

Spracovanie serpentinitovej odpadovej haldy

M. Búgel, A. Pietriková: Processing of Serpentine Disposal Site. Život. Prostr., Vol. 37, No. 6, 309 – 311, 2003.

The contribution deals with a new original technology of obtaining the very pure silicon dioxide (SiO_2) and magnesium chloride MgCl_2 from secondary serpentinite mineral raw material stored in the waste heaps in Dobšiná. In the part of these heaps there are residues of carcinogenic components of chrysotilic asbestos. The processing includes the physical modification of raw materials and their hydrometallurgical processing. The mentioned technology can be ranked among the environmental technologies.

Využitie priemyselných odpadov je dôležité nielen z hľadiska ochrany životného prostredia, ale má ďalekosiahly význam aj pri jeho tvorbe a v mnohých prípadoch aj ako druhotná surovina. Serpentinitové haldy v Dobšinej, pozostatky z ťažby a spracovania chryzotilového azbestu v minulosti, sú nielen rušivým elementom z hľadiska krajinyotvorného, ale sú aj vhodnou surovinou na výrobu oxidu kremičitého (SiO_2) a chloridu horečnatého (MgCl_2). Haldy tvoria kužele s vysokým sypaným uhlom. V minulosti sa tento materiál po v triedení jemných podielov používal ako posypový. Odkryv vo východnej časti (obr. na s. 311), ktorý vznikol po ťažbe, poskytuje pohľad na úplný rez haldou a vytvára najvhodnejšie podmienky na odber vzoriek a ťažbu materiálu (Koděra a kol., 1989).

Príspevok sa zaoberá novou, netradičnou technológiou získavania veľmi čistého SiO_2 a MgCl_2 z druhotnej serpentinitovej nerastnej suroviny uloženej vo forme odpadových hald, ktorých súčasťou sú aj zvyšky karcinogénnych zložiek chryzotilového azbestu. Haldy predstavujú odpad, ktorý zostal po spracovaní primárnej serpentinitovej suroviny. Množstvo suroviny uloženej v dobšinských haldách sa odhaduje na 1,3 mil. t, častice majú veľkosť 0 – 16 mm. Ďalšie milióny ton nevyťaženej serpentinitovej horniny sa nachádzajú v ložisku.

Po vybudovaní úpravne na spracovanie azbestonosného serpentinitu r. 1928 sa z ložiska Dobšiná začal získavať chryzotilový azbest. Koncom sedemdesiatych rokov sa prieskumnými prácami zistilo, že táto frakcia sa z väčšej časti vyťažila už v prvej polovici šesťdesiatych rokov. Od r. 1951 sa technológia spracovania ser-

pentinitovej suroviny postupne orientovala na získavanie serpentinitovej múčky s obsahom vlákien azbestu (mikroazbest) a drveného kameniva. Postupne klesalo množstvo získavaného chryzotilového azbestu a rástol podiel serpentinitovej múčky – zmesi jemných častí serpentínu a krátkych vlákien chryzotilového azbestu (Grecula a kol., 1995). Takýto stav trval do r. 1998, keď ťažbu serpentinitovej horniny úplne zastavili.

Aktivity súvisiace s obnovením využívania serpentinitovej suroviny začali už r. 1999 a vyústili do návrhu postupu spracovania druhotnej suroviny (Búgel, Leško, 2002; Neubauer, Búgel, Pietriková, 2003). Na riešení technologických procesov spracovania suroviny sa podieľa aj Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií Fakulty BERG TU v Košiciach. Praktické overovanie navrhnutého postupu spracovania suroviny v poloprevádzkových podmienkach vykonáva firma SILICON, spol. s r. o., Dobšiná.

Charakteristika suroviny

K hlavným zložkám serpentinitovej suroviny patria: oxid kremičitý (SiO_2), oxid horečnatý (MgO) a kryštalická voda (H_2O), ďalšie zložky predstavujú oxidy železa (Fe_2O_3 a FeO), vápnika (CaO), niklu (NiO), chrómu (Cr_2O_3), hliníka (Al_2O_3) a mangánu (MnO) a v nízkych až stopových množstvách sa v nej nachádzajú oxidy titánu (TiO_2), sodíka (Na_2O), draslíka (K_2O), kobaltu (CoO) a ďalšie.

Mineralogický rozbor suroviny sa špeciálne na riešenie spomínanej úlohy nerobil. V rámci geologického

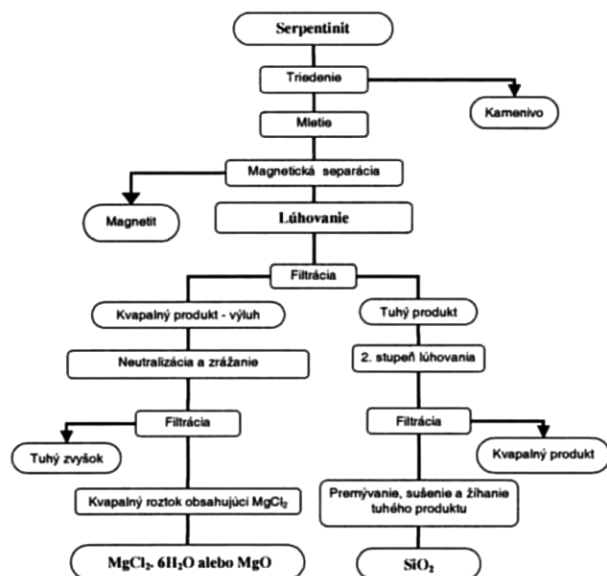


Schéma spracovania serpentinitu

prieskumu ložísk v okolí Dobšinej sú výsledky mineralogického rozboru z hľadiska kvality známe, ale chýbajú kvantitatívne ukazovatele. V dostupných prameňoch (Grecula a kol., 1995; Koděra a kol., 1989) sa uvádza, že základnými minerálmi tohto ložiska sú lizardit a chryzotil, ďalej sú prítomné zvyšky pôvodnej horniny olivín a enstatit pred serpentinizáciou. Horčík v serpentinite môže byť zastúpený železom, mangánom, niklom, chrómom, ale aj hliníkom. Vyskytujú sa tu pyroxény, pyroaurit aj amfibol. Z rudných minerálov magnetit, chromit, zriedkavo chrómspinelid a minerály nikel (Ni) a kobalt (Co), ako aj stopové striebro (Ag) a gálium (Ga).

Z fyzikálnych vlastností spomenieme hustotu, ktorá sa pre hlavné minerály pohybuje v intervale 2,5 – 2,7 g.cm⁻³, hoci niektoré zložky, hlavne minerály rúd, majú podstatne vyššiu hodnotu. Štruktúra, resp. textúra nemá z technologického hľadiska spracovania suroviny praktický význam, pretože v haldách sa vyskytuje nad 85 % suroviny so zrnitosťou pod 1 mm. Pôvodná hornina sa vyznačuje dobrou štiepatelnosťou, je krehká s nižšou tvrdosťou (3. – 5. stupeň Mohsovej stupnice), čo sa odráža na pomerne dobrej drvivosti. Horšia drobitosť je pravdepodobne spôsobená prítomnosťou azbestových žiliek.

Z ostatných vlastností minerálov sú pre úpravu dôležité magnetické a elektrické vlastnosti. Magnetit, resp. chrómspinelid patrí k feromagnetickým minerálom, ostatné minerály sú paramagnetické, resp. diamagnetické. Z hľadiska elektrickej vodivosti surovina

patrí do skupiny nevodičov a niektoré rudné minerály, ktorých zastúpenie je nepatrné, k polovodičom (Koděra a kol., 1989).

Postup spracovania suroviny

Proces spracovania serpentinitu sa skladá z fyzikálnej úpravy suroviny a jej hydrometalurgického spracovania.

Cieľom *fyzikálnej úpravy* je pripraviť surovinu na vstup do chemickej časti prevádzky, to znamená:

- upraviť zrnitosť na požadovanú veľkosť,
- znížiť obsah železa vo vsádzke, pretože jeho prítomnosť zvyšuje spotrebu kyseliny, vyvoláva ďalšie problémy pri zrážaní a filtrácii a ovplyvňuje kvalitu výsledných produktov – tuhého SiO₂ a kvapalného roztoku MgCl₂.

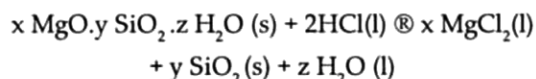
Triedenie možno robiť na mechanických štrbinových sítach (Leško, Búgel, Bakalár, Pietriková, 2003). Výsledný podsitný produkt (pod 1 mm), ktorý predstavuje asi 85 %, sa dopravuje na magnetickú separáciu, nadsitná frakcia (nad 1 mm) sa využíva rentabilnejšie a efektívnejšie v podobe kameniva – drviny.

V podsitnom produkte je takmer 60 % zastúpená zrnitostná trieda 0 – 0,25 mm. Z hľadiska úspory nákladov na *mletie* je vhodné túto kategóriu z mletia vylúčiť použitím hydraulického triediča. Prepad z hydraulického triediča postupuje na magnetickú separáciu, zvyšok sa domieľa v guľovom mlyne a potom postupuje na magnetickú separáciu spolu s prepacom.

Magnetická separácia tvorí dôležitú časť úpravy, pretože má zabezpečiť zníženie obsahu železa v nemagnetickom materiáli vstupujúcom do chemickej prevádzky. Predbežné výsledky magnetickej separácie potvrdili, že bežnými prostriedkami sa dá odstrániť 60 – 65 % železa pri strate asi 30 % hmotnosti materiálu (Leško, Búgel, Pietriková, 2003). Magnetický produkt možno využiť ako vedľajší výrobok bez ďalšej úpravy.

Lúhovanie serpentinitu je relatívne zložitá chemická reakcia kvapaliny (acidického činidla) s mnohozložkovou tuhú látkou. Jednotlivé zložky tuhej látky reagujú s kyselinou rozdielnou rýchlosťou. Pri hydrometalurgickom procese spracovania serpentinitu nastáva lúhovanie rozpustného podielu, prevažne na báze horčíka, z tuhej fázy v dôsledku pôsobenia zriedenej kyseliny chlorovodíkovej, pričom sa niektoré tuhé zložky serpentinitu chemicky rozpúšťajú výrazne rýchlejšie ako iné. Tuhá, nerozpustná fáza – SiO₂, sa lúhovaním separuje z nerastu a možno ju podrobiť ďalšej rafinácii.

Chemizmus lúhovania možno zjednodušene vyjadriť:



Lúhovaním kyselinou sa rozpustné zložky serpentinitu dostávajú do výluhu. Kvapalný výluh pozostáva prevažne z $MgCl_2$ a obsahuje aj chloridy kovových a nekovových prvkov. Účinnosť lúhovania uvedených súčastí suroviny nepriamo ovplyvňuje výslednú čistotu oxidu kremičitého SiO_2 .

Po oddelení kvapalnej fázy od tuhej **filtráciou** na kalolise sa tuhý produkt premýva horúcou vodou, pričom sa odpadová voda neutralizuje. Po viacnásobnom **premývaní** a dekantovaní rafinovaného SiO_2 prebieha **sušenie** a **žihanie**. Pri žihaní nastáva uvoľňovanie štrukturálne viazanej vody. Doba žihania sa stanovuje na základe sledovania úbytku vody až na nulovú hodnotu. Získaný prášok SiO_2 , ktorý má čistotu minimálne 99 %, je jedným z lukratívnych priemyselne využiteľných produktov hydrometalurgického spracovania serpentinitovej nerastnej suroviny.

Z filtrátu možno získať hlavnú zložku $MgCl_2$ po odstránení iónov Me^{+3} (Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3}) a iónov Me^{+2} (Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2}) kovov ich **vyzrážaním** vo forme hydroxidov (hydratované ióny kovov) hydrolyzou. Priebeh hydrolyzy kovov závisí nielen od hodnoty pH, ale aj od počiatočnej koncentrácie kovu v roztoku. S tým súvisí aj hodnota pH, pri ktorej sa začínajú vylučovať hydratované oxidy kovov (Pitter, 1990). Vyzrážané hydroxidy kovov sa oddelia od kvapalného podielu **filtráciou**. Zo zahusteného roztoku možno kryštalizáciou získať druhý produkt $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, alebo roztok spracovať a získať z neho čistý MgO .

Navrhovaným spôsobom spracovania serpentinitovej nerastnej suroviny možno vyrobiť veľmi čistý práškový SiO_2 a kvapalnú časť použiť na zimnú údržbu ciest (Pietriková, Búgel, Grohol, 2003), alebo spracovaním vyrobiť tuhý $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Búgel, Leško, 2002; Búgel, Leško, Pietriková, Bakalár, 2003), resp. vysokočistý MgO . Tento postup možno zaradiť medzi environmentálne technológie a jeho výsledkom je okrem spracovania hald obsahujúcich karcinogénny mikroazbest aj získanie lukratívnych produktov na báze Si a Mg.

Práca vznikla s pomocou Agentúry na podporu vedy a techniky prostredníctvom finančnej subvencie č. APVT-20-014502.

Literatúra

Búgel, M., Leško, M.: Technologický postup spracovania druhej serpentinitovej suroviny z dobšinských hald. Správa. Košice, 2002, 30 s.



- Búgel, M., Leško, M., Pietriková, A., Bakalár, T.: Hydrometallurgical Processing of Serpentine Waste Heap. 7th Conference on Environmental and Mineral Processing, Part 1. Ostrava, 2003, p. 23 – 27.
- Grecula, P. a kol.: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria. Zväzok 1. Mineralia Slovaca – Monograph. Bratislava, 1995.
- Koděra, M. a kol.: Topografická mineralógia Slovenska. 1. diel. Veda Bratislava, 1989.
- Leško, M., Búgel, M., Bakalár, T., Pietriková, A.: Possible Processing of Serpentine Raw Material From Dobšiná Heap. 7th Conference on Environmental and Mineral Processing, Part 1. Ostrava, 2003, p. 183 – 188.
- Leško, M., Búgel, M., Pietriková, A.: Meliteľnosť serpentinitových odpadov z dobšinských hald. Zborník z konferencie Odpady 2003. Spišská Nová Ves, 2003, s. 1 – 100.
- Neubauer, M., Búgel, M., Pietriková, A.: Spôsob výroby oxidu kremičitého SiO_2 zo serpentinitovej nerastnej suroviny. Patent SK 283183 B6, 2003.
- Pietriková, A., Búgel, M., Grohol, M.: Environmental Aspects of $MgCl_2$ for Winter Maintenance. 7th Conference on Environmental and Mineral Processing, Part 1. Ostrava, 2003, p. 263 – 268.
- Pitter, P.: Hydrochemie. SNTL Praha, 1990.

Doc. Ing. Milan Búgel, CSc., Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií Fakulty baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií TU, Park Komenského 19, 040 01 Košice, Milan.Bugel@tuke.sk
 Doc. Ing. Alena Pietriková, PhD., Katedra technológií v elektronike Fakulty elektrotechniky a informatiky TU, Park Komenského 2, 040 01 Košice
 Alena.Pietriko-va@tuke.sk