

## Geochemické kritériá pre použitie základkových zmesí v banskom prostredí

Erika Škvareková<sup>1</sup> a Štefan Zelenák<sup>2</sup>

### *Geochemical estimation of the application of filling mixtures in the mining environment*

*A main measure of the appraisal of the mining- building impact to the environment is the appraisal of the harmful materials extracted from the fill mixture into mining water. The presented article deals with geochemical measures of physical and chemical properties of the fill mixture, and the hydrogeological and geochemical characteristics of filling.*

*Presently, a more increasing interest is in the exploitation of the utilization of high- capacity wastes in the mining environment.*

**Key words:** hydrogeological and geochemical characteristics, high - capacity wastes

### Úvod

Základným kritériom pri posudzovaní vplyvu bansko – stavebných hmôt na životné prostredie je posúdenie vylúhovateľnosti škodlivých látok zo základkovej zmesi do banských vôd. V prírodnom prostredí je vylúhovateľnosť funkciou fyzikálnych a chemických vlastností základkovej zmesi, ako aj hydrogeologických a geochemických charakteristík miesta použitia bansko – stavebnej hmoty. Medzi základné faktory ovplyvňujúce vylúhovateľnosť [3] patria:

- povrchová plocha základkovej zmesi (granulometrická skladba odpadov) a jej priepustnosť,
- chemické zloženie roztoku, v ktorom prebieha vylúhovanie,
- pH vyluhovacieho roztoku,
- čas vyluhovania,
- teplota pri vyluhovaní ,
- pomer kvapalnej a pevnej fázy.

Základnou podmienkou pri výrobe a následnej solidifikácii základkovej zmesi je, že musí dôjsť k stabilizácii rizikových polutantov obsiahnutých vo vstupných odpadoch. Aby bola táto podmienka splnená, je potrebné poznať správanie banských stavebných hmôt pri uvedených podmienkach [1].

### Úprava odpadov

V súčasnosti sú známe tri základné spôsoby solidifikácie. Sú to:

- cementácia,
- bitumenácia,
- vitrifikácia.

Cementácia je založená na fixácii škodlivín do silikátovej matrice. Bitumenácia je fixácia anorganických aj organických látok do roztaveného asfaltu. Pri vitrifikácii sa menia anorganické látky na sklo. Každá z týchto metód má svoje prednosti aj nedostatky. Rozhoduje napr. stupeň stabilizácie škodlivín a objem vzniknutej hmoty. Líšia sa prevádzkovými podmienkami, energeticou a investičnou náročnosťou, využiteľnosťou solidifikátu ako výrobku a podobne.

Z dôvodu využiteľnosti solidifikátu sú pre banské podmienky najviac vhodné cementačné metódy, ktoré sú v zahraničí už dlhé roky využívané k zneškodňovaniu a využívaniu odpadov s obsahom hlavne ťažkých kovov [6]. Tieto metódy sú založené na fixácii a imobilizácii škodlivín do silikátovej matrice. Ide o fyzikálno-chemickú úpravu odpadov homogenizáciou s vhodnými komponentami tak, aby nedochádzalo k uvoľňovaniu škodlivín do prírodného prostredia

<sup>1</sup> Ing. Škvareková E., PhD., Katedra ropného inžinierstva, Fakulta BERG, TU v Košiciach, Park Komenského č. 19

<sup>2</sup> Ing. Zelenák Š., PhD., Hornonitrianske bane Prievidza, a.s., Baňa Nováky, o.z. Nováky  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 5. 10. 2005)

## Úprava odpadov cementáciou – banské stavebné hmoty

Ako každý výrobok, tak i základkové zmesi musia spĺňať kritériá na chemické a fyzikálne vlastnosti, ktoré podmieňujú úžitkovú hodnotu výrobku – banskej stavebnej hmoty. Tieto kritériá možno rozdeliť do troch základných skupín:

- hodnotenie z pohľadu konkrétneho použitia (kritériá uplatňované pre betonárske výrobky),
- hodnotenie z pohľadu technológie dopravy a založenia banskej stavebnej hmoty do podzemia,
- hodnotenie vplyvu banskej stavebnej hmoty na životné prostredie, bezpečnosť v podzemí a ochranu pracovníkov prichádzajúcich s ňou do styku.

To, či základková zmes – banská stavebná hmota spĺňa uvedené kritériá, je potrebné overiť skúškami. Skúšanie vylúhovateľnosti sa musí vykonávať v takom stave, aký vznikne po založení a po stabilizácii a solidifikácii (nie pomletá vzorka), podobne ako u stavebného výrobku. Aby bolo možné pripraviť základkové zmesi vyhovujúce hore uvedeným kritériám, musíme poznať chemické a fyzikálne vlastnosti odpadov, pretože tie určujú výslednú receptúru zmesi, ktorá musí garantovať, že v procese výroby a následnej solidifikácie dôjde k chemickej stabilizácii rizikových látok. Iba tak sa stáva z odpadu výrobok, ktorý potom spĺňa aj ďalšie kritériá.

### Vlastnosti odpadov spôsobujúce ich nebezpečnosť

Vyhláška Ministerstva životného prostredia SR č. 284/2001 Z.z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov, v prílohe č. 2 uvádza nasledovné vlastnosti odpadov spôsobujúce ich nebezpečnosť [5], tab. 1.:

Tab. 1. Vlastnosti odpadov spôsobujúce ich nebezpečnosť  
Tab. 1. Properties of waste influencing their hazardousness

Trieda OSN	Kód	Vlastnosti
1	H1	Výbušnosť.
3	H3	Horľavosť kvapalín.
4.1	H4.1	Horľavosť tuhých látok.
4.2	H4.2	Schopnosť látok alebo odpadov samovoľne sa vznietiť.
4.3	H4.3	Schopnosť látok alebo odpadov uvoľňovať pri styku s vodou horľavé plyny.
5.1	H5.1	Oxidačná schopnosť.
5.2	H5.2	Tepelná nestálosť organických peroxidov.
6.1	H6.1	Akútna toxicita ( jedovatosť ).
6.2	H6.2	Infekčnosť.
8	H8	Žieravosť, korozívnosť.
9	H10	Schopnosť látok, alebo odpadov uvoľňovať pri styku so vzduchom, alebo s vodou jedovaté plyny.
9	H11	Chronická toxicita (jedovatosť) s oneskoreným účinkom.
9	H12	Ekotoxicita.
9	H13	Schopnosť látok akýmkoľvek spôsobom po zneškodnení uvoľňovať iné látky, napr. výluhy, ktoré sa vyznačujú niektorou z uvedených charakteristík.

Pre výrobu bansko-stavebných hmôt sú vhodné odpady s takými nebezpečnými vlastnosťami, ktoré je možné v procese výroby a následnej stabilizácii eliminovať, alebo minimalizovať.

V procese výskumu sa dospelo k záveru, že pre podzemné priestory sú vhodné odpady, ktoré majú nasledovné nebezpečné vlastnosti [3]:

- **Ekotoxicita**- látky a odpady s takouto vlastnosťou predstavujú, alebo môžu predstavovať okamžité, alebo oneskorené nebezpečenstvo v dôsledku nepriaznivého zaťaženia životného prostredia biologickou akumuláciou, alebo jedovatými účinkami na biologické systémy. Vzhľadom k miestu založenia v hlbinej bani, mimo dosahu na životné prostredie, obidva citované účinky strácajú význam.
- **Následná nebezpečnosť**- látky alebo odpad s takouto vlastnosťou sú schopné akýmkoľvek spôsobom uvoľňovať po ich zneškodnení vodné výluhy, ktoré sú nebezpečné pre životné prostredie. Táto vlastnosť je eliminovaná v procese výroby bansko-stavebných hmôt fyzikálno-chemickými reakciami, ktorých cieľom je vytvoriť z nebezpečných látok napr. nerozpustné soli. Tieto sú následne ešte fixované v procese stabilizácie bansko-stavebnej hmoty - základkového materiálu.
- **Chronická toxicita ( jedovatosť ) a oneskorený účinok**- látky a odpady sú nebezpečné vo vzťahu k človeku, a to tak, že môžu vyvolať oneskorené alebo chronické účinky, vrátane karcinogenity, ak sa vdychujú alebo preniknú pokožkou. Pre túto vlastnosť odpadov platí to isté, čo pre následnú nebezpečnosť. V niektorých prípadoch stačí zabudovanie škodlivej látky do stabilizovanej hmoty. To je napr. azbest, ktorý patrí medzi karcinogénne látky a jeho účinky sa prejavujú, ak ho človek vdychuje. Zabudovaný do stavebných hmôt zlepšuje fyzikálno-mechanické vlastnosti stavebnej hmoty a z hľadiska výluhov je nezávadný.

- **Žieravosť, korozívnosť** - látky, alebo odpady s takouto vlastnosťou môžu svojou chemickou aktivitou spôsobiť ťažké poškodenie živého tkaniva pri styku s ním, poškodenie, resp. zničenie vecí. Kyslosť, alebo zásaditosť odpadov je upravovaná v procese výroby bansko-stavebných hmôt.
- **Rádioaktivita** - je vlastnosť látok, alebo odpadov s obsahom rádionuklidov schopných vyžarovať niektoré formy ionizujúceho žiarenia, ktoré môže spôsobiť vážne poškodenie zdravia ľudí, alebo iných živých organizmov, alebo ich smrť. Pod ionizujúcim žiarením sa rozumie vyžarovanie alfa, beta a gama žiarenia rádionuklidmi [2].

Všetky ostatné vlastnosti odpadov sú pri súčasnej úrovni poznania pre banské prostredie neakceptovateľné. Toto je jedno z kritérií pre výber odpadu na výrobu banskej stavebnej hmoty.

### Odpady vhodné na výrobu banských stavebných hmôt

Zmes, ktorá má prejsť procesom solidifikácie musí mať podobné vlastnosti ako betónová zmes. Betónová zmes sa skladá z klastického materiálu, hydraulického, resp. vzdušného pojiva, vody a prísad. Všetky zložky navzájom na seba pôsobia, ovplyvňujú vlastnosti betónu a to hlavne svojim množstvom (ktoré musí byť rovnomerne rozložené), alebo svojimi individuálnymi vlastnosťami.

Klastický materiál vytvára v betóne kostru, ktorá svojim zložením ovplyvňuje vlastnosti betónovej zmesi i zatvrdlého betónu a množstvo pojiva nutného k dosiahnutiu požadovaných vlastností.

Spojivá sú látky, ktoré majú schopnosť spojovať sypké, alebo kusové materiály do pevnej hmoty. Vzdušné spojivá sú schopné tvrdnúť len na vzduchu. Hydraulické tvrdnú ako na vzduchu, tak pod vodou.

Prísady a prímеси nie sú nutnou súčasťou betónových zmesí. Pomocou nich je možné docieľiť určité vlastnosti, ako betónovej zmesi, tak betónu.

Voda je činiteľom pohyblivosti betónovej zmesi, aby sa mohla dobre zhutniť. Umožňuje hydrodopravu a hydratáciu zmesi. Udáva sa tzv. vodným súčiniteľom (hmotnostným pomerom  $v/c = \text{voda/cement}$ ). Iba časť zámesovej vody sa spotrebuje na hydratáciu a tvrdnutie. U cementu je to 23-24 % z hmotnosti cementu.

Na základe hore uvedeného, ale aj z literárnych poznatkov [3] je možné predpokladať, že pre výrobu banských stavebných hmôt budú vhodné nasledovné odpady:

1. Klastický materiál:
  - lôžkové popoly zo spaľovania uhlia,
  - vysoko pecné a oceliarske strusky,
  - vysoko pecné a oceliarske odprašky a kaly,
  - použité zlievarenské piesky s anorganickými a organickými spojivami,
  - odprašky a kaly zo spracovania kameňa a kameniva,
  - odpady z ČOV,
  - minerálne kaly z hutníckych procesov.
2. Hydraulické a vzdušné spojivá:
  - suché popolčeky z klasického spaľovania uhlia,
  - suché popolčeky z fluidného spaľovania uhlia,
  - energosadrovec,
  - karbidový kal,
  - odpady z výroby cementu.

**Zloženie popolov a popolčekov** - popol a popolček predstavujú heterogénnu zmes častíc, ktoré sa líšia tvarom, veľkosťou a chemickým zložením.

Tieto parametre sú predovšetkým určované chemickým a mineralogickým zložením popolovín v uhlí (nespáliteľný zvyšok), kvalitou spaľovaného uhlia, najmä jeho výhrevnosťou a nadväzne typom spaľovacieho zariadenia (druh mlynov, spôsob mletia uhlia, kotlový systém a teplota spaľovania).

V nadväznosti na druh uhlia a podmienky spaľovania môže popol a popolček obsahovať od 1 až do 20 % hmotnostných nespálených zvyškov uhlia (vyjadrených ako strata žíhaním pri chemickom rozbere), približne od 35 do 65 % hmotnostných oxidu kremičitého, od 20 do 40 % hmotnostných oxidov hlinitého a železitého spolu, od 2 do 20% hmotnostných oxidu vápenatého CaO (vyššie percentá CaO obsahuje popolček len v prípade spaľovania lignitov, zväčša sa pohybuje obsah CaO okolo 3 %, náš prípad 4 – 7 % popol z klasického spaľovania).

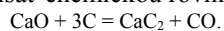
Dôležitý je obsah alkálií (Na, K), ktorý sa pohybuje od 2 do 5 % hmotnostných (vyjadrovaných ako oxidy sodíka a draslíka) a obsah síry (vyjadrovaný ako oxid sirový – SO<sub>3</sub>), prípadne obsah sulfidov (S<sup>2-</sup>).

Mineralogické zloženie popolov je odlišné v závislosti na spaľovacej teplote. Pri teplote spaľovania 1100°C a viac vzniká amorfná sklovitá fáza a kryštalická fáza. Sklovitá fáza nevzniká u fluidného

spaľovania, kde spaľovanie prebieha pri teplotách okolo 800 - 850°C. Navyše sa do procesu pridáva alkalické aditívum, dôsledkom čoho je tiež zvýšená kumulácia sírnych zlúčenín a stopových prvkov.

Popolčeky majú výrazné pucolánové vlastnosti. Za pucolány sa považujú materiály, ktoré sú schopné reagovať za normálnej teploty s vápnom za prítomnosti vody, čiže s hydroxidom vápenatým. Reakciou sa tvoria veľmi málo rozpustné kalciumsilikáthydráty, kalciumaluminosilikáthydráty a ďalšie hydratované vápenaté zlúčeniny.

**Karbidový kal** - je prachový odpad vznikajúci pri výrobe karbidu vápnika, ktorého výrobu možno popísať chemickou rovnicou



Do reakcie vstupuje vápno a koks v pomere 2:1 a v predpísanej kvalite. Reakcia prebieha v elektrickej karbidovej peci. Pri samotnej výrobe okrem karbidu vápnika vzniká aj oxid uhoľnatý (ďalej len CO plyn). Vzniknutý CO plyn obsahuje prachové častice, ktoré sa zachytávajú v rukávových filtroch. Zachytené častice obsahujú kyanidy v množstve 0,5 – 1,0 % a uhľikaté a organické zložky, ktoré sa ďalej spaľujú v rotačnej peci.

Práca [4] skúma možnosť využitia uvedeného materiálu v stavebníctve na výrobu mált a porovnáva ho s mletým nehaseným vápnom. Hodnotila sa:

- zrnitosť,
- výdatnosť,
- nehasiteľný podiel,
- aktivita,
- vodovápenatý súčiniteľ,
- spracovateľnosť malty,
- prilnavosť malty,
- pevnosť v ťahu pri ohybe, pevnosť v tlaku.

Na základe dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že CO prach možno použiť ako pojivo a zaradiť ho medzi vzdušné vápna 5. akostnej triedy. Pri rovnakom pomere miešania sa dosiahli nižšie pevnosti ako s vápnom, čo je možné eliminovať vyšším obsahom CO prachu.

### Príklad posudzovania vhodnosti použitia konkrétnych odpadov

Ako príklad posudzovania konkrétnych odpadov je možné použiť výsledky získané pri realizácii skúšobnej prevádzky projektu „VYUŽITIE ZMESI POPOLA A KARBIDOVÉHO KALU V PROTIPOŽIARNEJ PREVENČII“ z roku 1999.

Pred skúšobnou prevádzkou bola vykonaná posudková činnosť, v rámci ktorej bolo urobené porovnanie obsahu škodlivín vo výluhoch zo samotných odpadov a zo solidifikovaného aglomerátu (po 28 dňoch).

Tab. 2. Porovnanie obsahu škodlivín vo výluhoch z pôvodných surovín a zo solidifikovaného a stabilizovaného aglomerátu  
Tab. 2. Comparison of contents of harmful pollutants from original raw materials and from the solidified and stabilized agglomerate

Ukazovateľ	Jednotka	Karbidový kal:popolček TeHa		Karbidový kal:popolček ENO		Karbidový kal		Popolček TeHa	
		40	60	40	60	hodnota	tr.vyluhov.	hodnota	tr.vyluhov
		hodnota	tr. vyluhovat.	hodnota	tr. vyluhovat.	hodnota	tr.vyluhov.	hodnota	tr.vyluhov
<b>Vodivosť</b>	mS.m <sup>-1</sup>	58,6	I	87,5	I	2858	III	125	II
<b>Obsah rozp.solí</b>	mg.kg <sup>-1</sup> suš	13 000		18 800		330 000			
<b>As</b>	mg.l <sup>-1</sup>	0,006	I	0,015	I	0,002	I	0,31	III
<b>B</b>	"	1,9	II	<1.0	II	0,19	I	12,0	III
<b>Ca</b>	"	73	I	75	I	62,12	III	306	II
<b>Mg</b>	"	0,1	I	0,05	I	68,09	III	35,3	II
<b>V</b>	"	0,037	I	0,034	I	0,058	II	0,19	III
<b>Sn</b>	"	0,03	I	0,01	I	0,838	III	<0.05	I
<b>F</b>	"	0,24	I	0,19	I	11,0	III	9,45	III
<b>Chloridy</b>	"	74,4	I	94,4	I	857,89	III	8,89	I
<b>Sirany</b>	"	361,2	II	270,9	II	213,3	III	864,1	II
<b>Amoniak</b>	"	0,18	II	0	I	5,4	III	1,36	II
<b>EOX</b>	"	0,01	I	<0.02	I	0,003	I		

Tab. 3. Rozbor receptúr  
Tab. 3. Analyse of recipes

Zloženie, Veličina	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10
Rozmer	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
Granulačný popolček ENO	1350	25	1350	28	1800	33	1800	38	900	17	900	19	1350	25	1350	28	1800	33	1800	37
Úletový fluidný popol	900	17	900	19	0	0	0	0	1350	25	1350	28	900	17	900	19	0	0	30	1
Karbidový kal	750	14	750	16	1200	22	1200	25	750	14	750	16	750	14	750	16	1200	22	1200	25
Voda	2400	44	1800	38	2400	44	1800	38	2400	44	1800	38	2400	44	1800	38	2400	44	1800	37
Celková hmotnosť	5400	100	4800	100	5400	100	4800	100	5400	100	4800	100	5400	100	4800	100	5400	100	4830	100
Celková hmotnosť pevnej fáze	3000		3000		3000		3000		3000		3000		3000		3000		3000		3030	
VS [-]	0,8		0,6		0,8		0,6		0,8		0,6		0,8		0,6		0,8		0,6	
Pevnosť v prostom tlaku po 24 hodinách [ MPa ]													0,05		0,15		0,03		0,06	
Pevnosť v prostom tlaku po 7dňoch [ MPa ]	1,52		3,33		0,29		0,42		1,02		1,17									

Výsledky, uvedené v tab. 2. hovoria, že vo výluhu zo solidifikovaného aglomerátu je výrazne nižší obsah škodlivín ako v pôvodných odpadoch. Najvýraznejší pokles bol zaznamenaný u As, B, V, F, ale i chloridov a síranov. Získaná banská stavebná hmota má aj pevnostné vlastnosti. Pevnosť v prostom tlaku po 24 hodinách a po 7 dňoch z rôznych receptúr je uvedená v tab. 3. Z tabuľky je možné zistiť, že výsledný aglomerát vykazuje pevnostné vlastnosti už po 24 hodinách. Konkrétne pri zložení pevnej fázy, granulovaný popol z ENO 60 % a karbidový kal 40 %, vodnom súčiniteli  $VS = 0,8$ , boli dosiahnuté pevnosti v prostom tlaku po 24 hodinách 0,03 MPa a po 7 dňoch 0,29 MPa.

Na dosiahnuté pevnosti má vplyv aj vodný súčiniteľ, čím je nižší, tým je dosiahnutá pevnosť vyššia.

### Záver

V súčasnosti nadobúda stále väčší význam vyhľadávanie a využívanie možností druhotného využitia veľkoobjemových odpadov. V podzemí sa ponúkajú možnosti v oblasti prevencie proti požiarom, uzatvárania a likvidácie banských diel, základky, atď. Skôr, ako sa k využívaniu pristúpi, je potrebné posúdiť kritériá geologické a hydrogeologické, inžiniersko-geologické, geotechnické, banské a geochemické. Kritériá slúžia pre výber vhodných odpadov a komplexné posúdenie ich vhodnosti. Cieľom príspevku bolo prezentovať geochemické kritériá. Dôsledné posúdenie kritérií a ich dodržanie pri realizácii vytvára základný predpoklad pre využívanie odpadov v podzemí, s overením, že nedôjde k uvoľneniu rizikových polutantov zo zdroja škodlivín, nebudú ohrozené prvky životného prostredia a využívanie odpadov bude bezpečné.

### Literatúra - References

- [1] Zelenák, Š.: Teoretické aspekty vyplňovania závalových dutín pri stenovaní, *DDP, F BERG, TU v Košiciach, 2003*.
- [2] Voštová, V., Fries, J.: Zpracování pevných odpadů, *ES, VŠB TU v Ostrave, 2003*.
- [3] Slivka, V.: Možnosti využítí vybraných průmyslových odpadů jako druhotné suroviny pro výrobu důlne-stavebných a rekultivačně-sanačních hmot, *Zborník zo seminára, Vyšná Boca, 2000*.
- [4] Lukáč, B.: Overenie využitia odpadu z výroby karbidu vápnika do vápenných mált, *DP SvF STU v Bratislave, 1998*.
- [5] Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z.z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov.
- [6] Sisol, M.: Využitie odpadov pri výrobe cementárskeho slinku. *Integrované systémy nakladania s odpadmi, Košice, 2005, str. 137- 141, ISBN 80- 232-025-2*