

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. TADEUSZA KOŚCIUSZKI
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA**



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. ANNA K. NOWAK

EKOLOGICZNO-TECHNICZNE ASPEKTY PROCESÓW POZYSKIWANIA KONCENTRATÓW CYNKU I OŁOWIU

Promotor

dr hab. inż. Andrzej Jarosiński, prof. PK
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska

Kraków, 2008

Składam serdeczne podziękowania:

*dr hab. inż. Andrzejowi Jarosińskiemu, prof. PK
za pomoc przy realizacji pracy*

*Współpracownikom
za życzliwość i pomoc*

Rodzinie i Przyjaciołom

Autorka

SPIS TREŚCI

Rozdział I	WSTĘP	5
	1.1 Geneza problemu	6
Rozdział II	CEL I ZAKRES PRACY	7
CZEŚĆ TEORETYCZNA		
Rozdział III	PROCESY POZYSKIWANIA KONCENTRATÓW RUD CYNKU I OŁOWIU W Z.G. „TRZEBIONKA” S.A.	9
	3.1. Charakterystyka minerałów cynku i ołowiu	9
	3.2. Wydobycie rud Zn-Pb w Z.G. „Trzebionka” S.A.	15
	3.3. Wzbogacanie rud cynkowo-ołowiowych	17
	3.4. Procesy przetwórcze w Z.G. „Trzebionka” S.A.	19
Rozdział IV	METODYKA OCENY PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH	24
	4.1. Zrównoważony rozwój i jego wskaźniki a jakość środowiska naturalnego	24
	4.2. Ocena cyklu życia LCA	26
	4.2.1. Definicja LCA	29
	4.2.2. Struktura LCA	30
	4.2.3. Fazy Oceny Cyklu Życia	32
	4.2.3.1. Określenie celu i zakresu LCA	32
	4.2.3.2. Analiza bilansowa systemu (inwentaryzacja danych) – – LCI (<i>Life Cycle Inventory</i>)	33
	4.2.3.3. Ocena wpływu cyklu życia (ocena oddziaływania) – – LCIA (<i>Life Cycle Impact Analysis</i>)	33
	4.2.3.4. Interpretacja cyklu życia	34
	4.2.4. Korzyści płynące z prowadzenia i wdrażania LCA	35
	4.2.5. Eko-wskaźniki	36
	4.3. BAT	41
	4.3.1. Wybrane aspekty prawne związane z zastosowaniem techniki BAT w przemyśle wydobywczym	42
	4.3.2. BAT w przemyśle cynkowo-ołowiowym	44
	4.4. Techniki BAT i LCA w zarządzaniu procesami i odpadami z procesów wydobycia i wzbogacania rud Zn-Pb	46
Rozdział V	KIERUNKI BADAŃ NAD KOMPLEKSOWĄ PRZERÓBKĄ RUD CYNKU I OŁOWIU	49
	5.1. Spoiwo magnezjowe – cement Sorela	50
	5.2. Gips	51
	5.3. Podsadzki	52
	5.3.1. Podsadzanie wyrobisk	52
	5.3.2. Rodzaje podsadzek	52
	5.3.3. Podsadzanie w kopalniach europejskich	55
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA		
Rozdział VI	PRZEDMIOT, METODYKA I ZAKRES BADAŃ	58
	6.1. Analizy chemiczne	59
	6.2. Analizy fizyko-mechaniczne	67
	6.3. Ocena materiałów odpadowych zastosowanych do badań	68

6.3.1. Odpady poflotacyjne	68
6.3.2. Odpadowy gips z procesów odmagnezowania blendy cynkowej ..	74
6.3.2.1. Skład chemiczny	74
6.3.2.2. Skład mineralny	75
6.3.2.3. Skład granulometryczny	83
6.3.3. Błoto pochromowe	84
6.3.4. Popioły lotne	87
6.4. Ocena możliwości zagospodarowania odpadów	91
6.4.1. Badania nad otrzymywaniem nawozowego siarczanu magnezu	91
6.4.2. Otrzymywanie spoiwa magnezowego (tzw. cementu Sorela)	96
6.4.3. Ocena możliwości otrzymywania spoiw gipsowych	101
6.4.4. Analiza możliwości wytwarzania podsadzek samozestalających	105
6.4.4.1. Podsadzki z udziałem odpadów poflotacyjnych i cemen-	
tu portlandzkiego	105
6.4.4.2. Podsadzki z udziałem odpadów poflotacyjnych, cemen-	
tu portlandzkiego i błota pochromowego	106
6.4.4.3. Podsadzki z udziałem odpadów poflotacyjnych i popio-	
łów lotnych	112
6.4.4.4. Nowe technologie gospodarczego wykorzystania odpa-	
dów poflotacyjnych do podsadzek w aspekcie LCA	
i BAT	115
ANALIZA LCA I BAT	
Rozdział VII MODELE ZARZĄDZANIA ODPADAMI	122
7.1. Zasady konstrukcji modeli zarządzania środowiskiem	122
7.2. Modele zarządzania produkcją i odpadami w Z.G. „Trzebionka” S.A. .	128
Rozdział VIII OCENY TECHNICZNE, EKOLOGICZNE I EKONOMICZNE PROPO-	
NOWANYCH MODELI ZARZĄDZANIA PRODUKCJĄ I ODPADA-	
MI W Z.G. „TRZEBIONKA” S.A.	134
8.1. Analiza LCA	134
8.1.1. LCA produkcji koncentratów rud cynku i ołowiu w Z.G. „Trze-	
bionka” S.A.	137
8.2. Ocena metodą BAT instalacji do podsadzania zrobów w Z.G. „Trze-	
bionka” S.A.	147
Rozdział IX PODSUMOWANIE I WNIOSKI	158
Literatura	162

Rozdział I

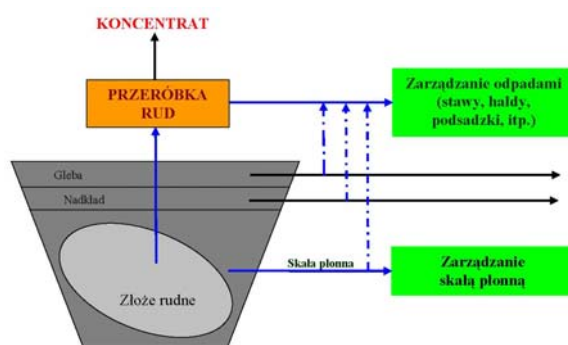
WSTĘP

Spośród odpadów przemysłowych wytwarzanych i składowanych w Polsce największą grupę stanowią odpady powstające w procesach wydobywania, wzbogacania i przetwarzania kopalin.

W roku 2005 ilość odpadów wytworzonych przy pozyskiwaniu surowców mineralnych wyniosła 70,3 mln Mg, z czego 49,5% przypada na odpady z górnictwa węgla kamiennego, 40,6% z górnictwa rud miedzi, 3,8% z pozyskiwania rud cynku i ołowiu. Pozostała ilość odpadów powstaje w innych procesach wydobywczych surowców mineralnych [Dulewski, Madej 2007].

Procentowy udział odpadów kopalnianych poddanych odzyskowi w Polsce jest wysoki i wynosi ponad 80%. Z ogólnej ilości odpadów górniczych wytworzonych w 2005 roku 6,3% wykorzystano do wypełniania wyrobisk, odzysku kopalin lub produkcji materiałów budowlanych. Pozostałe 77,9% wykorzystano w pracach inżynierskich lub w innych celach [Dulewski, Madej 2007].

Ilość odpadów generowanych przez przemysł metali nieżelaznych w stosunku do wielkości wydobytych kopalin jest najwyższy w całym przemyśle wydobywczym. Wynika to z niskiej zawartości metali użytecznych w urobku i konieczności usunięcia skały płonnej w procesach wzbogacania. Schemat powstawania odpadów w tej gałęzi przemysłu wydobywczego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat powstawania odpadów w przemyśle wydobywczym i przetwórczym metali nieżelaznych [Reference Document... 2004]

W górnictwie rud cynku i ołowiu 70% odpadów jest zagospodarowywane, a 30% składowane lub magazynowane. Jednakże w związku z ograniczaniem wydobywania

i likwidacją kopalń obserwuje się wyraźny spadek ilości wytwarzanych odpadów [Dulewski, Madej 2007].

Obecnie w Polsce pracują dwa zakłady wydobywające rudy i produkujące koncentraty cynku i ołowiu: Z.G. „Trzebionka” S.A. oraz Z.G.H. „Bolesław” S.A.

Zawartości metali użytecznych w rudach pochodzących ze złóż należących do tych Zakładów są niskie i wynoszą odpowiednio 3,0-3,3% Zn i 1,32-1,67% Pb dla Z.G. „Trzebionka” S.A. i 4,0-4,2% oraz 1,45-1,69% dla Z.G.H. „Bolesław” S.A. Spośród wytworzonych w skali roku odpadów poflotacyjnych 42% przypada na Z.G. „Trzebionka” S.A. Łącznie w obydwu zakładach zostało nagromadzone 70 mln Mg odpadów poflotacyjnych, z czego około 32 mln Mg w Z.G. „Trzebionka” S.A.. Składowisko w Z.G. „Trzebionka” S.A. zajmuje powierzchnię 65 ha, natomiast w Z.G.H. „Bolesław” S.A. około 110 ha [Rosik-Dulewska 2000, Jarosiński i in. 2005b, Szuwarzyński, Kryza 1993].

1.1. Geneza problemu

Krajowe rudy cynku i ołowiu należą do surowców ubogich i trudno wzbogacanych. Ponadto zawartość metali użytecznych w wydobywanej rudzie systematycznie spada. Skutkuje to wzrostem ilości wytwarzanych odpadów. Wobec negatywnego oddziaływania składowiska odpadów na środowisko, wysokich kosztów obsługi systemu gospodarowania odpadami, a także nacisków społecznych, Z.G. „Trzebionka” S.A. zostały zmuszone do wdrożenia nowych rozwiązań technologicznych związanych z pozyskiwaniem koncentratów cynku i ołowiu, a także zagospodarowaniem odpadów, zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Z.G. „Trzebionka” S.A. w połowie lat 90-tych ubiegłego wieku wprowadziły zmiany technologiczne w procesach przeróbki rud cynkowo-ołowiowych, dodając węzeł odmagnezowania blendy cynkowej. Zadaniem tego procesu jest pozyskiwanie koncentratów cynku o podwyższonych parametrach jakościowych. Niestety wdrożenie tego procesu nie miało istotnego znaczenia dla ilości wytwarzanych i składowanych na stawie osadowym odpadów. Ograniczona pojemność istniejącego składowiska odpadów i brak możliwości jego dalszej rozbudowy oraz wejście zakładu w końcową fazę działalności wydobywczej były przyczyną podjęcia w niniejszej pracy próby poszukiwania metod wykorzystania odpadów pochodzących z przeróbki rud Zn-Pb.

Zadanie to jest tym istotniejsze, że dotychczas nie wykonywano tego typu analiz dla odpadów pochodzących ze wzbogacania rud cynkowo-ołowiowych, a tym samym brak jest propozycji technologii przeróbki tych odpadów na skalę przemysłową.

Rozdział II

CEL I ZAKRES PRACY

Zasadniczym celem pracy jest opracowanie modelowego rozwiązania technologicznych procesów pozyskiwania koncentratów Zn-Pb. Rozwiązanie to obejmuje nie tylko procesy pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu, ale także zagospodarowanie odpadów z ich produkcji, w aspekcie kompleksowej przeróbki rud Zn-Pb w ZG. „Trzebionka” S.A. Osiągnięcie założonego celu wymaga zweryfikowania tezy, że wdrożenie zaproponowanego modelu technologicznego uczyni technologię pozyskiwania koncentratów omawianych metali czystsza ekologicznie przy jednoczesnej redukcji ilości odpadów i obniżeniu kosztów produkcji.

Zakres badań obejmował:

1. analizę procesów pozyskiwania koncentratów cynkowo-ołowiowych,
2. określenie właściwości fizyko-chemicznych odpadów poprodukcyjnych, w tym odpadów poflotacyjnych, w aspekcie ich utylizacji,
3. określenie możliwości zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych,
4. wybór najkorzystniejszych kierunków utylizacji odpadów poflotacyjnych,
5. analizę z zastosowaniem techniki LCA oraz ocenę technologiczno-ekologiczną i ekonomiczną istniejących i proponowanych rozwiązań z zastosowaniem metodyki BAT.

Zadania zawarte w punktach 2 i 3 dotyczą badań eksperymentalnych nad gospodarczym wykorzystaniem odpadów pochodzących z procesu pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu. Właściwości odpadów z przemysłu wydobywczego i przeróbki rud Zn-Pb uzależnione są od rodzaju stosowanych technologii. W efekcie procesów rekrytalizacji zachodzących w trakcie modyfikacji składu mineralno-chemicznego odpadów poflotacyjnych i gipsowych zmianom ulegają również ich właściwości fizyczne i chemiczne. Przemiany te są uwarunkowane wzajemną interferencją czynników chemicznych i fizycznych (stopień zdefektowania sieci krystalicznej, rodzaj i ilość zanieczyszczeń, stopień rozdrobnienia). Różnokierunkowe współdziałanie wymienionych czynników nadaje określonemu produktowi nowe cechy technologiczne, zazwyczaj odmienne od właściwości surowców naturalnych. Celem prowadzonych badań eksperymentalnych było osiągnięcie zarówno celu ekologiczno-technologicznego, jak i celu poznawczego.

W oparciu o badania własne zaproponowano następujące koncepcje utylizacji odpadów poflotacyjnych:

- produkcję mieszanin podsadzkowych do wypełniania pustek poeksploatacyjnych w kopalni Z.G. „Trzebionka” S.A.
- wytwarzanie siarczanu magnezu do celów nawozowych,
- otrzymywanie spoiwa magnezjowego – tzw. cementu Sorela,
- zagospodarowanie odpadów gipsowych.

W kolejnej fazie pracy przeprowadzono analizy wpływu na środowisko zastosowania rekonsolidatów z udziałem odpadów z procesów flotacji przy użyciu dwóch metod:

- Ekologicznej Oceny Cyklu Życia LCA (*Life Cycle Assessment*) – uwzględniającej zasadę elastyczności,
- Najlepszych Dostępnych Technik BAT (*Best Available Techniques*) – uwzględniającej zasadę komplementarności.

Takie techniki zarządzania środowiskowego pozwalają na opracowanie nowoczesnych rozwiązań technologicznych i porównanie pochodzących od nich zagrożeń środowiskowych. Ocena LCA wskazała, jaki wpływ na środowisko mają obecny i planowany cykl produkcyjny, zarówno w całości jak i w poszczególnych etapach działalności zakładu. Natomiast ocena BAT pozwoliła wskazać najbardziej korzystną z proponowanych technologii wytwarzania podsadzki.

Realizacja proponowanego powyżej toku prac ma w swym zamiarze nie tylko zapłacić lukę w zakresie badań nad utylizacją odpadów powstających w procesie pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu oraz oceny korzyści ekologicznych wynikających z tego faktu, ale również wychodzi naprzeciw potrzebom przemysłu wydobywczego w zakresie korzystnego dla środowiska naturalnego zarządzania odpadami.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

Rozdział III

PROCESY POZYSKIWANIA KONCENTRATÓW RUD CYNKU I OŁOWIU W Z.G. „TRZEBIONKA” S.A.

Zakłady Górnicze „Trzebionka” S.A. powstały w latach 1950-1964 w Trzebini. W latach 80-tych przeprowadzono ich rozbudowę, co doprowadziło do osiągnięcia zdolności wydobywczej na poziomie około 2 mln Mg/rok [Kaczmarek i in. 2000]. Zakłady te prowadzą działalność w zakresie wydobycia oraz wzbogacania rud cynku i ołowiu. W wyniku prowadzonych procesów powstają dwa produkty blenda cynkowa, galena ołowiowa oraz produkt uboczny - tłużeń dolomitowy.

Obszar górniczy Z.G. „Trzebionka” S.A. pokrywa się w przybliżeniu z granicami tzw. niecki chrzanowskiej, a sama kopalnia powstała w rejonie, gdzie od wieków prowadzona była płytką eksploatacją tych kruszców (pierwsze udostępnione złoża rud cynkowo-ołowiowych w rejonie nastąpiło w 1850 roku w Kątach koło Chrzanowa). Aktualnie dysponuje ona czterema szymbami eksploatacyjnymi i dwiema upadowymi.

3.1. Charakterystyka minerałów cynku i ołowiu

Znanych jest około 130 minerałów ołowiu i około 50 minerałów cynku. Głównymi minerałami rudnymi tych metali są siarczki: ZnS i PbS. Otrzymuje się z nich 90% światowej produkcji Zn i Pb. Pod względem zawartości omawianych metali rudy dzieli się na:

- bogate 8-15% Zn i 4-15% Pb,
- średnie 4-8% Zn i 2% Pb,
- rudy ubogie 2-4% Zn i 1-2% Pb.

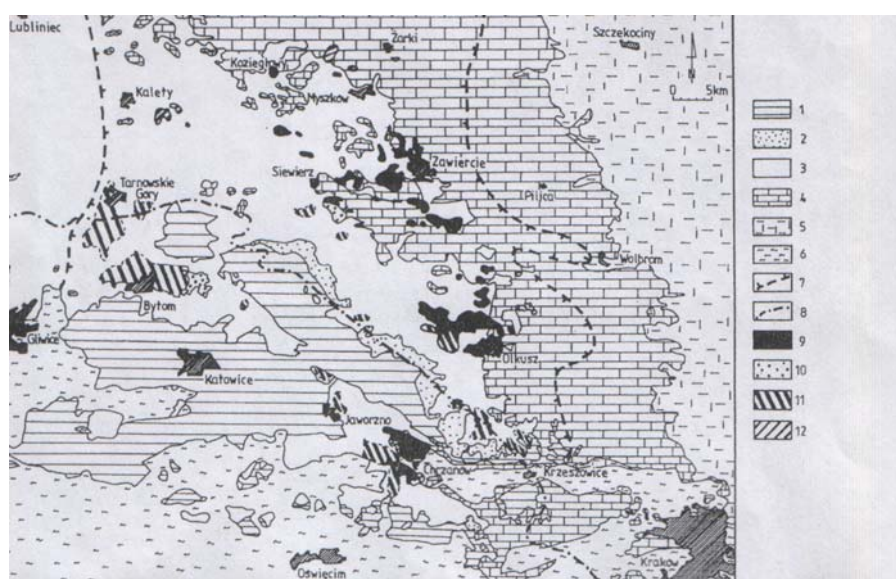
Podkreślić jednak należy, że podział ten jest bardzo umowny.

Oprócz Zn i Pb w rudzie występują dodatkowo: złoto, srebro, kadm, antymon, bizmut, cyna, ind, gal i inne [Takuski 1980]. Cynk należy do pierwiastków rozpowszechnionych w litosferze. Jego zawartość szacuje się na 0,0075%. Rozpowszechnienie ołowiu jest znacznie mniejsze i oceniane na poziomie $6 \cdot 10^{-5}\%$ [Kolditz 1994, Ney 1997, Ney 1991]. W tabeli 1 zamieszczono ważniejsze minerały cynku i ołowiu wraz z zawartością pierwiastków [Takuski 1980].

Tabela 10. Ważniejsze minerały zawierające cynk [Takuski 1980]

Minerał		Maksymalna zawartość [% wag.]
sfaleryt	ZnS (regularny)	67,1
wurcyt	ZnS (heksagonalny)	67,1
smitsonit	ZnCO ₃	52,0
cynkit	ZnO	80,3
kalamin	Zn ₄ (Si ₂ O ₇)·(OH) ₂ ·H ₂ O	58,5
galena	PbS	86,6
balanzeryt	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	55,4
cerusyt	PbCO ₃	77,5
anglezyt	PbSO ₄	68,3
piromorfit	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	74,3

Znaczące złoża rud cynku występują w Chinach, USA, Kanadzie, Australii, Kazachstanie, Peru i Meksyku [U.S. Geological Survey 2008]. W Polsce zasoby te występują w skałach węglanowych środkowego triasu, a zwłaszcza w dolomitach na obszarze śląskim w rejonie Bytomia, Chrzanowa i Olkusza (rysunek 2) [Adamek, Ptak 1986, Adamek, Ptak 1987].



Rys. 2. Budowa geologiczna śląsko-krakowskiego obszaru rudonośnego oraz rozmieszczenie złóż rud cynku i ołowiu. [Ney (red.) 1997]

1 - utwory przedpermjskie (karbon, dewon), 2 - perm, 3 - trias, 4 - jura, 5 - kreda, 6 - miocen, 7 - granica występowania dolomitów kruszczońskich w utworach triasu środkowego, 8 - granica Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, 9 - udokumentowane ciała rudne, 10 - ciała rudne z zasobami pozabilansowymi, 11 - obszary występowania wyeksploatowanych ciał rudnych, 12 - rejon występowania zbadanej mineralizacji cynkowo-olowiowej

Pod względem wielkości złoża dzieli się na: bardzo duże (zasoby powyżej 5 mln Mg Zn i Pb), duże (500 tys. – 5 mln Mg), średnie (50 – 500 tys. Mg), małe (5 – 50 tys. Mg) i bardzo małe (500 – 5 tys. Mg). Polskie złoża zaliczają się do złóż dużych, jednak ubogich pod względem zawartości metali w rudach. Światowe zasoby cynku wynoszą około

180 mln ton czystego metalu, natomiast rezerwy ołowiu ocenia się na 79 mln Mg [Ney 1997, U.S. Geological Survey 2008].

Głównymi minerałami rudnymi złóż Zn-Pb w okręgu chrzanowskim są sfaleryt i galena. Minerałami płonnymi są: dolomit, kalcyt, chalcedon, kwarc oraz baryt. Skupienia minerałów rudnych są złożone zarówno pod względem budowy, jak i formy. Najczęściej są to masywne, warstwowe i ziemiste skupienia sfalerytu, zastępujące w całości lub części warstwy skał węglanowych. Rzadziej są to impregnacje sfalerytowe w tych skałach. W strefie wietrzenia natomiast pojawiają się skupienia smitsonitu o podobnej budowie. Inną formą skupień rudnych są naskorupienia na ścianach kawern, żyły i żyłki, spoiwa brekceji, itp. [Pawłowska 1977, Przeniosło 2000, Szuwarzyński 1996].

Badania mineralogiczne rudy z Trzebionki wykazały obecność w kopalinie trzech rodzajów dolomitu mineralizowanego [Chobot 1999]:

- dolomit szary, zbity, makroskopowo nie wykazujący ani porowatości ani utlenienia, o dobrze wykształconych kryształach,
- dolomit wapnisty, zbity, ze śladami wietrzenia, zabarwiony limonitowymi tlenkami żelaza, w ilości mniejszej niż dolomit szary,
- dolomit jasno-szary, porowaty, impregnowany i inkrustowany sfalerytem i markasytem.

Blenda charakteryzuje się uziarnieniem 3 μm do 3 mm. Minerały cynkonośne tworzą w złożu cztery strukturalne odmiany:

- skupienia o teksturze ziarnistej, luźnej z wprysnięciami galeny,
- wypełnienia szczelin w skale otaczającej w formie żył, soczew i gniazd,
- naskorupienia sfalerytowo–markasytowe,
- impregnacje skały, tworzące ziarna wielkości 8,0-15,0% ogólnej zawartości Zn.

Galena występuje w postaci czystej mineralogicznie bez zrostów. Jest jednak w dużym stopniu utleniona powierzchniowo (w niektórych partiach nawet do 60%). W rudzie stwierdzono występowanie minerałów żelaza w postaci markasytu, pirytu i wodorotlenków. Skałą otaczającą jest częściowo wapnisty dolomit. Stwierdzono ponadto śladowe ilości kwarcu. W zasobach geologicznych i eksploatacyjnych średnia zawartość cynku i ołowiu w rudzie wynosi odpowiednio 3,5 i 1,4%.

Znaczenie gospodarcze mają rudy cynku, w których zawartość tego pierwiastka wynosi powyżej 3,5%. Występują w nich liczne domieszki takich związków jak ołów, żelazo, miedź, kadm, arsen, metale szlachetne, itd. Znaczenie techniczne mają obecnie rudy polimetaliczne. Ze względu na skład mineralny rudy cynku dzieli się na siarczkowe (np.

sfalerytowe, sfalerytowo-galenowe, galenowo-sfalerytowo-chalkopirytowe) oraz utlenione - tzw. galmanowe, zawierające metale w postaci węglanów lub innych minerałów tlenowych (np. smitsonit, hydrocynkit). W Polsce występują oba rodzaje rud. Rudy utlenione w kraju stanowią 30% zasobów bilansowych, a średnia zawartość metali wynosi w nich odpowiednio 4-6% Zn i 0,2-0,8% Pb. Rudy te należą do surowców trudno wzbogacalnych metodami klasycznej przeróbki mechanicznej, na drodze grawitacyjnej i flotacyjnej, szczególnie w odniesieniu do rud siarczkowych. Na ogół utlenione rudy Zn-Pb występujące w świecie są bogatsze w cynk niż złoża krajowe. Przykładowo w zakładzie Tynagh w Irlandii zawartość cynku wynosi 20%, natomiast w koncentracie flotacyjnym 37-40%. Koncentraty takie nadają się do przeróbki na drodze hydrometalurgicznej [Brożek i in. 1988].

Do ubogich utlenionych rud Zn-Pb (zawartość cynku poniżej 5%) przydatna jest metoda wzbogacania ogniowego, zwana procesem przewałowym, prowadzona w piecach obrotowo-wahadłowych. W toku tego procesu, przebiegającego w temperaturze 1100-1200°C, rozkładowi ulegają także żelaziany i krzemiany cynku. [Drzymała 2001].

Uzyskany produkt zawiera 45-60% Zn i 5-15% Pb oraz kadm, chlor, arsen i siarkę. Tlenek cynku unoszony z gazami jest wychwytywany w urządzeniach odpylających. Pył z filtrów, tzw. „surowy tlenek cynku” jest zanieczyszczony tlenkami ołowiu i kadmu. Zawartość cynku w koncentracie waha się szerokim zakresie i zależy od składu nadawy wprowadzanego do procesu. Uzysk cynku wynosi zazwyczaj 45-60% ale może osiągnąć nawet 90%. Zasadniczą zaletą procesu przewałowego jest możliwość przeróbki nie tylko smitsonitu, ale także odpadów cynkonośnych, zarówno w postaci tlenkowej jak i siarczkowej [Chodkowski 1971].

Przeróbka utlenionych rud cynkowo-ołowiowych z zastosowaniem procesu przewałowego jest kilkukrotnie droższa od ich przeróbki mechanicznej. Z tego względu zarówno w świecie, jak i w Polsce przerabiane są przede wszystkim siarczkowe rudy Zn-Pb metodami grawitacyjnymi i flotacyjnymi.

Na świecie pracuje około 250 zakładów przeróbki mechanicznej rud cynkowo-ołowiowych [Frączek 2008]. Zasadniczą metodą wzbogacania tych rud jest flotacja, wykorzystująca naturalne lub zwielokrotnione odczynnikami chemicznymi różnice w zwilżalności minerałów na granicy trzech faz: stałej - ciekłej - powietrza [Gaudin 1963].

Ze względu na rolę odczynników flotacyjnych w procesie wzbogacania rud Zn-Pb można podzielić je na:

- kolektory, których zadaniem jest adsorbowanie się na powierzchni ziaren wybranych minerałów, powodując wzrost hydrofobowości minerałów. Zarówno galenę jak i sfaleryt flotuje się przy użyciu ksantogenianów w środowisku alkalicznym.
- odczynniki pianotwórcze, które obniżają napięcie powierzchniowe i umożliwiają tworzenie się odpowiednio trwałej i dostatecznie obfitej piany. Jako odczynnik pianotwórczy stosuje się olej sosnowy w ilości około 50 g/Mg.
- modyfikatory, do których zalicza się między innymi aktywatory, depresory, czy regulatory pH.
- depresory stosowane w celu obniżenia flotowalności sfalerytu w procesie selektywnej flotacji rud Zn-Pb. Zastosowanie znajduje tu siarczan cynku, którego działanie opisują równania:

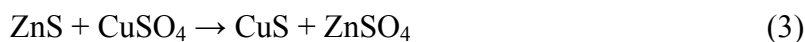


a w środowisku alkalicznym tworzy się wodorotlenek cynku



adsorbujący się na powierzchni ziaren sfalerytu.

W celu przywrócenia ziarnom sfalerytu właściwości hydrofobowych stosuje się siarczan miedzi w roli aktywatora:

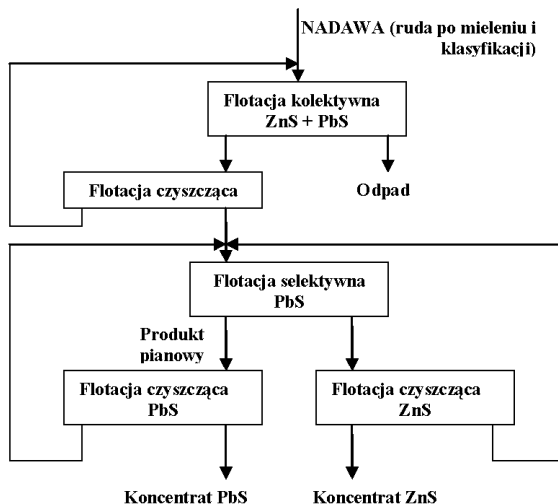


Wytworzony na powierzchni sfalerytu CuS tworzy trudno rozpuszczalne ksantogeniany miedzi łatwo adsorbujące pęcherzyki powietrza.

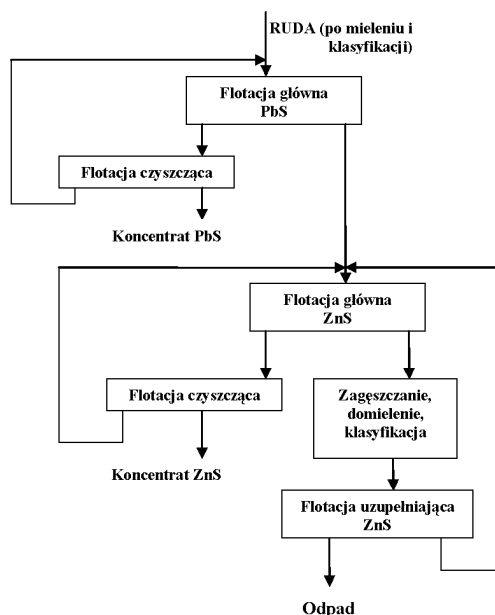
W wielu zakładach oprócz flotacji stosuje się wstępne wzbogacanie grawitacyjne, zadaniem którego jest usunięcie minerałów skały płonnej. Taki tok postępowania znajduje uzasadnienie wówczas, gdy minerały użyteczne występują w postaci grubych odpryśnięć, a ziarna skały płonnej są dużych rozmiarów o znikomej ilości składników użytecznych. Szacuje się, że około 75% zakładów przeróbki przetwarza rudy polimetaliczne Zn-Pb. Pozostałe zakłady wzbogacają rudy monometaliczne [Frączek 2008].

Wydzielenie koncentratów z siarczkowych rud Zn-Pb można prowadzić na drodze flotacji kolektywnej lub selektywnej. Zadaniem flotacji kolektywnej jest rozdzielenie składników użytecznych rud polimetalicznych, w postaci koncentratu kolektywnego i odpadu finalnego. Flotacja selektywna polega na rozdzieleniu rud na oddzielne koncentraty. We flotacji selektywnej wydzielenie skały płonnej ma miejsce w końcowym etapie procesu, co niekorzystnie wpływa na obciążenie flotownika. Wadą flotacji kolektywnej jest dość trudny selektywny rozdział użytecznych składników rudy.

W światowej praktyce przemysłowej dominują procesy wzbogacania selektywnego ołowiu i cynku. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono uproszczone schematy procesów flotacji kolektywnej i selektywnej [Błaszke i in. 1981].



Rys. 3. Uproszczony schemat flotacji kolektywnej siarczków cynku i ołowiu [Błaszke i in. 1981]



Rys.4. Uproszczony schemat flotacji selektywnej siarczków cynku i ołowiu [Błaszke i in. 1981]

Właściwości fizyko-chemiczne rud istotnie wpływają na ilość etapów procesów wzbogacania. Wydajność odzysku zarówno cynku jak i ołowiu zależy głównie od:

- typu wzbogacanej rudy,
- zawartości składników użytecznych w materiale,
- zawartości minerałów utlenionych, zawartości składników towarzyszących,

- składu granulometrycznego,
- utrzymania parametrów technologicznych.

Dla celów porównawczych w tabeli 2 przedstawiono uzyski cynku i ołowiu osiągnięte przez zagraniczne i krajowe zakłady przeróbki surowców cynkowo-olowiowych.

Tabela 2. Parametry uzysku rud cynkowo-olowiowych w różnych zakładach przeróbki [Grudziński 1988]

Zakład przeróbki	Zawartość w rudzie %		Zawartość w koncentracie %		Uzysk %	
	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
San Giovanni	0,87	4,37	73,58	57,5	80,93	90,91
Black Angel	3,0-7,0	15-20	68,70	58,559	84,88	93,95
Reibl	0,90	7,40	73,35	57,74	58,35	82,16
Ozark Lead	5,51	1,07	72,40	50,61	96,80	71,90
Balaria	1,81	3,23	65,00	52,00	85,00	88,00
Kochia	1,01	3,90	55,00	52,00	77,00	88,00
Meggen	0,93	7,13	54,00	51,00	53,00	91,92
Faro	4,03	5,41	61,00	45,00	85,81	80,10
Paragsha	3,20	8,30	50,00	51,30	70,00	84,00
Pine Point	2,00	5,50	76,00	58,00	94,50	95,00
Bleiberg	2,30	6,30	75,00	54,50	83,70	82,20
Rajpura-Dariba	2,10	7,30	50,00	53,00	74,00	82,00
Nanisivik	1,14	10,20	56,00	57,00	90,00	96,00
Polaris	4,30	14,10	75,00	58,10	88,00	94,20
Bolesław	0,79	3,71	55,00	55,00	61,44	74,88
Trzebionka	1,65	4,05	74,00	54,95	74,60	79,60

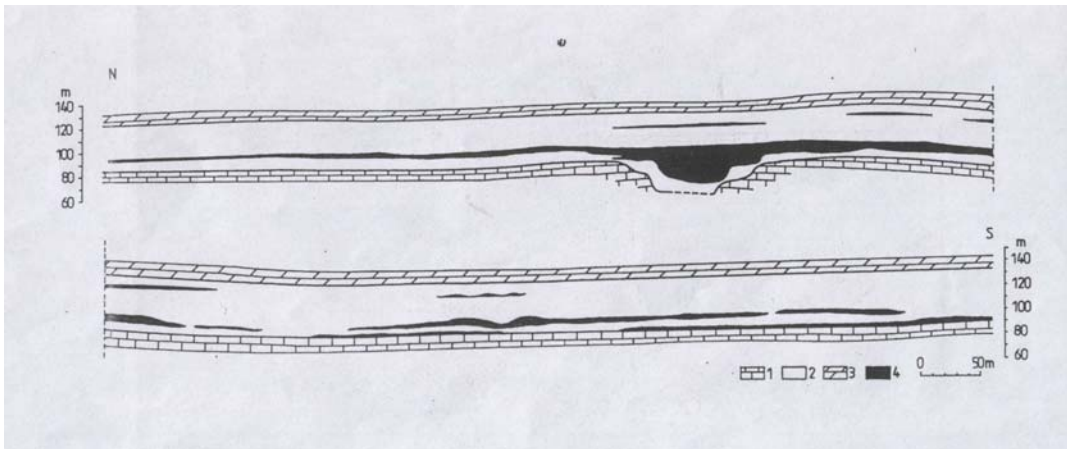
Krajowe rudy cynku i ołowiu należą do surowców trudno wzbogacanych. Niemniej jednak panuje pogląd, że przy cenie powyżej 1000 USD za tonę koncentratu cynku jego pozyskiwanie jest ekonomicznie uzasadnione [Jarosiński, Włodarczyk 2005, Blajda, Retman 2006]. Tak wysoka cena koncentratów, nawet przy niskich zawartościach cynku w rudzie (poniżej 5%) wymusza poprawę efektywności ich produkcji na drodze zarówno inwestycyjnej jak i bezinwestycyjnej.

3.2. Wydobycie rud Zn–Pb w Z.G. „Trzebionka” S.A.

Powierzchnia obszaru górniczego Z.G. „Trzebionka” S.A. wynosi 32,6 km². Zakład eksploatuje złoża typu Missisipi Valley, które tworzą płytowe ciała rudne o złożonej budowie wewnętrznej i miąższości 3-20 m (średnio 4-6 m). Głównym surowcom rudnym (sfaleryt, galena) towarzyszą siarczki żelaza, ceruzyt, smitsonit, hemimorfit i inne. Jakość rudy jest niska (3,3% cynku, 1,2% ołowiu) [Kaczmarek i in. 2000].

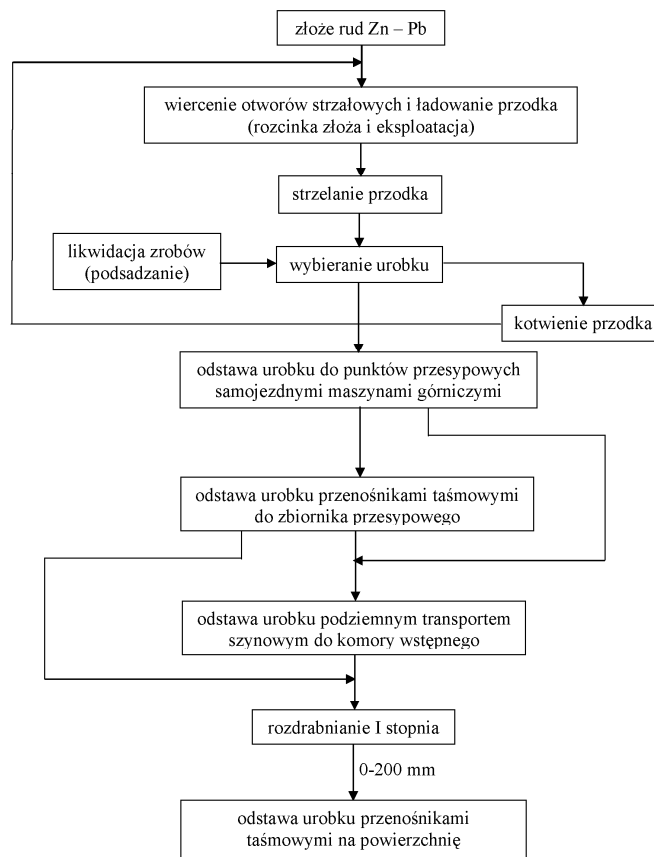
Eksploatacja rudy w Z.G. „Trzebionka” S.A. odbywa się na głębokości 170-230 m. Przekrój przez złożę zamieszczono na rysunku 5 [Ney 1997]. Kopalnia posiada jeden poziom wydobywczy (transportowy) 81 m n.p.m. oraz poziom 48 m n.p.m. (podziom) służący do

utrzymania odwodnienia w najniższych częściach złoża. Ponadto istnieje poziom wentylacyjno-rurowy (118m n.p.m.) spełniający funkcje pomocnicze.



Rys. 5. Poziomy eksploatacji rud w Z.G. „Trzebieńka” S.A. [Ney 1997]

Schemat technologiczny wydobycia rud w Z.G. „Trzebieńka” S.A. przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Schemat technologiczny wydobycia rudy Zn-Pb w Z.G. „Trzebieńka” S.A.

W technologii eksploatacji złóż w Z.G. „Trzebionka” S.A. wykorzystywane są klastyczne rozwiązania w zakresie mechanizacji procesu wybierania złoża, obudowy wyrobisk, wentylacji i likwidacji zrobów. Złoże jest rozpoznawane i eksploatowane z zastosowaniem chodników wysokości 3-10 m i szerokość 4-4,5 m ze względu na wymiary maszyn samojezdnych stosowanych do eksploatacji (wiercenia, ładowania, odstawy urobku, kotwienia) oraz dodatkowych wyrobisk związanych z przygotowaniem i uruchomieniem eksploatacji [Dydecki i in. 1979a, Sulima-Samujłło 1979, Batko i in. 1998, Ocena oddziaływania... 1995, Antoniak 1990, Antoniak 1972, Lesiecki 1963, Chobot 1999, Ptak 1974, Zdański 1974].

Kopalnia stosuje komorowo-filarowy system eksploatacji. W systemie tym, pomiędzy wybieranymi komorami pozostawiane są filary oporowe, które są częściowo wybierane w kolejnych etapach wydobywania. Filary utrzymują stateczności stropów w okresie eksploatacji złoża w wydzielonym polu, po czym następuje likwidacja zrobu przez podsadzanie [Chobot 1999, Ney 1997, Piechota 1988, Ptak 1972, Kurek i in. 2004].

Do likwidacji zrobów wykorzystywana jest podsadzka hydrauliczna piaskowa, która stanowi mieszaninę piasku kwarcowego i wody w stosunku 1:3. Ze względu na płytkie zaleganie złóż na dużym obszarze mieszanina podsadzkiowa wytwarzana jest w małych podsadzkiowniach polowych. Przeciętna wydajność podsadzania wynosi 150-300 m³/h, a długość rurociągów wynosi 1000-1500 m. Do produkcji podsadzki wykorzystywane są wody kopalniane. Zużycie materiału podsadzkiowego w kopalni „Trzebionka” w ciągu roku wynosi około 800 tys. m³. Mieszanina podsadzkiowa transportowana jest do zrobów głównie grawitacyjnie. Jeżeli wyrobisko jest ulokowane poza zasięgiem transportu grawitacyjnego, stosuje się wspomaganie przy użyciu pomp [Chobot 1999, Adamek 1951, Dydecki i in. 1979a, Dydecki i in. 1984, Sepiał, Ostrowski 2004, Zasady likwidacji szybów... 1998].

3.3. Wzbogacanie rud cynkowo-olowiowych

Zadaniem procesów wzbogacania jest wydzielanie przynajmniej jednego produktu cechującego się podwyższoną zawartością składnika użytecznego oraz produktu odpadowego, którego dalsze wzbogacanie jest ekonomicznie nieuzasadnione. W praktyce przemysłowej do wzbogacania siarczkowych rud metali nieżelaznych, w tym rud cynku mono- i polimetalicznych, stosuje się flotację. W procesie tym wykorzystuje się różnice we właściwościach powierzchniowych minerałów występujących w rudzie, które powodują różną ich zwilżalność. W trakcie flotacji ziarna minerałów hydrofobowych przywierają do pęcherzyków powietrza i są unoszone na powierzchnię cieczy. Efektywność omawianego

procesu zależy od składu ziarnowego nadawy, użytych odczynników flotacyjnych, parametrów pracy flotownika, itp.

W zależności od składu mineralno-chemicznego rud Zn-Pb, wielkości i charakteru wprysnięć minerału użytecznego, jego tekstury i struktury, podstawowy proces wzbogacania jest uzupełniany dodatkową operacją wzbogacania rud - wzbogacaniem grawitacyjnym. W przypadku rud Zn-Pb wzbogacanie grawitacyjne realizuje się w osadzarkach, w cieczach ciężkich zawiesinowych lub na stołach koncentracyjnych [Blaschke i in. 1981].

Kombinowane metody wzbogacania rud Zn-Pb są poprzedzone przygotowaniem rudy, polegającym na kruszeniu i mieleniu materiału wyjściowego do uziarnienia wymaganego przez daną technologię wzbogacania. Sukcesywne rozdrabnianie rudy wpływa na efektywność danego procesu wzbogacania i na zmniejszenie energochłonności procesu oraz ograniczenie strat metalu użytecznego. W praktyce najczęściej w procesach pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu, jako operację poprzedzającą proces zasadniczy stosuje się wzbogacanie w cieczach ciężkich.

W przypadku flotacji polimetalicznych rud cynku można wyodrębnić kilka koncentratów a uzysk poszczególnych metali w koncentracie zależy od składu mineralno-chemicznego rudy, rodzaju prysnięć, czy stosowanej metody wzbogacania. W przypadku wzbogacania ubogich rud cynku otrzymuje się zwykle koncentraty kolektywne. W pierwszym etapie flotacji polimetalicznych rud cynku wydziela się wszystkie minerały użyteczne, które wchodzi w skład koncentratu, oraz produkt odpadowy. Zaletą takiego rozwiązania technologicznego jest wydzielenie odpadów już w pierwszym etapie procesu wzbogacania, natomiast wadą stosunkowo mała efektywność rozdziału koncentratu kolektywnego na koncentraty selektywne. Koncentraty kolektywne są zazwyczaj przetwarzane na cynk metaliczny na drodze pirometalurgicznej.

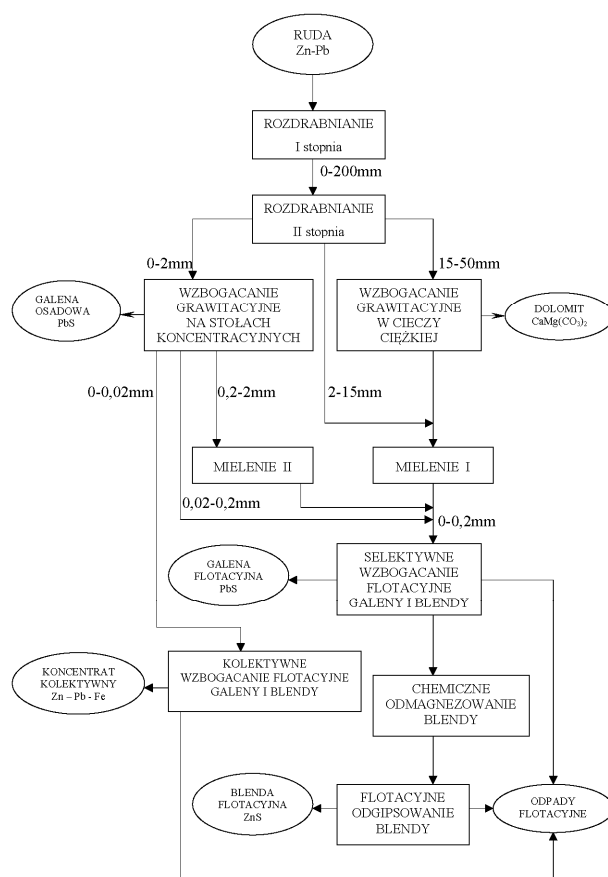
Selektywna flotacja polimetalicznych rud cynku sprowadza się do selektywnego wydzielania poszczególnych składników rud cynku w postaci odrębnych koncentratów. Mankamentem tego sposobu pozyskiwania koncentratów jest rozdział produktu odpadowego w finalnej fazie flotacji. Wiąże się to ze stosunkowo dużym obciążeniem aparatu flotacyjnego. Na ogół taki sposób separacji rud stosuje się dla rud pochodzących z kopalni stosunkowo bogatych w metale użyteczne. Koncentraty te są wykorzystywane w hydrometalurgicznym procesie otrzymywania cynku, ze względu na obniżoną zawartość metali towarzyszących. Obecnie ponad 80% cynku otrzymuje się na drodze hydrometalurgicznej.

W krajowych zakładach przeróbki polimetalicznych rud Zn-Pb wytwarza się zarówno koncentraty selektywne, jak i kolektywne, a układy technologiczne w stosunku do rozwiązań światowych są rozbudowane. Wynika to z faktu, że eksploatowane złoża cechują się zróżnicowanym składem mineralno-chemicznym, stwarzając problemy przy wzbogacaniu. Zastosowanie wstępnego wzbogacania grawitacyjnego w takich warunkach, jest więc uzasadnione z technologiczno-ekonomicznego punktu widzenia. Taki tok postępowania pozwala na otrzymywanie dodatkowego produktu – dolomitu, oraz na odciążenie energochłonnego procesu przygotowania nadawy do flotacji. Proces flotacji realizuje się w kilku etapach. Przykładowo w Z.G. „Trzebionka” S.A. stosuje się flotację główną i uzupełniającą zarówno galeny jak i blendy, co prowadzi do zmniejszenia strat metalu użytecznego. Ponadto Z.G. „Trzebionka” S.A., jako jeden z pierwszych zakładów przeróbki mechanicznej rud Zn-Pb, wprowadziły dodatkową operację mającą na celu odmagniezowanie koncentratu cynku oraz flotację odgipsowującą. Uzyskiwane koncentraty cechują się podwyższonymi parametrami jakościowymi - są ubogie w magnez, który w procesie hydrometalurgicznym przechodzi do końcowego etapu tj. elektrolizy. Obecność tego składnika w elektrolicie powoduje pogorszenie, nie tylko jakości cynku, ale także obniżenie wskaźników technologiczno-ekonomicznych procesu elektrolizy. Drugi krajowy producent koncentratów cynku Z.G.H. „Bolesław” S.A. również planuje w najbliższym czasie wdrożenie metody obróbki chemicznej usuwania magnezu z koncentratu cynku. Pozostałe różnice w procesie technologicznym pozyskiwania koncentratów cynku w powyższych zakładach sprowadzają się do typów stosowanych maszyn i urządzeń [Jarosiński, Włodarczyk 2005]. Ponadto przewiduje się wdrożenie w Z.G.H. „Bolesław” S.A. nowych rozwiązań technologicznych w procesie wzbogacania rud Zn-Pb, obejmujących flotację kolektywną z frakcji mułowej rud, modernizację flotacji z możliwością wykorzystania części odpadów poflotacyjnych itp. [Cichy i in. 2007].

Poniżej omówiono proces technologiczny pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu w Z.G. „Trzebionka” S.A.

3.4. Procesy przetwórcze w Z.G. „Trzebionka” S.A.

Schemat procesów przeróbki rud Zn-Pb w Z.G. „Trzebionka.” S.A. przedstawiono na rysunku 7.



Rys 7. Schemat wzbogacania rudy Zn-Pb w Z.G. „Trzebieńka” S.A.

Ruda wydobyta z kopalni Z.G. „Trzebieńka” S.A. jest poddawana dwustopniowemu rozdrabnianiu. Pierwszy stopień rozdrabniania odbywa się w kopalni przy pomocy kruszarek szczękowych. Wstępnie skruszona ruda o uziarnieniu 0-200 mm transportowana jest na powierzchnię przenośnikiem taśmowym, oczyszczana elektromagnesem z metalowych zanieczyszczeń i kierowana na drugi stopień rozdrabniania. Surowiec niewymagający dalszego rozdrobnienia kierowany jest na przesiewacz wibracyjny o średnicy oczek 50 mm. Nadziarno kierowane jest do kruszarki stożkowej, w której rozdrabnia się przede wszystkim materiały bardzo twarde. Nadawa z niej otrzymana ma bardziej równomierne uziarnienie i zawiera stosunkowo małą ilość ziaren bardzo drobnych.

Wzbogacanie grawitacyjne jest uzasadnione z przyczyn technologiczno-ekonomicznych, ponieważ zezwala na wydzielenie dodatkowego produktu dolomitowego i tym samym na obniżenie energochłonności procesu przygotowania nadawy do flotacji. Rozdrobniona ruda podlega dwustopniowemu przesiewaniu. W pierwszym stopniu, prowadzonym z natryskiem wody, na sicie $\phi 15$ mm następuje pierwsza segregacja. Frakcja o uziarnieniu >15 mm jest kierowana do układu wzbogacania w cieczy ciężkiej zawiesinowej.

Podziarno o wymiarach 0-15 mm kierowane jest na sito odwadniające $\phi 1,5$ mm. Pochodzące z niego nadziarno (powyżej 1,5 mm) łączone jest ze wzbogaconą rudą w układzie cieczy ciężkich, a podziarno kierowane jest do systemu wzbogacania na stołach koncentracyjnych.

Następnie nadawę kieruje się na trójpoziomowe, dwustronne koncentracyjne, gdzie jest ona rozdzielana na dwie wyraźne strugi: metaliczną (galenową) i szlamową (z ziarnami zrostów mineralnych). Strumień galenowy jest odbierany rynnami i poddawany odwodnieniu w zbiornikach odciekowych. Na tym etapie przeróbki uzyskiwany jest pierwszy produkt - koncentrat rudy ołowiu, galena osadowa o zawartości około 75-80% Pb. Część szlamowa kierowana jest do dalszej przeróbki, to jest do wzbogacania w cieczy ciężkiej zawiesinowej.

Ciecz ciężka zawiesinowa jest mieszaniną wody i nierozpuszczalnego w niej mialkiego obciążnika, który w przypadku Z.G. „Trzebionka” S.A. składa się z żelazokrzemu (ok. 70%) i magnetytu (ok. 30%). Najlepsze wyniki wzbogacania otrzymuje się przy gęstości około $2,80 \text{ g/cm}^3$. W takich warunkach następuje rozdział rozdrobnionej kopaliny na dwie frakcje pływającą (kamień dolomitowy płukany) i tonącą (wzbogacona ruda cynkowo-ołowiowa). Proces wzbogacania w cieczy ciężkiej zawiesinowej jest prowadzony we wzbogacalniku bębnowym.

Mieszalnik umieszczony jest w stożkowej skrzyni roboczej, do której doprowadzana jest ruda wraz z cieczą ciężką i gdzie przebiega właściwy proces rozdziału. Dolomit odprowadzany jest z mieszalnika rynną i poddawany odmyciu od obciążnika. Otrzymany kamień dolomitowy płukany jest produktem ubocznym, o różnym uziarnieniu: tłuczeń (25-50 mm) i kliniec (1,5-25 mm). Ruda opadająca na dno wzbogacalnika odbierana jest podnośnikiem hydraulicznym. Po odmyciu od obciążnika jest kierowana do komory odwadniającej na sito odwadniające, a następnie do dalszej przeróbki. Zużyta ciecz ciężka kierowana jest do magnetyzatora, gdzie podlega regeneracji.

Po wzbogaceniu w cieczy ciężkiej, nadawę rudy kieruje się do dwóch młynowni. Mielenie odbywa się w kilku jednostkach złożonych z młyna kulowego i klasyfikatora ślimakowego. Młynownia I przerabia nadziarno z drugiego stopnia rozdrabniania i odpady z regeneracji obciążnika cieczy ciężkiej. Do młynowni II kierowane są odpady ze stołów koncentracyjnych (szlamy). W wyniku mielenia w młynie kulowym uzyskuje się drobno zmieloną frakcję rudy ($<0,2$ mm). W klasyfikatorze ślimakowym, który pełni funkcję pierwszego stopnia klasyfikacji, wykorzystywana jest siła grawitacji. Drugi stopień klasyfikacji następuje w baterii hydrocyklonów o średnicach 500 mm i 350 mm, działających z wykorzystaniem siły odśrodkowej wytwarzanej przez wirującą wodę.

Po przejściu przez hydrocyklon frakcja rudy o uziarnieniu $<0,2$ mm jest podawana przelewem z hydrocyklonu do procesu flotacji, a frakcje grubsze zawraca się do młynowni II.

Z.G. „Trzebionka” S.A. stosuje flotację selektywną. Najpierw następuje flotacja galeny (PbS), a potem blendy (ZnS).

Na flotację galeny składają się flotacja główna, uzupełniająca i czyszcząca. Stosowane są następujące odczynniki:

- ksantogenian amyłowy - jako zbieracz,
- AP-3418A (*sodium-diisobutyl dithiophosphinate*) - jako odczynnik wspomagający,
- siarczan cynku - jako depresor blendy,
- Dowfroth-250 (*methoxy polypropylene glycol*) - jako speniacz.

Otrzymany w wyniku flotacji koncentrat ołowiu (galena flotacyjna) zawiera $\sim 68\%$ Pb.

Flotacja blendy obejmuje flotację główną, uzupełniającą, kontrolną a także proces odgipsowania. Stosowane są następujące odczynniki:

- ksantogenian etylowy - jako zbieracz,
- AP-3418A - jako odczynnik wspomagający,
- siarczan miedzi - jako aktywator blendy,
- Dowfroth-250 - jako speniacz.

Po flotacji głównej blenda flotacyjna, zawierająca 54-56% Zn, kierowana jest do procesu odmagniezowania, a następnie do odgipsowania. Uzyskany koncentrat zawiera 60-62% Zn.

Procesy flotacji galeny i blendy prowadzi się przy pH około 8,0. Odgipsowanie blendy wymaga pH na poziomie minimum 5,0-5,5.

Poza procesami flotacji selektywnej w zakładzie prowadzi się również flotację kolektywną, przy użyciu takich samych odczynników jak do flotacji blendy. Uzyskany na tej drodze koncentrat kolektywny zawiera: 35-45% Zn, 10-15% Pb i 5-10% Fe.

Kolejnym etapem uzyskiwania koncentratów blendy cynkowej jest jej odmagniezowanie. W procesie tym zawartość magnezu w koncentracie blendy flotacyjnej obniża się do około 0,2%. Proces polega na ługowaniu domieszek dolomitu z koncentratu przy użyciu kwasu siarkowego, w efekcie czego magnez przechodzi do roztworu w postaci $MgSO_4$. Jako produkt uboczny reakcji wapnia z kwasem powstaje gips. Proces odmagniezowania odbywa się cyklicznie w siedmiu reaktorach, każdy o pojemności 36 m^3 . Reaktory są wyposażone w sondy poziomu napełnienia, pH-metry, mieszadła główne do pulpy i mieszadła pomocnicze do zbijania piany. Na cykl pracy składa się: napełnienie

reaktorów blendą, dozowanie stężonego kwasu siarkowego, reakcja odmagniezowania, neutralizacja ługiem sodowym (w razie potrzeby), opróżnienie reaktora. Czas trwania cyklu w reaktorze waha się w granicach 3,5-4 h. Odmagniezowana blenda zawracana jest do węzła flotacji w celu odgipsowania.

Wydzielone w procesach flotacji produkty poddawane są zagęszczaniu w odstojnikach Dorra. Ich średnica dla galeny flotacyjnej wynosi 10 m, a dla blendy 15 m. Lamelowe wkłady w odstojnikach ułatwiają sedymentację ziaren koncentratu. Koncentrat usuwa się okresowo po wyłączeniu odstojnika. Sklarowana ciecz nadosadowa z przelewu odstojnika kierowana jest na staw osadowy lub zawracana do obiegu wody w procesach technologicznych. Do filtracji stosowane są pracujące cyklicznie filtry ciśnieniowe taśmowe. Powierzchnia filtra dla galeny wynosi 12,5 m², dla blendy 31,5 m². Zastosowanie tego typu filtrów zapewnia wysoki stopień odwodnienia koncentratu: około 5% zawartości wody dla galeny i 6,5% dla blendy. Odwodniony koncentrat galeny i blendy jest produktem gotowym.

Filtrację koncentratu kolektywnego prowadzi się na w pełni zautomatyzowanym filtrze ceramiczno-kapilarnym o powierzchni 15 m². Czyszczenie filtra odbywa się również automatycznie, przez obmywanie elementów roboczych 1% roztworem kwasu azotowego i czyszczone ultradźwiękami.

Odpady powstałe w procesach pozyskiwania koncentratów odprowadzane są na składowisko odpadów znajdujące się w odległości 1-1,5 km od zakładu. Zajmuje ono powierzchnię około 64 ha i ma kształt zbliżony do trapezu o zaokrąglonych narożach. Odpady mają postać szlamów, składających się głównie z drobno zmielonych dolomitów o niskich zawartościach cynku 0,92% i ołowiu 0,41%. Ponadto lokuje się na nim przelewy z zagęszczaczy koncentratów oraz ścieki technologiczne. Transport na staw odbywa się hydraulicznie, przy pomocy pompy. Napełnianie stawu odbywa się poprzez dośrodkowo rozmieszczone dysze na obwałowaniach stawu. Frakcje grubsze, piaszczyste osiadają blisko obwałowań i są wykorzystywane do nadbudowy stawu. Natomiast frakcje drobniejsze osiadają w centralnych partiach stawu. W stawie części stałe ulegają sedymentacji, a sklarowana woda nadosadowa jest odprowadzana przy pomocy studzienek przelewowych tzw. „mnichów”. Natomiast woda infiltrująca ze stawu jest zbierana w rowach opaskowych. „Mnichy” i rowy opaskowe połączone są z kolektorem zbiorczym, z którego woda zawracana jest do ciągu technologicznego. W skład stawu wchodzi także obszar częściowo obsuszonego podłoża, tak zwanej „plaży” z materiałem przypominającym piasek, który ma tendencję do łatwego przemieszczania się pod wpływem wiatru. W celu uniknięcia pylenia „plaża” pokrywana jest emulsją lateksową [Janus 2002, Instrukcja... 1998, Kowalski i in. 2004c].

Rozdział IV

METODYKA OCENY PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

4.1. Zrównoważony rozwój i jego wskaźniki a jakość środowiska naturalnego

Zrównoważony rozwój (*Sustainable Development*), zwany również ekorozwojem jest taką formą rozwoju gospodarczego, która polega na integralnych działaniach mających na celu dobro społeczeństwa przy jego rosnących potrzebach oraz prawa ekonomii i równoczesną ochronę środowiska naturalnego dla obecnych i przyszłych pokoleń [Franczyk i in. 2005, Jansen 2003, Gollinger-Tarajko 2002]. Zasady zrównoważonego rozwoju wskazują zatem, że zachowanie zgodności wymogów ochrony środowiska i wymogów rozwoju jest możliwe do osiągnięcia, przy równoczesnej minimalizacji stopnia wykorzystania zasobów [Gollinger 1998, Gollinger 1996, Borys 1996, Kołodziejcki 1994, Franczyk i in. 2005, Starzewska-Sikorska 1993].

Do oceny realizacji zasad zrównoważonego rozwoju utworzone zostały wskaźniki ekorozwoju. Ich wyznaczanie oparte jest na informacjach o jakości środowiska, określanej najczęściej poziomem jego degradacji. Są to zarówno wskaźniki cząstkowe (dotyczące poszczególnych komponentów środowiska), jak i wskaźniki zagregowane, a ich wybór zależy będzie od możliwości ich wyznaczenia i użycia w określonych warunkach [Borys 1998, Borys 1999, Fiedor 1996].

Wskaźniki ekorozwoju dzieli się na:

- wskaźniki wpływu (*pressure indicators*), zwane również wskaźnikami zagrożenia środowiskowego, które odnoszą się do bezpośrednich zagrożeń dla środowiska, wykorzystywania zasobów, emisji i zrzutów odpadów i ścieków,
- wskaźniki stanu jakości środowiska (*state indicators*), które określają jakość poszczególnych komponentów środowiska i jego zasobów, co pozwala oceniać zarówno stan środowiska, jak i dokonujące się w nim zmiany,
- wskaźniki reakcji (*response indicators*), zwane również wskaźnikami działań zapobiegawczych, odnoszące się do działań indywidualnych i zbiorowych, które mogą ograniczać, zapobiegać lub powstrzymać degradację środowiska.

Przy zastosowaniu zbioru odpowiednio dobranych wskaźników w schemacie:

presja → stan → reakcja

można zaplanować i podjąć działania zgodne z polityką ekorozwoju. Działania te dotyczyć mogą skali lokalnej, krajowej i globalnej [Borys 1998, Borys 1999, Kowalski i in. 2004b].

Wskaźniki zanieczyszczenia środowiska, wyczerpania zasobów naturalnych, wpływu środowiska na dobrobyt społeczeństwa można łączyć w agregatowe wskaźniki rozwoju. Ich wyznaczenie wymaga dobrej znajomości interakcji pomiędzy poszczególnymi problemami środowiskowymi, ustalenia ich wag dla poszczególnych wskaźników wpływu środowiskowej. Najczęściej są one odnoszone do zjawisk powodujących zmianę systemów ekologicznych w skali globalnej takich jak [Baran 2006]:

- globalne ocieplenie,
- zubożenie warstwy ozonowej,
- zakwaszanie oraz skażenie toksyczne gleb,
- zakwaszenie oraz eutrofizacja wód,
- skażenie toksyczne ekosystemów,
- gromadzenie odpadów.

W tabeli 3 przedstawiono zastosowanie różnych metod do oceny technicznej, ekologicznej i ekonomicznej procesów wytwórczych. Metody te mają zarówno charakter ilościowy (bilanse procesów i ich wskaźniki techniczno-ekonomiczne), jakościowy (metody oceny subiektywnej, eksperckiej), jak i mieszany.

Tabela 3. Porównanie metod oceny technologii produkcji [Gollinger-Tarajko 2002]

Charakter oceny	Stosowana metoda oceny technologii								
	Materiałochłonność	Energochłonność	Kalkulacja kosztów produkcji	Rachunek skumulowany	Schalteger & Sturm	Opcje realizacji	BAT	LCA	Jakość technologiczna
Oceny cząstkowe									
Ilościowa	+	+	+	+	+			+	+
Jakościowa						+	+	+	+
Ilościowo- jakościowa								+	+
Techniczna	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ekologiczna					+	+	+	+	+
Ekonomiczna			+			+	+		+
Oceny finalne									
Ilościowa	+	+	+	+	+				
Jakościowa						+	+		
Ilościowo- jakościowa								+	+
Techniczna	+	+						+	
Ekologiczna				+	+			+	
Ekonomiczna			+						
Techniczno-ekologiczno- ekonomiczna						+	+		+
Techniczno- ekologiczna				+				+	
Ekologiczno- ekonomiczna									

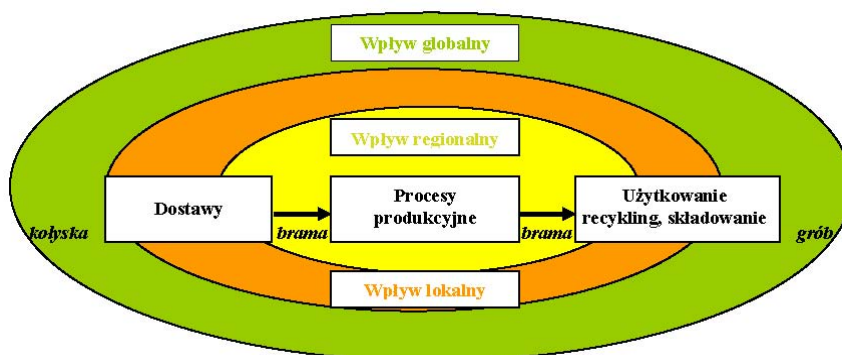
Wszystkie przedstawione metody oceny technologii produkcji mogą znaleźć zastosowanie do częściowych ocen rozwiązań technicznych i częściowych ocen ilościowych procesów (poza metodykami opcji realizacji i BAT). Najszersze zastosowanie przy ustalaniu ocen, zarówno częściowych, jak i finalnych, mają techniki LCA oraz Jakości technologicznej.

4.2. Ocena cyklu życia LCA

Jedną z przedstawionych w tabeli 3 metod oceny technologii produkcji jest Ekologiczna Ocena Cyklu Życia (*LCA – Life Cycle Assessment*). W Polsce jest ona nadal stosunkowo nową techniką zarządzania środowiskowego. Normy dotyczące zarządzania środowiskiem wskazują jednak, że może ona być najbardziej właściwą techniką do stosowania w każdej sytuacji, ponieważ, jako jedna z niewielu, tworzy podstawy do identyfikacji, kwantyfikacji i oceny wpływu na środowisko oraz ustalenia sposobów poprawy jego jakości [PN-EN ISO 14040:2000, PN-EN ISO 14041:2002, PN-EN ISO 14042:2002, PN-EN ISO 14043:2002, Góralczyk, Kulczycka 2001a, Grzesik 2006, Henclik, Kulczycka 2006, Kowalski, Kulczycka 2006, Kowalski i in. 2007a].

Zadaniem analizy LCA jest badanie potencjalnego wpływu procesów produkcyjnych lub wyrobów w całym okresie ich życia, począwszy od pozyskania surowców, czyli tzw. kołyski (*cradle*) przez produkcję i użytkowanie – bramy (*gates*), aż do końcowego składowania, czyli grobu (*grave*) [PN-EN ISO 14040:2000, Kowalski i in. 2007a].

Na rysunku 8 przedstawiono poglądową prezentację oceny cyklu życia LCA [Kowalski, Kulczycka 2004, Heijungs 1992].



Rys. 8. Schemat oceny cyklu życia LCA [Kowalski, Kulczycka 2004, Heijungs 1992]

Pierwsza wzmianka o technice Oceny Cyklu Życia pochodzi z 1963 roku, kiedy to na Światowej Konferencji Energetycznej (*World Energy Conference*) Harold Smith przedstawił wyniki swoich badań, dotyczących wytwarzania różnych rodzajów energii w wybranych

procesach chemicznych [Ciambrone 1997]. Przeprowadzona analiza obejmowała wszelkie procesy od momentu wydobycia surowców mineralnych do wytworzenia produktu finalnego. Analizy tego typu wykorzystywano wówczas w kreowaniu polityki ekologicznej, która polegała przykładowo na promowaniu odpowiedniego rodzaju opakowań czy zachowań proekologicznych społeczeństwa. Pierwotny model oceny ekologicznej przedstawiony przez Smitha, odbiegał formą od współczesnej struktury LCA, jednak kolejne opracowania przyczyniły się do ulepszenia i rozwoju tej techniki. Już w tym samym roku koncern Coca-Cola zlecił analizy porównawcze dotyczące ilości zużytej energii, materiałów i odpadów wytwarzanych podczas produkcji i użytkowania pojemników na napoje [Gollinger-Tarajko 2002]. W 1972 roku Ian Boustead przeprowadził kompleksową analizę szklanych, plastikowych, metalowych i aluminiowych opakowań, przyjmując za kryterium ilość energii zużytej do ich produkcji [Kulczyck, 2001]. W następnych latach: 1973 i 1978, pod wpływem dwóch wielkich kryzysów energetycznych na świecie oraz wzrastającej świadomości ekologicznej powstało wiele raportów z analiz przeprowadzonych w oparciu o techniki LCA. Prace te dotyczyły między innymi zagospodarowania odpadów komunalnych, kwaśnych deszczów, smogu oraz gwałtownie narastających zjawisk, takich jak globalne ocieplenie czy zanikanie warstwy ozonowej. Szczegółowe analizy wpływu działalności przemysłowej na rozwój tych zjawisk skupiały się na porównaniu ilości zużytych materiałów i energii oraz ilości odpadów wytworzonych i odprowadzanych do środowiska. W analizach tych przeprowadzono inwentaryzację danych dla produktu lub procesu technologicznego. Stosowana dziś metodyka inwentaryzowania danych LCI (*Life Cycle Inventory*) jest ich owocem. Wprowadzenie pozostałych elementów techniki LCA: definiowania celu i zakresu, określania oceny wpływu na środowisko LCIA (*Life Cycle Impact Analysis*) oraz interpretacji wyników, nastąpiło dopiero w latach dziewięćdziesiątych XX wieku. Pełne teoretyczne podstawy techniki LCA ustalono podczas konferencji w Vermont w 1990 roku, gdzie oficjalnie wprowadzono termin Ocena Cyklu Życia – LCA [Kulczycka 2001, Kędzierska 2004]. Uznano wówczas, że dla każdego ocenianego wyrobu (lub procesu) niezbędne jest ilościowe określenie zużycia materiałów i energii do jego produkcji, analizę okresu eksploatacji oraz wszystkich pozostałych faz cyklu życia, ze składowaniem włącznie. W analizie LCA wykonuje się również ocenę jak i w której fazie swego życia (wytwarzanie, użytkowanie, zagospodarowanie, składowanie) dany wyrób oddziałuje na środowisko. Po konferencji w Vermont wzrosło zainteresowanie problematyką Oceny Cyklu Życia produktu, co wymusiło działania w kierunku ujednoczenia metodyki LCA, zapoczątkowane przez Towarzystwo Toksykologii i Chemii Środowiskowej (*SETAC – Society of Environmental*

Toxicology and Chemistry) oraz Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (*ISO – International Organization for Standardization*). Ich rezultatem było wydanie przez SETAC w 1993 roku publikacji „Kod Praktyka” - pierwszego przewodnika po technice LCA oraz wprowadzenie przez ISO grupy norm oznaczonych numerami 14040 – 14049 [Guidelines... 1993, Hauschild, Wenzel 1998].

Głównym założeniem LCA jest dążenie do uwzględnienia wszystkich czynników wpływających na środowisko związanych z danym wyrobem. Wyrobem w przypadku techniki LCA może być każdy towar lub usługa, ale analizy dotyczą również systemu wyrobu, czyli np. całego procesu produkcji, fazy użytkowania produktu czy utylizacji odpadów. Technika LCA pozwala stworzyć strukturę, wewnątrz której łatwo dostrzec i ocenić związki między każdą z tych faz. Struktura taka jest bazą do określenia wpływu analizowanych czynników na środowisko i pozwala na wskazanie, na którym etapie procesu można spodziewać się największych potencjalnych zagrożeń dla środowiska naturalnego. Szeroki zakres analiz powoduje, że stosowanie techniki LCA w zarządzaniu środowiskowym daje bardzo wymierne rezultaty. Pozwala bowiem spojrzeć na analizowany proces zarówno globalnie, jak i ocenić poszczególne jego etapy. W efekcie możliwe jest dokonanie wyboru odpowiednich rozwiązań do efektywnego niwelowania negatywnego wpływu na środowisko wyrobów i procesów technologicznych. Ważnym przy tym jest, że w przypadku zastosowania tej techniki, bazuje się nie tylko na hipotetycznych założeniach i przewidywaniach, ale przede wszystkim na inwentaryzacji ilościowej i jakościowej danych na wejściu i wyjściu, czyli wprowadzanych i wyprowadzanych do rozpatrywanego procesu. Jeżeli do LCA włączone zostaną oceny kosztów cyklu życia LCC (*Life Cycle Cost*) można dodatkowo połączyć aspekty ekologiczne z ekonomicznymi w procesie podejmowania decyzji [Kłos i in. 2004, Kowalski i in. 2003b, Górka 1997, Kulczycka i in. 2003b, Góralczyk, Kulczycka 2001b, Kulczycka i in. 2003a, Kowalski, Kulczycka 2005].

Procedurami specyficznymi i niezbędnymi przy prowadzeniu analizy LCA są:

- ustalenie i stosowanie w analizie jednostki funkcjonalnej, czyli jednostki odniesienia opisującej efekt systemu wyrobu (np. 1 tona wyprodukowanego węgla, 1 m² wymalowanej powierzchni),
- ustalenie granicy systemu wyrobu, czyli obszaru, gdzie następuje kontakt systemu wyrobu ze środowiskiem lub systemami innych wyrobów,
- analizowanie całego systemu wyrobu, czyli procesów jednostkowych spełniających co najmniej jedną wspólną funkcję, połączonych ze sobą materiałowo i energetycznie,

- przedstawienie potencjalnych wpływów środowiskowych na podstawie obliczonych wartości wybranych, istniejących lub nowo utworzonych wskaźników kategorii wpływu.

W przypadku tworzenia nowych kategorii i ich wskaźników normy ISO zalecają, aby były one międzynarodowo akceptowalne.

Prowadzenie analiz z użyciem techniki LCA jest trudne i czasochłonne, co jest związane ze złożonością procedur, a także z koniecznością zebrania znacznych ilości aktualnych danych dotyczących materiałów i energii wprowadzanych i wyprowadzanych (tzw. wejść i wyjść z procesu) oraz samych procesów wytwarzania wyrobu, faz jego użytkowania i likwidacji. Często napotyka się problemy dotyczące braku informacji, przykładowo wpływu na środowisko surowców, czy podzespołów wytwarzanych w innych firmach, wpływu na środowisko transportu podczas pozyskiwania poszczególnych czynników produkcji. Pomocne w eliminowaniu tych trudnień są dostępne komputerowe bazy danych (np. Buwal, Ecoinvent), charakterystyczne dla danych branż modele umożliwiające zastosowanie LCA, jak np. model prognostyczny LCA-IWM w gospodarce odpadami komunalnymi [Szpadt 2005] oraz stosowane programy komputerowe wspomagające prowadzenie analiz LCA (np. Sima Pro, Umberto, BEES).

4.2.1. Definicja LCA

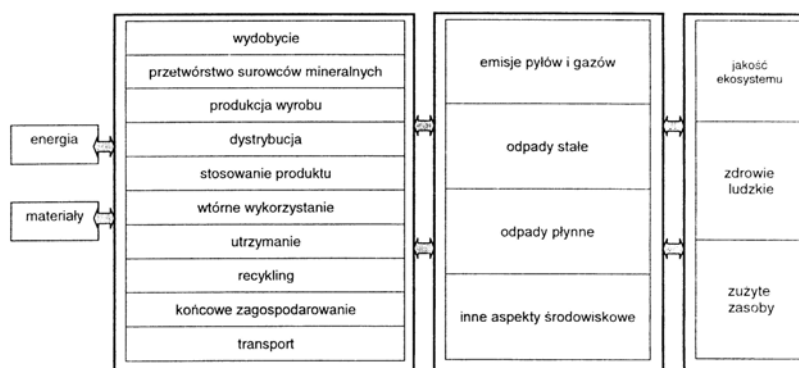
Ekologiczna ocena cyklu życia LCA jest techniką, która ma na celu ocenę zagrożeń środowiskowych. Analiza ta opiera się na identyfikacji i określeniu ilości zużytych materiałów, energii oraz odpadów wprowadzanych do środowiska, a następnie na ocenie wpływu tych elementów na środowisko naturalne [Gollinger-Tarajko 2002, Kowalski i in. 2007a].

Obecnie w literaturze najczęściej spotykana jest definicja LCA zaproponowana przez UNEP (*United Nations Environment Programme*):

„LCA jest procesem oceny efektów, jaki dany wyrób wywiera na środowisko podczas całego życia, poprzez wzrost efektywnego zużycia zasobów i zmniejszenie obciążeń środowiska. Ocena wpływu na środowisko może być prowadzona zarówno dla wyrobu jak i dla jego funkcji. LCA jest traktowana jako »analiza od kołyski do grobu. Podstawowymi elementami LCA są (1) zidentyfikowanie i ocena ilościowa obciążeń wprowadzanych do środowiska, tj. zużytych materiałów i energii, oraz emisji i odpadów wprowadzanych do środowiska, (2) ocena potencjalnych wpływów tych obciążeń, oraz (3) oszacowanie dostępnych opcji dla zmniejszenia tych

obciążeń wprowadzanych do środowiska” [European Environment Agency, Kowalski i in. 2007a].

Definicję techniki LCA zobrazowano na rysunku 9 [Kulczycka 2001].



Rys. 9. Definicja Ekologicznej Oceny Cyklu Życia [Kulczycka 2001]

Analiza techniką LCA obejmuje pełny cykl życia wyrobu od pozyskania surowców, poprzez produkcję, transport, użytkowanie wyrobu, aż do jego końcowego składowania - „od kołyski do grobu”/„od narodzin do śmierci” („*from cradle to grave*”) [Kulczycka 2001]. Takie podejście do zagadnienia powoduje, że nie pomija się żadnego etapu istnienia wyrobu. To z kolei umożliwia dokonanie pełnych analiz określających wpływy na środowisko, stwarzane przez dany wyrób. Technika ta jest więc znacznie szersza od innych ocen ekologicznych (porównanie - tabela 3) i uwzględnia odpowiedzialność oraz wpływ firmy na wszystkie fazy cyklu życia [Lewandowska i in. 2004].

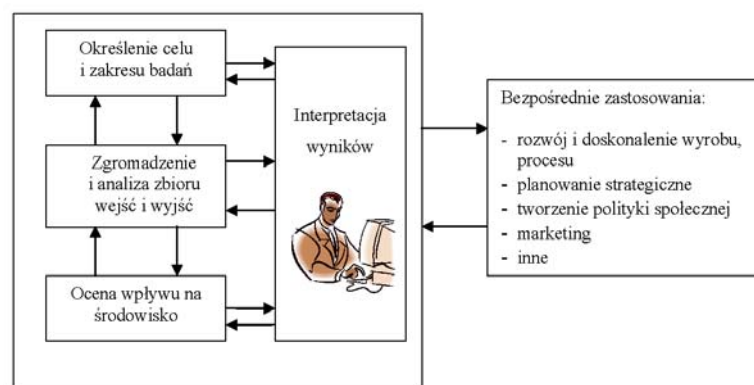
Analiza LCA jest pomocna, między innymi, w identyfikacji możliwości poprawy aspektów środowiskowych wyrobów, procesów wytwórczych i usług, w różnych fazach ich cyklu życia, oraz w podejmowaniu decyzji w przemyśle, organizacjach rządowych i pozarządowych, przy ustalaniu priorytetów, w szczególności w zakresie ochrony środowiska, projektowaniu wyrobów lub procesów, a także dokonywaniu zmian w określonych zakresach działań, np. w zakresie ekologicznej polityki państwa [PN-EN ISO 14040:2000, Durucan et al. 2001].

4.2.2. Struktura LCA

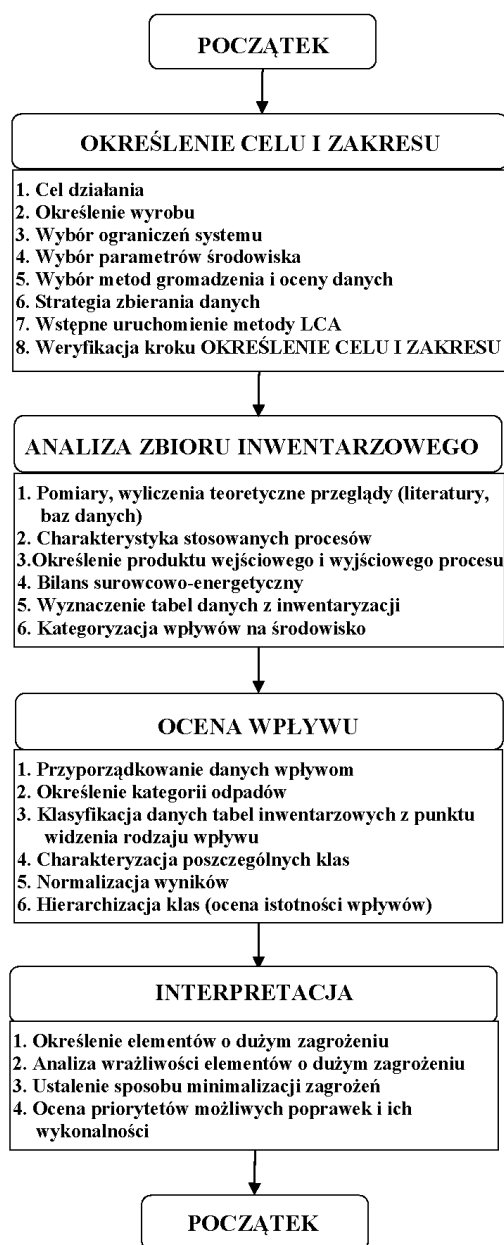
LCA służy do kompleksowego oszacowania współoddziaływania pomiędzy wyrobem a otoczeniem. Wynika to z jej interdyscyplinarnego charakteru. W analizach LCA należy wyróżniać trzy bardzo zróżnicowane sfery [Hofstetter 1998]:

- sfera technologiczna (technosfera) – modelująca systemy techniczne, takie jak procesy produkcyjne, transport, itp. W tej sferze prawie wszystkie dane są weryfikowalne i powtarzalne, a wskaźniki niepewności są niskiego rzędu;
- sfera ekologiczna (ekosfera) – modelująca mechanizmy ekologiczne. Niepewność otrzymywanych wyników jest często duża, a ich weryfikacja jest trudna lub niemożliwa;
- sfera wartościowania – obejmuje ważenie kategorii wpływu oraz ma udział w wyborze horyzontu czasowego i w procedurach alokacji. Sfera ta jest charakteryzowana subiektywnymi wyborami a w związku z tym nie można mówić o niepewności.

Analiza LCA obejmuje cztery fazy, co zobrazowano na rysunkach 10 i 11.



Rys. 10. Fazy LCA na podstawie ISO [ISO 14040:2000]



Rys.11. Procedura realizacji metody oceny cyklu życia [Wach 2002]

4.2.3. Fazy Oceny Cyklu Życia

4.2.3.1. Określenie celu i zakresu LCA

Ustalając cel badań przy użyciu techniki LCA należy jednoznacznie ustalić:

- cel przeprowadzenia analizy,
- odbiorcę wyników analizy,
- zamierzone zastosowanie analizy.

Przy określaniu zakresu badań najistotniejsze jest zdefiniowanie trzech, ściśle ze sobą powiązanych zagadnień [Kowalski i in. 2007c, Kowalski i in. 2006f]:

- systemu wyrobu,
- granicy systemu wyrobu,
- jednostki funkcjonalnej (funkcyjnej).

4.2.3.2. Analiza bilansowa systemu (inwentaryzacja danych) – LCI (*Life Cycle Inventory*)

Druga faza Oceny Cyklu Życia obejmuje gromadzenie i analizę zbioru wejść (np. materiały i energia) i wyjść (np. odpady, ścieki, emisje), które najczęściej są przyporządkowane do każdego procesu jednostkowego wpisanego w strukturę systemu wyrobu. Faza ta wywołuje najmniej kontrowersji w całej analizie, ponieważ opiera się na ogólnie znanych i stosowanych zasadach bilansu materiałowego i energetycznego. Trudności występujące na tym etapie badań związane są z dokładnym przypisaniem strumieni wchodzących do procesu i wychodzących z niego dla zdefiniowanej jednostki funkcjonalnej, [Kowalski i in. 2006f, Kowalski i in. 2006e, Hemming 1995, McDougall et al. 2001] np.:

1. gdy dostępne są dane zagregowane dla całej linii technologicznej, a nie dla konkretnego procesu jednostkowego,
2. gdy efektem końcowym jest kilka wyrobów równoległych (procesy wielowyjściowe),
3. gdy wykorzystuje się recykling wewnątrz procesowy.

Konieczne jest wówczas dokonanie alokacji danych, czyli przyporządkowania strumieni wprowadzanych do procesu jednostkowego lub wyprowadzanych z niego, do badanego systemu wyrobu, na bazie relacji fizycznych, ekonomicznych lub środowiskowych [Lewandowska, 2006].

4.2.3.3. Ocena wpływu cyklu życia (ocena oddziaływania) - LCIA (*Life Cycle Impact Analysis*)

Faza ta polega na dokonaniu oceny wpływu wyrobu lub procesu na środowisko naturalne. Polega ona na powiązaniu danych z fazy LCI ze wskaźnikami oceny wpływu danego procesu wytwórczego na środowisko naturalne przy użyciu kategorii wpływu [Gollinger-Tarajko 2002, Hauschild, Wenzel 1998, Kowalski i in, 2003a].

LCIA składa się z [PN-EN ISO 14042:2002, Goedkoop 2000, Finnveden et al. 2002, Kowalski i in. 2006b, Kowalski i in. 2007b]:

- elementów obowiązkowych (przekształcają wyniki LCI we wskaźniki kategorii): wybór kategorii wpływu, wybór wskaźników kategorii i modeli charakteryzowania,

- elementów opcjonalnych: normalizacji, grupowania lub ważenia wartości wskaźników, technik analizy jakości danych.

Jest to najważniejsza i ciągle jeszcze najbardziej kontrowersyjna faza analizy LCA. Trudności przy przekształcaniu wyników LCI na wskaźniki związane są z istnieniem wielu, uzasadnionych naukowo, modeli, które mogą być podstawą dla zamiany danego typu emisji na jednostki ogólne (parametry charakteryzowania) i łączenia ich z daną kategorią wpływu. Zależności między daną emisją a jej wpływem określane są zazwyczaj do uśrednionych warunków europejskich. Tak więc wyniki LCA bardzo często nie uwzględniają specyficznych cech lokalnych, a jedynie identyfikują i określają potencjalne wpływy środowiskowe [Hofstetter 2000, Lewandowska 2006, Vigon, Jensen 1995, Jensen et al. 1997].

4.2.3.4. Interpretacja cyklu życia

Celem ostatniej fazy LCA jest analiza wyników, wyjaśnienie zastosowanych ograniczeń, przedstawienie zainteresowanym wyników interpretacji cyklu życia w sposób przejrzysty wraz z zaleceniami wynikającymi z wcześniejszych faz badań [PN-EN ISO 14043:2002].

Obecnie rozwój techniki LCA na świecie jest skierowany na wymianę danych o procesach jednostkowych w poszczególnych branżach (między innymi przez tworzenie platform tematycznych) oraz na możliwości włączenia do zakresu analizy aspektów ekonomicznych (Koszty Cyklu Życia – LCC (*Life Cycle Cost*)) i uwarunkowań społecznych (*Social LCA*). Ponadto kontynuowane są badania nad poprawą metodyki agregowania różnych elementów techniki LCA. Trwają również prace nad udoskonalaniem baz danych i programów komputerowych wspomagających wykonywanie analiz. Tabela 4 przedstawia podsumowanie stanu prac nad metodyką technik LCA [Evolution and development... 1998].

Tabela 4. Stan opracowania metodyki LCA

Elementy i fazy LCA	Stan wiedzy w dokumentach na piśmie
Cel i zakres	Zdefiniowane
Analiza zbioru	Zdefiniowana i zrozumiała, wymaga wymiany informacji i danych oraz tworzenia szczegółowych baz danych
Ocena wpływu	Zdefiniowana, wymaga dalszych prac
- wybór kategorii wpływu, wskaźników kategorii i modeli charakteryzowania	Koncepcyjnie zdefiniowane, dobrze rozwinięte, międzynarodowo akceptowalne – jednak istnieją różne modele charakteryzowania, a różnice pomiędzy nimi są fundamentalne i mogą generować różne wyniki [Lewandowska 2006]
- klasyfikacja	Koncepcyjnie zdefiniowane i ogólnie akceptowane
- obliczanie wartości wskaźnika kategorii (charakteryzowanie)	Koncepcyjnie zdefiniowana; obecnie stosowane są różne metody i sposoby podejścia, np. punktów pośrednich (CML – <i>Centre of Environmental Science At the University of Leiden</i>) i punktów

	końcowych (eko-wskaźnik - <i>eco-indicator</i>), czy ich modyfikacje (Impact +), lub inne jak EPS (<i>Environmental Priority Strategy</i>), EDIP (<i>Environmental Design of Industrial Products</i>), VNCI (<i>Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie</i>), Tellus (<i>The Tellus Institute, Boston, Massachusetts, USA</i>), KEA (<i>Cumulated Energy Demand</i>) [Adamczyk 2004]
- normalizacja	Element opcjonalny – koncepcyjnie zdefiniowany – dopuszcza się wybór różnych wartości odniesienia
- grupowanie	Element opcjonalny – koncepcyjnie zdefiniowany, jednak dopuszczane są różne sposoby o ile będą jasno określone, np. według wielkości emisji
- ważenie	Element opcjonalny – istnieje wiele koncepcji – brak jednej ogólnie akceptowalnej metody ważenia – etap subiektywny analizy
- analiza jakości danych	Element opcjonalny – koncepcyjnie zdefiniowany bazujący na modelach statystycznych, jednak zbyt rzadko prezentowany, szczególnie w dostępnych bazach danych
Ocena poprawy środowiska	Pierwotnie proponowana faza LCA (na początku lat 90-tych XX wieku) zastąpiona fazą interpretacja
Interpretacja	Koncepcyjnie zdefiniowana i ogólnie akceptowana

4.2.4. Korzyści płynące z prowadzenia i wdrażania LCA

Pomimo, że LCA nie jest jedyną techniką zarządzania środowiskowego, ma wiele charakterystycznych cech, które decydują o jej istotnych zaletach. Unia Europejska rekomenduje stosowanie tej techniki w swoich aktualnych strategiach i dokumentach, np. dotyczących Zintegrowanej Polityki Produktowej, czy postępowania z odpadami. Rekomendacja ta jest związana z promowaniem zasad zrównoważonego rozwoju oraz zasad mających na celu polepszenie ekonomicznej efektywności środowiskowej procesów i wyrobów (*eco-efficiency*) [Evolution and development..., 1998]. Wynika to z faktu, że:

- LCA umożliwia porównywanie różnych strategii i dokonanie wyboru najkorzystniejszego wariantu, a co za tym idzie podejmowanie decyzji w zakresie polityki ekologicznej;
- metoda ta jest stosowana przez producentów wyrobów zarówno na etapie projektowania nowych wyrobów czy technologii, jak i oceny istniejących, oraz do wdrażania systemów zarządzania i znakowania środowiskowego [Ciechanowski 2000, Lewandowska i in. 2004];
- analiza LCA może być łączona z innymi narzędziami szacowania, np. szacowanie ryzyka [Bajdur, Miedzińska 2005];
- wyniki LCA mogą być przedstawione w ujęciu ilościowym w postaci jednej lub kilku liczb (eko-wskaźnik) zgromadzonych w poszczególnych kategoriach wpływu (np. zmiany klimatu, promieniowanie) oraz kategorie szkody (np. zdrowie człowieka, jakość ekosystemu, zasoby naturalne).

Zaletami techniki LCA są między innymi:

- perspektywa analizy „od narodzin do śmierci”, dzięki której nie zostaje pominięty żaden etap istnienia wyrobu;
- branie pod uwagę wszystkich ekosystemów i ich elementów, co pozwala w pełni ocenić wpływ na środowisko, a także ocenić zużycie zasobów środowiskowych;
- normalizacja zarówno danych dotyczących ilości wprowadzanych materiałów i energii, jak i powstających zanieczyszczeń i odpadów w ramach poszczególnych jednostek funkcjonalnych, w powiązaniu z określonymi elementami środowiska (woda, powietrze, gleba).

LCA jest uniwersalną techniką oceny wpływu działalności przemysłowej na środowisko opisaną w normach ISO. Analizy przeprowadzone tą techniką mogą być podstawą do ubiegania się o uzyskanie certyfikatu ISO 14001.

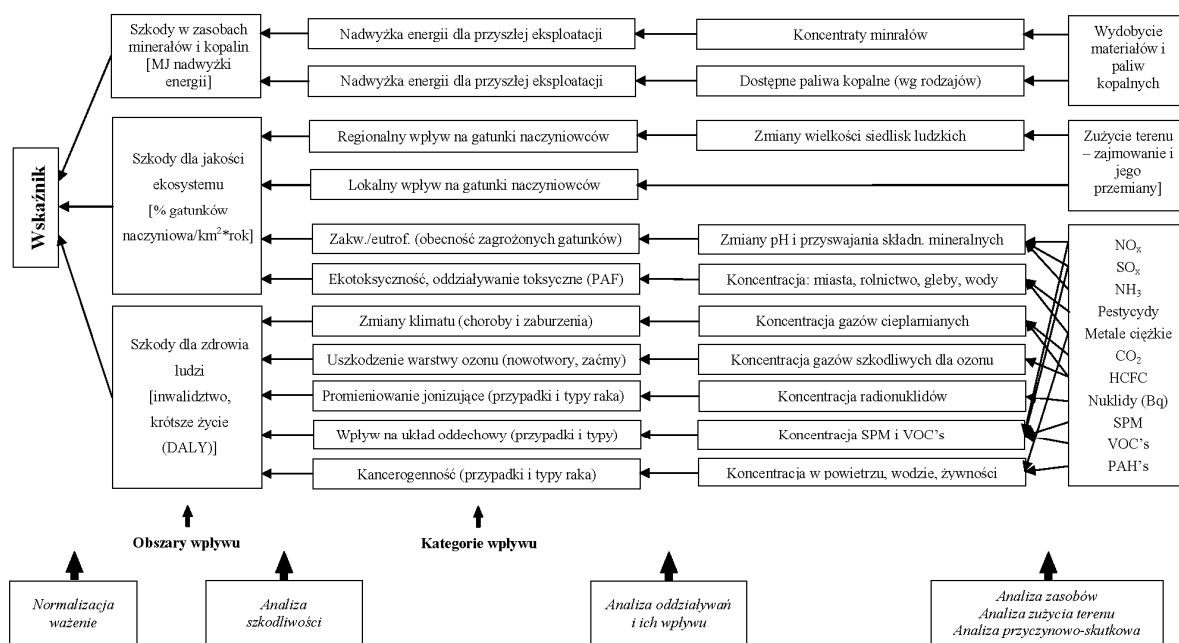
Z wdrożenia wyników uzyskanych w analizie LCA wynikają wymierne korzyści, zarówno dla firmy wdrażającej jak i dla środowiska oraz społeczeństwa [Lewandowska i in. 2004, McDougall et al. 2001]:

- pomoc w procesie podejmowania decyzji mających na celu zminimalizowanie wpływu działalności przemysłowej na środowisko i poprawę jego stanu, przy jak najmniejszych nakładach finansowych,
- wskazanie współzależności między działalnością człowieka a jej konsekwencjami dla środowiska,
- wypracowanie jak najpełniejszego i najdokładniejszego obrazu związków i oddziaływań między konkretną działalnością przemysłu a środowiskiem, dostarczenie firmie jak największej ilości informacji na temat wpływu jej działalności na środowisko,
- stworzenie uniwersalnej metodyki oceny wpływu działalności przemysłowej na środowisko naturalne.

4.2.5. Eko-wskaźniki

Prace nad metodyką obliczania eko-wskaźnika jako jednej określonej wartości liczbowej, do wykorzystania w analizie LCA, prowadzone są od połowy lat dziewięćdziesiątych XX wieku. Pierwszym tego typu wskaźnikiem był Eko-wskaźnik 95, obliczany w oparciu o inwentaryzację systemu wytwórczego. Punktami wyjścia jego obliczania było zdefiniowanie oczekiwanych wyników oceny, wprowadzenie definicji terminu „środowisko” i wskazanie metod określania stopnia ważności poszczególnych problemów ekologicznych [Braunschweig et al. 1996, Kowalski i in. 2006b]. Wyniki analiz

przeprowadzonych przy użyciu tego wskaźnika określały szkody wyrządzone ludzkiemu zdrowiu oraz pogorszenie jakości ekosystemu [Goedkoop 1995, Koneczny i in. 2004]. Metodyka Eko-wskaźnika 95 stała się bazą do obliczania Eko-wskaźnika 99 (rysunek 12).



Rys. 12. Metodyka obliczania Eko-wskaźnika 99 [Goedkoop 1995].

Metodyka Eko-wskaźnika 99 przewiduje trzy obszary wpływu (szkód) [Goedkoop, Spriensma 2000a, Hertwich 2000]:

1. szkody dla zdrowia ludzkiego - wyrażane w jednostkach *DALY* (*Disability Adjusted Life Years*), pozwalają określić względne skrócenie czasu życia ludzkiego powodowane szkodliwymi oddziaływaniami. Model opracowany został dla:
 - efektów oddziaływań kancerogennych na układ oddechowy [Hanssen, Asbjørslarsen 1996],
 - skutków zmian klimatu [Goedkoop, Spriensma 2000a],
 - uszkodzenia warstwy ozonowej (powodujące m.in. różne odmiany raka skóry i zaćmy) [Martens 1998],
 - promieniowania jonizującego [Goedkoop, Spriensma 2000a].

Wśród czynników, które są brane pod uwagę w ocenach, choć nie są wyodrębniane jako osobne kategorie wpływu, należy wymienić oddziaływanie na zdrowie ludzkie metali ciężkich (tj. arsen, ołów, kadm, kobalt, nikiel, chrom, rtęć, mangan, glin, selen),

powodujących m.in. zachorowania na raka, alergie, niepłodność, uszkodzenia systemu nerwowego, osteoporozę [Stanners, Bourdeau 1998].

Analiza wpływu na zdrowie ludzkie zgodnie z wytycznymi WHO (*World Health Organization*) uwzględnia tylko antropogeniczne emisje i zrzuty do powietrza, wody i gleb. Nie uwzględnia natomiast wpływu złych warunków pracy, zamieszkania, skutków wypadków drogowych, picia alkoholu i palenia tytoniu oraz czynników naturalnych, takich jak: wpływ katastrof, czynników klimatycznych (np. powodzie), wybuchów wulkanów czy działania mikroorganizmów. Ponadto w ocenie LCA nie bierze się pod uwagę ocen ekonomicznych związanych ze zdrowiem ludzkim, głównie z powodu bardzo niskiego ich potencjalnego udziału w całym rachunku kosztów [Goedkoop, Spriensma 2000a, Hertwich 2000].

Metodyka Eko-wskaźnika 99 pomija istotną kwestię hałasu, gdyż jego wpływ został uznany za marginalny, a oceny emisji tego zanieczyszczenia - za obciążone zbyt dużym błędem [de Hollander et al. 1999, Goedkoop, Spriensma 2000a].

2. szkody dla jakości ekosystemu - wyrażane jako procent gatunków zanikających na danym obszarze wskutek oddziaływania określonej działalności człowieka na środowisko. Ekotoksyczność jest określana jako udział wszystkich gatunków obecnych w środowisku żyjących pod działaniem toksycznego stresu - PAF (*Potentially Affected Fraction*) [Goedkoop 1995]. Trzy oddzielnie traktowane kategorie wpływu: zakwaszenie, eutrofizacja oraz zużycie terenu, opisywane są przy użyciu jednostki $\text{PAF} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{rok}$ [Goedkoop, Spriensma 2000a]. Ocena zużycia i przekształcenia terenu bazuje na danych empirycznych, określanych na podstawie obecności naczyniowców, jako funkcji sposobu i wielkości użytkowania terenu. Wpływ na określone gatunki naczyniowców w poszczególnych obszarach środowiska określany jest przez wskaźnik PDF (*Potentially Disappeared Fraction*) [Azapagic, Clift 1999], przy czym $\text{PDF} = \text{PAF}/10$ [Goedkoop, Spriensma 2000a].
3. zmniejszanie zasobów naturalnych - oceniane przez jakość pozostałych do wydobycia surowców mineralnych, w tym paliw kopalnych. Wskaźnikiem jest przewidywane zwiększenie zużycia energii w MJ/t (*surplus energy*) na ich eksploatację [Mueller-Wenk 1997]. Wśród zasobów naturalnych rozróżnia się [Goedkoop, Spriensma 2000a, Czaplicka 2002, Kudelko i in. 2004]:
 - zasoby surowców metalicznych i chemicznych,
 - zasoby surowców pospolitych,
 - zasoby surowców energetycznych,

- zasoby surowców odnawialnych (energia słoneczna, energia wodna),
- zasoby środowiska naturalnego (gleba, woda, powietrze),
- zasoby biotyczne (przyroda ożywiona, np. drzewa, ryby).

Do analizy zależności pomiędzy jakością i dostępnością złóż zasobów surowców mineralnych i paliw kopalnych używane są modele geostatystyczne [Deyoung 1981, Goedkoop, Spriensma, 2000a, Czaplicka-Kolarz 2004].

W stosunku do najbardziej kontrowersyjnej fazy LCIA, jaką jest określanie stopnia ważności (ważenie), metodyka Eko-wskaźnika 99 proponuje ograniczenie go do trzech wymienionych wyżej obszarów wpływu tj. zdrowia ludzkiego, jakości ekosystemu i zasobów naturalnych. Pozwala to znacznie uprościć ten etap procedury [Goedkoop, Spriensma 2000a]. Ważenie odbywa się zwykle przy udziale panelu ekspertów lub użytkowników LCA, co ułatwia zrozumienie modelu i stosowanej terminologii [Brunner 1998]. Niemniej jednak, wymienione wyżej obszary wpływu mają różne jednostki odniesienia, co pociąga za sobą konieczność zastosowania bezwymiarowych stopni ważności, w procesie normalizacji. W fazie normalizacji jako eko-wskaźniki dla Europy przyjmuje się „Europejskie wartości znormalizowane”, podawane w przeliczeniu na 1 mieszkańca Europy [Hauschild, Wenzel 1998, Goedkoop, Spriensma 2000a]. Obliczenia prowadzi się w dwóch etapach:

- etap I - określenie całkowitych emisji i zużycia zasobów powodowanych przez systemy odniesienia w porównywalnym okresie czasowym (zwykle rocznym);
- etap II - obliczenie wartości dla obszarów wpływu i wielkości szkód (o ile jest to możliwe), przy użyciu ich charakterystyki i współczynników szkodliwości [Blonk et al. 2000].

Przy analizie każdego modelu może występować niepewność danych technicznych (związana z problemami technicznymi samych pomiarów i ocen wskaźników procesu) oraz niepewność funkcjonowania modelu (dotycząca poprawności jego konstrukcji). Niepewności te dotyczyć mogą np. zmienności przepływu, czy zmian stężeń czynników toksycznych w określonym przedziale czasu. W celu rozwiązania tego problemu opracowane zostały modele pozwalające określić zależności pomiędzy przepływem i stężeniem danej substancji [Goedkoop, Spriensma 2000a].

Modele oddziaływań na środowisko mogą:

- być oceniane dla dłuższej perspektywy czasu (uwzględniają minimum wyników badań naukowych),

- być oceniane dla krótszej perspektywy czasu (oparte na sprawdzonych efektach i ocenach),
- mieć charakter perspektywiczny (bazują na konsensusie teorii naukowych co do oceny efektów).

Te trzy wersje ocen, nazwane odpowiednio egalitarną (*E*), indywidualną (*I*) i hierarchiczną (*H*), stanowią elementy systemu oceny stopnia ważności określanego jako *The Cultural Theory* [Goedkoop, Spriensma, 2000a]. W tabeli 5 podano wyniki obliczeń znormalizowanych wartości europejskich oddziaływań szkodliwych według [Blonk et al. 1997, Goedkoop, Spriensma, 2000a].

Tabela 5. Znormalizowane wartości obszarów i kategorii wpływu dla Europy oraz udziały procentowe obszarów wpływu dla modeli ważenia *H*, *E* i *I* [Blonk 1997, Goedkoop, Spriensma 2000a]

Obszary i kategorie wpływu	Jednostki	Znormalizowane wartości europejskie/1 mieszkańca		
		dla modelu ważenia		
		<i>E</i>	<i>H</i>	<i>I</i>
Kancerogenność	DALY/rok	0,002	0,002	0,000208
Wpływ na układ oddechowy (związki nieorganiczne)	DALY/rok	0,0108	0,0107	0,0055
Wpływ na układ oddechowy (związki organiczne)	DALY/rok	0,0000684	0,0000684	0,0000637
Zmiany klimatu	DALY/rok	0,00239	0,00239	0,00229
Promieniowanie	DALY/rok	0,0000268	0,0000268	0,00000262
Uszkodzenie warstwy ozonowej	DALY/rok	0,000219	0,000219	0,000177
Razem – Ludzkie zdrowie	DALY/rok	0,0155	0,0154	0,00825
Ekotoksyczność	PAF*m ² *rok/rok	8110	8110	1820
Ekotoksyczność	PDF*m ² *rok/rok	811	811	182
Zakwaszenie/eutrofizacja	PDF*m ² *rok/rok	375	375	376
Zużycie terenu	PDF*m ² *rok/rok	3950	3950	3950
Razem – Jakość ekosystemu	PDF*m ² *rok/rok	5130	5130	4510
Surowce mineralne	MJ/rok	150	150	150
Paliwa kopalne	MJ/rok	5790	8260	0
Razem – Zasoby	MJ/rok	5940	8410	150
Obszary wpływu	Udziały względne kategorii wpływu [%]			
	<i>E</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	
Ludzkie zdrowie	30	30	55	
Jakość ekosystemu	50	40	25	
Zasoby	20	30	20	

Przedstawione dane wskazują, że poszczególne wersje obliczeń danego modelu mogą się istotnie różnić, co będzie miało wpływ na system ważenia, a co za tym idzie na obliczanie eko-wskaźnika. W celu obliczenia eko-wskaźnika, należy zgrupować rodzaje zagrożeń, przypisać każdemu ich rodzajowi określone obszary i kategorie wpływu oraz określić wartość wskaźnika. Sposób obliczania Eko-wskaźnika 99 przebiega następująco [Goedkoop, Spriensma 2000a, Goedkoop, Spriensma 2000b]:

- określa się współczynniki szkodliwości - DF (*Damage Factor*),
- współczynnik DF dzieli się przez wartości znormalizowane dla obszaru wpływu w celu uzyskania znormalizowanych współczynników szkodliwości - NDF (*Normalised Damage Factor*),
- współczynniki NDF mnoży się przez odpowiednie stopnie ważności otrzymując ważne współczynniki szkodliwości - WDF (*Weighed Damage Factor*),
- suma współczynników WDF pozwala określić Eko-wskaźnik 99.

Dane dotyczące wartości znormalizowanych i współczynników szkodliwości dla wielu substancji, które umożliwiają obliczenie eko-wskaźników procesów wytwórczych zamieszczono w [Goedkoop, Spriensma 2000a].

Pomimo, że do opracowania metodyki obliczania Eko-wskaźnika 99 wykorzystano najlepsze dostępne dane naukowe, nie jest ona metodą doskonałą, co podkreślają sami jej autorzy [Goedkoop, Spriensma 2000a].

4.3. BAT

Stosowanie najlepszych dostępnych rozwiązań technicznych BAT (*Best Available Technique*) stwarza możliwość minimalizacji oddziaływania instalacji produkcyjnych na środowisko. Techniki BAT są rozwiązaniami gwarantującymi minimum zagrożeń dla środowiska naturalnego, przy równoczesnej opłacalności ekonomicznej produkcji [Council Directive 96/61/EC, Directive 2006/21/EC, Kowalski, Mazanek 2001]. Najczęściej BAT jest wybierana i oceniana na poziomie instalacji produkcyjnej, zwykle metodami eksperckimi, przy czym najczęściej stosowanymi kryteriami są realność techniczna realizacji, korzyści ekologiczne i opłacalność ekonomiczna [Żurek 2000, Komisja OOS 2000, Kowalski i in. 2007d]. W ramach wspólnej polityki Unii Europejskiej najlepsze, ze środowiskowego punktu widzenia, dostępne technologie BAT są podstawą do określenia dopuszczalnych emisji [Dijkmans 2000].

Może to oznaczać zarówno technologie produkcji, jak i technologie ochrony środowiska. Wprowadza się też pojęcie takich spośród technologii BAT, które nie powodują nadmiernego wzrostu kosztów (*BATNEEC – Best Available Technologies not Entailing Excessive Costs*) [Council Directive 96/61/EC].

Ważne podczas wprowadzania BAT jest przygotowanie dokładnych raportów zawierających ocenę stanu techniczno-technologicznego oraz możliwych do osiągnięcia parametrów pracy zarówno całej instalacji jak i jej poszczególnych elementów.

Konsekwencją stosowania techniki BAT w modernizacji procesów technologicznych jest obserwowana w ostatnich latach wyraźna poprawa stanu środowiska naturalnego, objętego zasięgiem emisji i odpadów pochodzących między innymi, z zakładów przemysłu wydobywczego [Kotarska, Szafran 2005, KGHM Polska Miedź S.A., Kowalski, Mazanek 2001, Kowalski i in. 2003c].

4.3.1. Wybrane aspekty prawne związane z zastosowaniem techniki BAT w przemyśle wydobywczym

Wyznacznikami prawnymi dla działania w przemyśle wydobywczym są Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady ustanawiająca szósty wspólnotowy program działań w zakresie środowiska naturalnego, Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego oraz Dyrektywa Rady w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń [Decision No 1600/2002/EC, Directive 2006/21/EC, Council Directive 96/61/EC].

Program działań w zakresie środowiska naturalnego w odniesieniu do odpadów, które są nadal wytwarzane, przedstawiony w Decyzji Parlamentu Europejskiego i Rady ustanawiającej szósty wspólnotowy program działań w zakresie środowiska naturalnego powstał z myślą o zmniejszeniu poziomu niebezpieczeństwa odpadów pochodzących z wydobywania oraz w celu zagwarantowania, że odpady te stanowią możliwie najmniejsze zagrożenie dla środowiska [Decision No 1600/2002/EC]. W szczególności dokument ten promuje odzysk (w tym recykling), minimalizowanie ilości odpadów przeznaczonych do usunięcia i ich usuwanie w bezpieczny sposób. W przypadku odpadów przeznaczonych do usunięcia decyzja wymaga przetwarzania ich z odpowiednią skutecznością, najlepiej w miejscu ich wytworzenia.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego określa *„środki, procedury i wskazówki mające na celu zapobieganie lub zmniejszanie, w najszerszym możliwym zakresie, wszelkich niekorzystnych skutków dla środowiska, w szczególności wody, powietrza, gleby, fauny i flory, oraz krajobrazu, oraz wszelkich wynikających z tego zagrożeń dla zdrowia ludzkiego, spowodowanych gospodarowaniem odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego”* [Directive 2006/21/EC].

Jej przepisy obejmują gospodarowanie odpadami pochodzącymi z poszukiwania, wydobywania, przeróbki i magazynowania surowców mineralnych oraz z działalności odkrywkowej, czyli tzw. „odpadami wydobywczymi”. Przedsiębiorca zaangażowany

w przemysł wydobywczy powinien zgodnie z dyrektywą podjąć „wszelkie niezbędne środki w celu zapobiegania lub zmniejszania, w możliwie najszerszym zakresie, wszelkich negatywnych skutków, rzeczywistych lub potencjalnych, dla środowiska lub zdrowia ludzkiego, które są spowodowane gospodarowaniem odpadami z przemysłu wydobywczego”.

Zgodnie z art. 10 dyrektywy z 2006 roku przedsiębiorca umieszczając odpady wydobywcze z powrotem w wyrobiskach poeksploatacyjnych w celach rekultywacyjnych i technologicznych, musi podjąć odpowiednie środki w celu zabezpieczenia ich stabilności, zapobiegania zanieczyszczeniu gleby, wód powierzchniowych i podziemnych oraz monitorowania odpadów wydobywczych.

Obowiązująca Dyrektywa Rady w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń, do której odsyła Dyrektywa w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego, definiuje między innymi pojęcie „najlepszych dostępnych technik” jako *„najbardziej efektywny i zaawansowany etap rozwoju i metod prowadzenia danej działalności, który wskazuje możliwe wykorzystanie poszczególnych technik jako podstawy dla dopuszczalnych wartości emisji mający na celu zapobieganie powstawaniu, a jeżeli nie jest to możliwe, ogólne ograniczenie emisji i oddziaływania na środowisko naturalne jako całość”*.

„Techniki BAT” obejmują zarówno stosowane technologie jak i sposób, w jaki dana instalacja jest projektowana, wykonywana, konserwowana, eksploatowana i wycofywana z eksploatacji.

„Dostępne techniki” to techniki o takim stopniu rozwoju, który pozwala na ich wdrożenie w danym sektorze przemysłu, zgodnie z istniejącymi warunkami ekonomicznymi i technicznymi, z uwzględnieniem kosztów i korzyści, nawet jeżeli techniki te nie są wykorzystywane lub opracowane w danym Państwie Członkowskim Unii Europejskiej, o ile są one dostępne dla prowadzącego daną działalność.

„Najlepsze” oznacza najbardziej efektywne techniki w osiągnięciu wysokiego ogólnego poziomu ochrony środowiska naturalnego jako całości.

„Prowadzący” (każda osoba fizyczna lub prawna, która prowadzi lub kontroluje instalację lub, jeżeli jest to przewidziane w ustawodawstwie krajowym, której przyznano decydujące uprawnienia ekonomiczne w kwestii technicznego funkcjonowania instalacji) przy obsłudze instalacji musi podjąć wszystkie właściwe środki zapobiegające zanieczyszczeniu, w szczególności przez zastosowanie najlepszych dostępnych technik.

Przy określaniu najlepszych dostępnych technik należy stosować następujące zasady:

- wykorzystywać technologie o niskiej ilości odpadów,

- wykorzystywać substancje najmniej niebezpieczne spośród proponowanych do użycia,
- zwiększać odzysk substancji wytwarzanych i wykorzystywanych w procesie oraz recykling odpadów,
- porównywać procesy, urządzenia lub metody działania, które zostały wypróbowane i odniosły sukces na skalę przemysłową,
- brać pod uwagę postęp technologiczny i rozwój wiedzy,
- zaznajomić się z charakterem, skutkami i wielkościami danych emisji,
- znać/określać terminy przekazania do eksploatacji nowych lub istniejących instalacji,
- znać/określać czas potrzebny do wprowadzenia najlepszych dostępnych technik,
- znać zużycie i właściwości surowców wykorzystywanych w procesie oraz ich wydajność energetyczną,
- pamiętać o potrzebie zapobiegania lub ograniczania do minimum całkowitego wpływu emisji na środowisko naturalne oraz związanych z tym zagrożeń,
- pamiętać o potrzebie zapobiegania nadzwyczajnym wypadkom oraz minimalizowaniu ich skutków dla środowiska naturalnego.

4.3.2. BAT w przemyśle cynkowo-ołowiowym

Jeszcze do niedawna górnictwo w Polsce podsadzając rocznie ponad 30 mln m³ pustek kopalnianych używało do tego celu głównie piasku. Korzystniejszym zarówno ekonomicznie, jak i ekologicznie jest zastosowanie do podsadzania stałych odpadów przemysłowych. 75% odpadów powstających w przemyśle cynkowo-ołowiowym to odpady z flotacyjnego wzbogacania rud. Ich zastosowanie do wypełnienia pustek poeksploatacyjnych w wyrobiskach górniczych wydaje się być dobrym rozwiązaniem trudności wynikających z dużych ilości generowanych odpadów.

Według dokumentu referencyjnego BAT (BREF) właściwe zarządzanie odpadami poflotacyjnymi i skałą płonną pochodzącymi z wydobywania i przeróbki rud cynku i ołowiu polega na [Reference Dokument... 2004]:

- minimalizacji objętości odpadów poflotacyjnych i skały płonnej, np.: przez właściwe dobranie metod wydobywczych i przetwórczych,
- stosowaniu w jak największym stopniu alternatywnych metod zagospodarowania odpadów, np.: wykorzystanie odpadów jako kruszywa, do rekultywacji terenów, do podsadzania wyrobisk,

- kondycjonowaniu odpadów podczas procesu w celu minimalizacji wszelkiego rodzaju zagrożeń środowiskowych.

Ponieważ gospodarka odpadami jest integralną częścią procesu produkcyjnego, zarządzaniu odpadami przypisuje się taką samą wagę jak innym jego elementom technologicznym.

Ważnym jest, że wytyczne BAT dotyczą nie tylko składowisk nowo powstających, ale również już istniejących.

Jednym ze sposobów zastosowania techniki BAT jest propozycja zagospodarowania odpadów pochodzących z procesów wydobywania i przetwarzania rud Zn-Pb do podsadzania wyrobisk górniczych.

Zgodnie z dokumentem referencyjnym BAT (BREF) w zarządzaniu odpadami przemysłowymi w krajach europejskich stosuje się pięć metod [Reference Document... 2004]:

- składowanie odpadów stałych na składowiskach,
- podsadzanie odpadami stałymi wyrobisk,
- zrzut stałych i płynnych odpadów do mórz i oceanów,
- zrzut płynnych odpadów do głębokich otworów wiertniczych,
- zrzut płynnych odpadów do naturalnych wód płynących.

Stosowanie podsadzki polega na wstawieniu określonych materiałów do wyeksploatowanych części kopalni. Najczęściej stosowane materiały to: nakład, skała płonna i odpady, zarówno same, jak i w połączeniu z materiałami wiążącymi (np. cement). Do wypełniania pustek kopalnianych jako materiał posadzkowy używane są również inne materiały, które nie pochodzą z wydobywania z kopalni, takie jak żużle wielkopiecowe [Galos, Elias-Bocheńczyk 2005, Gałeczka, Skupnik 1989, Głowacz 1968, Grabowska, Sowa 2002, Blajda, Retman 2006, Lisowski 1997, Dydecki i in. 1980a, Dydecki i in. 1980b, Dydecki i in. 1979b].

Podsadzka w postaci suchej lub jako zawiesina wypełnia puste lub częściowo puste, ale nadal czynne otwory w celu:

- w górnictwie podziemnym:
 - poprawienia stabilności gruntu,
 - zmniejszenia osiadania terenu,
 - podparcia stropów w celu umożliwienia dalszego wydobywania i zapewnienia bezpieczeństwa,
 - stworzenia alternatywnego rozwiązania dla składowania odpadów na powierzchni,

- poprawienia wentylacji w kopalni,
- w górnictwie odkrywkowym:
 - poprawienia walorów krajobrazowych,
 - poprawienia warunków bezpieczeństwa,
 - zmniejszenia nacisku na środowisko,
 - zmniejszenia ryzyka powstawania obrywów.

Zastosowanie podsadzania jako techniki BAT jest tym bardziej uzasadnione, że już w latach 60 i 70-tych ubiegłego wieku wskazywano na istotne zalety stosowania podsadzek [Adamek 1968, Adamek i in. 1975, Adamek 1953, Adamek 1959, Dydecki i in. 1979b]. Najważniejsze z nich to:

- zmniejszenie osiadania gruntu nawet o 50% w stosunku do wydobycia bez podsadzania, tym samym redukcja szkód górniczych,
- zmniejszenie nacisku skał stropowych,
- zmniejszenie podziemnego dopływu wód do kopalni,
- redukcja ilości odpadów składowanych na powierzchni,
- wydłużenie czasu eksploatacji istniejących albo planowanych składowisk odpadów,
- zmniejszenie kosztów powierzchniowego składowania odpadów,
- poprawa wentylacji w kopalni.

Do wad podsadzania wyrobisk zalicza się natomiast:

- podsadzka nie zapobiega całkowicie osiadaniu terenu, a jedynie je zmniejsza i opóźnia (w stosunku do metody wybierania z zawałem),
- instalowanie systemu podsadzkowego w istniejącej kopalni jest kosztowne (rozmiary podziemnych korytarzy, wejść, itp.) i często utrudnia bieżącą pracę.

Dlatego też zastosowanie podsadzania, należy brać pod uwagę w przypadkach, gdy jest ono nie tylko konieczne z przyczyn ekologicznych ale również uzasadnione ekonomicznie.

4.4. Techniki BAT i LCA w zarządzaniu procesami i odpadami z procesów wydobycia i wzbogacania rud Zn-Pb

Technika BAT w zarządzaniu procesami wydobycia i wzbogacania rud cynkowo-olowiowych oraz pochodzącymi z nich odpadami może być wykorzystywana do oceny:

- zastosowania ogólnych reguł dotyczących zasad „dobrego” zarządzania, strategii i ryzyka zarządzania w zakresie ochrony środowiska, technologii, ekonomii oraz bezpieczeństwa,

- zarządzania cyklem życia,
- zmniejszenia zużycia reagentów,
- zapobiegania erozji gleby,
- zapobiegania pyleniu,
- zapobiegania emisji hałasu,
- ochrony jakości wód i zarządzaniu jej zasobami,
- zarządzania odpadami (w tym sposobami ich wykorzystania)
- monitorowania składowisk odpadów,
- odwadniania odpadów,
- monitorowania wód gruntowych wokół miejsc deponowania odpadów.

Zarządzanie cyklem życia dotyczy wszystkich faz pracy zakładu, w tym:

- fazy projektowania:
 - bazy środowiskowej (zasobów i stanu środowiska przed powstaniem zakładu),
 - charakterystyki odpadów, które powstaną w wyniku procesów wydobywczych i przetwórczych,
 - opracowań i planów dotyczących korzyści wynikających z zarządzania odpadami, obejmujących:
 - dokumentację dotyczącą terenu, który zostanie wykorzystany w procesach zarządzania odpadami,
 - ocenę wpływu na środowisko,
 - ocenę ryzyka,
 - przygotowanie planu na wypadek nadzwyczajnego zagrożenia,
 - ochronę zasobów wód,
 - przygotowanie planu zamknięcia/likwidacji działalności.
 - projektów obiektów związanych bezpośrednio i pośrednio z prowadzoną działalnością wydobywczą i przetwórczą,
 - kontrolę i monitoring,
- fazy budowy,
- fazy działania:
 - pracy, nadzoru i konserwacji urządzeń,
 - kontroli urządzeń i prawidłowości przebiegu procesów,
- fazy zamknięcia i monitorowania po likwidacji zakładu:
 - długoterminowych skutków likwidacji,

- specyficznych zagadnień związanych z likwidacją hałd i stawów osadowych.

Metodyka badań nad zagospodarowaniem odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebionka” S.A. do podszadania wyrobisk górniczych uwzględniać musi zasady komplementarności i elastyczności. Pierwsza z nich polega na zastosowaniu takich rozwiązań technologiczno-technicznych, które pozwalają unieszkodliwić odpady w sposób najefektywniejszy i najprostszy (zgodnie z BAT), sprowadzając końcowe produkty unieszkodliwiania do najmniej szkodliwych w czasie, przestrzeni i w określonych warunkach społeczno-gospodarczych.

Druga to elastyczność, która polega na takim zestawieniu technologii i prognozowania ich rozwoju, aby była metodą umożliwiającą dostosowanie do zmiennych warunków zewnętrznych (LCA).

W związku z powyższym, po wdrożeniu technologii wykorzystania odpadów jako podsadzki w wyrobiskach kopalnianych niezbędne będzie monitorowanie całego procesu (począwszy od przyjmowania odpadów, poprzez wytwarzanie podsadzki i kontrolę wpływu podsadzki na środowisko) pod kątem zgodności z obowiązującymi normami [van Berkel 2000, Steward, Petrie 2000].

Rozdział V

KIERUNKI BADAŃ NAD KOMPLEKSOWĄ PRZERÓBKĄ RUD CYNKU I OŁOWIU

Nowe rozwiązania technologiczne w procesach zubożania rud Zn-Pb w warunkach krajowych sprowadzają się do poprawy efektywności procesów wzbogacania i parametrów jakościowych koncentratów poprzez obniżenie zawartości magnezu oraz gospodarcze wykorzystanie odpadów.

Rozwiązania technologiczne dotyczą między innymi flotacji kolektywnej z frakcji mułowej rudy, zastosowania wielkogabarytowych maszyn flotacyjnych oraz modernizacji układu klasyfikacji rudy przed procesem flotacji [Cichy i in. 2007].

Ponadto prowadzone są badania nad utylizacją odpadów powstających w procesach pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu. Brak powierzchni do składowania oraz negatywne oddziaływanie odpadów poprodukcyjnych na środowisko wymuszają na producentach koncentratów Zn-Pb podjęcie działań zmierzających do ich zagospodarowania.

Badania na utylizacją odpadów poflotacyjnych podjęto w Politechnice Śląskiej, Instytucie Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Politechnice Krakowskiej oraz w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach.

Najkorzystniejszym rozwiązaniem są metody zezwalające na wykorzystanie odpadów w miejscu ich powstawania. W związku z tym prowadzono badania nad otrzymywaniem kompozytów podsadzkowych do wypełniania pustek poeksploatacyjnych w podziemnych wyrobiskach górniczych. Za takim rozwiązaniem przemawiają: duże zapotrzebowanie na podsadzkę, substytucja surowców naturalnych surowcami odpadowymi oraz utrzymanie rentowności pozyskiwania rud Zn-Pb.

Innym kierunkiem wykorzystania odpadów poflotacyjnych jest otrzymywanie spoiwa magnezowego, które ze względu na swoje właściwości fizyczne może znaleźć zastosowanie między innymi w górnictwie.

W przypadku grubych frakcji odpadów poflotacyjnych podjęto próby na wykorzystaniem ich, jako surowca koncentratów cynku oraz dodatku do kruszyw.

Prowadzone są także badania na odzyskiem magnezu z odpadów poflotacyjnych oraz nad wykorzystaniem odpadowego gipsu powstającego przy otrzymywaniu wysoko-jakościowego koncentratu cynku o obniżonej zawartości magnezu.

Należy zaznaczyć, że z odpadów zawierających magnez można produkować nawozowy siarczan magnezu. Ponadto siarczan magnezu znajduje zastosowanie w innych

gałęziach przemysłu, takich jak: przemysł spożywczy, farmaceutyczny, budowlany, szklarski [Materiały informacyjne Zakłady Chemiczne „Alwernia” S.A., Ullmann’s 1987, Fela et al. 2005, Kowalski i in. 2003d, Cichostępska 2004].

5.1. Spoiwo magnezjowe – cement Sorela

Jednym z kierunków gospodarczego wykorzystania odpadów poflotacyjnych jest jego wykorzystanie w produkcji spoiwa magnezjowego, tzw. cementu Sorela. Uzyskuje się go w wyniku reakcji tlenku magnezu lub dolomitu kaustycznego ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) z roztworem soli dwuwartościowej (np. chlorku magnezu) [Żelazny i in. 2005].

Spoiwa magnezjowe charakteryzują się:

- szybkim wiązaniem,
- niskim przewodnictwem cieplnym,
- ognioodpornością, dźwiękochłonnością,
- dużą wytrzymałością na ściskanie i szybkim jej przyrostem w czasie,
- odpornością na działanie związków chemicznych (siarczanów i chlorków),
- zdolnością wiązania dużej ilości wypełniacza.

Znajdują zastosowanie głównie do wyrobu płytek podłogowych, posadzek bezspoinowych, jako płyty uszczelniające i izolacyjne, materiały ogniotrwałe do wykładania wysokotemperaturowych pieców przemysłowych oraz w uszczelnianiu kopalni soli kamiennej.

Właściwości fizyko-mechaniczne takich spoiw zależą w istotny sposób od aktywności tlenku magnezu MgO (peryklazu). Aktywność hydratacyjna tlenku magnezu uwarunkowana jest wielkością powierzchni właściwej i stopnia zdefektowania sieci krystalicznej MgO. Istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości MgO jest temperatura kalcynacji surowca oraz jego skład mineralny. Faza peryklazowa wykazuje właściwości wiążące. W trakcie procesu hydratacji powstaje brucyt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oraz uwodnione sole zasadowe. Ponadto mogą tworzyć się też krzemiany i glinokrzemiany magnezjowe [Badowska 1968]. Obecnie znane są trzy rodzaje cementów magnezjowych tj: chloromagnezjowy (MOC) - otrzymany w wyniku reakcji MgO z MgCl_2 , siarczanomagnezjowy (MOS) - uzyskany poprzez reakcję MgO z MgSO_4 , fosforomagnezjowy (MOP) - otrzymany w reakcji MgO z rozpuszczalnymi fosforanami (takimi jak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) [Deng Hang, Zhang Chuanmei 1999].

Spoiwa magnezjowe należą do grupy spoiw powietrznych i uzyskują wysokie wartości wytrzymałości mechanicznej ($R_c \geq 90$ MPa). Najkorzystniejsze właściwości spoiwa

magnezowego, z punktu widzenia jego cech wytrzymałościowych, uzyskuje się przy użyciu chlorku magnezu, jako cieczy zarobowej. Zasadowe chlorki magnezu tworzą kryształy o pokroju pasemkowym, które przeplatają się wzajemnie tworząc strukturę zwartą. Struktura zasadowych chlorków magnezu wykazuje pokrewieństwo ze strukturą brucytu [Ostrowski 1995].

Cementy magnezjowe otrzymane z lekko wypalonego dolomitu nie wymagają zastosowania dodatkowego wypełniacza, ze względu na obecność nierozłożonego węgla wapnia. Cechują się one niższymi wartościami wytrzymałości o około 40-50% od analogicznie uzyskanych spoiw z magnezytu. Zastosowanie spoiwa magnezjowego opartego na dolomicie kaustycznym możliwe jest w sytuacji, gdy wytrzymałości na ściskanie na poziomie 10 MPa będą wystarczające [Stelmach 1980].

Wiązanie i twardnienie spoiw magnezjowych związane jest z wytworzeniem się czterech faz krystalicznych, to jest: $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [Deng, Hang 1999].

Spoiva, w których obecny jest $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ cechują się najwyższą wytrzymałością. Wśród autorów różnych prac nie ma zgodności, co do najkorzystniejszych warunków jego otrzymywania. Wymagany stosunek $\text{CaO}:\text{MgCl}_2$ powinien wynosić 5:1 [Shand 1998], 8:1 [Deng Hang, Zhang Chuanmei 1999] lub 6-5:1 [Ostrowski 1995]. Niezależnie od źródeł istotne jest, aby zawartość tlenu magnezu w mieszaninie zarobowej była w znaczący sposób wyższa od zawartości chlorku magnezu.

Stosunek molowy chlorku magnezu do wody w cieczy zarobowej powinien wynosić 1:13 [Deng Hang, Zhang Chuanmei 1999, Shand 1998].

Aby reakcja przebiegała w kierunku tworzenia pożądaných faz, stężenie roztworu chlorku magnezu powinno być jak najwyższe, a jego pH możliwie niskie. Wiąże się to ściśle z ilością wody zawartej w roztworze zarobowym, ponieważ jej nadmiar wpływa bezpośrednio na stężenie MgCl_2 , a tym samym na tworzące się fazy krystaliczne.

Woda oraz długotrwała wilgoć wpływają korodująco na tworzywa chloromagnezjowe. Wpływ ten jest tym większy, im materiał jest bardziej porowaty. Roztwory wodne kwasów, zasad oraz niektórych soli, np. gips, również działają szkodliwie na te materiały. Jest to spowodowane między innymi tworzeniem się wapnia w spoiwie.

5.2. Gips

Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jest jednym z podstawowych budowlanych materiałów wiążących. Naturalny gips jest jedną z najpowszechniej występujących kopalini. Tworzy

bardzo duże, nierównomiernie rozłożone złoża w seriach skał osadowych, a jego światowe zasoby oceniane są na setki miliardów ton [Ney, Smakowski 2004b].

Gips pozyskiwany jest również w niektórych procesach chemicznych, np. przy odsiarczaniu spalin, czy przy w procesach przeróbki surowców fosforonośnych – tzw. fosfogips.

Gips ma bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle budowlanym: do produkcji spoiw, jako dodatek regulujący czas wiązania cementu portlandzkiego, do produkcji gipsu palonego (wykorzystywanego do wytwarzania zapraw i prefabrykatów budowlanych), do produkcji gipsowych wyrobów w budownictwie. Znajduje również zastosowanie jako wypełniacz do celów rolniczych

5.3. Podsadzki

5.3.1. Podsadzanie wyrobisk

Podsadzanie wyrobisk polega na wypełnianiu pustek, powstałych w górotworze wskutek eksploatacji, materiałem płonnym, dostarczanym z zewnątrz lub otrzymywanym na miejscu przez urabianie skał stropowych lub spągowych.

Głównym celem podsadzania jest opanowanie szkodliwego działania ciśnienia górotworu, powstałego na skutek wybrania złoża minerału użytecznego. Nie zapobiega ono całkowicie obniżeniu się powierzchni nad wyeksploatowanym złożem, ale znacznie je zmniejsza, umożliwiając utrzymanie obiektów na powierzchni. Podsadzanie stosuje się przy eksploatacji pokładów grubych, w celu umożliwienia bezpiecznego ich wybierania warstwami, jak również przy cieńszych pokładach warstwowych, do ochrony pokładów zalegających wyżej.

Celem podsadzania może być także ochrona stropu dla zapobieżenia wdarcia się wody lub gazów nagromadzonych w zrobach pokładów wyżej zalegających lub wody znajdującej się w zbiornikach na powierzchni terenu [Kostrz, Pogoda 1970, Adamek 1980, Dydecki i in. 1984, Dydecki i in. 1980a, Dydecki i in. 1979a, Korman 1969].

5.3.2. Rodzaje podsadzek

Jeśli ośrodkiem przenoszącym materiał podsadzkowy jest woda, to podsadzkę nazywa się hydrauliczną. Wszelkie inne odmiany podsadzki nazywa się ogólnie podsadzką suchą. Podsadzka sucha, zależnie od sposobu jej wykonania, może być ręczna lub mechaniczna. Wśród podsadzek suchych mechanicznych wyróżnia się dodatkowo podsadzkę pneumatyczną i miotaną. W podsadzce pneumatycznej ośrodkiem przenoszącym materiał podsadzkowy jest

sprężone powietrze, a w podsadzce miotanej materiał jest rzucany maszyną zwaną miotarką [Staniek 1971].

Zależnie od stopnia wypełnienia pustki materiałem podsadzkowym rozróżnia się podsadzkę pełną i częściową. Podsadzka częściowa jest prawie wyłącznie podsadzką suchą ręczną. Stosowana jest w łagodnie uginających się cienkich pokładach.

Zróżnicowana ściśliwość podsadzek zależy od jakości stosowanego materiału, sposobu wykonania oraz kąta nachylenia wyrobiska i kształtuje się następująco:

- 5-10% dla podsadzki hydraulicznej z czystego piasku,
- 25% dla podsadzki hydraulicznej z żużla wielkopieczowego,
- 50-70% dla podsadzki suchej ręcznej,
- 40-60% dla podsadzki pneumatycznej,
- 25-50% dla podsadzki miotanej.

Sposób wykonywania podsadzki i dobór materiału podsadzkowego powinien być dostosowany do jakości skał oraz do grubości pokładów i ich nachylenia. Za ogólną zasadę przyjmuje się, że im skały stropu i spągu są sztywniejsze i grubszy jest pokład, tym podsadzka będzie mniej ściśliwa.

Na wybór rodzaju podsadzki wpływają również: głębokość zalegania złoża, rodzaj obiektów na powierzchni oraz wartość eksploatowanego minerału użytecznego [Kostrz, Pogoda 1970, Dydecki i in. 1997, Jopek 1950].

Do wytwarzania podsadzki hydraulicznej jest wykorzystywany surowiec niepalny i nietoksyczny, który doprowadzony z cieczą nośną sedymentuje, zaś po jej odprowadzeniu tworzy mechaniczną podporę stropu o konsystencji zwartej [Kicki, Mazurkiewicz 1986a, Krysik 1981].

Surowiec musi spełniać określone wymagania, wśród których szczególnie istotne są [Adamek 1980, Jopek 1950, Pytlarz 1977]:

- uziarnienie,
- rozmywalność, czyli frakcjonowanie materiału podsadzkowego podczas hydrotransportu wskutek mechanicznego, fizycznego i fizyko-chemicznego oddziaływania cieczy nośnej,
- ściśliwość, która charakteryzuje zmianę objętości zajmowanej przez materiał podsadzkowy pod wpływem ciśnienia górotworu,
- toksyczność.

Cechą charakteryzującą podsadzkę hydrauliczną jest możliwość jej transportu po zmieszaniu z wodą. Jako materiał podsadzkowy może być stosowany piasek, rozkruszona

skała, odpady płuczkowe, popiół kotłowy, żużel wielkopiecowy, itp. Wymiary ziaren surowców stosowanych do podsadzek nie powinny przekraczać 50 mm, a gęstość nie powinna być mniejsza niż 1,3 kg/dm³. Najlepszym surowcem jest piasek kwarcowy, który daje bardzo szczelną podsadzkę, oddaje szybko zawartą w mieszaninie podsadzkowej wodę oraz w najmniejszym stopniu niszczy rurociągi transportujące.

Dla uzyskania mieszaniny podsadzkowej konieczne jest dodanie do piasku odpowiedniej ilości wody - takiej, która zapewni transport materiału podsadzkowego bez jego osadzania się w przewodach doprowadzających. Korzystnym jest stosunek 1 m³ wody : 1 m³ surowca. Wodę do podsadzki pobiera się ze zbiorników powierzchniowych, lub wykorzystuje się wodę dołową [Adamek 1951, Kostrz, Pogoda 1970, Korman 1969].

Jako podsadzka często używana jest również skała płonna z wydobycia surowców. Jej zastosowanie powiększa stabilność, ułatwia eksploatację, zmniejsza również potrzebę jej transportowania na powierzchnię oraz składowania, zmniejszając szkody środowiskowe. Obniżają się również koszty związane z eksploatacją wyrobiska.

Takie użycie skały płonnej jest wskazane, gdy:

- może ona być umieszczana bezpośrednio w wyrobiskach bez potrzeby tymczasowego magazynowania i wielokrotnego transportowania,
- wyrobisko znajduje się w granicach niewielkiej odległości transportowej,
- przy końcu życia kopalni, gdy w otworach wydobywczych mogą istnieć obszary gdzie można trwale deponować skałę płoną bez niebezpieczeństwa dla pracowników i bez hamowania eksploatacji,
- przy likwidacji kopalni, gdy istnieje możliwość przeniesienia części skały płonnej z powrotem do wyrobiska, jeśli jest to opłacalne i korzystne dla środowiska.

Tego typu podsadzki nie wykonuje się, jeśli:

- koszt transportu skały płonnej do wyrobiska jest wyższy niż przy stosowaniu innych metod jej zagospodarowania lub unieszkodliwiania,
- przemieszczenie skały płonnej do wyrobiska nie daje gwarancji podniesienia jego stabilności, a korzyści środowiskowe lub ekonomiczne będą porównywalne z umieszczeniem skały płonnej na hałdach,
- eksploatacja zostanie wstrzymana przed wyczerpaniem złoża, gdyż deponowanie skały płonnej w wyrobisku znacząco utrudnia i podnosi koszty wydobycia w przyszłości.

Jednym z rodzajów podsadzki, obok podsadzki suchej, zestalonej i hydraulicznej jest podsadzka w postaci pasty („*paste backfill*”). W metodzie jej produkcji, jako materiał

podszadzki wykorzystuje się odpady poprodukcyjne. Całość odpadów (również z frakcją drobnoziarnistą) jest mieszana ze spoiwem, podnoszącym gęstość mieszaniny. Następnie wprowadza się ją do pustek podziemnych.

Ten typ podszadzki sprawdza się w przypadkach, gdy odpady są bardzo drobne i tylko niewielka ich ilość może być wykorzystywana do podszadzki hydraulicznej. Niewykorzystane wówczas podziarno jest kierowane najczęściej na składowisko odpadów, gdzie ulega powolnemu odwadnianiu. Zastosowane podszadzki w postaci pasty zwiększa zużycie odpadów o około 15% w stosunku do podszadzki hydraulicznej. Obecnie dąży się w kierunku używania tego typu podszadzek przy jednoczesnym obniżeniu zawartości cementu do poziomu 3-6% wsadu, co pozwala na obniżenie kosztów, przy zachowaniu sił równoważących siłę nacisku stropu.

Dodatkowymi zaletami podszadzki w postaci pasty są:

- wzrost odczynu wód kopalnianych o niskim pH związany z właściwościami stosowanych odpadów i materiałów wiążących,
- mniejsze zużycie wody w porównaniu z tradycyjną podszadzką hydrauliczną,
- większa stabilność z powodu wypełnienia pustek mieszaniną odpadów z cementem.

Wady tego typu podszadzki to:

- koszt budowy instalacji do produkcji podszadzki,
- dodatkowy koszt związany z dodawaniem cementu,
- konieczność budowy systemu bezpieczeństwa,
- koszt odwadniania używanych odpadów w zagęszczaczach.

5.3.3. Podszadzanie w kopalniach europejskich

Umieszczanie odpadów pochodzących z wydobycia i przeróbki kopalin w pustych przestrzeniach po eksploatacji złóż, jakkolwiek kosztowne, jest bardzo konkurencyjnym w stosunku do stosowanego jeszcze do niedawna lokowania ich na składowiskach (hałdy, zwałowiska, stawy osadowe). W Kanadzie podszadzki stosowane są przy wydobyciu 87% zasobów rud. W Japonii system podszadzania jest realizowany przy eksploatacji 43% rud metali nieżelaznych. W Europie coraz częściej obok podszadzania z użyciem piasku, żwirów, nadkładów, i skały płonnej prowadzi się podszadzanie kopalń różnego typu odpadami. Zdarza się nawet że mieszaniny podszadzki z udziałem odpadów nie spełniają wymagań geotechnicznych, a mimo to używa się ich do podszadzania w celu ich „usunięcia”. Istnieją przypadki wymuszania stosowania podszadzki w celu zagospodarowania odpadów. Na

przykład zarząd kopalni Lisheen w Irlandii, przed uzyskaniem pozwolenia na rozpoczęcie wydobywania, musiał zapewnić, że 51% odpadów będzie mieszanych z cementem i lokowanych pod ziemią. Szacuje się, że w europejskim górnictwie do podsadzek zużywane jest 16-52% odpadów [Reference Document... 2004]. Ilość odpadów produkcyjnych i procent ich wykorzystania do podsadzek w wybranych europejskich kopalniach przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Produkcja i zużycie odpadów do podsadzki w wybranych kopalniach [Reference Document... 2004]

Kopalnia	Metody wydobywania	Produkcja odpadów [Mg/rok]	Zużycie odpadów do podsadzek [%]
Aitik	kopalnia odkrywkowa	17.700.000	0
Almagrera	kopalnia głębinowa	900.000	0
Górnicy Obszar Boliden	kopalnia odkrywkowa /kopalnia głębinowa	1.457.000	29
Garpenberg	kopalnia głębinowa	910.000	50
Hitura	kopalnia głębinowa	518.331	0
Legnicko-Głogowskie Zagłębie Miedziowe	kopalnia głębinowa	27.000.000	0
Lisheen	kopalnia głębinowa	910.000	50
Reocin	kopalnia odkrywkowa /kopalnia głębinowa	950.000	94
Neves Corvo	kopalnia głębinowa	1.370.000	30
Pyhäsalmi	kopalnia głębinowa	213.816	16
Tara	kopalnia głębinowa	1.680.000	52
Zinkgruvan	kopalnia głębinowa	850.000	50

Polskie górnictwo podziemne, a zwłaszcza górnictwo węgla kamiennego posiada również duże osiągnięcia i bogate doświadczenie w stosowaniu drobnoziarnistych odpadów przemysłowych do wypełniania wyrobisk górniczych [Chudek i in. 1995, Chmielarczyk i in. 2001, Dydecki i in. 1980a, Dydecki i in. 1980b, Dydecki i in. 1979b Galos, Eliaż-Bocheńczyk 2005, Gałeczka, Skupnik 1989, Kowalski i in. 2003e, Krawczyński, Kulikow 1974, Głowacz 1968, Łabanowicz 1976, Maciejasz i in. 1973, Mazurkiewicz 1990, Łojas 1985, Polewka, Mnochy 1984, Kicki, Mazurkiewicz 1986b]. Przykładem jest opracowany przez firmę „GEPEX” program likwidacji zbędnych pustek podziemnych wykorzystujący nową, spełniającą założenia BAT technologię rekonsolidacji górotworu [GEPEX 2002].

Rekonsolidacja górotworu, czyli prace techniczno-technologiczne mające na celu wprowadzenie do dostępnych pustek poeksploatacyjnych materiału stałego, jest działaniem podobnym do stosowanej od wielu lat w górnictwie podsadzki. Metoda ta, uznawana za innowacyjną pod względem używanych materiałów, pozwala na uzyskanie znacznie korzystniejszych efektów od uzyskiwanych przy stosowaniu klasycznej podsadzki piaskowo-kamiennej. Rekonsolidacja, jako jedna z najlepszych dostępnych technik, ma szansę stać się dominującą w obszarze gospodarczego wykorzystania niektórych substancji odpadowych

i sukcesywnie zastępować tradycyjną podsadzkę. Przedstawiciele firmy „GEPEX” twierdzą, w oparciu o wyniki badań, że mieszanki sporządzane z odpadów poflotacyjnych z dodatkiem cementu portlandzkiego oraz popiołu z elektrowni „Jaworzno” są przydatne w technologiach podsadzania. Otrzymywane w ten sposób mieszaniny samozestalające składające się wyżej wymienionych składników, cechują się korzystnymi parametrami technologicznymi, bardzo niską wymywalnością metali ciężkich oraz niską przepuszczalnością.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Rozdział VI

PRZEDMIOT, METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Przedmiotem badań były odpady poflotacyjne pochodzące ze wzbogacania rud Zn-Pb oraz odpady gipsowe z procesu usuwania magnezu na drodze obróbki chemicznej z koncentratów cynku. Dla ustalenia składu mineralnego jak i ziarnowego powyższych materiałów odpadowych oraz przemian fizyko-chemicznych zachodzących w procesie ich obróbki termicznej, zachodziła potrzeba zastosowania szerokiego zakresu metodyki badań.

W części doświadczalnej pracy stosowano:

- termiczną analizę różnicową,
- różnicową kalorymetrię skaningową DSC,
- dyfrakcję promieni rentgenowskich,
- absorpcyjną spektrometrię atomową,
- mikroskopię skaningową SEM-EDS,
- oznaczanie pH,
- metody chemiczne i fizyko-mechaniczne oznaczania właściwości badanych materiałów.

Termiczna analiza różnicowa zezwala na określenie przemian fazowych i reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem temperatury oraz ustalenia składu jakościowego lub ilościowego składu badanych próbek. Badania z zakresu niniejszej pracy wykonano przy użyciu aparatu *TA Instruments SDT-2960 Simultaneous DTA-TG* w zakresie temperatur 20-1000°C (293-1273K), ze standardową szybkością grzania 10°C/min, który wyznacza krzywe: dTA, TG i dTG, co umożliwia interpretację efektów termicznych na każdej krzywej.

Jako termiczną metodę uzupełniającą zastosowano różnicową kalorymetrię skaningową DSC. Analiza ta okazała się przydatna do wyznaczania efektów endotermicznych przemian gipsu. W badaniach używano aparatu NETZSCH Gerätebau GmbH Thermal Analysis typu DSC 200. Badania prowadzono w zakresie temperatur 20-300°C (293-573K).

Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykonano przy pomocy aparatu *Philips PW 1830 X'Pert* z monochromatorem grafitowym *PW 1752/00*, z wykorzystaniem promieniowania CuK_{α} , w zakresie kątów 2θ równym 10-60°. Szczegóły związane z metodyką tych badań przedstawione są w pracach [Szczepaniak 1996, Bolewski, Żabiński 1988, Cullity 1964, Ashcroft, Mermin 1986, Atkins 2003, Bojarski, Łągiewka 1988].

Obserwacje mikroskopowe wykonano stosując mikroskop polaryzacyjny typu *POLMiA* oraz mikroskop elektronowy JOEL ISM 5400.

Pomiary wartości pH wykonywano na pH-metrze mikrokomputerowym *CP-315M ELMETRON*, z możliwością rejestracji zmian pH.

Analizy chemiczne wykonano zarówno metodami klasycznymi jak i przy użyciu absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej z zastosowaniem aparatu *AAnalyst 300* firmy *Perkin Elmer*.

Ze względu na stosowanie do analiz chemicznych próbek nie tylko z procesów pozyskiwania koncentratów cynku, ale także próbek błota pochromowego czy popiołów lotnych różniących się składem mineralno-chemicznym poniżej opisano klasyczne metody chemiczne stosowane w niniejszej pracy.

6.1. Analizy chemiczne

• **Kompleksometryczne oznaczanie wapnia i magnezu w siarczanie magnezu(VI)**

[Lipiec, Szmal 1976]

Zawartość wapnia i magnezu oznacza się przy użyciu wersenianu dwusodowego.

Oznaczenie sumy wapnia i magnezu odbywa się przy użyciu mianowanego roztworu EDTA, w środowisku zasadowym przy pH=10,0-10,5 (regulowanym za pomocą buforu amonowego) wobec czerni eriochromowej T. Wapń natomiast miareczkuje się w środowisku mocno zasadowym (pH=12) wobec kalcesu.

Różnica objętości zużytego roztworu EDTA odpowiada zawartości magnezu.

Oznaczenie sumy wapnia i magnezu

Do kolby stożkowej odmierzone 5,00 cm³ roztworu, dodano 10,00 cm³ buforu amoniakalnego i rozcieńczono wodą destylowaną do objętości około 100 cm³. Miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,025 mol/dm³ wobec czerni eriochromowej T do zmiany barwy z różowo-fioletowej na niebieską.

Oznaczenie wapnia

Do kolby stożkowej odmierzone 5,00 cm³ roztworu, dodano 10 cm³ 4M roztworu KOH i rozcieńczono wodą destylowaną do objętości około 100 cm³. Następnie miareczkowano roztworem EDTA o stężeniu 0,025 mol/dm³ wobec kalcesu do zmiany barwy z różowo-fioletowej na niebieską.

• **Oznaczenie siarczanów w siarczanie magnezu(VI) metodą wagową** [Lipiec, Szmal 1976]

Do zlewki odmierzone 50,00 cm³ roztworu, dodano 5,00 cm³ kwasu solnego 1:1 i rozcieńczono wodą destylowaną do objętości około 150 cm³. Zlewkę ogrzewano do wrzenia a następnie dodano 25 cm³ 5% roztworu BaCl₂, aby strącić osad BaSO₄. Roztwór z osadem pozostawiono w ciepłym miejscu jeszcze przez około pół godziny, mieszając w celu całkowitego wytrącenia osadu. Po ostygnięciu osad sączono przez twardy sączek i przemywano gorącą wodą destylowaną w celu całkowitego odmycia jonów Cl⁻. Sączek wraz z osadem przeniesiono do zważonego tygla i wyprażono w piecu przez 2 godziny w temperaturze 800°C. Po ostygnięciu tygla w eksykatorze ponownie go zważono.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 7:

$$x = a \frac{96,06}{233,40} = a \cdot 0,4116 \quad (7)$$

gdzie:

a - masa otrzymanego osadu [g],

x - zawartość SO₄²⁻ w badanej próbce [g].

- **Oznaczanie procentowej zawartości MgO i CaO w roztworach** do otrzymywania siarczanu magnezu (VI) [Instrukcja_a]

Odważono 10,00 g roztworu do zlewki i dodano 20,00 cm³ 30% roztworu urotropiny a następnie pozostawiono w temperaturze 80°C przez 15 minut. Zawartość zlewki przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250,00 cm³ i uzupełniono wodą destylowaną do kreski.

Oznaczanie zawartości Ca w postaci CaO

Do kolby stożkowej pobrano 10,00 cm³ roztworu i rozcieńczono do objętości około 100 cm³, a następnie dodano 20,00 cm³ 4M KOH roztworu i szczyptę kalcesu jako wskaźnika. Tak przygotowaną próbkę miareczkowano roztworem wersenianu dwusodowego 0,02 mol/dm³ do zmiany zabarwienia z różowo-fioletowego na niebieski.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 8:

$$\%CaO = \frac{V \cdot 0,0011216 \cdot 250 \cdot 100}{10 \cdot m} = \frac{V \cdot 2,804}{m} \quad (8)$$

gdzie:

V - objętość 0,02 mol/dm³ roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do zmiareczkowania wapnia [cm³],

m - naważka roztworu początkowego [g].

Oznaczanie zawartości Mg w postaci MgO

Do kolby stożkowej pobrano 10,00 cm³ roztworu i rozcieńczono do objętości około 100 cm³, a następnie dodano 10,00 cm³ buforu amoniakalnego i szczyptę czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Tak przygotowaną próbkę miareczkowano roztworem 0,02 mol/dm³ wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z różowo-fioletowej na niebieską.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 9:

$$\%MgO = \frac{(V_1 - V) \cdot 0,00080623 \cdot 250 \cdot 100}{10 \cdot m} = \frac{(V_1 - V) \cdot 2,015575}{m} \quad (9)$$

gdzie:

V - objętość 0,02 mol/dm³ roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do zmiareczkowania wapnia [cm³],

V₁ - objętość 0,02 mol/dm³ roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do zmiareczkowania sumy wapnia i magnezu [cm³],

m - naważka roztworu początkowego [g].

• **Oznaczanie zawartości MgO i CaO w odpadach poflotacyjnych** [Instrukcja_a]

Odważono około 1,5 g odpadu poflotacyjnego do zlewki (wysuszonej fazy stałej odpadu poflotacyjnego), dodano niewielką ilość wody i 50,00 cm³ kwasu solnego 1:1. Przykryto szkiełkiem zegarkowym i ogrzewano powoli do rozpuszczenia próbki. Roztwór przelano do kolby miarowej o pojemności 250,00 cm³ i uzupełniono wodą destylowaną do kreski (roztwór A).

Pobrano 50,00 cm³ roztworu A do zlewki, dodano 2M roztworu NaOH do uzyskania słabo kwaśnego odczynu, oraz 20,00 cm³ 30% roztworu urotropiny. Roztwór ogrzewano w 80°C przez 10 minut, następnie przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 250,00 cm³, dopełniono wodą destylowaną do kreski (roztwór B).

Oznaczanie zawartości Ca w postaci CaO

Do kolby stożkowej pobrano 25,00 cm³ roztworu B, dodano 25,00 cm³ 4M roztworu KOH i rozcieńczono wodą destylowaną do objętości około 100 cm³. Dodano kalcesu jako wskaźnika i miareczkowano roztworem wersenianu dwusodowego o stężeniu 0,02 mol/dm³ do zmiany zabarwienia z różowo-fioletowej na niebieską.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 10:

$$\%CaO = \frac{V \cdot 0,0011216 \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50 \cdot 25} = \frac{V \cdot 5,608}{m} \quad (10)$$

gdzie:

V - objętość 0,02 mol/dm³ roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do zmiareczkowania wapnia [cm³],

m - naważka roztworu B [g].

Oznaczanie zawartości Mg w postaci MgO

Do kolby stożkowej pobrano 25,00 cm³ roztworu B i rozcieńczono wodą destylowaną do objętości około 100 cm³, a następnie dodano 10,00 cm³ buforu amoniakalnego i szczyptę czerni eriochromowej T jako wskaźnika a następnie miareczkowano 0,02 mol/dm³ roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia z różowo-fioletowej na niebieską.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 11:

$$\%MgO = \frac{(V_1 - V) \cdot 0,00080623 \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50 \cdot 25} = \frac{(V_1 - V) \cdot 4,03115}{m} \quad (11)$$

gdzie:

V - objętość 0,02 mol/dm³ roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do zmiareczkowania wapnia [cm³],

V₁ - objętość 0,02 mol/dm³ roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do zmiareczkowania sumy wapnia i magnezu [cm³],

M - naważka odpadu poflotacyjnego [g],

0,0011216 - masa CaO równoważna 1 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/dm³ [g],

0,00080623 - masa MgO równoważna 1 cm³ roztworu EDTA o stężeniu 0,02 mol/dm³ [g].

- **Oznaczanie zawartości siarki w fazie stałej odpadu poflotacyjnego metodą Eschki**
[PN-81/G-04514.01]

W tyglu odważono około 1,50 g wysuszonego odpadu poflotacyjnego. Dodano około 2,0 g mieszaniny Eschki i wymieszano szklanym pręcikiem. Na wierzch uzyskanej mieszaniny nasypało dodatkowo około 1 g mieszaniny Eschki. Następnie tygiel z zawartością poddano prażeniu w piecu przez 2 godziny w temperaturze 800°C. Po ostudzeniu tygla zawartość przeniesiono do zlewki i dodano około 150 cm³ wody destylowanej oraz 5 cm³ kwasu solnego 1:1. Zlewkę ogrzewano do wrzenia a następnie dodano 25 cm³ 5% roztworu BaCl₂. Po strąceniu osadu zawartość zlewki utrzymywano w temperaturze około 80-90°C przez 1 godzinę, po czym osad ten przesączono przez twardy sącdek i przemyto go gorącą wodą destylowaną aż do całkowitego domycia jonów Cl⁻. Sącdek z osadem umieszczono w tyglu i prażono w piecu do suchej masy przez 2 godziny w temperaturze 800°C. Po ostygnięciu tygla w eksykatorze zważono go.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 12:

$$\%S = \frac{mBaSO_4 \cdot MS}{m \cdot MBaSO_4} \cdot 100\% = \frac{mBaSO_4 \cdot 0,1373}{m} \cdot 100\% \quad (12)$$

gdzie:

m_{BaSO_4} - masa otrzymanego osadu [g],

MS - masa molowa siarki (32 g/mol),

M_{BaSO_4} - masa molowa BaSO_4 (233,40 g/mol),

M - naważka odpadu poflotacyjnego [g].

- **Oznaczenie wymywalności substancji szkodliwych** [PN-EN 12457-1 :2006]

Zasada metody polega na sporządzeniu ekstraktu wodnego z badanego materiału i wyznaczeniu zawartości zanieczyszczeń chemicznych (substancji toksycznych) w wodzie nadosadowej badanych mieszanin.

Badaną próbkę materiału zalewano wodą destylowaną w proporcji masowej 1:2. Ługowanie prowadzi się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie wodę nadosadową z procesu wymywania zlewano i poddawano analizie na odczyn pH odcieku oraz zawartość metali: Zn, Pb, Cd, Cr metodą AAS.

- **Oznaczanie zawartości krzemionki w błocie pochromowym** [Marczenko 1979]

Okolo 0,5 g utartej i przesianej przez sito 0,060 mm rudy chromowej odważono z dokładnością do 0,0002 g, umieszczono w zlewce o pojemności 400,00 cm². Po zwilżeniu kilkoma kroplami wody zadano 1,00 cm³ kwasu siarkowego o stężeniu 1,8 M, a następnie dodano 15,00 cm³ kwasu nadchlorowego i ogrzewano na łaźni piaskowej, aż do rozpuszczenia się próbki - ok. 45 min (z wydzielaniem się gęstych białych dymów). W czasie rozpuszczenia zawartości zlewki od czasu do czasu mieszano. Do ochłodzonego roztworu o żółtym zabarwieniu utlenionego chromu dodano 100,00 cm³ gorącej wody destylowanej i po zagotowaniu przesączono przez gęsty sączek do kolby pomiarowej 500,00 cm². Osad SiO_2 przemyto gorącą wodą do zaniku reakcji na jon SO_4^- , a następnie w tyglu platynowym wyprażono w temperaturze 1000°C. Wyprażony osad SiO_2 zwilżono kilkoma kroplami H_2SO_4 (1+1) i wyprażono w temperaturze 850°C do stałej masy i zważono. Wyprażony osad zwilżono ponownie z kilkoma kroplami H_2SO_4 (1+1). Dodano okolo 10,00 cm³ HF i odparowano do odpędzenia dymów kwasu siarkowego. Czynność tę powtórzono dwukrotnie. Pozostały w tyglu osad wyprażono w temperaturze 1000°C do stałej masy i zważono, a następnie stopiono z węglanem sodowym z niewielkim dodatkiem boraksu. Stop rozpuszczono w wodzie zakwaszonej kwasem siarkowym (1+1). Roztwór dołączono do przesączu, po odsączeniu krzemionki dopełniono wodą w kolbie do kreski, wymieszano i zachowano do oznaczenia zawartości glinu, żelaza, wapnia, magnezu i manganu (roztwór A).

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 13:

$$\%SiO_2 = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100 \quad (13)$$

gdzie:

G_1 - masa wyprażonego osadu przed fluorowodorowaniem [g],

G_2 - masa wyprażonego osadu po fluorowodorowaniu [g],

G- naważka badanej próbki [g].

- **Oznaczanie zawartości żelaza w błocie pochromowym** [Marczenko 1979]

Pipetą odmierzone 50,00 cm³ roztworu A (przygotowanego wg przepisu na oznaczanie krzemionki) do kolby stożkowej 500,00 cm³, rozcieńczono wodą do około 100 cm³, dodano 3-5 kropli wody utlenionej i gotowano około 10 minut w celu zredukowania chromu i wygotowania H₂O₂. Roztwór, który zabarwił się na kolor czysto zielony ochłodzono, dodano kroplami 20% roztwór NaCl w celu słabego zakwaszenia. Następnie dodano kroplami 35% roztwór octanu sodowego do ściemnienia roztworu i kroplami HCl (1+1) do zniknięcia tego ściemnienia (pH=3). Dodano 1,00 cm³ roztworu kwasu salicylowego i mieszając intensywnie powoli miareczkowano roztworem wersenianu dwusodowego o stężeniu 0,02 mola, do przejścia barwy z fioletowej do czysto zielonej.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 14:

$$\%Fe_2O_3 = \frac{V \cdot 0,0015969 \cdot 500}{G \cdot 50} \cdot 100 \quad (14)$$

gdzie:

V - objętość ściśle 0,02 molowego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania żelaza [cm³],

G - naważka badanej próbki [g],

0,0015969 - ilość Fe₂O₃ wyznaczona 1 cm³ ściśle 0,02 molowym roztworem wersenianu sodowego [g],

- **Oznaczanie zawartości glinu w błocie pochromowym** [Marczenko 1979]

Pipetą odmierzone 50,00 cm³ roztworu A (przygotowanego wg przepisu na oznaczanie krzemionki) do kolby stożkowej o pojemności 500,00 cm³, rozcieńczono wodą do objętości około 300 cm³, dodano kroplami rozcieńczony roztwór Na₂O₂ do całkowitego utlenienia chromu i równoczesnego wytrącenia się osadu wodorotlenku żelaza i glinu. Całość ogrzano do wrzenia i gotowano około 30 minut do całkowitego rozłożenia Na₂O₂, uzupełniając wyparowaną wodę. Ochłodzony roztwór zakwaszono H₂SO₄ (1+1) do rozpuszczania wodorotlenków i dodano 2 krople w nadmiarze. Następnie dodano 3 krople kompleksjonanu miedzianego, 20 kropli wskaźnika PAN (1-2-piropyloazo-2-naftol)

i kroplami roztwór octanu amonowego do zmiany barwy na czerwono-brązową (pH=3). Roztwór ogrzano do wrzenia i w tej temperaturze zmiareczkowano 0,02 molowym roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy na żółtą. Następnie dodano 6 kropli roztworu octanu amonowego, roztwór ponownie zagotowano i przy pojawieniu się ponownie barwy czerwonej dalej miareczkowano roztworem wersenianu. Czynność tę powtarzano tak długo, aż roztwór pozostał żółty.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 15:

$$\%Al_2O_3 = \frac{(V_1 - V) \cdot 0,0010194 \cdot 500}{G \cdot 50} \cdot 100 \quad (15)$$

gdzie:

V - objętość ściśle 0,02 molowego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania żelaza w przepisie na oznaczenie żelaza [cm³],

V₁ - objętość ściśle 0,02 molowego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania żelaza i glinu [cm³],

G- naważka badanej próbki [g],

0,0010194 - ilość Al₂O₃ wyznaczona 1 cm³ ściśle 0,02 molowym roztworem wersenianu dwusodowego [g].

- **Oznaczenie zawartości wapnia w błocie pochromowym** [Marczenko 1979]

Pipetą pobrano 200,00 cm³ roztworu A (przygotowanego wg przepisu na oznaczenie krzemionki) do zlewki o pojemności 600 cm³. Zadano go 4 N roztworem KOH do pojawienia się zmętnienia, po czym zmętnienie to cofnięto kilkoma kroplami HCl (1+1) , dodano 20,00 cm³ roztworu urotropiny o stężeniu 30% i pozostawiono w temperaturze 80°C na 10-15 minut. Schłodzony roztwór przesączono do kolby miarowej o pojemności 500,00 cm³ przez miękki sączek i dopełniono wodą do kreski. Wymieszany roztwór nazwano roztworem B.

Pipetą pobrano 200,00 cm³ roztworu B do kolby stożkowej o pojemności 100,00 cm³, dodano 50 cm³ 4 N roztworu KOH, rozcieńczono wodą do objętości 500,00 cm³ Po dodaniu szczypty kolcesu miareczkowano 0,02 molowym roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z pomarańczowo-czerwonej na zieloną.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 16:

$$\%CaO = \frac{V \cdot 0,0011216 \cdot 500 \cdot 500}{G \cdot 200 \cdot 200} \cdot 100 \quad (16)$$

gdzie:

V - objętość ściśle 0,02 molowego wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania wapnia [cm³],

G - naważka badanej próbki [g],

0,0011216 - ilość CaO wyznaczona 1 cm³ ściśle 0,02 molowym wersenianem dwusodowym [g].

- **Oznaczanie zawartości magnezu w błocie pochromowym** [Marczenko 1979]

Pipeta pobrano 100,00 cm³ roztworu B (przygotowanego wg przepisu na oznaczanie wapnia) do kolby stożkowej o pojemności 1000,00 cm³, rozcieńczono wodą do objętości około 300 cm³, dodano 6 cm³ buforu amoniakalnego, szczyptę czerni eriochromowej i zmiareczkowano 0,02 molowym roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z pomarańczowo- czerwonej na zieloną.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 17:

$$\%MgO = \frac{(2 \cdot V_1 - V) \cdot 0,00080623 \cdot 500 \cdot 500}{G \cdot 200 \cdot 100} \cdot 100 \quad (17)$$

gdzie:

V - objętość ściśle 0,02 molowego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania wapnia przy oznaczaniu wapnia [cm³],

V₁ - objętość ściśle 0,02 molowego roztworu wersenianu dwusodowego zużyta do miareczkowania sumy wapnia i magnezu [cm³],

G - naważka badanej próbki [g],

0,00080623 - ilość MgO jaka wyznacza 1 cm³ ściśle 0,02 molowego roztworu wersenianu dwusodowego [g].

- **Oznaczanie całkowitej zawartości chromu w błocie pochromowym** [Marczenko 1979]

Około 0,5 g utartej rudy chromowej przesiano przez sito 0,060 mm wysuszono w temperaturze 105-110°C odważono z dokładnością 0,0002 g i umieszczono w tyglu porcelanowym dodając około 3 g nadtlenku sodowego. Tygłe zamknięto przykrywką i umieszczono w piecu w temperaturze 850°C na 30 minut. Po uzyskaniu jednorodnego stopu, ostudzony tygiel wraz z przykrywką umieszczono w zlewce o pojemności 400 cm³, w której znajdowało się około 200 cm³ wody destylowanej i gotowano około 20 minut. Do przestudzonego roztworu dodano 50,00 cm³ H₂SO₄ (1+1). Dokładnie wymyto tygiel z przykrywką i zagotowano zawartość zlewki. Wystudzony roztwór wraz z osadem przeniesiono do kolby stożkowej o pojemności 300,00 cm³, rozcieńczono wodą do objętości około 100 cm³, dodano soli Mohra i miareczkowano roztworem KMnO₄ do pojawienia się słabo różowego zabarwienia.

Obliczenie wyników wykonano przy użyciu wzoru 18:

$$\%Cr_2O_3 = \frac{V \cdot 0,002533 \cdot 500}{G \cdot 50} \cdot 100 \quad (18)$$

gdzie:

V - różnica w objętości KMnO₄ zużytej na miareczkowanie badanej próbki i samej soli Mohra [w cm³],

G - naważka badanej próbki [g],

0,002533 - ilość Cr₂O₃ wyznaczona 1 cm³ ściśle 0,1n roztworem KMnO₄ [g].

6.2. Analizy fizyko-mechaniczne

• **Badanie wytrzymałości na ściskanie** [PN-EN 196-1:1996]

Pomiaru wytrzymałości na ściskanie dokonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej EDB-60. Badania jednoosiowego ściskania wykonywano w trzech seriach a wyniki podane w niniejszej pracy stanowią średnie z tych pomiarów. Badany materiał w postaci beleczek o wymiarach 4x4x16 cm i pozostawionych do zestalenia na 28 dni, umieszcza się boczną powierzchnią na środku płytki z dokładnością ±0,5 mm w kierunku wzdłużnym tak, aby czołowe powierzchnie beleczki wystawały około 10 mm poza płytki. Obciążenie przez cały czas badania zwiększa się równomiernie z przyrostem nacisku ($2400 \pm 200 \frac{N}{s}$), aż do zgniecenia beleczki.

Badanie doraźnej wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie prowadzone zgodnie z normą PN-98/G-11011, wykonywano po 7, 14, i 28 dniach sezonowania w komorze klimatyzacyjnej, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej typu LRuE-2 z cyfrowym odczytem i rejestracją wyników o dokładności pomiaru do 0,1%. Jednoosiowemu ściskaniu poddawane były próbki walcowe o stosunku średnicy do wysokości próbki 1:1 (średnica 50mm, wysokość 50mm).

• **Czas wiązania** [PN-G-11011:1998]

Czas wiązania jest jednym z ważniejszych parametrów informującym, w jakim czasie hydromieszanina zmienia swoją postać z ciekłej w ciało stałe o własnościach nieplastycznych.

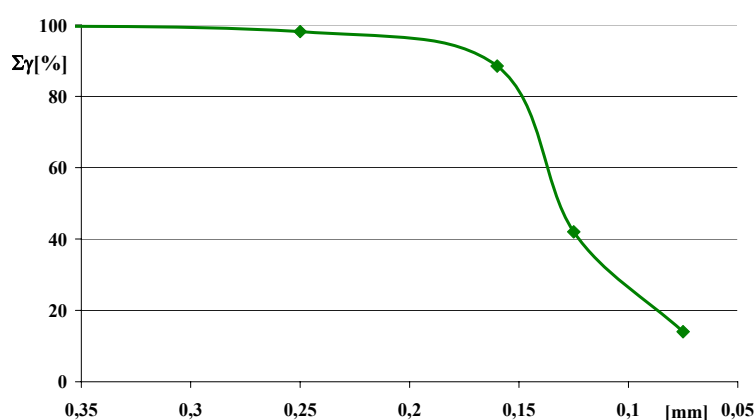
Oznaczenie czasu wiązania sporządzonych próbek mieszanin wykonano przy użyciu aparatu Vicata. Istotą tego pomiaru jest określenie początku i końca wiązania mieszaniny. Przy prowadzeniu badań za początek czasu wiązania przyjmuje się czas, po jakim igła zanurza się na głębokość 2 mm od dna próbki, a za koniec wiązania czas, po jakim igła zanurza się na głębokość 2 mm od powierzchni próbki.

6.3. Ocena materiałów odpadowych zastosowanych do badań

6.3.1. Odpady poflotacyjne

Do badań użyto odpadów poflotacyjnych pochodzących z procesu pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu w Z.G. Trzebionka S.A. Właściwości odpadów poflotacyjnych zależą od składu nadawy oraz warunków realizacji procesów technologicznych [Jarosiński, Natanek 2005].

Analizy składu ziarnowego podyktowane były koniecznością określenia przydatności odpadów poflotacyjnych jako materiału do podsadzki hydraulicznej. Skumulowaną krzywą uziarnienia przedstawiono na rysunku 13.



Rys.13. Skumulowana krzywa uziarnienia odpadów poflotacyjnych z Z.G. Trzebionka S.A.

Wyniki analizy sitowej wykazały, że odpady poflotacyjne nie spełniają wymagań normy PN-93/G-11010 w zakresie składu ziarnowego dla materiałów stosowanych do podsadzki hydraulicznej. W tabeli 8 przedstawiono dane dotyczące właściwości fizycznych odpadów. Skład chemiczny badanych odpadów poflotacyjnych przedstawiono w tabeli 9 [Jarosiński i in. 2006a].

Tabela 8. Wybrane właściwości fizyczne poflotacyjnych odpadów poflotacyjnych [Nowak et al. 2004b]

Właściwość	Jednostka	Wartość
Gęstość nasypowa	[kg/m ³]	1430
Gęstość właściwa	[kg/m ³]	2780
Przewodność	[mS/cm]	179
Porowatość całkowita		0,48
pH		7,2
ChZT _{Cr}	[mgO ₂ /dm ³]	20

Tabela 9. Skład chemiczny odpadów poflotacyjnych według [Jarosiński i in. 2006a]

Składnik	Zawartość [%]
CO ₂	39,2
CaO	30,08
MgO	17,50
Al ₂ O ₃	2,10
SiO ₂	2,07
Fe	2,03
Zn	0,89
S	0,76
Pb	0,40
ZnO	0,49
PbO	0,33
Sn	0,042
As	0,039
Cu	0,021
Mn	0,02
Cl	0,015
Cd	0,009
Sb	0,0014
Ag	0,0003

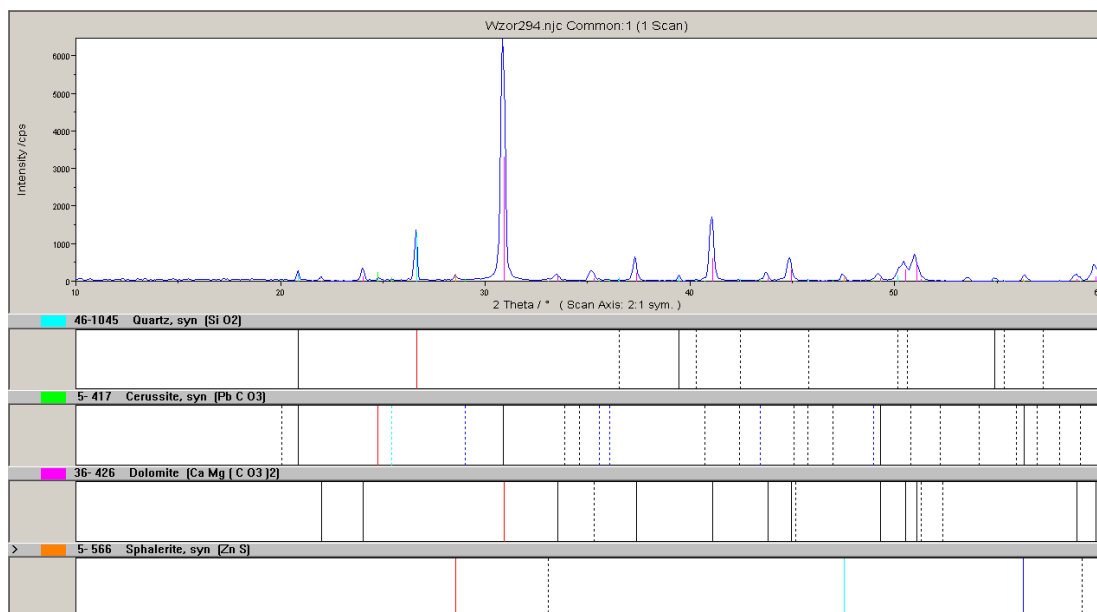
Dla celów porównawczych w tabeli 10 podano skład chemiczny odpadów poflotacyjnych pochodzących z Z.G. „Trzebionka” S.A. za lata 2000-2004.

Przedstawione dane wskazują, że skład odpadów zmienia się dla różnych partii materiału. Badanie pH wyciągów wodnych wykazało, że odpady poflotacyjne charakteryzują się odczynem równym 7,5.

Dla zidentyfikowania składu mineralnego odpadów poflotacyjnych przeprowadzono analizę rentgenograficzną. Wynik badania przedstawiono na rysunku 14.

Tabela 10. Skład chemiczny odpadów poflotacyjnych – dane Z.G. „Trzebieńka” S.A.

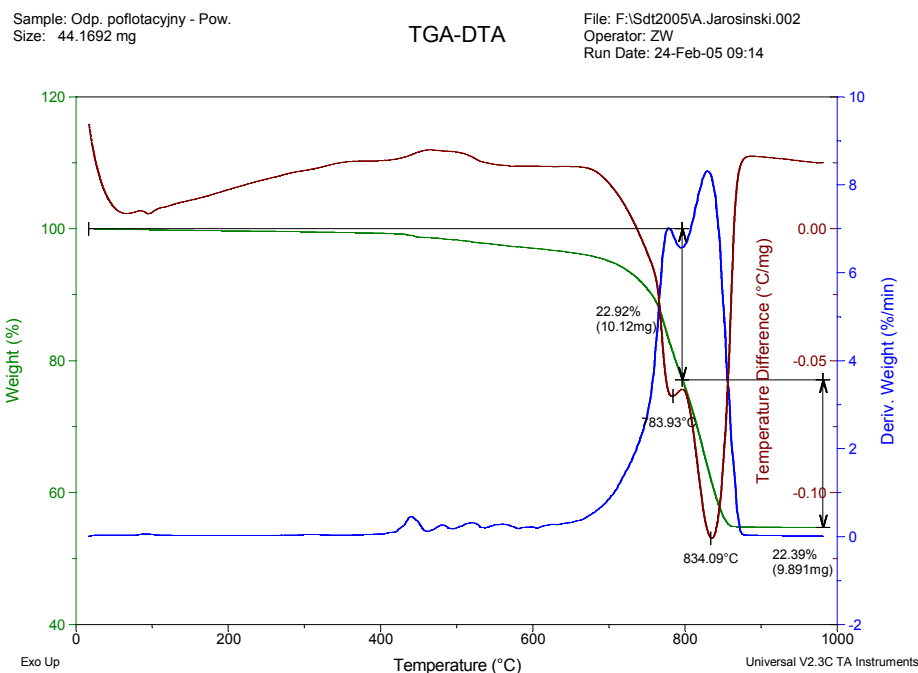
[% mas.]																					
Rok	Ilość odpadów w tys. Mg		Zn	ZnO	Pb	PbO	Fe	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	Cd	Sn	Mn	Cu	Cl	As	Ag	Sb	Ni
	Rocznie	Narastająco																			
1966-75		4531,7	1,35	0,85	0,41	0,36	2,07	29,33	15,77	2,96	3,27	1,35	0,009	0,0038	0,23	0,0200	0,027	0,037	0,0004		
1976	650,2	5181,9	1,22	0,70	0,38	0,28	1,91	29,33	16,91	2,72	2,13	0,87	0,01	0,0035	0,24	0,0180	0,024	0,046	0,0005		
1977	695,3	5877,2	1,24	0,73	0,39	0,34	1,92	30,69	16,42	2,97	3,07	0,92	0,10	0,0032	0,19	0,0200	0,039	0,044	0,0003		
1978	614,5	6491,7	1,32	0,70	0,51	0,54	2,15	30,47	16,13	2,84	3,01	0,98	0,10	0,0037	0,21	0,0210	0,040	0,047	0,0004		
1979	610,6	7102,3	1,24	0,73	0,50	0,42	2,13	27,93	17,81	2,84	2,20	0,75	0,009	0,0036	0,21	0,0210	0,040	0,047	0,0004		
1980	687,0	7789,3	1,12	0,74	0,43	0,39	2,1	29,87	16,82	2,80	2,32	0,81	0,010	0,0039	0,20	0,0200	0,041	0,044	0,0004		
1981	667,0	8456,3	0,94	0,62	0,37	0,32	2,14	31,16	16,55	2,59	1,18	0,66	0,010	0,0038	0,21	0,0200	0,021	0,049	0,0004	0,0019	0,0009
1982	697,1	9153,4	0,95	0,57	0,35	0,28	2,09	30,83	16,69	2,57	0,81	0,48	0,009	0,0036	0,21	0,0200	0,039	0,047	0,0004	0,0018	0,0008
1983	684,4	9837,8	0,97	0,53	0,36	0,32	2,02	28,31	17,33	1,68	1,62	0,47	0,004	0,0038	0,20	0,0190	0,062	0,044	0,0003		
1984	722,5	10560,3	0,93	0,53	0,37	0,32	2,14	28,82	17,65	2,59	1,87	0,51	0,009	0,0036	0,20	0,0250	0,040	0,046	0,0002		
1985	735,6	11295,9	0,85	0,43	0,38	0,30	2,23	28,24	18,36	2,54	1,95	0,46	0,009	0,0041	0,20	0,0190	0,026	0,050	0,0002		
1986	735,0	12030,9	0,85	0,42	0,38	0,32	2,21	28,5	18,18	1,80	1,54	0,50	0,008	0,0030	0,20	0,0180	0,025	0,033	0,0005	0,0012	
1987	748,4	12779,3	0,87	0,36	0,35	0,30	2,35	30,72	16,70	1,57	1,61	0,59	0,009	0,0035	0,18	0,0180	0,025	0,035	0,0005	0,0016	
1988	856,0	13635,3	0,85	0,42	0,43	0,31	2,38	27,96	18,93	1,63	1,47	0,68	0,013	0,0029	0,21	0,0190	0,050	0,036	0,0008	0,0014	
1989	1009,9	14645,2	0,87	0,43	0,46	0,40	2,3	28,86	18,87	1,71	1,53	0,51	0,008	0,0034	0,20	0,0170	0,050	0,036	0,0003	0,0017	
1990	1042,1	15687,3	0,69	0,35	0,43	0,33	2,41	29,66	18,90	0,34	1,48	0,61	0,008	0,0030	0,17	0,0190	0,048	0,037	0,0010	0,0017	
1991	1137,2	16824,5	0,73	0,38	0,41	0,29	2,21	27,73	18,68	0,49	1,42	0,72	0,007	0,0025	0,23	0,0180	0,040	0,028	0,0003	0,0012	0,0008
1992	1213,3	18037,8	0,86	0,36	0,39	0,28	2,18	28,44	19,28	0,18	1,27	0,56	0,010	0,0160	0,27	0,0024	0,030	0,140	0,0005	0,0037	0,0030
1993	1309,5	19347,3	0,81	0,40	0,41	0,32	2,21	30,54	18,05	0,20	2,08	0,71	0,009	0,0010	0,31	0,0020	0,060	0,050	0,0002	0,0030	0,0012
1994	1304,4	20651,7	0,73	0,39	0,40	0,31	2,09	28,29	19,56	0,22	2,52	0,73	0,009	0,0010	0,30	0,0025	0,050	0,048	0,0003	0,0050	0,0006
1995	1249,7	21901,4	0,62	0,33	0,47	0,34	1,87	27,83	18,92	0,16	1,46	0,87	0,009	0,0010	0,23	0,0033	0,030	0,063	0,0004	0,0070	0,0008
1996	1296,8	23198,2	0,58	0,36	0,40	0,31	2,05	30,98	18,90	0,15	1,14	0,86	0,008	0,0010	0,24	0,0026	0,020	0,050	0,0003	0,0040	0,0010
1997	1316,1	24514,3	0,56	0,34	0,40	0,31	1,91	31,33	18,15	0,15	1,02	0,83	0,007	0,0015	0,12	0,0020	0,020	0,072	0,0001	0,0025	0,0008
1998	1396,3	25910,6	0,57	0,35	0,40	0,33	1,78	29,79	17,94	0,17	1,59	0,75	0,008	0,0010	0,21	0,0020	0,020	0,026	0,0005	0,0050	0,0007
1999	1399,7	27310,3	0,68	0,40	0,34	0,27	1,65	36,04	17,71	0,28	2,55	0,34	0,008	0,0010	0,20	0,0020	0,040	0,002	0,0009	0,0010	0,0030
2000	1394,4	28704,7	0,59	0,34	0,29	0,22	1,82	34,87	17,22	0,40	2,35	0,40	0,007	0,0010	0,28	0,0020	0,020	0,060	0,0004	0,0010	0,0012
2001	1436,0	30140,7	0,51	0,31	0,32	0,25	1,72	30,76	16,78	0,28	3,10	0,39	0,006	0,3000	0,22	0,0016	0,010	0,060	0,0005	0,0050	0,0020
2002	1390,3	31531,0	0,47	0,29	0,34	0,28	1,52	33,57	16,25	0,32	3,40	0,40	0,007	0,0050	0,22	0,0020	0,032	0,005	0,0006	0,0050	0,0020
2003	1269,5	32800,5	0,57	0,37	0,50	0,39	1,51	34,96	15,30	0,25	3,42	0,40	0,007	0,0050	0,20	0,0030	0,039	0,005	0,0003	0,0050	0,0020



Rys. 14. Dyfraktogram odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebieonka” S.A.

Podstawową fazę mineralną odpadów tworzą związki wapnia i magnezu w postaci dolomitu oraz krzemionka. Cynk i ołów występują w niewielkich ilościach, odpowiednio w postaci siarczku cynku i węglanu ołowiu.

Dla potwierdzenia danych dotyczących składu mineralnego materiału wyjściowego wykonano jego analizę termiczną, której wyniki przedstawiono na rysunku 15.



Rys. 15. Wynik analizy termicznej odpadu poflotacyjnego z Z.G. „Trzebieonka” S.A

Głównym składnikiem odpadów poflotacyjnych jest dolomit, rozkładający się w dwóch etapach:

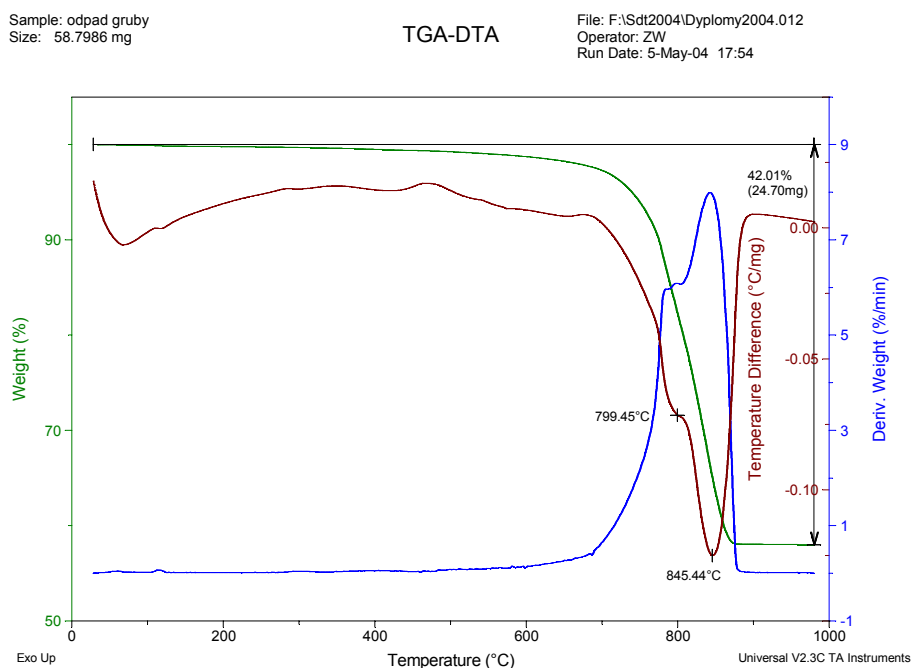
- pierwszy pik endotermiczny w temperaturze 785°C (1058K) związany jest z dysocjacją termiczną węglanu magnezu do tlenku magnezu:



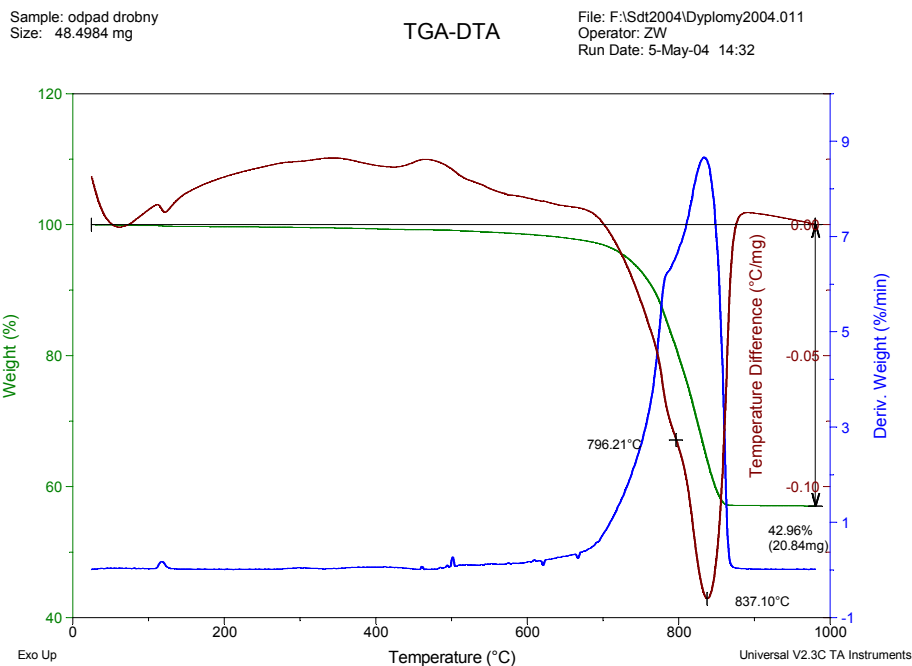
- drugi, przy temperaturze 850°C (1123K) z rozkładem węglanu wapnia do tlenku wapnia:



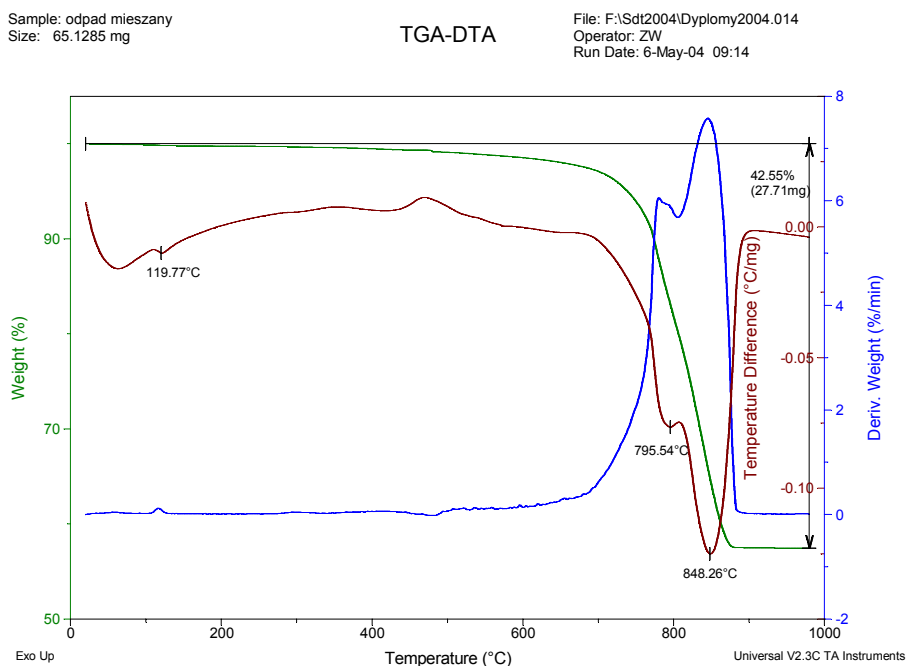
Porównawcze badania termogravimetryczne wykonano dla dodatkowych partii materiału, pochodzących z hydrocyklonu obsługującego składowisko. Odpady odkładające się na obwałowaniu są tak zwanym „wylewem” z hydrocyklonu, a wypełniające wnętrze składowiska - „przelew”. Różnią się one od siebie granulacją. Odpady określone mianem „wylewu” to odpady gruboziarniste wykorzystywane do nadbudowy obwałowań składowisk, natomiast „przelew” stanowią odpady drobnoziarniste lokowane w centralnych obszarach stawu osadowego. Odpadem „mieszanym” nazwano materiał nie rozdzielny w hydrocyklonie. Wyniki przedstawiono na rysunkach 16-18.



Rys. 16. Wynik analizy termicznej odpadów drobnoziarnistych - „przelew” z hydrocyklonu



Rys. 17. Wynik analizy termicznej odpadów gruboziarnistych - „wylewu” z hydrocyklonu



Rys. 18. Wynik analizy termicznej mieszanego odpadu poflotacyjnego z Z.G. „Trzebieńka” S.A.

Wyniki analizy uzyskane dla odpadów flotacyjnych o różnej granulacji, podobnie jak w badaniu, którego wynik zobrazowano na rysunku 15 wskazują, że głównym składnikiem materiału, niezależnie od jego uziarnienia jest dolomit. Jego rozkład zachodzi dwuetapowo w temperaturach $\sim 800^{\circ}\text{C}$ (1073K) i $\sim 850^{\circ}\text{C}$ (1123K).

Jak wspomniano skład ziarnowy odpadów poflotacyjnych pochodzących z procesów pozyskiwania rud Zn-Pb uniemożliwia ich wykorzystanie do podsadzki hydraulicznej. Stąd konieczność przeanalizowania możliwości wykorzystania ich za pomocą innych metod. Uzyskane dane dotyczące składu chemicznego odpadów, a w szczególności zawartości wapnia magnezu oraz metali ciężkich dają podstawę do prowadzenia dalszych badań nad wytwarzaniem produktu nawozowego - siarczanu magnezu lub spoiw magnezjowych. Właściwości fizyko-chemiczne odpadów poflotacyjnych dają również podstawy do badań nad ich wykorzystaniem do wytwarzania podsadzki samozestalającej przeznaczonej do wypełniania pustek poeksploatacyjnych w kopalni.

6.3.2. Odpadowy gips z procesów odmagnezowania blendy cynkowej

Kierunki zastosowań zarówno naturalnych, jak i odpadowych siarczanów wapnia wynikają z fizyko-chemicznych właściwości występujących z układzie $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ oraz ich technologicznych postaci [Jarosiński 2001].

W niniejszej pracy podjęto badania nad przydatnością odpadowego gipsu pochodzącego z procesów pozyskiwania koncentratów cynku o podwyższonych parametrach jakościowych w Z.G. „Trzebieńka” S.A., w związku z faktem, że dotychczas nie prowadzono badań nad utylizacją takich odpadów.

O przydatności gipsów syntetycznych do wytwarzania spoiw decyduje zarówno skład chemiczno-mineralny, budowa dihydratu siarczanu wapnia, warunki dehydratacji, skład ziarnowy, itp.

6.3.2.1. Skład chemiczny

Ze względu na zmienność złoża wyrażoną takimi czynnikami, jak zawartość pozyskiwanych metali w rudzie, charakter skały płonnej, wielkość i kształt pryśnieć, w praktyce przemysłowej przeróbki rud Zn-Pb określa się zawartość metali użytecznych (Zn, Pb), a więc parametry charakteryzujące uzysk procesu wzbogacania. Sądzić należy, że skład chemiczny odpadowych gipsów będzie ulegał zmianie wraz z charakterystyką nadawy. Potwierdzają to dane przedstawione w tabeli 11.

Tabela 11. Skład chemiczny odpadów z flotacji odgipsowującej

Nr próbki	Skład [% wag.]						
	Zn	Pb	ZnO*	PbO*	Fe	CaO	MgO
1.	0,49	1,96	0,22	1,28	3,0	29,7	3,6
2.	0,48	2,07	0,22	1,15	3,21	32,1	3,0
3.	0,56	2,10	0,23	1,44	2,54	29,6	2,7
4.	0,81	2,38	0,30	1,72	3,57	28,8	2,2
5.	0,87	2,73	0,33	1,62	3,68	28,8	4,0
6.	0,99	2,10	0,29	1,34	3,26	29,6	3,2
7.	1,99	2,53	0,27	1,32	4,56	29,6	3,2
8.	2,45	5,32	0,34	1,43	9,02	20,6	2,9

*metale występujące w postaci minerałów „tlenkowych”

Skład chemiczny analizowanych próbek różni się znacząco, w szczególności zawartością składnika zasadniczego – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zawartość tej fazy w badanych odpadach gipsowych zmienia się zazwyczaj od 75- do 95%, a niekiedy wynosi 50%.

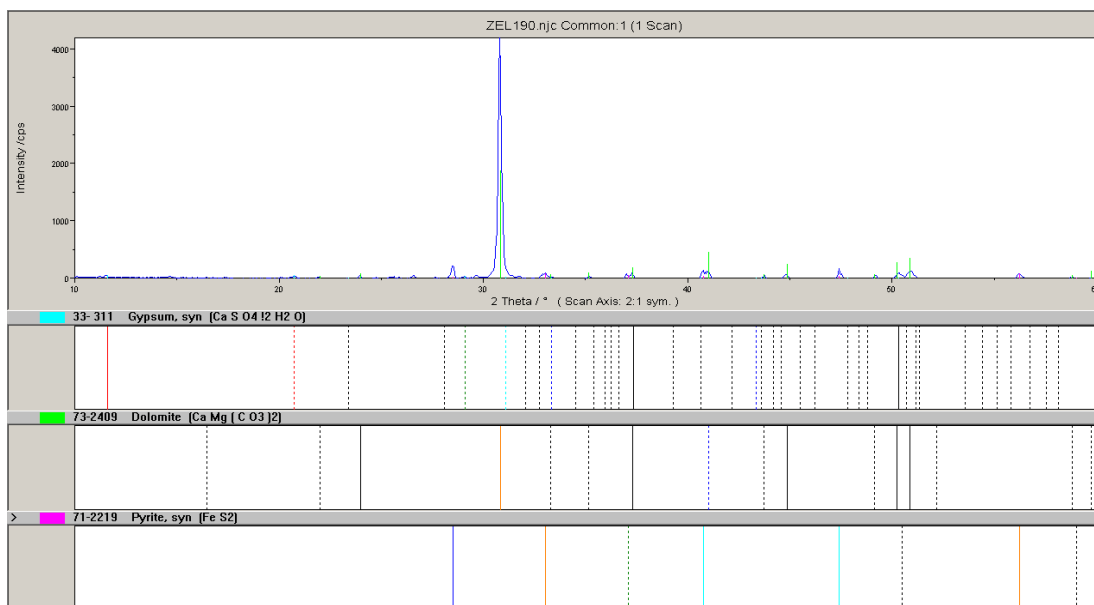
Z bilansu masowego wynika, że wapń występuje nie tylko w postaci dihydratu siarczanu wapnia, ale też innych związków. Część magnezu występuje w postaci dobrze rozpuszczalnego w wodzie siarczanu magnezu. Przeciętna zawartość tego składnika w przeliczeniu na $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wynosi 2%. Zawartość ta znacznie przekracza dopuszczalne przez normę zawartości rozpuszczalnego w wodzie omawianego składnika ($\leq 0,017\%$ MgO – $0,10\%$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Obecność rozpuszczalnych związków magnezu w spoiwie zakłóca przebieg wiązania i twardnienia zaczynu gipsowego. Ponadto sole te będą wpływać na pogorszenie plastyczności zaczynu.

W badanych próbkach stwierdzono także obecność zanieczyszczeń organicznych jako „C” pochodzących od stosowanego kolektora (ksantogenian etylowy) w procesie flotacji odgipsowującej. Zawartość tego składnika przekracza wymaganą normę, to jest 0,1% C. Obecność węgla, jak i innych zanieczyszczeń powoduje ciemniejsze zabarwienie gipsu odpadowego w stosunku do gipsu naturalnego.

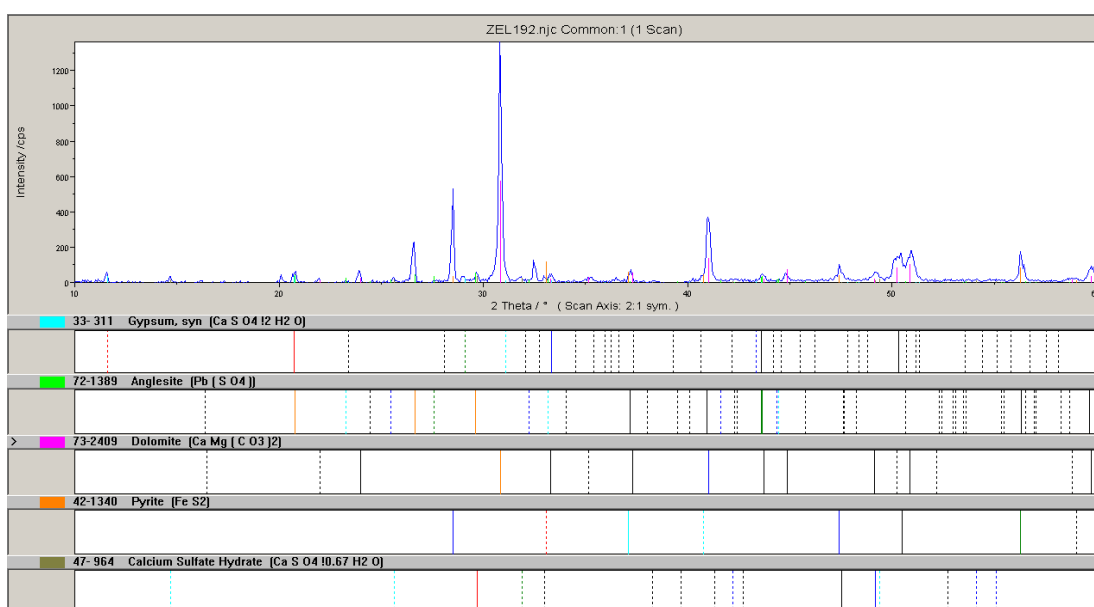
Wartości pH wszystkich badanych próbek gipsu odpadowego mieściły się w zakresie 6,5-7,2 i były porównywalne z wynikami otrzymanymi dla gipsu naturalnego.

6.3.2.2. Skład mineralny

Skład mineralny odpadów gipsowych jest zróżnicowany. Potwierdzają to wyniki badań termicznych i rentgenograficznych. Przykładowo na rysunkach 19 i 20 przedstawiono dyfraktogramy próbek odpadów gipsowych z odmagniezowania koncentratów blendy cynkowej, pobranych z instalacji Z.G. „Trzebieńka” S.A. w odstępie dwutygodniowym.



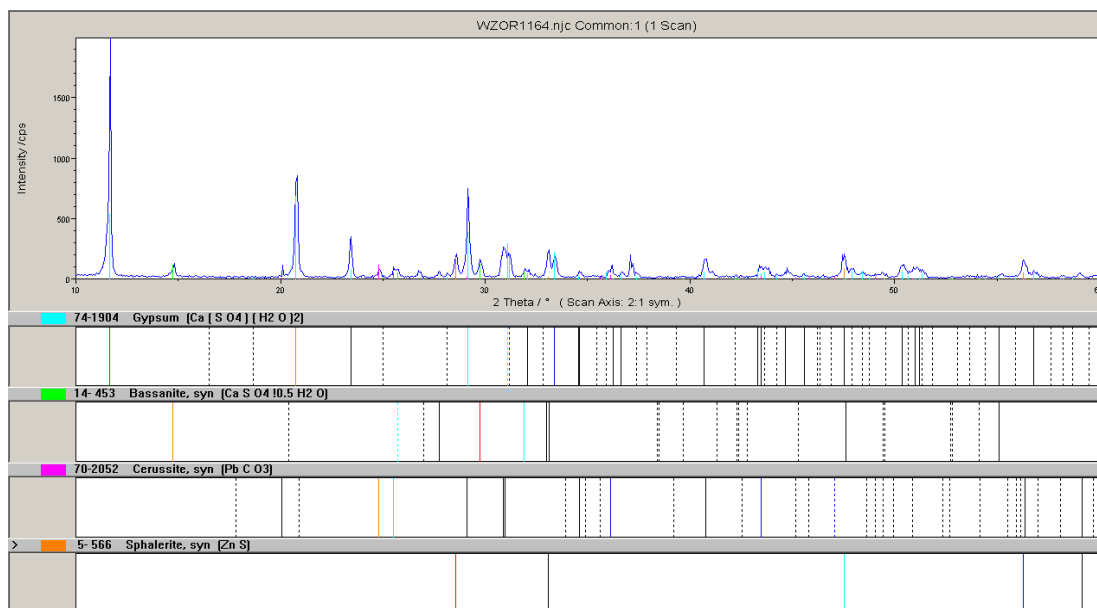
Rys. 19. Dyfraktogram odpadów gipsowych z odmagniezowania koncentratów blendy cynkowej



Rys. 20. Dyfraktogram odpadów gipsowych z odmagniezowania koncentratów blendy cynkowej

Z danych przedstawionych na rysunkach 19 i 20 wynika, że podstawową fazą jest $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ponadto stwierdzono obecność takich zanieczyszczeń, jak dolomit, piryt czy anglesyt. W niektórych próbkach stwierdzono obecność sfalerytu zamiast pirytu, jak również obok dihydratu siarczanu wapnia występował bassanit lub anhydryt.

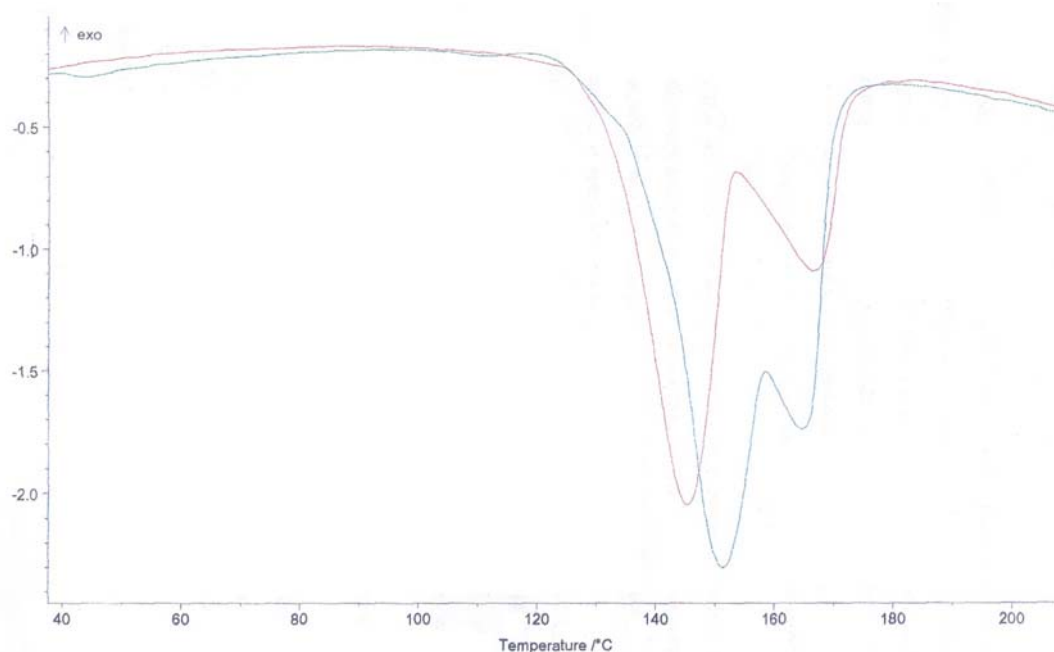
Dodatkowo przeprowadzono analizę rentgenograficzną dla gipsu odpadowego o różnym uziarnieniu. Przykładowo na rysunku 21 zamieszczono dyfraktogram dla frakcji o uziarnieniu $\geq 0,05$ mm.



Rys. 21. Dyfraktogram odpadów gipsowych z odmagniezowania koncentratów blendy cynkowej – frakcja $\geq 0,05$ mm

Analiza rentgenograficzna wykazała, że w skład próbki wchodzi takie fazy, jak: gips, bassanit, anglezyt oraz sfaleryt. We frakcjach $\leq 0,05$ mm stwierdzono wyłącznie gips.

Odpady gipsowe poddano również analizie termicznej w atmosferze powietrza. Przebieg i kształt krzywych ilustrujących przemiany fazowe podczas ogrzewania próbek jest typowy dla gipsów pochodzenia naturalnego i gipsów odpadowych, tzw. gipsów syntetycznych, które przedstawiono na rysunku 22, na którym dodatkowo zamieszczono krzywą dTA dla gipsu cz.d.a POCh Gliwice.



Rys. 22. Krzywe DSC gipsu cz.d.a POCh Gliwice (linia czerwona) i gipsu odpadowego z Z.G. „Trzebionka” S.A. po przemyciu (linia niebieska)

Dla celów porównawczych w tabeli 12 zamieszczono temperatury dehydratacji dla wybranych materiałów gipsowych.

Tabela 12. Temperatury dehydratacji wybranych materiałów zawierających dihydrat siarczanu wapnia

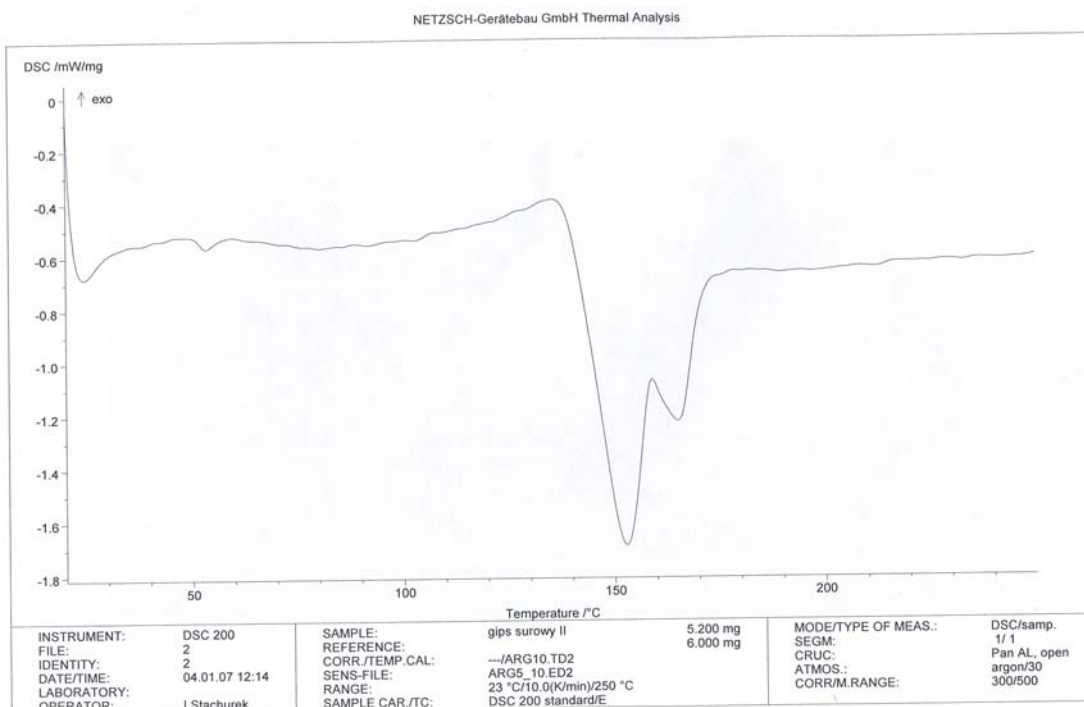
Material	Temperatury efektów endotermicznych przemiany gipsu [°C]	
	*Efekt I $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$	Efekt II $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4\text{III} + 0,5\text{H}_2\text{O}$
Gips naturalny „Gacki”	160	200-210
Fosfogips apatytowy	150-170	190-210
Gips z odsiarczania	145-160	210-230
Gips odpadowy z Z.G. „Trzebionka” S.A.	140-160	165-200
Gipsy naturalne**	105-180	180-200

*wszystkie rozważania dotyczące gipsu odnosiły się do postaci β

**wg [Langier-Kuźniarowa 1967], pozostałe wg [Jarosiński 2006]

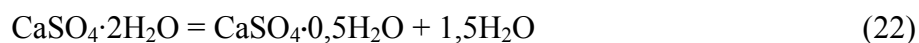
Różnice pomiędzy gipsami z różnych surowców, występujące głównie w zakresie szczytów temperaturowych, są rezultatem działania szeregu czynników takich, jak: powierzchnia właściwa gipsu, rodzaj i ilość zanieczyszczeń, warunki krystalizacji gipsu itp.

Na rysunku 23 przedstawiono wynik analizy termicznej surowego gipsu odpadowego pochodzącego z Z.G. „Trzebionka” S.A.



Rys. 23. Wynik analizy termicznej surowego gipsu odpadowego

Z danych przedstawionych na rysunku 22 wynika, że w trakcie ogrzewania gips sukcesywnie traci wodę higroskopijną, a przebieg tych przemian opisują następujące reakcje:



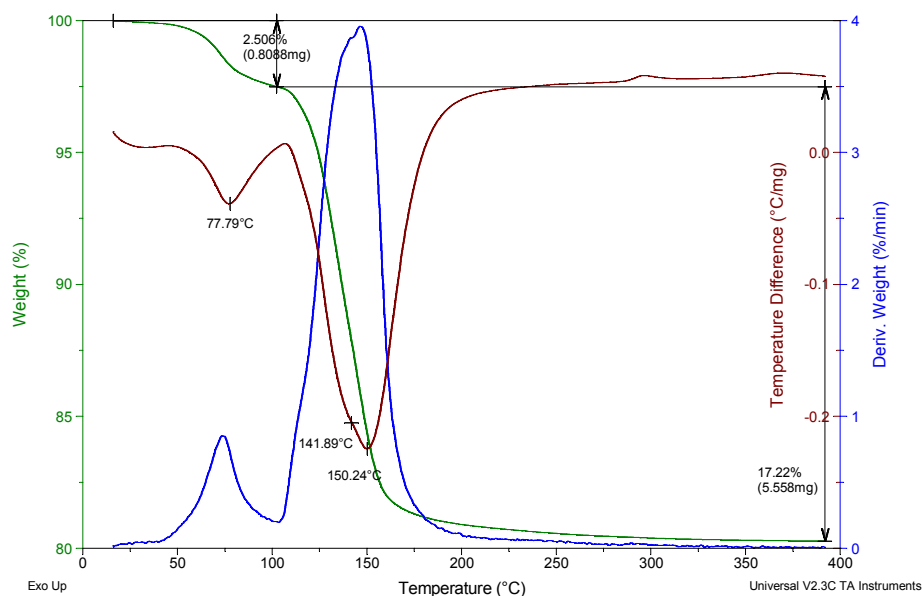
Z przebiegiem tych reakcji związane są dwa efekty endotermiczne. Amplituda pierwszego z nich przy temperaturze 153°C (426K) jest większa od drugiego, który wystąpił przy temperaturze 165°C (438K). Ponadto zaobserwowano dwa efekty endotermiczne w temperaturach poniżej 100°C (373K): pierwszy w 24°C (297K) związany jest z usuwaniem wody higroskopijnej, natomiast drugi w temperaturze 58°C (331K) z pierwszym etapem dehydratacji $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Na rysunku 24 przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej gipsu odpadowego w zakresie temperatur 20-400°C (293-673K).

Sample: Zaj. 18.12.03
Size: 32.2729 mg

TGA-DTA

File: F:\Sdt2003\Test.002
Operator: ZW
Run Date: 18-Dec-03 08:38



Rys. 24. Wynik analizy termicznej mieszanego odpadu poflotacyjnego z Z.G. „Trzebieńka” S.A.

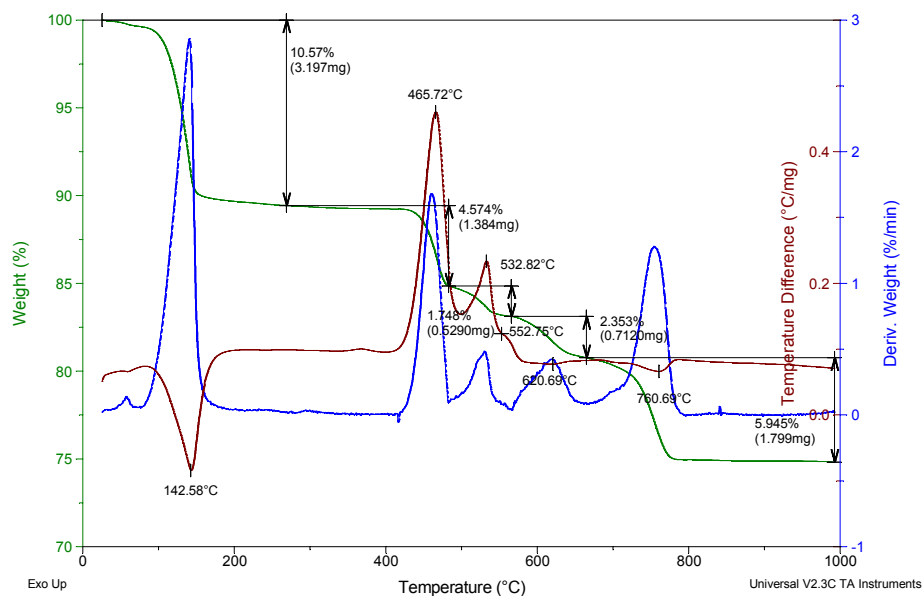
Efekt endotermiczny zarejestrowany w temperaturze bliskiej 78°C (351K) odpowiada pierwszemu etapowi dehydratacji epsomitu - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w obecności $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dalszym etapom dehydratacji siarczanu magnezu nie można przyporządkować efektów termicznych, ponieważ efekty w temperaturach około 141°C (414K) i 150°C (423K) pokrywają się z efektami cieplnymi odpowiadającymi przemianom gipsu. Za obecnością fazy $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ świadczy fakt, że po przemyciu wodą nie stwierdzono obecności efektu endotermicznego przy temperaturze 58°C (331K) ani 78°C (351K) (rysunek 22). Obserwowany w temperaturze około 150°C (423K) efekt endotermiczny potwierdza obecność dihydratu siarczanu wapnia. Ubytek masy wynosi 17,2% i świadczy o niższej zawartości dihydratu siarczanu(VI) wapnia w stosunku do wartości teoretycznej dla gipsu cz.d.a. (20,9%). W temperaturze 290°C (563K) występuje słaby efekt egzotermiczny odpowiadający przemianie $\text{CaSO}_4(\text{III}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{II})$.

Na rysunku 25 zamieszczono przykładowy termogram dla frakcji o uziarnieniu powyżej 0,05 mm.

Sample: Gips T 0,05 powt.
Size: 30.2563 mg

TGA-DTA

File: C:\TA\Data\SDTVAkn.002
Operator: ZW
Run Date: 18-Dec-07 13:32



Rys. 25. Wynik analizy termicznej gipsu odpadowego o uziarnieniu powyżej 0,05mm

Efekt endotermiczny obserwowany na wykresie w temperaturze około 140°C (413K) związany jest z dehydratacją diwodzianu siarczanu(VI) wapnia. Na podstawie ubytku masy wyliczono przybliżoną zawartość diwodzianu siarczanu(VI) wapnia w próbce, która wynosi około 50%.

W temperaturze około 465°C (738K) występuje silny efekt egzotermiczny związany z utlenianiem siarczku cynku:



Zawartość siarczku cynku w odpadzie oszacowano na około 14% dla frakcji powyżej 0,05 mm i 11% dla frakcji poniżej 0,05 mm.

Na rysunku 22 występuje kolejny efekt egzotermiczny w temperaturze 532°C (805K) związany z utlenianiem siarczku ołowiu:



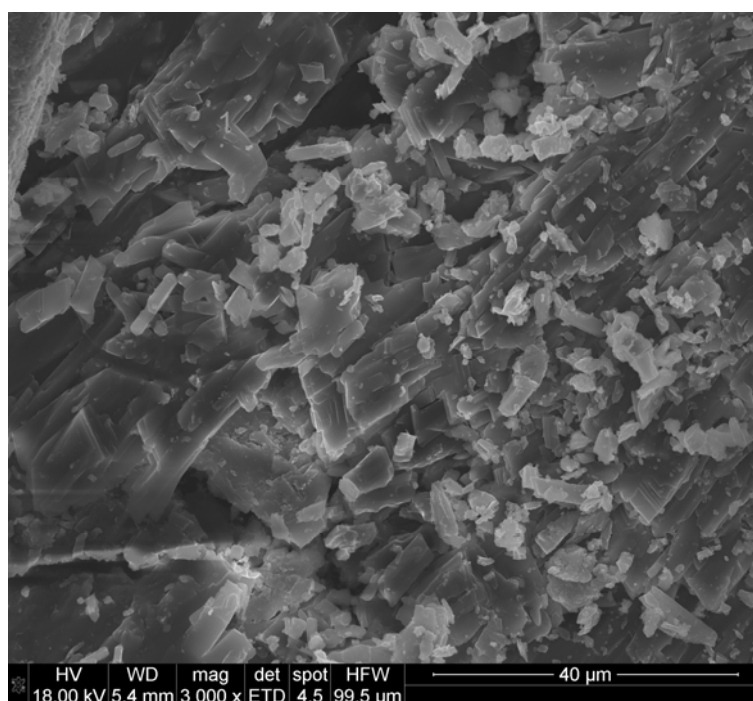
Jego zawartość w odpadzie można ocenić na około 13%. W przypadku frakcji poniżej 0,05 mm efekt ten jest bardzo słaby i przesunięty (515°C – 788K), a zawartość siarczku ołowiu można ocenić na niespełna 4%.

W temperaturze około 615-620°C (888-893K) nastąpił wyraźny spadek masy próbek przy nieznacznym efekcie cieplnym. Wynika to z nakładania się dwóch procesów: endotermicznego rozkładu węglanu magnezu (CaCO_3) i egzotermicznego utleniania siarczku żelaza (FeS_2).

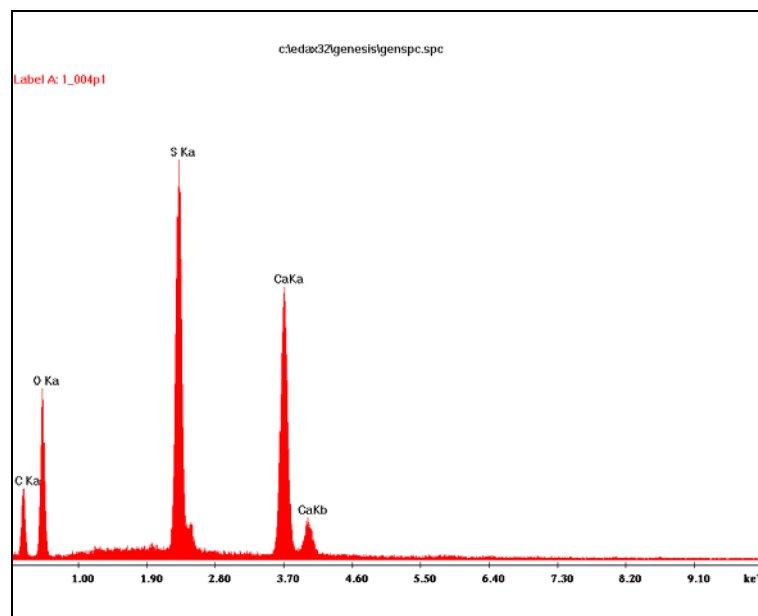
Ostatni efekt w temperaturze 740-760°C (1013-1033K) związany jest z rozkładem zawartego w badanym materiale węglanu wapnia.

Charakterystyczną cechą, zarówno naturalnych jak i syntetycznych gipsów, jest duża zmienność pokroju ziaren, wynikająca z warunków ich powstawania. Struktura krystaliczna gipsu syntetycznego, np. fosfogipsu, wpływa na hydratację półhydratu. Ponadto geometria ziaren, ich jednorodność oraz porowatość wpływają na wodorządność oraz przebieg procesu wiązania i twardnienie zaczynu gipsowego [Osiecka 1980, Osiecka 1984].

Na rysunku 26 przedstawiono obraz SEM odpadowego siarczanu wapnia w powiększeniu 3000x. Natomiast na rysunku 27 zamieszczono wyniki mikroanalizy EDS.



Rys. 26. Mikrografia elektronowa gipsu odpadowego z produkcji koncentratów cynku i ołowiu w Z.G. „Trzebieńka” S.A. próbki I o granulacji 0,1-0,125 mm w powiększeniu 3000x



Rys. 27. Wynik mikroanalizy rentgenowskiej ziarna w punkcie 1 zaznaczonym na rysunku 26

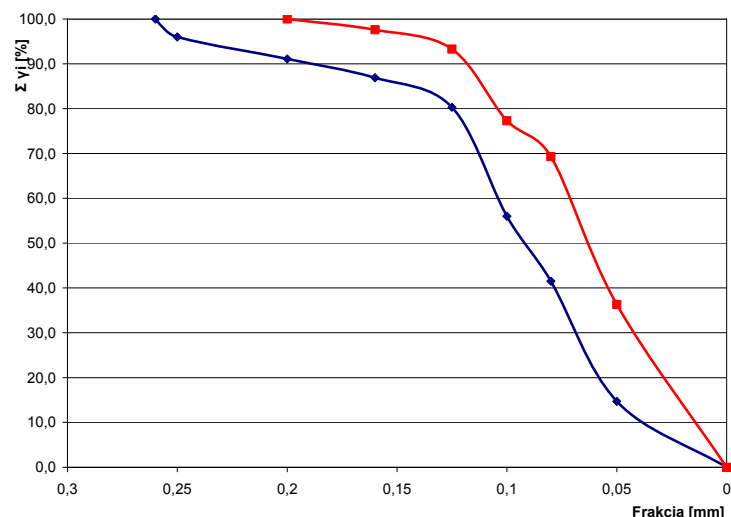
Odpadowy gips zbudowane są z utworów tabliczkowych o kształcie wydłużonych równoległoscianów, o w miarę regularnym obrysie i zróżnicowanych wielkościach. Na ich powierzchniach osadzone są małe kryształy o nieregularnych kształtach.

Gipsy zbudowane z takich utworów charakteryzują się tym, że początek dehydratacji zachodzi wcześniej niż dla dihydratu siarczanu(VI) wapnia występującego w postaci innych utworów, na przykład agregatów [Osiecka 1984]. Tym też należy tłumaczyć przesunięcie temperatur przemiany fazowej dla badanego gipsu w stosunku do gipsu naturalnego. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń zawartych w gipsie odpadowym oraz jego defekty struktury wpływają także na zachodzące w trakcie ogrzewania gipsu przemiany termiczne. Różnokierunkowe współdziałanie wymienionych czynników nadaje różnym rodzajom gipsów indywidualne cechy technologiczne. Rozdzielenie wpływu omawianych czynników na przebieg procesów dehydratacji jest trudne.

Analiza EDS w punkcie 1 na rysunku 24 wykazała obecność siarki, wapnia i węgla. Na podstawie tych danych należy sądzić, że związkiem tym jest głównie siarczan wapnia, co potwierdza wynik analizy rentgenograficznej.

6.3.2.3. Skład granulometryczny

Zadaniem kolejnej serii pomiarów było określenie składu ziarnowego gipsu odpadowego. Analizę sitową wykonano dla dwóch wybranych losowo próbek gipsu odpadowego. Wyniki tej analizy przedstawiono na rysunku 28.



Rys. 28. Krzywa skumulowana składu ziarnowego gipsu odpadowego – linia granatowa dla próbki I, linia czerwona dla próbki II

Ze skumulowanej krzywej składu ziarnowego wynika, że dla próbki I ziarna poniżej 0,125 mm stanowią ponad 80% wag., natomiast dla próbki II ponad 93% wag. Pod względem składu ziarnowego materiały na spoiwa gipsowe powinny zawierać nie więcej niż 1% frakcji $\geq 0,1$ mm.

Zawartość zanieczyszczeń w tych próbkach ilustruje tabela 13.

Tabela 13. Zawartość wybranych składników w analizowanych próbkach gipsu

Składnik	Udział [%] - próbka I	Udział [%] - próbka II
Zn	0,46	0,72
Pb	1,90	2,10
Fe	2,80	0,23
Cd	0,02	0,02

Zarówno analiza składu fazowego, chemicznego jak i granulometrycznego oraz zmienność składu gipsu otrzymywanego w procesach odmagnezowania blendy cynkowej wskazują, że nie nadaje się on do bezpośredniego wykorzystywania do produkcji spoiw gipsowych.

6.3.3. Błoto pochromowe

Do badań dotyczących wytwarzania podsadzek zastosowano błoto pochromowe pochodzące z produkcji chromianu(VI) sodu w Z.Ch. „Alwernia” S.A., pobrane ze składowiska tego odpadu.

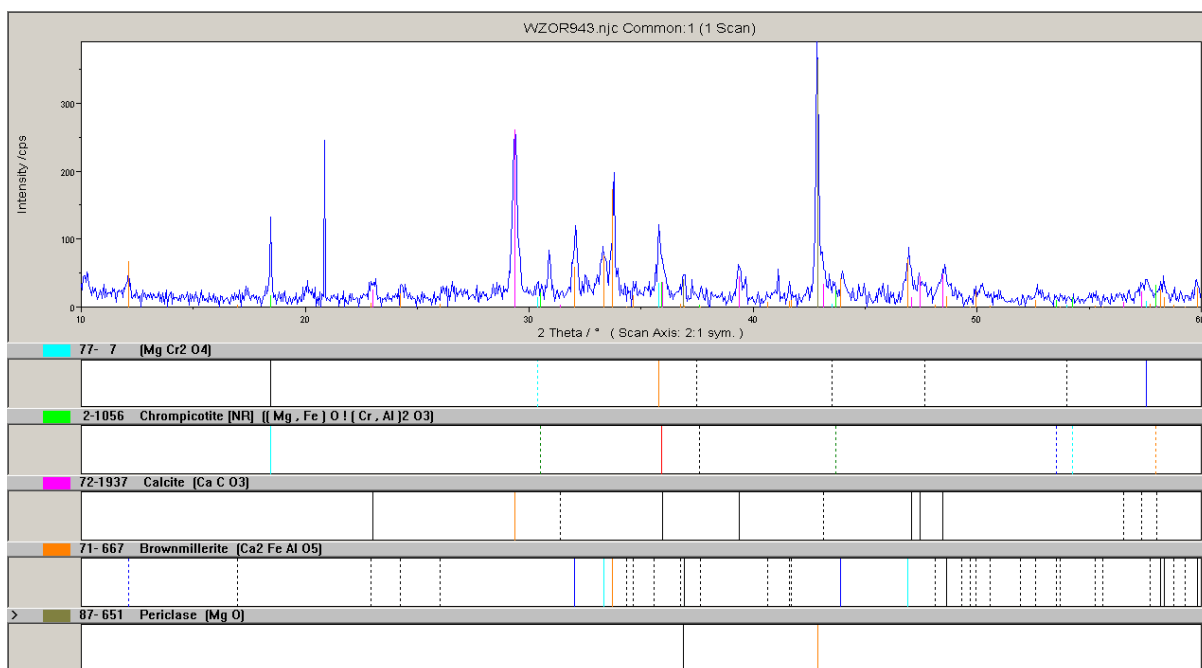
Błoto pochromowe jest zielono-żółtym szlamem o $\text{pH} > 11$, zawierającym 8-12% Cr_2O_3 , w tym do 2% w postaci kancerogennego chromu(VI), 22-28% MgO , 21-27% CaO , 30-40% H_2O [Kowalski 2002b].

W tabeli 14 zamieszczono wyniki analizy błota pochromowego rozdrobnionego w młynie laboratoryjnym do uziarnienia poniżej 2 mm.

Tabela 12. Skład chemiczny błota pochromowego z Z.Ch. „Alwernia” S.A.

Składnik	Zawartość [%]
SiO_2	5,00
Fe_2O_3	12,36
Al_2O_3	13,18
CaO	27,65
MgO	16,51
Cr_2O_3 całkowity	5,61
Cr_2O_3 rozp. w H_2O	0,95
Cr_2O_3 rozp. w H_2SO_4	3,24
wilgotność	6,5%

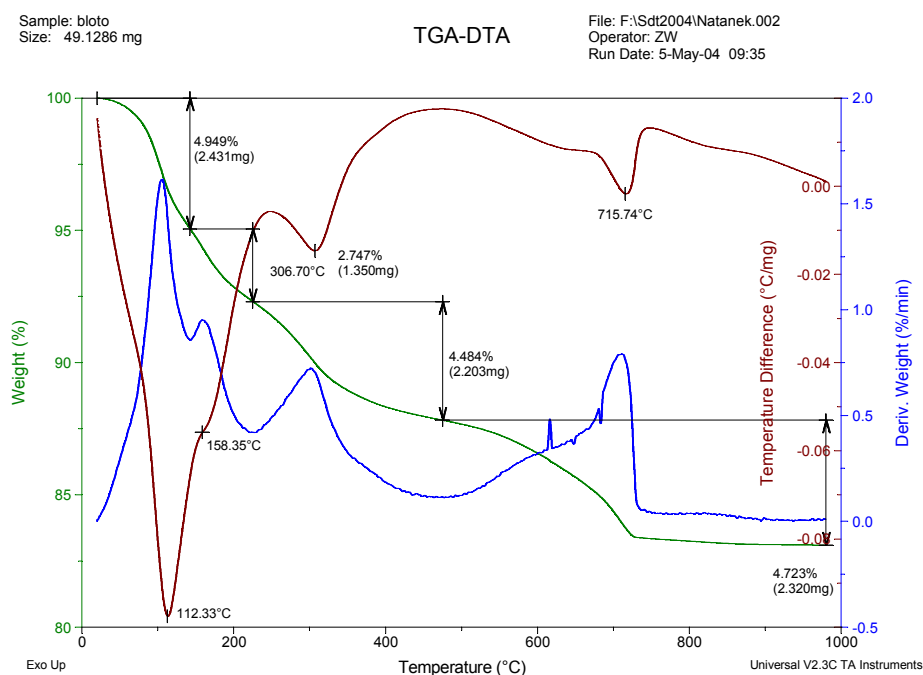
Metodą dyfrakcji rentgenowskiej określono skład fazowy błota pochromowego. Wynik analizy przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 29. Dyfraktogram błota pochromowego z Z.Ch. „Alwernia” S.A.

Analiza wykazała obecność peryklazu (MgO), braunmillerytu ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$), chromitu (MgCr_2O_4), chromopikotyту ($(\text{Mg,Fe})\text{O}\cdot((\text{Cr,Al})_2\text{O}_3)$) oraz węgla wapnia (CaCO_3).

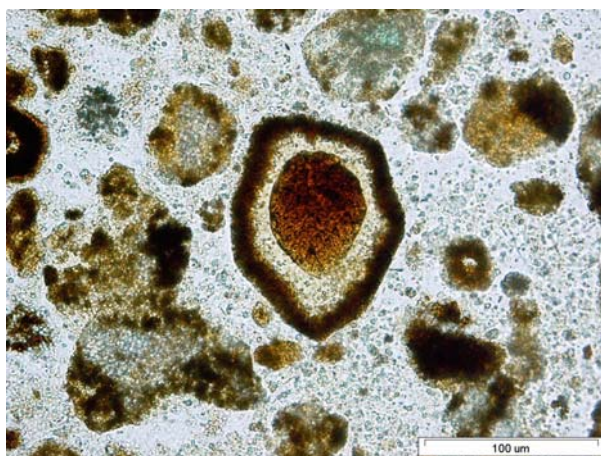
Na rysunku 30 zobrazowano wyniki analizy termicznej błota pochromowego.



Rys. 30. Wynik analizy termicznej błota pochromowego z Z.Ch. „Alwernia” S.A.

Efekty endotermiczne zaobserwowane w temperaturach około 112°C (385K) i 158°C (431K) są wynikiem utraty wody higroskopijnej i krystalicznej. Efekty w temperaturach bliskich 307°C (580K) i 716°C (989K) są wynikiem rozkładu brucytu ($Mg(OH)_2$) i kalcytu.

Na rysunku 31 przedstawiono mikroskopowy obraz błota pochromowego.



Rys. 31. Mikroskopowy obraz błota pochromowego w powiększeniu 1000x

Próbka błota pochromowego jest układem wieloskładnikowym o zróżnicowanym uziarnieniu. Agregaty te posiadają mikro- lub drobnokrystaliczną budowę wewnętrzną i jednoskładnikowe ziarna. Ziarna wyraźnie ograniczające się od tła to brownmilleryt. Wielkość ziarnem waha się w granicach 0,1 mm. Widoczne są również ziarna kalcytu otoczone brownmillerytem. Faza ta występuje w cementach portlandzkich i wpływa na właściwości wiążące cementu.

Dotychczasowe badania nad utylizacją odpadowego błota pochromowego zmierzały głównie do opracowania metod unieszkodliwiania toksycznych związków chromu(VI) zawartych w błocie pochromowym oraz na bezpośrednie jego zagospodarowanie, także przy wykorzystaniu zawartych w nim związków chromu, magnezu i wapnia.

Jednym z celów prowadzonych w pracy badań było sprawdzenie, czy w panujących w kopalni warunkach, zawarty w odpadzie kancerogeny chrom(VI) będzie wiązany w podsadkach jako słabo rozpuszczalny etryngit chromowy ($3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$). Potwierdzają to badania nad wiązaniem jonów chromu w procesie hydratacji spoiw mineralnych przedstawione w pracy [Król 2007]. Korzyścią wynikającą z takiego rozwiązania byłoby zmniejszanie ilości odpadowego błota pochromowego zgromadzonego na składowiskach w Z. Ch. „Alwernia” S.A.

6.3.4. Popioły lotne

Popioły lotne są produktami odpadowymi bezrusztowego spalania węgla w elektrowniach. Są one heterogenicznymi mieszaninami cząstek o różnych kształtach i rozmiarach. Ich cechy fizyczne zależą od rodzaju substancji mineralnej zawartej w węglu oraz sposobu jego spalania. Popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennych i brunatnych mogą zawierać następujące fazy [Chlebowski 1973, Fečko et. al. 2005, Grzeszczyk 1995, Lipowski 2002, Jarosiński i in. 2005c]:

- kwarc - SiO_2 , korund - Al_2O_3 , jednakże najczęściej składniki te tworzą fazę - mullitu - $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$,
- magnetyt - Fe_3O_4 oraz hematyt - Fe_2O_3 ,
- kalcyt - CaCO_3 ,
- szkliste, których zawartość zależy w istotny sposób od składu mineralno-chemicznego substancji niepalnej oraz warunków spalania,
- pozostałości niedopalonego węgla.

Ponadto w skład faz krystalicznych mogą wchodzić: anhydryt - CaSO_4 , portlandyt - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gips - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bassanit - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, etryngit - $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ i inne [Fečko et. al. 2005].

Oprócz składu chemicznego podstawowymi kryteriami decydującymi o przydatności technologicznej popiołów lotnych są następujące moduły [Świątek 1986]:

$$M_R = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (26)$$

$$M_K = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (27)$$

Wartości tych modułów zezwalają na zaszeregowanie omawianego materiału do odpowiedniej grupy. Na ogół określenie faz krystalicznych popiołów lotnych nie następuje trudności, w odróżnieniu od faz szklistych. Obecność tych ostatnich nadaje popiołom właściwości puculanowe, czyli zdolność do reagowania z wapnem w środowisku wodnym i tworzenie uwodnionych faz o właściwościach hydraulicznych. Określenie ilościowej zawartości fazy szklistej jest zagadnieniem trudnym. Do oceny zawartości powyższych faz stosuje się badania mikroskopowe, rentgenograficzne oraz chemiczne sprowadzające się do selektywnego roztwarzania. Oceny tej można dokonać także opierając się na wynikach analizy chemicznej, w tym stratach prażenia, oraz na podstawie znajomości ilości faz krystalicznych w popiele. Niemniej są to sposoby przybliżone [Jarosiński i in. 2005e, Peukert 2000]. W tabeli 15 zamieszczono porównanie zawartości tlenków w popiołach nisko- i wysoko-wapniowych [Grzeszczyk, Lipowski 2002].

Tabela 15. Skład chemicznego popiołów lotnych nisko- i wysoko-wapniowych [Grzeszczyk, Lipowski 2002]

Składnik	Popiół lotny nisko-wapniowy	Popiół lotny wysoko-wapniowy
	% masowy	
SiO_2	34-60	25-40
Al_2O_3	17-31	8-17
Fe_2O_3	2-25	5-10
CaO	0,5-5	10-38
MgO	1-5	1-3

W niniejszej pracy do badań użyto popiołów nisko-wapniowego z Elektrociepłowni „Kraków” oraz wysoko-wapniowego z Elektrowni „Turów”. Składy chemiczne obu badanych popiołów przedstawiono w tabelach 16 i 17.

Tabela 16. Skład chemiczny nisko-wapniowych popiołów lotnych z Elektrociepłowni „Kraków” [Banach 2005]

Składnik	Udział % masowy
CaO	3,96
MgO	2,20
SiO ₂	49,15
Fe ₂ O ₃	5,82
Al ₂ O ₃	31,10
SO ₃	0,48
K ₂ O	1,48
Na ₂ O	0,92
TiO ₂	0,70
P ₂ O ₅	0,35
BaO	0,20
H ₂ O	0,75
Straty prażenia	2,89

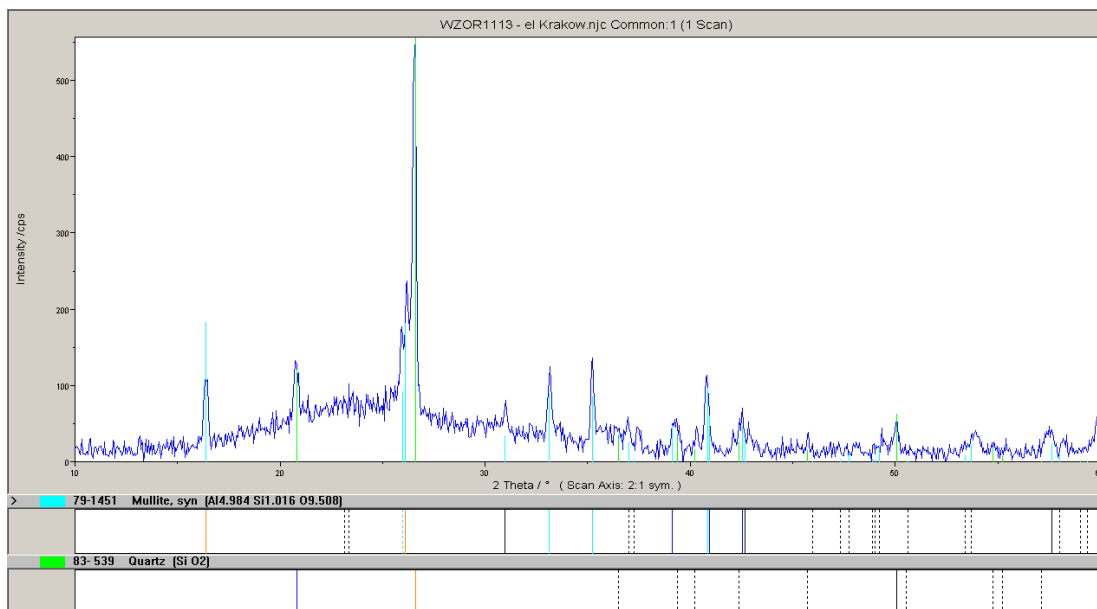
Tabela 17. Skład chemiczny wysoko-wapniowych popiołów lotnych z Elektrowni „Turów” (Elektrownia „Turów” - badania własne)

Składnik	Udział % masowy
CaO	12,75 - 14,61
MgO	1,14 - 2,22
SiO ₂	36,26 - 42,75
Fe ₂ O ₃	2,75 - 4,46
Al ₂ O ₃	22,43 - 27,24
SO ₃	0,3 - 4,16
K ₂ O	nie stwierdzono
Na ₂ O	nie stwierdzono
CaO _w * (wapno „wolne”)	2,81 - 4,72
Części nierozpuszczalne	nie stwierdzono
Straty prażenia	1,34 - 2,68

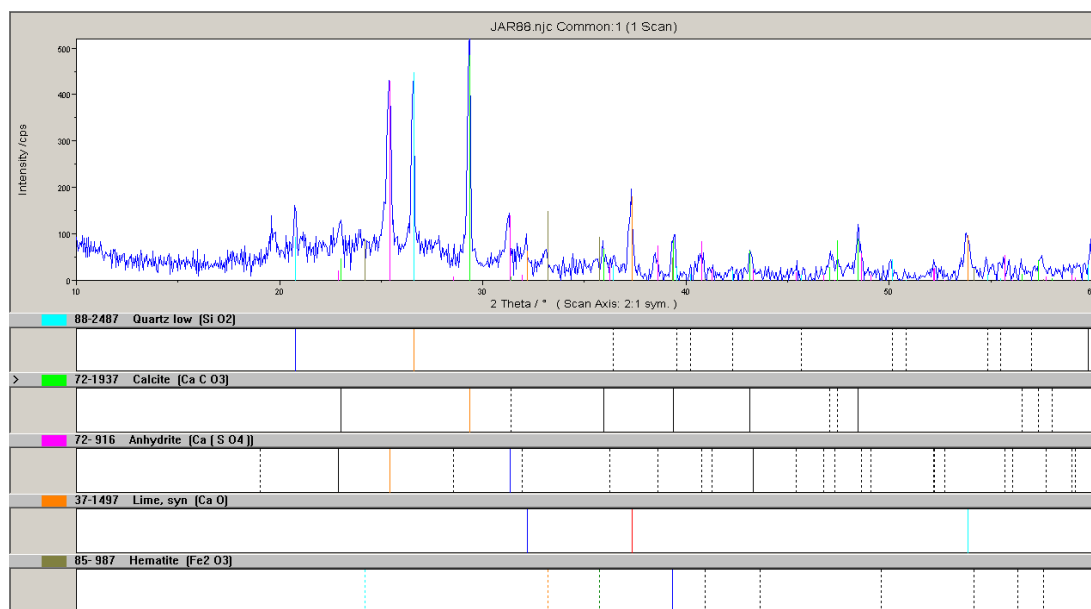
Z danych tych wyznaczono moduły, których wartości wynosiły odpowiednio dla popiołu z Elektrociepłowni „Kraków” i Elektrowni „Turów”: M_R - 6,70 i 3,66. M_K dla obu przypadków przyjmował wartość 1,58. Na podstawie wyliczonych wartości modułów stwierdzono, że popioły z Elektrociepłowni „Kraków” należą do grupy materiałów krzemiano-glinowych, natomiast z Elektrowni „Turów” do grupy krzemianowej. Z porównania składów chemicznych i modułów wynika, że popioły lotne z Elektrowni „Turów” zalicza się do popiołów krzemianowych i siarczano-wapniowych (ogólna zawartości CaO >15% i SO₃ >3%), natomiast popioły z Elektrociepłowni „Kraków” są typowymi

materiałami krzemianowo-glinowymi ($M_K < 2$, $SO_3 < 3\%$). Dane te są zgodne z danymi literaturowymi [Grzeszczyk, Lipowski 2002, Fečko et.al.2005].

Skład mineralny popiołów lotnych określano na drodze analizy rentgenograficznej, której wyniki przedstawiono na rysunkach 32 i 33.



Rys. 32. Dyfraktogram nisko-wapniowych popiołów lotnych z Elektrociepłowni „Kraków”



Rys. 33. Dyfraktogram wysoko-wapniowych popiołów lotnych z Elektrowni „Turów”

Na podstawie analizy rentgenograficznej stwierdzono, że podstawowym składnikiem obu badanych materiałów jest kwarc. Dodatkowo próbka popiołu z Elektrociepłowni „Kraków” zawiera mullit. Ponadto w próbce popiołu z Elektrowni „Turów” występują takie

fazy, jak: anhydryt, kalcyt, hematyt i tlenek wapnia. Na dyfraktogramie występuje niezbyt intensywne pasmo z maksimum $2\theta = 24$ świadczące o stosunkowo dużym udziale fazy szklistej.

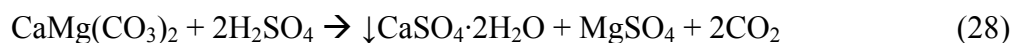
Biorąc pod uwagę skład mineralno-chemiczny badanych popiołów lotnych, jak też ilość i charakter domieszek, należy sądzić, że oba rodzaje popiołów są materiałami o zróżnicowanych właściwościach wiążących. Niemniej wydaje się, że oba rodzaje popiołów lotnych powinny spełniać wymagania lepiszcza do kompozytów podsadzkowych, w szczególności zawierające podwyższoną ilość tlenu wapnia popioły z Elektrowni „Turów”. Tlenek ten w warunkach wodnych przechodzi w Ca(OH)_2 , który to związek wpływa na poprawę właściwości wiążących. Zjawisko to tłumaczy się oddziaływaniem wodorotlenku na fazę szklistą odpadów. Ponadto obecność anhydrytu w próbkach z popiołu z Elektrowni „Turów” wydaje się korzystna ze względu na właściwości wiążące tej fazy. Szybkość wiązania anhydrytu i właściwości spoiwa zależą od użytego aktywatora. Rolę aktywatora spełnia między innymi Ca(OH)_2 [Jarosiński 2001].

6.4. Ocena możliwości zagospodarowania odpadów

6.4.1. Badania nad otrzymywaniem nawozowego siarczanu magnezu

Wstępnie uzyskane wyniki badań potwierdziły, że istnieje możliwość otrzymywania siarczanu magnezu spełniającego wymagania stawiane soli technicznej [Jarosiński i in. 2001, Kowalski i in. 2003d, Jarosiński et al. 2005a, Fela et al. 2005].

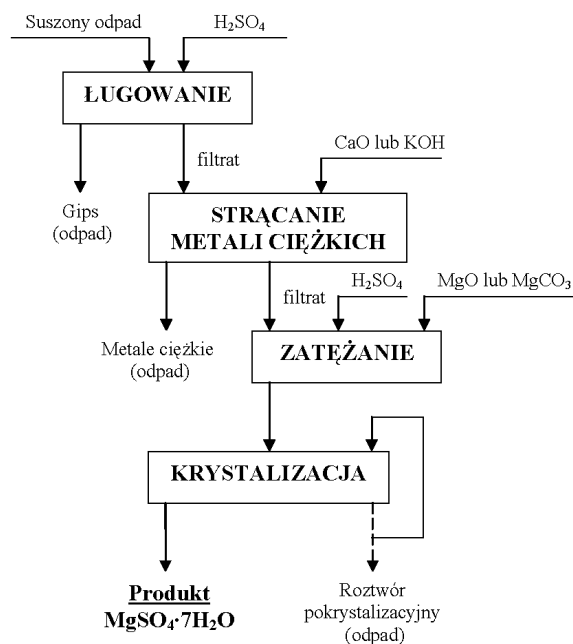
Surowcem wyjściowym do jej otrzymywania są odpady poflotacyjne oraz roztwory pochodzące z procesu odmagnezowania koncentratu cynkowego. Przebieg procesu wytwarzania opisuje równanie:



Omawiany proces składa się z następujących etapów:

- ługowanie odpadów poflotacyjnych roztworem kwasu siarkowego,
- oczyszczanie roztworu po ługowaniu mające na celu usunięcie metali ciężkich z roztworu,
- krystalizacja heptahydratu siarczanu magnezu.

Poszczególne procesy i operacje jednostkowe rozważanego procesu przedstawiono na rysunku 34.



Rys. 34. Schemat pozyskiwania siarczanu magnezu z odpadów poflotacyjnych

Badania prowadzono dla różnych temperatur suszenia odpadów poflotacyjnych, czasów wypłukiwania i stężeń kwasu siarkowego. Ilość dodawanego kwasu była obliczona według stechiometrii równania (24). Proces prowadzono przy ciągłym mieszaniu reagentów mieszadłem mechanicznym. Na podstawie wykonanych analiz ustalono najkorzystniejsze parametry procesu:

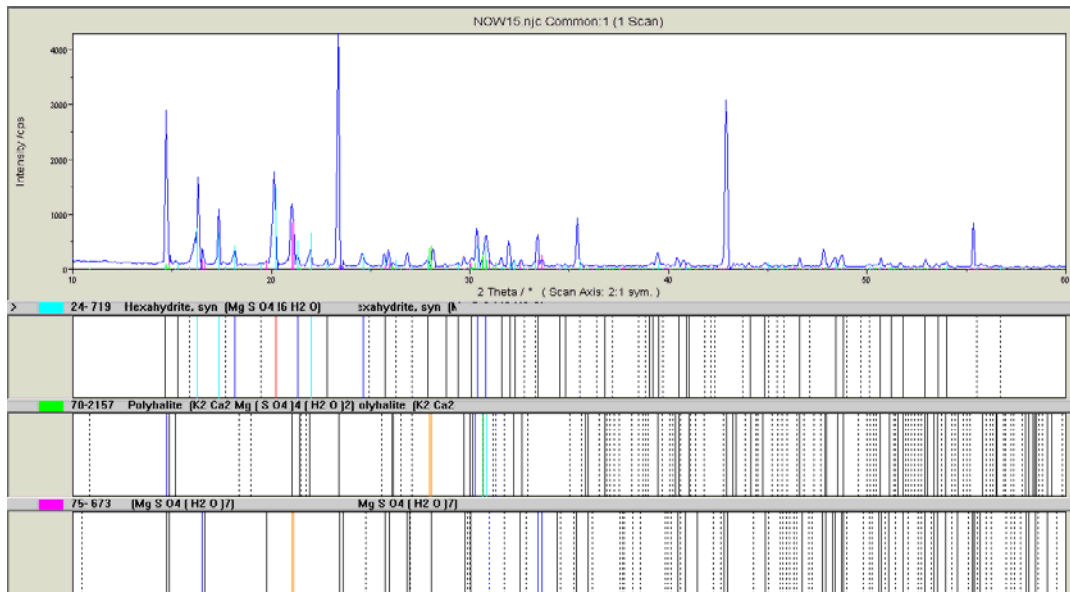
- stężenie czynnika ługującego – 20% roztwór H_2SO_4 ,
- czas ługowania – 1 godzina,
- temperatura procesu - $70^\circ C$ (343K),
- stosunek fazy stałej do ciekłej – 1:2,5.

Roztwory po ługowaniu oczyszczano od metali ciężkich (Zn, Fe, Pb) tlenkiem wapnia lub 4 M wodorotlenkiem potasu przy $pH \approx 8$, gdyż przy odczynie roztworu powyżej 8,5 następuje hydroliza siarczanu magnezu, co prowadzi do strat magnezu, na skutek jego przejścia do osadu. Otrzymaną zawiesinę sączone, a otrzymany roztwór siarczanu magnezu zatężano do stężenia 30% $MgSO_4$ przez dodanie magnezytu ($MgCO_3$) i stężonego kwasu siarkowego. Po obniżeniu temperatury do poziomu temperatury pokojowej z roztworu krystalizował siarczan magnezu.

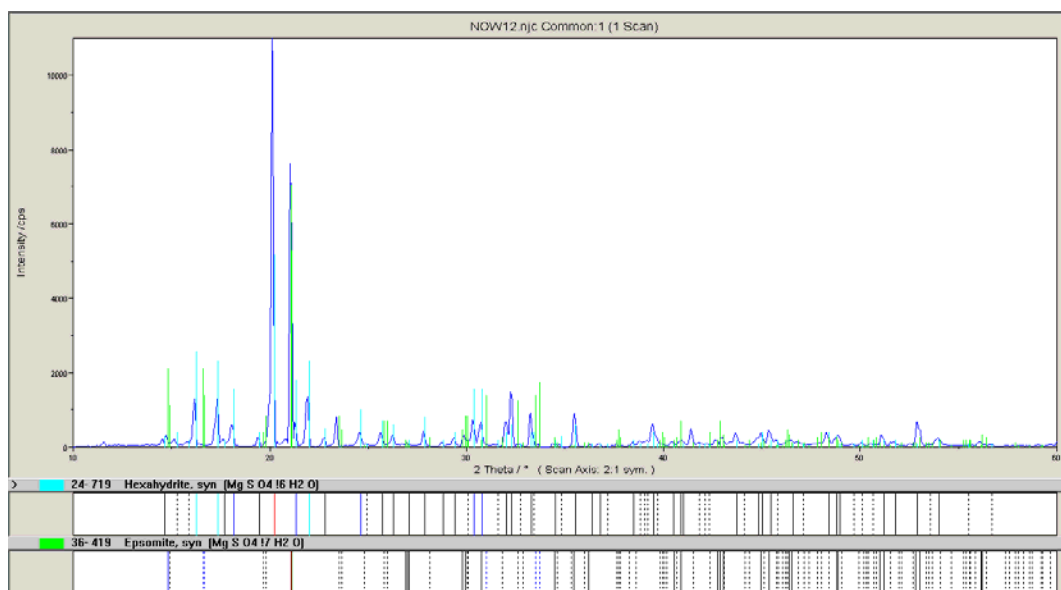
Produkt finalny w postaci kryształów siarczanu magnezu przedstawia rysunek 35, a na rysunkach 36-38 przedstawiono wyniki badań uzyskane w analizie rentgenograficznej.



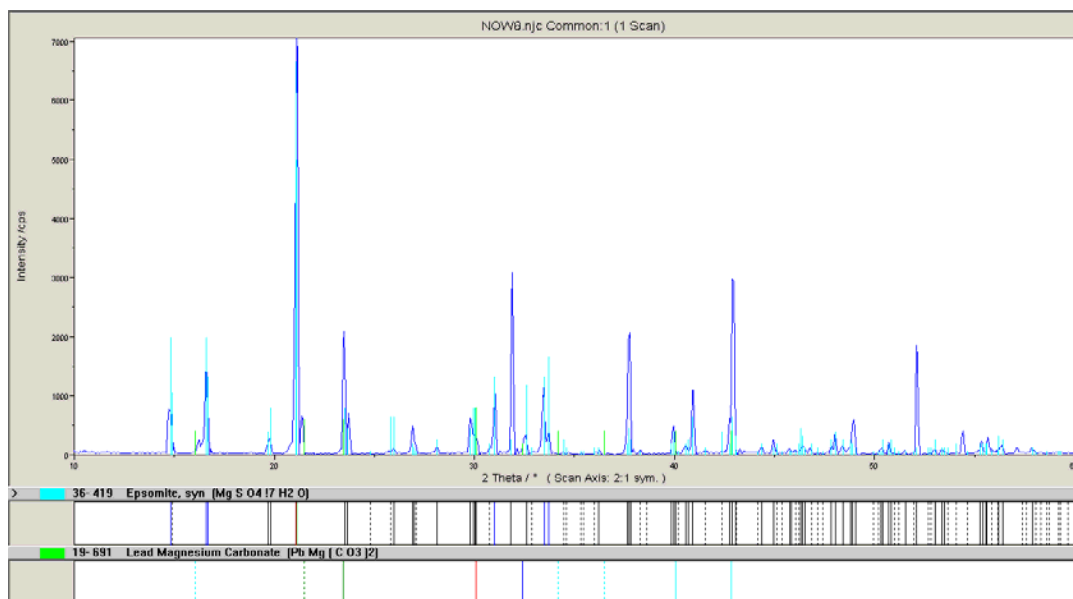
Rys. 35. Kryształy siarczanu magnezu wytworzone na bazie odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebieonka” S.A.



Rys. 36. Dyfraktogram siarczanu magnezu wytworzonego z odpadów poflotacyjnych Z.G. „Trzebieonka” S.A. oczyszczonych przy użyciu KOH



Rys. 37. Dyfraktogram siarczanu magnezu wytworzonego z odpadów poflotacyjnych Z.G. „Trzebieonka” S.A. oczyszczonych przy użyciu CaO



Rys. 38. Dyfraktogram nieoczyszczonych kryształów siarczanu magnezu wytworzonego z odpadów poflotacyjnych Z.G. „Trzebieńka” S.A.

Analiza rentgenograficzna wykazała, że produkt finalny składa się głównie z heptahydratu siarczanu magnezu - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, natomiast podrzędnie występuje heksahydrat - $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

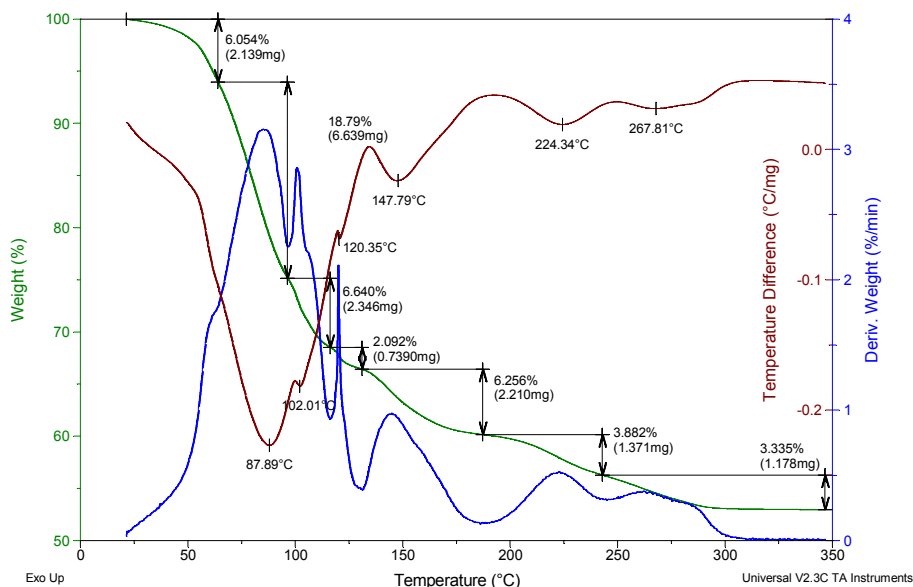
Obecność innych zanieczyszczeń jest uzależniona od zastosowanego sposobu oczyszczania roztworów. Użycie CaO pozwala na uzyskanie najczystsze pod względem krystalograficznym, produktu: mieszaninę heksa- i heptahydratów siarczanu(VI) magnezu. W przypadku stosowania, jako regulatora pH roztworu wodorotlenku potasu, produkt finalny zawiera dodatkowo polihalit (dihydrat tetrasiarczanu(VI) magnezudipotasu diwapnia – $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Produkt uzyskany z nieoczyszczonego roztworu zawiera, oprócz siarczanu siedmiowodnego, węglan magnezowo-olowiowy.

Obecność wyżej wymienionych faz w uzyskanym materiale została potwierdzona także na drodze analizy termicznej, której wynik przedstawiono na rysunku 39.

Sample: MgSO4
Size: 35.3268 mg

TGA-DTA

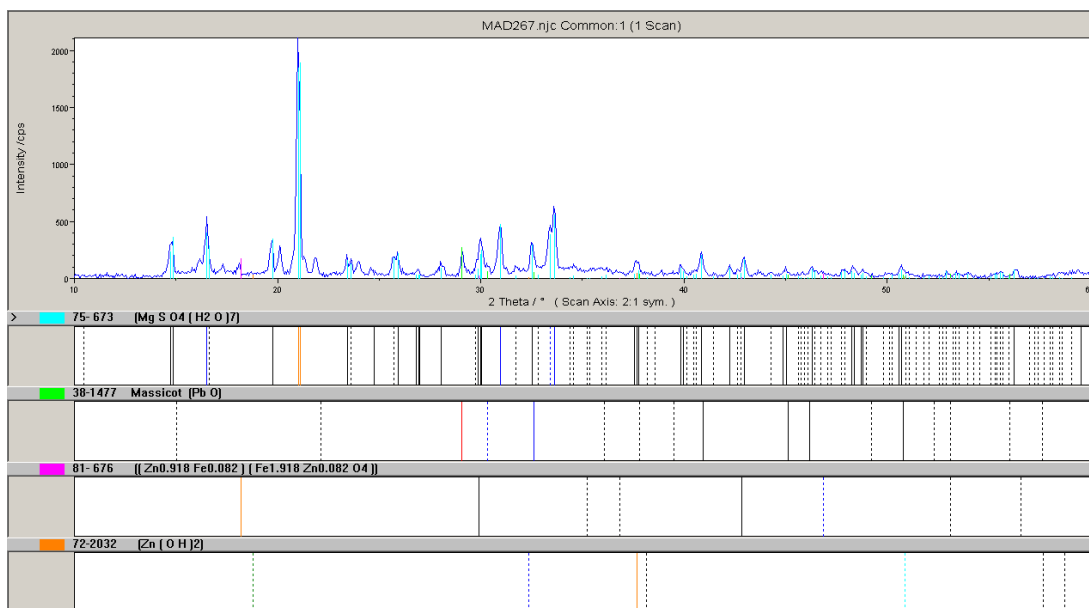
File: F:\Sdt2004\Dplom2004.008
Operator: ZW
Run Date: 26-Apr-04 15:19



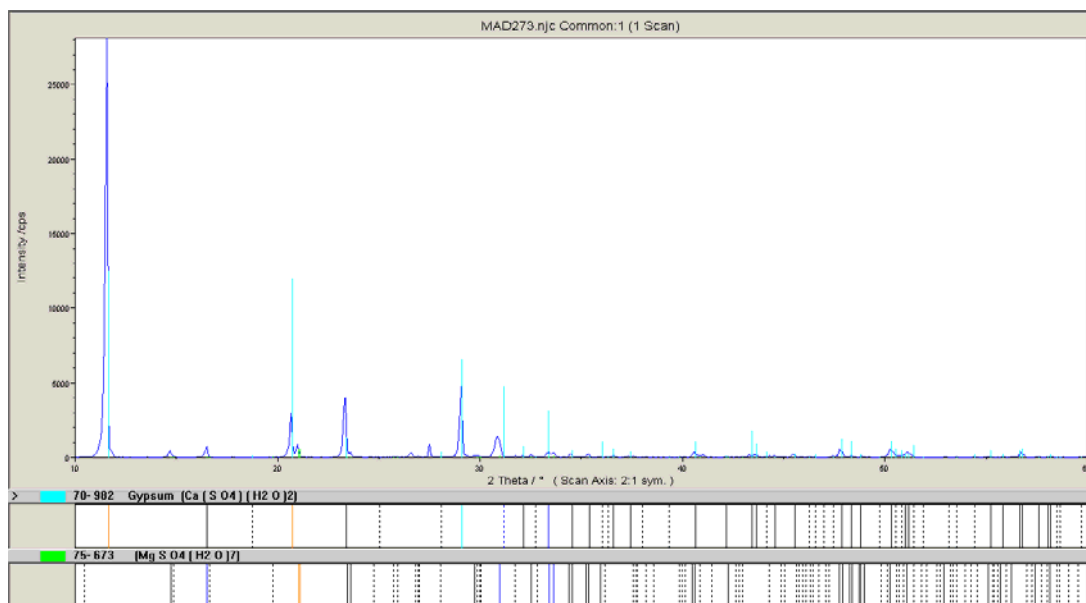
Rys.39. Wynik analizy termicznej siarczanu magnezu wytworzonego z odpadów poflotacyjnych Z.G. „Trzebionka” S.A. oczyszczonego przy użyciu KOH

Otrzymany produkt zawierał 98% siarczanu magnezu, spełniający tym samym wymagania stawiane mu przez normę BN-79/6016-60.

Na rysunkach 40-41, przedstawiono ponadto wyniki analizy rentgenograficznej osadów powstałych w procesie strącania metali ciężkich z zastosowaniem KOH i CaO.



Rys. 40. Dyfraktogram osadu powstałego po strąceniu metali ciężkich z użyciem KOH, w procesie pozyskiwania siarczanu magnezu



Rys. 41. Dyfraktogram osadu powstałego po strąceniu metali ciężkich z zastosowaniem CaO, w procesie pozyskiwania siarczanu magnezu

Zastosowanie oczyszczania filtratów, zarówno wodorotlenkiem potasu jak i tlenkiem wapnia, prowadzi do wytrącenia tlenku ołowiu oraz wodorotlenków cynku i żelaza (III). W osadach stwierdzono również obecność heptahydratu siarczanu magnezu.

Z danych literaturowych [Jarosiński 2005d, Kowalski i in. 1998, Kowalski, Wantuch 1999, Kowalski, Jarosiński 1999] wynika, że istnieje zainteresowanie otrzymywaniem technicznego siarczanu magnezu. Metoda taka była wdrożona w Z.Ch. „Alwernia” S.A. a uzyskany produkt jest sprzedawany z zyskiem.

Z uwagi na to, że stężenia magnezu w roztworach po odmagnezowaniu koncentratu cynku są porównywalne ze stężeniami tego składnika w roztworach po ługowaniu odpadów poflotacyjnych, wydaje się, że wykorzystanie obu roztworów do otrzymywania technicznego siarczanu wapnia, według wyżej opisanej procedury, nie spowoduje zakłóceń przebiegu tego procesu. Produkt uzyskany z roztworów po odmagnezowaniu blendy cynkowej powinien osiągnąć jakość porównywalną z jakością siarczanu magnezu otrzymanego z odpadów poflotacyjnych w wyżej opisanych badaniach.

6.4.2. Otrzymywanie spoiwa magnezowego (tzw. cementu Sorela)

Kolejnym etapem badań była ocena przydatności odpadów poflotacyjnych do wytwarzania spoiw magnezowych, należących do grupy spoiw powietrznych. Surowcami do otrzymywania tego typu spoiw są magnezyty i dolomity oraz surowce odpadowe, np. odpady serpentynitowe, pokarnalitowe, jak również odpady poflotacyjne z procesów pozyskiwania

koncentratów rud Zn-Pb [Lasek 2006, Ostrowski 1995, Żelazny i in. 2005, Jarosiński i in. 2006b].

Badania obejmowały:

- obróbkę termiczną odpadów poflotacyjnych, mającą na celu otrzymanie dolomitu kaustycznego, składającego się z MgO i CaCO₃,
- ocenę właściwości spoiw magnezjowych tzw. cementów Sorela, aktywowanych chlorkami magnezu.

Właściwy dobór temperatury kalcynacji magnezytu i dolomitu rzutuje w istotny sposób na właściwości cementu Sorela. Niska temperatura dekarbonizacji i tworzenia się sieci krystalicznej tlenku magnezu(II) sprzyja zaburzeniu struktury, a wyższa temperatura i dłuższy czas kalcynacji prowadzą do wzrostu uporządkowania sieci krystalicznej MgO i tworzenia się peryklazu, co w efekcie powoduje obniżenie jego aktywności. Zanieczyszczenia znajdujące się w stosowanym surowcu tworzą centra promujące przebieg krystalizacji heterogenicznej.

Sposób obróbki termicznej surowca do produkcji cementu Sorela jest uwarunkowany nie tylko jego składem chemicznym, ale zależy także od czynników fizycznych, do których należy zaliczyć przede wszystkim stan rozdrobnienia materiału wyjściowego.

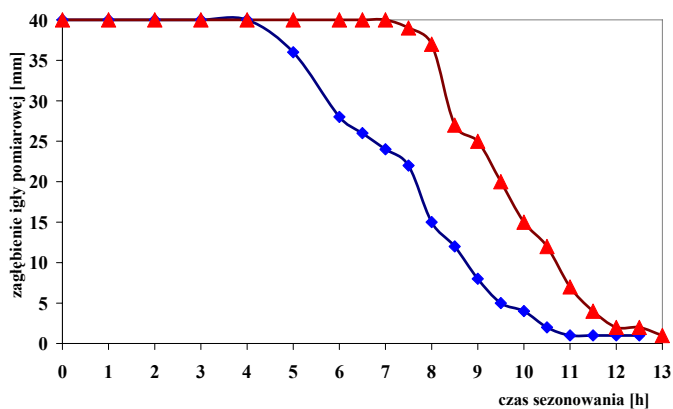
Ze względu na złożone procesy chemiczne i fizyko-chemiczne zachodzące podczas produkcji spoiw magnezjowych, zastosowanie surowców odpadowych o zmiennym składzie chemicznym dobór warunków obróbki termicznej surowca ustala się na drodze empirycznej.

Proces wiązania i tworzenia cementu Sorela związany jest z obecnością w produkcie kalcynacji aktywnego tlenku magnezu wraz z zanieczyszczeniami (w tym nierozłożonego kalcytu – CaCO₃) oraz użytej soli zarobowej (MgCl₂). Podczas procesu wiązania powstają tlenochlorki magnezu, tworząc twardą, odporną na czynniki zewnętrzne powłokę.

Do badań użyto odpadów poflotacyjnych o uziarnieniu poniżej 0,1 mm i 0,1-0,2 mm. Na podstawie przeprowadzonej analizy termicznej (rysunki 16-18) materiał poddano obróbce termicznej w temperaturze 800°C (1073K) przez okres 2 godzin.

Z uzyskanego produktu sporządzono zaprawę magnezjową stosując wodny roztwór chlorku magnezu. Próbkę preparowano w taki sposób, aby stosunek molowy MgO:MgCl₂ wynosił 5:1. Takie proporcje sprzyjają tworzeniu się fazy 5 – 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O, której obecność w zaczynie zapewnia prawidłowy przebieg wiązania i twardnienia spoiwa magnezjowego przy odpowiednio wysokiej jego wytrzymałości [Ostrowski 1995, Badowska 1968, Żelazny i in. 2005]. Belecзки o wymiarach 4x4x16 cm przechowywano w formie przez okres 24 godzin w warunkach powietrzno-suchych.

Na rysunku 42 przedstawiono wyniki czasu wiązania określanego na podstawie normy PN-EN 196-1:1996.



Rys. 42. Przebieg wiązania mieszanki wykonanej z odpadów frakcji $\leq 0,1$ mm (linia niebieska) i 0,2-0,1 mm (linia czerwona)

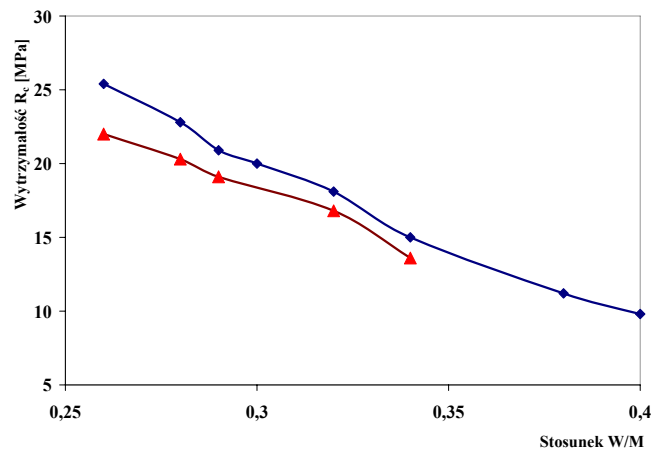
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że czas wiązania dla frakcji $\leq 0,1$ mm rozpoczyna się po 4,5 godzinach, natomiast koniec następuje po upływie 10,5 godziny. Natomiast dla frakcji 0,1-0,2 mm początek czasu wiązania następuje po 7,5, a koniec po 12 godzinach.

Uzyskane materiały, przedstawione na rysunku 43, poddano badaniom wytrzymałościowym.



Rys. 43. Belecзки wykonane ze spoiwa magnezjowego otrzymanego z odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebionka” S.A.

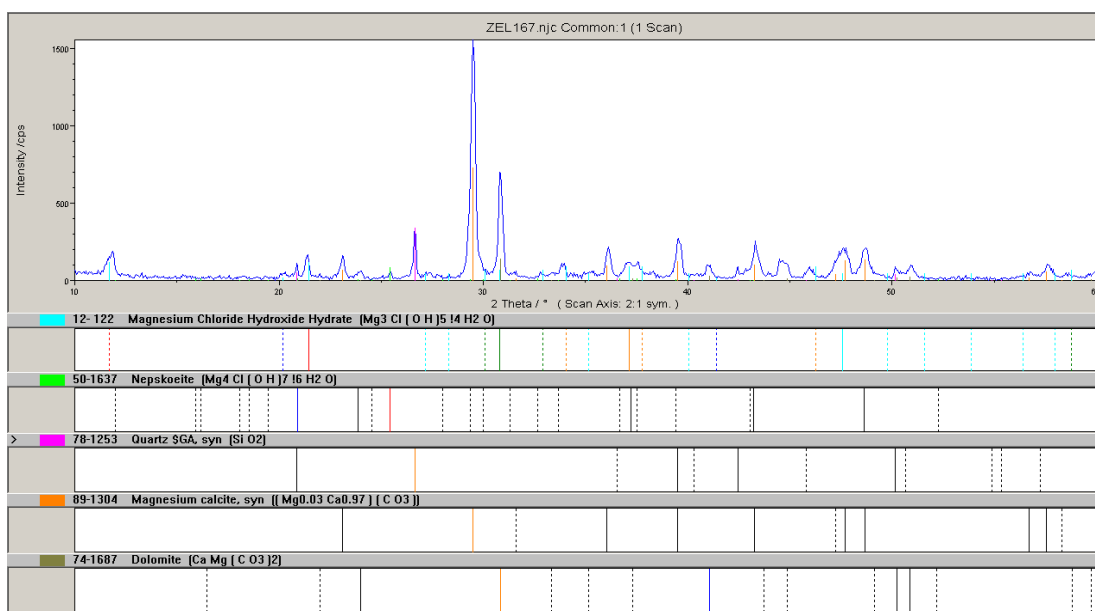
Wytrzymałości mechaniczne spoiw zmieniają się, w zależności od ilości wody użytej do wytwarzania zaczynów. Wyniki badań nad określeniem wpływu stosunku wodno-spoiwowego (W/M) na wytrzymałość cementu Sorela przedstawiono na rysunku 44.



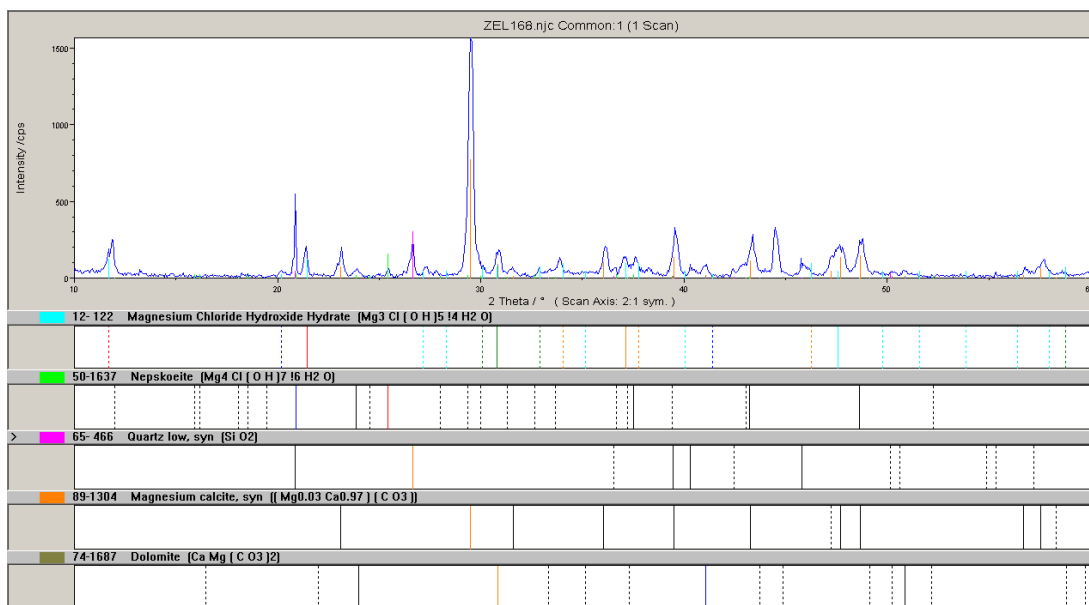
Rys. 44. Wpływ stosunku W/M na wytrzymałość beleczek z cementu Sorela uzyskanego z odpadów frakcji $\leq 0,1$ mm (linia niebieska) i 0,2-0,1 mm (linia czerwona)

Stwierdzono, że zmniejszenie stosunku wodno-spoiwowego znacznie podwyższa właściwości mechaniczne omawianego zaczynu.

Skład fazowy otrzymanych spoiw przedstawiono na rysunkach 45 i 46.



Rys. 45. Dyfraktogram spoiwa magnezjowego wytworzonego na bazie odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebieńka” S.A. - uziarnienie $\leq 0,1$ mm, przy W/M=0,29



Rys. 46. Dyfraktogram spoiwa magnezjowego wytworzonego na bazie odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebionka” S.A. - uziarnienie 0,2-0,1 mm, przy W/M=0,29

W obydwu badanych przypadkach podstawą fazą krystaliczną jest żądana faza 5 – $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ponadto stwierdzono obecność fazy 3 - $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, krzemionki oraz kalcytu, które spełniają rolę wypełniacza.

Badania wymywalności substancji szkodliwych dla spoiwa wytworzonego na bazie odpadów poflotacyjnych o uziarnieniu 0,2-0,1 mm wykazały, że w odcieku wodnym znajdują się znaczne ilości jonów magnezu 850 mg/dm^3 , natomiast obecność jonów Zn, Pb, Cd wynosiła odpowiednio $0,0035 \text{ mg/dm}^3$, $0,0015 \text{ mg/dm}^3$ i $0,0002 \text{ mg/dm}^3$, czyli znacznie poniżej wymagań normy PN-93/G-11011 to jest: $0,5 \text{ mg/dm}^3$, $0,2 \text{ mg/dm}^3$, $0,1 \text{ mg/dm}^3$.

Należy podkreślić, że pod wpływem zawilgocenia tworzywa powietrzne wykazują spadek wytrzymałości. Dlatego też określono odporność otrzymanych spoiw magnezjowych na działanie wody i roztworów chlorku sodu. Beleczki przechowywano przez okres 3 miesięcy w wodzie lub roztworze. Po tym okresie suszono je w warunkach powietrzno-suchych i określano ich wytrzymałości.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Wytrzymałości próbek spoiw magnezjowych w różnych warunkach sezonowania

Lp.	Warunki sezonowania	R _c [MPa]
1.	powietrzno-suche	9,2
2.	5% roztwór NaCl	3,0
3.	25% roztwór NaCl	4,2
4.	woda destylowana	2,2

Z danych tych wynika, że wytrzymałości na ściskanie beleczek przetrzymywanych w roztworach są wyraźnie niższe w stosunku do wytrzymałości beleczek przechowywanych w warunkach powietrzno-suchych. Dlatego też spoiwa takie mogą być używane do uszczelniania zrobów w kopalniach o dużym zasoleniu.

W oparciu o przeprowadzone badania należy stwierdzić, że spoiwa magnezjowe wytworzone na bazie odpadów poflotacyjnych frakcji $\leq 0,1$ mm oraz 0,2-0,1 mm spełniają wymagania pod względem czasu wiązania oraz wytrzymałości na ściskanie. W każdej z próbek otrzymanych z odpadów poflotacyjnych prażonych w temperaturze 800°C (1073K) uzyskano fazę 5 oraz w niewielkich ilościach fazę 3, zaś wyciągi wodne z wytworzonych beleczek posiadają korzystne właściwości dotyczące zawartości jonów magnezu i metali ciężkich.

6.4.3. Ocena możliwości otrzymywania spoiw gipsowych

Jednym z rozpatrywanych kierunków jest wykorzystanie odpadowego gipsu pochodzącego z procesu odmagiesowania blendy cynkowej do wytwarzania spoiw gipsowych.

Wykorzystanie doświadczeń z zakresu otrzymywania spoiw gipsowych z surowców naturalnych jest ograniczone ze względu na różnice w cechach gipsu naturalnego i syntetycznego. Wynikają one z zawartości różnych zanieczyszczeń oraz wysokiego stopnia rozdrobnienia. Z tych też względów określano dobór temperatury i czasu obróbki termicznej odpadowego gipsu. Badania te prowadzono w temperaturach 150, 155, 160 i 165°C (423, 428, 433, 438K).

Doboru optymalnej temperatury dokonano porównując podstawową cechę otrzymanych spoiw – wytrzymałość na ściskanie. Nie stwierdzono istotnych różnic w wytrzymałościach testowanych spoiw dla próbek prażonych w temperaturze $\geq 160^\circ\text{C}$ (433K). Próbkę gipsu prażono przez okres 2 godzin w tej temperaturze zawierając siarczan VI wapnia tylko w postaci gipsu półwodnego oraz domieszki takie jak dolomit, piryt i kwarc. Kolejne próbki gipsu prażono w temperaturze 165°C (438K).

Zaczyn sporządzony z tego surowca, w związku z zanieczyszczeniem jonami magnezu ulega praktycznie natychmiastowemu wiązaniu. W związku z tym do sporządzenia zaczynów zastosowano opóźniacz – kwas cytrynowy. W tabeli 19 przedstawiono czas wiązania oraz wytrzymałości na ściskanie zaczynów gipsowych z odpadowego siarczanu wapnia bez dodatku i z dodatkiem opóźniacza oraz wartości tych wskaźników uzyskane dla gipsu naturalnego.

Tabela 19. Właściwości fizyko-mechaniczne sporządzonych mieszanek

Właściwość	Jednostka	Rodzaj spoiwa				Wymogi normy PN86/B-04360
		I	II	III	IV	
Czas wiązania: - początek - koniec	[min]	<1 3	7 11	7 10	8 14	nie wcześniej niż po 3min nie później niż po 20min
Wytrzymałość na ściskanie w stanie suchym	[MPa]	9,6	8	7,5	10,1	nie mniej niż 9,0

I – gips bez opóźniacza

II – gips z opóźniaczem: 0,05% kwasu cytrynowego – 3% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

III – gips z opóźniaczem: 0,05% kwasu cytrynowego – 2,5% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

IV – gips naturalny

Z powyższych danych wynika, że spoiwa gipsowe z odpadowego gipsu pochodzącego z odmagnezowania blendy cynkowej nie spełniają wymagań normy PN86/B-04360 pod względem właściwości fizyko-mechaniczne.

Następnie przeprowadzono serię badań nad przydatnością frakcji gipsu odpadowego 0,08-0,1 mm i $\leq 0,08$ mm do otrzymywania spoiwa gipsowego. Tok postępowania obejmujący obróbkę termiczną frakcji gipsu oraz przygotowanie beleczek ze spoiwa były analogiczne, jak dla gipsu odpadowego. Parametry uzyskane w eksperymencie przedstawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Właściwości fizyko-mechaniczne zaczynów gipsowych sporządzonych z wybranych frakcji odpadowego gipsu

Właściwość	Jednostka	Wartość	
		Frakcja $\leq 0,08$ mm*	Frakcja 0,08-0,1 mm**
Czas wiązania: - początek - koniec	[min]	6 11	5 11
Wytrzymałość na ściskanie w stanie suchym	[MPa]	10,3	10,2

*zawartość $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 90%

**zawartość $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 85%

Ponadto wykonano analizy wpływ współczynnika wodno-gipsowego W/G na wytrzymałości zaczynu gipsowego sporządzonych z frakcji $\leq 0,08$ mm, których wyniki przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Wpływ współczynnika wodno-gipsowego W/G na wytrzymałości na ściskanie R_S i zginanie R_Z w stanie suchym

Wskaźnik	Wartość		
W/G	0,6	0,65	0,7
R_S [MPa]	11,0	9,8	8,1
R_Z [MPa]	5,4	4,6	3,8

Z analiz wynika, że im niższa wodorzędność W/G testowanych zaczynów, tym wyższa ich wytrzymałość.

Wyznaczono przedziały ufności średniej arytmetycznej wytrzymałości dla testowanych zaczynów. Odnoszą się one do prawdopodobieństwa 90% a przedstawione średnie wartości przedstawiono z sześciu pomiarów (tabela 22).

Tabela 22. Ocena statystyczna wytrzymałości na ściskanie R_S i na zginanie R_Z

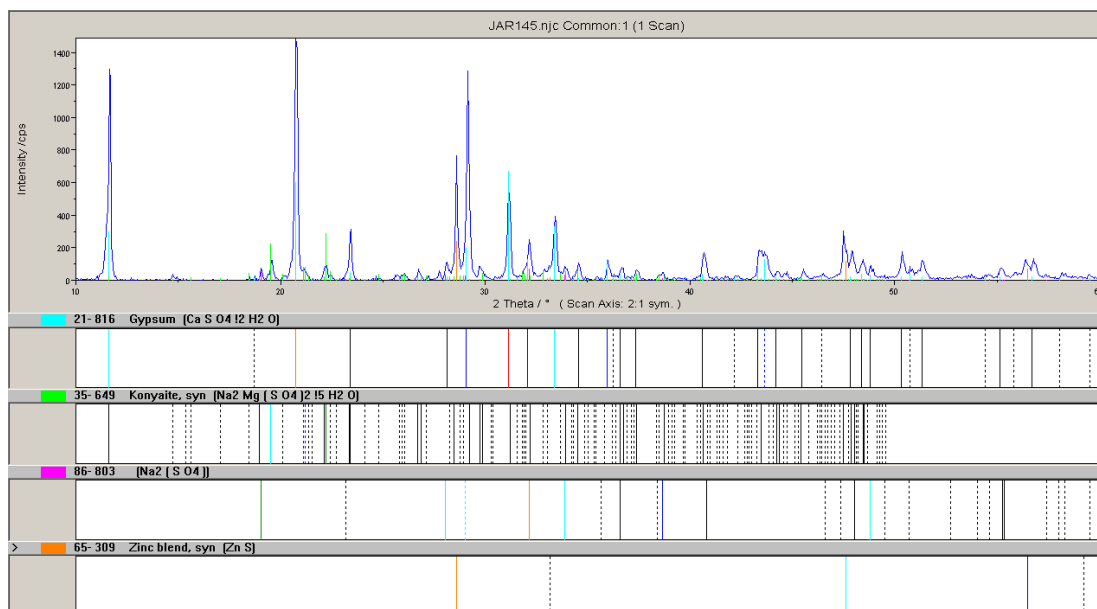
R [MPa]		S	W_x [%]	Przedział ufności
R_S [MPa]	9,82	0,590	6,0	$\pm 0,484$
R_Z [MPa]	4,60	0,253	5,5	$\pm 0,186$

Następnie przystąpiono do oceny skłonności spoiw otrzymanych z gipsu odpadowego do eflorescencji w warunkach zawilgocenia. Belecзки wykonane z zaczynu, po 24 godzinach dojrzewania w środowisku wilgotności względnej 90% w temperaturze pokojowej, suszono w temperaturze 40°C (313K) do stałej masy, a następnie zanurzano w wodzie na okres 24 godzin. Zanurzenie beleczek w wodzie wynosiło 2 cm. Praktycznie na wszystkich badanych beleczkach sporządzonych z zaczynów z gipsu odpadowego stwierdzono obecność wykwitów. Na rysunku 47 przedstawiono przykładową fotografię belecзки z powstałym białym „nalotem”.



Rys. 47. Obrazy wykwitów powstających na powierzchniach przykładowych beleczek

W celu określenia składu mineralnego tych „nalotów” pobrano próbki z beleczek i poddano je analizie rentgenograficznej. Dyfraktogram dla badanych preparatów (wykwitów) przedstawiono na rysunku 48.



Rys. 48. Dyfraktogram próbki wykwitu powstałego na powierzchni beleczek wykonanych z badanych gipsów odpadowych

Dane te wskazują na obecność siarczanu sodowo-magnezowego oraz siarczanu sodu, a więc soli cechujących się szczególnie dużą skłonnością do tworzenia wykwitów. Na tej podstawie można wnioskować, że spoiwa te nie spełniają wymagań normowych dla spoiw gipsowych.

Następnie przeprowadzono testy nad wykorzystaniem gipsu półwodnego otrzymanego z odpadów do sporządzania mieszanin podsadzkowych. Sporządzono mieszanki o następującym składzie:

1. 94% odpadu poflotacyjnego + 3% cementu portlandzkiego 32,5R + 3% gips półwodnego,
2. 95% odpadu poflotacyjnego + 3% cementu portlandzkiego 32,5R + 2% gips półwodnego,
3. 95% odpadu poflotacyjnego + 3% cementu portlandzkiego 32,5R + 2% gips półwodnego otrzymanego z frakcji $\leq 0,08$ mm.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Wytrzymałości na ściskanie R_S i zginanie R_Z oraz czasy wiązania mieszanin podsadzkowych z udziałem gipsu odpadowego

Numer próbki	R_S [MPa]	R_Z [MPa]	Czas wiązania [h]	
			początek	koniec
1.	0,34	0,10	4,5	13,5
2.	0,58	0,15	5	14
3.	0,61	0,18	4,5	14

Badania wymywalności szkodliwych substancji z kompozytów wykazały, że ich zawartości nie przekraczały dopuszczalnych wartości określonych przez [PN-G-11011:1998], natomiast pH wynosiło 9,0 (maksymalna dopuszczalna wartość).

Reasumując należy stwierdzić, że spoiwa gipsowe otrzymane z gipsu odpadowego pochodzącego z procesu odmagnezowania koncentratów cynku nie spełniają wymagań stawianych spoiwom gipsowym. Dodatkową trudnością w zagospodarowaniu gipsów odpadowych do uzyskania spoiw gipsowych jest zmienność składu mineralno-chemicznego surowca. Korygowanie składu chemicznego poprzez wybór odpowiednich frakcji gipsu odpadowego oraz przemywanie wodą jest możliwe, ale kłopotliwe, m.in. ze względu na generowanie dużych ilości ścieków.

6.4.4. Analiza możliwości wytwarzania podsadzek samozestalających

6.4.4.1. Podsadzki z udziałem odpadów poflotacyjnych i cementu portlandzkiego

Badania nad zastosowaniem mieszanek sporządzanych na bazie odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebionka” S.A. podjęto w 1997 roku [Chudek, Plewa 1997]. W charakterze czynnika wiążącego używano cementu portlandzkiego 350. W badaniach określono wytrzymałości na ściskanie, czas wiązania oraz wymywalność substancji szkodliwych dla sporządzonych kompozytów.

Składy badanych mieszanin oraz wyniki testów na wytrzymałość na ściskanie przedstawiono w tabeli 24.

Tabela 24. Skład mieszanin na bazie odpadów poflotacyjnych i cementu oraz ich wytrzymałość na ściskanie [Chudek, Plewa 1997]

Lp.	Masowy udział składników stałych [%]		Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]
	Odpad poflotacyjny	Cement	
1.	98	2	0,336
2.	96	4	0,722
3.	94	6	1,743
4.	90	10	4,216
5.	85	15	6,470
6.	75	25	11,535

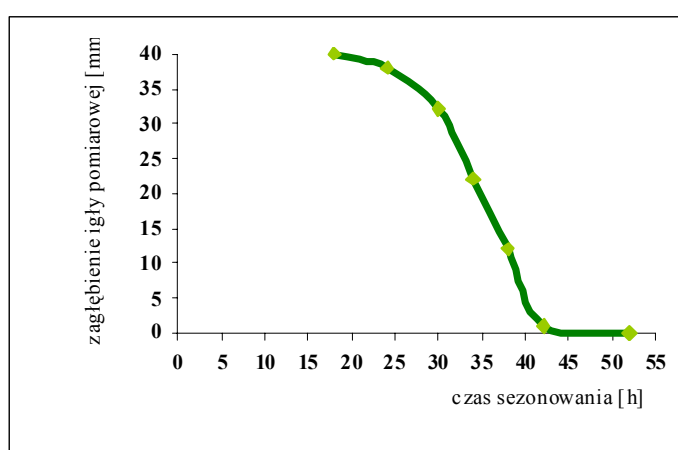
Z danych przedstawionych w tabeli wynika, że kompozyty o udziale cementu portlandzkiego równym lub większym niż 4% spełniają wytrzymałościowe wymagania normy PN-G-11011:1998, według której minimalna wytrzymałość na ściskanie dla kompozytu powinna wynosić 0,5 MPa.

Badania wymywalności substancji szkodliwych z kompozytów wykazały, że ich zawartości w wyciągach wodnych nie przekroczyły dopuszczalnych wartości określonych przez normę PN-G-11011:1998, przy udziale cementu w stosunku do suchej masy odpadów poflotacji minimum 6%. Natomiast przy zawartości cementu powyżej 6% przekroczony jest odczyn pH, który przy dopuszczalnej wartości 9 wynosi 9,4-11,0 [Nowak i in. 2004b].

W oparciu o przedstawione powyżej wyniki doświadczalne podjęto badania nad otrzymywaniem kompozytów podsadzkowych z odpadów poflotacyjnych, cementu portlandzkiego, błota pochromowego z Z.Ch. „Alwernia” S.A. oraz popiołów lotnych z elektrowni i elektrociepłowni.

6.4.4.2. Podsadzki z udziałem odpadów poflotacyjnych, cementu portlandzkiego i błota pochromowego

Wstępną serię pomiarów przeprowadzono dla kompozytu sporządzonego z odpadu poflotacyjnego oraz cementu portlandzkiego w ilości 6% wagowych. Przebieg procesu wiązania ilustruje rysunek 49.



Rys. 49. Przebieg wiązania mieszanki o składzie: odpad poflotacyjny - 94%, cement - 6%

Zarówno początkowy jak i końcowy czas wiązania tego kompozytu jest analogiczny jak w poprzednich badaniach dotyczących mieszanek odpadu poflotacyjnego i cementu portlandzkiego [Chudek, Plewa 1997].

Dalsze badania prowadzono dla próbek sporządzonych z odpadów poflotacyjnych, błota pochromowego i cementu portlandzkiego 350. Udziały poszczególnych składników w kompozytach przedstawiono w tabeli 20. Określono wpływ uziarnienia odpadów poflotacyjnych na wytrzymałość na ściskanie podsadzek. W tym celu dokonano rozdziału tych odpadów na frakcję grubą o uziarnieniu powyżej 0,25 mm i frakcję drobną o uziarnieniu poniżej 0,25 mm. Po zmieszaniu składników w odpowiednich proporcjach wprowadzono wodę zarobową i formowano beleczyki o wymiarach standardowych 4x4x16 cm. Beleczyki pozostawiono na okres 24 godzin w komorze klimatyzacyjnej. Po tym czasie, sezonowano je w komorze klimatyzacyjnej przez okres 28 dób, a następnie określano ich wytrzymałość na ściskanie oraz wymywalność substancji szkodliwych. Oznaczenie wytrzymałości określono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej EDB-60. Dla badanych mieszanin określano także czas wiązania.

Wyniki przedstawione w tabeli 25 stanowią wartości średnie z trzech pomiarów.

Tabela 25. Wpływ dodatku błota pochromowego na wytrzymałość mechaniczną mieszanin podsadzkowych

Lp.	Oznaczenie mieszaniny	Masowy udział składników stałych [%]			Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]
		Odpad poflotacyjny	Błoto pochromowe	Cement	
1.	0	94-gruboziarnisty	-	6	0,9
2.	0'	94-drobnoziarnisty	-	6	0,9
3.	0''	94-mieszany	-	6	0,7
4.	1	47-gruboziarnisty	47	6	3,3
5.	1'	47-drobnoziarnisty	47	6	3,1
6.	1''	47-mieszany	47	6	0,6
7.	2	57-gruboziarnisty	37	6	1,2
8.	2'	57-drobnoziarnisty	37	6	2,0
9.	2''	57-mieszany	37	6	1,4
10.	3	67-gruboziarnisty	27	6	1,4
11.	3'	67-drobnoziarnisty	27	6	2,6
12.	3''	67-mieszany	27	6	1,6
13.	4	77-gruboziarnisty	17	6	1,6
14.	4'	77-drobnoziarnisty	17	6	2,2
15.	4''	77-mieszany	17	6	2,0
16.	5	87-gruboziarnisty	7	6	2,8
17.	5'	87-drobnoziarnisty	7	6	3,1
18.	5''	87-mieszany	7	6	2,1

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wszystkie testowane kompozyty spełniają wymagania wytrzymałościowe określone przez normę PN-G-11011:1998. Wartości wytrzymałości zmieniały się w zakresie od 0,7MPa dla mieszaniny bez udziału błota pochromowego, do 3,3 MPa dla mieszaniny z 47% udziałem błota pochromowego Ponadto dodatek błota pochromowego znacznie zwiększa wytrzymałość próbek na ściskanie,

w stosunku do mieszanek zawierających jedynie odpady poflotacyjne i cement portlandzki. Zaobserwowano, że szczególnie dużymi wytrzymałościami na ściskanie cechowały się mieszaniny sporządzone z drobnoziarnistych odpadów poflotacyjnych.

Kompozyty powyższe poddano także testom na wymywalność substancji szkodliwych, takich jak: cynk, ołów, kadm i chrom, zgodnie z normą PN-EN-12457-1:2006.

Wyniki przeprowadzonych analiz oraz badań pH wyciągów podano w tabeli 26.

Tabela 26.. Wyniki oznaczenia zawartości cynku, ołowiu, kadmu i chromu w wyciągach wodnych z testowanych kompozytów

Lp	Oznaczenie mieszaniny	Masowy udział składników stałych [%]			Zn [mg/dm ³]	Pb [mg/dm ³]	Cd [mg/dm ³]	Cr [mg/dm ³]	pH	Trwałość próbki po 24 h
		Odpad poflotacyjny	Bloto pochromowe	Cement						
1.	0	94-gruboziarnisty	-	6	n.s.	n.s.	n.s.	0,75	11,18	Trwała
2.	0'	94-drobnoziarnisty	-	6	n.s.	n.s.	n.s.	1,95	11,39	
3.	0''	94-mieszany	-	6	n.s.	n.s.	n.s.	2,00	11,24	
4.	1	47-gruboziarnisty	47	6	n.s.	n.s.	n.s.	546,6	11,23	Trwała
5.	1'	47-drobnoziarnisty	47	6	n.s.	n.s.	n.s.	478,8	11,40	
6.	1''	47-mieszany	47	6	n.s.	n.s.	n.s.	472,3	12,02	
7.	2	57-gruboziarnisty	37	6	n.s.	n.s.	n.s.	237,9	11,93	Trwała
8.	2'	57-drobnoziarnisty	37	6	n.s.	n.s.	n.s.	132,6	11,96	
9.	2''	57-mieszany	37	6	n.s.	n.s.	n.s.	126,1	12,02	
10.	3	67-gruboziarnisty	27	6	n.s.	n.s.	n.s.	42,8	11,97	Trwała
11.	3'	67-drobnoziarnisty	27	6	n.s.	n.s.	n.s.	63,9	11,99	
12.	3''	67-mieszany	27	6	n.s.	n.s.	n.s.	27,8	12,03	
13.	4	77-gruboziarnisty	17	6	n.s.	n.s.	n.s.	31,2	11,79	Trwała
14.	4'	77-drobnoziarnisty	17	6	n.s.	n.s.	n.s.	22,1	11,96	
15.	4''	77-mieszany	17	6	n.s.	n.s.	n.s.	26,0	11,91	
16.	5	87-gruboziarnisty	7	6	n.s.	n.s.	n.s.	8,2	11,59	Trwała
17.	5'	87-drobnoziarnisty	7	6	n.s.	n.s.	n.s.	14,1	11,48	
18.	5''	87-mieszany	7	6	n.s.	n.s.	n.s.	5,4	11,69	
Wartości dopuszczalne dla materiałów podsadzkowych wg PN-93/G-11010					2,0	0,5	0,1	Cr(VI)- 0,2 Cr(III)- 0,5	6-9	

n.s. – nie stwierdzono

Dane przedstawione w tabeli 26 wskazują, że w wyciągach wodnych analizowanych mieszanek, nie stwierdzono obecności Zn, Pb oraz Cd (stężenia poniżej poziomu wykrywalności). Obserwowano natomiast znaczne przekroczenie stężeń chromu w stosunku do dopuszczalnej wartości określonych przez normę PN-93/G-11010. We wszystkich badanych roztworach stwierdzono ponadto przekroczenia wartości pH. Z tych też względów kompozyty te nie mogą być stosowane w praktyce.

Na rysunkach 50-52 przedstawiono zdjęcia wybranych testowanych próbek oznaczonych numerami 5, 5' i 5'' przed i po wymyciu składników szkodliwych.



Rys. 50. Próbka 5 mieszanki do podsadzki samozestalającej przed i po badaniu wymywalności substancji szkodliwych (właściwości próbek - tabele 25 i 26)



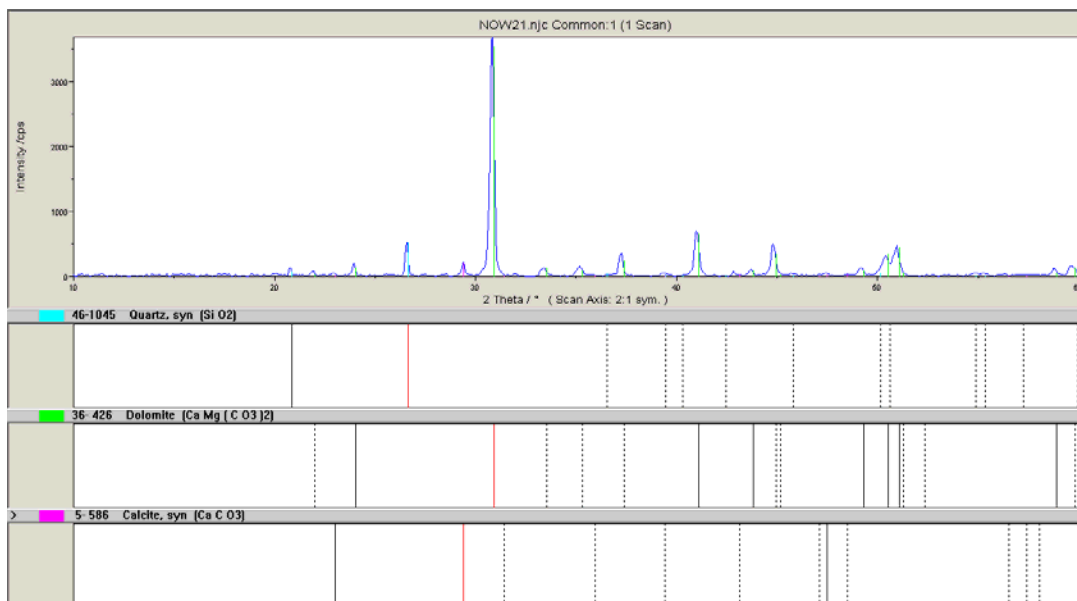
Rys.51. Próbka 5' mieszanki do podsadzki samozestalającej przed i po badaniu wymywalności substancji szkodliwych (właściwości próbek - tabele 25 i 26)



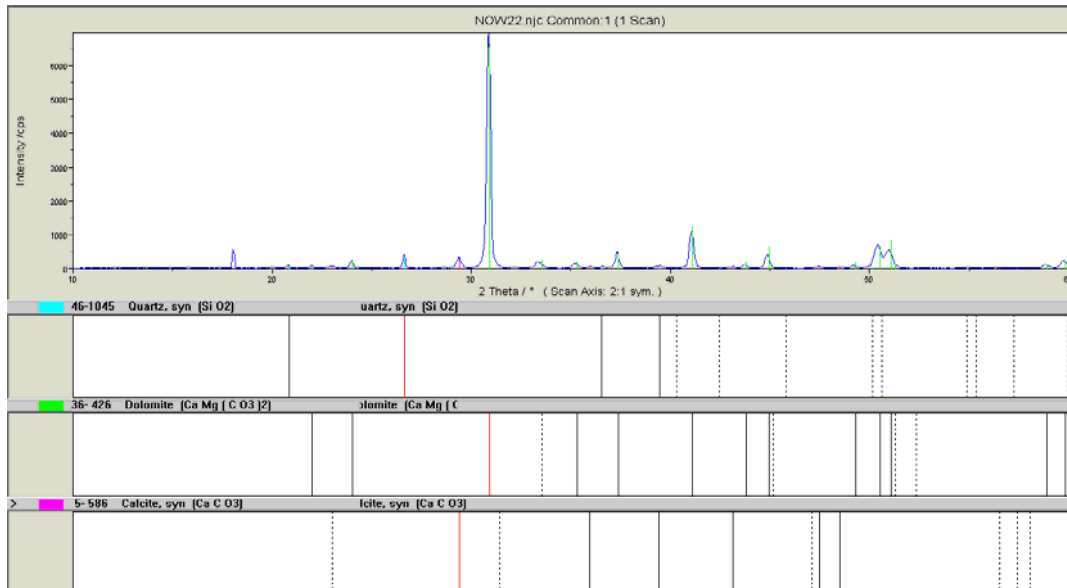
Rys. 52. Próbka 5'' mieszanki do podsadzki samozestalającej przed i po badaniu wymywalności substancji szkodliwych (właściwości próbek tabele - 25 i 26)

Na drodze analizy rentgenograficznej określono skład mineralny dla przedstawionych powyżej kompozytów, zarówno przed jak i po procesie wmywania substancji szkodliwych.

Przykładowy wynik badań próbki 5'' przedstawiono na rysunkach 53 i 54.



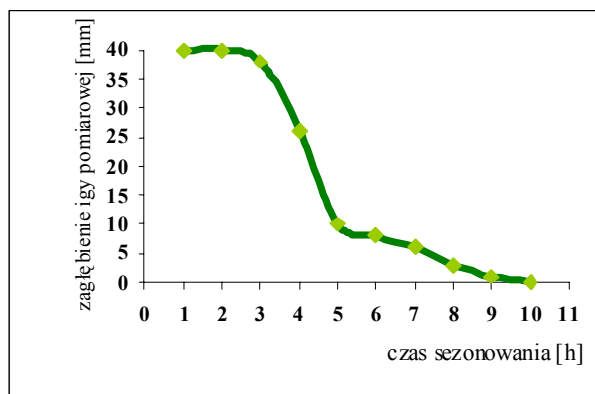
Rys. 53. Dyfraktogram próbki 5'' przed badaniem wymywalności substancji szkodliwych



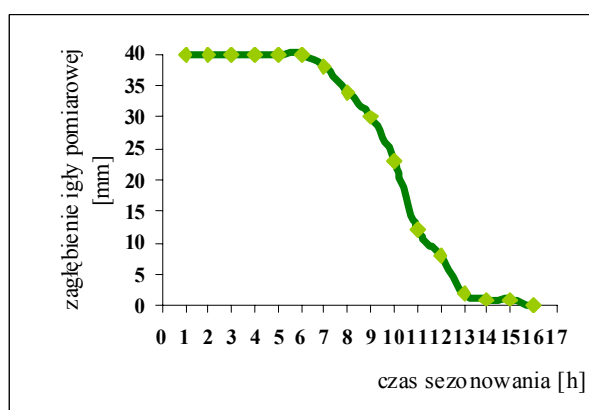
Rys. 54. Dyfraktogram próbki 5'' po badaniu wymywalności substancji szkodliwych

Niezależnie od uziarnienia zastosowanego odpadu poflotacyjnego wszystkie badane próbki zawierały wyłącznie: dolomit, kwarc oraz niewielkie ilości kalcytu. Nie stwierdzono zmian składu fazowego komponentów podczas badań wymywalności.

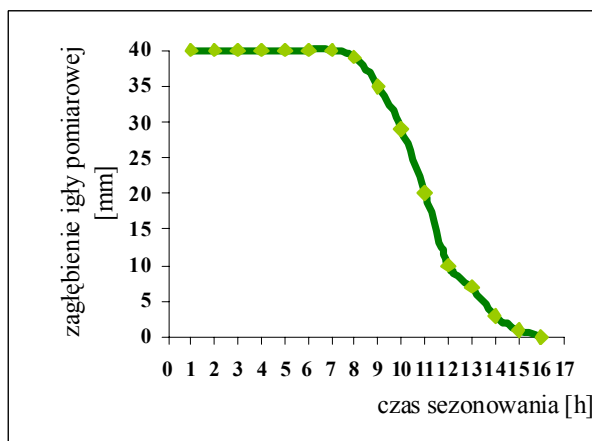
Na rysunkach 55-57 przedstawiono przebieg czasu wiązania dla próbek 5, 5', 5''.



Rys. 55. Przebieg wiązania próbki 5



Rys. 56. Przebieg wiązania próbki 5'



Rys. 57. Przebieg wiązania próbki 5''

Stwierdzono, że czas zestalania kompozytów zmieniał się od 10 do 16 godzin, w zależności od składu ziarnowego zastosowanych odpadów poflotacyjnych, przy czym najkrótszym czasem wiązania charakteryzowała się mieszanina z odpadami o uziarnieniu powyżej 0,25 mm.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że:

- dodatek błota pochromowego wyraźnie zwiększa wytrzymałość na ściskanie. Już niewielka ilość błota pochromowego (7%) powoduje jej czterokrotne zwiększenie. Na uwagę zasługują kompozyty sporządzone z błota pochromowego oraz drobnych frakcji odpadów poflotacyjnych,
- badania czasu wiązania wykazały, że błoto pochromowe pięciokrotnie skraca czas wiązania w porównaniu z mieszaninami bez jego dodatku,
- żadna z zaproponowanych mieszanin nie spełnia wymagań normy PN-93/G-11010 pod względem czasu wiązania, wmywania substancji szkodliwych oraz odczynu pH. Spełnione są jedynie wymagania dotyczące uziarnienia oraz wytrzymałości na ściskanie,
- przeprowadzone analizy chemiczne wymywalności substancji szkodliwych z badanych mieszanin nie wykazały obecności cynku, ołowiu i kadmu w odciekach wodnych. Jednakże w wyciągach tych stwierdzono znaczne stężenia chromu, co wyklucza możliwość ich zastosowania do sporządzania podsadzek zestalonych,
- znacznie przekroczona jest wartość odczynu pH, w stosunku do wartości normowych.

Pomimo korzystnego wpływu błota pochromowego na wytrzymałość i czas wiązania zaproponowanych materiałów podsadzkowych stwierdzono, że zaproponowane mieszaniny nie mogą być użyte do podsadzania wyrobisk górniczych.

6.4.4.3. Podsadzki z udziałem odpadów poflotacyjnych i popiołów lotnych

Następnie przystąpiono do badań nad sporządzaniem podsadzki zestalonej na bazie mieszanin odpadów poflotacyjnych, popiołów lotnych z elektrociepłowni (pełniących funkcję stabilizatora mieszanin podsadzkowych) i dodatków polepszających własności kompozytów. Badania te miały na celu określenie proporcji składników mieszanin podsadzkowych oraz ocenę otrzymanych kompozytów w aspekcie wymagań normowych.

Do badań użyto nisko-wapniowego popiołu lotnego z Elektrociepłowni „Kraków” oraz wysoko-wapniowego z Elektrowni „Turów” oraz dodatków polepszających właściwości kompozytów w postaci tlenku wapnia (dla uaktywnienia popiołów) i upłynniaczy – Silipon RN 8018 (*ethoxylated fatty alcohol*) i Melapret AAS – 100 (siarkowana żywica melaminowo-formaldehydowa).

Udziały masowe poszczególnych składników testowanych kompozytów ilustrują tabele 27 i 28. Dalszy tok postępowania mającego na celu określenie przydatności tych próbek był analogiczny do opisanego powyżej.

Tabela 27. Skład kompozytów oraz wyniki badań wytrzymałości na ściskanie mieszanek z udziałem popiołów lotnych z Elektrociepłowni „Kraków”

Numer próbki	Masowy udział składników stałych [%]					Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]
	Popiół lotny	Odpady poflotacyjne	CaO	Silipon RN 8018	Melapret AAS - 100	
1.	20	80	0	0	0	pN
2.	20	79	1	0	0	pN
3.	20	79	0	1	0	pN
4.	20	79	0	0	1	pN
5.	24	75	0	1	0	pN
6.	24	75	0	0	1	pN
7.	24,5	75	0	0,5	0	pN
8.	24,5	75	0	0	0,5	0,55
9.	24,75	75	0	0,25	0	pN
10.	24,75	75	0	0	0,25	0,6
11.	27	70	3	0	0	0,7
12.	28	70	2	0	0	0,6
13.	29	70	1	0	0	pN
14.	30	70	0	0	0	pN
15.	30	69	1	0	0	pN
16.	30	69	0	1	0	pN
17.	30	69	0	0	1	pN
18.	40	60	0	0	0	pN
19.	40	59	1	0	0	pN
20.	40	59	0	1	0	pN
21.	40	59	0	0	1	0,8
22.	50	50	0	0	0	1,0
23.	60	40	0	0	0	pN
24.	100	0	0	0	0	0,9

pN – poniżej wymagań normy

Tabela 28. Skład kompozytów oraz wyniki badań wytrzymałości na ściskanie mieszanek z udziałem popiołów lotnych z Elektrowni „Turów”

Numer próbki	Masowy udział składników stałych [%]					Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]
	Popiół lotny	Odpady poflotacyjne	CaO	Silipon RN 8018	Melapret AAS - 100	
1.	15	85	0	0	0	0,85
2.	22	75	3	0	0	2,6
3.	23	75	2	0	0	2,5
4.	24	75	1	0	0	2,3
5.	24	75	0	1	0	2,6
6.	24	75	0	0	1	1,1
7.	24,5	75	0	0,5	0	2,7
8.	24,5	75	0	0	0,5	1,0
9.	24,75	75	0	0,25	0	2,6
10.	24,75	75	0	0	0,25	1,0
11.	25	75	0	0	0	2,45
12.	30	70	0	0	0	3,1
13.	35	65	0	0	0	3,6
14.	35	65	0	0	0	3,9

Stwierdzono, że szczególnie korzystnymi właściwościami wytrzymałościowymi charakteryzują się kompozyty z zastosowaniem wysoko-wapniowych popiołów lotnych Elektrowni „Turów”. Ze względu na wytrzymałość mechaniczną testowane materiały podsadzkowe spełniają wymagania normy PN-93/G-11010. Najniższą wytrzymałością na ściskanie charakteryzowała się mieszanka o składzie: 15% popiołu lotnego i 85% odpadów poflotacyjnych, a najwyższą mieszanka zawierająca 35% popiołu lotnego i 65% odpadów poflotacyjnych. Otrzymane wyniki wskazują na wzrost wytrzymałości kompozytów wraz ze wzrostem udziału w nich popiołów lotnych.

Ponadto stwierdzono, że dodatek niewielkich ilości upłynniaczy poprawia właściwości reologiczne podsadzek, co jest bardzo istotne z względu na jej transport w rurociągach. Zastosowanie upłynniaczy wpływa również na zmniejszenie ilości wody zarobowej, co wpływa na obniżenie ilości odcieków z kompozytów podsadzkowych.

W związku z powyższym, dalsze badania właściwości fizyko-chemicznych kompozytów ograniczone zostały do mieszanek zawierających w swym składzie popiół lotny z Elektrowni „Turów”. Zakres tych badań obejmował wykonanie wyciągów wodnych z wykonanych kompozytów i badanie w zakresie: pH, zawartości metali ciężkich (Zn, Pb, Cd, Fe), zawartości chlorków, siarczanów i ChZT (dla wybranych próbek). Zawartość badanych pierwiastków oznaczano metodą ASA.

Wyniki z tej serii pomiarów zamieszczono w tabeli 29.

Tabela 29. Analizy wyciągów wodnych z kompozytów z udziałem odpadów poflotacyjnych oraz popiołów lotnych z Elektrowni „Turów” w porównaniu z wartościami normowymi (numeracja próbek zgodna z tabelą 28)

Wskaźnik	Jednostka	Próbka nr 1	Próbka nr 2	Próbka nr 3	Próbka nr 7	Próbka nr 10	Próbka nr 11	Próbka nr 12	Próbka nr 13	Wymywalność zanieczyszczeń według PN-93/G-11011
pH		7,25	7,15	7,62	7,12	10,35	10,02	7,27	7,50	6,0-12,0
Fe	mg/dm ³	0,14	0,2	0,15	0,09	0,15	0,16	0,08	0,11	10
Pb	mg/dm ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,2
Zn	mg/dm ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,14	0,5
Cd	mg/dm ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1
ChZT	mgO ₂ /dm ³	35,8	31,5	28,6	38,9	29,7	47,3	19,6	54,1	150

Badania wskazują, że proponowane kompozyty podsadzkowe nie stanowią zagrożenia dla wód podziemnych. Niezależnie od udziału składników w proponowanych

próbek ilość wymywanych metali, takich jak: żelazo, ołów, cynk i kadm mieszczą się w granicach dopuszczalnych przez normę PN-93/G-11011.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że korzystniejsze właściwości wytrzymałościowe uzyskuje się dla mieszanek odpadów poflotacyjnych z popiołami wysoko-wapniowymi. Dla wszystkich badanych próbek uzyskano wartości wytrzymałości na ściskanie wyższe od wartości dopuszczalnych określonych przez normę PN-93/G-11010. Wzrost udziału popiołów lotnych w testowanych spoiwach prowadzi do wzrostu ich wytrzymałości. Odcieki z otrzymanych kompozytów spełniają wymagania powyższej normy w zakresie pH i dopuszczalnych zawartości żelaza, ołowiu, cynku i kadmu. Dodatek upłynniacza przyspiesza rozpoczęcie procesów wiązania i wydłuża je w czasie.

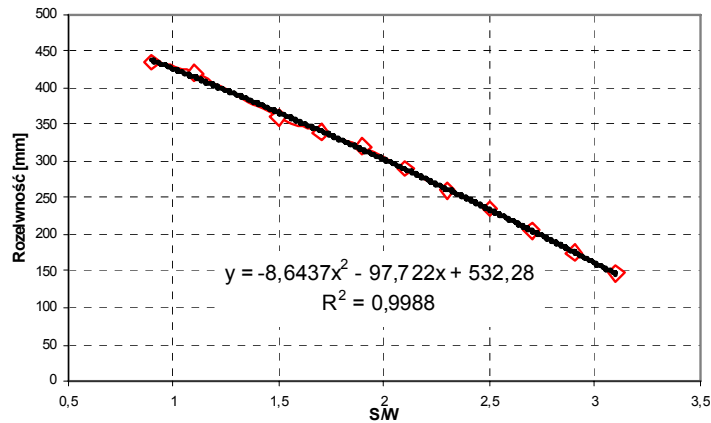
Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje można stwierdzić, że kompozyty zawierające odpady poflotacyjne oraz popioły lotne mogą być stosowane do podsadzania wyrobisk, pod warunkiem zachowania odpowiednich proporcji mieszanin, tak aby nie następowało ich wtórne upłynnianie.

6.4.4.4. Nowe technologie gospodarczego wykorzystania odpadów poflotacyjnych do podsadzek w aspekcie LCA i BAT

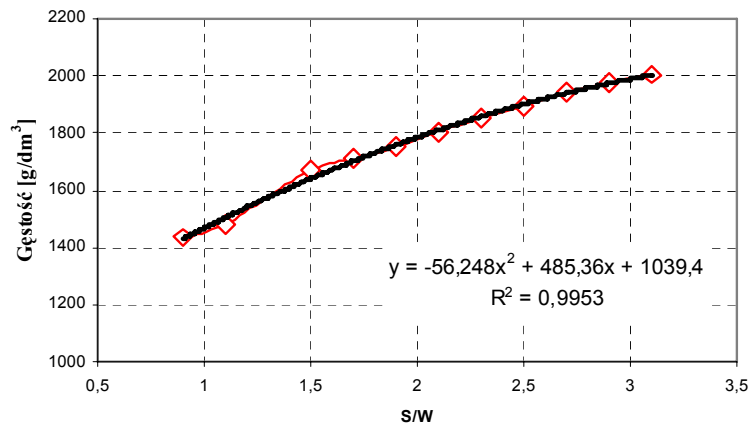
W niniejszym rozdziale skoncentrowano się na analizie wyników dotyczących podsadzek samozestalających. Wyniki zamieszczone w tym rozdziale pochodzą z prac, których celem było przeprowadzenie analiz właściwości mieszanin do podsadzki samozestalającej z udziałem odpadów poflotacyjnych, popiołów lotnych i środków wiążących [Palarski i in. a, Palarski i in. b, Palarski i in. c, Palarski i in. d, Herzig 2005]. Zaproponowane rozwiązania otrzymywania podsadzki samozestalającej z udziałem odpadów poflotacyjnych, w stosunku do receptur opracowanych w niniejszej pracy, różnią się zawartością poszczególnych składników mieszanin podsadzkowych oraz ich pochodzeniem. Na ogół parametry jakościowe zastosowanych materiałów podsadzkowych mają zbliżone właściwości. Poniżej przedstawiono wybrane wyniki badań, prowadzonych przez pracowników Politechniki Śląskiej, w ramach projektu celowego [Sprawozdanie z projektu celowego nr 6T12 2004 C/06378]. W połączeniu z wynikami przedstawionymi w poprzednich rozdziałach, będą one przedmiotem do dalszych rozważań w analizie BAT sposobów wykorzystania odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebionka” S.A. do wytwarzania podsadzek.

Na rysunkach 58-60 umieszczono zależności pomiędzy cechami fizycznymi takimi jak: rozlewność, gęstość i wodorządność, które decydują o właściwościach migracyjnych i penetracyjnych mieszanin podsadzkowych. Mieszaniny te powinny cechować się możliwie

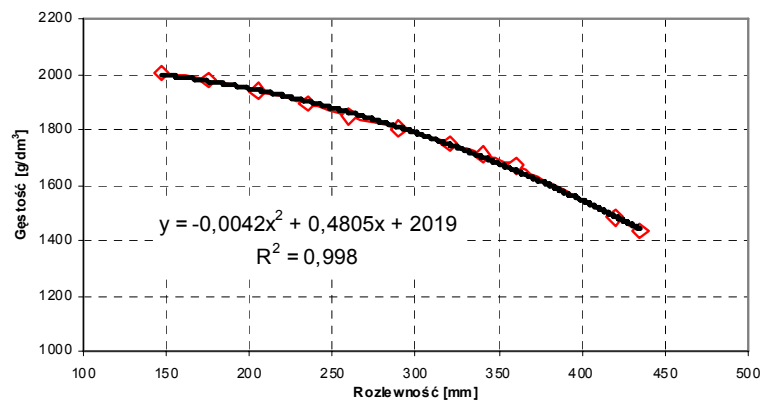
wysokim zagęszczeniem, minimalną ilością wody nadosadowej, korzystnymi właściwościami transportowymi i fizykomechanicznymi.



Rys. 58. Zależność rozlewności zawodnionych odpadów poflotacyjnych od stosunku masowego suchej masy odpadów do masy wody zarobowej (S/W) [Palarski i in. b]



Rys. 59. Zależność gęstości zawodnionych odpadów poflotacyjnych od stosunku masowego suchej masy odpadów do masy wody zarobowej (S/W) [Palarski i in. b]



Rys. 60. Zależność gęstości od rozlewności zawodnionych odpadów poflotacyjnych [Palarski i in.b]

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że udział środka wiążącego w stosowanej mieszance dla uzyskania wymaganych przez normę parametrów stawianych

podszadkom samozestalającym powinien wynosić minimum 4% wag. Ponadto stwierdzono, że mieszaniny z udziałem spoiw charakteryzują się lepszymi właściwościami fizyko-mechanicznymi niż mieszaniny z udziałem cementu. Dodatek popiołów lotnych oraz popiołów modyfikowanych do mieszanin zawadnionych odpadów poflotacyjnych i środka wiążącego w badanych zakresach ich udziałów masowych nie powodował polepszenia ich właściwości fizyko-mechanicznych, a w niektórych przypadkach wpływało nawet niekorzystnie. Użycie środka żelującego powodowało znaczące pogorszenie parametrów wytrzymałościowych mieszanin.

Biorąc powyższe pod uwagę, za najkorzystniejsze do wykorzystania w technologiach górniczych uznano hydromieszanki sporządzone z zawadnionych odpadów poflotacyjnych o rozlewności 210 mm [Palarski i in. a, Palarski i in. b, Palarski i in. c, Palarski i in. d, Herzig 2005]. W tabeli 30 przedstawiono składy hydromieszanki do podszadzki samozestalającej o rozlewności 210 mm (B210) oraz wyniki badań rozlewności i gęstości. Przedstawione w tabelach popioły oznaczone symbolami A i B to popioły modyfikowane, C to popiół z kotła fluidalnego, D - popiół z produktami półsuchego odsiarczania spalin (ze względu na ochronę danych nie podano nazw ani źródeł pochodzenia popiołów). W tabelach 31 i 32 zamieszczono wyniki badań czasu tężenia i wiązania mieszanin.

Tabela 30. Skład mieszanin sporządzonych z zawadnionych odpadów B210 z udziałem innych komponentów oraz wyniki badań ich rozlewności i gęstości [Palarski i in. d]

Oznaczenie próby	Skład mieszaniny (udziały masowe)			Rozlewność [mm]	Gęstość [kg/dm ³]
	Odpad Z.G. „Trzebionka”	Spoivo „S”	Inny dodatek		
6	95% B210	3%	2% Popiół D	145	1960
7			2% Popiół B	145	1950
S1			2% Popiół A	150	1978
P1			2% Popiół C	128	1950
S2	95% B210	4%	1% Popiół A	140	1970
S3			1% Popiół B	140	1960
S4			1% Popiół D	140	1965
P2			1% Popiół C	136	1955
S5		5%	-	145	1965
Dane wyjściowe	93% B210	3%	4%		
k1	92,08	2,97	4,95 Popiół B	95	1980
k2	87,74	2,83	9,43 Popiół A	100	1950
k3	90,29	2,91	6,80 Popiół D	95	1950
P3	93,00	3,00	4,0 Popiół C	95	1955
Dane wyjściowe	92% B210	5%	3%		
k4	92,00	5,00	3,0 Popiół B	95	1950
k5	89,32	4,85	5,83 Popiół A	100	1970
k6	90,94	4,94	4,12 Popiół D	100	1965
P4	92,0	5,00	3,0 Popiół C	92	1980

Tabela 31. Czas tężenia mieszanin sporządzonych z zawadnionych odpadów B210 z udziałem innych komponentów [Palarski i in. d]

Oznaczenie próby	Nośność mieszaniny [MPa] po czasie [doby]															
	1	2	3	4	5	6	7	8	11	12	13	14	15	19	21	23
6	0,005	0,018	0,02	0,025	0,03	0,045	0,07	0,08	0,12	0,18	0,2	0,25	0,3	0,4	0,45	0,5
7	0,05	0,11	0,15	0,18	0,215	0,27	0,4	0,5								
S1	0,03	0,2	0,36	0,42	0,45	0,5										
P1	0,01	0,12	0,025	0,045	0,1	0,25	0,35	0,4	0,5							
S2	0,05	0,2	0,46	0,5												
S3	0,03	0,18	0,45	0,5												
S4	0,02	0,08	0,1	0,15	0,4	0,5										
P2	0,02	0,05	0,1	0,25	0,5											
S5	0,07	0,5														
k1	0,00	0,015	0,05	0,07	0,072	0,18	0,25	0,3	0,4	0,45	0,5					
k2	0,035	0,1	0,16	0,2	0,25	0,35	0,5									
k3	0,01	0,02	0,035	0,05	0,06	0,1	0,12	0,16	0,26	0,4	0,5					
P3	0,01	0,012	0,015	0,025	0,06	0,1	0,15	0,25	0,4	0,5						
k4	0,015	0,08	0,25	0,4	0,5											
k5	0,03	0,35	0,5													
k6	0,035	0,05	0,07	0,1	0,25	0,5										
P4	0,01	0,045	0,18	0,4	0,5											

Tabela 32. Czas wiązania mieszanin sporządzonych z zawadnionych odpadów B210 z udziałem innych komponentów [Palarski i in. d]

Oznaczenie próby	Zagłębienie igły Vicata [mm] po czasie [doby]																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	11	12	13	14	15	19	21	23	25	28
6	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	38	36	35
7					40	38	25	16	13	10	8	3	0					
S1					40	37	22	4	1	0								
P1					40	39	36	28	22	15	8	2	0					
S2	40	38	30	4	2	0												
S3		40	38	2	0													
S4				40	38	36	25											
P2			40	36	22	3	0	6	2	0								
S5	40	38	24	2	0													
k1								40	38	32	25	18	15	8	0			
k2				40	36	28	25	14	2	0								
k3								40	38	34	30	26	18	15	6			
P3								40	38	38	28	21	16	2	0	0		
k4			40	38	30	2	0											
k5		40	38	2	0													
k6				40	38	24	15	4	2	0								
P4			40	38	18	2	0											

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie, rozmakalności oraz ilości wody nadosadowej dla mieszanin sporządzonych na bazie zawadnionych odpadów z Z.G. „Trzebionka” S.A. z udziałem spoiwa oraz innych komponentów podano w tabelach 33-35.

Tabela 33. Wytrzymałość na ściskanie mieszanin sporządzonych z zawadnionych odpadów B210 z udziałem innych komponentów [Palarski i in. d]

Oznaczenie próby	Skład mieszaniny (udziały masowe)			Wytrzymałość R_c [MPa]		
	Odpad Z.G. „Trzebieonka”	Spoivo „S”	Inny dodatek	7 dni	14 dni	28 dni
6 7 S1 P1	95% B210	3%	2% Popiół D	plast.	plast.	0,17
			2% Popiół B	plast.	plast.	0,35
			2% Popiół A	plast.	0,17	0,32
			2% Popiół C	plast.	plast.	
S2 S3 S4 P2 S5	95% B210	4%	1% Popiół A	0,23	0,34	0,57
			1% Popiół B	0,25	0,37	0,56
			1% Popiół D	0,18	0,33	0,53
			1% Popiół C	0,12	0,40	
		5%	-	0,28	0,35	0,43
Dane wyjściowe	93% B210	3%	4%			
k1 k2 k3 P3	92,08 87,74 90,29 93,00	2,97 2,83 2,91 3,00	4,95 Popiół B 9,43 Popiół A 6,80 Popiół D 4,0 Popiół C	plast. plast. plast. plast.	0,12 0,24 0,13 0,07	0,22 0,45 0,26
Dane wyjściowe	92% B210	5%	3%			
k4 k5 k6 P4	92,00 89,32 90,94 92,00	5,00 4,85 4,94 5,00	3,0 Popiół B 5,83 Popiół A 4,12 Popiół D 3,0 Popiół C	plast. 0,46 plast. 0,25	0,67 0,79 0,64 0,80	1,19 0,93 1,04

Tabela 34. Rozmakalność mieszanin sporządzonych z zawadnionych odpadów B210 z udziałem innych komponentów [Palarski i in. d]

Oznaczenie próby	Skład mieszaniny (udziały masowe)			Wytrzymałość R_c [MPa]	
	Odpad Z.G. „Trzebieonka”	Spoivo „S”	Inny dodatek	Przed moczeniem	Po 24 h moczenia
6 7 S1 P1	95% B210	3%	2% Popiół D	0,17	0,16
			2% Popiół B	0,35	0,16
			2% Popiół A	0,32	0,21
			2% Popiół C		
S2 S3 S4 P2 S5	95% B210	4%	1% Popiół A	0,57	0,39
			1% Popiół B	0,56	0,48
			1% Popiół D	0,53	0,51
			1% Popiół C		
		5%	-	0,43	0,42
Dane wyjściowe	93% B210	3%	4%		
k1 k2 k3 P3	92,08 87,74 90,29 93,00	2,97 2,83 2,91 3,00	4,95 Popiół B 9,43 Popiół A 6,80 Popiół D 4,0 Popiół C	0,22 0,45 0,26	0,18 0,35 0,25
Dane wyjściowe	92% B210	5%	3%		
k4 k5 k6 P4	92,00 89,32 90,94 92,00	5,00 4,85 4,94 5,00	3,0 Popiół B 5,83 Popiół A 4,12 Popiół D 3,0 Popiół C	1,19 0,93 1,04	0,89 0,91 1,01

Tabela 35. Ilość wody nadosadowej w mieszaninach sporządzonych z zawadzionych odpadów B210 z udziałem innych komponentów [Palarski i in. d]

Oznaczenie próby	Skład mieszaniny (udziały masowe)			Rozlewność [mm]	Ilość wody nadosadowej [%]
	Odpad Z.G. „Trzebionka”	Spoivo „S”	Inny dodatek		
6	95% B210	3%	2% Popiół D	145	2,5
7			2% Popiół B	145	2,0
S1			2% Popiół A	150	1,5
P1			2% Popiół C	128	1,68
S2	95% B210	4%	1% Popiół A	140	1,0
S3			1% Popiół B	140	1,0
S4			1% Popiół D	140	1,1
P2			1% Popiół C	136	1,35
S5		5%	-	145	1,5
Dane wyjściowe	93% B210	3%	4%		
k1	92,08	2,97	4,95 Popiół B	95	1,7
k2	87,74	2,83	9,43 Popiół A	100	1,2
k3	90,29	2,91	6,80 Popiół D	95	1,5
P3	93,00	3,00	4,0 Popiół C	95	1,58
Dane wyjściowe	92% B210	5%	3%		
k4	92,00	5,00	3,0 Popiół B	95	0,99
k5	89,32	4,85	5,83 Popiół A	100	0,65
k6	90,94	4,94	4,12 Popiół D	100	1,25
P4	92,00	5,00	3,0 Popiół C	92	1,26

Ostatecznie zaproponowane składy masowe mieszanin oraz ich rozlewności i gęstości przedstawiono w tabeli 36.

Tabela 36. Hydromieszaniny wytwarzane z odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebionka” S.A. proponowane do wykorzystania w technologiach górniczych [Palarski i in. d]

Skład mieszaniny (udziały masowe) [%]		Rozlewność [mm]	Gęstość [kg/dm ³]
Zawadnione odpady o rozlewności 210 mm	Suche spoivo		
96	4	195	1,951
95	5	180	1,955
94	6	172	1,959
92	8	167	1,967

Zaproponowane mieszaniny charakteryzują się rozlewnościami pozwalającymi zapewnić dobre parametry transportowe. Gęstość tych mieszanin zawiera się w przedziale od 1,951 kg/dm³ przy 4% udziale spoiva, do 1,967 kg/dm³ przy udziale spoiva 8%.

Wybrane mieszaniny charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami wiążącymi. Wymaganą wartość nośności 0,5 MPa wszystkie mieszaniny osiągają po 2 dniach sezonowania w komorze klimatycznej. Koniec wiązania następuje najpóźniej po 4 dniach (mieszanina z najmniejszym 4%-wym udziałem spoiva). Dla mieszaniny z udziałem 8% spoiva koniec wiązania następuje już po 2 dniach.

Mieszaniny zawadnionych odpadów poflotacyjnych z udziałem spoiwa w ilości 4-8% charakteryzują się stosunkowo wysoką, jak na hydromieszaniny wykorzystywane w technologiach górniczych, wytrzymałością na ściskanie. Wraz ze wzrostem udziału spoiwa w mieszaninie wytrzymałość rośnie. Po 7 dniach sezonowania w komorze klimatycznej mieszaniny w zależności od udziału spoiwa charakteryzują się wytrzymałością 0,38-0,58 MPa, natomiast po 14 dniach 0,51-1,58 MPa. Po 28 dniach sezonowania wytrzymałość na ściskanie wzrasta do wartości 0,58-2,24 MPa. Z doświadczeń wynika, że należy spodziewać się dalszego wzrostu wytrzymałości w dłuższym okresie sezonowania.

Zaproponowane w pracy [Palarski i in. b] mieszaniny sporządzone z zawadnionych odpadów poflotacyjnych z udziałem spoiwa w ilości 4-8%, po 28 dniach zestalania w komorze klimatycznej poddane 24 godzinnemu nawilżaniu wodą, charakteryzują się wystarczającą odpornością na rozmakanie. W wyniku nawilżania wodą spada wytrzymałość mieszanin na ściskanie w porównaniu z mieszaninami bez rozmakania w przedziale 21-53%. Wielkość spadku wytrzymałości jest ściśle związana z udziałem spoiwa w mieszaninie.

Powyższe wyniki zostały wykorzystane przy wdrożeniu w Z.G. „Trzebionka” S.A. Obok wyników badań mieszanin podsadzkowych wykonanych w ramach poniższej pracy stanowią one główne źródło danych do analizy BAT i LCA gospodarczego wykorzystania odpadów poflotacyjnych do wytwarzania podsadzek.

ANALIZA LCA I BAT

Rozdział VII

MODELE ZARZĄDZANIA ODPADAMI

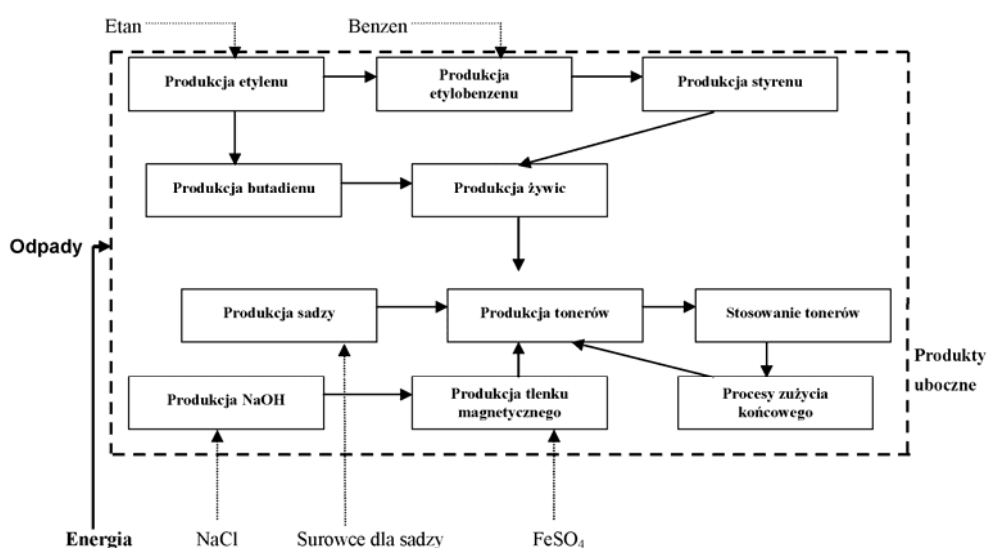
7.1. Zasady konstrukcji modeli zarządzania środowiskiem

W rozdziale 4 opisano analizę cyklu życia LCA. Modele cyklu życia sporządza się w drugim etapie analizy – fazie Life Cycle Inventory (LCI). Wówczas również definiuje się i gromadzi dane dla procesów jednostkowych i jednostki funkcjonalnej (funkcyjnej). W efekcie powstaje schemat lub drzewo procesowe badanych technologii lub wybranych ich etapów, dla których ustalany jest odpowiedni zestaw wejść i wyjść. Przed przystąpieniem do tej fazy analizy należy zwrócić uwagę na następujące jej aspekty [Guinee 2002, Sarja 2002]:

- LCA zajmuje się kompleksowymi, szeroko rozumianymi powiązaniem przemysłu, rolnictwa, indywidualnych gospodarstw domowych i zarządzania odpadami obejmujących swym zasięgiem różne obszary i różne, często bardzo długie okresy czasu. Mechanizmy rządzące tymi działaniami mają naturę zarówno techniczną, ekonomiczną, społeczną, jak i kulturową i polityczną. Aspekty te zawsze są ze sobą ściśle powiązane i wzajemnie na siebie oddziałują. Opisujące je związki matematyczne są najczęściej nieliniowe i dynamiczne. W analizie cyklu życia nie istnieją „modele rzeczywiste” i każdy model LCI wprowadza wiele mniejszych czy większych uproszczeń.
- Z punktu widzenia ekonomii i technologii, nie ma dwóch różnych produktów, które opisane i powiązane typowymi procesami, na skutek przeprowadzenia analizy ich cykli życia, dałyby identyczne wyniki. Aby zatem dla porównania poszczególnych procesów skoncentrować LCA na poszczególnych funkcjach systemów i ich cyklach życia, należy przeprowadzić wyodrębnienie „części” cyklu życia (np. pojedynczego procesu produkcyjnego) ze złożonego kompleksu powiązań. Taka procedura wyodrębnienia indywidualnego cyklu życia wymaga przede wszystkim określenia systemu powiązań procesów i odpowiedniej procedury alokacji. W przypadku wystąpienia trudności w tej procedurze można zastosować opcję włączenia wszystkich podobnych procesów do bardziej zagregowanego układu (np. poprzez opracowanie odpowiednich schematów procesu).

Prawidłowo skonstruowany modelowy schemat procesu przedstawiono na rysunku 61 [Ahmadi et al. 2003]. Powinien on posiadać:

- określoną jednostkę funkcjonalną,
- określone w ramach inwentaryzacji:
 - wskaźniki zużycia na jednostkę funkcjonalną dla produktów układów wymienionych w systemie,
 - wskaźniki zużycia surowców na wejściu i produktów ubocznych na wyjściu,
 - ilości odpadów na wyjściu z recyklingiem (i/lub bez),
- jeśli wskaźniki zużycia materiałów są wątpliwe, należy sprawdzić, czy mają one znaczący udział w oddziaływaniu na środowisko. Można też próbować zastąpić nieznaną wskaźnik podobnym znanym z tej samej grupy.



Rys. 61. System dla cyklu życia tonera kserograficznego wg [Ahmadi et al. 2003]

Do analizy LCI mogą być przydatne różne bazy danych, w tym w szczególności Ecoinvent [Ecoinvent Centre]. Baza ta zawiera 1170 procesów charakteryzujących mogące zajść przemiany energetyczne, 760 procesów charakteryzujących zużycie materiałów, 254 procesów charakterystycznych dla rolnictwa, 102 dla systemów transportu, 267 dla zarządzania odpadami, itp.

Jeśli nie wszystkie szczegóły cyklu życia wyrobu są znane i szereg z nich jest tylko szacowany, co zdarza się często, lepiej rozpocząć analizę od szacunków, a potem poszukiwać do nich danych źródłowych. Pominięcie materiału czy procesu z powodu braku wskaźnika jest dopuszczalne tylko wtedy, gdy wiadome jest, że ich szacowany udział procentowy jest bardzo mały [Goedkoop 2001].

LCA jest metodą iteracyjną, a więc w miarę gromadzenia informacji zakres badań może ulegać modyfikacji. Wykonanie analizy wrażliwości i zmiana wytyczonych pierwotnie granic systemu pozwala wykluczyć mało istotne dla całego procesu dane i skoncentrować się jedynie na znaczących. Pozwala to przesunąć i uściślić granice systemu.

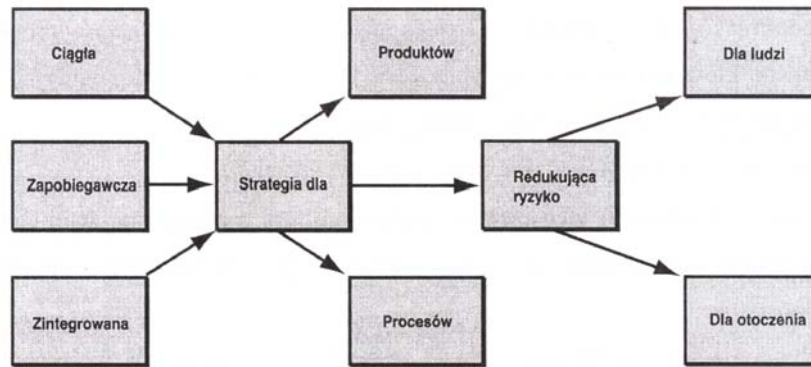
Analiza powinna obejmować wszystkie procesy cyklu życia w układzie „od kołyski do grobu” (*from cradle to grave*). W praktyce jest to niemożliwe i część strumieni przepływów należy wyeliminować, czego dokonuje się według określonych kryteriów eliminacji [Goedkoop 2001]. Nordic Guidelines on Life Cycle Assessment [Lindfors et al. 1995] podaje trzy założenia eliminacji strumieni przepływów:

- można wyeliminować pierwotnie zdefiniowane nadmiarowe procesy ujęte w cyklu życia,
- można wyeliminować zdefiniowane pierwotnie przepływy na wejściu związane z każdym indywidualnym procesem, przez ustalenie granicznego progu procentowego dla udziału danego przepływu masowego w całości przepływów wejściowych,
- można wyeliminować nadmiarowe przepływy na wejściu związane z procesem jednostkowym, gdy przepływ ten jest mniejszy od pewnego procentowego udziału w całkowitej masie przepływów danego systemu (zmodyfikowana wersja drugiego założenia).

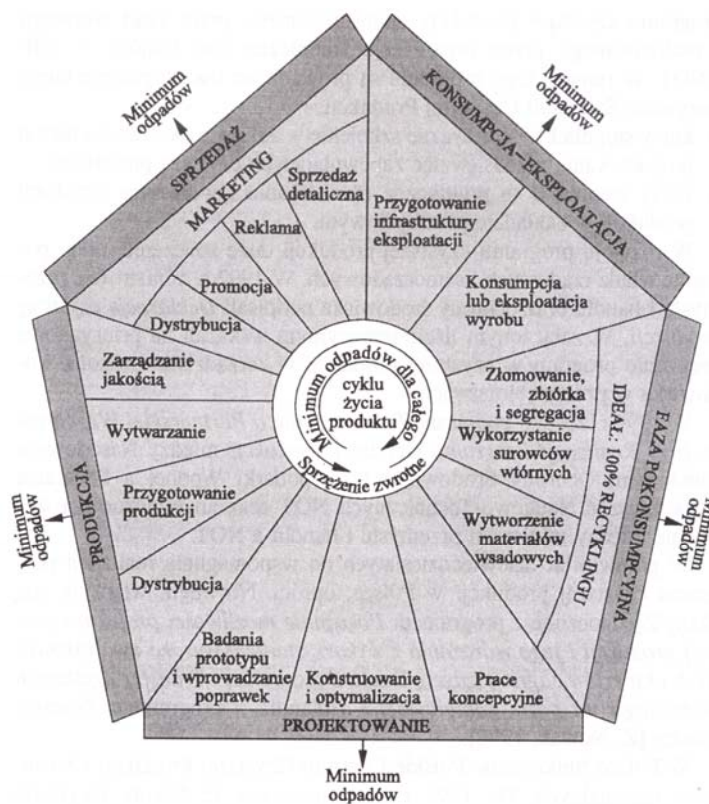
Model przedstawiający aktualnie prowadzoną działalność produkcyjną Z.G. „Trzebionka” S.A. jest zwany „modelem zapobiegania” [Kowalski, 1998]. Opracowanie i wdrożenie tego modelu miało na celu modyfikację technologii poprzez wprowadzenie nowego węzła odmagniezowania blendy. Wspomaga on procesy pozyskiwania koncentratów i ułatwia późniejsze jej wykorzystanie w przemyśle. Z.G. „Trzebionka” S.A. jako jedne z pierwszych zakładów w Europie zastosowały tego typu procesy.

Przy konstrukcji proponowanego modelu zarządzania odpadami w Z.G. „Trzebionce” S.A. wykorzystano metodykę czystszej produkcji.

„Czystsza produkcja” (*Cleaner production*) według definicji Programu Narodów Zjednoczonych do spraw Ochrony Środowiska (*United Nations Environmental Programme - UNEP*) [Cleaner Production 1996, What is..., 1994] oznacza ciągle stosowanie zintegrowanej strategii zapobiegania zanieczyszczaniu środowiska naturalnego w odniesieniu do procesów wytwórczych, produktów i usług. Pozwala to na zwiększenie sprawności technologii przy równoczesnej redukcji ryzyka dla ludzi i środowiska naturalnego we wszystkich fazach cyklu życia produktu [Nowak 2001, Nowak 1997, What is... 1994, Blonk et al. 1997]. Ideę czystszej produkcji obrazują rysunki 62 i 63.



Rys. 62. Schemat definicji czystszej produkcji wg UNEP [Nowak 2001, What is..., 1994, Blonk et al. 1997]

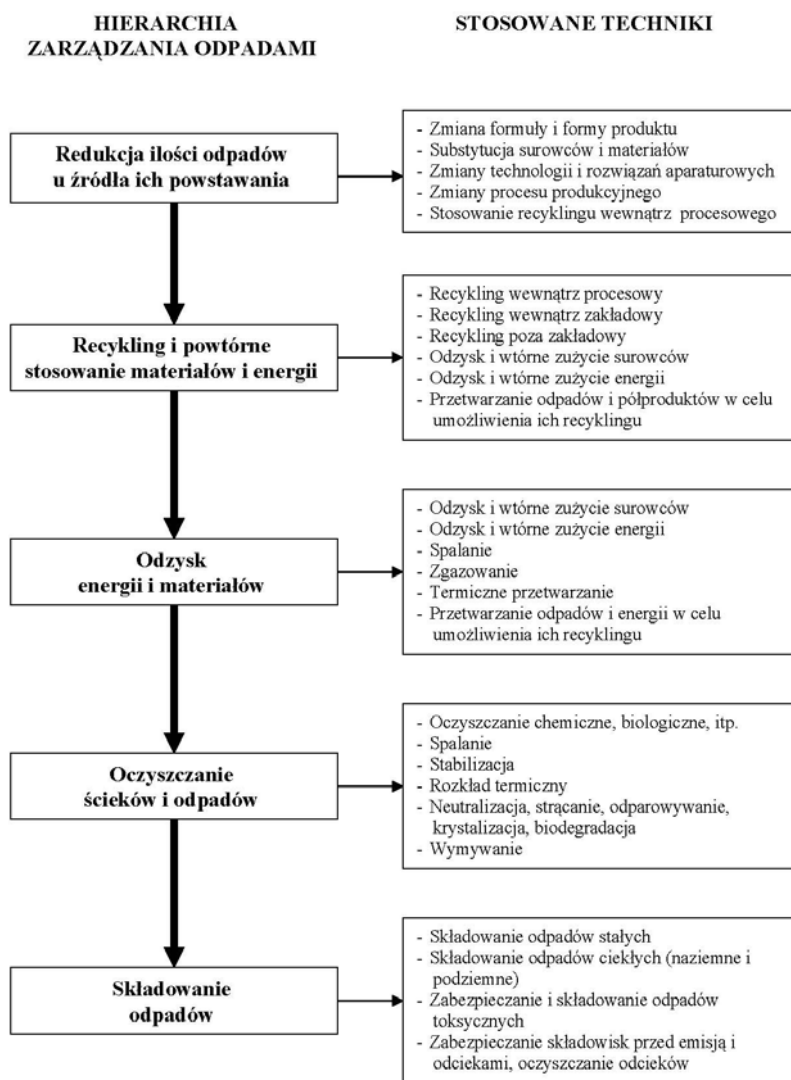


Rys. 63. Koncepcja czystszej produkcji w analizie cyklu życia produktu [Poskrobko 1998, Palicki 1997]

Cele czystszej produkcji są osiągnięte nie tylko przez zmiany czy usprawnienia w technologii, ale też przez zmianę sposobu myślenia o problemach ekologicznych i ich powiązaniach z gospodarką.

Techniki czystszej produkcji stosuje się do całego cyklu życia a najważniejszą z nich jest zapobieganie zanieczyszczeniu środowiska naturalnego. W tym celu stosuje się technologie chroniące zasoby surowców i energii, eliminujące surowce toksyczne oraz powodujące redukcję ilości i zmniejszenie toksyczności wszystkich typów odpadów.

Poszczególne opcje zapobiegania zanieczyszczeniu środowiska tworzą hierarchię przedstawioną na rysunku 64 [Kowalski 1998].



Rys. 64. Hierarchia zapobiegania zanieczyszczeniu i stosowane techniki zarządzania odpadami [Kowalski 1998]

Redukcja ilości odpadów u źródła ich wytwarzania jest priorytetem w hierarchii opcji zapobiegania powstawaniu zanieczyszczeń, który pozwala na ograniczenie ilości wytwarzanych odpadów. Ogranicza się w ten sposób konieczność dalszego zarządzania odpadami (łącznie z transportem czy magazynowaniem). Redukcja odpadów u źródła pozwala również na zapobieganie przenoszeniu zanieczyszczeń z jednego obszaru środowiska do drugiego. Opcja ta jest korzystna nie tylko pod względem zabezpieczenia rozwoju i normalnego funkcjonowania ludzi i środowiska naturalnego, ale również jest często efektywna ekonomicznie. Poprawa warunków finansowych polega na uzyskiwaniu realnych zysków bezpośrednich, wynikających ze zmniejszenia kosztów wytwarzania, opłat prawnych,

czy ograniczania kosztów gospodarki odpadami. Dodatkowo zastosowanie redukcji u źródła poprawia konkurencyjność rynkową firmy, związaną z niższymi kosztami produkcji a nawet jej wizerunku społecznego.

W tabeli 32 przedstawiono hierarchię technik zarządzania odpadami.

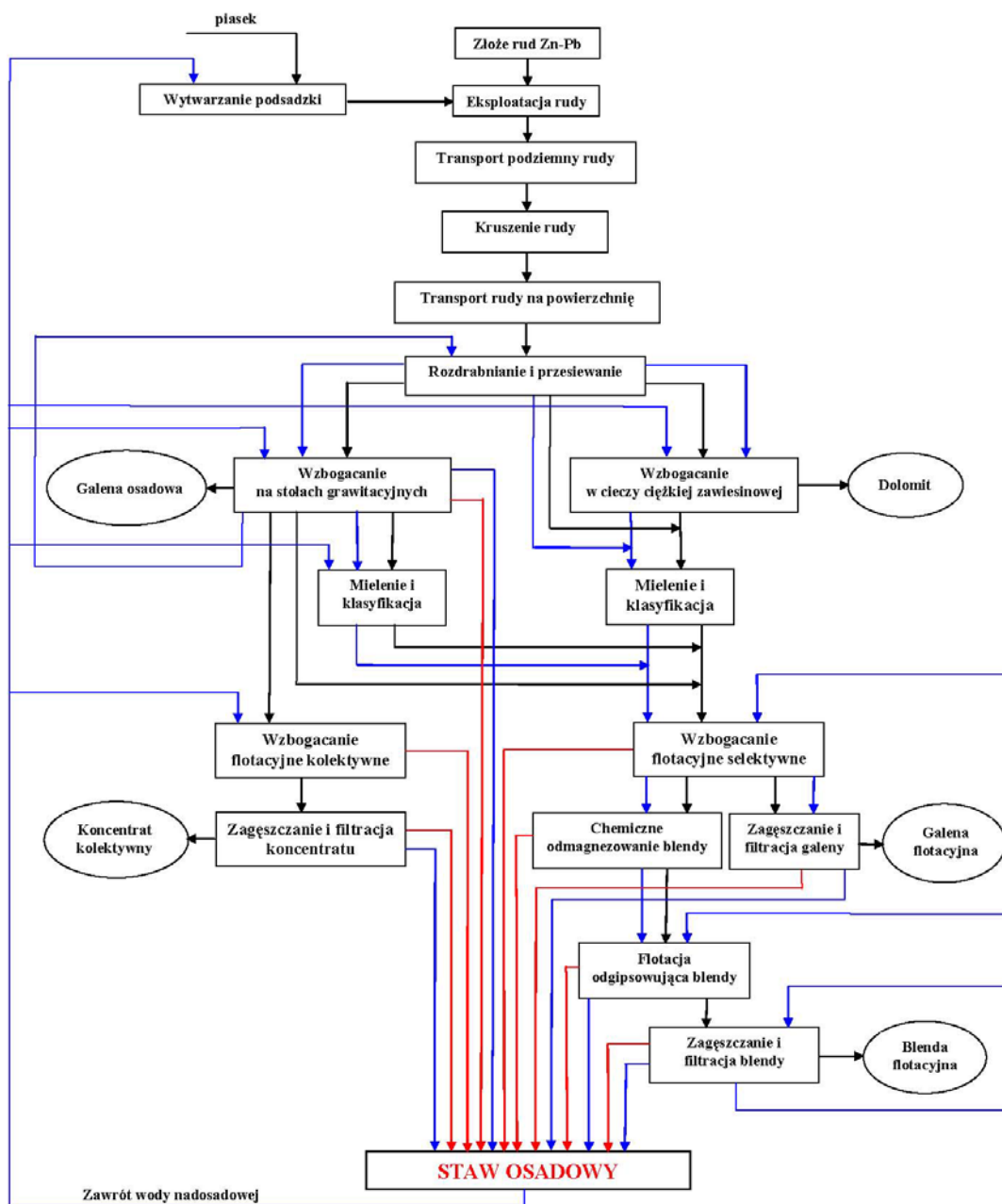
Tabela 32. Hierarchia technik redukcji ilości odpadów u źródła ich wytwarzania

Lp.	Techniki redukcji ilości odpadów u źródła ich wytwarzania	
	Stosowana technika	Charakterystyka i potencjalne efekty
1.	Substytucja surowców i materiałów pomocniczych	Polega na zastąpieniu surowców (w tym również surowców toksycznych i niebezpiecznych) zamiennikami mniej szkodliwymi lub nieszkodliwymi, zarówno w procesach produkcyjnych jak i nieprodukcyjnych.
2.	Zmiana formuły i formy produktu	Zmiana formuły lub przeprojektowanie produktu, oznacza zmiany w strukturze produktu, które mogą być osiągnięte bez zmian samych procesów produkcyjnych. Mogą się one przyczynić do zmniejszenia zużycia toksycznych chemikaliów czy powstawania odpadów (np.: pastylkowanie produktu zmniejsza ilości pyłów powstających podczas pakowania, granulacja nawozów sztucznych eliminuje pylenie przy ich wysiewaniu).
3.	Modyfikacja technologii i rozwiązań aparaturowych	Modyfikacji technologii, urządzeń, wymiany, modyfikacji i/lub dodania urządzeń w danej fazie procesu produkcyjnego dokonuje się w celu zmniejszenia ilości powstających odpadów.
4.	Zmiany procesu produkcyjnego	Modyfikacja procesu lub procedur prowadzenia procesu oznacza każdą zmianę w procesie produkcji przyczyniającą się do zmniejszenia ilości wytwarzanych w nim odpadów. Zmiany procesu mogą polegać zarówno na prostych zmianach parametrów procesu (np.: temperatura, ciśnienie) jak i na wdrożeniu nowych metod czy technologii.
5.	Recykulacja wewnątrz-procesowa (<i>in-process</i>)	Recykling wewnątrz-procesowy - integralna część procesu produkcyjnego, jest ważną subkategorią zmian operacyjnych i aparaturowych. Może polegać na zawrocie z końca cyklu produkcji na jego początek lub utworzeniu prostego układu zamkniętego w ramach jednej operacji.
6.	Usprawnienia gospodarki materiałowej	Usprawnienia w gospodarce materiałowej, konserwacji urządzeń, szkoleniu pracowników, inwentaryzacji powodujące zmiany w podejściu do materiałów niebezpiecznych (np.: kontrola materiałów, warunków prowadzenia procesów produkcji, zachowań załogi, prowadzona w celu minimalizacji ilości ścieków, odchyleń w procesie, czy używania nadmiaru chemikaliów) mogą zmniejszyć ilość powstających odpadów.
7.	Oszczędzanie energii	Oszczędzanie energii wpływa na zmniejszenie ilości powstających odpadów, ponieważ powstają one we wszystkich stosowanych sposobach wytwarzania energii. Kontrolowanie zużywających dużo energii procesów wytwarzania odpadów, oczyszczania ich i transportowania obniża również koszty energii.

Przedstawione poniżej metody zmniejszania ilości odpadów znalazły już zastosowanie w praktyce przemysłowej także i w Polsce [Kowalski 2002] i pozwoliły przekształcić procesy wysokoodpadowe w nisko- i bezodpadowe. Najczęściej dzieje się tak dzięki wprowadzeniu nowych technologii mniej energo- i materiałochłonnych, oraz substytucji surowców naturalnych odpadami.

7.2. Modele zarządzania produkcją i odpadami w Z.G. „Trzebieńka” S.A.

Z.G. „Trzebieńka” S.A. w połowie lat 90-tych ubiegłego wieku wprowadziły zmiany technologiczne w prowadzonych procesach przeróbki rud cynkowo-ołowiowych, dodając węzeł odmagnezowania blendy cynkowej. Na rysunku 65 przedstawiono schemat powiązań przepływów materiałów i energii dla tak zmodernizowanej, pracującej aktualnie linii produkcyjnej.



Rys. 65. Dotychczasowy model procesów produkcyjnych w Z.G. „Trzebieńka” S.A. (schemat uproszczony):

→ przepływ półproduktów i produktów w ciągach technologicznych

→ przepływ odpadów

→ obieg wodno-mułowy

Niestety wprowadzenie dodatkowego węzła technologicznego nie miało istotnego znaczenia dla ilości wytwarzanych i składowanych na stawie osadowym odpadów.

W związku z ograniczoną pojemnością składowiska, naciskami społecznymi oraz wysokimi kosztami obsługi systemu gospodarki odpadami (w szczególności ich składowania) zaproponowano wprowadzenie nowych rozwiązań technologicznych zmierzających do zagospodarowania nowo powstających jak i składowanych odpadów:

- wytwarzanie siarczanu magnezu,
- wytwarzanie siarczanu wapnia,
- wytwarzanie spoiwa magnezjowego, tzw. cementu Sorela,
- wytwarzanie podsadzki do wypełniania wyrobisk górniczych w Z.G. „Trzebionka” S.A.

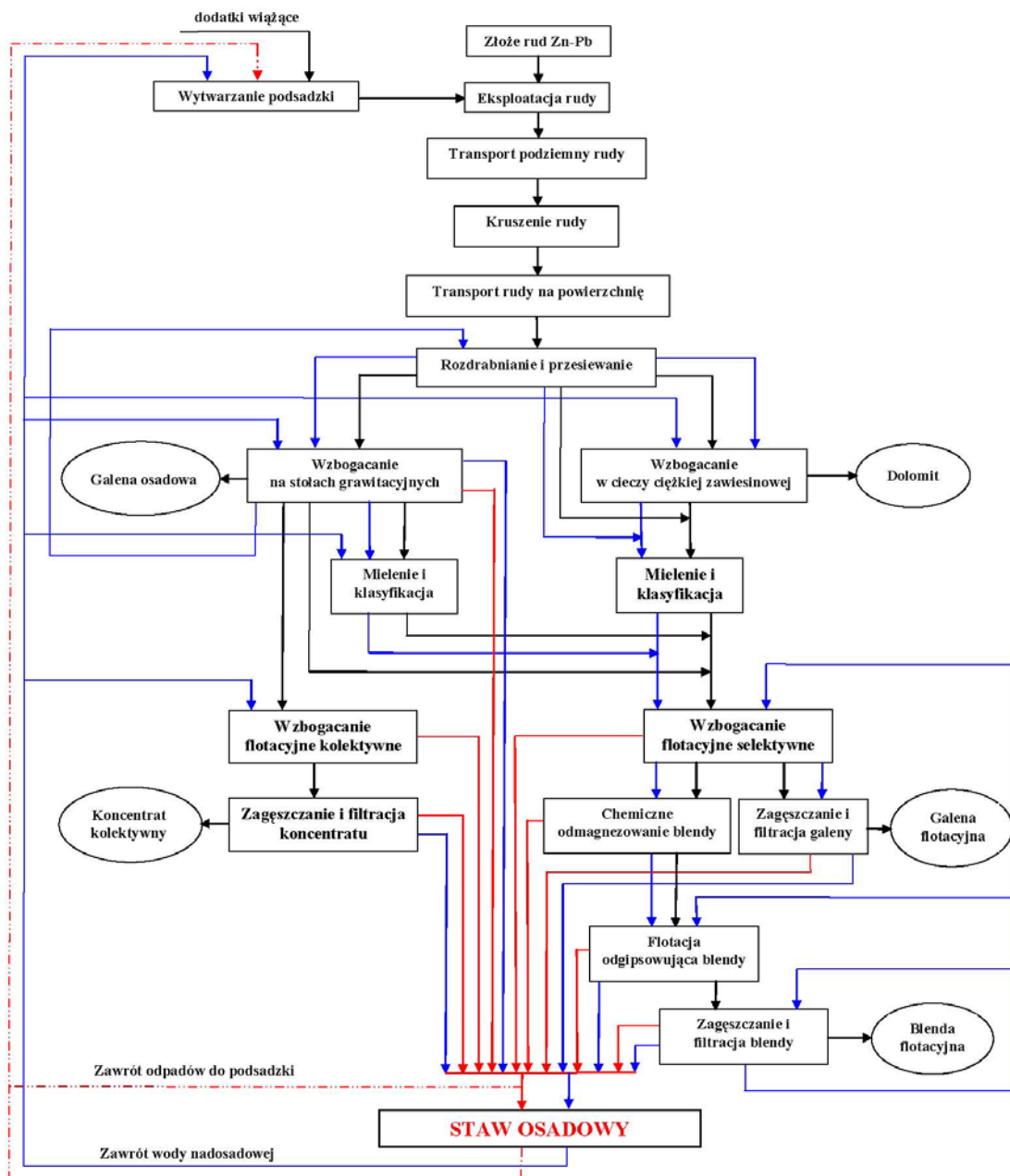
Wprowadzenie procesu wytwarzania siarczanu magnezu z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych związane jest z wytwarzaniem nowego odpadu – siarczanu wapnia. Także z uwagi na skalę produkcji zdecydowano, że rozwiązanie to nie będzie przedmiotem dalszej analizy.

Pozyskiwanie odpadowego siarczanu wapnia do produkcji spoiw budowlanych zostało pominięte w dalszym toku pracy, ze względu na skalę produkcji, jak również z powodu nie spełniania przez produkt wymaganych parametrów jakościowych.

Z kolei wytwarzanie spoiw magnezjowych wymaga przeprowadzenia dalszych badań. Ze względu na ryzyko korozji konstrukcji stalowych (zwłaszcza w środowiskach wilgotnych) ich wykorzystanie w polskich warunkach klimatycznych będzie bardzo ograniczone. Tym samym przyniesie niewielkie korzyści w gospodarce odpadami.

Wobec powyższych argumentów dalszą ocenę ekologiczną i ekonomiczną prowadzono dla wykorzystania odpadów poflotacyjnych do podsadzania wyrobisk bezpośrednio w Z.G. „Trzebionka” S.A. W proponowanym rozwiązaniu odpady te mogłyby uzupełnić, a nawet zastąpić tradycyjną technologię podsadzania wyrobisk piaskową podsadzką hydrauliczną.

Na rysunku 66 przedstawiono proponowany model zarządzania produkcją i odpadami dla Zakładów Górniczych „Trzebionka” S.A.



Rys. 66. Proponowany model procesów produkcyjnych w Z.G. „Trzebieńka” S.A. (schemat uproszczony):
 → przepływ półproduktów i produktów w ciągach technologicznych
 → przepływ odpadów
 - - zawrót odpadów do podszadzki (recykling wewnątrz-zakładowy)
 → obieg wodno-mułowy (recykling wewnątrz-zakładowy)

W warunkach Z.G. „Trzebieńka” S.A. zastosowanie podszadzki samozestalającej z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych ma szczególne znaczenie, nie tylko z powodu ograniczonej pojemności istniejącego składowiska odpadów poflotacyjnych i braku możliwości jego dalszej rozbudowy, ale również ze względu na niewystarczającą wydajność istniejącej instalacji podszadzkowej do podszadzki piaskowej, w stosunku do potrzeb. W związku z wejściem w końcową fazę wydobywania (wygaśnięcie koncesji – 2010 rok) ilość

wykonywanych robót już gwałtownie zmalała, pociągając za sobą wzrost zapotrzebowania na podszkawkę. Wielkość zużycia materiałów będzie znacznie większa ze względu na potrzeby związane z zabezpieczaniem zbędnych wyrobisk w likwidowanych częściach kopalni.

Ponadto w przypadku udokumentowania większej ilości zasobów, czego nie można wykluczyć w trakcie prowadzonych robót poszukiwawczych, możliwe jest wydłużenie okresu funkcjonowania kopalni. Brak możliwości deponowania odpadów Ne pozwoliłby na dalszą pracę kopalni i spowodowałby jej zamknięcie. Pamiętać należy również o związanych z tym skutkami społecznymi.

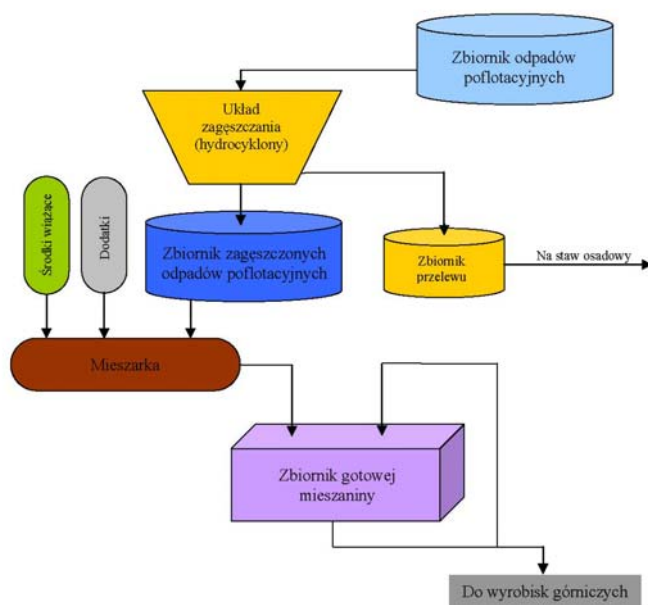
Przewiduje się, że wdrożenie proponowanego modelu uczyni technologię pozyskiwania koncentratów czystsza ekologicznie, niskoodpadową, a ponadto znacznie zmniejszy koszty produkcji związane z koniecznością zakupu piasku do podsadzania.

Poniżej przedstawiono propozycję modelowej instalacji do podsadzania pustek kopalnianych w Z.G. „Trzebionka” S.A. mieszaninami samozestalającymi z udziałem odpadów poflotacyjnych.

Instalacja taka powinna składać się z węzła zagęszczania odpadów flotacji oraz węzła wytwarzania mieszaniny podsadzkowej. Powinna ona być wyposażona w następujące elementy:

- zbiornik odpadów poflotacyjnych,
- baterię hydrocyklonów,
- zbiornik zagęszczonych odpadów poflotacyjnych,
- zbiornik przelewu,
- rurociągi transportowe,
- pompy,
- zbiornik środka wiążącego (spoiwa),
- zbiornik popiołów lotnych,
- dozowniki,
- zasuwę,
- mieszalnik,
- zbiornik gotowej mieszaniny,
- aparatura kontrolno-pomiarowa (przepływomierze, gęstościomierze, manometry),
- instalacja sprężonego powietrza,
- instalacja elektryczna.

Uproszczony schemat proponowanej instalacji doświadczalnej do wytwarzania mieszaniny podsadzkowej przedstawiono na rysunku 67.



Rys. 67. Proponowany schemat instalacji doświadczalnej do wytwarzania mieszanki podsadzkowej na bazie odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebieonka” S.A.

Proces technologiczny wytwarzania mieszanki podsadzkowej oprócz wstępnego zagęszczania odpadów flotacji obejmować powinien:

- dozowanie i transport składników do mieszalnika,
- mieszanie składników mieszanki podsadzkowej,
- kontrolę gęstości mieszanki.

Surowe odpady flotacji z zakładu przerobczego transportowane będą rurociągiem przy użyciu pompy do baterii hydrocyklonów, w celu ich zagęszczenia. Zagęszczony wylew z hydrocyklonów będzie odprowadzany grawitacyjnie do zbiornika zagęszczonych odpadów flotacji, skąd rurociągiem współpracującym z pompą transportowany będzie do mieszalnika. Gęstość odpadów poflotacyjnych będzie kontrolowana za pomocą gęstościomierza zabudowanego na rurociągu, natomiast ilość przepływających odpadów regulowana będzie zasuwą i kontrolowana za pomocą przepływomierza elektromagnetycznego. Przelew z baterii hydrocyklonów, o niskim zagęszczeniu, gromadzony będzie w zbiorniku przelewu, skąd zostanie skierowany do stawu osadowego odpadów z flotacji.

Do mieszalnika oprócz odpadów poflotacyjnych dozowany będzie w określonych proporcjach wagowych środek wiążący (spoiwo), za pomocą dozownika celkowego. Wytworzona w mieszalniku mieszanka podsadzkowa spływać będzie grawitacyjnie rurociągiem do zbiornika gotowej mieszanki, skąd będzie podawana przy użyciu pompy do

instalacji podsadzkowej a następnie do miejsca podsadzania na dole kopalni. Gęstość mieszaniny podsadzkowej będzie kontrolowana za pomocą gęstościomierza zabudowanego na rurociągu, podobnie jak w przypadku zawiesiny odpadów poflotacyjnych. W przypadku zbyt małej gęstości, mieszanina pobierana ze zbiornika może być ponownie podana do mieszalnika w celu jej zagęszczenia. Po zakończeniu podsadzania rurociąg podsadzkowy będzie podlegać czyszczeniu z resztek mieszaniny. Ze względu na wymagania technologiczne podsadzania odpadami flotacji i związanych z tym wymagań, co do ilości wody wprowadzanej do kopalni, czyszczenie rurociągów powinno odbywać się za pomocą sprężonego powietrza.

W dalszej części pracy, przy użyciu technik LCA i BAT, przeprowadzono ocenę przedstawionych powyżej modeli. Ocena LCA wskazała jaki wpływ na środowisko mają obecny i planowany cykl produkcyjny, zarówno w całości jak i w poszczególnych etapach działalności zakładu. Natomiast ocena BAT pozwoliła wskazać najbardziej korzystną z proponowanych technologii wytwarzania podsadzki.

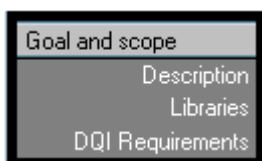
Rozdział VIII

OCENY TECHNICZNE, EKOLOGICZNE I EKONOMICZNE PROPONOWANYCH MODELI ZARZĄDZANIA PRODUKCJĄ I ODPADAMI W Z.G. „TRZEBIONKA” S.A.

8.1. Analiza LCA

Do przeprowadzenia analiz LCA wykorzystano program SimaPro 5.0, holenderskiej firmy *Pre Consultants*, który wykorzystuje koncepcję składowych w celu modelowania cyklu życia produktu. Składową może opisywać pojedynczy komponent lub cały produkt, złożony z kilku składowych. Program pozwala na prowadzenie analizy i oceny negatywnego wpływu na środowisko czynników powstających na wszystkich „etapach życia” produktu, czyli w trakcie jego produkcji, użytkowania i utylizacji. Analiza wykonywana za pomocą programu SimaPro 5.0 przebiega zgodnie z założeniami metodologicznymi LCA, tj. w czterech etapach:

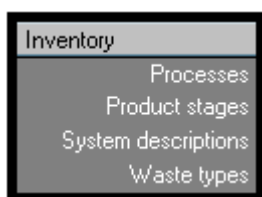
1. Określenie celu (*Goal*) i zakresu (*scope*) badań, które obejmuje w programie:



- Opis celu i zakresu badań (*Description*)
- Listę dostępnych bibliotek tworzących bazę danych projektów (*Libraries*)
- Wskaźniki jakości danych (*DQI Requirements*)

Program SimaPro 5.0 przechowuje dane w bibliotekach tworzących bazę danych. Do tworzenia nowych projektów można wykorzystywać wszystkie dostępne biblioteki lub tworzyć własne. Niemniej jednak zarówno projekty jak i poszczególne biblioteki są niezależne od siebie i bardzo często dotyczą warunków lokalnych (np. dla danego kraju). Danymi przechowywanymi w bazie danych projektów są procesy jednostkowe oraz dane wejściowe i wyjściowe, które definiują procesy. Baza danych jest zbudowana w taki sposób, że procesy stworzone w ramach wykonanych już projektów, można łączyć z innymi procesami, wykorzystywanymi w nowym projekcie.

2. Inwentaryzacja danych (*Inventory*), która obejmuje w programie:



- Zdefiniowanie jednostkowych procesów produkcyjnych (*Processes*)
- Określenie nowych produktów (*Product stages*)
- Opis systemu (*System Description*)
- Określenie typu odpadów (*Waste Types*)

Zdefiniowanie procesów jednostkowych odbywa się przez określenie danych [Kowalski i in. 2006e]:

- wchodzących do procesu jednostkowego (*inputs*), które dzielą się na „znane wejścia ze środowiska naturalnego” tj. zasoby naturalne oraz „znane wejścia z technosfery”, np. materiały, paliwa, energia elektryczna, ciepło.
- wychodzących z procesu jednostkowego (*outputs*), które obejmują wszystkie substancje emitowane w czasie przebiegu procesu do powietrza, wody, gleby oraz odpady stałe. W skład danych wyjściowych wchodzi także emisje niematerialne np. hałas i „znane wejścia do technosfery”, np. różne formy energii.

Określenie nowych produktów odbywa się za pomocą składowych (*Assembles*). Każdy produkt może być złożony z kilku składowych. Mogą nimi być materiały i procesy jednostkowe biorące udział w jego wytworzeniu. Na tym poziomie program SimaPro 5.0 umożliwia przeprowadzenie analizy fazy wytwarzania produktu ale również pełnej analizy cyklu życia produktu, ze szczególnym uwzględnieniem zagadnień ekologicznych związanych z końcem życia produktu – odpadem. Koniec życia produktu określony dla programu ma miejsce gdy produkt jest wyrzucany na składowisko, poddawany recyklingowi lub rozkładany i częściowo używany ponownie. SimaPro 5.0 przewiduje następujące sposoby postępowania ze użytym produktem:

- rozkład produktu i pozbywanie się jego części składowych (*Disassembly*),
- ponowne użycie produktu lub jego składowych (*Reuse*),
- składowanie odpadów (*Disposal scenario*).

3. Ocena wpływu na środowisko (*Impact assessment*), która w programie obejmuje:

Impact assessment
Methods
Reports

- Wybór metody do przeprowadzenia analizy (*Methods*)
- Sporządzenie raportu (*Reports*)

W programie SimaPro 5.0 dostępnych jest kilka gotowych metod: CML 1992 (*Centre of Environmental Science At the University of Leiden*) CML2 baseline 2000, Ecopoints 97, Eco-indicator 95, Eco-indicator 99, EPS 2000 (*Environmental Priority Strategy*), EDIP/UMIP 96 (*Environmental Design of Industrial Products*). Istnieje także możliwość tworzenia nowych metod.

W niniejszej pracy wykorzystano metodę Eco-indicator 99. Metoda ta opiera się na przyporządkowaniu odpowiedniej wagi do każdej kategorii wpływu na środowisko naturalne.

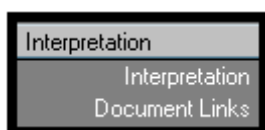
Przykładowe kategorie wpływu to między innymi: kancerogenność, zmiana klimatu, promieniowanie, dziura ozonowa, ekotoksyczność, zakwaszenie, eutrofizacja. Natomiast do każdej kategorii wpływu przyporządkowano po trzy kategorie szkód:

- zdrowie ludzkie - HH (*Human Health*),
- jakość ekosystemu - EQ (*Ecosystem Quality*),
- zużycie zasobów - R (*Resources*).

Eco-indicator 99 składa się z:

- perspektywy egalitarnej (*egalitarian perspective*) – najdłuższa perspektywa czasowa, bierze się w niej pod uwagę wszystkie substancje, co do których istnieje jakakolwiek informacja dotycząca ich wpływu na środowisko. Przyjmując tą perspektywę zakłada się, że w dalekiej perspektywie czasowej szkód nie da się uniknąć i mogą one prowadzić do katastrof;
- perspektywy hierarchicznej (*hierarchist perspective*) – perspektywa długoterminowa, w której pod uwagę bierze się wszystkie substancje, co do których istnieje zgodność opinii ekspertów o ich wpływie na środowisko;
- perspektywy indywidualnej (*individualist perspective*) - perspektywa krótkoterminowa, uwzględniane są substancje, których wpływ na środowisko jest udowodniony i udokumentowany.

4. Interpretacja (*Interpretation*), która w programie obejmuje:



- Interpretację (*Interpretation*)
- Nawiązania do dokumentów (*Document Links*)

Interpretacja polega na wpisaniu przez eksperta lub grupę ekspertów, w oknie programu własnych obserwacji, spostrzeżeń i uwag.

Program SimaPro 5.0 prezentuje wyniki analizy LCA w postaci histogramów oraz drzew surowców i procesów. Drzewa surowców i procesów mają postać bloków, w których znajdują się słupki pokazujące udziały surowców i procesów w analizowanym procesie lub cyklu życia.

8.1.1. LCA produkcji koncentratów rud cynku i ołowiu w Z.G. „Trzebieńka” S.A.

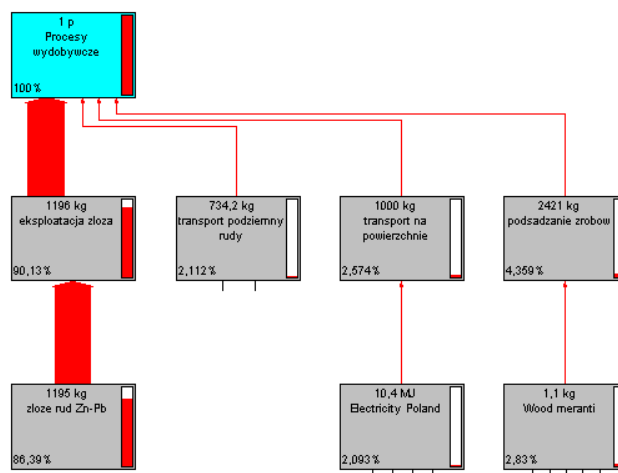
Wykorzystując założenia metodologiczne LCA wykonano analizy wpływu na środowisko naturalne cykli życia wydobywania oraz przeróbki rudy cynku i ołowiu bez oraz z zagospodarowaniem części odpadów powstających w procesach produkcji koncentratów a także dokonano identyfikacji dominujących czynników tego wpływu [Buczak 2003, Wzorek i in. 2003, Kowalski et al. 2004a, Wzorek et al. 2004, Kowalski et al. 2006a].

Do celów analizy przyjęto, że do produkcji materiału podsadzkowego zostanie wykorzystane jedynie 28% materiału odpadowego pochodzącego bezpośrednio z procesów produkcyjnych (bez wykorzystania odpadów nagromadzonych na składowisku). Związane jest to z łatwą dostępnością odpadów poflotacyjnych. W przypadku uzyskania pozytywnego wyniku analizy i wprowadzenia w zakładzie proponowanej modernizacji produkcji nastąpi przystosowanie składowiska do wybierania ułożonych na nim odpadów. Wówczas nastąpi znaczny wzrost stopnia wykorzystania odpadów poflotacyjnych, w szczególności w momencie, kiedy kopalnia wejdzie w okres likwidacji.

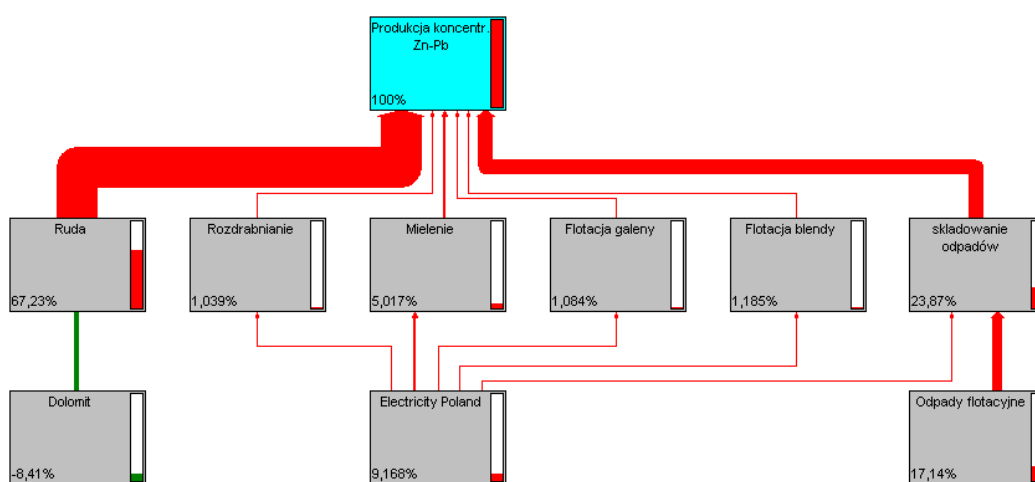
Jako jednostkę funkcjonalną przyjęto 1 Mg rudy Zn-Pb, która jest elementem wyjściowym dla wydobywania i wejściowym dla przeróbki. Do analizy wykorzystano bazy danych dostępne w programie SimaPro 5.0, oraz stworzono dodatkowo własną bazę danych, częściowo na podstawie danych uzyskanych z Z.G. „Trzebieńka” S.A. Wpływ na środowisko określono w eko-punktach (Pt). Wykorzystano metodę Eco-indicator 99 (H/A) dostępną w SimaPro, przedstawiającą wyniki w trzech obszarach i jedenastu kategoriach wpływu. Metoda Eco-indicator 99 jest silnie ukierunkowana na dwie kategorie wpływu na środowisko: zużycie zasobów naturalnych oraz zmiany klimatu [Goedkoop, Effing, 2000].

Po utworzeniu zestawienia wejść i wyjść dla procesów wydobywania i produkcji koncentratów, opracowano drzewa procesów i materiałów.

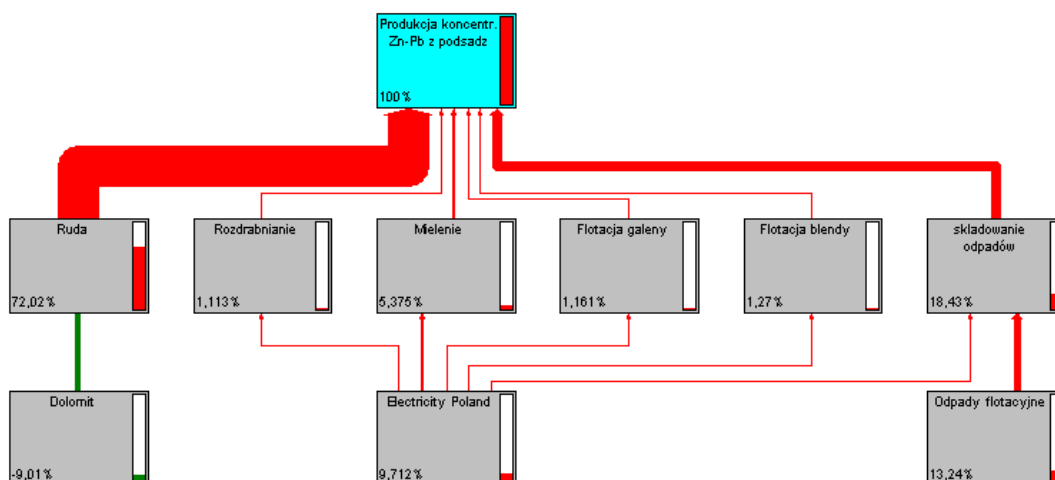
Drzewa dla procesów wydobywania rudy przedstawiono rysunku 68, natomiast na rysunkach 69 i 70 umieszczono drzewa dla procesów pozyskiwania koncentratów (razem dla cynku i ołowiu) – bez wykorzystania odpadów poflotacyjnych (rysunek 69) i z ich wykorzystaniem do podsadzania (rysunek 70). Wielkość poszczególnych wpływów na całość procesu jest również uwidoczniona poprzez grubość linii łączących poszczególne procesy.



Rys. 68. Drzewo surowców i procesów dla procesów wydobywczych



Rys. 69. Drzewo surowców i procesów dla produkcji koncentratów bez wykorzystania odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego



Rys. 70. Drzewo surowców i procesów dla produkcji koncentratów z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego

Uzyskane drzewo surowców i procesów dla procesów wydobywczych wskazuje, że głównym czynnikiem obciążającym środowisko jest eksploatacja złoża rud Zn-Pb – 90,13% udziału w obciążeniu. Widoczne na rysunku 68 podsadzanie zrobów oddziałuje na procesy wydobywcze w 4,36%, co jest głównie wynikiem konieczności wykorzystania drewna i piasku do podsadzki.

Transport rudy, zarówno podziemny jak i na powierzchnię, ma znikomy udział w obciążaniu środowiska naturalnego.

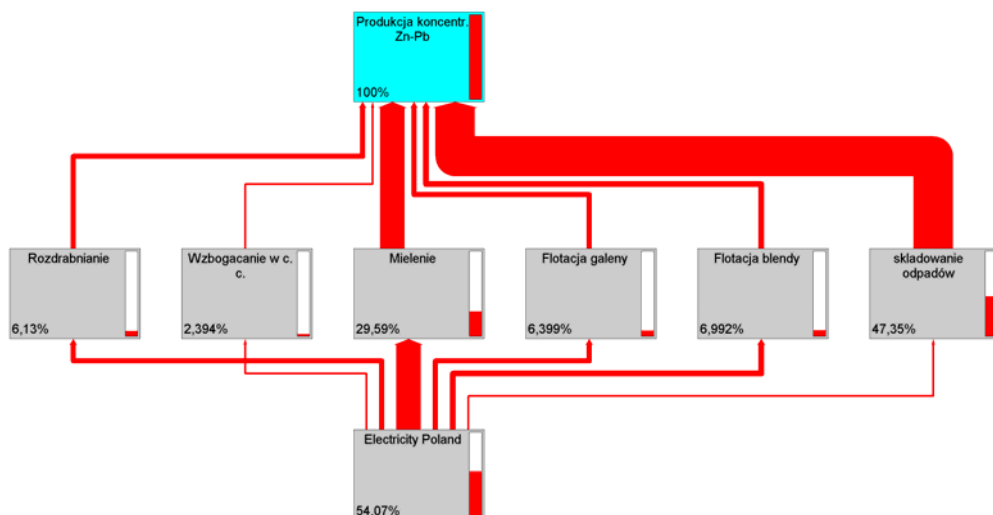
Największe obciążenie dla środowiska w obu analizowanych przypadkach, tzn. przy produkcji w wariantach z i bez zastosowania odpadów poflotacyjnych jako podsadzki, pochodzi z procesów koncentrowania rud Zn-Pb (odpowiednio 67,23 i 72,02% udziału w obciążeniu).

Zielone linie łączące na rysunkach 69 i 70 okna dolomitu i rudy wskazują, że pozyskanie dolomitu jako produktu ubocznego zmniejsza negatywny wpływ całości procesów wydobycia rud cynku i ołowiu.

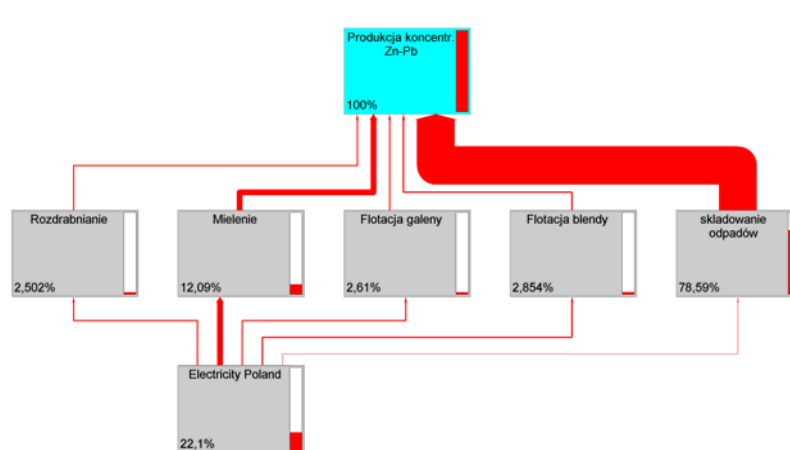
Drugim, co do wielkości obciążeniem dla środowiska naturalnego pochodzącym z procesów produkcji koncentratów jest składowanie odpadów. Stanowi ono aż 23,87% całości wpływu dla procesów bez zastosowania odpadów do podsadzki i odpowiednio 18,43% dla procesów z ich wykorzystaniem. W związku z założeniem wykorzystania jedynie 28% odpadów do podsadzania takie zmniejszenie wpływu składowania na środowisko wydaje się być korzystnym.

W celu identyfikacji największego oddziaływania danych procesów w poszczególnych obszarach wpływu, dla obu analizowanych procesów produkcji koncentratów, wykonano dodatkowe, bardziej szczegółowe drzewa procesów z podziałem na obszary: zdrowie ludzkie, jakość ekosystemu, zużycie zasobów.

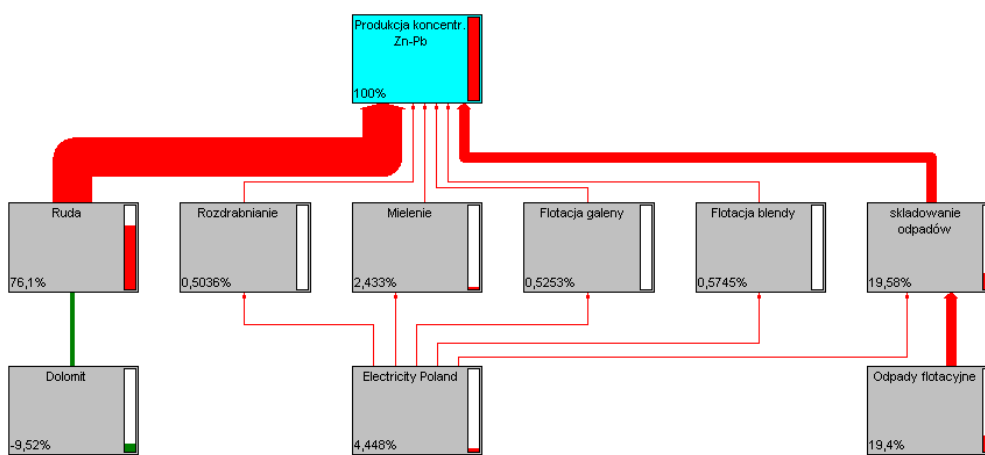
Na rysunkach 71-73 przedstawiono drzewa surowców i procesów dla dotychczasowego systemu produkcyjnego.



Rys. 71. Drzewo surowców i procesów dla produkcji koncentratów bez wykorzystania odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego dla obszaru wpływu: zdrowie ludzkie



Rys. 72. Drzewo surowców i procesów dla produkcji koncentratów bez wykorzystania odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego dla obszaru wpływu: jakość ekosystemu



Rys. 73. Drzewo surowców i procesów dla produkcji koncentratów bez wykorzystania odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego dla obszaru wpływu: zużycie zasobów

Szkody dla obszaru wpływu: zdrowie ludzkie wyrażane są w jednostkach DALY (*Disability Adjusted Life Years*). Określają względne skrócenie czasu życia ludzkiego powodowane szkodliwymi oddziaływaniami.

W tym obszarze wpływu głównym czynnikiem oddziaływania jest składowanie odpadów - 47,35%; kolejnym są procesy mielenia surowca - 29,59%. Związane jest to głównie z emisją pyłów do atmosfery, zarówno z procesów mielenia jak i produkcji energii elektrycznej. Dużo mniejszy udział, na poziomie 6-7% mają procesy rozdrabniania i flotacji, zarówno galeny jak i blendy.

Szkody dla obszaru wpływu: jakość ekosystemu wyrażane jest jako procent gatunków znikających na danym obszarze na skutek oddziaływania na środowiska i jest wyrażana jako udział wszystkich gatunków obecnych w środowisku żyjącym pod działaniem toksycznego stresu PAF (*Potentially Affected Fraction*) [Goedkoop 1995]. Jednostką odniesienia jest $PAF \cdot m^2 \cdot rok$ [Goedkoop, Spriensma 2000a]. Zakwaszenie, eutrofizacja oraz zużycie i przekształcenia terenu traktowane są jako osobne kategorie wpływu.

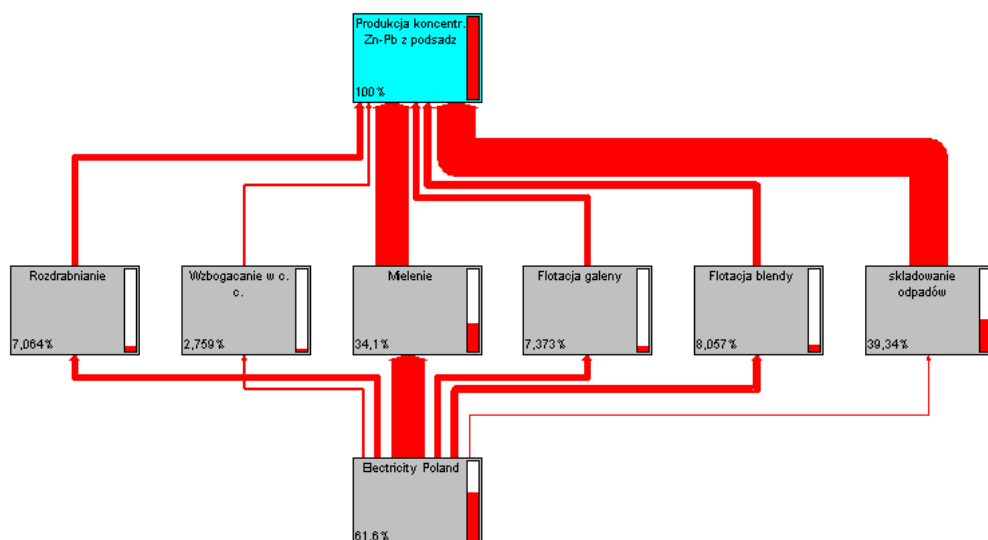
Na obszar wpływu: jakość ekosystemu główny wpływ wywiera składowanie odpadów – aż 78,59%. Jest to związane z zawartością metali ciężkich w odpadach poflotacyjnych. Procesy mielenia mają wpływ na poziomie 12,09%, co związane jest, podobnie jak w przypadku wpływu na zdrowie ludzkie, z emisją pyłów do powietrza i wysoką energochłonnością procesu. Procesy wzbogacania w cieczy ciężkiej zostały pominięte przez program, gdyż mają znikomy wpływ na ekosystem.

Zużycie zasobów naturalnych określane jest przez ocenę jakości pozostałych do wydobycia kopalin surowców mineralnych, w tym paliw kopalnych i określane przez wyższe zużycie energii w MJ/t (*surplus energy*) na eksploatację takich zasobów [Mueller-Wenk 1997].

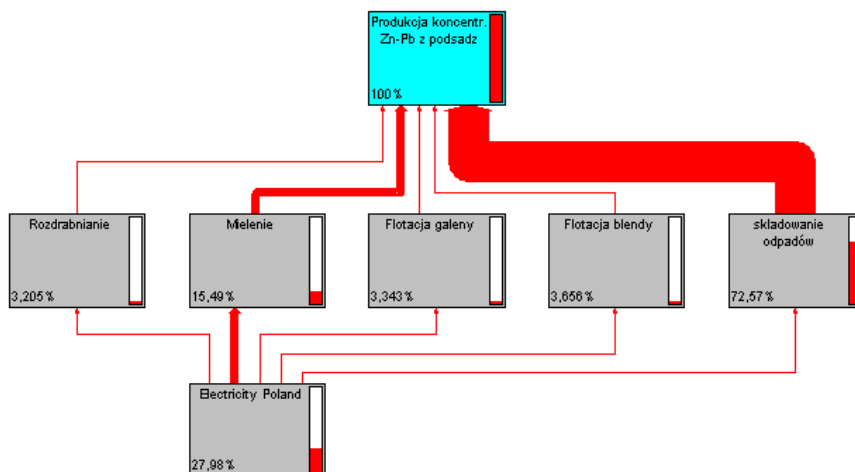
Największy wpływ w tym obszarze wywierać będzie wydobycie rudy, czyli zubożenie zasobów rud cynku i ołowiu - 76,1% całości wpływu. Wykorzystanie dolomitu jako produktu ubocznego, podobnie jak w przypadku drzew przedstawionych na rysunkach 69 i 70 obniża niekorzystny wpływ wydobycia rud na obszar zużycia zasobów. Wpływ składowania odpadów oceniany jest na poziomie 19,58%, co jest spowodowane tym, że odpady zawierają w swym składzie niewielkie ilości nie odzyskanego cynku i ołowiu.

W kolejnym etapie wykonano analogiczne drzewa surowców i procesów dla produkcji koncentratów cynku i ołowiu z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych, jako materiału podsadzkowego.

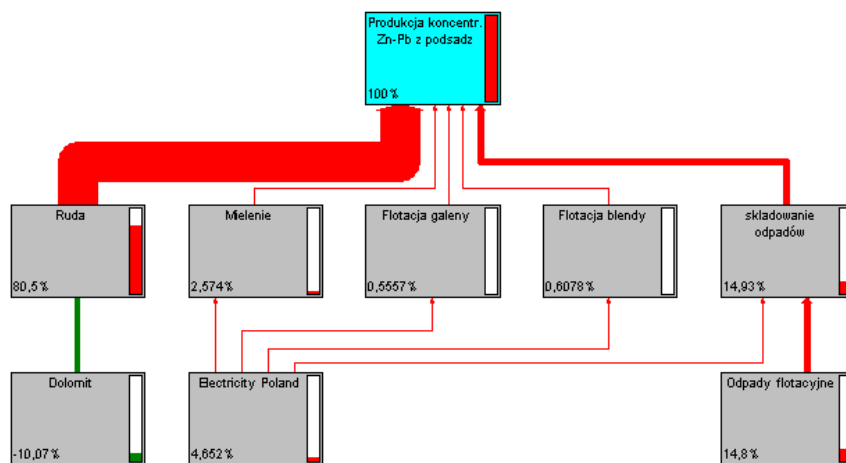
Wyniki analizy przedstawiono na rysunkach 74-76.



Rys. 74. Drzewo surowców i procesów dla produkcji koncentratów z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego dla obszaru wpływu: zdrowie ludzkie



Rys. 75. Drzewo surowców i procesów dla produkcji koncentratów z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego dla obszaru wpływu: jakość ekosystemu



Rys. 76. Drzewo surowców i procesów dla produkcji koncentratów z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego dla obszaru wpływu: zużycie zasobów

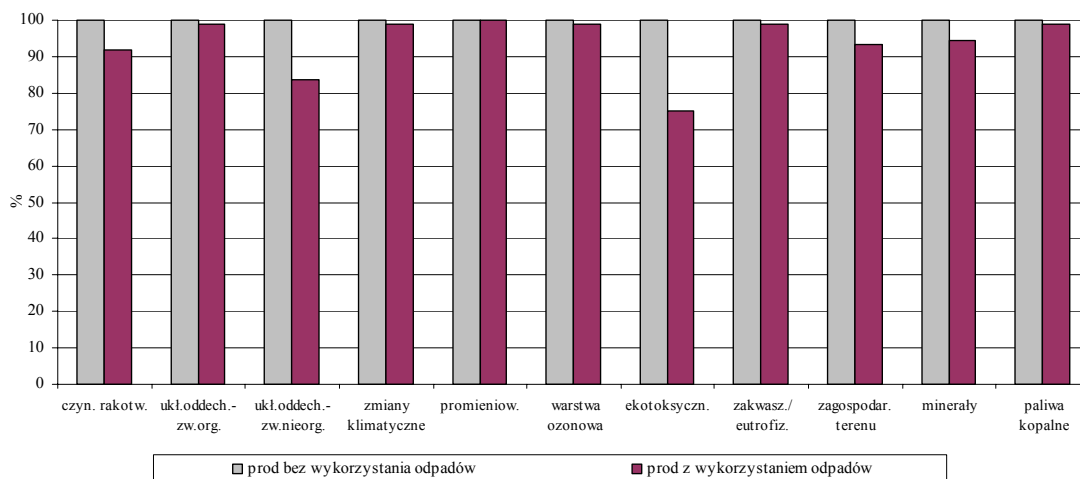
Wprowadzenie metody produkcji koncentratów z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego na obszarze wpływu: zdrowie ludzkie zmniejszyło wpływ składowania odpadów o 8% i w efekcie, w niewielkim stopniu podniosły się obciążenia pozostałych procesów produkcyjnych.

W obszarze wpływu: jakość ekosystemu dla produkcji koncentratów z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego, wpływ składowania odpadów na środowisko zmalał o 6%, natomiast w obszarze: zużycie zasobów o niecałe 5%.

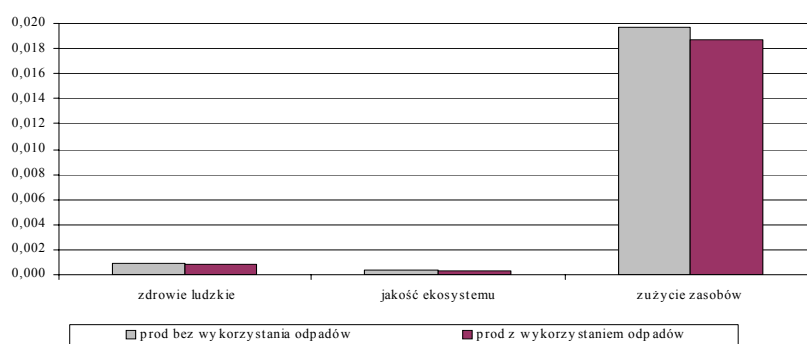
Zestawienie wyników uzyskanych dla produkcji z wykorzystania odpadów poflotacyjnych do podsadzki i bez ich wykorzystania wskazuje na spadek wpływu składowania odpadów na środowisko w każdym z trzech obszarów, co spowodowane jest zmniejszeniem ilości odpadów poprodukcyjnych umieszczanych na składowisku.

W kolejnym etapie analizy wykonano porównanie modeli aktualnie realizowanego i proponowanego do realizacji w Z.G. „Trzebionka” S.A, które zobrazowano następującymi histogramami:

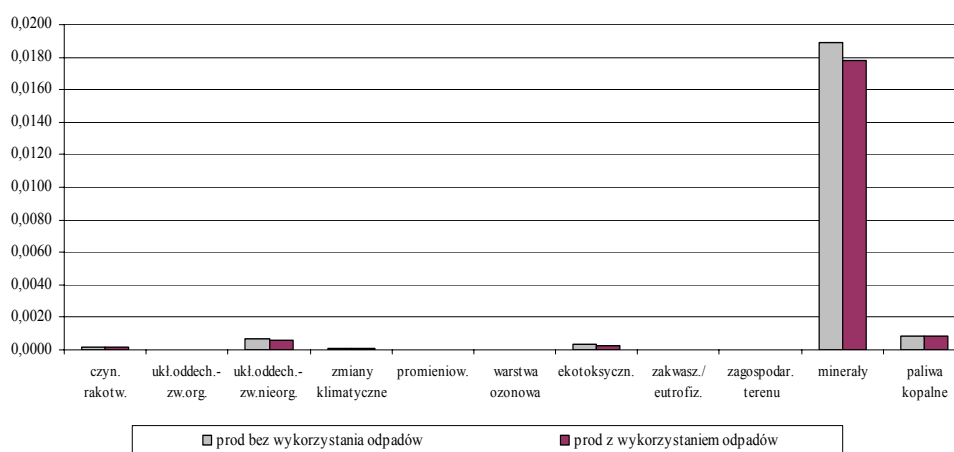
- Histogram charakterystyki (*Characterisation*) przedstawia rysunek 77. Proces, który wywiera większy wpływ na dany wskaźnik jest przedstawiony jako 100%, drugi jest odniesiony do tej wartości.
- Histogramy normalizacji (*Normalisation*) przedstawiają rysunki 78 i 79. Normalizacja polega na porównaniu wartości procentowych z wartościami bezwzględnymi i obliczeniu stosunku pomiędzy nimi.
- Histogramy ważenia przedstawione na rysunkach 80 i 81. Histogramy te utworzono przy użyciu ustalonego czynnika wagi, co powoduje wyskalowanie wyników badania względem stopnia ważności wpływu na środowisko. Stopień ważności jest mierzony w punktach wskaźnikowych Pt.
- Histogram wskaźnikowy przedstawiony na rysunku 82. Umożliwia on porównanie całkowitego wpływu na środowisko dla poszczególnych procesów.



Rys. 77. Histogram charakterystyki dla porównania produkcji koncentratów cynku i ołowiu z zagospodarowaniem części odpadów i bez ich zagospodarowania



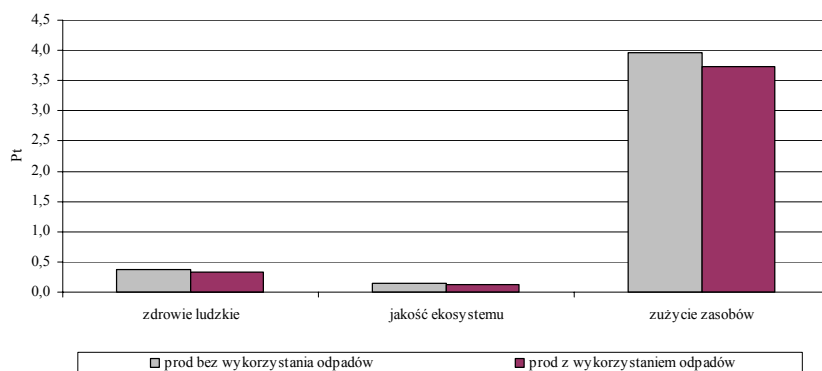
Rys. 78. Histogram normalizacji dla porównania produkcji koncentratów cynku i ołowiu z zagospodarowaniem części odpadów i bez ich zagospodarowania – 3 obszary wpływu



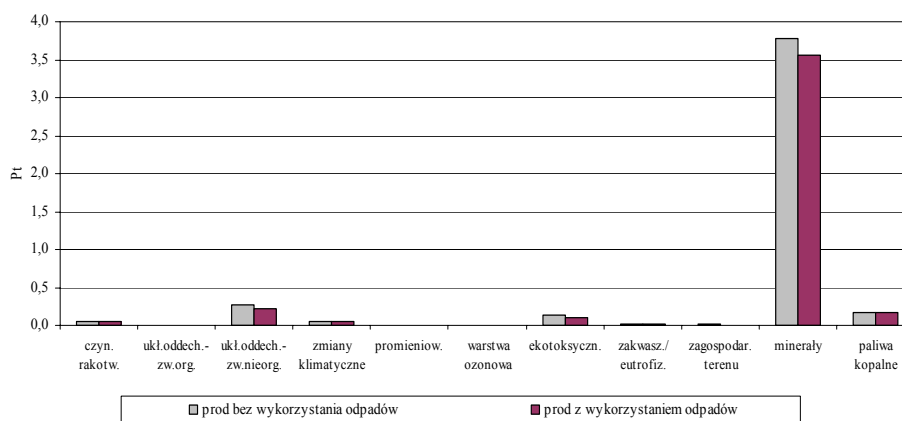
Rys. 79. Histogram normalizacji dla porównania produkcji koncentratów cynku i ołowiu z zagospodarowaniem części odpadów i bez ich zagospodarowania – 11 kategorii wpływu

Histogram charakterystyki wskazuje, że we wszystkich zaproponowanych kategoriach wpływów większe obciążenie na środowisko wywiera prowadzenie produkcji bez

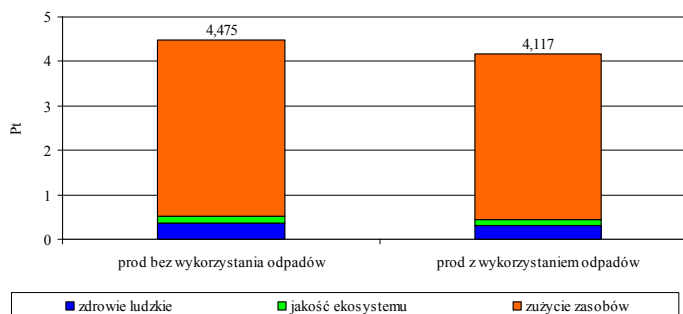
zastosowania odpadów popluczajacych jako skladnika mieszanin podsadzkowych. Natomiast histogramy normalizacji, zarowno dla 3 obszarow jak i 11 kategorii wplywu, pozwalaja stwierdzic, ze najwieksze obciazenie srodowiska dla produkcji w Z.G. „Trzebionka” S.A. zwiazane jest, w obydwu rozpatrywanych przypadkach, ze zubozeniem zasobow.



Rys. 80. Histogram ważenia dla porównania produkcji koncentratów cynku i ołowiu z zagospodarowaniem części odpadów i bez ich zagospodarowania – trzy obszary wpływu



Rys. 81. Histogram ważenia dla porównania produkcji koncentratów cynku i ołowiu z zagospodarowaniem części odpadów i bez ich zagospodarowania – 11 kategorii wpływu



Rys. 82. Histogram wskaźnikowy dla porównania produkcji koncentratów cynku i ołowiu z zagospodarowaniem części odpadów i bez ich zagospodarowania

Histogramy ważenia pozwalają na potwierdzenie wcześniejszych wyników analizy LCA, że największe obciążenie środowiska jest związane ze zubożeniem zasobów, wynikającym z pozyskiwania rud cynku i ołowiu. Sumaryczne obciążenie środowiska dla procesu produkcji koncentratów z wykorzystaniem części odpadów jest o 8% mniejsze od produkcji, w której całość pochodzących z niej odpadów kierowana jest na staw osadowy. Pozostałe materiały i procesy użyte w fazie eksploatacji wywierają niewielki wpływ na zdrowie ludzkie, ekosystem i zasoby naturalne.

Dla każdego histogramu można również wygenerować tabelę wartości wyników. Poniżej zamieszczono tabelę 37, przedstawiającą wartości posortowane względem wielkości wpływu dla produkcji koncentratów z wykorzystaniem odpadów i bez ich wykorzystania do podsadzki.

Tabela 37. Wartości histogramu wskaźnikowego dla porównania produkcji koncentratów cynku i ołowiu z zagospodarowaniem części odpadów i bez ich zagospodarowania

Process	DQI	Unit	Produkcja koncentr. Zn-Pb	Produkcja koncentr. Zn-Pb z podsadz.
Total of all processes		Pt	4,475	4,177
Ruda		Pt	3,385	3,385
Odpady flotacyjne		Pt	0,7671	0,553
Electricity UCPTe oil	■	Pt	0,2854	0,2822
składowanie odpadów		Pt	0,2843	0,205
Electricity UCPTe coal	■	Pt	0,1224	0,121
H2SO4 ETH T	■	Pt	0,004389	0,004389
Electricity UCPTe hydropower	■	Pt	0,00151	0,001493
Electricity UCPTe gas	■	Pt	0,001023	0,001011
Odmagnesowanie blendy		Pt	0,0003357	0,0003357
Water for PUR A	■	Pt	0,0002747	0,0002497
elazokrzem		Pt	4,491E-5	4,491E-5
Dolomit		Pt	-0,3764	-0,3764

W produkcji koncentratów głównym obciążeniem dla środowiska naturalnego jest pozyskiwanie rud Zn-Pb (75,64% dla produkcji koncentratów bez zużycia odpadów i 81% dla produkcji koncentratów ze zużyciem odpadów do podsadzki). Podkreślić należy, że dla obu przypadków nie zmienia się ilościowy wpływ produkcji koncentratów, wyrażony w punktach Pt. Można natomiast zauważyć, różnicę we wpływach na środowisko naturalne odpadów flotacyjnych, z korzyścią dla prowadzenia produkcji z wykorzystaniem odpadów do podsadzek (odpowiednio 17,14 i 13,24%) oraz w obciążeniu ich składowaniem (odpowiednio 6,35 i 4,91%).

Wyniki dla poszczególnych histogramów można również wygenerować jako wartości wyników dla wszystkich surowców/emisji, co przedstawiono w tabeli 38.

Tabela 38. Wartości histogramu wskaźnikowego dla surowców/emisji dla porównania produkcji koncentratów cynku i ołowiu z zagospodarowaniem części odpadów i bez ich zagospodarowania

No	Substance	Compartment	Unit	Produkcja koncentr. Zn-Pb	Produkcja koncentr. Zn-Pb z podsadz
	Total of all compartments		Pt	4,475	4,177
1	lead (in ore)	Raw	Pt	3,161	3,069
2	tin (in ore)	Raw	Pt	0,3206	0,2979
3	crude oil ETH	Raw	Pt	0,165	0,1632
4	dust	Air	Pt	0,1523	0,1098
5	zinc (ore)	Raw	Pt	0,1284	0,1284
6	zinc (in ore)	Raw	Pt	0,09296	0,004259
7	SO ₂	Air	Pt	0,07883	0,07794
8	Zn	Air	Pt	0,07388	0,05346
9	NO _x	Air	Pt	0,04903	0,04847
10	CO ₂	Air	Pt	0,04057	0,04009
11	Pb	Air	Pt	0,03807	0,0276
12	iron (in ore)	Raw	Pt	0,02929	0,02584
13	Ni	Air	Pt	0,02305	0,02279
14	Cd	Air	Pt	0,02035	0,01497

Analiza wyników wskazuje, że główną przyczyną szkodliwego wpływu na środowisko całej produkcji koncentratów jest zużycie zasobów naturalnych w ołów (odpowiednio 70,64 i 73,47% całości wpływu na środowisko naturalne dla analizowanych procesów). Jest to związane nie tylko z wyczerpywaniem zasobów ale przede wszystkim z zanieczyszczeniami zawartymi w surowcu, odpadach i emitowanymi ze składowiska odpadów. W związku z tym należy rozważyć, czy istnieje możliwość zmniejszenia ich ilości w wytwarzanych odpadach oraz szerszego zagospodarowania odpadów dla ograniczenia ich negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

8.2. Ocena metodą BAT instalacji do podsadzania zrobów w Z.G. „Trzebionka” S.A.

Ocena najlepszych dostępnych technologii (BAT) objęła zastosowanie nowych rozwiązań technologiczno-aparaturowych związanych z opracowaniem i wdrożeniem technologii produkcji samozestalającej mieszaniny podsadzkiowej wytwarzanej na bazie odpadów flotacyjnych z procesów wzbogacania rud cynku i ołowiu w Zakładach Górniczych „Trzebionka” oraz spoiw lub popiołów lotnych z ewentualnym dodatkiem niewielkich ilości środków wiążących. Oceniano mieszaniny przebadane i zaproponowane niezależnie w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej oraz przez Zespół Politechniki Śląskiej pod kierownictwem profesora J. Palarskiego [Palarski i in. a-d]. Ocenę przeprowadzono metodą ekspercką cząstkową z zastosowaniem następujących kryteriów:

- realności technicznej realizacji,
- korzyści ekologicznych,
- opłacalności ekonomicznej.

Analiza składała się z czterech etapów:

- I etap - ocena realności technicznej proponowanych rozwiązań,
- II etap - ocena ekologiczna pod kątem zapobiegania zanieczyszczeniu środowiska,
- III etap - ocena korzyści ekonomicznych uwzględniająca między innymi zmniejszenie zrzutu odpadów i zużycia energii,
- IV etap - ocena dostępności innych potencjalnych BAT.

Całość oceniana była według trzech kryteriów:

- „+” - rozwiązanie akceptowalne,
- „+/-” - rozwiązanie akceptowalne w pewnych warunkach lokalnych,
- „0” - rozwiązanie nieakceptowalne.

Na podstawie ocen cząstkowych ustalano, z wykorzystaniem metody kompleksowej oceny jakości, średnią z ocen cząstkowych, która pozwoliła na wybór najlepszej dostępnej techniki BAT spośród sześciu analizowanych wariantów technologii wytwarzania mieszanek podsadzkowych. Dla porównania oceniono też według tych samych kryteriów dotychczasową technologię podsadzania z zastosowaniem podsadzek piaskowych [A Study on..., 2001].

Poszczególne kryteria oceniające poziom lub efektywność rozwiązania wyceniane były według skali czterostopniowej, określającej (w punktach) poziom lub efekty rozwiązania jako:

- 0 - zerowy,
- 1 - niski,
- 2 - średni,
- 3 - wysoki.

Średnia arytmetyczna punktacji poszczególnych kryteriów dała odpowiednio oceny cząstkowe techniczne, ekologiczne i ekonomiczne.

Do oceny poszczególnych rozwiązań, celem wyboru najlepszej technologii (BAT) zastosowano metodę jakości kompleksowej. Ocena kompleksowej jakości substancji (a także technologii) obejmuje dowolną liczbę cech jakościowych – „n”. Jako jedną wielkość wypadkową można określić jednostkę charakteryzowaną przez liczne cechy jakościowe. Jakość kompleksowa jest więc funkcją zmiennych cech jakościowych, czyli:

$$Q = f(W_i) = f(W_1, W_2, \dots, W_n) \quad (29)$$

W przypadku cech niemierzalnych należy stosować inne metody ocen, z których najbardziej przydatna jest ocena punktowa, oparta o subiektywną ocenę zespołów eksperckich. W punktowej ocenie jakości poszczególnym cechom wyrobu przyporządkowuje się określoną liczbę punktów (stopni). Punkty te określają względną jakość kompleksową rozpatrywanego produktu.

Najczęściej jakość kompleksowa występuje w dwóch postaciach jako suma:

$$Q = W_1 + W_2 + \dots + W_n = \sum_{i=1}^n W_i \quad (30)$$

lub jako iloczyn:

$$Q = W_1 \cdot W_2 \cdot \dots \cdot W_n = \prod_{i=1}^n W_i \quad (31)$$

W każdym przypadku rozpatruje się wstępnie, która z wymienionych postaci jakości kompleksowej jest lepsza, czyli bardziej adekwatna. Można przy tym przyjąć, że gdy cechy wzajemnie na siebie nie oddziałują, lepsza może okazać się postać addytywna. Skalę ocen można różnicować ponieważ zależy ona wyłącznie od subiektywnego stanowiska ekspertów, którzy ją ustalają. Współczynnik ważności opisuje się także wektorem:

$$[a_i] = [a_1, a_2, \dots, a_n] \quad (32)$$

gdzie:

a_i - wartość współczynnika rangi i -tej cechy.

Funkcje jakości przyjmą zatem postaci:

$$Q = \sum_{i=1}^n a_i \cdot W_i \quad (33)$$

lub

$$Q = \prod_{i=1}^n a_i \cdot W_i \quad (34)$$

Do finalnej oceny analizowanych rozwiązań przyjęto postać funkcji:

$$Q_{\text{śr}} = (a_1 \cdot W_1 + a_2 \cdot W_2 + a_3 \cdot W_3)/3 \quad (35)$$

gdzie:

$a_1 \cdot W_1$ - stopień ważności i wartość techniczna oceny technicznej poszczególnych rozwiązań,

$a_2 \cdot W_2$ - stopień ważności i wartość oceny ekologicznej,

$a_3 \cdot W_3$ - stopień ważności i wartość oceny ekonomicznej,

Q - ocena końcowa poszczególnych rozwiązań.

Zakwalifikowane do realizacji rozwiązania powinny mieć średnią punktacji powyżej 1,5 punktu. Rozwiązaniu takiemu zostało przypisane oznaczenie symbolem „+”. Ocenę końcową uzupełniano o możliwość pojawienia się innego, konkurencyjnego rozwiązania technologiczno-aparaturowego (0 lub 1).

Kryteria oceny poziomu technicznego

Wybrane kryteria oceny poziomu technicznego były następujące:

- szansa sukcesu - przy ocenie tego kryterium brano m.in. pod uwagę, czy dane rozwiązanie jest już stosowane na świecie, stopień jego przygotowania, oraz w jakiej skali zostało dotychczas sprawdzone w Polsce,
- czas wdrożenia - im krótszy czas wdrożenia, tym wyższa ocena danego rozwiązania,
- stopień nowoczesności - odniesiony do najwyższego poziomu światowego,
- uproszczenie procesu - w stosunku od rozwiązań istniejących obecnie,
- stopień trudności - związany z wdrażaniem danego rozwiązania.

Oprócz kryteriów ogólnych do oceny BAT wykorzystano również kryteria dotyczące samych właściwości podsadzek samozestalających:

- wytrzymałość mieszanin podsadzkowych na ściskanie,
- czas wiązania mierzony uzyskaniem nośności 0,5 MPa,
- rozmakalność,
- ilość wody nadosadowej,
- wymywalność.

Kryteria oceny ekologicznej

Wybrano kryteria uwzględniane w metodyce czystszych technologii, które pozwalają wszechstronnie ocenić skutki ekologiczne wdrożenia i są ściślej związane z oceną techniczną niż np. dane ilościowe związane ze zrzutem odpadów. Przyjęto następujące kryteria:

a) kryteria w ramach redukcji ilości odpadów u źródła ich wytwarzania:

- substytucja surowców naturalnych odpadami,
- zmiany aparaturowe i projektowe procesu,
- zmiany i modyfikacje rozwiązań technologicznych,
- recykulacja wewnątrzprocesowa odpadów,

b) kryteria w zakresie zarządzania odpadami:

- recykulacja wewnątrzzakładowa odpadów,
- recykulacja pozazakładowa odpadów,
- zmniejszenie stopnia toksyczności odpadów,

- zmniejszenie ilości składowanych odpadów,
- powtórne użycie odpadów (zwłaszcza ze starych hałd),
- zmniejszenie emisji zanieczyszczeń.

Kryteria oceny ekonomicznej

- nakłady inwestycyjne - im niższe nakłady na wdrożenie, tym wyższa ocena,
- zmniejszenie pracochłonności,
- zmniejszenie energochłonności,
- zmniejszenie materiałochłonności odniesionej także do stopnia zużycia surowców naturalnych,
- zmniejszenie kosztów procesu,
- efektywność ekonomiczna mierzona czasookresem zwrotu nakładów inwestycyjnych lub też wielkością NPV (*Net Present Value*) – wartością bieżącą netto lub IRR (*Internal Rate of Return*) – wewnętrzną stopą zwrotu.

Analizę ekonomiczną opłacalności stosowania proponowanych rozwiązań technologiczno-aparaturowych przeprowadzono na podstawie analizy opłacalności inwestycji metodą zdyskontowanych przepływów finansowych w Instytucie Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, do której przyjęto, że rocznie będzie wykorzystane 250 tys. m³ materiału do podszadzania, czyli instalacja o wydajności 100 m³ pracować ma przez 250 dni w roku, 10 godzin na dobę. Okres funkcjonowania instalacji wyniesie 2 lata, a realizacja inwestycji nastąpi w pierwszym roku [Kowalski i in. 2007d, Sprawozdanie z projektu celowego 6/T12/2004/C/06378].

Ocenie poddano następujące mieszaniny:

- mieszanina odpadu poflotacyjnego i spoiw krzemionkowych (96% odpad + 4% spoiwo „S”)
- mieszanina odpadu poflotacyjnego i cementu (95% odpad + 5% cement)
- mieszanina odpadu poflotacyjnego i popiołów lotnych z Elektrowni „Turów” (60% odpad + 40% popioły)
- mieszanina odpadu poflotacyjnego i popiołów modyfikowanych (95% odpad + 4% spoiwo „S” + 2% popiół B)
- mieszanina odpadu poflotacyjnego i środków żelujących (87,72 % odpad + 3,51% spoiwo „S” + 8,77% zawodniony środek żelujący).

W tabelach 39-42 przedstawiono wyniki oceny poziomu technicznego, ekologicznego i ekonomicznego analizowanych rozwiązań technologicznych i aparaturowych. Należy podkreślić, że ocena ta jest oceną ekspercką i ma charakter subiektywny.

Tabela 39. Ocena najlepszych dostępnych rozwiązań technologicznych i aparaturowych zastosowania podsadzek samozestalających w Z.G. „Trzebieńka” S.A. – ocena poziomu technicznego

Lp.	Proponowane rozwiązania technologiczno-aparaturowe	Ocena poziomu technicznego [punkty]										
		Szansa sukcesu	Czas wdrożenia	Stopień nowoczesności	Uproszczenie procesu	Stopień trudności	Wytrzymałość na ściskanie	Czas wiązania mierzony uzyskaniem nośności 0,5MPa	Rozmakałość	Ilość wody nadosadowej	Wymywalność	Średnia
1.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem spoiw krzemionkowych	3,0	3,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	2,5 +
2.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem cementu	1,0	2,0	2,0	1,0	2,0	3,0	2,0	0,0	2,0	3,0	1,8 +
3.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem popiołów lotnych z elektrociepłowni	3,0	3,0	2,0	1,0	2,0	3,0	2,0	1,0	2,0	3,0	2,2 +
4.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem popiołów modyfikowanych	3,0	3,0	2,0	1,0	1,0	3,0	1,0	3,0	2,0	3,0	2,2 +
5.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem środków żelujących	3,0	3,0	2,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0	3,0	2,2 +
6.	Dotychczasowe podsadzanie z zastosowaniem podsadzek piaskowych	3,0	3,0	1,0	3,0	3,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6 +

Tabela 40. Ocena najlepszych dostępnych rozwiązań technologicznych i aparaturowych zastosowania podsadzek samozestalających w Z.G. „Trzebieńka” S.A. – ocena ekologiczna pod kątem zapobiegania zanieczyszczeniu środowiska naturalnego

Lp.	Proponowane rozwiązania technologiczno-aparaturowe	Ocena ekologiczna [punkty]										
		Redukcja u źródła					Zarządzanie odpadami					
		Substytucja surowców	Zmiany aparaturowe	Zmiany technologii	Zmiany operacyjne procesu	Recykling wewnątrz-procesowy	Recykling wewnątrz-zakładowy	Recykling pozazakładowy	Zmniejszenie toksyczności odpadu	Skladowanie odpadu	Powtórne użycie odpadu	Średnia
1.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem spoiw krzemionkowych	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0	0,0	1,0	1,0	3,0	1,7 +
2.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem cementu	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0	0,0	1,0	1,0	3,0	1,7 +
3.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem popiołów lotnych z elektrociepłowni	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	3,0	1,9 +
4.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem popiołów modyfikowanych	3,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	3,0	1,8 +
5.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem środków żelujących	3,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	3,0	1,8 +
6.	Dotychczasowe podsadzanie z zastosowaniem podsadzek piaskowych	0,0	3,0	3,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9 +

Tabela 41. Ocena najlepszych dostępnych rozwiązań technologicznych i aparaturowych zastosowania podsadzek samozestalających w Z.G. „Trzebionka” S.A. – ocena ekonomiczna

Lp.	Proponowane rozwiązania technologiczno-aparaturowe	Ocena ekonomiczna [punkty]						Średnia
		Nakłady inwestycyjne	Zmniejszenie pracochłonności	Zmniejszenie energochłonności	Zmniejszenie materiałochłonności	Zmniejszenie kosztów procesu	Efektywność ekonomiczna	
1.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem spoiw krzemionkowych	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	2,0	1,5
2.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem cementu	1,0	2,0	1,0	1,0	3,0	1,0	1,5
3.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem popiołów lotnych z elektrociepłowni	2,0	3,0	1,0	3,0	1,0	3,0	2,2 +
4.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem popiołów modyfikowanych	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0	1,7 +
5.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem środków żelujących	1,0	2,0	1,0	0,0	2,0	2,0	1,3
6.	Dotychczasowe podsadzanie z zastosowaniem podsadzek piaskowych	3,0	1,0	3,0	0,0	2,0	0,0	1,5

Tabela 42. Ocena najlepszych dostępnych rozwiązań technologicznych i aparaturowych zastosowania podsadzek samozestalających w Z.G. „Trzebieńka” S.A. – ocena końcowa

Lp.	Proponowane rozwiązania technologiczno-aparaturowe	Ocena łączna proponowanych rozwiązań [punkty]										
		Realność techniczna			Efektywność ekologiczna			Efektywność ekonomiczna			Średnia Q_{sr}	Możliwość lepszych rozwiązań
		a_1	W_1	$a_1 \cdot W_1$	a_2	W_2	$a_2 \cdot W_2$	a_3	W_3	$a_3 \cdot W_3$		
1.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem spoiw krzemionkowych	1	2,5 +	2,5	3	1,7 +	5,1	2	1,5	3,0	3,5	1
2.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem cementu	1	1,8 +	1,8	3	1,7 +	5,1	2	1,5	3,0	3,3	1
3.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem popiołów lotnych z elektrociepłowni	1	2,2 +	2,2	3	1,9 +	5,7	2	2,2 +	4,4	4,1	1
4.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem popiołów modyfikowanych	1	2,2 +	2,2	3	1,8 +	5,4	2	1,7 +	3,4	3,7	1
5.	Produkcja mieszanek samozestalających z zastosowaniem środków żelujących	1	2,2 +	2,2	3	1,8 +	5,4	2	1,3	2,6	3,4	1
6.	Dotychczasowe podsadzanie z zastosowaniem podsadzek piaskowych	1	1,6 +	1,6	3	0,9	2,7	2	1,5	3,0	2,4	0

Średnie wyników oceny poziomu technicznego analizowanych propozycji nowych rozwiązań technologicznych i aparaturowych były znacznie wyższe od granicznej oceny 1,5 punktu. Ocena najniższa wyniosła 1,8 punktu a najwyższa 2,5 punktu. Aż cztery proponowane rozwiązania uzyskały ocenę powyżej 2,2 punktu, co świadczy o ich dużej atrakcyjności technicznej. Dotychczas stosowane rozwiązanie zostało ocenione na 1,6 punktu.

Średnie wyników oceny ekologicznej propozycji nowych rozwiązań technologiczno-aparaturowych były także wyższe od granicznej oceny 1,5 punktu. Ocena najniższa wyniosła 1,7 punktu a najwyższa 1,9 punktu. Dotychczas stosowana technologia uzyskała natomiast jedynie 0,9 punktu.

Ocena ekonomiczna omawianych rozwiązań waha się w granicach 1,3-2,2 punktu. Punktacja mniejsza lub równa 1,5 punktu potwierdza fakt, że stosowane rozwiązania nie są korzystne pod względem ekonomicznym. Szczególnie wysoko określona została efektywność ekonomiczna podsadzek z udziałem popiołów lotnych (3,0 punkty), ze względu na niskie koszty zakupu odpadów z elektrociepłowni.

Oceny łączne są również pozytywne. Najlepszym rozwiązaniem według przeprowadzonej analizy jest propozycja z zastosowaniem popiołów lotnych z elektrociepłowni oraz popiołów modyfikowanych. Jako alternatywny można rozpatrzyć również wariant ze spoiwem „S”. Tradycyjna metoda z zastosowaniem podsadzki piaskowej okazuje się najmniej korzystną spośród proponowanych metod podsadzania.

Rozdział IX

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Praca niniejsza jest odpowiedzią na sytuację, jaka ma aktualnie miejsce w Zakładach Górniczych „Trzebionka” S.A., a charakterystyczną dla krajowego przemysłu górniczego i przetwórczego rud cynku i ołowiu. Ograniczona pojemność istniejącego składowiska odpadów poflotacyjnych, brak możliwości jego dalszej rozbudowy oraz wejście zakładu w końcową fazę działalności wydobywczej (wygaśnięcie koncesji w 2010 roku) były przyczyną podjęcia próby poszukiwania metod wykorzystania odpadów pochodzących z przeróbki rud Zn-Pb.

Zaproponowano cztery metody użycia odpadów poflotacyjnych:

- wytwarzanie siarczanu magnezu do celów nawozowych,
- otrzymywanie spoiwa magnezjowego – tzw. cementu Sorela,
- zagospodarowanie odpadów gipsowych,
- produkcję mieszanin podsadzkowych do wypełniania pustek poeksploatacyjnych w kopalni Z.G. „Trzebionka” S.A.

Przeprowadzono badania nad uzyskaniem i właściwościami opisanych wyżej produktów. Na podstawie tych badań wytypowano najbardziej korzystną spośród zaproponowanych metod użycia odpadów z koncentracji rud Zn-Pb, tj. produkcję materiałów podsadzkowych z udziałem odpadów poflotacyjnych i popiołów lotnych. Mieszaniny na bazie tych odpadów mogą być dodatkowo stabilizowane w razie potrzeby środkami wiążącymi.

Przeprowadzono analizy wpływu na środowisko zastosowania rekonsolidatów z udziałem odpadów z procesów flotacji przy użyciu dwóch metod:

- Ekologicznej Oceny Cyklu Życia LCA (*Life Cycle Assessment*) – uwzględniającej zasadę elastyczności,
- Najlepszych Dostępnych Technik BAT (*Best Available Techniques*) – uwzględniającej zasadę komplementarności.

Takie techniki zarządzania środowiskowego pozwalają na opracowanie nowoczesnych rozwiązań technologicznych i porównanie pochodzących od nich zagrożeń środowiskowych. Rozwiązania te mogą pomóc w minimalizacji negatywnego wpływu procesów wydobywczych i przetwórczych na środowisko oraz poprawić jakość otrzymywanych wyrobów.

Na podstawie badań i analizy uzyskanych wyników postawiono następujące wnioski:

1. Zastosowanie metody ekstrakcji jonów Mg^{2+} z odpadów poflotacyjnych przy użyciu kwasu siarkowego pozwala na uzyskanie roztworów siarczanu magnezu: $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ i $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Zastosowanie CaO jako czynnika strącającego zanieczyszczenia z roztworów pozwala na otrzymanie produktu do celów nawozowych.
2. Badania wykazały, że odpady poflotacyjne mogą służyć jako materiał do produkcji spoiwa magnezowego zwanego cementem Sorela. Wytrzymałość spoiwa wykonanego z użyciem tych odpadów, jako materiału do jego produkcji, jest porównywalna z wytrzymałościami średniej klasy materiałów gipsowych.
3. Badania nad zastosowaniem odpadów poflotacyjnych jako samodzielnego materiału podsadzkowego wykazały, że nie spełniają one wymagań normy PN-93/G-11010 w zakresie uziarnienia i nie mogą być stosowane do podsadzania wyrobisk.
4. Mieszanki podsadzkowe z udziałem odpadów poflotacyjnych, błota pochromowego i cementu spełniają wymagania cytowanej powyżej normy w zakresie uziarnienia oraz wytrzymałości na ściskanie. Błoto pochromowe znacznie skraca czas wiązania w porównaniu z mieszaninami z udziałem cementu i odpadów z flotacji. Jednakże mieszanki te nie spełniają wymagań dotyczących wymywania substancji szkodliwych dla chromu oraz pH. W odciekach nie stwierdzono natomiast obecności cynku, ołowiu i kadmu. Badane mieszanki z udziałem błota pochromowego nie mogą być zastosowane do podsadzania wyrobisk górniczych.
5. Badania mieszanin podsadzkowych z udziałem odpadów poflotacyjnych i popiołów lotnych z energetycznego spalania węgla wykazały, że popioły wysoko-wapniowe nadają lepsze własności wytrzymałościowe mieszankom niż popioły nisko-wapniowe. Mieszanki takie spełniają wymagania normy PN-93/G-11010. Dodatek upłynniacza Silipon RN 8018 przyspiesza rozpoczęcie procesów wiązania i rozciąga je w czasie. Zwiększenie udziału popiołów wysoko-wapniowych w mieszankach nieznacznie wpływa na przyspieszenie procesów wiązania. Ocieki z badanych próbek spełniają wymagania w zakresie pH oraz dopuszczalnych zawartości żelaza, ołowiu, cynku i kadmu. Stwierdzono, że kompozyty zawierające odpady poflotacyjne oraz popioły lotne mogą być stosowane do podsadzek samozestalających.
6. Spośród badanych metod wykorzystania odpadów poflotacyjnych najbardziej korzystnym jest zastosowanie ich do podsadzania wyrobisk górniczych w macierzystej kopalni. Przeprowadzone badania właściwości fizyko-chemicznych podsadzek, jak i analizy z zastosowaniem technik LCA i BAT wykazały, że wykorzystanie odpadów

poflotacyjnych z Z.G. „Trzebionka” S.A. jako składnika mieszanin podsadzkowych pozwoli na ich zagospodarowanie z korzyścią dla środowiska naturalnego, zgodnie z międzynarodowymi standardami. Wprowadzenie takiej technologii powinno również podnieść efektywność ekonomiczną zakładu.

7. Wyniki analiz oceny cyklu życia LCA, przeprowadzonej za pomocą programu SimaPro 5.0 wskazują, że Zakłady Górnicze „Trzebionka” S.A. oddziałują negatywnie zarówno na jakość ekosystemu, jak również na zdrowie ludzkie i zasoby naturalne.
8. Ocena techniką LCA przeprowadzona dla procesów wydobywczych wskazała, że głównym czynnikiem obciążającym środowisko jest eksploatacja złoża rud Zn-Pb, natomiast transport rudy, zarówno podziemny jak i na powierzchnię, ma znikomy udział w obciążaniu środowiska naturalnego.
9. Analiza procesów przetwórczych, zarówno dla wariantu bez zastosowania odpadów poflotacyjnych jak i z wykorzystaniem 28% ilości odpadów wytwarzanych w bieżącej produkcji do podsadzki wskazuje, że największe obciążenie dla środowiska pochodzi z procesów pozyskiwania koncentratów rud (odpowiednio 67,23 i 72,02% udziału w obciążeniu). Drugim, co do wielkości obciążaniem jest składowanie odpadów.
10. Wprowadzenie metody produkcji koncentratów rud z wykorzystaniem odpadów poflotacyjnych jako materiału podsadzkowego powoduje zmniejszenie wpływu działań zakładu we wszystkich badanych obszarach. Jest to wynikiem zmniejszenia ilości odpadów poprodukcyjnych umieszczanych na składowisku. Pozostałe materiały i procesy użyte w fazie eksploatacji wywierają niewielki wpływ na zdrowie ludzkie, ekosystem i zasoby naturalne.
11. Głównymi czynnikami szkód w obszarze wpływu zdrowie ludzkie są składowanie odpadów (odpowiednio: ok.47% - dla metody bez wykorzystania odpadów i ok.39% - z ich wykorzystaniem do podsadzania) oraz procesy mielenia (odpowiednio: blisko 30% i ok. 34%), co wynika głównie z emisji pyłów. Dużo mniejszy udział mają procesy rozdrabniania i flotacji, zarówno galeny jak i blendy. Procesy te mają również największy wpływ na obszar jakość ekosystemu (odpowiednio: dla składowania - ok. 78% i 72% oraz dla mielenia – 12% i 15%), co jest skutkiem obecności metali ciężkich w odpadach poflotacyjnych, emisji pyłów i wysokiej energochłonności procesu. Wpływy na obszar użycie zasobów naturalnych są związane z wykorzystaniem rudy, czyli zubażaniem zasobów rud (odpowiednio 76,1% i 80,5% całości wpływu). Histogramy charakterystyki, normalizacji i ważenia wskazują, że największe obciążenia dla środowiska naturalnego związane są ze zubożeniem zasobów.

12. Ocena z zastosowaniem technik BAT, jako najbardziej korzystną spośród analizowanych technologii wytwarzania podsadzki, wskazuje podsadzkę samozestalającą z udziałem popiołów lotnych. Analizy poziomu technicznego i ekologicznego wykazały dużą atrakcyjność proponowanych mieszanin podsadzkowych. Natomiast analiza ekonomiczna wskazuje, że są to rozwiązania stosunkowo kosztowne. Najniższą ocenę uzyskała stosowana dotychczas podsadzka piaskowa.

Literatura

1. A Study on the Costs of Improving the Management of Mining Waste, Report to DG Environment, European Commission, Symonds Group Ltd in association with COWI, 2001.
2. Adamczyk W., Ekologia wyrobów. Jakość Cykl życia. Projektowanie. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne S.A., Warszawa, s. 132-139, 2004.
3. Adamek R., Fizyczne własności piasków podsadzkowych, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Katowice, 1951.
4. Adamek R., Materiały podsadzkowe oraz ich klasyfikacja, Przegląd Górniczy, 10, 1953.
5. Adamek R., Możliwość wykorzystania skał płonnych do podsadzki, Konferencja Naukowo-Techniczna SITG, Katowice, 1959.
6. Adamek R., Palarski J., Paul J., Ścisłość podsadzki jako czynnik decydujący o deformacji górotworu i powierzchni, Ochrona Terenów Górniczych, nr 32, 1975.
7. Adamek R., Podsadzanie wyrobisk górniczych, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1980.
8. Adamek R., Ptak J., Górnictwo rud, t. I, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1986.
9. Adamek R., Ptak J., Górnictwo rud, t. II, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1987.
10. Adamek R., Wpływ jakości materiału podsadzkowego na efekty podsadzania wyrobisk górniczych, Prace GIG - Komunikat nr 447, Katowice 1968.
11. Ahmadi A., Williamson B.H., Theis T.L., Powers S.E., Life-cycle inventory of toner produced for xerographic processes, Journal of Cleaner Production, 11, 5, p. 573-582, 2003.
12. Antoniak J., Transport kopalniany: przenośniki, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1972.
13. Antoniak J., Urządzenia i systemy transportu podziemnego w kopalniach, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, 1990.
14. Ashcroft N.W., Mermin N.D., Fizyka ciała stałego, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1986.
15. Atkins P. W. Chemia fizyczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
16. Azapagic A., Clift R., Allocation of environmental burdens in multiple-function systems. Journal of Cleaner Production, 7, 2, p. 101-119, 1999.
17. Badowska H., Wysokowartościowe tworzywa magnezjowe z kłodawskich odpadów pokarnalitowych, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1968.

18. Bajdur W.M., Miedzińska M., Ocena cyklu życia (LCA) a ocena oddziaływania na środowisko w zarządzaniu gospodarką odpadami, II Konferencja z cyklu Instrumenty Zarządzania Ochroną Środowiska na temat Oceny oddziaływania na środowisko na szczeblu krajowym i regionalnym, s. 171-175, Kraków, 2005.
19. Banach M., Próba aktywacji popiołu lotnego stosowanego do solidyzacji odpadów pogórnich, Praca Magisterska, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, Kraków 2005.
20. Baran J., Przydatność oceny cyklu życia (life cycle assessment) w osiąganiu założeń zrównoważonego rozwoju, Przegląd Górniczy, 62, nr 3, s. 45-49, 2006.
21. Batko P., Ślązak J., Lewicki J., Morawa R., Technika strzelnicza. Cz. 1. Górnicze środki strzałowe i sprzęt strzałowy, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 1998.
22. Blajda R., Retman W., Przyszłość górnictwa śląsko-krakowskich rud Zn-Pb na początku XXI wieku, X Seminarium z cyklu „Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalin oraz geologicznej obsługi kopalń, 7-9 czerwiec 2006, Górnictwo Odkrywkowe, R. 48, nr 1-2, s. 29-34, 2006.
23. Blaschke Z., Brożek M., Zarys technologii procesów przeróbczych, Cz. V, Skrypty Uczelniane – Akademia Górniczo-Hutnicza, seria Górnictwo, Nr 931, Kraków 1981.
24. Blonk T.J., Davidson M.D., Lafleur M.C.C., Feasibility of operationalization of depletion of abiotic resources in LCA via the key resources energy and land, IVAM Environmental Research, University of Amsterdam, Amsterdam, 1997.
25. BN-79/6016-60, Siarczan magnezowy techniczny.
26. Bojarski Z., Łagiewka E., Rentgenowska analiza strukturalna, PWN, Warszawa, 1988.
27. Bolewski A., Żabiński W. (red.), Metody badań minerałów i skał, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1988.
28. Borys T. (red.), Wskaźniki ekorozwoju, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1999.
29. Borys T., Dekalog ekorozwoju, Borys T. (red.), Lokalna Agenda 21 czyli gminny program ekorozwoju, Wydawnictwo ROE, Jelenia Góra - Wrocław, 1996.
30. Borys T., Teoretyczne aspekty konstruowania wskaźników ekorozwoju, Poskrobko B. (red.), Sterowanie ekorozwojem, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok, 1998.
31. Braunschweig A., Foerster R., Hofstetter P., Müller-Wenk R., Developments in LCA valuation, IWÖ Diskussionsbeitrag Nr. 32, March 1996.
32. Brożek M., Kijanka Z., Pudło W., Możliwości podwyższenia stopnia utylizacji utlenionych rud cynkowo-ołowiowych, Materiały sympozjum: Optymalizacja wykorzystania surowców mineralnych w procesach przeróbki i przetwórstwa, Zakopane 25-27 października 1988, Wydawnictwo AGH, Kraków, s.166-182, 1988.

33. Brunner S., Panel methods and their application for weighing in LCA, Working Paper for the Project Environmental Prioritising, Swiss National Science Foundation, Priority Programme Environment; Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zürich, 1998.
34. Buczak E., Analiza LCA procesów wzbogacania rudy cynkowo-ołowiowej w Zakładach Górniczych „Trzebieńka” S.A. z wykorzystaniem programu SimaPro 5.0, Praca Magisterska, Politechnika Krakowska, Kraków, 2003.
35. Chlebowski R., Budowa wewnętrzna popiołów i jej wpływ na własności popiołów jako materiału konstrukcyjnego, Składowanie i zagospodarowanie odpadów energetycznych i hutniczych, symposium, Częstochowa, 24-25.IX.1973, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1973.
36. Chmielarz A., Kamiński K., Ilnicki J., BAT dla przemysłu metali nieżelaznych, Rudy i Metale Nieżelazne, 46, 1, s. 7-15, 2001.
37. Chobot C., Instrukcja Technologiczna i Ruchowo-Eksploatacyjna Działu Wzbogacania Rudy Z.G. „Trzebieńka” S.A., Trzebieńka, październik 1999 - praca niepublikowana.
38. Chodkowski S., Metalurgia metali nieżelaznych, Wydawnictwo „Śląska”, Katowice 1971.
39. Chudek M., Heter H., Janiczek S., Krzystolik P., Materiały stosowane w górnictwie z naturalnych i ekologicznie uciążliwych surowców, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1995.
40. Chudek M., Plewa F., Określenie własności fizycznych i chemicznych materiału odpadowego pochodzącego z procesu flotacji przeznaczonego do wykonywania podsadzki zarówno hydraulicznej jak i samozestalającej w wyrobiskach górniczych, w warunkach górnictwo-geologicznych kopalni rudy „Trzebieńka” w aspekcie utrzymania jakości wód podziemnych umożliwiającej ich wykorzystanie – po uzdatnieniu – do celów komunalnych, Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowe „Enpol” sp. zoo., Gliwice, 1997 - praca niepublikowana.
41. Ciambone D.F., Environmental Life Cycle Analysis, CRC Press, Boca Raton, Florida 1997.
42. Cichostępska A., Możliwość otrzymania $MgSO_4$ z odpadów poflotacyjnych z produkcji koncentratów rud cynku i ołowiu, Praca Magisterska, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2004.
43. Ciechanowski P., Analiza cyklu życia i deklaracje środowiskowe produktów – doświadczenia ABB, II Międzynarodowa Konferencja Ekologia Wytwarzania, Akademia Ekonomiczna, Kraków, 2000.
44. Cleaner Production. A training resource package, United Nations Environment Programme IE, United Nations Publication, Paris, 1996.
45. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control, Official Journal of the European Union, No L 302, 26.11.1996.

46. Cullity B.D., Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1964.
47. Czaplicka K. (red.), Zastosowanie oceny cyklu życia (LCA) w ekobilansie kopalni, Główny Instytut Górnictwa, Katowice, 2002.
48. Czaplicka-Kolarz K., Możliwości zastosowania ekologicznej oceny cyklu życia (LCA) w kopalni węgla kamiennego, Wiadomości Górnicze, 55, 4, s.164-170, 2004.
49. Czarkowski H, Przeróbka rud, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, 1963.
50. de Hollander A.E.M., Melse J.M., Lebert E., Kramers P.G.N., An aggregate public health indicator to represent the impact of multiple environmental exposures. *Epidemiology*, 10, 5, p. 606-617, 1999.
51. de Vos W., Batista M.J., Demetriades A., Duris M., Lexa J., Lis J., Marsina K., O'Connor P.J., Metallogenic mineral provinces and world class ore deposits in Europe, Salminen R. (ed.), *Geochemical Atlas of Europe, Part 1 Background Information, Methodology and Maps*, Geological Survey of Finland (GTK), FOREGS (Electronic version: <http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>), 2005.
52. Decision No 1600/2002/EC of the European Parliament and of the Council of 22 July 2002 laying down the Sixth Community Environment Action Programme, *Official Journal of the European Union*, No L 242, 10.09.2002.
53. Deng Dehua, Zhang Chuanmei, The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement, *Cement and Concrete Research*, 29, 9, p. 1365-1371, 1999.
54. Deyoung J.H., The Lasky cumulative tonnage-grade relationship; a reexamination, *Economic Geology*, 76, p.1067-1080, 1981.
55. Dijkmans R., Methodology for selection of best available techniques (BAT) at the sector level, *Journal Cleaner Production*, 8, 1, p. 11-21, 2000.
56. Directive 2006/21/EC of the Parliament and of the Council of 15 March 2006 on the management of waste from extractive industries and Directive 2004/35/EC on Environmental liability with regard to the prevention and remedying of environmental damage, *Official Journal of the European Union*, No I. 102, 11.04.2006.
57. Drzymała J., Podstawy mineralurgii, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
58. Dulewski J., Madej B., Odzysk odpadów w podziemnych technikach górniczych, Kudelko J., Kulczycka J., Wirth H. (red.), *Zrównoważone wykorzystanie zasobów w Europie – surowce z odpadów*, Wydawnictwo IGSMiE PAN, s. 83-89, Kraków, 2007.
59. Durucan S., Korre A., Paspaliaris I., Adam K., Kulczycka J., Wirth H., Frogoudakis E., Life Cycle assessment of Mining Projects for Waste Minimisation and Long Term Control of Rehabilitated Sites, *Proceedings of the Fourth Annual European Workshop*, Stockholm, Sweden, pp. 140-148, July 2001.

60. Dydecki M., Kicki J., Mazurkiewicz M., Sposób podsadzania z wykorzystaniem skały płonnej w warunkach kopalń Zn-Pb, Rudy i Metale Nieżelazne, 12, 1980.a
61. Dydecki M., Kicki J., Mazurkiewicz M., Sposoby likwidacji zrobów: Podsadzanie zrobów, Skrypt AGH, Kraków, 1984
62. Dydecki M., Kicki J., Postawa J., Mazurkiewicz M., Perspektywy zastosowania podsadzki utwardzonej w kopalniach rud Zn-Pb, Materiały Konferencji Naukowej pt. Rozwój technologii wydobywania rud, Komitet Górnictwa PAN - AGH Kraków, 1980.b
63. Dydecki M., Kicki M., Mazurkiewicz M., Postawa J., Technika eksploatacji złóż i wiertnictwo. Zeszyt do ćwiczeń nr 2: Technologia drążenia wyrobisk korytarzowych, Skrypty Uczelniane nr 730 AGH, Kraków, 1979.a
64. Dydecki M., Maciejasz Z., Mazurkiewicz M., Postawa J., Pneumatyczne podsadzanie popiołami lotnymi płytkich zrobów, Prace Komisji Górnictwo-Geodezyjnej PAN, Górnictwo, z. 20, 1979.b
65. Ecoinvent Centre, Swiss Centre for Life Cycle Inventories
[<http://www.ecoinvent.ch/en/index.htm>].
66. Environmental Effects of Ozone Depletion: 1994 Assessment. United Nations Environmental Program, (<http://sedac.ciesin.org/ozone/UNEP/UNEP94toc.html>), November 1994.
67. European Environment Agency, <http://glossary.eea.europa.eu>
68. Evolution and development of the conceptual framework and methodology of life-cycle impact assessment, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, SETAC Press, 1998.
69. Fečko P., Kušnierová M., Raclavská H., Čablik V., Lyčková B., Fly ash, Publishing Services Department, VŠB – Technical University of Ostrava, Ostrava, Czech Republic, 2005.
70. Fela K., Nowak A. K., Żelazny S., Utylization of flotation tailings generated in Zn-Pb ore mining for magnesium sulphate production, Górecki H., Dobrzański Z., Kafarski P. (eds.), Chemistry for Agriculture - vol. 6, Development in production and use of new agrochemicals, Prague - Brussel, 661-669, 2005.
71. Fiedor B., System wskaźników i indeksów ekorozwoju, Ekonomia i Środowisko, 19, 1996.
72. Finnveden G., Hofstetter P., Bare J., Basson L., Ciroth A., Mettier T., Seppala J., Johansson J., Norris G., Volkwein S., Normalization, Grouping, and Weighting in Life Cycle Impact Assessment, Udo de Haes H.A., Finnveden G., Goedkoop M., Hauschild M., Hertwich E., Hofstetter P., Jolliet O., Klöpffer W., Krewitt W., Lindeijer E., Mueller-Wenk R., Olsen I., Pennington D., Potting J., Steen B., (eds.), Life Cycle Impact Assessment: Striving Towards Best Practice, SETAC Press, Pensacola, p. 177-208, 2002.
73. Frączek M., Aktualne i perspektywiczne kierunki pozyskiwania koncentratów cynku, Praca Magisterska, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2008.

74. Franczyk J., Jurczyk G., Kowalski Z., Mikuła J., Nicpoń S., Sikora Z., Gospodarowanie odpadami i substancjami niebezpiecznymi, Tabor A. (red.), t. I Ustawodawstwo, składowanie odpadów, transport towarów niebezpiecznych, dokumentacja, Centrum Szkolenia i Organizacji Systemów Jakości Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2005.
75. Gałeczka S., Skupnik K., Osiągnięcia w zakresie zagospodarowania odpadów elektrownianych w kopalniach węgla kamiennego, Przegląd Górniczy, 9, 1989.
76. Galos K., Eliaasz-Bocheńczyk A., Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 21, z. 1, 2005.
77. Gaudin A.M., Flotacja, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, 1963.
78. GEPEX, P.H.U.P. sp. z o.o., Projekt koncepcyjny wykorzystania odpadów flotacyjnych rud cynku i ołowiu jako komponentu podsadzki samozestalającej w ZG „Trzebionka” S.A., Wodzisław Śląski, 2002.
79. Głowacz K., Podsadzka w górnictwie rud nieżelaznych, Przegląd Górniczy, 11, 1968.
80. Goedkoop M., De Eco-indicator 95, Final Report; NOH report 9523; Pré Consultants, Amersfoort, The Netherlands, July 1995.
81. Goedkoop M., ECO-it User Manual, Pré Consultants B.V., Amersfoort, The Netherlands, June 2001.
82. Goedkoop M., Effing S., Collignon M., The Ecoindicator 99, A Damage Oriented Method for Life Cycle Impact Assessment, Manual for designers, Pré Consultants B.V., Amersfoort, The Netherlands, 2000.
83. Goedkoop M., Impact Assessment for Ecodesign, Bare J.C., Udo de Haes H.A., Pennington D.W. (eds.), An International Workshop on Life Cycle Impact Assessment Sophistication, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, p. 24-29, 2000.
84. Goedkoop M., Spriensma R., Eco-indicator 99 methodology report, Pré Consultants B.V., Amersfoort, The Netherlands, 22 June 2000.a
85. Goedkoop M., Spriensma R., The Ecoindicator 99. A Damage Oriented Method for Life Cycle Impact Assessment - Methodology report, Pré Consultants B.V., Amersfoort, The Netherlands, 22 June 2000.b
86. Gollinger M., Analiza wskaźnikowa w ocenie jakości ekologicznej procesów technologicznych. Akademia Ekonomiczna w Krakowie, Zeszyty Naukowe, nr 508, Kraków, 1998.
87. Gollinger M., Ecological Factors of Technological Process Quality, 5th International Commodity Science Conference, Quality for European Integration, Poznań, 1996.
88. Gollinger-Tarajko Marta, Metody oceny ekologicznej i ekonomicznej modernizacji procesów technologicznych na przykładzie wytwarzania związków chromu i fosforu, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków, 2002.

89. Góralczyk M., Kulczycka J., Ekologiczna Ocena Cyklu Życia (LCA) – nową normą z rodziny ISO 14000, *Problemy Ekologii*, 5, 4, 2001.a
90. Góralczyk M., Kulczycka J., The financial aspects of LCA in the Polish mining industry, 1st International Conference On Life Cycle Management LCM 2001, Copenhagen, Denmark, August 27-29 2001.b
91. Górka K., Ekonomiczne aspekty gospodarowania odpadami przemysłowymi i komunalnymi, *Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji TECHEKO'97. Techniczne i ekonomiczne problemy gospodarki odpadami przemysłowymi i niebezpiecznymi*, Kraków, 11-12 wrzesień 1997.
92. Grabowska K., Sowa M., Ocena popiołów z odsiarczania spalin w aspekcie ich lokowania w wyrobiskach podziemnych kopalń, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Górnictwo*, z. 253, s. 61-74, Gliwice, 2002.
93. Grudziński Z., Porównanie technologii wzbogacania zakładów przeróbki rud Zn-Pb w kraju i na świecie, *Materiały sympozjum: Optymalizacja wykorzystania surowców mineralnych w procesach przeróbki i przetwórstwa*, Zakopane 25-27 października 1988, Wydawnictwo AGH, Kraków, s.166-182, 1988.
94. Grzesik K., Wprowadzenie do oceny cyklu życia (LCA) – nowej techniki w ochronie środowiska, *Inżynieria Środowiska*, 11, 1, s. 101-113, 2006.
95. Grzeszczyk S., Lipowski G., Popioły lotne i ich wpływ na reologię i hydratację cementów, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej*, Opole, 2002.
96. Grzeszczyk S., Spoiwa z popiołów lotnych i odpadów z odsiarczania spalin metodą półsuchą, *Cement, Wapno, Gips*, 1, 1995.
97. Guidelines for Life Cycle Assessment: A Code of Practice, Society for Environmental Toxicology and Chemistry, SETAC, Brussels, 1993.
98. Guinee B.J. (Ed.), *Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
99. Hanssen O.J., Asbjørnsen O.A., Statistical properties of emission data in life cycle assessment, *Journal of Cleaner Production*, 4, 3, p. 149-157, 1996.
100. Hauschild M., Wenzel M., *Environmental assessment of products, Volume 2: Scientific background*, Chapman & Hall, London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1998.
101. Heijungs R., (ed), *Environmental Life Cycle Analysis of Products, - Guideline and Backgrounds*, LCA Centrum voor Milieukunde Leiden (CLM) – Unversiteit Leiden, Netherlands, 1992.
102. Hemming C., *Directory of life cycle inventory data sources*, SPOLD, Brussels, 1995.
103. Henclik A., Kulczycka J., LCA uniwersalną techniką zarządzania środowiskowego, *Przegląd Górniczy*, 62, 4, s. 43-47, 2006.

104. Hertwich E., Impact Categories & Uncertainty Analysis within Human Toxicity & Ecotoxicity, Bare J.C., Udo de Haes H.A., Pennington D.W. (eds.), An International Workshop on Life Cycle Impact Assessment Sophistication, National Risk Management Research Laboratory, p. 34-37, Cincinnati, 2000.
105. Herzig J., Wyniki laboratoryjnych badań współczynnika filtracji metodą *flow pump*, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2005 - praca niepublikowana.
106. Hofstetter P., Perspectives in Life Cycle Impact Assessment, A Structured Approach to Combine Models of Technosphere, Ecosphere and Valuesphere, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, London, Boston, 1998.
107. Hofstetter P., The Different Levels of Uncertainty Assessment in LCIA; The Case of Carcinogenic Effects, Bare J.C., Udo de Haes H.A., Pennington D.W. (eds.), An International Workshop on Life Cycle Impact Assessment Sophistication, National Risk Management Research Laboratory, p. 38-44, 2000.
108. Instrukcja utrzymania i eksploatacji składowiska odpadów poflotacyjnych (stawu osadowego) ZG „Trzebionka” SA., Trzebinia, 1998 – niepublikowana.
109. Instrukcja_a: „Oznaczanie zawartości CaO i MgO w roztworach”, przepis laboratoryjny Z.Ch. „Alwernia”, Alwernia.
110. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques In the Non Ferrous Metals Industries, European Commission, December 2001.
111. Jansen L., The challenge of sustainable development, Journal of Cleaner Production, 11, 3, s. 231-245, 2003
112. Janus I., Przegląd ekologiczny składowiska odpadów poflotacyjnych (stawu osadowego) ZG „Trzebionka” S.A., Przedsiębiorstwo Handlowo-Usługowe „OŚ” s.c., Bytom, 2002 – niepublikowana.
113. Jarosiński A., Comparative properties study of gypsum deriving from some technological processes, Uprava nerostnych surovin a odpadu, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic, s.57-61, 31.03.2006.
114. Jarosiński A., Fela K., Kozak A., Magnesium recovery from postflotation tailings, Wzorek Z., Kulczycka J., Fečko P., Kušnierová M. (Eds.), Waste recycling, Minerals and Energy Economy Research Institute PAS, p. 150-155, Kraków, 2005.a
115. Jarosiński A., Madejska L., Natanek W., Wstępna ocena możliwości przeróbki odpadów magnezowych na nawozowy siarczan magnezu, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 17, 2001.
116. Jarosiński A., Natanek W., Niektóre właściwości fizykochemiczne odpadów poflotacyjnych w aspekcie ich utylizacji, Wzorek Z. Kulczycka J., Fečko P., Kušnierová M. (Red.), Odzysk odpadów, technologie i możliwości, Wydawnictwo IGSMiE PAN, s. 166-170, Kraków, 2005.

117. Jarosiński A., Nowak A. K., Włodarczyk B., Charakterystyka odpadów i ścieków pochodzących z ZG „Trzebionka” S.A., *Ekotechnika*, 1 (37), s. 43-46, 2006.a
118. Jarosiński A., Nowak A.K., Włodarczyk B., Charakterystyka odpadów poflotacyjnych ZG „Trzebionka” S.A., VII Konferencja Naukowa „Teoretyczne i praktyczne problemy zagospodarowania odpadów hutniczych i przemysłowych”, Fundacja Metale Nieżelazne, Tradycja i Rozwój, Krynica, s. 24-29, 2005.b
119. Jarosiński A., Włodarczyk B., Aktualne kierunki pozyskiwania koncentratów cynku i ołowiu w warunkach krajowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, s. Górnictwo, z. 266, s. 45-55, 2005
120. Jarosiński A., Żelazny S., Lasek B., Characteristic of postflotation tailings in aspect of Sorel cement obtaining, *Mat. Konf 10th Conference on Environment and Mineral Processing*, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic, *Proceedings Part II*, s. 91-95, 22.06.2006.b
121. Jarosiński A., Żelazny S., Nowak A. K., Banach M., Niektóre własności kompozytów podsadzkowych na bazie odpadów poflotacyjnych, *Wzorek Z. Kulczycka J., Fečko P., Kušnierová M. (Red.), Odzysk odpadów technologie i możliwości*, Wyd. IGSMiE PAN, s. 171-175, Kraków, 2005.c
122. Jarosiński A., Żelazny S., Nowak A.K., Investigation on backfilling compositions on the basis of the flotation waste of the zinc and lead ores, *Polish Journal of Chemical Technology*, 8, 3, p. 57-59, 2006.c
123. Jarosiński A., Żelazny S., Nowak A.K., Technological aspects of tailings processing deriving from zinc and lead concentrate production, *Hebestreit C., Kudelko J., Kulczycka J. (Eds.), A Sustainable Supply of Minerals for Europe – from Waste to Resources*, KGHM CUPRUM sp. z o. o. CBR, 77-85, Wrocław, 2007.
124. Jarosiński A., Żelazny S., Włodarczyk B., Analiza możliwości przeróbki niektórych odpadów magnezjowych na nawozowy siarczan(VI) magnezu, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 12, s1, s. 67-73, 2005.d
125. Jarosiński A., Żelazny S., Włodarczyk B., Badanie możliwości zagospodarowania odpadu z procesu wzbogacania rud cynkowo – ołowiowych do wypełniania pustek pogórnich, *Kudelko J., Kulczycka J., Wirth H. (Red.), Zrównoważone zarządzanie obszarami poprzemysłowymi*, Wydawnictwo IGSMiE PAN, s. 66-72, Kraków, 2005.e
126. Jensen A.A., Hoffman L., Møller B.T., Schmidt A., Christiansen C., Elkington J., van Dijk F., *Life Cycle Assessment (LCA), A guide to approaches, experiences and information sources*, European Issues Series no. 6, European Environment Agency, Copenhagen, August 1997.
127. Jopek F., *Podsadzanie wyrobisk, Część I - Podsadzka płynna*, s. Górnictwo, tom VIII, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Katowice, 1950.
128. Kaczmarek J., Rapacz-Król O., Tyrka J., Ocena wpływu oddziaływania na środowisko wraz z weryfikacją zakresu strefy ochronnej, Kraków, styczeń 2000 – niepublikowana.

129. Kędzierska E., Analiza LCA (Life Cycle Assessment – ekologiczna ocena cyklu życia) procesów przetwórczych w ZG „Trzebionka” S.A., Praca Magisterska, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2004.
130. KGHM Polska Miedź S.A.,
<http://www.kghm.pl/index.dhtml?module=articles&id=836&back=true>
131. Kicki J., Mazurkiewicz M., O niektórych aspektach stosowania podsadzki hydraulicznej w kopalniach podziemnych, Cuprum: czasopismo naukowo-techniczne górnictwa rud, 1, 1986.a
132. Kicki J., Mazurkiewicz M., Trends of Filling Technology at Polish Coal Mines, International Symposium on Modern Coal Mining Technology, China, Fuxin Mining Institute, 1986.b
133. Kłós Z., Kasprzak J., Kurczewski P., Ocena cyklu istnienia (LCA) – idea, związki z zarządzaniem środowiskowym i zastosowanie, Chemik, 57, 6, s. 224-231, 2004.
134. Kolditz L., Chemia nieorganiczna, Cz. 2., PWN, Warszawa, 1994.
135. Kołodziejski J., Koncepcja metodologii kształtowania strategii ekorozwoju w procesie transformacji systemowej, Europejskie Studia Bałtyckie, Gdańsk, 1994.
136. Komisja OOS: Protokół z posiedzenia Zespołu Roboczego ds. Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) Komisji ds. Ocen Oddziaływania na Środowisko w dniu 21 czerwca 2000 roku, Problemy Ocen Środowiskowych, 10, 2000.
137. Koneczny K., Kulczycka J., Kowalski Z., Life Cycle Assessment Using Eco-Indicator. Proceeding of the eight International Symposium on Environmental Issues and Waste Management Energy and Mineral Production – SWEMP 2004, Kemer, Antalya, Turkey, 17-20 May 2004.
138. Korman J., Górnictwo, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1969.
139. Kostrz J., Pogoda W., Górnictwo, Część II, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1970.
140. Kotarska I., Szafran A., Składowisko odpadów z flotacji rud miedzi ŻELAZNY MOST jako instalacja spełniająca wymagania stawiane najlepszym dostępnym technikom – BAT, Cuprum: czasopismo naukowo-techniczne górnictwa rud, nr 1, s. 25-40, 2005.
141. Kowalski Z., Kędzierska D., Nowak A.K., Madejska L., Wzorek Z., LCA analysis of processing of the zinc and lead ores in Trzebionka Mining Works, 10th Conference on Environment and Mineral Processing, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic, Proceedings Part II: p.105-115, 22-24.06.2006.a
142. Kowalski Z., Kulczycka J., Nowak A.K., Systemy ważenia w analizie oceny wpływu na środowisko naturalne LCA, International Conference Recyklace Odpadů X, VŠB-TU Ostrava, p. 329-336, 3.11.2006.b
143. Kowalski Z., Czystsze technologie jako strategie ochrony środowiska naturalnego, Biuletyn Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, nr 3, 1998

144. Kowalski Z., Hojoł E., Nowak A.K., Madejska L., Wzorek Z., LCA analysis of output processes of the zinc and lead ores in Trzebieńka Mining Works, 10th Conference on Environment and mineral Processing, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic, Proceedings Part II: p.123-130, 22-24.06.2006.c
145. Kowalski Z., Jarosiński A., Problem racjonalnego wykorzystania odpadów chromowych. Otrzymywanie siarczanu magnezu, Biuletyn Magnezologiczny, 4, 2, s. 359-362, 1999.
146. Kowalski Z., Konopka M., Kulczycka J., Henclik A., Environmental evaluation of modernisation of the chromium tanning agent process, Forum Ware International, 1, p. 24-33, 2004.a
147. Kowalski Z., Kulczycka J., Cleaner production as a basic element for the sustainable development strategy, Polish Journal of Chemical Technology 6, 4, 35-40, 2004
148. Kowalski Z., Kulczycka J., Czystsze technologie i oceny cyklu życia (LCA) jako elementy zrównoważonego rozwoju. Przemysł Chemiczny, 85, 8-9, s. 1031-1034, 2006.
149. Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M., Ekologiczna ocena cyklu życia LCA z wykorzystaniem ekowskaźników, Przegląd Górniczy, nr 11, s. 23-30, 2003.a
150. Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M., Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA), Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa, 2007.a
151. Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M., Korzyści z wprowadzenia ekologicznej oceny cyklu życia dla procesów wytwórczych, Karbo, 3, s. 164-171, 2004.b
152. Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M., Włodarczyk B., Utilisation of waste from lead-zinc ore flotation for backfilling. Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology (AMIREG 2006), Hania, Greece, p. 323-327, 25-27 September, 2006.d
153. Kowalski Z., Kulczycka J., Koneczny K., Introduction of cost-benefit analysis as a tool for waste management – the example of Trzebieńka Mine, International Conference Recyklace Odpadů VII, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic, p. 23-30, 10-11.10.2003.b
154. Kowalski Z., Kulczycka J., Nowak A.K., Assessment systems of impact on natural environment LCIA (Life Cycle Impact Analysis) in LCA analysis, 11th Conference on Environment and Mineral Processing, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic, Proceedings Part I: p. 265-271, 31.05-02.06.2007.b
155. Kowalski Z., Kulczycka J., Nowak A.K., Definiowanie systemu wytwarzania wyrobu w metodzie LCA, Kudełko J., Kulczycka J., Wirth H. (Red.), Zrównoważone wykorzystanie zasobów w Europie - surowce z odpadów, Wyd. IGSMiE PAN, s. 54-63 Kraków 2007.c
156. Kowalski Z., Kulczycka J., Nowak A.K., Inwentaryzacja danych (Life Cycle Inventory LCI) w ocenie cyklu życia LCA i stosowane w niej schematy przepływowe, International Conference Recyklace Odpadů X, VŠB-TU Ostrava, p. 299-306, 3.11.2006.e

157. Kowalski Z., Kulczycka J., Nowak A.K., Metodyka doboru jednostki funkcjonalnej w ocenie cyklu życia, International Conference Recyklace Odpadů X, VŠB-TU Ostrava, p. 293-298, 3.11.2006.f
158. Kowalski Z., Kulczycka J., Nowak A.K., Ocena najlepszych dostępnych rozwiązań technicznych (BAT) wykorzystania odpadów poflotacyjnych z przetwarzania rud Zn i Pb do produkcji mieszanin podsadzkowych, Kudelko J., Kulczycka J., Wirth H. (Red.), Zrównoważone wykorzystanie zasobów w Europie - surowce z odpadów, Wyd. IGSMiE PAN, s. 136-148, Kraków, 2007.d
159. Kowalski Z., Kulczycka J., Ocena cyklu życia LCA jako podstawowy czynnik oceny czystszych produkcji. Materiały Konferencji „Waste Recycling”, Politechnika Krakowska i IGSMiE Kraków, Kraków 24-25 listopad 2005, Wyd. IGSMiE, s. 23-33, Kraków, 2005.
160. Kowalski Z., Mazanek C., Wantuch W., Wykorzystanie stałych odpadów chromonośnych - stan aktualny i perspektywy, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej. Instytut Technologii Nieorganicznej, 547, s. 117-121, 1998.
161. Kowalski Z., Mazanek Cz., Metoda oceny BAT (Best Available Techniques) na przykładzie przetwarzania rudy chromowej, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 17, zeszyt specjalny, 2001.
162. Kowalski Z., Technologie przetwarzania odpadów surowców chemicznych, Inżynieria Materiałowa, Zeszyt Specjalny nr 1(7), s. 123-133, 2002.a
163. Kowalski Z., Technologie związków chromu, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2002.b
164. Kowalski Z., Wantuch W., Process of solid chrome waste utilisation – A Polish experience, Chemical Business 1999, s. 34-36, January 1999.
165. Kowalski Z., Wzorek Z., Kulczycka J., Evaluation of Best Available Techniques (BATs) on the example of the new solution of the sodium chromate production process, Mine Waste Management Best Available Techniques, Ed. CPBM Cuprum Wrocław and MEERI PAS, Kraków, 2003.c
166. Kowalski Z., Żelazny S., Włodarczyk B., Koncepcja wykorzystania roztworów odmagnezowania blendy w ZG Trzebionka S.A. do produkcji siarczanu magnezu, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Vol. 19, Wyd. IGSMiE PAN, s. 103-115, Kraków, 2003.d
167. Kowalski Z., Żelazny S., Włodarczyk B., Mine waste management in Trzebionka S.A., Sustainable Post-Mining Land Management, EUROMINES, CUPRUM Ltd., Mineral and Energy Economy Research Institute of the Polish Academy of Science, s. 171-180, Wrocław 2004.c
168. Kowalski Z., Żelazny S., Włodarczyk B., Określenie możliwości wykorzystania odpadu z flotacji rud cynkowo-ołowiowych do podsadzki hydraulicznej. Księga konferencyjna/Proceedings ECOpole'03, Jamrozowa Polana, PL - Hradec Kralove, C, s. 57-61, 16-18 X 2003.e

169. Krawczenko W.P., Kulikow W.W., Primienienije twierdiejuszczej zakładki pri rozrabotkie rudnych miestorożdzenij, Wyd. „Niedra”, Moskwa 1974.
170. Król A., Wiązanie jonów chromu w procesie hydratacji spoiw mineralnych, Przemysł Chemiczny 86, 10 s. 271-273, 2007.
171. Krysik M., Podszadzka hydrauliczna w górnictwie, Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1981.
172. Kudelko J., Korzekwa W., Barańska A., Ocena cyklu życia produktu w przedsięwzięciach górniczych – projekt LICYMIN w 5 Programie Ramowy Unii Europejskiej, Cuprum: czasopismo naukowo-techniczne górnictwa rud, nr 2, 2004.
173. Kulczycka J. (red.), Ekologiczna Ocena Cyklu Życia (LCA) nową techniką zarządzania środowiskowego, Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków, 2001.
174. Kulczycka J., Góralczyk M., Koneczny K., Merging LCC into LCA - the example of Polish mining industry, CIRP Seminar on Life Cycle Engineering, Copenhagen, Denmark, May 2003.a
175. Kulczycka J., Koneczny K., Kowalski Z., Cost-benefit analysis for the assessment of environmental aspects of mining industry, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 19, z. 4, 2003.b
176. Kurek T., Sepiał J., Włodarczyk B., Propozycja systemu filarowo-komorowego eksploatacji rudy cynkowo-ołowiowej w ZG „Trzebionka” S.A. przy ograniczonym podszadzaniu zrobów eksploatacyjnych, Górnictwo i Geoinżynieria, R. 28, z. 4/1, 2004.
177. Łabanowicz H., Wykorzystanie popiołów lotnych do likwidacji pustek w płytkich wyrobiskach górniczych, Ochrona Terenów Górniczych nr 37, 1976.
178. Langer-Kuźniarowa A., Termogramy minerałów ilastych, Wydawnictwo geologiczne, s. 54, Warszawa, 1967.
179. Lasek B., Próba otrzymania spoiw magnezjowych na bazie odpadu poflotacyjnego z procesu wzbogacania rud cynku i ołowiu, Praca Magisterska, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, 2006.
180. Lesiecki W., Górnictwo: ładowanie urobku, Wydawnictwo Górnictwo – Hutnicze, Katowice, 1963.
181. Lewandowska A., Foltynowicz Z., Podleśny A., Środowiskowa Ocena Cyklu Życia (LCA) – zastosowania, Problemy Ekologii, Vol. 8, nr 3. 2004.
182. Lewandowska A., LCA. Środowiskowa ocena cyklu życia produktu, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Poznań, 2006.
183. Lindfors L.G. et al, Nordic Guidelines on Life Cycle assessment. Nord 1995:20, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, 1995.
184. Lipiec T., Szmal Z., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1976.

185. Lisowski A., Podszadzka hydrauliczna w polskim górnictwie, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, 1997.
186. Łojas J. (red.), Technologia wytwarzania, transportu i podawania zapraw wiążących w ścianowym systemie wybierania grubych pokładów warstwami z góry na dół z rekonsolidacją rumowisk zawałowych, Główny Instytut Górnictwa, Katowice, 1985.
187. Maciejasz Z., Ropski S., Mazurkiewicz M., Kierunki badań nad wykorzystaniem w górnictwie odpadów z zakładów energetycznych, Zeszyty Naukowe AGH, Górnictwo z. 46, Kraków 1973
188. Majerczyk R. i inni, Nowy sposób wykorzystania utwardzonej podsadzki i jej transportu w wyrobiskach górniczych, Rudy i Metale Nieżelazne nr 9, 1962.
189. Marczenko Z., Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979.
190. Martens P., Health and climate change. Modelling the impacts of global warming and ozone depletion, London: Earthscan Publications Ltd., London, 1998.
191. Materiały informacyjne Zakłady Chemiczne „Alwernia” S.A.
192. Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Tajduś A., Lokowanie odpadów w kopalniach podziemnych, cz.1 Ekologia i technologia, Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej nr 5, CPPGSMiE PAN, Kraków, 1997.
193. Mazurkiewicz M., Technologiczne i środowiskowe aspekty stosowania stałych odpadów przemysłowych do wypełniania pustek w kopalniach podziemnych, Zeszyty Naukowe AGH, Górnictwo, z. 152, 1990.
194. McDougall F.R., White P.R., Franke M., Hindle P., Integrated Solid Waste Management: a Life Cycle Inventory, Blackwell Publishing, Oxford 2001.
195. Szpadt R. (red.), Międzygminna gospodarka odpadami, Zastosowanie oceny cyklu życia w planowaniu gospodarki odpadami komunalnymi, Materiały z konferencji „Międzygminna gospodarka odpadami”, Wrocław, 10 czerwca 2005r., Wyd. PZITS, nr 856, Wrocław, 2005.
196. Mueller-Wenk R., Safeguard subjects and damage functions as core elements of life-cycle impact assessment; IWÖ-Discussionsbeitrag ,42, 1997.
197. Ney R., Smakowski T. (red.), Minerals Yearbook of Poland 1999-2003, Mineral and Energy Economy Research Institute, Polish Academy of Science, Department of Mineral Policy, Kraków, 2004.a
198. Ney R. (red.), Surowce mineralne Polski, Kicki J. (red.), Surowce metaliczne. Cynk. Ołów, PAN, Wydawnictwo CPPGSMiE PAN, Kraków, 1997.
199. Ney R. (red.), Zwiększenie efektywności pozyskiwania i wykorzystania surowców mineralnych, Wydawnictwo Centrum PPGSMiE PAN, Kraków, 1991.

200. Ney R., Smakowski T. (red.), Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 1998-2002, Pracownia Polityki Surowcowej, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energii, Polska Akademia Nauk, Kraków, 2004.b
201. Nowak A. K., Fela K., Żelazny S., Świerczek A., Klamecki G., Włodarczyk B., Studies on strength of filling composed of flotation tailings from "Trzebionka" Mining Works and chromic mud, Hebestreit C., Kudelko J., Kulczycka J. (eds.), Sustainable Post-mining Land Management, Wrocław, 2004.a
202. Nowak A. K., Kowalski Z., Wzorek Z., Klamecki G., Gorazda K., Chromium leaching from mine fillings containing chromium mud, Polish Journal of Chemical Technology, 6, 3, p.33-35, 2004.b
203. Nowak Z. (red.), Zarządzanie środowiskiem, cz. I, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001.
204. Nowak Z., Czystsza produkcja – strategia ochrony środowiska XXI wieku, Problemy Ekologii, 2, 1997.
205. Ocena oddziaływania na środowisko inwestycji p.n. Instalacja odmagnezowania koncentratu blendowego w ZG „Trzebionka” S.A., Porady i Projekty Ekologiczne, Gubała E., Piekary Śląskie, 10.1995 – praca niepublikowana.
206. „Alboz” Opis procesu technologicznego produkcji roztworu siarczanu magnezu i gipsu, Z.Ch. „Alwernia” - praca niepublikowana.
207. Osiecka E., Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane, Arkady, Warszawa 1980.
208. Osiecka E., Podstawy technologiczne wytwarzania materiałów budowlanych z odpadów fosfogipsowych, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, z. 83, 1984.
209. Ostrowski Cz., Mineralogia spoiw magnezjowych, Czasopismo techniczne, z. 4-Chemia, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 1995.
210. Palarski J. Plewa F., Mysłek Z., Popczyk M., Pierzyna P., Lutyński M., Jendruś R., Zadanie 1.1 Badania własności fizycznych mieszanin z udziałem odpadów poflotacyjnych i wybór optymalnej receptury mieszaniny, Etap 2, Projekt celowy nr 6T12 2004 C/06378 pt.: „Nowe technologie wykorzystania odpadów poflotacyjnych do podszadzki z uwzględnieniem najlepszych dostępnych technik BAT”, Politechnika Śląska - praca niepublikowana.a
211. Palarski J. Plewa F., Mysłek Z., Popczyk M., Pierzyna P., Lutyński M., Jendruś R., Zadanie 1.3 Badania nad wpływem mechanochemicznej obróbki komponentów na wytrzymałość i rozlewność mieszanin podszadzkowych, Etap 2, Projekt celowy nr 6T12 2004 C/06378 pt.: „Nowe technologie wykorzystania odpadów poflotacyjnych do podszadzki z uwzględnieniem najlepszych dostępnych technik BAT”, Politechnika Śląska - praca niepublikowana.b
212. Palarski J. Plewa F., Mysłek Z., Popczyk M., Pierzyna P., Lutyński M., Jendruś R., Informacje o przebiegu badań nad wyborem optymalnych mieszanin podszadzkowych wytwarzanych z odpadów poflotacyjnych ZG „Trzebionka”, Projekt celowy nr 6T12 2004 C/06378 pt.: „Nowe technologie wykorzystania odpadów poflotacyjnych do

podszadzki z uwzględnieniem najlepszych dostępnych technik BAT”, Politechnika Śląska - praca niepublikowana.c

213. Palarski J., Plewa F., Mysłek Z., Popczyk M., Pierzyna P., Lutyński M., Jendruś R., Badania własności fizycznych mieszanin podszadzkowych wytwarzanych z odpadów poflotacyjnych z Z.G. „Trzebieńka” S.A., Projekt celowy nr 6T12 2004 C/06378 pt.: „Nowe technologie wykorzystania odpadów poflotacyjnych do podszadzki z uwzględnieniem najlepszych dostępnych technik BAT”, Politechnika Śląska - praca niepublikowana.d
214. Palicki Z., Program czystej produkcji w Polsce, Materiały na sympozjum: Systemy zarządzania środowiskiem według ISO1400. PZITS, Poznań, 1997.
215. Pawłowska J. (red.), Charakterystyka rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskim, Prace Instytutu Geologicznego, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1977
216. Peukert S., Cementy powszechnego użytku i specjalne, podstawy produkcji, właściwości i zastosowanie, Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2000.
217. Piechota S., Technika podziemnej eksploatacji rud, Skrypty Uczelniane – Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, nr 1460, Kraków, 1988.
218. PN-81/G-04514.01 Paliwa stałe - Oznaczanie zawartości siarki - Oznaczanie zawartości siarki całkowitej metodą Eschki.
219. PN-86/B-04360 Spoiwa gipsowe. Metody badań. Oznaczenie cech fizycznych.
220. PN-93/G-11010 Górnictwo - Materiały do podszadzki hydrauliczne - Wymagania i badania.
221. PN-C-87006-2:1996 Nawozy sztuczne wapniowo-magnezowe – Podział, oznaczanie i wymagania.
222. PN-EN 196-1: 1996 Metody badania cementu - Oznaczanie wytrzymałości.
223. PN-EN ISO 14040:2000, Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Zasady i struktura.
224. PN-EN ISO 14041:2002, Zarządzanie środowiskowe - Ocena cyklu życia - Określenie celu i zakresu, oraz analiza zbioru wejść i wyjść.
225. PN-EN ISO 14042:2002, Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Ocena wpływu cyklu życia.
226. PN-EN ISO 14043:2002, Zarządzanie środowiskowe – Ocena cyklu życia – Interpretacja cyklu życia.
227. PN-EN 12457-1:2006 Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie - Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów - Część I: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 2 l/kg w przypadku materiałów o wysokiej zawartości fazy stałej i wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).

228. PN-G-11011:1998 Górnictwo. Materiały do podszadzki zestalonej i doszczelniania zrobów. Wymagania i badania.
229. Poleszczak M., Spoiwa magnezjowe i kierunki ich zastosowania, Cement Wapno Gips, 11-12, 371-374, 1984.
230. Polewka J., Mnochy H., Praktyczne zastosowanie i efekty stosowania łupku węglowego w podszadce hydraulicznej, Wiadomości Górnicze, 10, 1984.
231. Poskrobko B., Zarządzanie środowiskiem, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 1998.
232. Przeniosło S. (ed.), Mineral resources of Poland, Polish Geological Institute, Warszawa, 2000.
233. Ptak J., Doświadczenia i perspektywy eksploatacji cienkich i średnich złóż rud Zn-Pb, Rudy i Metale Nieżelazne, 19, 5, 1974.
234. Ptak J., Kryteria stosowania systemów komorowo-filarowych w kopalniach rud Zn-Pb, Rudy i Metale Nieżelazne, 17, 9, 1972.
235. Pytlarz T., Metoda określenia ilości i rodzajów skał płonnych w podszadce hydraulicznej przy eksploatacji filarów ochronnych, Ochrona Terenów Górniczych, 41, 1977.
236. Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities, European Commission, July 2004.
237. Rosik-Dulewska Cz., Podstawy gospodarki odpadami, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2000.
238. Sarja A., Integrated Life Cycle Design of Structures, Taylor & Francis Group, London and New York, 2002.
239. Sepiał J., Ostrowski J., Ograniczenie stosowania pełnej podszadzki hydraulicznej do likwidacji zrobów górniczych w kopalniach rud Zn-Pb rejonu Olkusza, Górnictwo i Geoinżynieria, R. 28, z. 4/1, 205-220, 2004.
240. Shand M.A., Magnesia cements, Premier Chemicals Research Center, 1998, www.premierchemicals.com/corner/articles/cements.htm.
241. Smoleń M., Ocena stanu środowiska wokół osadników odpadów poflotacyjnych w Zakładach Górniczych „Trzebieńka” SA, Praca Magisterska, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2004.
242. Sprawozdanie z projektu celowego nr 6/T12/2004/C/06378 pt.: „Nowe technologie wykorzystania odpadów poflotacyjnych do podszadzki z uwzględnieniem najlepszych dostępnych technik BAT” – niepublikowana.
243. Staniek F., Rodzaje materiałów podszadzkowych, ważniejsze parametry oraz sposoby pobierania próbek i wykonania analiz, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, 1971.

244. Stanners D., Bourdeau P. (Eds.), Europe's Environment - the Dobris Assessment, European Environmental Agency, Copenhagen, 1998
245. Starzewska-Sikorska A., Ocena oddziaływania na środowisko jako narzędzie planowania przestrzennego, Wydawnictwo „Ekonomia i Środowisko”, nr 14, Białystok, 1993.
246. Stelmach A., Przebadanie własności fizycznych i określenie możliwości zastosowania spoiw magnezjowych na wylewki podpodłogowe, praca magisterska, Instytut Inżynierii Lądowej, Wyższa Szkoła Inżynierska, Opole, 1980.
247. Steward M., Petrie J., Planning for Waste Management and Disposal in Minerals Processing: a life cycle perspective, in Warhust A. And Noronha L. (eds.), Environmental Policy in Mining: corporate strategy and planning for closure, Lewis Publishers, New York, 145-174, 2000.
248. Sulima – Samujłło J., Technika strzelnicza, Skrypty Uczelniane – Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, nr 666, Kraków, 1979.
249. Szczepaniak W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa, 1996.
250. Szuwarzyński M., Kryza A., Problem odpadów flotacyjnych w górnictwie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko krakowskiej prowincji złożowej , Przegląd Geologiczny, 9, 1993.
251. Szuwarzyński M., Ore bodies in the Silesian-Cracow Zn-Pb ore district, Poland, Prace Państwowego Instytutu Geologicznego 154, 9-24, 1996.
252. Świątek A., Topienie i krystalizacja popiołów lotnych, Polska Akademia Nauk - Oddział w Krakowie, Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Ceramika 35, s. 103-134, Kraków, 1986.
253. Takuski S., Technika podziemnej eksploatacji złóż rud. Część 1, Skrypty Uczelniane – Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, nr 769, Kraków, 1980.
254. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2008, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/mcs-2008-zinc.pdf>
255. Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Hawkins S., Schultz G. (eds.), 5th edition, vol. A15, VCH Publishers, Weinheim 1987.
256. van Berkel R., Life Cycle Assessment for Environmental Improvement of Minerals' Production, Environmental Workshop – Mineral Council of Australia, Perth, Australia, 29.09-1.11.2000.
257. Vigon B.W., Jensen A.A., Life cycle assessment: data quality and databases practitioner survey, Journal of Cleaner Production, 3, 3, p. 135-141, 1995.
258. Wach A.K., Metoda oceny cyklu życia (LCA) jako podstawa komputerowo-wspomaganej oceny wyrobu, Materiały konferencyjne II Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Ekologia w Elektronice, s. 90-97, Warszawa, 5-6.12.2002.

259. What is Cleaner Production and the Cleaner Production Programme?, UNEP Industry and Environment, 17, 4, p. 4, October-December, 1994.
260. Wzorek Z., Buczak E., Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M., Life cycle assessment of zink and lead ores enrichment processes, Górecki H., Dobrzański Z., Kafarski P. (eds.), Chemistry for Agriculture – vol. 7, New Agrochemicals and Their Safe Use for Health and Environment, Czech-Pol Trade, Prague-Brussels, 745-752, 2004.
261. Wzorek Z., Buczak E., Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M., Ocena cyklu życia procesów wzbogacania rud cynku i ołowiu, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 19, Special Issue, 103-115, 2003.
262. Zasady likwidacji szybów i wyrobisk przyszybowych w kopalniach węgla kamiennego, Poradnik techniczny, Seria Instrukcje, nr 6, Wydawnictwo GIG, Katowice, 1998.
263. Zdański J., Zasady podziemnej eksploatacji złóż, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, 1974.
264. Żelazny S., Jarosiński A., Lasek B., Research on the Sorel cement obtaining from postflotation tailing, Wzorek Z., Kulczycka J., Fečko P., Kušnierová M. (eds.), Waste Recycling, Minerals and Energy Economy Research Institute, Polish Academy of Science, 134-139, Kraków, 2005.
265. Żelazny S., Nowak A. K., Characteristics of filling material fixed with fly ash, Górecki H., Dobrzański Z., Kafarski P. (eds.), Chemistry for Agriculture – vol. 7, Chemistry and biochemistry in the agricultural production, environment protection, human and animal health, Czech-Pol-Trade, Prague, Brussels, 799-803, 2006.
266. Żurek J. (red.), Normy emisyjne i produktowe oraz najlepsze dostępne techniki (BAT) w przemyśle chemicznym. Wymagania prawa międzynarodowego, Przemysł chemiczny a ochrona środowiska, z. 1, GEA, Warszawa-Włocławek, 2000.