

## Mineralogické zvláštnosti emisií v oblastiach s magnezitovým priemyslom

Jozef Hančulák<sup>1</sup> a Milan Bobro<sup>1</sup>

### Mineralogical peculiarities of emissions in the magnesite industry areas

The paper deals with the properties of dust outlets leaked from rotary and shaft furnaces in the magnesite industry. The dust outlets, caught in the dust collector with the efficiency of 98 % have been subjected to the grain size and chemical analysis as well as to the mineralogical study. The morphological properties were also observed with the aim to determine the influence of free dust particles on the magnesite plants surroundings, mainly on the soil. On the basis of the obtained results, the collected dusts can be considered to be a quality raw material.

**Key words:** magnesite, mineralogy, flue dusts.

### Úvod

V súčasnosti sa magnezit spracováva klasickým spôsobom (šachtové a rotačné pece) len v dvoch závodoch na strednom Gemeri. Sú to SMZ, a. s., Jelšava a SLOVMAG, a. s., Lubeník. V závodoch Lovinobaňa a Košice sú už tepelné technológie odstavené, hoci v Košiciach, po premiestnení magnezitky a prechode na nové technológie, sa začala skúšobná prevádzka na Bočiari. V Hačave bol pôvodne klasický magnezitový závod prebudovaný na výrobu celkom nového produktu, kde z technológií exhalujú minimálne množstvá tuhých zložiek, ktorými sme sa nezaoberali.

Zmodernizované technológie gemerských závodov v súčasnosti produkujú približne 1/20 tuhých exhalátov z množstvá, ktoré produkovali pred zavedením filtračných zariadení typu AMERTHERM. Napriek všetkým týmto zlepšeniam sú v tuhých exhalátoch prítomné minerálne zložky, ktoré sa dostávajú do vonkajšieho ovzdušia a môžu byť na základe tvaru, hmotnosti a vo vzťahu k poveternostným pomerom transportované aj na väčšie vzdialenosti od zdroja a podľa svojich charakteristických vlastností pôsobiť na biohorizont. Exhalujúca časť úletov predstavuje veľmi jemnú frakciu, čo zaručuje jej dobrý pohyb vo vzdušninách, a tým aj určitý rozptyl. Zaoberali sme sa tuhými zložkami, ktoré opúšťajú technologické uzly tepelného spracovania magnezitov v podobe exhalátov. Študované boli ich mineralogické, disperzoidné a chemické vlastnosti.

### Experimentálne práce

Tepelné technológie sú základom premeny minerálnych zložiek vsádzky – magnezitov, na výsledný produkt, t.j. slinky. Tuhé úletové prachy, zložené z týchto slinkov, sú nositeľmi minerálnych fáz, obohatených o minerály, nachádzajúce sa v jemno dispergovanom stave, ktoré ešte nepodľahli dokonalej premene a ostatným reakciám pri zvýšených teplotách. Úlety sú sťahované odsávacími zariadeniami v procese vsádzky a nedokonalého spálenia a takto sa môžu nachádzať aj v prirodzenom minerálnom stave, alebo v stave len čiastočne premenenom.

Exhalované prachy prechádzajú odlučovacími linkami, za ktoré sa dostávajú jemné častice, ktoré môžu byť obyčajne výškovými komínami exhalované do širšieho okolia, kde potom môžu pôsobiť ako imisie v ovzduší. Vzorky boli odoberané priamo z výduchov – komínov, a to z rotačných pecí a šachtových pecí na obidvoch lokalitách. Vzorky boli označené podľa lokality a podľa tepelnej technológie spracovania suroviny. Odobraté boli nasledujúce vzorky:

1. Jelšava RP  
2. Jelšava ŠP

3. Lubeník RP  
4. Lubeník ŠP

<sup>1</sup> Ing. Jozef Hančulák a RNDr. Milan Bobro, CSc. Ústav geotechniky SAV, 043 53 Košice, Watsonova 45 (Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

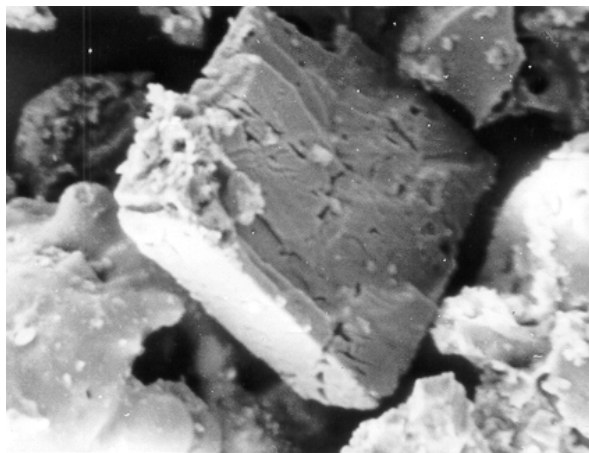
Získaný prach bol mineralogicky analyzovaný metódou RTG, mikroskopickou optickou metódou z výbrusov a tvarové charakteristiky boli študované riadkovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM). V ďalšom boli analyzované chemické a disperzoidné vlastnosti prachu. Sledované boli tuhé látky len z tepelných technológií z toho dôvodu, že z druhotných prevádzok predpokladáme rozptyl len lokálneho charakteru.

## Výsledky:

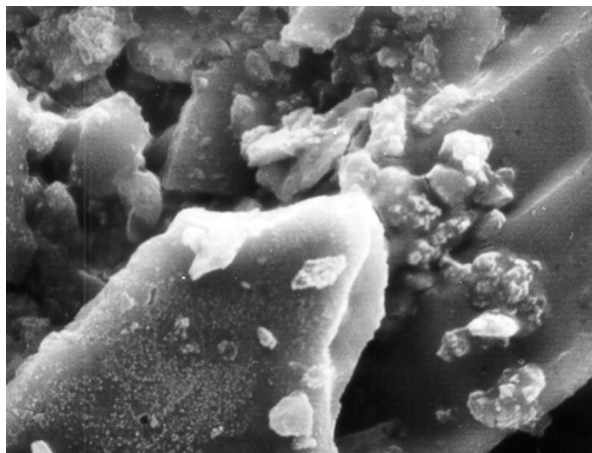
### Všeobecný popis minerálov

Na základe fotografií, získaných pomocou riadkovej elektrónovej mikroskopie, boli vyhodnotené vzorky úletov z jednotlivých technológií. Najdôležitejším minerálom s masívnym zastúpením v prachových úletoch je periklas - kryštalický MgO. Vytvára obyčajne kockovité častice s výlomkami na hranách a rohoch, kde jednotlivé plôšky zvierajú styčný uhol  $90^\circ$  (obr.1). Takéto častice a ich štiepne fragmenty sú často aj platničkovitého tvaru a uhlom štiepatelnosti sa líšia od nede karbonizovaných karbonátov. Ich veľkosť sa pohybuje v mikrónových oblastiach, čím sa prispôbujú dynamike prúdiacich vzdušnín. Sú vyvrhované v podobe exhalátov do voľného ovzdušia, kde sa stávajú tuhú fázou, vytvárajúcou spolu s ostatnými zložkami typický priemyselný magnezitársky aerosól. Z rotačných pecí pozorujeme únik približne rovnakých podielov periklasu a amorfného MgO, ako aj karbonátov jemnejšieho charakteru. V úletoch zo šachtových pecí vysoké percento úletu tvoril práve periklas, v prevahe nad amorfným MgO a časticami karbonátov, (obyčajne nad 50 % celkového množstva prachu).

Ďalšími podstatnými minerálmi v úletoch sú magnezit a ďalšie karbonáty. Z týchto boli identifikované ešte dolomit a kalcit. Množstvá týchto minerálov v úletových prachoch sú závislé na technológii spracovania magnezitu. Ich vyššie zastúpenie pozorujeme u technológií v rotačných peciach. Tvar častíc je charakteristický pre karbonáty. Sú platničkovitého až lístkovitého tvaru, dobre prispôbené na polietavanie vo vzdušninách. Vytvárajú častice klencovitého tvaru, s charakteristickými uhlami štiepatelnosti na hranách, rohoch aj plochách (obr. 2).



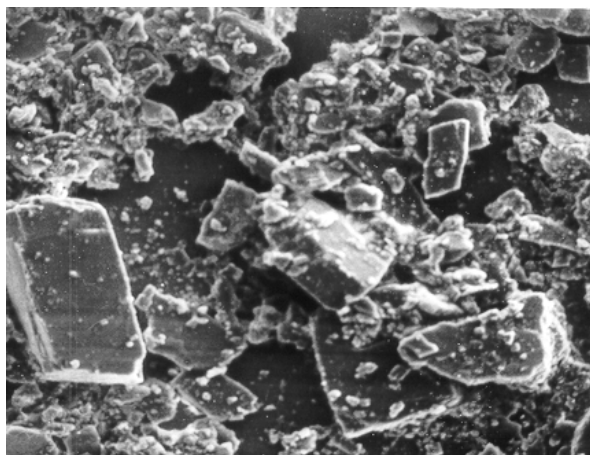
Obr.1. Charakteristická častica periklasu platničkovitého tvaru s výraznými pórmi zväčš. 2000 x.



Obr.2. Detail magnezitu s charakteristickou štiepatelnosťou, zväčš. 5000 x.

Z dokumentačných snímok (obr. 3) je vidieť, že častice periklasu sú obyčajne masívnejšie a majú oblejší tvar, preto vypadávajú z aerosólov rýchlejšie, teda komunikujú na kratšie vzdialenosti. Zaujímavé (aj pre životné prostredie) sú dekarbonizované, alebo čiastočne dekarbonizované častice karbonátov. Takouto je napr. čiastočná dekarbonizácia magnezitu alebo dolomitu (obr. 4).

Tieto predstavujú čiastočne kryštalický aj amorfný MgO, ktorý sa v prírodnom, alebo komunálnom prostredí môže pomocou zrážkovej vody rozpúšťať a vytvárať značne agresívny hydroxid horečnatý. Tento pri styku najmä s listovou časťou rastlín spôsobuje schnutie až celkové odumieranie listov. Spádom takýchto minerálov na pôdy a vegetáciu, pri prekročenej norme  $[12,5\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(30\text{dní})^{-1}]$  sa silne alkalizuje najmä pôda, ktorá potom nespĺňa svoju funkciu (Hronec, 1996). Tento problém nadbytku horčíka a jeho zlúčenín v pôdach je v oblastiach s magnezitovým priemyslom slovenským problémom, lebo v celoslovenskom merítku sa v biohorizonte stretávame s nedostatkom horčíka.



Obr.3. Častice periklasu a platničkovitého klencovitého magnezitu zachyteného zo šachtových pecí, zväčš. 500 x. Obr.4. Dekarbonizovaná častica magnezitu, zväčš. 2000 x.

Z ostatných minerálov pozorujeme ešte brucit, ktorého zastúpenie je mierne vyššie vo vzorkách z rotačných, ako z šachtových pecí. Zaujímavým nepomenovaným minerálom, ktorého sa v úletoch nachádza nad 3% hmotnosti, je ortoferosilikát, so zložením  $MgSiO_3 - 17\%$  a  $FeSiO_3 - 83\%$ . Zaujímavý je z toho dôvodu, že rýchlo nepodlieha exogénnym zmenám a mohol by podľa množstva v imisnej polohe identifikovať konkrétny zdroj znečistenia.

Medzi veľmi sporadické minerály v prašných úletoch môžeme zaradiť kremeň. Ak sa nachádza vo vstupnej surovine v množstvách okolo 1%, pri zvýšených teplotách (nad  $450^\circ C$ ) vytvára spolu s vápnikom charakteristický minerál wollastonit ( v uvedených množstvách RTG analýzou neidentifikovateľný ).

### Chemické vlastnosti úletov

Zachytené prachy boli analyzované aj chemicky, aby bolo možné stanoviť podiel prvkov, najmä ťažkých kovov, ktoré v podobe exhalátov opúšťajú výškové komíny a vzduchom sa dostávajú do imisnej polohy hlavne pôdneho horizontu a ostatnej živej sféry. Základné hodnoty zisteného obsahu sledovaných prvkov sú uvedené v tabuľke 1. Na konci tabuľky sú tieto hodnoty porovnané s povoleným obsahom ťažkých kovov v zeminách podľa najnovších pôdohospodárskych noriem (Nariadenie MP č. 531/1994 - 540) v kategórii A nekontaminovanej a B – kontaminácia preukázaná.

Tab.1. Obsah sledovaných prvkov v prachových úletoch z technológií rotačných a šachtových pecí magnezitiek Jelšavy (1.,2.) a Lubeníka (3.,4.).

č. vz.	označenie vzorky	Mg	Ca	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Co	Cr	Ni	As	Hg	Cd
		[%]					[mg.kg <sup>-1</sup> , ppm]							
1.	Rotačná pec	40,5	0,99	5,72	0,28	25	11	26	11	18	28	45	0,8	2
2.	Šachtová pec	29,1	1,15	3,36	0,20	30	5	110	9	19	15	358	1,9	3
3.	Rotačná pec	36,7	1,14	1,58	0,12	16,8	10,1	40	26,6	33,6	54,4	27	0,4	1
4.	Šachtová pec	30,4	10,4	1,4	0,11	17,5	9	35	33,7	10,5	49	9,6	0,3	0,6
A	Limitné hodnoty pôdohospodár. noriem	-	-	-	-	36	85	140	20	130	35	29	0,3	0,8
B		-	-	-	-	100	150	500	50	250	100	30	2	5

Z uvedených analýz vyplýva, že obsah ťažkých kovov v úletoch mimo obsahu As mierne vo vzorke č. 1 a vysoko vo vzorke č. 2 nepresahuje limitné hodnoty B kategórie. Zdroj vysokého obsahu As by bolo možné hľadať v používaných palivách.. Túto okolnosť bude nutné v budúcom období bližšie sledovať. Po eliminácii tohto prvku nie je predpoklad kontaminácie pôd ťažkými kovmi z tohto zdroja. V úletoch je vysoký podiel Mg, ktorý tvorí hlavnú kontaminujúcu zložku z uvádzaných zdrojov.

### Fyzikálne vlastnosti úletov

Pre zistenie fyzikálnych vlastností bola sledovaná disperzita prachov pomocou automatického analyzátoru zrnitosti typu Coulter-Counter. Určené boli základné vlastnosti úletov dôležitých pre pohyb častíc v životnom prostredí, resp. vo voľnom ovzduší. Stanovený bol respirabilný podiel R [%] a stredné geometrické zrno [ $\mu\text{m}$ ]. Ďalej boli pyknometricky stanovené objemové hmotnosti predmetného prachu. Výsledky uvádza tabuľka 2.

Tab.2. Disperzoidná charakteristika a objemová hmotnosť prachov.

Číslo vzorky	Stredné geom. zrno dg [ $\mu\text{m}$ ]	Respirabilný podiel R [%]	Objemová hmotnosť [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
1. RP Jelšava	2,6	23	1,33
2. ŠP Jelšava	2,3	43	1,48
3. RP Lubeník	2,8	35	1,31
4. ŠP Lubeník	2,6	26	1,36

Z uvedených analýz je zjavné, že množstvo respirabilného podielu, t. j. častíc pod  $5\ \mu\text{m}$  je len čiastočne závislé na veľkosti stredného geometrického zrna. V minerálnom zložení sú určité rozdiely, napr. podiel periklasu a amorfných častíc  $\text{MgO}$ , ktoré sa rozpadajú na veľmi jemné frakcie, oproti karbonátom.

### Záver

Na mineralogickom zložení zachytených úletov sa zúčastňuje veľmi chudobná množina zo stavu minerálov. Sú to prevažne minerály, ktorých základ tvoria  $\text{MgO}$  a  $\text{MgCO}_3$ , resp. ich minerálne fázy, s prítomnosťou kationov Ca a Fe. Ostatné minerálne zložky majú akcesorický výskyt a nie sú významné vo vplyvoch na životné prostredie, ako to bolo možné vidieť z chemickej analýzy. Najnepriaznivejšie vplyvy sú zistené v mineráloch zo série  $\text{MgO}$ , ktoré sú schopné v prostredí, kde tvoria imisnú zložku, rozpúšťať a vytvárať nebezpečný a prostredie kontaminujúci hydroxid horečnatý a vápenatý. Prašné zložky, zachytené v odľučovacích zariadeniach, v prevažnej miere predstavujú v podstate oxid horečnatý, ktorý je veľmi kvalitnou horečnatou surovinou, vhodnou na ďalšie spracovanie.

### Literatúra

- Bobro M.: Specific Conditions of Landscape Devastation and Regeneration Owing to Imisison and Technical Changes in magnesite Industry of Slovakia *Medzinárodná vedecká konferencia. Teória i praktika ochrany 35 Lat IPIŠ PAN, Zabrze -Ustroń* 11. – 13. 6. 1996.
- Bobro M.: Analýza prachových úletov z prevádzkových uzlov závodu SMZ, a. s., Jelšava a charakteristika ich možnej škodlivosti vo vzťahu k obsahu ťažkých kovov. (*Expertíza pre SMZ a. s. Jelšava, 1994*).
- Hančulák J. a Bobro M.: Vybrané vlastnosti tuhých úletov z technológií spracovania magnezitu v Slovmag, a. s., Lubeník. *Acta Montanistica Slovaca*, 2, 3/1997 Košice, s. 244-246.
- Hronec O.: Exhaláty, pôda, vegetácia. *Monografia. TOP, s. r. o., Prešov a SPPK Bratislava, 1996*.