy formowane z użyciem CEM II/B-V 42,5R nie osiągnęły minimalnej wytrzymałości na ściskanie, tj. 42,5MPa.

Tabela 17 Współczynnik aktywności pucolanowej zapraw cementowych po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 10°C

Temperatura	Czas dojrzewania	CEM I 42,5R	CEM II/B-V 42,5R	CEM III/A 42,5R
10°C	28 dni	78,3%	60,8%	66,7%
	90 dni	84,5%	67,0%	71,5%

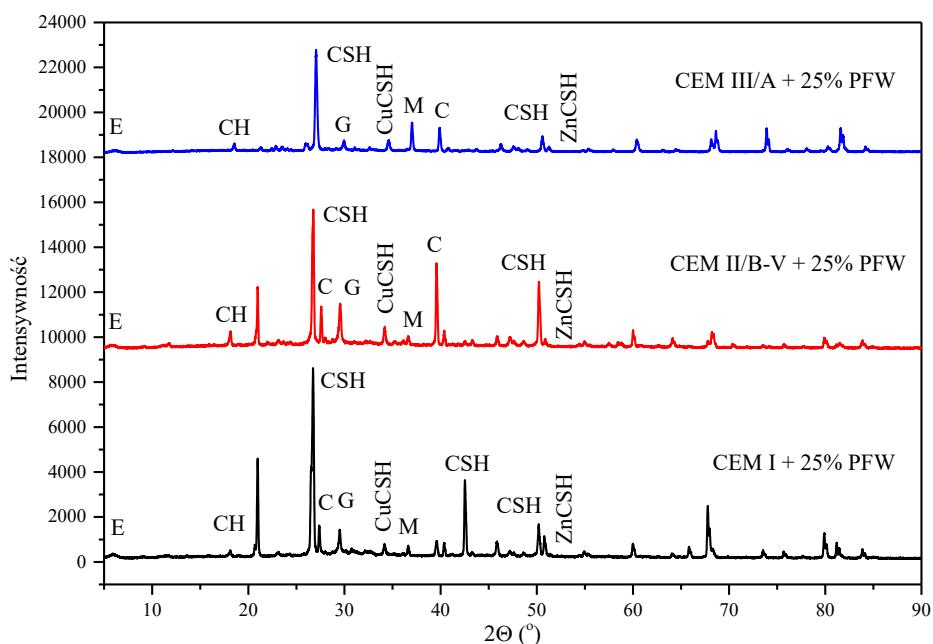
Największy wzrost wytrzymałości na ściskanie pomiędzy 28 a 90 dniem dojrzewania widoczny jest w przypadku cementu hutniczego. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy kontrolnej po 90 dniach hydratacji wzrosła aż o 153%, a po dodaniu PFW o 171%. Oznacza to, że obniżona temperatura hydratacji korzystnie wpływa na zaprawy wykonane z CEM III/A 42,5R. Niemniej jednak zaprawy te nie osiągnęły minimalnej wytrzymałości na ściskanie (42,5 MPa) po 28 dniach.

Warto zauważyć, że cement portlandzki popiołowy i cement hutniczy charakteryzują się znacznie niższą zawartością tlenu wapnia w składzie chemicznym. Jest to przyczyną zahamowania reakcji faz klinkierowych, które bezpośrednio odpowiadają za wzrost wytrzymałości na ściskanie. PFW obniżyły wytrzymałość na ściskanie, ale w przypadku cementu portlandzkiego nie zawierającego dodatków, możliwe jest osiągnięcie wartości spełniających kryteria norm cementowych – nie obniża to klasy wytrzymałości cementu i osiąga bardzo zbliżone wartości aktywności pucolanowej. Obniżona temperatura opóźnia początkowy czas wiązania, spowalnia reakcję hydratacji i obniża wytrzymałość na ściskanie.

Biorąc pod uwagę ASTM C 618 [131] wymagany wskaźnik aktywności wytrzymałościowej dla popiołów lotnych oraz materiałów pucolanowych stosowanych do betonu powinien wynosić co najmniej 75% mieszanki kontrolnej po 7 lub 28 dniach. Dane przedstawione w tabeli 16 oraz w tabeli 17 wskazują, że wymagania spełnia zaprawa cementowa z udziałem CEM I 42,5 R – 77,7% (dla temp. 20°C) oraz 78,3% dla temp. 10°C z udziałem materiału badawczego.

10.3. Analiza produktów hydratacji – dyfrakcja rentgenowska

Zaprawy przygotowane do określenia współczynnika aktywności pucolanowej, z 25% udziałem PFW, dojrzewających w temperaturze 20°C, poddano badaniu XRD w celu określenia składu fazowego kompozytu. Wyniki analizy rentgenowskiej przedstawiono na rysunku 18. Do określenia liczby poszczególnych faz w kompozytach cementowych zastosowano metodę Rietvela, a wyniki przedstawiono w tabeli 18.



Rysunek 18 Dyfraktogramy kompozytów z 25% udziałem odpadu po flotacyjnego po 90 dniach dojrzewania w temperaturze 20°C z udziałem cementu: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5R

Objaśnienie: C – kalcyt (CaCO_3), G – gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), E – ettrignit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), CH – portlandyt ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CSH – uwodnione krzemiany wapnia, M – Peryklaz (MgO), CuCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem miedzi, ZnCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem cynku.

Dane XRD przedstawione w tabeli 18 pokazują, że po 90 dniach hydratacji we wszystkich zaprawach wykryto nieprzereagowane fazy klinkierowe. Są to alit i belit, a nie wykryto najszybciej reagujących faz – brownmillerytu i glinianu trójwapniowego. W kompozytach zawierających PFW wykryto fazy CSH z osadzonymi metalami ciężkimi: miedzią i cynkiem. Zawartość fazy CSH z jonem cynku jest wyższa, ponieważ cynk charakteryzuje się wyższą reaktywnością w środowisku alkalicznym (pH zapraw powyżej 10). Wyniki badań (XRD) wskazują na powstawanie związków z udziałem metali ciężkich, w tym ich wbudowywanie w strukturę sporządzonego kompozytu cementowego. Kompozyt z udziałem CEM I 42,5R charakteryzuje się największym udziałem procentowym fazy CSH. Jednocześnie, próbka zawiera największy udział fazy CSH z wbudowanymi metalami ciężkimi oraz najmniejszą ilość nieprzereagowanych faz klinkierowych.

Tabela 18 Skład fazowy (% mas.) kompozytów cementowych z udziałem 25% PFW po 90 dniach dojrzewania, temp. 20°C, w/s = 0,5

Nazwa fazy Wzór chemiczny	CEM I + PFW	CEM II/B-V + PFW	CEM III/A + PFW
Fazy klinkierowe	3,7	9,4	9,3
Portlandyt Ca(OH)_2	10,4	13,9	12,5
Kalcyt CaCO_3	6,8	7,3	7,2
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,1	1,9	2,1
Dolomit $\text{CaMg(CO}_3)_2$	5,7	5,5	5,3
CSH $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	53,7	46,5	51,4
Ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	1,7	2,5	2,4
Zn-CSH $\text{CaZn(SiO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,3	6,8	6,7
Cu-CSH $\text{CaCu(SiO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,6	6,2	3,1

10.4. Podsumowanie

Wstępne badania właściwości fizykochemicznych i mineralnych zapraw cementowych wzbogaconych w PFW (w ilości od 5-40% masy cementu) potwierdzają możliwość recyklingu tego rodzaju odpadów w materiałach budowlanych. Przeprowadzone badania wykazały, że odpady poflotacyjne miedzi stanowią specyficzny materiał o potencjale do wykorzystania w materiałach budowlanych. Przeprowadzone badania potwierdziły najwyższe wykorzystanie odpadów poflotacyjnych w kompozytach cementowych z udziałem CEM I 42,5R – 10,0% masy cementu. W przypadku kompozytu wykonanego z cementu portlandzkiego i cementu z żużlem wielkopieczowym, dodatek PFW ma wpływ na wzrost zapotrzebowania ilości wody do uzyskania konsystencji standardowej, wydłuża czas wiązania i ogranicza rozwój krystalizacji fazy CSH, co obniża aktywność pucolanową. Podsumowując, wstępne wyniki badań wykazują, że zastosowanie materiału badawczego (PFW) nie wyklucza jego wykorzystania w przemyśle materiałów budowlanych jako dodatku do kompozytów cementowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań 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 miedzi, pozwoli na szczegółowe określenie zjawisk fizyczno-chemicznych zachodzącym w układzie: cement-PFW-woda.

11. Skład zaprojektowanych kompozytów cementowych

Na podstawie przeprowadzonej serii badawczej przedstawionej w rozdziale 10, w tym uzyskanych wyników badań zrealizowanych w I etapie, dokonano wyboru ilości procentowej odpadu – zamiennika cementu, w tym rodzaju cementu. Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytowych przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 19 Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytów cementowych, bez i z udziałem PFW, w/s = 0,45

Udział PFW (%)	Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytów [g]				
	CEM I 42,5R	PFW	Piasek	Domieszka	Woda
0,0	390,0	0,0	1143	2,0	173,5
2,5	380,2	9,8	1143	3,9	173,5
5,0	370,5	19,5	1143	3,8	173,5
7,5	360,7	29,3	1143	3,5	173,5
10,0	351,0	39,0	1143	3,4	173,5

W zakresie stosowanych składników przyjęto surowce:

- cement portlandzki CEM I 42,5R z cementowni „Kujawy” zgodny z wymaganiami 197-1 [66]
- kruszywo naturalne, drobne - piasek 0/2 mm, z Zakładu Eksploatacji Kruszywa „Borowiec” (woj. pomorskie), o gęstości – 2,62 Mg/m³, nasiąkliwość – 0,4% oraz o zawartości Cl⁻ < 0,01%.
- wodę wodociągową spełniającą wymagania PN-EN 1008 [145]

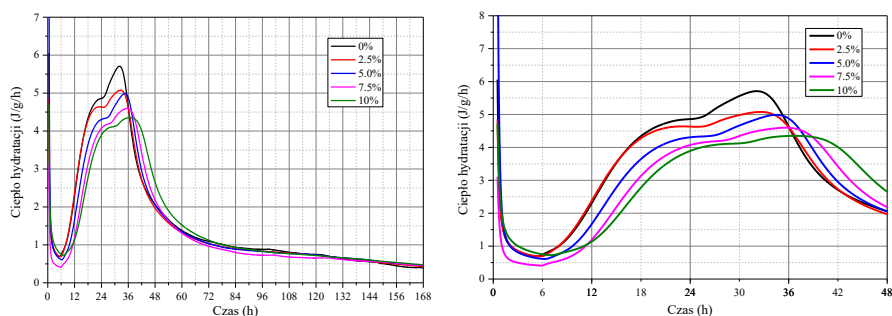
W celu utrzymania stałego poziomu konsystencji niezależnie do ilości wprowadzanego odpadu w zaprojektowanych kompozytach cementowych zastosowano domieszkę chemiczną (MC Power Flow 1106; MC-Bauchemie, Polska) w ilości do 3,9g masy cementu.

Zważone składniki na wadze analitycznej zaprojektowanych mieszanek wymieszono z udziałem laboratoryjnej mieszarki mechanicznej, gdzie poszczególne fazy mieszania zrealizowano zgodnie z wymaganiami normy. Przygotowane zaprawy umieszczono w formach stalowych o wymiarach 50 mm x 50 mm x 50 mm, w dwóch warstwach, gdzie wprowadzone warstwy poddano zagęszczeniu z udziałem stolika do zagęszczania (60 uderzeń/1min.). Wyrównano powierzchnię a następnie wypełnione

formy przykryto folią na okres 24 godzin. Po upływie doby, sporządzone próbki poddano przechowywaniu przez okres 28 dni a następnie przeniesiono do odpowiednich warunków temperaturowych i środowisk korozyjnych, zgodnie z przyjętym planem badawczym.

11.1. Ciepło hydratacji zaprojektowanych kompozytów cementowych

Na podstawie zaprojektowanych mieszanek kompozytów cementowych, bez i z udziałem badanego odpadu przeprowadzono badanie określające szybkość wydzielania ciepła (J/g/h) oraz jego skumulowane ciepło hydratacji (J/g), w zależności od warunków temperaturowych. Wyniki badań przedstawiono na rys. 19 – 20 oraz w tabelach 20-21.



Rysunek 19 Krzywa wydzielania ciepła hydratacji (dQ/dt) kompozytów cementowych, bez i udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW po: (a) 168 godz., (b) 48 godz., temp. 20°C

Wyniki badań przedstawione na rys. 18 wskazują, że udział badanego materiału generuje niższą wartość maksymalnego pierwszego i drugiego pik 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 pik ciepła w kierunku późniejszych czasów. Pierwszy pik reprezentuje rozpuszczanie cząstek układu: cement-odpad. Okres ten jest krótki, po którym następuje okres uśpienia (1–2 h), charakteryzujący się niskim stopniem hydratacji. Drugi pik występuje po okresie spoczynku, co wskazuje na powolną hydratację PFW po rozpuszczeniu warstwy powierzchniowej jego cząstek, w zależności od ich ilości w spoiwie mineralnym. Przedstawione dane wskazują, że udział PFW wydłuża okres indukcji hydratacji cementu i ma wpływ na szybkość hydratacji w początkowym okresie. Udział odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w ilości od 2,5% do 10,0% wag. cementu zmniejsza wydzielane ciepło i wydłuża okres indukcji ze względu na niższą reaktywność dodatku

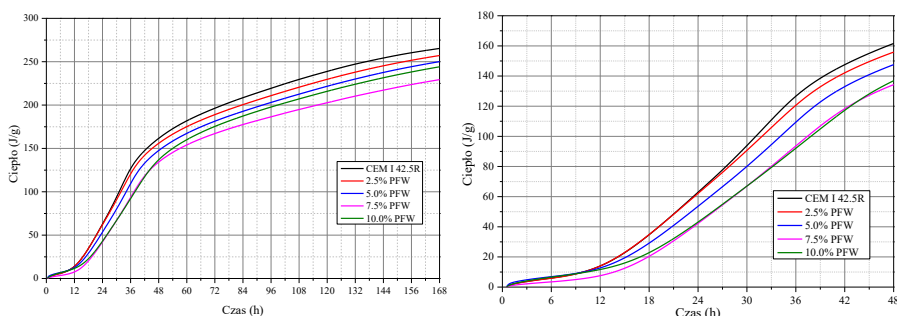
w porównaniu z cementem (efekt rozcieńczenia, gdy mniej reaktywna substancja zastępuje część materiału reaktywnego) [146]. Wydłużenie okresu indukcji wynika z reakcji badanego materiału z CaO podczas procesu hydratacji spoiwa mineralnego.

Wartości maksymalnego pierwszego i drugiego pików szybkości wydzielania ciepła (dQ/dt) oraz czas (t) potrzebny do osiągnięcia maksymalnego przepływu ciepła przedstawiono w tabeli 20.

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

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

Dane przedstawione w tabeli 20 wskazują, że wartości pierwszych pików przepływu ciepła maleją wraz ze wzrostem udziału PFW w kompozycie cementowym. Czas osiągnięcia pierwszego pików szybkości wytwarzania ciepła jest opóźniony w porównaniu do próbki kontrolnej. Maksymalna wartość pierwszego pików wynosi 4,63 J/g/h dla próbki z dodatkiem 2,5% PFW po 25,02 godz. Z kolei dla próbki z udziałem 10,0% PFW maksymalną wartość pierwszego pików (4,12 J/g/h) zaobserwowano na krzywej szybkości wydzielania ciepła kompozytu cementowego po 29,73 godzinach. Biorąc pod uwagę drugi pik przepływu ciepła, przy zawartości odpadów od 2,5% do 10% masy cementu w kompozytach, również generuje spadek drugiego pików. Na przykład, dla kompozytów cementowych z 2,5% PFW 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 20 Krzywa 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 ciepła uwalnianego po 1, 7, 24, 48, 72, 120 i 168 godzinach próbek badawczych przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21 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

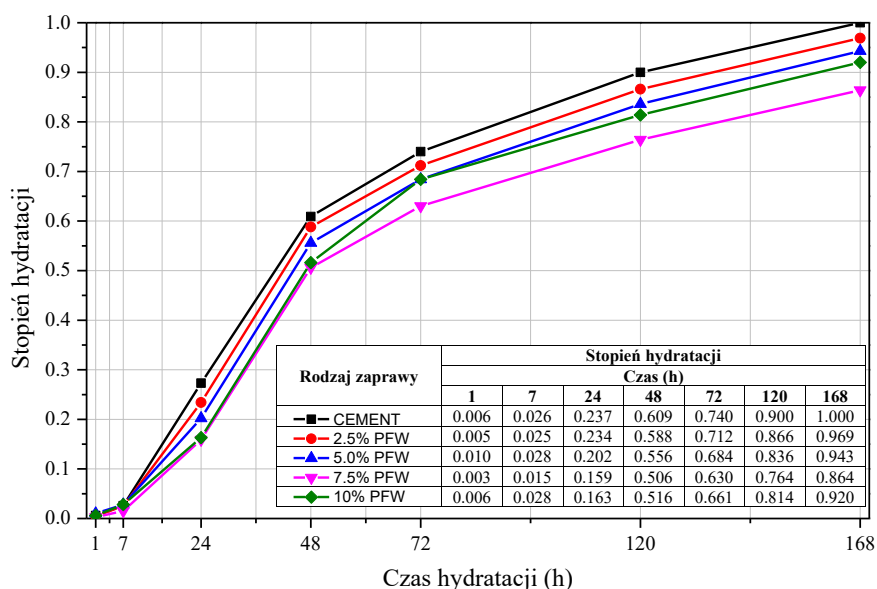
Rodzaj zaprawy	Wartości ciepła hydratacji (J/g)						
	Czas (h)						
	1	7	24	48	72	120	168
0,0% PFW	1,60	6,80	62,94	161,64	196,37	238,85	265,32
2,5% PFW	1,40	6,62	62,15	155,93	189,00	229,72	257,13
5,0% PFW	2,60	7,52	53,62	147,60	181,43	221,70	250,09
7,5% PFW	0,92	3,91	42,28	134,33	167,16	202,72	229,35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

Całkowite skumulowane ciepło hydratacji kompozytów cementowych z udziałem PFW mieści się w przedziale od 257,1 do 229,35 J/g po 168 h (7 dni). Dla próbki kontrolnej wartość ciepła hydratacji wynosi 265,3 J/g. Zawartość miedzi, pochodzącej z odpadów poflotacyjnych, zmniejsza skumulowane ciepło po 24 godzinach. Przykładowo, całkowita utrata ciepła kompozytów cementowych z badanym materiałem wynosi 1,26% (2,5% PFW) i 32,82% (7,5% PFW) w porównaniu z próbką kontrolną po 24 godzinach. Po 168 godz. spadek ciepła wynosi 3,09% (2,5% PFW) i 13,56% (7,5% PFW) w porównaniu z próbką kontrolną. Badania potwierdziły, że zmniejszenie ilości cementu w kompozytach cementowych i proporcjonalny wzrost PFW powoduje zmniejszenie maksymalnego ciepła hydratacji. Wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła i ciepła całkowitego są niższe ze względu na wolniejsze tempo reakcji pucolanowej, wynikające ze składu chemicznego i średnicy cząstek odpadów poflotacyjnych (PFW) w środowisku cementowym.

Na podstawie danych z tabeli 21, wyznaczono stopień hydratacji sporządzonych kompozytów cementowych (rys. 21). Stopień hydratacji badanych próbek dla wyznaczonych wartości obliczono jako stosunek ciepła hydratacji w czasie (t) do ciepła końcowej hydratacji cementu (H_{uc}) [147], jak pokazano w równaniu:

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_{uc}}$$

$H(t)$ to skumulowane ciepło hydratacji całego materiału cementowego w czasie (t), które w tym eksperymencie określono metodą kalorymetrii izotermicznej.

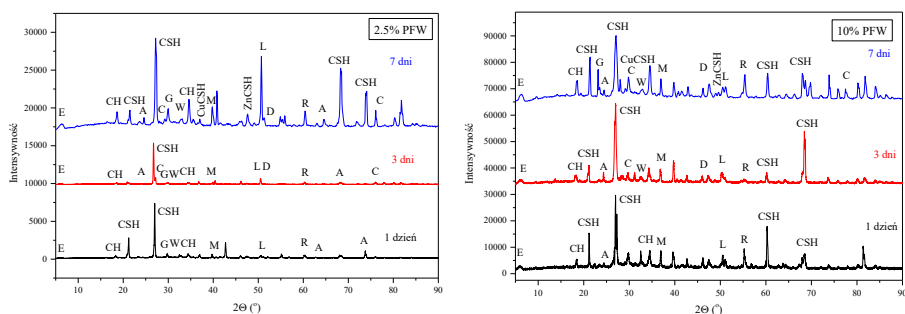


Rysunek 21 Stopień hydratacji kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0% PFW, po 7 dniach (168 godz.) hydratacji, temp. 20°C

Stopień hydratacji próbki kontrolnej na bazie cementu (CEM I 42,5R) po siedmiu dniach przyjęto jako 100%. Wszystkie pozostałe wartości względnego stopnia hydratacji obliczono na podstawie wartości odniesienia. Dla próbek z dodatkiem odpadów poftlotacyjnych rudy miedzi, minimalna wartość stopnia hydratacji dla próbki z 7,5% PFW wynosi 86,4%. Dodanie odpadów PFW do kompozytów cementowych w ilości od 2,5% do 10% masy cementu obniża hydratację we wczesnym wieku ich dojrzewania. Wprowadzony badany odpad do kompozytów cementowych prawdopodobnie spełnia podwójną rolę, dostarcza pierwiastków wspomagających rozwój wytrzymałości w środowisku cementu oraz pełni rolę wypełniacza przestrzeni międzyziarnowych.

11.2. Skład fazowy (XRD) 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°C przedstawiono na rys. 22. Dane te pozwalają na scharakteryzowanie rodzaju produktów hydratacji w zależności od czasu dojrzewania badanych próbek.



Rysunek 22 Dyfraktogramy rentgenowskie produktów hydratacji kompozytów cementowych z 2,5% PFW oraz 10% PFW po 1, 3 i 7 dniach hydratacji, temp. 20°C

Objaśnienie: A – alit ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), L – Belit ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), W – Brownmirellite ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), R – Glinian Trójwapniowy ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), C – kalcyt (CaCO_3), G – gips ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), E – ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), CH – portlandyt ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CSH – uwodnione krzemiany wapnia, M – Peryklaz (MgO), CuCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem miedzi, ZnCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem cynku.

Wyniki badań składu fazowego pokazują, że widoczne piki dyfrakcyjne wskazujące na rodzaj powstawania związku chemicznego w hydratyzujących próbkach po 1, 3 i 7 dniach hydratacji nie ulegają zasadniczej zmianie. Zmianie ulega ich wysokość. Głównymi produktami procesu hydratacji w próbce z udziałem 2,5% PFW są uwodnione krzemiany wapnia (żel C-S-H), oraz pozostałość nie zhydratyzowanej fazy klinkierowej cementu ($\beta\text{-C}_2\text{S}$). Z kolei w próbce z udziałem 10% PFW, po 7 dniach procesu wiązania wykryto uwodnione krzemiany wapnia (żel C-S-H), $\text{CaZn}(\text{SiO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCu}(\text{SiO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ i pozostałość fazy klinkierowej (C_3S). Najwyższą intensywność piku dyfrakcyjnego odznacza się (faza CSH) co wskazuje, że wspomniana faza mineralna jest obecna w znacznej ilości w porównaniu z innymi produktami hydratacji. Pozostałości resztkowe faz klinkierowych ($\beta\text{-C}_2\text{S}$ i C_3S) wynikają głównie z ograniczenia szybkości hydratacji w strukturze kompozytów cementowych spowodowanego pojawieniem się $\text{CaZn}(\text{SiO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ [148], $\text{CaCu}(\text{SiO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ w tym krótkiego czasu wiązania spoiwa cementowego. Ilościowy skład mineralogiczny próbek badawczych, bez oraz z 2,5% i 10% dodatkiem PFW po 1, 3 i 7 dniach dojrzewania przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22 Skład fazowy (% mas.) kompozytów cementowych bez i z dodatkiem 2,5% i 10% PFW po 1, 3 i 7 dniach dojrzewania, temp. 20°C, w/s = 0,45

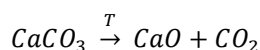
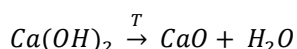
Rodzaj zaprawy	100% CEM I			CEM I + 2,5% PFW			CEM I + 5% PFW			CEM I + 7,5% PFW			CEM I +10,0% PFW		
Nazwa fazy / Wzór chemiczny	Czas hydratacji (dni)														
	1	3	7	1	3	7	1	3	7	1	3	7	1	3	7
	% udział														
Alit 3CaO·SiO ₂	26,3	15,5	9,8	11,0	8,6	3,4	13,7	10,5	4,3	9,1	17,9	9,5	14,5	13,1	6,1
β-Belit 2CaO·SiO ₂	7,7	5,8	2,6	8,7	14,1	19,2	5,4	15,8	10,3	13,0	6,0	9,1	9,2	11,7	12,2
Brownmillerite 4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	6,9	2,7	0,0	7,2	0,9	0,0	6,5	0,3	0,0	6,4	1,2	0,1	5,1	1,4	0,2
Glinian trójwapniowy 3CaO·Al ₂ O ₃	1,7	1,5	0,0	6,2	3,5	1,8	4,5	1,4	0,0	4,8	3,9	0,0	4,5	1,1	0,1
Portlandyt Ca(OH) ₂	5,4	8,5	20,7	1,4	4,0	4,2	1,4	1,9	10,5	1,5	2,5	9,4	1,2	4,0	6,7
Kalcyt CaCO ₃	2,8	2,8	2,7	7,4	7,3	7,3	7,5	7,5	7,6	7,8	7,9	8,0	7,9	8,1	8,1
Gips CaSO ₄ · 2H ₂ O	4,5	4,4	4,1	4,7	4,6	4,6	4,7	4,6	4,3	4,7	4,7	4,5	4,8	4,6	4,4
Dolomit CaMg(CO ₃) ₂	-	-	-	2,6	2,6	2,8	2,7	2,7	2,8	3,1	2,9	3,0	3,1	3,2	3,1
CSH CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	41,7	54,3	56,3	49,1	52,6	52,9	52,7	53,9	54,1	48,1	49,6	49,9	49,3	50,6	53,2
Ettringite Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	2,9	4,5	3,8	1,7	1,8	0,7	0,9	1,4	1,5	1,5	3,4	1,3	0,4	2,2	0,3
Zn-CSH CaZn(SiO ₄)·H ₂ O	-	-	-	-	-	1,9	-	-	2,4	-	-	2,9	-	-	3,1
Cu-CSH CaCu(SiO ₄)·H ₂ O	-	-	-	-	-	1,2	-	-	2,2	-	-	2,3	-	-	2,5

W wyniku reakcji hydratacji spada zawartość faz klinkierowych, a wzrasta zawartość fazy CSH we wczesnym procesie hydratacji materiału wiążącego z udziałem badanego materiału. Przykładowo, najwyższą zawartość fazy CSH w próbkach z zastosowanym odpadem stwierdzono w próbce z udziałem 5,0% PFW. Wraz ze wzrostem zawartości fazy CSH wzrasta również zawartość portlandytu (Ca(OH)_2). Uzyskane wyniki analizy XRD wskazują na wzrost zużycia Ca(OH)_2 próbek wraz z czasem dojrzewania. Zawartość portlandytu osiąga maksymalną wartość po siedmiu dniach dojrzewania w próbce kontrolnej i wynosi 20,7%. Spośród materiałów krystalicznych, pik Ca(OH)_2 wykazuje najwyższą intensywność w próbce. Świadczy to o tym, że aktywne cząsteczki ulegają uwolnieniu i zareagowały z portlandytem po rozpuszczeniu cząstek PFW, powodując częściowe zużycie Ca(OH)_2 . W przypadku próbek zawierających PFW, wyraźne piki dyfrakcyjne CH wszystkich spoiw kompozytowych ulegają zmniejszeniu, co sugeruje zmniejszony stopień hydratacji PFW w spoiwie mineralnym.

Zaobserwowano, że ilość określająca główną fazę klinkierową cementu (C_3S) zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału badanego odpadu (PFW) w stosunku do zaprawy kontrolnej, tabela 22. Zawartość CH zwiększa się po upływie 3 i 7 dni dojrzewania w próbce kontrolnej, co sugeruje, że we wczesnym okresie hydratacji na reakcję PFW wpływa niska wartość pH pochodząca z hydratacji CH z cementu. W próbkach z udziałem PFW ilość CH jest mniejsza w porównaniu do próby kontrolnej. Po pierwsze, efekt rozcieńczenia PFW zmniejszył ilość CH. Po drugie, wiązania chemiczne w aktywnych fazach PFW ulegają zerwaniu w środowisku alkalicznym i są rekombinowane z jonami Ca^{2+} w roztworze porowatym, tworząc bardziej stabilną fazę (C–S–H), co powoduje ciągły spadek CH. Po trzecie, reakcja pomiędzy rozpuszczalnymi jonami Si^{4+} z PFW i CH powoduje zużycie CH, w wyniku wykrystalizowania żelu C–S–H. Jak sugeruje [149], miedź zmienia proces krystalizacji, a tym samym prowadzi do rozkładu C_3S do C_2S . Z kolei obecność cynku wpływa na zmianę zachowania fazy klinkierowej (C_3A). Międzywarstwowe wbudowanie jonów metali ciężkich (Zn^{2+} i Cu^{2+}) w fazie C–S–H lub sorpcja na wewnętrznych powierzchniach krystalitów wydaje się być najbardziej prawdopodobnym mechanizmem podczas tworzenia fazy C–S–H z tymi metalami ciężkimi, co z kolei przekłada się na ciepło hydratacji, analizę składu fazowego kompozytów i wytrzymałość na ściskanie.

11.3. 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. Zaznaczono punkty zerowe drugiej pochodnej funkcji TGA, które są jednocześnie punktami przegięcia funkcji (oznaczają początek i koniec spadku masy). Wyniki badań przedstawiono na rys. 23 oraz w tabeli 23. Zawartość wodorotlenku wapnia wyznaczono na podstawie równania reakcji rozkładu wodorotlenku wapnia, uwzględniając masy cząsteczkowe substratu i produktów:



$$mCa(OH)_2 \text{ (zmierzona)}$$

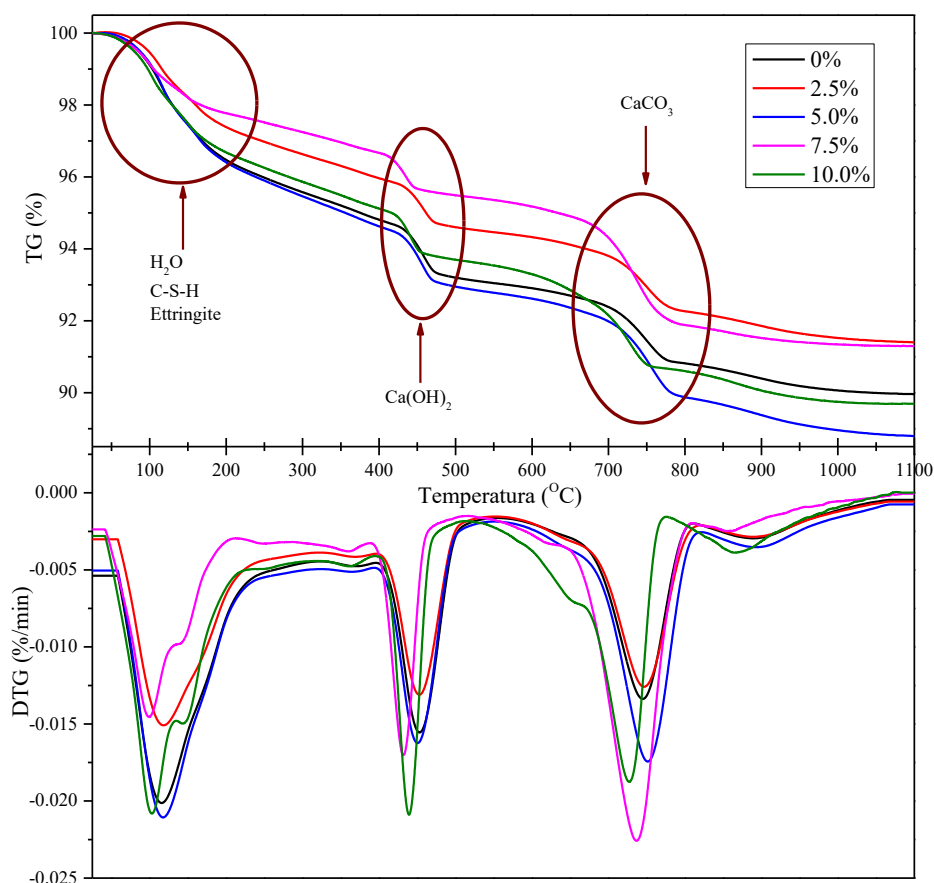
$$= \frac{M Ca(OH)_2}{M H_2O} \cdot \text{utrata masy } Ca(OH)_2 + \frac{M CaCO_3}{M CO_2}$$

$$\cdot \text{utrata masy } CaCO_3$$

$$= \frac{74,09}{18,02} \cdot \text{utrata masy } Ca(OH)_2 + \frac{100,09}{44,01}$$

$$\cdot \text{utrata masy } CaCO_3$$

$$= 4,11 \cdot \text{utrata masy } Ca(OH)_2 + 2,27 \cdot \text{utrata masy } CaCO_3$$



Rysunek 23 Analiza termograwimetryczna (TGA) i pierwsza pochodna funkcji (DTG) próbek, bez udziału i z udziałem PFW po 7 dniach hydratacji

Na przedstawionych krzywych TGA/DTA (rys. 23) zidentyfikowano trzy piki endotermiczne: (1) w temperaturze poniżej 300°C, która reprezentuje utratę wolnej i krystalicznej wody z produktów hydratacji (faza C-S-H); (2) pomiędzy 300 i 600°C, która reprezentuje rozkład CH, który ulega przekształceniu w CaO i H₂O; (3) pomiędzy 600 i 900°C reprezentuje rozkład kalcytu, który ulega rozkładowi w CaO i CO₂ [150].

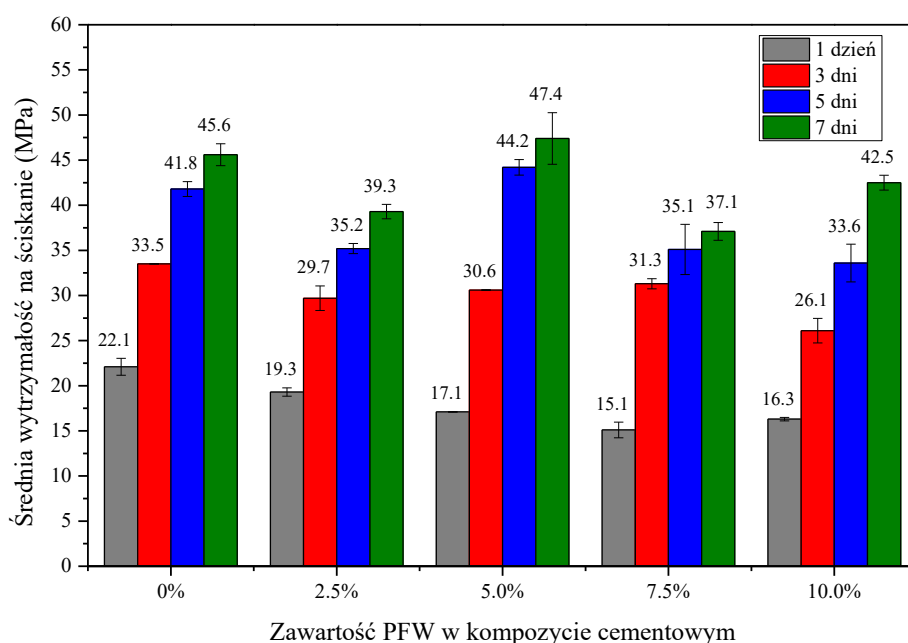
Tabela 23 Zawartość fazy CSH, Ca(OH)_2 , kalcytu oraz całkowita utrata masy w kompozytach cementowych, bez i z udziałem PFW, w zależności od temperatury po 7 dniach dojrzewania

Ilość PFW	Dehydratacja		Dehydroksylacja		Dekarbonatyzacja		Zawartość portlandytu (%)
	Temp, (°C)	Masa (%)	Temp, (°C)	Masa (%)	Temp, (°C)	Masa (%)	
0,0%	25 – 259	4,10	348 – 551	2,17	640 – 843	2,08	13,67
2,5%	25 – 284	3,27	319 – 556	1,89	672 – 840	1,77	11,79
5,0%	25 – 291	4,47	328 – 512	2,13	656 – 812	2,31	14,00
7,5%	25 – 229	2,37	330 – 532	1,67	631 – 791	2,98	13,63
10%	25 – 286	4,03	343 – 575	1,69	670 – 775	1,93	11,33

Pierwsza widoczna utrata masy występuje w zakresie temperatur od 25 do 291°C. Ten spadek przypisuje się odparowaniu wody (resztkowej wody w porach kapilarnych) związaną z strukturą fazy CSH 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_3 . Największą utratę masy, wynoszącą 4,47% (z CSH) i 2,13% (z Ca(OH)_2), zaobserwowano dla próbki z udziałem 5% badanych odpadów, tab. 23. Próbki po 7 dniach dojrzewania wykazały największą zawartość portlandytu (14%) w porównaniu z pozostałymi analizowanymi próbkami. Jedną z możliwych przyczyn wzrostu Ca(OH)_2 jest (przy wysokim pH w matrycy cementowej) generowanie struktury SiO_2 na powierzchni ziaren PFW, które mogą reagować z kryształami Ca(OH)_2 , tworząc dodatkową ilość fazy C-S-H, co może powodować spadek porowatości, w tym poprawę mikrostruktury kompozytu cementowego w wczesnej fazie dojrzewania. Największa utrata masy wskazuje na najwyższą zawartość fazy CSH, która jest bezpośrednio odpowiedzialna za wytrzymałość na ściskanie. Potwierdzają to badania wytrzymałości na ściskanie (rysunek 24) oraz badanie XRD (tabela 23). Wyniki ilościowego oznaczania portlandytu pokrywają się z danymi przedstawionymi w tabeli 22. Różnice sięgają do 11%; które mogą wynikać z metodyki oznaczania oraz złożoności reakcji i procesów przebiegających równolegle i nakładających się, szczególnie podczas analizy termicznej (TGA). 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%.

11.4. Wczesna wytrzymałość na ściskanie w warunkach normowych

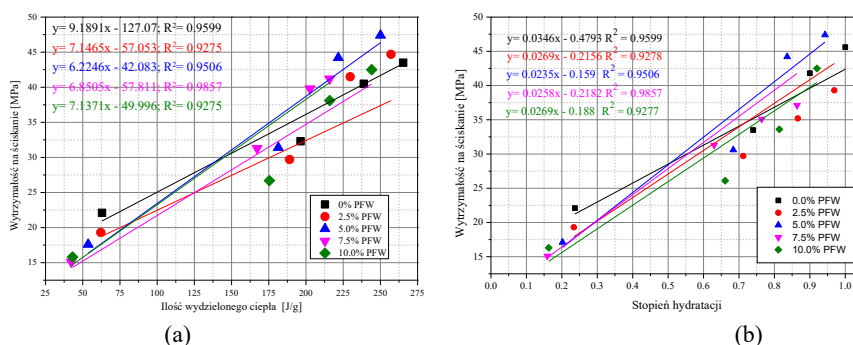
Celem badania jest ocena wpływu odpadów poflotacyjnych rudy miedzi na proces wiązania kompozytów cementowych w początkowym okresie dojrzewania. Badania przeprowadzono w tej samej temperaturze, w której określono ciepło hydratacji przygotowanych próbek, podrozdział 11.1. Wyniki badań średniej wytrzymałości na ściskanie, badane po 1, 3, 5 i 7 dniach dojrzewania, przedstawiono na rys. 24.



Rysunek 24 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 - 22,1MPa. 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. 24. 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% (z 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, wraz ze spadkiem wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych z udziałem badanego odpadu, spada wartość ich ciepła hydratacji, tab. 21. 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 25.



Rysunek 25 Zależność pomiędzy średnią wytrzymałością na ściskanie a: (a) ilością wydzielonego ciepła (b) stopniem uwodnienia kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW po 7 dniach dojrzewania, temp. 20°C

Przedstawione powyżej równania wskazują, że wszystkie współczynniki korelacji krzywych dopasowania kompozytów cementowych przy różnych proporcjach badanego materiału są zbliżone. Nachylenie w równaniach dopasowania wskazuje na zależność między wytrzymałością na ściskanie a wczesnym ciepłem hydratacji. Im większy stopień wpływu, tym większe nachylenie. Współczynniki korelacji tych równań wahają się od 0,9275 (dla 2,5% oraz 10% PFW) do 0,9857 (dla 7,5% PFW), co wskazuje, że jego stopień jest wysoki, co ma istotne znaczenie dla trwałości konstrukcji budowlanych z dodatkami mineralnymi. Z rysunku 25 wynika, że uzyskano dobre korelacje między stopniem hydratacji kompozytów cementowych a wytrzymałością na ściskanie zaprawy dla poziomów wymiany PFW odpowiednio 2,5%, 5,0%, 7,5% i 10%. Wyniki tego

eksperymentu pokazują, że dla konkretnej mieszanki z udziałem badanego odpadu PFW, stopień hydratacji cementu można obliczyć na podstawie testu kalorymetrii izotermicznej.

12. Środowisko korozyjne – woda morska

W celu dokonania oceny odporności korozyjnej kompozytów cementowych, bez i z udziałem poftlotacyjnego odpadu rudy miedzi (PFW) sporządzone próbki o wymiarach 50 x 50 x 50 mm, poddano ekspozycji w środowisku wody morskiej o stężeniu chlorku sodu 3,0%. Jej skład podano w tabeli 24

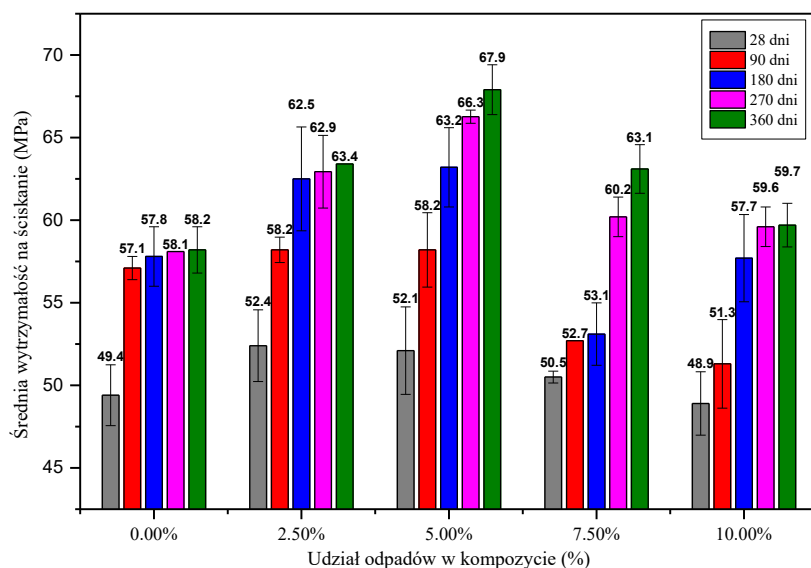
Tabela 24 Skład chemiczny sztucznej wody morskiej

Związek chemiczny		Ilość (g) na 1000g H ₂ O
Chlorek sodu	NaCl	30
Chlorek magnezu – woda (1/6)	MgCl ₂ x 6H ₂ O	6
Siarczan (VI) magnezu – woda (1/7)	MgSO ₄ x 7H ₂ O	5
Siarczan (VI) wapnia – woda (1/2)	CaSO ₄ x 2H ₂ O	1,5
Wodorowęglan potasu	KHCO ₃	0,2

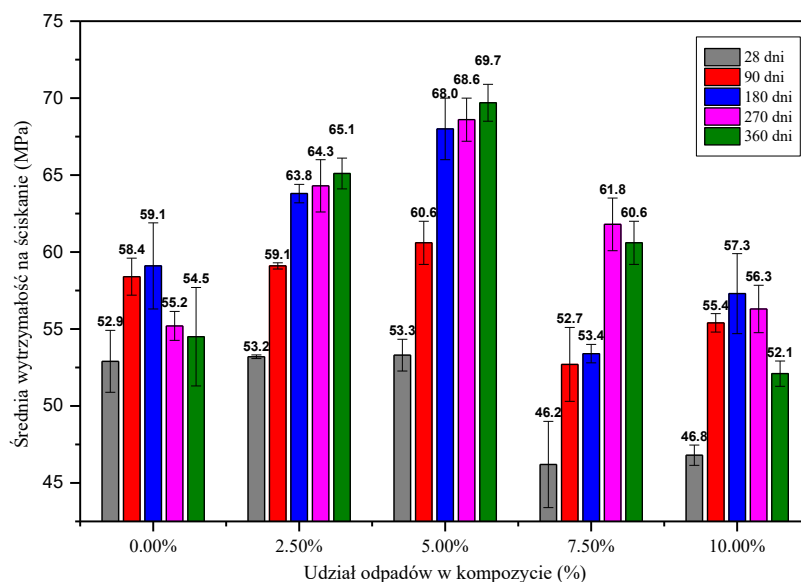
W badaniach wykorzystano próbki po osiągnięciu trwałości normowej (28 dni). Badania realizowano po 28, 90, 180, 270 i 360 dniach ekspozycji w wytypowanym środowisku korozyjnym. Badania zrealizowano dla dwóch warunków temperaturowych: 20°C oraz 10°C. Odporność korozyjną określano jako stosunek wytrzymałości na ściskanie próbek przechowywanych w wodzie morskiej do wytrzymałości próbek kontrolnych przechowywanych w wodzie wodociągowej. Roztwory badawcze wymieniano z częstotliwością co 30 dni.

12.1. 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. 26 oraz 27.



Rysunek 26 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



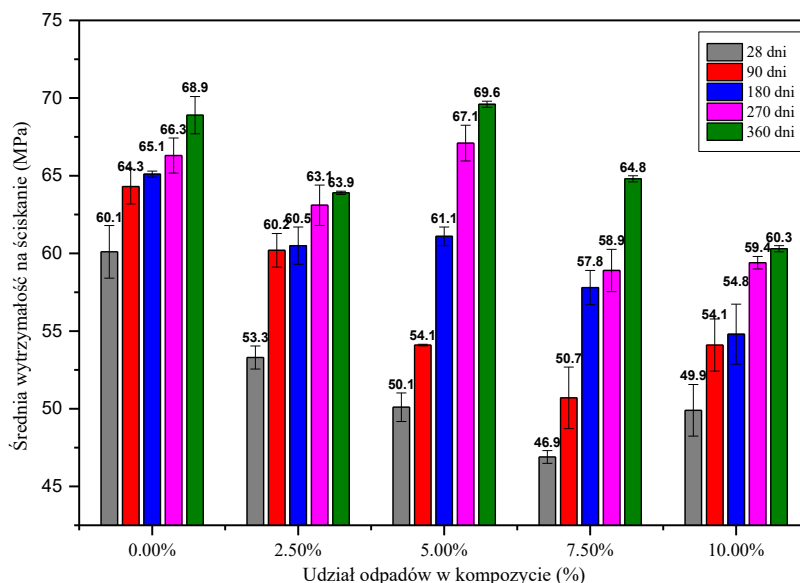
Rysunek 27 Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW w funkcji czasu dojrzewania, środowisko korozyjne – woda morską, temp. 20°C

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. 27). Po 360 dniach przechowywania w środowisku wodnym 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. Biorąc pod uwagę temperaturę (20°C), zaobserwowany 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).

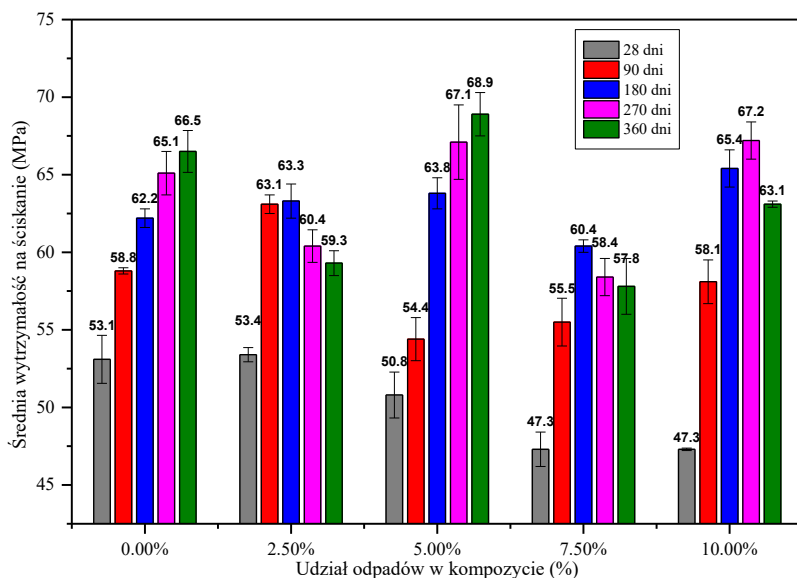
Dane przedstawione na rys. 27 wskazują, że w próbce kontrolnej wytrzymałość na ściskanie maleje po 270 dniach hydratacji w wodzie morskiej. Widoczny jest spadek wytrzymałości na ściskanie wynikający z wnikania jonów chlorkowych w strukturę próbek. Z kolei dodanie odpadu poflotacyjnego rudy miedzi w ilości 2,5% i 5% masy cementu powoduje wzrost wartości wytrzymałości na ściskanie próbek w całym okresie badawczym. Próbkę 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. Zaobserwowany wzrost całkowitej wartości 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%), 27,89% (dla 5%), 11,19% (dla 7,5%) i niższa o 4,40% (dla 10%) 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.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie, próbek bez i z udziałem PFW w ilości od 2,5% do 10% masy cementu, poddanych oddziaływaniu wody morskiej oraz środowiska kontrolnego przechowywanych w temperaturze 10°C przedstawiono na rys. 28 oraz 29. Okres badawczy jest analogiczny jak w przypadku badań korozyjnych w temperaturze 20°C.



Rysunek 28 Wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW w funkcji czasu dojrzewania, środowisko kontrolne – woda, temp. 10°C



Rysunek 29 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. 10°C

Dane przedstawione na rys. 29 wskazują, że temperatura środowiska ma wpływ na rozwój wytrzymałości na ściskanie. W obu środowiskach (kontrolnym i wody morskiej) wyższe wartości uzyskano dla próbek przechowywanych w temperaturze 10°C niż dla próbek przechowywanych w temperaturze 20°C. Przykładowo, średnia wartość dla próbek, z udziałem PFW przechowywanych w środowisku wodnym po 360 dniach waha się od 60,3 MPa do 69,6 MPa, dla 10°C i od 59,7 MPa do 67,9 MPa dla 20°C. Z kolei wartości dla próbek przechowywanych w środowisku wody morskiej po całym cyklu badawczym mieszczą się w przedziale od 57,8 MPa do 68,9 MPa (dla 10°C) i od 52,1 MPa do 69,7 MPa (dla 20°C). Przedstawione dane wskazują, że ekspozycja badanych próbek w temperaturze 10°C powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie po 360 dniach w porównaniu do wartości uzyskanych po 28 dniach dojrzewania odpowiednio o: 14,64% (dla 0% PFW), 19,89% (dla 2,5% PFW), 38,92% (dla 5% PFW), 38,17% (dla 7,5% PFW), 20,84% (dla 10% PFW) w środowisku wodnym oraz o 25,24% (dla 0% PFW), 11,05% (2,5% PFW), 35,63% (dla 5% PFW) 22,20% (dla 7,5% PFW) i 33,40% (dla 10% PFW) w środowisku wody morskiej. Przedstawione dane wskazują, że obniżenie temperatury spowalnia proces hydratacji wiązania, w tym penetrację, rozpuszczanie i krystalizację produktów korozji w strukturze badanych kompozytów cementowych, bez udziału i z udziałem badanego materiału badawczego. Spadek wytrzymałości na ściskanie jest widoczny wraz ze wzrostem udziału odpadu PFW w porównaniu ze

środowiskiem kontrolnym. Najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla próbek kompozytowych z 5% PFW, dla których nie zaobserwowano spadku wartości przez cały okres badania. Wyższą wytrzymałość na ściskanie można przypisać tworzeniu się produktów hydratacji o mniejszym rozmiarze kryształów i lepszym upakowaniu w strukturze badanych kompozytów po 360 dniach ekspozycji na wodę morską. Spadek wytrzymałości (o 4,58%, 3,31% i 6,10%) próbek z udziałem 2,5% i 7,5% (po 270 dniach) oraz 10% PFW (po 360 dniach) zaobserwowano po przechowywaniu w środowisku wody morskiej w temperaturze (10°C) w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla próbek kontrolnych, rys. 29. Podsumowując, odpady poflotacyjne rudy miedzi (w ilości do 5,0% masy cementu) nie wykazują negatywnego wpływu na wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych. Ich obecność zwiększa odporność kompozytów na środowisko korozyjne, zwłaszcza zawierające chlorki.

Wyniki współczynnika odporności korozyjnej kompozytów cementowych, bez i z badanym materiałem wystawionym na działanie wody morskiej, w zależności od temperatury (20°C i 10°C) przedstawiono w tabeli 25. Podane wartości wyrażono jako stosunek wytrzymałości na ściskanie w środowisku korozyjnym (wodzie morskiej) do środowiska kontrolnego (wodzie) w zależności od czasu ekspozycji kompozytów cementowych.

Tabela 25 Współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu PFW, środowisko - woda morska, temp. 20°C i 10°C

Udział PFW (%)	Czas ekspozycji na sztuczną wodę morską									
	28	90	180	270	360	28	90	180	270	360
	20°C					10°C				
0,0	1,07	1,02	1,02	0,95	0,94	0,88	0,91	0,96	0,98	0,97
2,5	1,02	1,02	1,02	1,02	1,03	1,00	1,05	1,05	0,96	0,93
5,0	1,02	1,04	1,08	1,03	1,03	1,01	1,01	1,04	1,00	0,99
7,5	0,91	1,00	1,01	1,03	0,96	1,01	1,09	1,04	0,99	0,89
10,0	0,96	1,08	0,99	0,94	0,87	0,95	1,07	1,19	1,13	1,05

Wyniki badań współczynnika odporności korozyjnej próbek badawczych – bez udziału i z udziałem badanego materiału – wskazują na ich zróżnicowaną podatność na agresję korozyjną w zależności od temperatury. Ekspozycja przez 360 dni w środowisku wody morskiej zmienia wartość współczynnika odporności korozyjnej próbek z PFW w stosunku do próbek kontrolnych, tabela 25. Wyniki sugerują, że kompozyty cementowe z udziałem 2,5% i 5,0% odpadów poflotacyjnych rudy miedzi charakteryzują się wyższą odpornością na działanie wody morskiej przez 360 dni. Z kolei wzrost zawartości

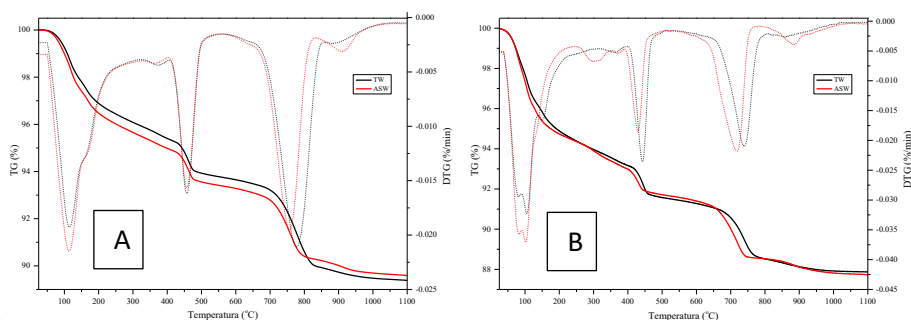
w ilościach 7,5% i 10% PFW masy cementu w próbkach, w tym porowatość struktury ziarnistej odpadu i zachodzące reakcje hydratacji, mają wpływ na spadek odporności korozyjnej w funkcji czasu ekspozycji na środowisko korozyjne w temperaturze 20°C. Po 360 dniach w temperaturze 20°C wartości współczynnika 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). Zmiana temperatury ekspozycji w wodzie morskiej spowalnia powstawanie produktów wiązania hydratacyjnego z badanym materiałem, w tym produktów reakcji korozji. Przykładowo, po 270 dniach (w temperaturze 10°C) odnotowano wyraźny spadek wartości współczynnika korozji dla próbek z udziałem badanego materiału (od 2,5% do 10%) w porównaniu z wartościami uzyskanymi w temperaturze 20°C.

Krystalizacja ekspansywnych związków chemicznych ogranicza porowatość kompozytów cementowych w początkowym okresie poprzez powolne wypełnianie wolnych przestrzeni produktami korozji chlorkowej. Powoduje to wzrost wytrzymałości na ściskanie, a następnie jej spadek. Udział zdeformowanych, kanciastych, ostrych krawędzi cząstek odpadów poflotacyjnych miedzi może poprawiać spójność matrycy cementowej w pierwszej fazie oddziaływania środowiska korozyjnego. Z drugiej strony, tekstura powierzchni cząstek odpadu może osłabiać spójność matrycy cementowej. Konsekwencją tego zjawiska, może być powstawanie wewnętrznych pustek i kanałów kapilarnych w próbkach badawczych, powodując spadek trwałości użytkowych. Przykładem jest wartość wytrzymałości mechanicznej próbek o niższej zawartości odpadu poflotacyjnego (od 2,5% do 5%) która ulega poprawie dzięki pozytywnemu wpływowi badanego materiału. Jednakże, jeśli zawartość przekracza 7,5%, odporność na korozję chlorkową spada. Metale ciężkie, takie jak cynk i miedź, zawarte w odpadach poflotacyjnych rudy miedzi, w wyniku reakcji chemicznych, są prawdopodobnie włączane do fazy krystalicznej CSH i ettringitu, co ogranicza rozwój wytrzymałość na ściskanie.

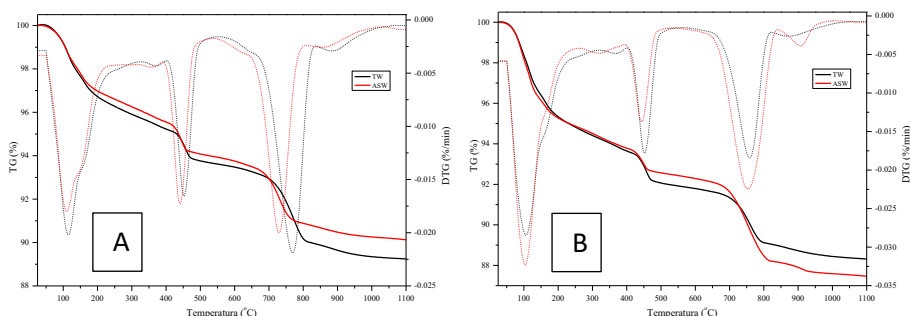
12.2. Analiza (TGA, XRD, SEM) produktów hydratacji kompozytów cementowych

Produkty hydratacji są głównym czynnikiem decydującym o wytrzymałości mechanicznej, w tym odporności korozyjnej próbek badawczych. Zawartość produktów hydratacji w kompozytach cementowych określono poprzez analizę zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 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 (TW) i poddanych oddziaływaniu środowiska korozyjnego – wody morskiej (ASW) dla dwóch temperatur przedstawiono na rysunkach od 30 do 33. Przedstawione krzywe TGA/DTA pokazują trzy strefy utraty masy.

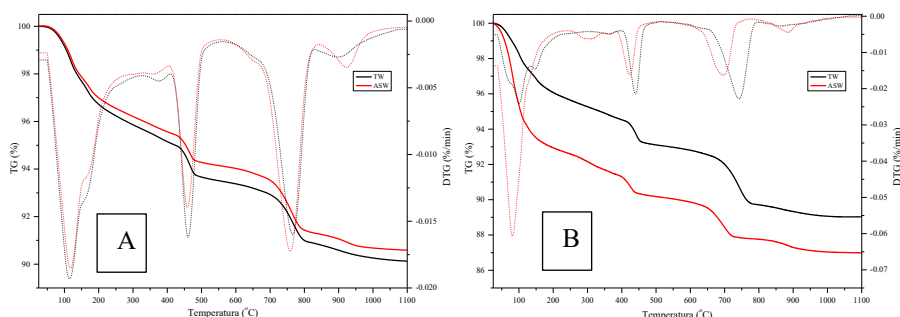


Rysunek 30 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 2,5% PFW po :**(a)** 28 oraz **(b)** 360 dniach przechowywania w środowiskach: TW — woda wodociągowa i ASW — woda morska, temp. 10°C

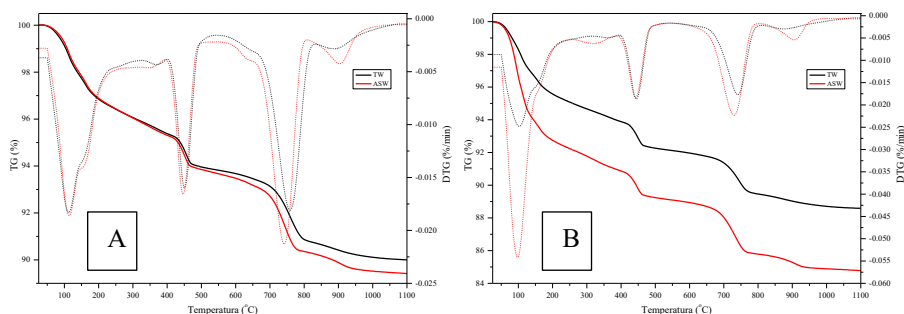


Rysunek 31 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 2,5% PFW po:**(a)** 28 oraz **(b)** 360 dniach przechowywania w środowiskach: TW — woda wodociągowa i ASW — woda morska, temp. 20°C

Biorąc pod uwagę czas ekspozycji, rodzaj środowiska i warunki temperaturowe, wysokość pików jest zróżnicowana. Ilość żelu C-S-H zmienia się ze względu na ilość wprowadzonego odpadu. W związku z tym intensywność pików związanych z utratą masy w wyniku rozkładu żelu C-S-H wzrasta w późniejszych okresach (12 miesięcy), co widać na termogramach DTA. Dehydroksylacja portlandytu jest odpowiedzialna za pik w zakresie temperatur 395–450°C. Ze względu na aktywność badanego materiału w środowisku spoiwa cementowego, pik portlandytu po 28-dniowej ekspozycji w obu temperaturach jest bardziej intensywny niż piki po 360 dniach.



Rysunek 32 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 10% PFW po:(a) 28 oraz (b) 360 dniach przechowywania w środowiskach: TW — woda wodociągowa i ASW — woda morska, temp. 10°C



Rysunek 33 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 10% PFW po:(a) 28 oraz (b) 360 dniach przechowywania w środowiskach: TW — woda wodociągowa i ASW — woda morska, temp. 10°C

Przedstawione efekty (ich wysokość) na rys. 32 i rys. 33 są zauważalnie mniejsze w temp. 10°C w stosunku do efektów zaobserwowanych w temp. 20°C, co wskazuje na powolną reakcję badanego odpadu z środowiskiem cementu w sporządzonych kompozytach cementowych. Zobserwowano, że utrata masy w wyniku hydratacji ettringitu jest wyższa w próbkach badawczych, co może być spowodowane obecnością siarczanu w wodzie morskiej w porównaniu z okresem przechowywania wynoszącym 28 dni. Utrata masy spowodowana dehydroksylacją CH i dekarbonizacją jest stosunkowo niższa, co przypisuje się powolnej karbonatyzacji CH z powodu jonów węglanowych lub wiązania z wolnymi jonami chlorkowymi. Ta zmiana występuje przy mniejszej utracie masy. Efekt w zakresie temperatur 50–400°C jest związany z utratą wody chemicznie związanej w hydratách glinokrzemianu wapnia i hydratách sulfoglinianów wapnia (np. ettringicie i monosiarczanie). Wraz ze wzrostem czasu ekspozycji, ilość produktów hydratacji rośnie wraz z spadkiem zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Efekt jest również

spowodowany ciągłą reakcją jonów chlorkowych z Ca(OH)_2 . Wykryto również piki spowodowane karbonatyzacją. Intensywność i ostrość pików ulega obniżeniu. Na krzywych DTG przedstawionych próbek przechowywanych w wodzie morskiej zaobserwowano dwa nowe piki utraty masy (~310 i 910 °C), które przypisano odpowiednio rozkładowi soli Friedla (FS) - $\text{C}_4\text{AC}_{12}\text{H}_{10}$ i siarczanu sodu.

Zawartość wodorotlenku wapnia (Ca(OH)_2) jest jednym z głównych wskaźników stopnia hydratacji cementu. Do dokładnego określenia zawartości CH w kompozytach cementowych modyfikowanych odpadami poflotacyjnymi zastosowano metodę termogravimetryczną. Zgodnie z krzywymi TGA-DTG, zawartość Ca(OH)_2 w próbkach obliczono dla 0%, 2,5% (min.) i 10% (maks.) PFW po ekspozycji w środowisku kontrolnym i korozyjnym po 28 i 360 dniach, w zależności od temperatury, tabele 26 i 27. Zawartość wodorotlenku wapnia określono, korzystając z równań przedstawionych w podrozdziale 11.3.

W przypadku badanych odpadów obliczona zawartość wodorotlenku wapnia może nie odzwierciedlać wartości rzeczywistej, ponieważ gęstość nasypowa odpadu jest znacznie niższa niż cementu portlandzkiego, a zatem ta sama masa materiału zajmuje znacznie większą objętość. Ponadto, podczas rozkładu termicznego odpadów poflotacyjnych, w ziarnach może znajdować się woda, co może mieć wpływ na wyniki badań.

Tabela 26 Zawartość portlandytu (% wag.) 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 (%)	Typ związku chemicznego	Rodzaj środowiska			
		Woda		Woda morska (3,3%NaCl)	
		28	360	28	360
0,0	Ca(OH)_2 , %	1,63	2,12	1,88	1,87
	CaCO_3 , %	4,04	3,22	3,07	3,62
	Zawartość portlandytu, %	15,87	16,02	14,70	15,90
2,5	Ca(OH)_2 , %	1,49	1,90	1,53	1,60
	CaCO_3 , %	3,36	2,74	2,79	2,81
	Zawartość portlandytu, %	13,75	14,03	12,62	12,95
10,0	Ca(OH)_2 , %	1,73	1,69	1,19	1,41
	CaCO_3 , %	2,57	2,98	2,31	2,04
	Zawartość portlandytu, %	12,94	13,71	10,13	10,43

Efekty obserwowane na krzywych TGA (rysunki 30 i 31) w zakresie temperatur 450–550°C, z maksimum przy ok. 500°C, spowodowany jest utratą masy związanej z

dehydroksylacją $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W badanych kompozytach wodorotlenek wapnia występuje jako krystaliczny portlandyt, ale może również występować w formie amorficznej. Dane przedstawione w tabeli 26 wskazują na rosnącą zawartość wodorotlenku wapnia w badanych kompozytach, gdzie jego zawartość zależy od ilości dodanego odpadu i czasu ekspozycji w środowisku kontrolnym i w wodzie morskiej. Procesy reakcji w badanych próbkach bez i z odpadami poflotacyjnymi, przechowywanych w obu środowiskach mają wpływ na zawartość produktów w spoiwie mineralnym. Przykładowo, ekspozycja po 28 dniach w środowisku wody morskiej próbek z badaniem odpadem powoduje spadek zawartości portlandytu o 8,2% dla 2,5% PFW i o 21,7% dla 10% PFW w porównaniu z zawartością tego produktu w próbkach przechowywanych w środowisku kontrolnym. Po 360 dniach zawartość portlandytu spada odpowiednio o 0,75% (dla próbki kontrolnej), 7,7% dla próbki z 2,5% PFW i 23,9% dla próbki z 10% PFW.

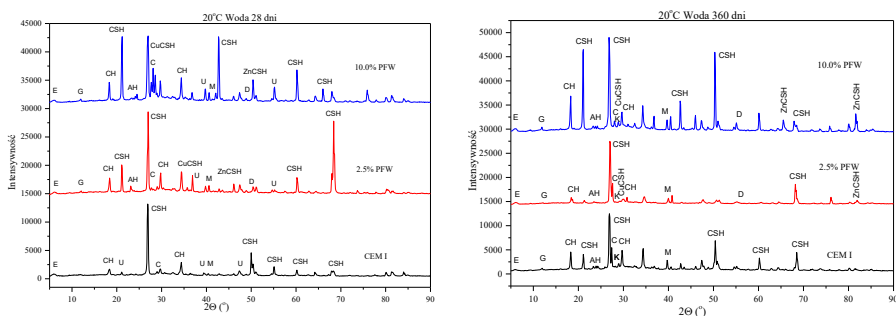
Tabela 27 Zawartość portlandytu (% wag.) w kompozytach cementowych, bez oraz z udziałem 2,5% i 10% PFW środowisku kontrolnym –woda i w środowisku korozyjnym –woda morska, po 28 i 360 dniach, temp. 10°C

Udział PFW (%)	Typ związku chemicznego	Rodzaj środowiska			
		Woda		Woda morska (3,3%NaCl)	
		28	360	28	360
0,0	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,66	2,15	1,64	1,79
	CaCO_3	2,17	3,10	2,68	2,80
	Zawartość portlandytu, %	11,75	15,87	12,82	13,71
2,5	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,69	1,87	1,64	1,40
	CaCO_3	3,46	2,74	2,85	3,92
	Zawartość portlandytu, %	14,80	13,91	13,21	14,65
10,0	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,64	1,90	1,62	1,83
	CaCO_3	2,88	1,89	3,08	3,02
	Zawartość portlandytu, %	13,28	12,10	13,65	14,38

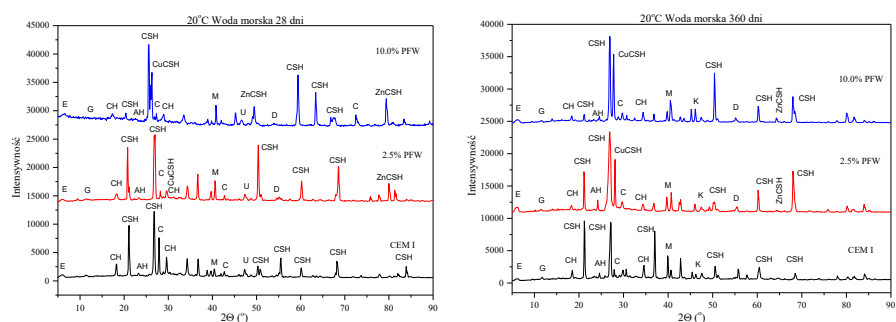
Zmiana temperatury przechowywania w środowisku kontrolnym i korozyjnym ma wpływ na zawartość portlandytu w badanych próbkach. Obniżenie temperatury spowalnia krystalizację produktów reakcji hydratacji próbek kontrolnych po 28 i 360 dniach przechowywania w obu środowiskach. Dodatek materiału badawczego powoduje wzrost zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o 5,1% (dla 2,5% PFW) i 15,9% (dla 10% PFW) po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej w porównaniu z jego zawartością w próbkach przechowywanych w środowisku wodnym. Zastąpienie części cementu

odpadem spowalnia reakcję hydratacji. Z kolei spadek temperatury wpływa na proces krystalizacji powstających produktów reakcji.

Dyfraktogramy XRD zarejestrowano po ekspozycji na wodę morską i środowisko kontrolne kompozytów cementowych bez dodatku oraz z udziałem 2,5% i 10% PFW po 28 i 360 dni, aby określić skład fazowy w próbkach w dwóch temperaturach. Wyniki przedstawiono na rysunkach 34 i 35.



Rysunek 34 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 35 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 morską), temp. 20°C

Objaśnienie: U – niezhydratyzowane fazy klinkierowe, C – kalcyt (CaCO_3), G – gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), E – ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), CH – portlandyt ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CSH – uwodnione krzemiany wapnia, M – Peryklaz (MgO), CuCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem miedzi, ZnCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem cynku, K – siarczan (VI) potasu.

Hydratacja cementu obejmuje konwersję krzemianu trójwapniowego (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. Natomiast CH jest wtórnym produktem hydratacji, który zazwyczaj charakteryzuje się

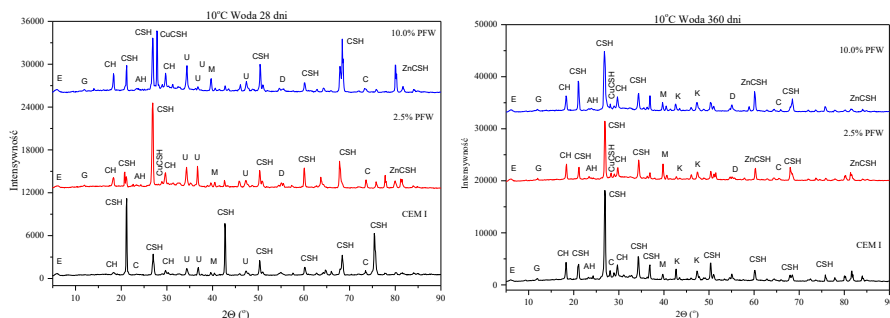
niską stabilnością fazową w agresywnych środowiskach. Interakcje chemiczne tych składników w wodzie morskiej z odpadami mogą zmniejszyć stabilność hydratu i spowodować jego wypłukiwanie, co negatywnie wpływa na długoterminową trwałość materiału. Badania składu fazowego metodą XRD próbek z 2,5% i 10,0% PFW przechowywanych w wodzie wodociągowej w temperaturze 20°C po 28 i 360 dniach wykazały obecność fazy CSH, portlandytu, glinokrzemianów wapnia i ettringitu (rys. 34 i 35). Na wszystkich dyfraktogramach widoczne są charakterystyczne piki CH w pozycjach 18,08°. Choć 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 poftłaczynych 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. 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.

W tabelach 28 i 29 przedstawiono wyniki analizy fazowej próbek, bez oraz z udziałem 2,5% (min.) i 10% (maks.) PFW po 28 i 360 dniach ekspozycji w środowisku kontrolnym oraz w wodzie morskiej przechowywanej w temperaturze 20°C i 10°C.

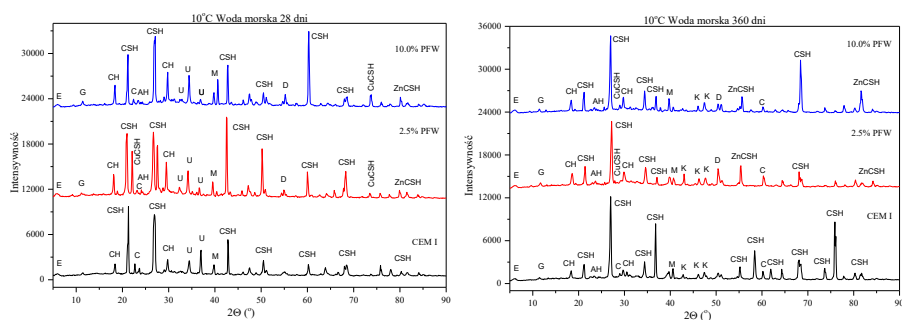
Tabela 28 Skład fazowy kompozytów cementowych po ekspozycji (28 i 360 dni) w wodzie i wodzie morskiej, temp. 20°C

Środowisko	Rodzaj próbki/		Wzór chemiczny / Nazwa związku	Fazy klinkierowe	Portlandyt	CSH	Ettringit	Dolomit	Zn-CSH	Cu-CSH	Peryklaz	Kalcyt	Gips	Siarczan potasu
	Czas hydratacji				Ca(OH) ₂	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ · 26H ₂ O	CaMg(CO ₃) ₂	CaZn(SiO ₄)·H ₂ O	CaCu(SiO ₄)·H ₂ O	MgO	CaCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	K ₂ SO ₄
Woda	100% CEM	28	% zawartość	15,1	17,7	62,7	1,4	-	-	-	0,5	2,6	-	-
		360		-	18,2	68,4	1,9	-	-	-	0,9	2,8	5,5	2,3
	2,5% PFW	28		7,3	16,7	43,7	2,1	2,9	9,2	3,4	0,6	7,5	6,6	-
		360		-	17,1	45,6	2,1	2,1	10,6	4,7	1,3	8,1	5,6	2,8
	10,0% PFW	28		8,9	16,1	40,1	2,3	3,3	9,0	4,9	0,7	7,9	6,8	-
		360		-	16,8	42,4	2,2	2,4	10,2	5,8	1,7	9,2	6,0	3,3
Woda morsa	100% CEM	28		11,2	12,2	71,0	2,9	-	-	-	0,6	2,1	-	-
		360		-	14,9	72,6	2,2	-	-	-	1,4	1,8	5,2	1,9
	2,5% PFW	28		9,4	12,6	42,8	2,1	2,7	10,5	5,9	1,3	7,3	5,4	-
		360		-	13,3	47,3	3,3	2,0	11,1	6,4	1,6	7,4	5,1	2,5
	10,0% PFW	28		7,4	12,1	45,3	1,7	2,6	10,9	6,1	1,5	8,1	4,3	-
		360		-	12,4	46,6	2,2	2,0	11,9	7,4	1,9	8,6	4,1	2,9

Dane przedstawione w tabeli 28 pokazują, że ekspozycja badanych próbek z udziałem PFW w środowisku wody morskiej w temperaturze 20°C zmniejsza zawartość nieprzereagowanych faz klinkieru w kompozytach cementowych. Przykładowo, po ekspozycji (360 dni), widoczne jest całkowite przereagowanie faz mineralnych klinkieru we wszystkich próbkach. Biorąc pod uwagę główne produkty hydratacji, fazę CSH i Ca(OH)_2 , widoczny jest spadek ich zawartości w próbkach od 2,5% do 10% PFW w porównaniu z próbką kontrolną, niezależnie od rodzaju zastosowanego środowiska. Uwodnione krzemiany wapnia – faza CSH powstaje w wyniku reakcji amorficznej szklistej krzemionki z CH powstającym w wyniku hydratacji faz klinkierowych cementu. Obecność tego produktu reakcji hydratacji wpływa na trwałość betonu, zapraw cementowych i kompozytów cementowych narażonych na agresywne środowiska korozyjne. Zastosowanie odpadów poflotacyjnych rudy miedzi jako zamiennika cementu w badanych kompozytach wpływa na zmniejszenie zawartości składnika hydratacyjnego Ca(OH)_2 . Dodatkowo, cząstki materiału badawczego wypełniają przestrzenie między cząstkami cementu w miarę upływu czasu hydratacji, zagęszczając strukturę próbek badawczych i wzmacniając powierzchnię międzyfazową. Udział PFW w ilości 10% masy cementu po 360 dniach przechowywania w środowisku korozyjnym powoduje spadek zawartości dolomitu w porównaniu z próbką przechowywaną w wodzie. Jak sugerują Souza i in. [151], jednym z możliwych wyjaśnień zużycia dolomitu może być proces „dolomityzacji” spowodowany wymianą jonową z Ca^{2+} , Mg^{2+} i CO_3^{2-} w fazie stałej a jonami alkalicznymi (tj. Na^+) w roztworze porowatym, występującym w reakcji alkaliczno-węglanowej. Z kolei metale ciężkie (np. miedź i cynk) w odpadach poflotacyjnych rudy miedzi są włączane w strukturę uwodnionych krzemianów wapnia w wyniku uwodnienia cementu portlandzkiego jako głównego składnika sporządzonych kompozytów cementowych. Dane w tabeli 28 pokazują, że interakcja jonów chlorkowych po 360 dniach wpływa na spadek CSH w fazie z Zn i Cu.



Rysunek 36 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. 10°C



Rysunek 37 Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach dojrzewania w środowisku korozyjnym (woda morską), temp. 10°C

Objaśnienie: U – niezhydratyzowane fazy klinkierowe, C – kalcyt (CaCO_3), G – gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), E – ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), CH – portlandyt ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CSH – uwodnione krzemiany wapnia, M – Peryklaz (MgO), CuCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem miedzi, ZnCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem cynku, K – siarczan (VI) potasu.

Na rysunkach 36 i 37 przedstawiono dyfraktogramy kompozytów cementowych bez i z udziałem 2,5% oraz 10,0% PFW, poddane przechowywaniu w temperaturze 10°C w dwóch środowiskach: wodzie i wodzie morskiej. Zmiana temperatury obu środowisk badawczych ma wpływ na proces kształtowania zawartości poszczególnych faz mineralnych w badanych kompozytach, w zależności od czasu ekspozycji. Biorąc pod uwagę temperaturę (20°C), odnotowano wyższą zawartość np. fazy CSH i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w kompozycie cementowym bez i z udziałem materiału badawczego dla obu środowisk w porównaniu do temperatury 10°C. Spadek temperatury wpływa na krystalizację związków chemicznych.

Tabela 29 Skład fazowy kompozytów cementowych po ekspozycji (28 i 360 dni) w wodzie i w wodzie morskiej, temp. 10°C

Środowisko			Rodzaj próbki/ Czas hydratacji	Wzór chemiczny / Nazwa związku	Fazy klinkierowe	Portlandyt Ca(OH)_2	CSH $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ettringit $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Zn-CSH $\text{CaZn}(\text{SiO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cu-CSH $\text{CaCu}(\text{SiO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Peryklaz MgO	Kalcyt CaCO_3	Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Siarczan potasu K_2SO_4
Woda	100% CEM	28	% zawartość		25,8	12,8	56,7	2,0	-	-	-	0,5	2,2	-	-
		360			-	14,2	68,8	1,3	-	-	-	0,6	2,9	5,3	6,9
	2,5% PFW	28			26,2	16,4	28,6	1,2	2,8	9,3	3,6	0,6	7,1	4,2	-
		360			-	15,5	47,7	0,2	2,7	11,2	5,3	0,9	7,8	3,5	5,2
	10,0% PFW	28			26,6	14,4	27,8	1,8	2,2	9,7	5,1	0,7	7,9	3,8	-
		360			-	13,2	45,1	1,0	2,4	12,4	6,7	1,1	8,5	4,5	5,1
Woda morska	100% CEM	28			24,8	12,8	58,6	1,1	-	-	-	0,6	2,1	-	-
		360			-	13,2	70,8	1,9	-	-	-	0,8	2,2	4,2	6,9
	2,5% PFW	28			25,4	15,7	29,1	1,9	2,6	10,8	2,3	0,8	6,9	4,5	-
		360			-	14,7	47,9	0,8	2,1	12,8	4,1	1,1	7,2	3,9	5,4
	10,0% PFW	28			26,5	14,4	25,5	2,3	2,4	12,3	4,7	1,1	7,6	3,2	-
		360			-	13,3	42,3	1,3	2,0	14,4	8,7	1,3	8,2	3,1	5,4

Ekspozycja w temperaturze 10°C powoduje dla próbek kontrolnej oraz próbek z udziałem 2,5% i 10,0% PFW spadek zawartości fazy CSH odpowiednio o 10,58%, 35,66% oraz 26,76% w porównaniu do zawartości w próbkach dla temperatury 20°C po 28 dniach ekspozycji w środowisku wodnym. Z kolei ekspozycja na środowisko wody morskiej w temperaturze 10°C powoduje spadek zawartości fazy CSH dla próbek z 2,5% i 10% PFW odpowiednio o 40,28% i 46,59% (po 28 dniach) oraz o 0,12% i 0,76% po 360 dniach, w porównaniu z zawartością tego produktu reakcji w próbach przechowywanych w temperaturze 20°C. Wyniki zawartości portlandytu są zgodne z danymi uzyskanymi z analizy XRD. Różnice wynikają z metodyki oznaczania oraz przebiegu wielu reakcji jednocześnie, szczególnie w przypadku analizy termicznej (TGA).

Stosunek (ET/CSH 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 temperaturze 20°C i 10°C, w zależności od rodzaju środowiska przedstawiono w tabeli 30.

Tabela 30 Stosunek ET/CSH i ET/CH kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem 2,5% (min.) i 10% (maks.) PFW po 360 dniach w zależności od rodzaju środowiska, temp. 20°C

Zawartość badanego materiału	Rodzaj środowiska	Stosunek	
		ET/CSH ^{*)}	ET/CH ^{*)}
0% PFW	Woda	0,0278	0,1044
	Woda morska	0,0303	0,1477
2,5% PFW	Woda	0,0345	0,1228
	Woda morska	0,0509	0,2481
10,0% PFW	Woda	0,0377	0,1310
	Woda morska	0,0334	0,1774

^{*)} ET – ettringit; CSH – uwodniony krzemian wapnia, CH – portlandyt

Wyniki badań przedstawione w tabeli 30 wskazują, że stosunek ettringitu do CSH 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. 28) i najwyższy współczynnik odporności korozyjnej – 1,03 (tab. 25) 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/CSH i ET/CH, tym wyższa odporność na korozję.

Tabela 31 Stosunek ET/CSH i ET/CH kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem ,5% (min.) i 10% (max.) PFW po 360 dniach w zależności od rodzaju środowiska, temp. 10°C

Zawartość badanego materiału	Rodzaj środowiska	Stosunek	
		ET/CSH ^{*)}	ET/CH ^{*)}
0% PFW	Woda	0,0189	0,0915
	Woda morska	0,0268	0,1439
2,5% PFW	Woda	0,0031	0,0129
	Woda morska	0,0123	0,0544
10,0% PFW	Woda	0,0152	0,0758
	Woda morska	0,0199	0,0977

^{*)} ET – ettringit; CSH – uwodniony krzemian wapnia, CH – portlandyt

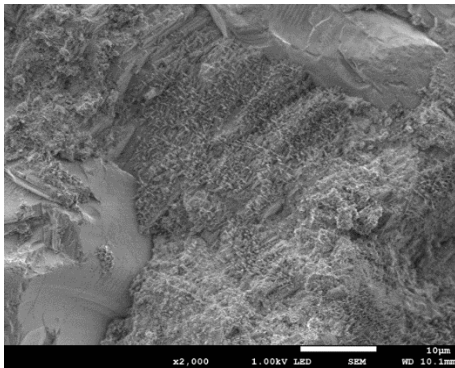
Niższa temperatura (10°C) ma wpływ na stosunek zawartości ettringitu do fazy CSH i zawartości CH. Wartości przedstawione w tabeli 31 są niższe od uzyskanych dla próbek przechowywanych w temperaturze 20°C (tab. 30). Przykładowo wartości stosunku (ET/CSH) dla próbek narażonych na środowisko korozyjne w temperaturze 10°C są niższe od 20°C odpowiednio o 12,31%, 89,49% i 42,15%. Podobną zależność zaobserwowano dla stosunku (ET/CH). Wpływ niższej temperatury spowalnia procesy korozyjne zachodzące w strukturze badanych kompozytów pomiędzy poszczególnymi składnikami. Biorąc pod uwagę środowisko wody morskiej, wyniki badań wskazują, że jony Cl⁻ dyfundują do struktury próbek zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w niskiej temperaturze ze względu na swój stosunkowo wysoki współczynnik dyfuzji. Dane przedstawione w tabeli 30 i tabeli 31 sugerują, że stosunki ET/CSH i ET/CH dobrze korelują z uzyskanymi wytrzymałościami na ściskanie, współczynnikiem odporności na korozję i składem chemicznym w zależności od rodzaju środowiska korozyjnego i ilości materiału badawczego jako zamiennika cementu w kompozytach cementowych.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że skład chemiczny badanych odpadów, w zależności od temperatury, 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.

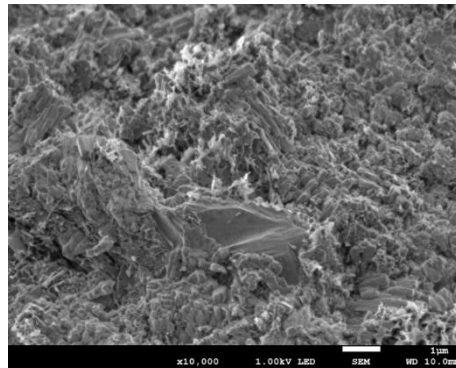
Wyniki badań struktury (SEM) w połączeniu z analizą składu chemicznego (EDS) kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem PFW w ilości 2,5% (min.) oraz 10%(max.) po ekspozycji w środowisku wody morskiej po 360 dniach w zależności od warunków temperaturowych przedstawiono na rys. 38 oraz w tab. 32.

Temperatura 20°C

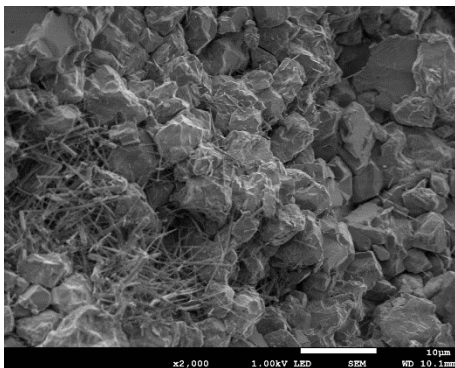


(A)

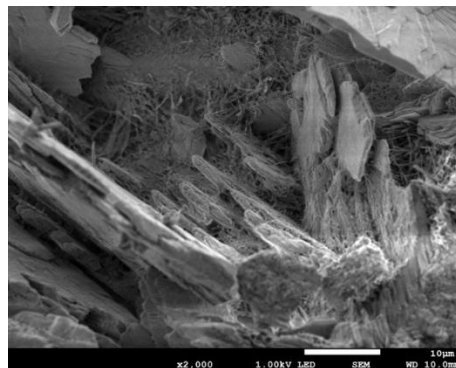
Temperatura 10°C



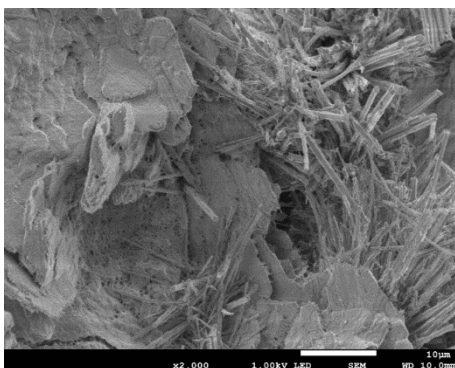
(D)



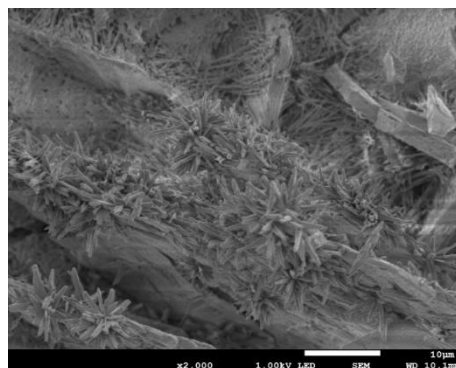
(B)



(E)



(C)



(F)

Rysunek 38 Obraz mikroskopowy SEM kompozytów cementowych z (A) 0% PFW, (B) 2,5% PFW i (C) 10% PFW, temp. 20°C oraz (D) 0% PFW, (E) 2,5% PFW i (F) 10% PFW temp. 10°C, po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej

W wyniku oddziaływania wody morskiej po 360 dniach, struktura próbek bez udziału materiału badawczego (rys. 38a, rys. 38d) w zależności od temperatury przechowywania zdominowana jest głównymi produktami hydratacji cementu. Widoczna jest drobnokrystaliczna struktura m.in. fazy CSH, heksagonalne kształty portlandytu oraz wtrącenia sieci krystaliczne ettringitu. Biorąc pod uwagę próbki kontrolne bez udziału PFW, woda morska oddziałuje na kompozyty cementowe, początkowo przyspieszając hydratację i zwiększając wczesną wytrzymałość. Przyspieszone wiązanie może być spowodowane dyfuzją jonów chlorkowych do początkowych produktów hydratacji, ze względu na stosunkowo mniejszą liczbę jonów chlorkowych niż jonów wodorotlenowych w strukturze badanych próbek. Te początkowe produkty hydratacji działają jak warstwa pasywująca na powierzchni cząstek cementu. Jednak jony chlorkowe osłabiają lub niszczą tę warstwę pasywującą podczas reakcji z wodą, przyspieszając rozpuszczanie produktów hydratacji (takich jak krzemian trójwapniowy) i zwiększając szybkość hydratacji cementu. Flokulacja cząstek cementu zachodzi, gdy jony wchodzą w kontakt z wodą. Z drugiej strony, chlorki mają ładunek ujemny. Dlatego, gdy chlorki dostają się do kompozytów cementowych poprzez wodę morską, aniony te są absorbowane na powierzchni cząstek cementu, powodując ich ładunek ujemny. Zjawisko to prowadzi do deflokulacji i dyspersji cząstek cementu oraz zwiększa jego hydratację. Ponadto, sól NaCl w wodzie morskiej może reagować z Ca(OH)_2 obecnym w próbkach badawczych i wytwarzać chlorek wapnia (CaCl_2), który może działać jako katalizator cementu w początkowym okresie hydratacji i katalizować hydratację faz klinkierowych (C_3S i C_2S). Prawdopodobnie to prowadzi do utworzenia porowatego żelu C–S–H (hydrat krzemianu wapnia) który umożliwia szybszą dyfuzję jonów, co prowadzi do szybkiej hydratacji cementu.

Udział odpadu po flotacyjnego 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. Zmiana temperatury ma wpływ na wielkość wytrączanych kryształów. Przykładowo, w temperaturze niższej (10°C) widoczna jest struktura kryształów o mniejszych wymiarach w stosunku do rozwoju kryształów w strukturze próbek przechowywanych w temperaturze 20°C . 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 32 Skład chemiczny (EDS) kompozytów cementowych bez dodatku i z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej w zależności od temperatury: 20°C i 10°C

Rodzaj próbki	Zawartość pierwiastka, [%]							
	Ca	Si	Al	Fe	Na	Mg	K	S
Temperatura	20°C							
100% CEM I	40,87	50,83	2,17	1,86	0,33	0,62	0,40	1,34
2,5%PFW+CEM I	44,74	46,17	2,65	2,13	0,36	0,61	0,4	1,45
10%PFW+CEM I	46,30	44,23	2,50	2,13	0,38	0,62	0,44	1,39
Temperatura	10°C							
100% CEM I	46,26	43,24	3,23	2,26	0,66	0,73	0,86	1,46
2,5%PFW+CEM I	54,32	35,04	3,00	2,37	0,63	0,71	0,75	1,42
10%PFW+CEM I	62,95	26,10	2,99	2,53	0,61	0,70	0,52	1,37

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 oraz warunków temperaturowych. W temperaturze 10°C próbki badawcze wykazują niższą zawartość jonów krzemu oraz wyższą zawartość jonów wapnia w stosunku do próbek przechowywanych w temperaturze 20°C. Zaobserwowane zjawisko wynika z faktu, że spadek temperatury spowalnia procesy hydratacji spoiwa mineralnego w sporządzonych kompozytach cementowych. Wprowadzenie materiału badawczego, ze względu na jego skład chemiczny, sprzyja wzrostowi rozpuszczania jonów wapnia w fazie ciekłej hydratyzujących kompozytów cementowych ograniczając tempo rozwoju fazy CSH, a jednocześnie ze względu na drobnokrystaliczny charakter produktów hydratacji szczelnie wypełnia przestrzenie międzyziarnowe próbek badawczych. Z kolei wzrost temperatury (20°C) przesuwa reakcje hydratacji w kierunku większej ilości wytrącenia fazy CSH, ograniczając dyfuzję jonów chlorkowych. Prawdopodobnie dochodzi spadku absorpcji kapilarnej kompozytów cementowych, co może być spowodowane wypełnieniem porów próbek badawczych solami mineralnymi obecnymi w wodzie morskiej.

12.3. Podsumowanie

Agresja wody morskiej negatywnie wpływa na powstawanie produktów ekspansywnych, krystalizację soli i rozpuszczanie hydratów. Ma również korzystne skutki, takie jak zagęszczenie struktury porów i przyspieszenie hydratacji. Przewaga pozytywnego lub negatywnego wpływu wody morskiej decyduje o wpływie wody morskiej na trwałość materiałów cementowych. Analizując wyniki badań kompozytów cementowych z odpadami poflotacyjnymi rudy miedzi, które poddano działaniu roztworu wody morskiej w dwóch temperaturach (20°C i 10°C) przez 360 dni, można wyciągnąć następujące wnioski:

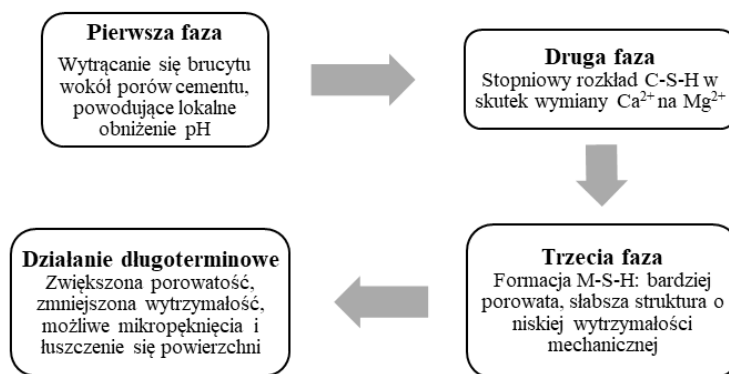
- Najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie po 360 dniach ekspozycji na wodę morską odnotowano dla próbki z 5% PFW. Wartość ta wzrosła o 19,8% (20°C) i 18,4% (10°C) w porównaniu z próbkami przechowywanymi w środowisku kontrolnym.
- Udział 10% PFW po 360 dniach ekspozycji na środowisko korozyjne w temperaturze 20°C powoduje spadek o 10,5%, a w temperaturze 10°C wzrost o 8,4% wartości wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z próbką kontrolną.
- Najwyższe wartości współczynnika odporności korozyjnej (1,08 i 1,19) uzyskano dla próbki z 5% PFW (w temperaturze 20°C) i 10% PFW (w temperaturze 10°C) po 180 dniach ekspozycji na wodę morską. Po tym okresie zaobserwowano spadek odporności korozyjnej, wynikający z reakcji zachodzących w badanych kompozytach cementowych.
- Związki chemiczne o właściwościach ekspansywnych przyczyniają się do zmniejszenia porowatości kompozytów cementowych w początkowym okresie ekspozycji na środowisko korozyjne poprzez powolne wypełnianie wolnych przestrzeni produktami korozji chlorkowej. Powoduje to początkowy wzrost wytrzymałości na ściskanie, a następnie jej spadek.
- Zmiana temperatury przechowywania w środowisku kontrolnym i korozyjnym wpływa na zawartość portlandytu w badanych próbkach. Obniżenie temperatury spowalnia krystalizację produktów reakcji hydratacji próbek kontrolnych po 28 i 360 dniach przechowywania w obu środowiskach. Badania XRD, TG/DTG oraz SEM potwierdzają obserwowane zjawisko.

- Badany odpad w początkowej fazie wiązania spoiwa mineralnego działa jako wypełniacz (efekt fizyczny) wolnych przestrzeni międzyziarnowych, a następnie, w wyniku zmian chemicznych, jego skład chemiczny wpływa na reakcje chemiczne zachodzące w strukturze badanych próbek.
- Chlorki z wody morskiej reagując z krzemianem trójwapieniowym (C_3A) i/lub gipsem i zużywają powstały portlandyt (CH) w procesie hydratacji cementu, powodując powstawanie produktów takich jak ettringit czy sole Friedla.

Przedstawione dane wskazują, że odpady poflotacyjne mogą stanowić nowe źródło dodatków mineralnych w budownictwie, utrzymując ich optymalny udział bez znaczącego wpływu na spadek wytrzymałości mechanicznej. Wyniki tych badań są nie tylko znaczące, ale i obiecujące. Pokazują, że kompozyty cementowe zawierające miedź pochodzącą z odpadów poflotacyjnych są odporne na korozję w wodzie morskiej. Wyniki te podkreślają potencjał tego typu odpadów, inspirując tym samym dalsze badania w zakresie rozwoju inżynierii materiałowej. Spośród zaprezentowanych testów najbardziej wyróżnia się próbka z 5% dodatkiem PFW. Wskazana ilość stanowi optymalną propozycję jako dodatek do kompozytu cementowego, umożliwiając uzyskanie najlepszej odporności na korozję, bez istotnego pogorszenia wytrzymałości na ściskanie i parametry użytkowe kompozytu.

13. Środowisko korozyjne – siarczan (VI) magnezu

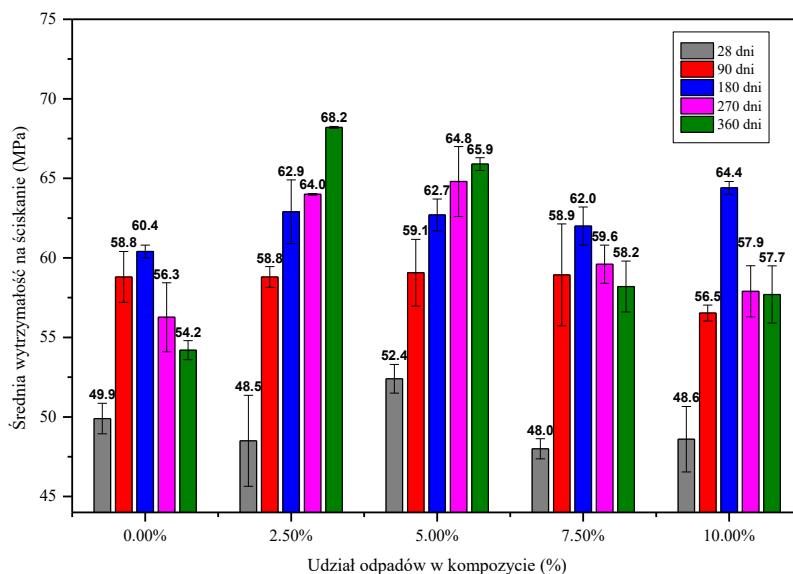
W celu określenia wpływu oddziaływania środowiska korozyjne na sporządzone próbki bez i z udziałem materiału badawczego, sporządzono rozwtór na bazie siarczanu (VI) magnezu o stężeniu - 0,375% wag. $MgSO_4$, gdzie 3,76 g bezwodnego siarczanu magnezu na litr wody (odpowiada średniej zawartości $3000 \frac{mg}{dm^3} SO_4^{2-}$). Stężenie jonów siarczanowych spełnia wymagania PN 206-1 [94] i odpowiada klasie agresywności korozyjnej (XA2) dla gleb i wód gruntowych. Oba środowiska (kontrolne i korozyjne) wymieniano co miesiąc przez okres 12 miesięcy. Badania odporności kompozytów cementowych na działanie siarczanów przeprowadzono analogicznie jak w przypadku wody morskiej w dwóch temperaturach: 20°C i 10°C. Mechanizm zmian zachodzących w wyniku działania siarczanu magnezu przedstawiono na rys. 39.



Rysunek 39 Schemat etapów procesu korozji z udziałem siarczanu magnezu

13.1. Wytrzymałość na ściskanie i współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych

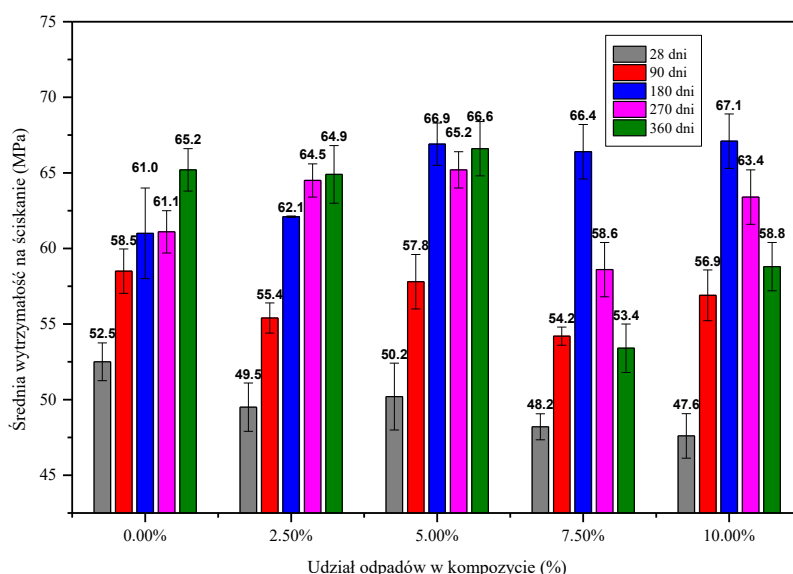
Wytrzymałość na ściskanie jest kluczowym parametrem, który należy wziąć pod uwagę w kontekście oddziaływania siarczanych, dostarczając cennych informacji na temat rozwoju parametrów badanych próbek. Rysunki 40 i 41 przedstawiają średnią wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych bez i z odpadem po flotacyjnym rudy miedzi (PFW) wystawionych na działanie środowiska korozyjnego (MgSO_4) po 28, 90, 180, 270 i 360 dniach ekspozycji, przechowywanych w temperaturze 20°C i 10°C .



Rysunek 40 Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych bez oraz z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW po 28–360 dniach dojrzewania 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, rys. 26). 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 i gips, powoduje zmiany w rozwoju wytrzymałości na ściskanie. Podczas reakcji siarczanowej produkty te wypełniają pory, zagęszczając kompozyty cementowe 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 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.



Rysunek 41 Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych bez oraz z dodatkiem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW po 28–360 dniach dojrzewania w roztworze siarczanu (VI) magnezu (MgSO_4), temp. 10°C

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie pokazują, że po całym cyklu testowym obniżenie temperatury do 10°C (rys. 41) próbek wystawionych na działanie obu środowisk skutkuje wyższymi wartościami średnimi w porównaniu z 20°C (podrozdział 12.1, rys. 26). Dzieje się tak, ponieważ tworzą się produkty hydratacji i korozji, wypełniające wolne przestrzenie międzyziarnowe, zagęszczające strukturę badanych próbek bez powodowania naprężeń wewnętrznych. Przykładowo, po 360 dniach wartości średnie próbek przechowywanych w wodzie w temperaturze 10°C są wyższe o 15,5% (dla 0% PFW), 0,8% (dla 2,5% PFW), 2,4% (dla 5% PFW), 2,6% (dla 7,5% PFW) i 1,0% (dla 10% PFW) w porównaniu z wartościami próbek przechowywanych w temperaturze 20°C. Natomiast w porównaniu do tego samego okresu w środowisku korozyjnym, wartości dla próbek bez oraz z udziałem 5% i 10% PFW są niższe odpowiednio o 16,9%, 1,1% i 1,9%. Jedynie w przypadku próbek z 2,5% i 7,5% PFW średnia wytrzymałość na ściskanie ulega wzrostowi o 4,9% i 8,2%. Biorąc pod uwagę temperaturę 10°C, po 360 dniach ekspozycji na MgSO_4 , średnia wytrzymałość na ściskanie jest niższa odpowiednio o 5,4% (dla 0% PFW), 4,7% (dla 5% PFW), 17,6% (dla 7,5% PFW) i 2,5% (dla 10% PFW), w porównaniu do wartości próbek przechowywanych w wodzie w tej samej temperaturze. Jedynie próbka z 2,5% PFW wykazuje wzrost (o 1,5%) wytrzymałości mechanicznej. Dane przedstawione na rys. 41 wskazują, że wytrzymałość na ściskanie

próbki z udziałem 2,5% PFW wystawionej na działanie MgSO_4 wzrasta przez cały okres badania (360 dni). Prawdopodobną przyczyną jest minimalna reakcja w badanej próbce, gdzie luźna jej struktura, zapewnia więcej miejsca na tworzenie się produktów siarczanowych. W rezultacie produkty reakcji z roztworem korozyjnym mają wystarczająco dużo miejsca na rozwój podczas ekspozycji korozyjnej. Wytworzone ciśnienie wywołane krystalizacją produktów reakcji jest nie wystarczające, aby spowodować naprężenia wewnętrzne, co może skutkować powstawaniem rys w strukturze próbki. Spowolnienie procesu hydratacji przy zawartości PFW powyżej 2,5%, w tym rozwój krystalizacji gipsu i ettringitu, prowadzi do zmniejszenia porowatości i zagęszczenia struktury. Wyniki pokazują, że reakcja siarczanu (VI) magnezu zachodzi znacznie wolniej w niższej temperaturze (10°C) niż w wyższej temperaturze (20°C).

Tabela 33 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 i warunków przechowywania (20°C i 10°C).

Tabela 33 Współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu PFW, środowisko – roztwór siarczanu (VI) magnezu, temp. 20°C i 10°C

Udział PFW (%)	Czas ekspozycji na roztwór siarczanu (VI) magnezu MgSO_4									
	28	90	180	270	360	28	90	180	270	360
	20°C					10°C				
0,0	1,01	1,03	1,04	0,97	0,93	0,87	0,91	0,94	0,92	0,95
2,5	0,93	1,01	1,01	1,02	1,08	0,93	0,92	1,03	1,02	1,02
5,0	1,01	1,02	0,99	0,98	0,97	1,00	1,07	1,09	0,97	0,96
7,5	0,95	1,12	1,17	0,99	0,92	1,03	1,07	1,15	0,99	0,82
10,0	0,99	1,10	1,12	0,97	0,97	0,95	1,05	1,22	1,07	0,98

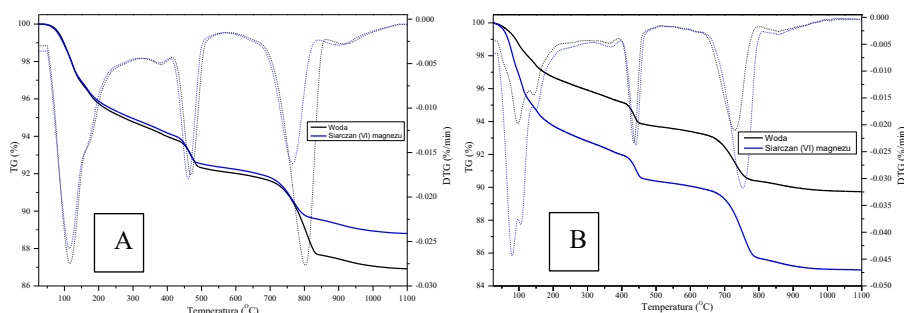
Wyniki badań odporności na korozję pokazują, że kompozyty cementowe z 2,5% udziałem odpadów poflotacyjnych wykazują wzrost odporności na działanie siarczanu (VI) magnezu o 16,1% (w temperaturze 20°C) i 9,7% (w temperaturze 10°C) w ciągu 360 dni, w porównaniu z próbką po 28 dniach. Większa ilość materiału badawczego (5%, 7,5% i 10% masy cementu) powoduje spadek odporności na korozję w czasie, po wystawieniu na działanie środowiska korozyjnego w temperaturze 20°C . 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 temperaturze 20°C) 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.

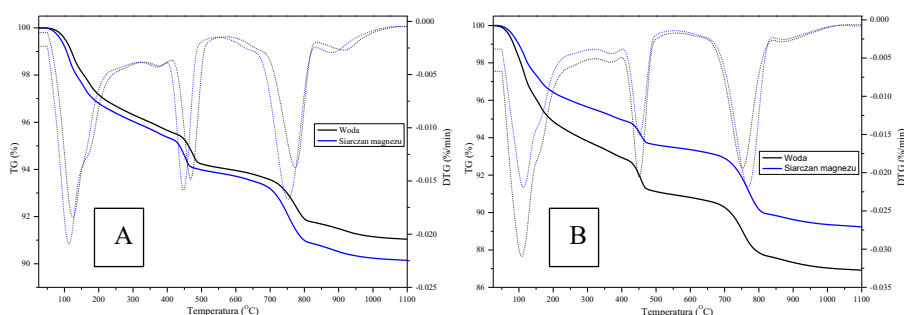
Udział PFW jako zamiennika cementu w kompozycie cementowym znacząco zmniejsza C_3A (efekt rozcieńczenia). Reaguje on z portlandytem (CH), tworząc uwodniony krzemian wapnia (C-S-H), który wspomaga zagęszczanie i zmniejsza przepuszczalność kompozytu. Wzrost udziału PFW powyżej 2,5% prowadzi do obniżenia 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. Podobny proces zaobserwowano w próbkach przechowywanych w temperaturze 10°C. Spadek odporności na korozję zaobserwowano w badanych próbkach po 180 dniach ekspozycji na środowisko korozyjne.

13.2. 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 $MgSO_4$ (roztwór korozyjny) w temperaturze 20°C i 10°C, zastosowano analizę termogravimetryczną (TGA/DTG), rys. 42-45.

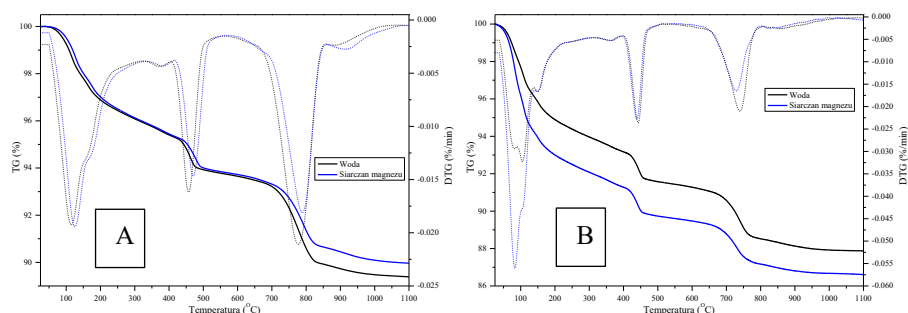


Rysunek 42 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych bez udziału PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu (VI) magnezu), temp. 20°C

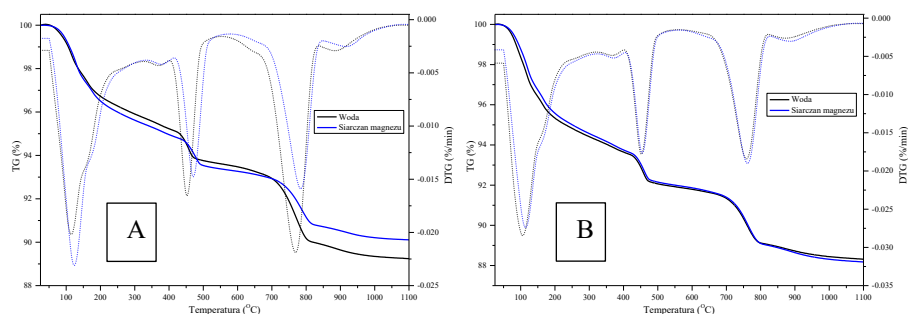


Rysunek 43 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych bez udziału PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu (VI) magnezu), temp. 10°C

Widmo termograwimetryczne próbki kontrolnej (rys. 42A) po ekspozycji na wodę i agresywny roztwór siarczanu (VI) magnezu (rys. 43A) po 28 dniach sprzyja powstaniu pików przy 136,5°C, który dotyczy rozkładu wolnej wody, uwodnionych krzemianów wapnia i ettringitu. Widoczny pik przy 492,5°C jest charakterystyczny dla rozkładu portlandytu (CH). Niska intensywność pików rozkładu portlandytu (rys. 42B) sugeruje, że znaczna ilość portlandytu uległa wymianie, w wyniku dyfuzji $MgSO_4$ w strukturę badanych próbek. Pik przy 794,30°C wynika z rozkładu dolomitu i dehydratacji fazy CSH oraz rozkładu kalcytu ($CaCO_3$). Półkalcynacja, zachodząca w temperaturze 650-750 °C, usuwa dwutlenek węgla z dolomitu. Jak pokazano na rys. 42, zakres temperatur 700–750°C wiąże się z efektem, który rozkłada sieć dolomitu, tworząc węglan wapnia oraz tlenek magnezu. Okres badań (360 dni) i rodzaj środowiska badawczego nie zmieniają zasadniczo rozkładu termicznego produktów hydratacji w próbce kontrolnej; ograniczają natomiast wysokość ich pików, biorąc pod uwagę temperaturę.

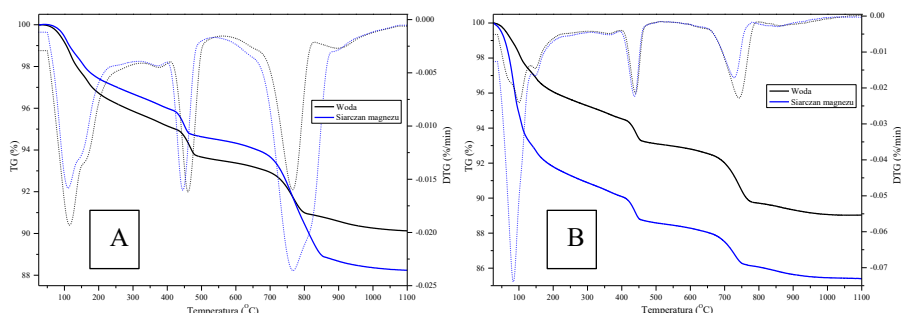


Rysunek 44 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 2,5% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu (VI) magnezu), temp. 20°C

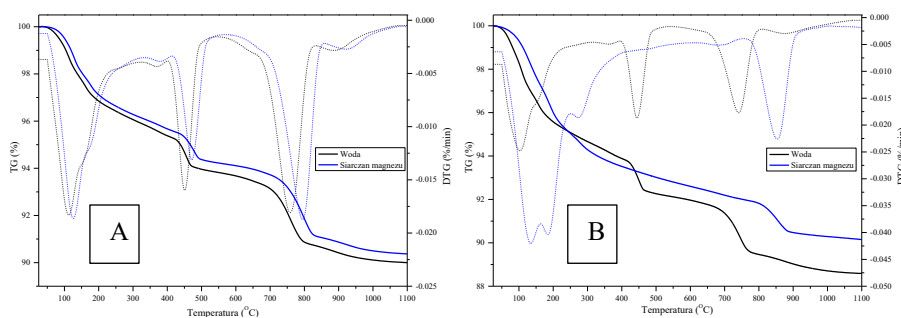


Rysunek 45 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 2,5% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu (VI) magnezu), temp. 10°C

Rysunki 44 i 45 przedstawiają wyniki analizy termograwimetrycznej kompozytu cementowego z 2,5% PFW po ekspozycji na MgSO_4 przez 28 i 360 dni w temperaturze 20°C i 10°C. Pik w temperaturze 146,5°C odpowiada dehydratacji uwodnionych krzemianów wapnia, wolnej wody i ettringitu. Kolejny pik utraty masy występuje w temperaturze około 350°C. Według literatury, ten pik utraty masy przypisuje się przede wszystkim rozkładowi produktu hydratacji $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pik w temperaturze 451,3°C odpowiada początkowi rozkładu termicznego wodorotlenku wapnia i uwodnionych krzemianów wapnia. Krzywe TGA dla wszystkich czterech grup próbek wykazują wyraźne piki absorpcji w temperaturze około 350°C. Ponadto krzywe TG wykazują stały, gładki okres wokół tego zakresu temperatur. Obserwacje te wskazują, że charakterystyczne szczyty odpowiadają rozkładowi wodorotlenku magnezu.



Rysunek 46 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 10,0% udziałem PFW po: (A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu (VI) magnezu, temp. 20°C

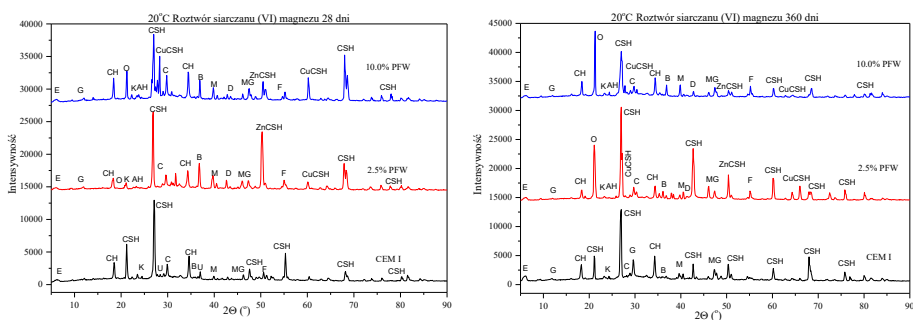


Rysunek 47 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 10,0% udziałem PFW po: (A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczanu (VI) magnezu, temp. 10°C

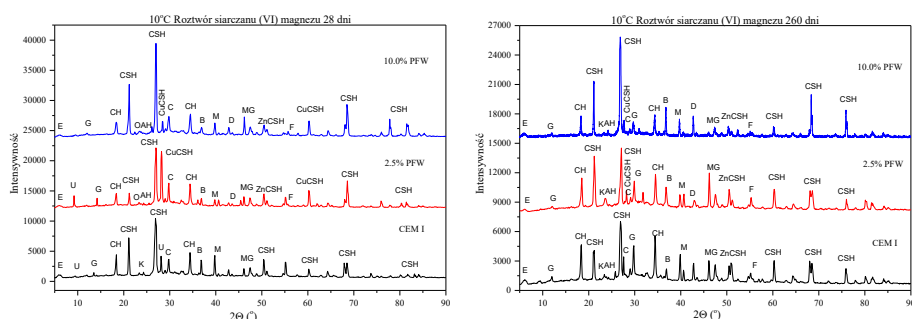
Niższa temperatura (10°C) wpływa na hydratację cementu, zarówno z udziałem, jak i bez udziału materiału badawczego, w tym na ilość powstających produktów reakcji. W środowisku kontrolnym widoczna jest zmiana temperatury rozkładu produktów powstających w środowisku korozyjnym. Czas ekspozycji i rodzaj środowiska wpływają na wysokość pików. Zauważalna jest różnica w wysokościach pików dla próbek przechowywanych w środowisku kontrolnym z 10% zawartością PFW w wodzie w porównaniu z próbkami przechowywanymi w środowisku korozyjnym. Rodzaj rozkładu poszczególnych produktów reakcji jest zbliżony do efektów obserwowanych na rysunkach 46 i 47. Najbardziej istotna różnica w wyglądzie rozkładu termicznego próbek przechowywanych w temperaturze 10°C jest widoczna na rysunku 47B. Ostatni wyraźny pik utraty masy pojawia się w temperaturze 980°C. Ten pik utraty masy przypisuje się rozkładowi termicznemu MgSO_4 , a powstającymi produktami rozkładu termicznego są gazy MgO i SO_3 .

Krzywe TGA-DTG przedstawione na rysunkach 46 i 47 wskazują, że działanie siarczanu (VI) magnezu na próbki, zarówno z, jak i bez PFW, stopniowo redukuje trzy wyraźne piki w porównaniu z krzywymi próbek przechowywanych w środowisku kontrolnym. Warunki temperaturowe wpływają na szybkość hydratacji i krystalizację produktów reakcji korozji, w tym ich ilość i utratę masy podczas analizy termicznej. Badania TGA-DTG wykazały całkowitą utratę masy wynoszącą 15,03%, 13,4% i 14,6% (w temperaturze 20°C) dla próbek bez oraz z 2,5% i 10% PFW po 360 dniach przechowywania w środowisku korozyjnym. W temperaturze 10°C straty wyniosły odpowiednio 10,77%, 11,82% i 14,07%. Przedstawione dane wskazują, że utrata masy próbek po całym cyklu testowym jest większa, co może sugerować większą objętość ettringitu utworzonego w strukturze kompozytów cementowych przechowywanych w temperaturze 20°C.

Na rysunkach 48 i 49 przedstawiono wpływ rodzaju środowiska na skład fazowy (XRD) kompozytów cementowych bez oraz z minimalnym (2,5%) i maksymalnym (10%) udziałem materiału badawczego, określonym po 28 i 360 dniach w dwóch temperaturach.



Rysunek 48 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



Rysunek 49 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. 10°C

Objaśnienie: U – niezhydratyzowane fazy klinkierowe, C – kalcyt (CaCO_3), D – dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), G – gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), AH – anhydryt (CaSO_4), Kordieryt ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), F – Forsteryt (Mg_2SiO_4), MG – magnezyt (MgCO_3), B – brucyt ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), E – ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), CH – portlandyt ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CSH – uwodnione krzemiany wapnia, M – Peryklaz (MgO), CuCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem miedzi, ZnCSH – uwodnione krzemiany wapnia z wbudowanym jonem cynku, K – siarczan (VI) potasu.

Dyfraktogramy XRD na rysunku 48 pokazują, że głównymi wykrytymi fazami są ettringit, dolomit, faza CSH, zarówno z, jak i bez inkorporacji pierwiastków Zn i Cu. 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. Wyraźne piki kalcytu stwierdzono we wszystkich próbkach przy $2\theta = 29,4^\circ$. 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 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 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.

Ilościowy skład fazowy (XRD) badanych próbek, bez i z udziałem 2,5% (min.) i 10% (max.) ilości PFW po 28 i 360 dniach ekspozycji w wybranych środowiskach w dwóch temperaturach, przedstawiono w Tabelach 34 i 35.

Jak pokazano w tabeli 35, spadek temperatury znacząco wpływa na rozwój mikrostruktury, wypełniając przestrzenie międzyziarnowe produktami reakcji ze środowiska wody i MgSO_4 w przygotowanych kompozytach cementowych. Przykładowo, w obu środowiskach (po 360 dniach) obserwuje się spadek zawartości ettringitu w porównaniu ze składem fazowym próbek przechowywanych w temperaturze 20°C , jak pokazano w tabeli 34. Wartości uzyskane w środowisku kontrolnym są niższe o 31,6%, 90,5%, 54,5% oraz o 48,1%, 88% i 73,9% dla środowiska MgSO_4 . Natomiast próbki wystawione na działanie korozji w temperaturze 10°C wykazały wzrost tworzenia się kalcytu (o 42,1%, 8,9% i 1,2%) i gipsu (o 40,5%, 66,7% i 10,5%), a także spadek krystalizacji $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (o 71,4%, 11,4% i 21,7%) i Mg_2SiO_4 (o 19,2%, 65,4% i 94,6%) w porównaniu z temperaturą 20°C .

Wyniki badań wskazują, że temperatura 10°C wpływa na proces hydratacji przez 360 dni, poprawiając mikrostrukturę próbek poprzez promowanie krystalizacji fazy CSH, zarówno z odpadami poflotacyjnymi, jak i bez nich, szczególnie w środowiskach bogatych w siarczany. Natomiast temperatura 20°C , w oparciu o skład fazowy przygotowanych próbek, wykazuje wzrost krystalizacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ponadto próbki w temperaturze 20°C , w porównaniu do próbek w temperaturze 10°C , wykazują wyższą wymianę Ca^{2+} przez Mg^{2+} w żelu C-S-H, co prowadzi do większej degradacji żelu C-S-H spowodowanej przez Mg^{2+} . Tworzenie gipsu wynika głównie z reakcji MgSO_4 z CH i rozkładu żelu C-S-H przez MgSO_4 . Temperatura wpływa na intensywność rozpuszczania i krystalizacji produktów reakcji. Wyższa zawartość $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w próbkach wystawionych na działanie 20°C wskazuje, że dyfuzja Mg^{2+} i stopień przesylenia jonów w strukturze

wzrasta, co sprzyja rozwojowi i krystalizacji $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Jednakże w temperaturze 10°C dyfuzja jonów Mg^{2+} podczas korozji jest ograniczona, co spowalnia proces nasycenia, ograniczając wzrost kryształów $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i zmniejsza ekspansję roztworu korozyjnego.

Analiza SEM-EDS próbek kompozytowych, bez oraz z 2,5% i 10,0% PFW przeprowadzono w celu zbadania mikrostruktury sporządzonych kompozytów po 360 dniach ekspozycji w roztworze MgSO_4 . Wyniki badań przedstawiono na rysunku 50 A-C (temp. 20°C) i rys. 50 D – F (temp. 10°C). Z kolei skład pierwiastkowy mikrostruktury, określony metodą EDS dla badanych próbek w dwóch temperaturach, przedstawiono w tabeli 36.

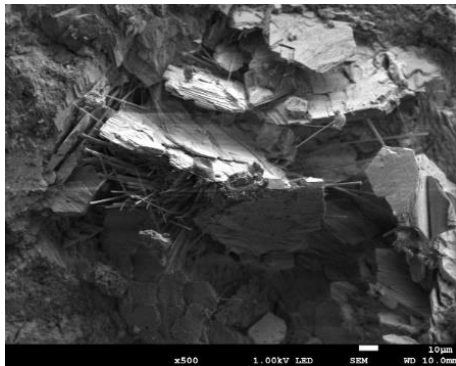
Tabela 34 Skład fazowy (XRD) kompozytów cementowych po ekspozycji przez 28 i 360 dni w roztworze kontrolnym (woda) i w MgSO_4 , temp. 20°C

Rodzaj środowiska		Woda						Roztwór siarczanu magnezu					
Rodzaj próbki		100% CEM I		2,5% PFW		10,0% PFW		100% CEM I		2,5% PFW		10,0% PFW	
Czas hydratacji [dni]		28	360	28	360	28	360	28	360	28	360	28	360
Nazwa fazy/ Wzór chemiczny		Udział [%]											
Niezhydratyzowane fazy klinkierowe		15,1	-	7,3	-	8,9	-	19,3	-	10,0	-	11,8	-
Portlandyt	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	17,7	18,2	16,7	17,1	16,1	16,8	15,3	16,6	12,1	14,2	11,9	12,8
CSH	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62,7	68,4	43,7	45,6	40,1	42,4	42,9	49,2	37,0	41,8	30,3	37,2
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	1,4	1,9	2,1	2,1	2,3	2,2	2,5	2,7	1,7	2,5	2,8	2,3
Peryklaz	MgO	0,5	0,9	0,6	1,3	0,7	1,7	0,5	1,2	0,7	1,1	0,9	1,2
Siarczan (VI) potasu	K_2SO_4	-	2,3	-	2,8	-	3,3	1,8	5,8	1,9	6,8	2,2	7,4
Kalcyt	CaCO_3	2,6	2,8	7,5	8,1	7,9	9,2	2,4	2,2	7,4	7,2	7,5	8,4
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-	-	2,9	2,1	3,3	2,4	-	-	2,8	2,9	3,3	3,5
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	4,3	4,0	4,6	4,1	5,2	-	2,2	1,8	1,2	3,7	3,4
Anhydryt	CaSO_4	-	1,2	2,6	1,0	2,7	0,8	-	1,5	1,2	0,2	1,6	0,4
Brucyt	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-	-	-	-	-	-	4,2	5,6	4,4	3,5	4,8	4,6
Kordieryt	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	-	-	-	-	-	-	2,5	3,8	2,8	2,8	3,1	3,2
Forsteryt	Mg_2SiO_4	-	-	-	-	-	-	7,5	7,8	6,2	5,2	3,9	3,7
Magnezyt	MgCO_3	-	-	-	-	-	-	1,1	1,4	0,8	-	0,9	-
Zn-CSH	$\text{CaZn}(\text{SiO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	9,2	10,6	9,0	10,2	-	-	5,1	6,0	6,4	6,8
Cu-CSH	$\text{CaCu}(\text{SiO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	3,4	4,7	4,9	5,80	-	-	4,1	4,3	4,9	5,1

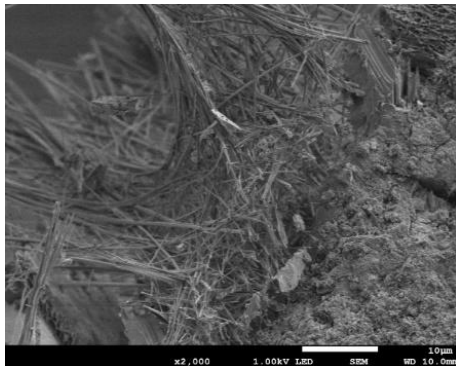
Tabela 35 Skład fazowy (XRD) kompozytów cementowych po ekspozycji przez 28 i 360 dni w roztworze kontrolnym (woda) i MgSO₄, temp. 20°C

Rodzaj środowiska		Woda						Roztwór siarczanu magnezu					
Rodzaj próbki		100% CEM I		2,5% PFW		10,0% PFW		100% CEM I		2,5% PFW		10,0% PFW	
Czas hydratacji [dni]		28	360	28	360	28	360	28	360	28	360	28	360
Nazwa fazy/ Wzór chemiczny		Udział [%]											
Niezhydratyzowane fazy klinkierowe		25,8	-	26,2	-	26,6	-	34,2	-	22,6	-	16,4	-
Portlandyt	Ca(OH) ₂	12,8	14,2	16,4	15,5	14,4	13,2	9,5	17,3	5,1	8,1	3,0	9,3
CSH	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	56,7	68,8	28,6	47,7	27,8	45,1	39,9	56,5	37,2	53,0	43,7	48,4
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ 26H ₂ O	2,0	1,3	1,2	0,2	1,8	1,0	1,7	1,4	2,3	0,3	1,8	0,6
Peryklaz	MgO	0,5	0,6	0,6	0,9	0,7	1,1	0,2	0,7	0,3	1,2	0,5	1,2
Siarczan (VI) potasu	K ₂ SO ₄	-	6,9	-	5,2	-	5,1	1,5	3,8	1,9	3,9	2,2	4,7
Kalcyt	CaCO ₃	2,2	2,9	7,1	7,8	7,9	8,5	3,1	3,8	6,5	7,9	6,8	8,5
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	-	-	2,8	2,7	2,2	2,4	-	-	2,9	2,9	3,1	3,4
Gips	CaSO ₄ · 2H ₂ O	-	3,1	2,2	2,6	2,4	2,9	-	3,7	2,8	3,6	2,9	3,8
Anhydryt	CaSO ₄	-	2,2	2,0	0,9	1,4	1,6	-	1,2	1,7	1,1	1,0	0,4
Brucyt	Mg(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	0,5	1,6	1,7	3,1	3,4	3,6
Kordieryt	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	-	-	-	-	-	-	3,5	2,7	3,1	1,7	3,1	3,1
Forsteryt	Mg ₂ SiO ₄	-	-	-	-	-	-	5,7	6,3	3,9	1,8	0,8	0,2
Magnezyt	MgCO ₃	-	-	-	-	-	-	0,2	1,0	0,4	-	0,4	-
Zn-CSH	CaZn(SiO ₄)·H ₂ O	-	-	9,3	11,2	9,7	12,4	-	-	4,5	7,3	7,4	7,9
Cu-CSH	CaCu(SiO ₄)·H ₂ O	-	-	3,6	5,3	5,1	6,7	-	-	3,1	4,1	3,5	4,9

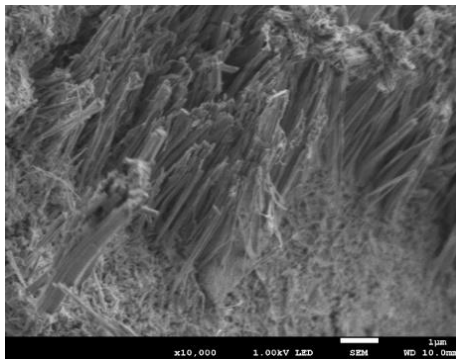
Temperatura 20°C



(A)

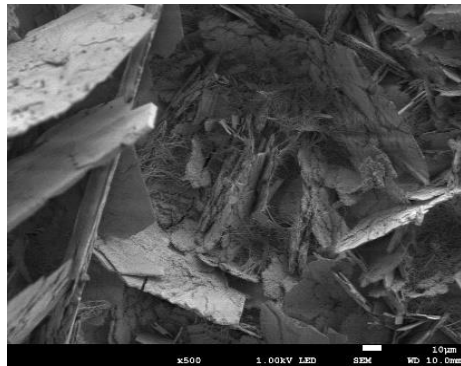


(B)

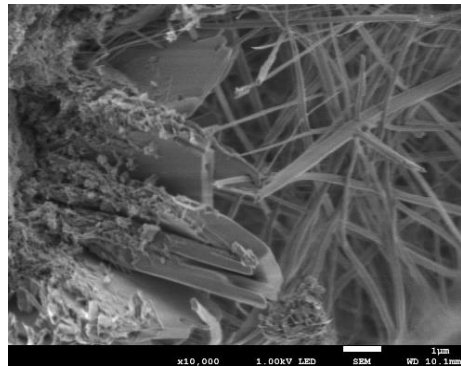


(C)

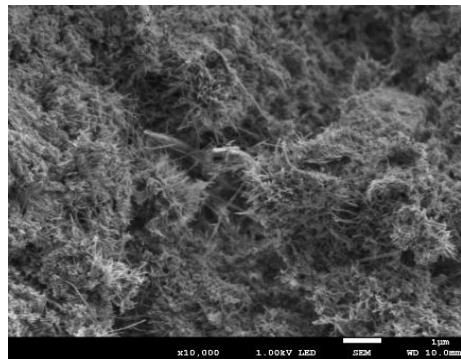
Temperatura 10°C



(D)



(E)



(F)

Rysunek 50 Obraz mikroskopowy SEM kompozytów cementowych z (A) 0% PFW, (B) 2,5% PFW i (C) 10% PFW, temp. 20°C oraz (D) 0% PFW, (E) 2,5% PFW i (F) 10% PFW temp. 10°C, po 360 dniach ekspozycji w środowisku MgSO_4

Ewolucję produktów hydratacji w warunkach korozji w różnych temperaturach można badać, analizując zmiany w mikrostrukturze próbek za pomocą mikroskopu elektronowego (SEM). 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. 50A 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 50A można zaobserwować powstawanie ettringitu i portlandytu w bardziej przeplatający się sposób, co wskazuje na początek ataku siarczanów. Odwrotnie, Rys. 50B i 50C 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°C.

Analiza EDS wykazała, że mikrostruktura obu kompozytów cementowych bez i z badanym materiałem (PFW) 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. Jak pokazano na rys. 50E i 50F, dane wskazują, że badany materiał znacząco wpływa na rodzaj produktów w kompozytach cementowych, a jego ilość odpowiada konkretnym produktom korozji. Próbkę o zawartości 10% PFW po 360 dniach ekspozycji na $MgSO_4$ wykazują spadek zawartości wapnia (Ca) 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 36 Skład chemiczny (EDS) kompozytów cementowych bez dodatku i z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku MgSO_4 w zależności od temperatury: 20°C i 10°C

Rodzaj próbki	Zawartość pierwiastka, [%]							
	Ca	Si	Al	Fe	Na	Mg	K	S
Temperatura	20°C							
100% CEM I	57,19	33,38	3,12	2,97	0,26	0,86	0,49	1,74
2,5%PFW+CEM I	60,52	29,77	3,42	2,86	0,14	0,99	0,76	1,54
10%PFW+CEM I	59,20	30,63	3,58	3,09	0,39	0,84	0,96	1,30
Temperatura	10°C							
100% CEM I	57,59	33,35	3,00	2,78	0,23	0,81	0,54	1,71
2,5%PFW+CEM I	59,96	29,23	3,48	4,16	0,18	0,90	0,47	1,61
10%PFW+CEM I	50,81	36,28	4,85	3,13	0,19	0,84	2,41	1,49

Rozwój korozji w mikrostrukturze próbki z 10,0% PFW jest bardziej intensywny w porównaniu z próbką kontrolną i próbką z 2,5% PFW po 360 dniach ekspozycji na MgSO_4 w temperaturze 10°C. Obecnie produkty hydratacji pozostają zasadniczo stabilne. Główną przyczyną obniżonej wytrzymałości mechanicznej próbek z 10,0% PFW jest tworzenie się produktów korozji przez siarczan magnezu w strukturze. Jak pokazano na rys. 50F, igły ettringitu są gęściej upakowane niż te na rys. 50E. Obniżenie temperatury do 10°C ogranicza kształt kryształów ettringitu do formy powstającej w temperaturze 20°C.

Biorąc pod uwagę obie temperatury, dane dotyczące składu pierwiastkowego przedstawione w tabeli 36 wskazują, że temperatura 10°C ogranicza tworzenie się produktów korozji w strukturze badanych próbek w porównaniu z próbkami przechowywanymi w temperaturze 20°C. Wyraźnym przykładem jest zauważalna różnica w wartościach jonów magnezu i siarki. Próbki po 360 dniach przechowywania w badanych środowiskach wykazują spadek zawartości jonów magnezu i wzrost zawartości jonów siarki w temperaturze 10°C w porównaniu z wartościami zarejestrowanymi w temperaturze 20°C. Sugeruje to spowolnienie procesu formowania się ettringitu i głębszą penetrację w strukturę jonów magnezu. Obserwowane zmiany potwierdzają badania XRD i TG/TGA, jak pokazano w tabelach 34 i 35 oraz rysunkach 44-47. Próbki przechowywane w temperaturze 20°C wykazują wyższą zawartość jonów wapnia i niższą zawartość jonów krzemu po 360 dniach ekspozycji na MgSO_4 . Obecność miedzi pochodzącej z odpadów poflotacyjnych w materiale badawczym nasila proces hydratacji, aktywnie uczestnicząc w reakcji. Zawartość 2,5% PFW cementu w badanych kompozytach nie powoduje znaczących ilości produktów korozji w porównaniu z

próbkami z 10% PFW. Badanie mikroskopowe (SEM) potwierdzają obecność ettringitu, którego wygląd i ilość zależały od warunków temperaturowych.

Testy przeprowadzone w temperaturze 10°C wskazują, że po 360 dniach w środowisku MgSO_4 stosunek Mg/Si spada w porównaniu z próbkami przechowywanymi w temperaturze 20°C. Dla próbek bez oraz z 2,5% i 10,0% dodatkiem PFW stosunki te wynoszą odpowiednio: 0,024, 0,031 i 0,023 w temperaturze 10°C oraz 0,026, 0,033 i 0,027 w temperaturze 20°C. Przy stosunkowo niskiej dawce PFW (np. 2,5% wag.), degradacja żelu C-S-H atakowanego przez MgSO_4 rośnie, ale pozostaje na stosunkowo niskim poziomie (rys. 50). Z drugiej strony, poprawa zwartości może być bardziej zauważalna ze względu na reakcję badanego materiału z cementem, która skutecznie ogranicza wnikanie zewnętrznych jonów siarczanowych. W rezultacie, straty wytrzymałości próbek wywołane przez MgSO_4 są niższe niż w przypadku odpowiednich próbek kontrolnych i kompozytów cementowych z 10,0% dodatkiem PFW. Przy wysokim współczynniku zastąpienia PFW (10% wag.), dyfuzja MgSO_4 do próbek jest dodatkowo ograniczona ze względu na ciągły spadek porowatości i przepuszczalności. Jednakże, degradacja żelu C-S-H atakowanego przez MgSO_4 znacząco wzrasta przy wysokim dawkowaniu PFW. Ponadto, SO_4^{2-} również zakłóca powstawanie żelu C-S-H i niszczy kryształy CH.

13.3. Podsumowanie

Agresja zarówno jonów siarczanowych z udziałem jonów magnezu wpływa negatywnie na kompozyty cementowe. Niezależnie czy z dodatkiem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi, czy też bez nich widoczny jest wyraźny wpływ środowiska korozyjnego na trwałość kompozytów. Analizując wyniki badań kompozytów cementowych z miedzią odpadową poflotacyjną (PFW), które poddano działaniu roztworu siarczanu magnezu w dwóch temperaturach (20°C i 10°C) przez 360 dni, można wyciągnąć następujące wnioski:

- Częściowe zastąpienie (2,5% i 5% mas.) cementu materiałem badanym w kompozytach cementowych znacząco ogranicza ekspansję indukowaną przez działanie siarczanu magnezu. Najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie po 360 dniach, w temperaturze 20°C i ekspozycji na roztwór siarczanu (VI) magnezu odnotowano dla próbki z 2,5% PFW (68,2MPa). Wartość ta wzrosła o 25,83% w porównaniu z próbkami przechowywanymi w środowisku kontrolnym. W temperaturze (10°C), po 360 dniach ekspozycji na środowisko

korozyjne najwyższą wytrzymałość uzyskała próbka zawierająca 5,0% PFW (66,6MPa). Wartość ta wzrosła o 2,15% w porównaniu z próbkami przechowywanymi w środowisku kontrolnym, dla tej samej temperatury.

- Udział 10% PFW po 360 dniach ekspozycji na środowisko korozyjne w temperaturze 20°C powoduje wzrost o 6,46%, a w temperaturze 10°C spadek o 9,82% wartości wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z próbką kontrolną.
- Najwyższe wartości współczynnika odporności korozyjnej 1,22 uzyskano dla próbki zawierającej 10,0% PFW w temperaturze 10°C, po 360 dniach ekspozycji oraz 1,17 dla próbki zawierającej 7,5%PFW w temperaturze 20°C, po 180 dniach ekspozycji na środowisko korozyjne.
- Związki chemiczne o właściwościach ekspansywnych przyczyniają się do zmniejszenia porowatości kompozytów cementowych w początkowym okresie ekspozycji na środowisko korozyjne poprzez powolne wypełnianie wolnych przestrzeni produktami korozji siarczanowej i magnezowej. Przykładami takich związków jest kordieryt ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), forsteryt (Mg_2SiO_4) i brucyt ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Powoduje to wzrost wytrzymałości na ściskanie, a następnie jej spadek.
- Obrazy SEM pokazują, że 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. Próbki z PFW wykazują większą ilość kryształów igłowatych, co wskazuje na powstawanie ettringitu. 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°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. Próbki składają się głównie z żelu C-S-H zmieszanego z ettringitem. Można stwierdzić obecność $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a część żelu C-S-H jest przekształcana w formy zawierające magnez. Rozproszony MgSO_4 reaguje również z C-S-H. Badany materiał (PFW) znacząco wpływa na rodzaj produktów w kompozytach cementowych, a jego ilość odpowiada konkretnym produktom korozji. Próbki o zawartości 10% PFW po 360 dniach ekspozycji na MgSO_4 wykazują spadek zawartości wapnia (Ca^{2+}) w porównaniu z próbką o zawartości 2,5% PFW.

14. 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 SiO_2 , CaO i Al_2O_3 , co może stanowić pozytywny potencjał (źródło) w reakcji chemicznej w środowisku cementu.
- Drobnoporiasta 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%) prowadzą do wydłużenia czasu wiązania i wzrostu ryzyka utraty właściwości użytkowych zaczynów cementowych.

3. Aktywność pucolanowa i produkty hydratacji:

- Odpady poflotacyjne wykazują umiarkowaną aktywność pucolanową, potwierdzoną zarówno metodami analitycznymi (XRD, TGA), jak i badaniami makroskopowymi.
- W niskich udziałach odpady wspomagają tworzenie fazy C-S-H, natomiast przy większych zawartościach obserwuje się degradację tej fazy.

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, zwłaszcza w normowej temperaturze.

6. Znaczenie gospodarcze i ekologiczne:

- Zastosowanie odpadów poflotacyjnych jako częściowego zamiennika cementu sprzyja redukcji emisji CO₂ 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 chlorkowym.
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 dalszej eksploatacji 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.
6. W świetle uzyskanych rezultatów niezbędne są dalsze badania nad:

- długoterminową trwałością kompozytów w zmiennych warunkach eksploatacji,
- wpływem odpadu na inne właściwości betonu (mrozoodporność, ścieralność, przepuszczalność gazów),
- opracowaniem procedur technologicznych dla skali przemysłowej, umożliwiających stabilne i powtarzalne wyniki.

15. 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. Omówiono skalę problemu ich powstawania na świecie i w Polsce, regulacje prawne w tym zakresie, 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.

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 wielkopiecowych czy pyłów krzemionkowych – które z powodzeniem znalazły zastosowanie w budownictwie. 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 (SiO_2), tlenku wapnia (CaO) oraz glinu (Al_2O_3), co stwarza potencjalne możliwości ich reaktywności w środowisku cementu. Droбноziarnista struktura odpadu sprzyja oddziaływaniom fizykochemicznym z matrycą cementową, a wyniki badań potwierdziły jego aktywność pucolanową, szczególnie w niewielkich udziałach (2,5–10% masy cementu).

Wykazano, że przy takich zawartościach odpadu 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, aby zmniejszyć jego ziarna do wymiarów 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.

16. Literatura

- [1] Dz. U. 2020 poz. 10, Rozporządzenie Ministra Klimatu w sprawie katalogu odpadów z dnia 3 stycznia 2020r., (2020) 1–48.
- [2] A. Neville, Właściwości betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2012.
- [3] E. Benhelal, E. Shamsaei, M.I. Rashid, Challenges against CO₂ abatement strategies in cement industry: A review, *J. Environ. Sci. (China)*. 104 (2021) 84–101. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.11.020>.
- [4] J. Ofosu-Adarkwa, N. Xie, S.A. Javed, Forecasting CO₂ emissions of China's cement industry using a hybrid Verhulst-GM(1,N) model and emissions' technical conversion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 130 (2020) 109945. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109945>.
- [5] GUS, Ochrona środowiska 2017 2018 2019, Warszawa, 2020.
- [6] Producentów Cementu Stowarzyszenie, Informator 2025 Produkcja Cementu i Produkcja Klinkieru, 2025.
- [7] D. Konieczny, Rynek cementu na świecie – aktualne informacje i prognozy, *Bud. Technol. Archit.* (2020) 76–77. https://www.bta-czasopismo.pl/wp-content/uploads/2020/08/76_Rynek-cementu-na-swiecie-aktualne-informacje-i-prognozy.pdf.
- [8] IEA, Direct CO₂ intensity of cement production in the Net Zero Scenario, 2015-2030, Paris, 2021. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/direct-co2-intensity-of-cement-production-in-the-net-zero-scenario-2015-2030>.
- [9] CEMBUREAU, Activity report, Brussels, Belgium, 2020. <https://doi.org/10.1007/BF02634808>.
- [10] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2009/29/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 2003/87/WE w celu usprawnienia i rozszerzenia wspólnotowego systemu handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych, Bruksela, Belgia, 2009.
- [11] E. Garbarino, G. Orveillon, ... H.S.-J.S. for, undefined 2018, Best available techniques (BAT) reference document for the management of waste from extractive industries, 2018. <https://doi.org/10.2760/35297>.
- [12] P. Europejski, I.R. Unii, Dyrektywa 2006/21/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 marca 2006 r. w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego oraz zmieniająca dyrektywę 2004/35/WE, L 102/15 (2006) 64–85.
- [13] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/18/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie kontroli zagrożeń poważnymi awariami związanymi z substancjami niebezpiecznymi, zmieniająca, a następnie uchylająca dyrektywę Rady 96/82/WE, Bruksela, Belgia, 2012.
- [14] Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu, Bruksela, Belgia, 2006.
- [15] E. Garbarino, G. Orveillon, H.G.M. Saveyn, Management of waste from extractive industries: The new European reference document on the Best Available Techniques, *Resour. Policy*. 69 (2020) 101782. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101782>.

- [16] Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 7 lipca 2023 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o odpadach (Dz. U. 2023.1587), Dz. Ustaw. (2023).
- [17] Ustawa z dnia 10 lipca 2008 r. o odpadach wydobywczych Dz.U. 2008, Nr 138, poz. 865 z późn. zm, Warszawa, 2008.
- [18] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 kwietnia 2011 r. w sprawie szczegółowych kryteriów obiektów unieszkodliwiania odpadów wydobywczych Dz.U. Nr 86, poz. 477, Warszawa, 2011.
- [19] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia monitoringu obiektu unieszkodliwiania odpadów wydobywczych Dz.U. z 2011 r. nr 92, poz. 535, Warszawa, 2011.
- [20] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 lipca 2011 r. w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych Dz.U. z 2011 r. nr 175, poz. 1048, Warszawa, 2011.
- [21] 2009/360/WE: Decyzja Komisji z dnia 30 kwietnia 2009 r. uzupełniająca wymogi techniczne w odniesieniu do charakterystyki odpadów ustanowionej dyrektywą 2006/21/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu w, Bruksela, Belgia, 2009.
- [22] I. Baic, B. Witkowska-Kita, Technologie zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego - diagnoza stanu aktualnego, ocena innowacyjności i analiza swot, Rocz. Ochr. Sr. 13 (2011) 1315–1326.
- [23] 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>.
- [24] T. Tumidajski, A. Łuszczkiewicz, J. Drzymała, K. Trybalski, D. Foszcz, A. Muszer, T. Henc, Określenie wpływu wzbogacalności przerabianych rud na jakość koncentratów miedziowych dla potrzeb optymalizacji górnictwo-hutniczego procesu wytwarzania miedzi., Kraków, 2008.
- [25] 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>.
- [26] 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>.
- [27] 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>.
- [28] W. Kowalczyk, Pokłady możliwości Rola innowacji w KGHM, (2019).
- [29] W. Kozioł, 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.
- [30] 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>.

- [31] A.K. Nowak, Ekologiczno - techniczne aspekty procesów pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu, Rozpr. Doktorska. (2008).
- [32] R.D. Stanojlović, J.M. Sokolović, A study of the optimal model of the flotation kinetics of copper slag from copper mine BOR, Arch. Min. Sci. 59 (2014) 821–834. <https://doi.org/10.2478/amsc-2014-0057>.
- [33] T. Steliga, M. Uliasz, Wybrane zagadnienia środowiskowe podczas poszukiwania , udostępniania i eksploatacji gazu ziemnego z formacji łupkowych, NAFTA-GAZ. 5 (2012) 273–283.
- [34] Przeróbka kopalin miedziowych, J. Polish Miner. Eng. Soc. (2008).
- [35] S. Çoruh, S. Elevli, F. Geyikçi, Statistical evaluation and optimization of factors affecting the leaching performance of copper flotation waste, Sci. World J. 2012 (2012). <https://doi.org/10.1100/2012/758719>.
- [36] S. Liu, Y. Zhang, Z. Su, M. Lu, F. Gu, J. Liu, T. Jiang, Recycling the domestic copper scrap to address the China's copper sustainability, J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 2846–2855. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.019>.
- [37] I. Alp, H. Deveci, H. Süngün, Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production, J. Hazard. Mater. 159 (2008) 390–395. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.056>.
- [38] E. Permata, S. McBride, Regulatory challenges of drill cuttings waste management in Indonesia, Soc. Pet. Eng. - SPE Int. Conf. Heal. Saf. Environ. Oil Gas Explor. Prod. 2010. 2 (2010) 1232–1236. <https://doi.org/10.2523/126738-ms>.
- [39] G.O. Bamigboye, D.E. Bassey, D.O. Olukanni, B.U. Ngene, D. Adegoke, A.O. Odetoyan, M.A. Kareem, D.O. Enabulele, A.T. Nworgu, Waste materials in highway applications: An overview on generation and utilization implications on sustainability, J. Clean. Prod. 283 (2021) 124581. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124581>.
- [40] I.P. Nikolić, I.M. Milošević, N.N. Milijić, I.N. Mihajlović, Cleaner production and technical effectiveness: Multi-criteria analysis of copper smelting facilities, J. Clean. Prod. 215 (2019) 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.109>.
- [41] 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>.
- [42] 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>.
- [43] 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.
- [44] 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>.
- [45] 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>.

- [46] 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>.
- [47] 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.
- [48] 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>.
- [49] 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>.
- [50] 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>.
- [51] M. Śliwka, W. Kępyś, M. Pawul, Evaluation of the possibility of using post-production waste from Zn-Pb ores as a material for natural land reclamation, *Rocz. Ochr. Śr.* 21 (2019) 1343–1365.
- [52] 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>.
- [53] 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>.
- [54] S.J. Brooks, C. Escudero-Oñate, A.D. Lillicrap, 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>.
- [55] A. Woynarowska, S. Żelazny, W. Żukowski, Oczyszczanie ścieków powstających w procesie otrzymywania koncentratów cynku i ołowiu za pomocą wymienniczy jonowych, *Nauk. Przyr. Technol.* (2011).
- [56] S. Gao, X. Cui, S. Zhang, Utilization of molybdenum tailings in concrete manufacturing: A review, *Appl. Sci.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/app10010138>.
- [57] 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>.
- [58] 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>.
- [59] 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>.

- [60] 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_2SO_4 and biologically generated $Fe_2(SO_4)_3$, Hydrometallurgy. 119 (2012) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.03.001>.
- [61] 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>.
- [62] 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>.
- [63] 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>.
- [64] 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>.
- [65] 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>.
- [66] PN-EN 197-1 Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku, Brussels, Belgium., 2012.
- [67] 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>.
- [68] 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>.
- [69] N. Ristić, Z. Grdić, G.T. Ćurčić, D. Grdić, D. Krstić, Properties of self-compacting concrete produced with waste materials as mineral admixture, Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater. 49 (2019) 568–580.
- [70] 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.jobbe.2022.104865>.
- [71] 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>.
- [72] A. Barzegar Ghazi, A. Jamshidi-Zanjani, H. Nejati, Utilization of copper mine tailings as a partial substitute for cement in concrete construction, Constr. Build. Mater. 317 (2022) 125921. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125921>.
- [73] 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>.
- [74] 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>.
- [75] 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).
 - [76] 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>.
 - [77] A. Karamanov, M. Aloisi, M. Pelino, Vittrification of copper flotation waste, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.040>.
 - [78] 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).
 - [79] 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>.
 - [80] 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>.
 - [81] A. Fernández-jiménez, I.G. Olga, M. Angel, Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals, (2018). <https://doi.org/10.1111/jace.15939>.
 - [82] 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>.
 - [83] ASTM C 1702 - 2015. Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry, 2015.
 - [84] EN 196-11:2018 Methods of testing cement - Part 11: Heat of hydration - Isothermal Conduction Calorimetry method, 2018.
 - [85] 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).
 - [86] I. Odler, J. Skalný, Hydration of tricalcium silicate at elevated temperatures, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23 (2007) 661–667. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020230904>.
 - [87] E. John, B. Lothenbach, Cement hydration mechanisms through time – a review, *J. Mater. Sci.* 58 (2023) 9805–9833. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08651-9>.
 - [88] A. Sedaghat, M.K. Ram, A. Zayed, R. Kamal, N. Shanahan, Investigation of Physical Properties of Graphene-Cement Composite for Structural Applications, 2014 (2014) 12–21.
 - [89] D.P. Bentz, K.A. Snyder, Protected paste volume in concrete Extension to internal curing using saturated lightweight fine aggregate, *i* (1999) 1863–1867.
 - [90] S.J. Barnett, M.N. Soutsos, S.G. Millard, J.H. Bungey, Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag : Effect of curing temperature and

- determination of apparent activation energies, 36 (2006) 434–440.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.002>.
- [91] M. Alberto, P. Felipe, D. Jes, Exploring the Detection of Cl – Penetration in Portland Cement Mortars via Surface Electrical Resistivity, (2023).
 - [92] H. Temperatures, T. Strength, S. Mechanics, Effect of High Temperatures on Tensile Strength of Concrete, (1972).
 - [93] W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa, 2010.
 - [94] PN-EN 206+A1:2016-12: Beton - Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność, 2016.
 - [95] F.J. Millero, F. Huang, The density of seawater as a function of salinity (5 to 70 g kg⁻¹) and temperature (273.15 to 363.15 K), *Ocean Sci.* 5 (2009) 91–100.
 - [96] P. Li, W. Li, Z. Sun, L. Shen, D. Sheng, Development of sustainable concrete incorporating seawater: A critical review on cement hydration, microstructure and mechanical strength, *Cem. Concr. Compos.* 121 (2021) 104100.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104100>.
 - [97] S. Saxena, M.H. Baghban, Developments in the Built Environment Seawater concrete : A critical review and future prospects, *Dev. Built Environ.* 16 (2023) 100257.
<https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100257>.
 - [98] K. De Weerd, E. Bernard, W. Kunther, M. Thostup, B. Lothenbach, Cement and Concrete Research Phase changes in cementitious materials exposed to saline solutions, *Cem. Concr. Res.* 165 (2023) 107071. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107071>.
 - [99] Y. Yi, D. Zhu, S. Guo, Z. Zhang, C. Shi, A review on the deterioration and approaches to enhance the durability of concrete in the marine environment, *Cem. Concr. Compos.* 113 (2020) 103695. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103695>.
 - [100] A. Farahani, H. Taghaddos, M. Shekarchi, Prediction of long-term chloride diffusion in silica fume concrete in a marine environment, *Cem. Concr. Compos.* 59 (2015) 10–17.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.006>.
 - [101] M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers, Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 282–290.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.016>.
 - [102] P. Li, W. Li, T. Yu, F. Qu, V.W.Y. Tam, Effect of seawater on early age hydration, microstructure and mechanical properties of cement paste, *Con.* 249 (2020) 1–47.
 - [103] Z. Fang, S. Zhang, W. Qi, Y. Fan, S.P. Shah, J. Zheng, Study on the Binding Behavior of Chloride Ion and Ettringite in Nano-Metakaolin Cement by Seawater Mixing and Curing Temperatures, *Materials (Basel)*. 17 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17163943>.
 - [104] J.J. Beaudoin, S. Catinaud, J. Marchand, Volume stability of calcium hydroxide in aggressive solutions, 31 (2001) 149–151.
 - [105] P.C. Lambert, C. Page, N. Short, Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate/sodium chloride/water, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 675–680.
 - [106] L. Yu, H. Chu, Z. Zhu, L. Jiang, H. Dong, Determination of the chloride ion content in concrete under simultaneous chloride and sulphate ion attack, *J. Build. Eng.* 72 (2023) 106579. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.106579>.
 - [107] M. Heikal, M.A. Ali, D. Ghernaout, N. Elboughdiri, B. Ghernaout, H.I. Bendary,

Prolonging the Durability of Maritime Constructions through a Sustainable and Salt-Resistant Cement Composite, (2023).

- [108] Q. Huang, X. Zhu, G. Xiong, M. Zhang, J. Deng, M. Zhao, L. Zhao, Will the magnesium sulfate attack of cement mortars always be inhabited by incorporating nanosilica?, *Constr. Build. Mater.* 305 (2021) 124695. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124695>.
- [109] A. Hassan, H. Bin Mahmud, M.Z. Jumaat, B. Alsubari, A. Abdulla, Effect of magnesium sulphate on self-compacting concrete containing supplementary cementitious materials, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/232371>.
- [110] M.M.A. Elahi, C.R. Shearer, A. Naser Rashid Reza, A.K. Saha, M.N.N. Khan, M.M. Hossain, P.K. Sarker, Improving the sulfate attack resistance of concrete by using supplementary cementitious materials (SCMs): A review, *Constr. Build. Mater.* 281 (2021) 122628. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122628>.
- [111] M. Maes, N. De Belie, Influence of chlorides on magnesium sulphate attack for mortars with Portland cement and slag based binders, *Constr. Build. Mater.* 155 (2017) 630–642. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.201>.
- [112] Z. Zhongya, J. Xiaoguang, L. Wei, Long-term behaviors of concrete under low-concentration sulfate attack subjected to natural variation of environmental climate conditions, *Cem. Concr. Res.* 116 (2019) 217–230. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.017>.
- [113] R. Ragoug, O.O. Metalssi, F. Barberon, J.M. Torrenti, N. Roussel, L. Divet, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects, *Cem. Concr. Res.* 116 (2019) 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.006>.
- [114] E. Rozière, A. Loukili, R. El Hachem, F. Grondin, Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1188–1198. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.021>.
- [115] M. Wagner, M. Decker, W. Kunther, A. Machner, R.E. Beddoe, A. Heisig, D. Heinz, Gypsum formation mechanisms and their contribution to crystallisation pressure in sulfate resistant hardened cement pastes during early external sulfate attack at low sulfate concentrations, *Cem. Concr. Res.* 168 (2023) 107–138.
- [116] B. Tian, M.D. Cohen, Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 117–123. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00211-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00211-2).
- [117] R. El-Hachem, E. Rozière, F. Grondin, A. Loukili, Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1327–1335. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.005>.
- [118] F. Bellmann, B. Moser, J. Stark, Influence of the sulfate concentration on the results of laboratory investigations of sulfate resistance, in: *12th Int. Congr. Chem. Cem.*, Montreal, 207AD.
- [119] 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>.
- [120] C. Zhang, J. Li, M. Yu, Y. Lu, S. Liu, Mechanism and Performance Control Methods of Sulfate Attack on Concrete: A Review, *Materials (Basel)*. 17 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17194836>.

- [121] K. Grabas, A. Pawlik, Wytrzymałość powłoki bitumicznej zabezpieczającej pylenie składowiska odpadów flotacyjnych „Żelazny Most,” *Górnictwo Odkryw.* (2017) 29–35.
- [122] [https://www.facebook.com/photo.php?fbid=579362642209673&id=363709267108346&set=a.365286646950608, Tajemniczy Dolny Śląsk. \(2014\).](https://www.facebook.com/photo.php?fbid=579362642209673&id=363709267108346&set=a.365286646950608, Tajemniczy Dolny Śląsk. (2014).)
- [123] 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.
- [124] ISO 13320 Particle size analysis - Laser diffraction methods, 2020.
- [125] ASTM C 188 Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement, 2023.
- [126] EN 196-2 Methods of Testing Cement. Part. 2: Chemical Analysis of Cement, European Standards, Brussels, Belgium, 2013.
- [127] ASTM D1993-18 Standard Test Method for Precipitated Silica-Surface Area by Multipoint BET Nitrogen Adsorption, 2018.
- [128] A. Kuryłowicz-Cudowska, E. Haustein, Isothermal Calorimetry and Compressive Strength Tests of Mortar Specimens for Determination of Apparent Activation Energy, *J. Mater. Civ. Eng.* 33 (2021) 04021035. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0003634](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0003634).
- [129] ASTM C1679-17, 2017.
- [130] EN 450-1 Fly Ash for Concrete. Part. 1: Definition, Specifications and Conformity Criteria, European Standards, Brussels, Belgium, 2012.
- [131] ASTM C618 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, 2018.
- [132] ASTM D5370-06 Standard Specification for Pozzolanic Blended Materials in Construction Applications, 2013.
- [133] 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>.
- [134] 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>.
- [135] 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>.
- [136] Announcement of the Marshal of the Sejm of the Republic of Poland of October 8, 2020 on the publication of the uniform text of the Act on mining waste, *Dz. U.* 2020, pos. 2018, 2020.
- [137] C. Shi, C. Meyer, A. Behnood, Utilization of copper slag in cement and concrete, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (2008) 1115–1120. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.06.008>.
- [138] 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>.

- [139] 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>.
- [140] 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>.
- [141] Z. Giergiczny, Fly ash and slag, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>.
- [142] EN 196-3:2016. Methods of Testing Cement. Part. 3: Determination of setting times and volume stability, European Standards, Brussels, Belgium, 2016.
- [143] 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>.
- [144] S. Hoshino, K. Yamada, H. Hirao, XRD/rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement, *J. Adv. Concr. Technol.* 4 (2006) 357–367. <https://doi.org/10.3151/jact.4.357>.
- [145] EN 1008 Mixing water for concrete. Specification of sampling, testing and evaluation of the suitability of mixing water for concrete, including water recovered from production processes, European Standards, Brussels, Belgium, 2004.
- [146] 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>.
- [147] P.L. Kwan, A.K.H., Fung, W.W.S., Chen, J.J. and Ng, Heat Generation of Curing Fly Ash Concrete at Different w/cm, *ACI Mater. J.* 108 (2011) 307–315.
- [148] N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Managing trace elements in Portland cement - Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 563–570. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.06.002>.
- [149] F. Ziegler, R. Gieré, C.A. Johnson, Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: Sorption and microscopic investigations, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4556–4561. <https://doi.org/10.1021/es001768m>.
- [150] 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>.
- [151] D.J. DE Souza, M.H.F. Medeiros, J. Hoppe Filho, Evaluation of external sulfate attack (Na₂SO₄ and MgSO₄): Portland cement mortars containing fillers, *Rev. IBRACON Estruturas e Mater.* 13 (2020) 644–655. <https://doi.org/10.1590/s1983-41952020000300013>.

17. Wykaz osiągnięć naukowych

Wykaz publikacji naukowych, udział 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 poflotacyjnych 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 ($MgSO_4$) 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 CSH 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)

Spis rysunków

Rysunek 1 Produkcja cementu oraz emisja dwutlenku węgla z przemysłu cementowego w Polsce w latach 2014-2023 [5,6]	15
Rysunek 2 Globalny stosunek emisji CO ₂ (z przemysłu cementowego) do produkcji cementu, uwzględniający "Scenariusz Zerowy Netto" 2015-2030 [8].....	16
Rysunek 3 Schemat powstawania odpadów poflotacyjnych – proces przetwórczy rudy	21
Rysunek 4 Potencjalne zalety i wady wykorzystania odpadów poflotacyjnych w materiałach budowlanych [42]	27
Rysunek 5 Schemat krzywej mikrokalorymetrycznej hydratacji cementu.....	32
Rysunek 6 Ogólny widok – obiektu unieszkodliwiania odpadów „Żelazny Most” [122]	45
Rysunek 7 Schemat przekroju składowiska „Żelazny Most” wraz podstawowymi elementami systemu drenażowego [123]	46
Rysunek 8 Schemat planu badawczego oraz metodyka badawcza zastosowana w pracy	47
Rysunek 9 Obrazy mikroskopowe SEM odpadów poflotacyjnych z Obiektu Unieszkodliwiania Odpadów „Żelazny Most”, powiększenie (a) x500; (b) x3000	51
Rysunek 10 Dyfraktogram rentgenowski (XRD) próbek odpadów poflotacyjnych rudy miedzi (S0; S2; S4 i S6).....	55
Rysunek 11 Rozkład wielkości ziaren próbek odpadu poflotacyjnego rudy miedzi (S0-S6).....	56
Rysunek 12 Dyfraktogramy XRD cementów zastosowanych w badaniach własnych..	63
Rysunek 13 Rozkład wielkości ziaren cementu: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5R	64
Rysunek 14 Początek czasu wiązania w zależności od rodzaju cementu, bez i z udziałem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w ilości: 5%, 10%, 20% oraz 40% masy cementu, temp. 20°C.....	68
Rysunek 15 Początek czasu wiązania w zależności od rodzaju cementu, bez i z udziałem odpadów poflotacyjnych rudy miedzi w ilości: 5%, 10%, 20% oraz 40% masy cementu, temp. 10°C.....	69
Rysunek 16 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	71
Rysunek 17 Średnia wytrzymałość na ściskanie próbek (S0, S2, S4, S6) odpadu poflotacyjnego miedzi w zależności od rodzaju cementu po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 10°C.....	74
Rysunek 18 Dyfraktogramy kompozytów z 25% udziałem odpadu poflotacyjnego po 90 dniach dojrzewania w temperaturze 20°C z udziałem cementu: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R oraz CEM III/A 42,5R	77
Rysunek 19 Krzywa 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	80

Rysunek 20 Krzywa 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.....	82
Rysunek 21 Stopień hydratacji kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5,0%, 7,5%, 10,0% PFW, po 7 dniach (168 godz.) hydratacji, temp. 20°C.....	83
Rysunek 22 Dyfraktogramy rentgenowskie produktów hydratacji kompozytów cementowych z 2,5% PFW oraz 10% PFW po 1, 3 i 7 dniach hydratacji, temp. 20°C..	84
Rysunek 23 Analiza termograwimetryczna (TGA) i pierwsza pochodna funkcji (DTG) próbek, bez udziału i z udziałem PFW po 7 dniach hydratacji.....	88
Rysunek 24 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	90
Rysunek 25 Zależność pomiędzy średnią wytrzymałością na ściskanie a: (a) ilością wydzielonego ciepła (b) stopniem uwodnienia kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW po 7 dniach dojrzewania, temp. 20°C	91
Rysunek 26 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	93
Rysunek 27 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.....	93
Rysunek 28 Wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych, bez i z udziałem 2,5%, 5%, 7,5%, 10% PFW w funkcji czasu dojrzewania, środowisko kontrolne – woda, temp. 10°C.....	95
Rysunek 29 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. 10°C	96
Rysunek 30 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 2,5% PFW po : (a) 28 oraz (b) 360 dniach przechowywania w środowiskach: TW — woda wodociągowa i ASW — woda morska, temp. 10°C.....	99
Rysunek 31 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 2,5% PFW po: (a) 28 oraz (b) 360 dniach przechowywania w środowiskach: TW — woda wodociągowa i ASW — woda morska, temp. 20°C.....	99
Rysunek 32 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 10% PFW po: (a) 28 oraz (b) 360 dniach przechowywania w środowiskach: TW — woda wodociągowa i ASW — woda morska, temp. 10°C.....	100
Rysunek 33 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z udziałem 10% PFW po: (a) 28 oraz (b) 360 dniach przechowywania w środowiskach: TW — woda wodociągowa i ASW — woda morska, temp. 10°C.....	100
Rysunek 34 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.....	103
Rysunek 35 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.....	103

Rysunek 36 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. 10°C	107
Rysunek 37 Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach dojrzewania w środowisku korozyjnym (woda morska), temp. 10°C.....	107
Rysunek 38 Obraz mikroskopowy SEM kompozytów cementowych z (A) 0% PFW, (B) 2,5% PFW i (C) 10% PFW, temp. 20°C oraz (D) 0% PFW, (E) 2,5% PFW i (F) 10% PFW temp. 10°C, po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej	112
Rysunek 39 Schemat etapów procesu korozji z udziałem siarczuanu magnezu	117
Rysunek 40 Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych bez oraz z udziałem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW po 28–360 dniach dojrzewania w roztworze siarczuanu (VI) magnezu (MgSO_4), temp. 20°C.....	117
Rysunek 41 Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych bez oraz z dodatkiem 2,5%, 5%, 7,5% i 10% PFW po 28–360 dniach dojrzewania w roztworze siarczuanu (VI) magnezu (MgSO_4), temp. 10°C.....	119
Rysunek 42 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych bez udziału PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczuanu (VI) magnezu), temp. 20°C	122
Rysunek 43 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych bez udziału PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczuanu (VI) magnezu), temp. 10°C	122
Rysunek 44 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 2,5% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczuanu (VI) magnezu), temp. 20°C.....	123
Rysunek 45 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 2,5% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczuanu (VI) magnezu), temp. 10°C.....	123
Rysunek 46 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 10,0% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczuanu (VI) magnezu), temp. 20°C.....	124
Rysunek 47 Krzywe TGA-DTG kompozytów cementowych z 10,0% udziałem PFW po:(A) 28 oraz (B) 360 dniach przechowywania w środowiskach: woda wodociągowa i roztwór siarczuanu (VI) magnezu), temp. 10°C.....	124
Rysunek 48 Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach dojrzewania poddanych oddziaływaniu roztworu siarczuanu (VI) magnezu, temp. 20°C	125
Rysunek 49 Dyfraktogramy kompozytów bez i z udziałem PFW (skrajne wartości: 2,5% oraz 10,0%) po 28 i po 360 dniach dojrzewania poddanych oddziaływaniu roztworu siarczuanu (VI) magnezu, temp. 10°C	126
Rysunek 50 Obraz mikroskopowy SEM kompozytów cementowych z (A) 0% PFW, (B) 2,5% PFW i (C) 10% PFW, temp. 20°C oraz (D) 0% PFW, (E) 2,5% PFW i (F) 10% PFW temp. 10°C, po 360 dniach ekspozycji w środowisku MgSO_4	131

Spis tabel

Tabela 1 Wyprodukowana ilość cementu oraz obliczona emisja CO ₂ w wybranych krajach i jednostkach świata.....	17
Tabela 2 Zalety i wady dojrzewania materiałów na bazie cementu w obniżonej temperaturze.....	35
Tabela 3 Wartości graniczne klas ekspozycji dotyczących agresji chemicznej gruntów naturalnych i wody gruntowej.....	37
Tabela 4 Charakterystyka zbiornika unieszkodliwiania odpadów "Żelazny Most"	45
Tabela 5 Opis metod badawczych wykorzystanych w pracy.....	48
Tabela 6 Skład chemiczny próbek badawczych - obiekt unieszkodliwiania odpadów KGHM Polska Miedź.....	52
Tabela 7 Poziom i stopień wymycia wybranych metali ciężkich z odpadów poflotacyjnych rudy miedzi.....	53
Tabela 8 Trzypunktowa specyfikacja statystyczna	57
Tabela 9 Wybrane właściwości fizyczne oznaczone dla próbek odpadu poflotacyjnego	57
Tabela 10 Podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne cementów w zależności od jego rodzaju, dane producentów.....	60
Tabela 11 Cechy charakterystyczne oraz kierunki stosowań cementów zastosowanych w badaniach	60
Tabela 12 Skład chemiczny cementów zastosowanych w badaniach.....	62
Tabela 13 Trzy punktowa specyfikacja statystyczna cementów zastosowanych w badaniach własnych	65
Tabela 14 Wybrane właściwości fizyczne oznaczone cementu: CEM I 42,5R, CEM II/B-V 42,5R, CEM III/A 42,5R	65
Tabela 15 Zapotrzebowanie na wodę w zaczynach cementowych z odpadami poflotacyjnymi rudy miedzi	66
Tabela 16 Współczynnik aktywności pucolanowej zapraw cementowych po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 20°C	72
Tabela 17 Współczynnik aktywności pucolanowej zapraw cementowych po 28 i 90 dniach dojrzewania, temp. 10°C	76
Tabela 18 Skład fazowy (% mas.) kompozytów cementowych z udziałem 25% PFW po 90 dniach dojrzewania, temp. 20°C, w/s = 0,5.....	78
Tabela 19 Skład zaprojektowanych mieszanek kompozytów cementowych, bez i z udziałem PFW, w/s = 0,45.....	79
Tabela 20 Charakterystyczne wartości szczytowe przepływu ciepła kompozytów cementowych bez i z udziałem PFW, temp. 20°C	81
Tabela 21 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.....	82
Tabela 22 Skład fazowy (% mas.) kompozytów cementowych bez i z dodatkiem 2,5% i 10% PFW po 1, 3 i 7 dniach dojrzewania, temp. 20°C, w/s = 0,45	85
Tabela 23 Zawartość fazy CSH, Ca(OH) ₂ , kalcytu oraz całkowita utrata masy w kompozytach cementowych, bez i z udziałem PFW, w zależności od temperatury po 7 dniach dojrzewania.....	89

Tabela 24 Skład chemiczny sztucznej wody morskiej	92
Tabela 25 Współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu PFW, środowisko - woda morska, temp. 20°C i 10°C	97
Tabela 26 Zawartość portlandytu (% wag.) 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.....	101
Tabela 27 Zawartość portlandytu (% wag.) w kompozytach cementowych, bez oraz z udziałem 2,5% i 10% PFW środowisku kontrolnym –woda i w środowisku korozyjnym –woda morska, po 28 i 360 dniach, temp. 10°C.....	102
Tabela 28 Skład fazowy kompozytów cementowych po ekspozycji (28 i 360 dni) w wodzie i wodzie morskiej, temp. 20°C	105
Tabela 29 Skład fazowy kompozytów cementowych po ekspozycji (28 i 360 dni) w wodzie i w wodzie morskiej, temp. 10°C.....	108
Tabela 30 Stosunek ET/CSH 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	109
Tabela 31 Stosunek ET/CSH i ET/CH kompozytów cementowych, bez oraz z udziałem ,5% (min.) i 10% (max.) PFW po 360 dniach w zależności od rodzaju środowiska, temp. 10°C	110
Tabela 32 Skład chemiczny (EDS) kompozytów cementowych bez dodatku i z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku wody morskiej w zależności od temperatury: 20°C i 10°C.....	114
Tabela 33 Współczynnik odporności korozyjnej kompozytów cementowych, bez i z udziałem odpadu PFW, środowisko – roztwór siarczany (VI) magnezu, temp. 20°C i 10°C	120
Tabela 34 Skład fazowy (XRD) kompozytów cementowych po ekspozycji przez 28 i 360 dni w roztworze kontrolnym (woda) i w MgSO ₄ , temp. 20°C.....	129
Tabela 35 Skład fazowy (XRD) kompozytów cementowych po ekspozycji przez 28 i 360 dni w roztworze kontrolnym (woda) i MgSO ₄ , temp. 20°C.....	130
Tabela 36 Skład chemiczny (EDS) kompozytów cementowych bez dodatku i z dodatkiem PFW po 360 dniach ekspozycji w środowisku MgSO ₄ w zależności od temperatury: 20°C i 10°C	133