

Odkaliská ako potenciálny zdroj druhotných surovín

Križáni, I., Andráš, P., Dirner, V., Kharbish, S.: Tailing Ponds as a Potential Source of Secondary Raw Materials. Životné prostredie, 46, 12, 5, p. 246 – 249.

Old mining tailing ponds represent one of the most important sources of the fine grained mineral waste which could be utilised as a secondary raw material. Tailing ponds are situated mostly in poor regions without satisfactory amount of cheap building material. Hydrothermal lithification of mineral waste enable its solidification and isolation of reactive compounds (as sulphides) within matrix. The processing of the mineral waste to building material using hydrothermal process seems to be both from economic as well as from environmental viewpoint the best solution how to solve the removal of the environmental risk in the country. The article present alternative possibilities how to capitalize the mining waste and show a new direction of environmental engineering solutions used for the landscape sanitation and revitalisation.

Key words: tailing pond, fine grained mineral waste, raw materials

Pojmom *minerálne odpady* označujeme tie tuhé odpady, ktoré vznikajú ako *nevyužitelný* produkt ťažby, zušľachtovania a následného priameho využívania alebo priemyselného prepracovania surovín, získaných z litosféry. Predstavu o množstve minerálnych odpadov, vyprodukovaných na území SR do roku 1989, poskytuje prehľad zostavený Špaldonom (1990). V haldách a odkaliskách slovenských bansko-úpravárenských podnikov sa naakumulovalo 160 mil. ton kusových, až jemnozrnných minerálnych odpadov (obr. 1). Z priemerného ročného prírastku okolo 6 mil. ton sa využívalo necelých 21 %. Len v odkaliskách š. p. Rudné bane, Banská Bystrica (Pezinok, Liptovská Dúbrava, Hodruša, Banská Belá, Banská Štiavnica), Železoručné bane, Spišská Nová Ves (Rudňany, Nižná Slaná, Rožňava), Slovenské magnezitové závody, Košice (Jelšava, Lubeník, Košice, Hnúšťa-Hačava, Podrečany) sa k 31. 12. 1989 evidovalo spolu 33,55 mil. ton jemnozrnných minerálnych odpadov a ich priemerný ročný prírastok dosiahol 1,44 mil. ton. Keď k týmto množstvám priradíme minerálne odpady produkované hutníctvom, zlievarenstvom, energetikou, chemickým a potravinárskym priemyslom, tak už aj kvantita a sortiment sú postačujúce ako motivácia výskumu zameraného na štúdium možností ich prepracovania na produkty hromadnej spotreby (predovšetkým

na stavivá). Túto ešte podporuje motivácia ekonomická a krajinnookologická (Gorlickij et al., 1993).

Východiskové poznatky a úvahy

Obhospodarovanie odpadov už v súčasnosti zaťažuje výrobné náklady ich producentov až 40 %. Stúpajúce nároky na ochranu životného prostredia spôsobujú, že podiel nákladov na obhospodarovanie depónií minerálnych odpadov, vrátane ich rekultivácií, prudko rastie a stáva sa limitujúcim faktorom ekonomiky podnikania. Výskum účinnosti rekultivačných úprav depónií minerálnych odpadov ukazuje, že iba výnimočne sú krajinnookologicky efektívne (Podhájsky, 1986). To preto, lebo substráty depónií, náhle vyvrhnuté z prostredia litosféry a dopované energetickým vkladom, sú so subaerickým prostredím v nerovnovážnom stave. Chemo- a biooxidačné procesy atakujú veľký reakčný povrch minerálnych fáz (Križáni a kol., 1991). Tým sa rušia primárne väzby prvkov a vytvárajú sa väzby nové, stabilné v subaerickom prostredí. Prvky, ktoré sa v tomto procese uvoľnia, sú z depónií vynášané perkolujúcou zrážkovou vodou do okolitého prostredia a narušujú pôvodnú štruktúru i stabilitu jeho abiotických aj biotických zložiek (Holub, Banášová, 1985;

Holub a kol., 1991). V závislosti od zrnitosti, pomere vysokoreaktívnych a ústrojne pôsobiach minerálnych fáz i objeme substrátu fungujú depónia minerálnych odpadov ako biochemické reaktory desiatky až stovky rokov (Križani a kol., 1994). Tento, v ľudskej miere latentný, no v geologickej časomiere priam explozívny priebeh „ochorenia“ krajiny, iniciovaný človekom, s veľkou pravdepodobnosťou atakuje aj ľudskú populáciu, ktorá v takejto krajine žije. Vzniká otázka: je v moci človeka ozdraviť takto krajinu?

Súčasný stav poznania prírodných diagenetických a metamorfných procesov, ako aj silikátovej chémie a termodynamiky naznačuje, že predpoklady na ozdravenie krajiny zaťaženej minerálnymi odpadmi existujú. Veď prírodnými analógmi antropických sedimentov (depónií minerálnych odpadov) sú usadeniny riečnych nív, vnútrozemských jazier, morí a oceánov – sú to vlastne tiež depónia produktov spláchnutých zo súše, koloidov vyzrážaných na geochemických bariérach a biotických tanatocenóz. S narastajúcim tlakom pribúdajúcich vrstiev stúpa v spodnejších vrstvách teplota a úmerne aj medzifázová reaktivita. Okrem kvapalných a plyných fáz, ktoré zo sedimentu unikajú, tvoria sa v ňom aj koloidné a minerálne fázy, ktoré pôvodne sypký sediment postupne stmelujú. Je to kontinuálny proces, prebiehajúci po milióny až stovky miliónov rokov. Kľúčovým problémom premeny sypkých antropických (technogénnych) sedimentov na kompaktnú a pevnú, technicky upotrebitelnú hmotu, je čas. Existuje viacero možností ako to dosiahnuť:

- pôsobením vysokej teploty (to je cesta energeticky náročná),
- pridaním hydraulických pojív (aj ich výroba je energeticky náročná),

- pôsobením zvýšenej teploty a tlaku v prostredí nasýtenej vodnej pary (hydrotermálny, energeticky najmenej náročný proces).

Chemické a fázové (minerologické) zloženie sedimentov početných slovenských odkalísk umožňuje pokúsiť sa overiť energeticky najmenej náročný postup hydrotermálneho vytvrdzovania. Pri tomto postupe možno využiť poznatky o fázových premenách a syntézach čistých minerálov z východiskových reaktantov v hydrotermálnych podmienkach, nazhromaždené za posledných 50 rokov (Gunzelmann, 1965; Števíla a kol., 1978; Nerád et al., 1994 a iní). Metóda hydrotermálneho vytvrdzovania umožňuje pretváranie sialitických (kremičitých) i karbonátických (uhličitanových) jemnozrnných minerálnych odpadov, či už separátne alebo vo vzájomnej kombinácii, a to bez produkovania druhotných odpadov. Navyše, cieľové pojívne fázy, ktoré hydrotermálnym procesom v spracúvanej hmote vzniknú, môžu účinne tlmieť aj reaktivitu sulfidov tým, že ich zrná buď substituujú alebo hermeticky obalia.

Zužitkovanie minerálnych odpadov

Minerálne odpady sú v princípe zužitkovateľné triako:

- a) Priamo z materiálového toku u spracovateľa suroviny – ak majú monotónne minerálne zloženie a sú jemnozrnné, napríklad kremičitý úlet z Kovohuty Istebné je predávaný ako mikroplnivo do betónov alebo magnezitový úlet z rotačných pecí sa predáva ako hnojivo a prísada do krmných zmesí poľnohospodárskych zvierat.
- b) Časť depónií, najmä minerálnych odpadov baníctva a úpravníctva, je považovaná za sekundárne ložisko

Obr. 1. Slávikova halda po ťažbe ortuti (Dubník, 2009). Foto: Andrea Zacharová





Obr. 2. Odkalisko po ťažbe zlata v obci Hodruša-Hámre (2009). Foto: Andrea Zacharová

nerastu, ktorého nízka koncentrácia technológiou zavedenou v danom čase neumožňovala jeho ekonomicky efektívnu extrakciu. Biogeochemické procesy prebiehajúce v depóniách však kovonosné minerály postupne deštruujú a ich obsah znižujú.

c) Ak sa orientujeme na minerálne fázy, ktoré sú hlavnými zložkami, potom prakticky každé depónium môže byť prepracované na produkty hromadnej spotreby a to takmer alebo až celkom bez produkcie ďalších odpadov.

Najperspektívnejšou oblasťou využitia produktov vyrobených z minerálnych odpadov bude zrejme stavebníctvo. Dosiaľ sa na výrobu stavebných materiálov využívajú predovšetkým prvotné suroviny. Ich ťažba a spracovanie pôsobia tiež negatívne na krajinné zložky. Produkcia maltovín a stavebnej keramiky z prvotných surovín je veľmi náročná na energetické vstupy.

Príklady využitia minerálnych odpadov

Výsledky testovania potenciálneho využitia minerálnych odpadov možno dokumentovať vybranými reprezentantmi odpadových produktov úpravy nerastov na niekoľkých lokalitách odlišného horninového zloženia.

Hodruša

Hlavnými komponentmi minerálnych odpadov na odkalisku (obr. 2) sú: kremeň – SiO_2 (do 80 %) s mikroinklúziami sulfidických minerálov (napr. chalkopyritu

– CuFeS_2), karbonáty (kalcit – CaCO_3 , manganokalcit – $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$ do 10 %), živce, ťoové minerály, hydrosľudy a úlomky hornín (do 5 %), akcesorické minerály (barit – BaSO_4 , hematit – Fe_2O_3 , magnetit – Fe_3O_4 , ilmenit – FeTiO_3 , zirkón – ZrSiO_4); stopové prvky: Au, Zn, Pb, Cu, Bi.

Rožňava

Hlavné komponenty: karbonáty (kalcit – CaCO_3 , dolomit – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ankerit – $\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$, 40 – 50 %), kremeň – SiO_2 a aluminosilikáty (40 – 50 %), vedľajšie komponenty: (sulfidické minerály: hlavne pyrit – FeS_2 a arzenopyrit FeAsS , 5 %), sulfosoli (hlavne Ag-Hg-tetraedrit, 5 %).

Nižná Slaná

Hlavné komponenty: kalcifikované sekundárne oxihydráty karbonátov (ankerit – $\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$, dolomit – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 40 %), kremeň – SiO_2 a silikáty (živce, vrstevnaté minerály, 40 %), úlomky hornín (sericiticko-grafitické fylity, do 15 %); sprievodné zložky: sulfidické minerály (pyrit – FeS_2 , chalkopyrit – CuFeS_2 , do 5 %), akcesorické minerály (tetraedrit – $(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ a sulfosoli).

Dobšiná

Hlavné komponenty: serpentinit s chrysotilom a amfibolovým azbestom (95 %), akcesorické minerály: amfiboly, pyroxény, olivín, granát (5 %).

Na základe chemických analýz a minerálneho zloženia sa pre každú vzorku výpočtom stanovilo optimálne dávkovanie korekčných prísad potrebných pre tvorbu cieľových väzných fáz vo vopred určených fyzikálnych podmienkach (teplota, tlak, doba procesu litifikácie) hydrotermálneho procesu. Ako korekčné prísady sa použili vápno a magnovit (komerčný produkt magnetového priemyslu). Vypočítané množstvo prísad pre mólový pomer CaO (resp. CaMgO) : SiO_2 bol cca 0,8. Zmes sa vsypala do objemu rozrábacej vody $W/C = 0,2 - 0,4$ (W = voda, C = tuhé fázy) a vzorky sa spracovali miešaním na pomerne tuhú látku cestovitého charakteru. Z pripravenej masy sa v nerezových formách ručne ubíjaním vytvarovali skúšobné telieska (kocky, hranoly, skruže a valce). Vo formách sa nechali vyzrievať pri teplote 20 – 25 °C po dobu 12 – 24 hodín a pri 100 % vlhkosti vzduchu, aby hmota teliesok predreagovala. Po odformovaní teliesok sa v autokláve na perforovaných

stojanoch podrobili procesu hydrotermálneho vytvrdzovania v prostredí nasýtenej vodnej pary pri teplote 170 – 190 °C. Náhrev autoklávu na pracovnú teplotu trval 2 hodiny a dĺžka procesu litifikácie trvala 6 – 8 hodín v závislosti od rozmerov teliesok. Po vychladnutí teliesok sa nechali voľne vysušiť. Časť teliesok sa použila na zistenie fyzikálnych vlastností (pevnosť tlaku za ohybu, pevnosť v tlaku, vzĺnavosť, nasiakavosť).

Skúšobné telieska si zachovávajú tvary a rozmery. Zvuk na poklep majú kamenný (jasný až zvonivý ako pálená keramika). Ich pevnosť v tlaku za ohybu a vtlaaku kolíšu od 30 do 130 MPa. Hydrotermálnou alteráciou kremeňovo-uhličitanového substrátu z odkaliska Želba v Rudňanoch v zmesi s CaOH sa hrdzavosfarbená sideritová (resp. limonitová) zložka prejavuje len sivým zafarbením produktu. V porovnaní s produktmi, získanými z vysokokremičitých substrátov na rtg difrakčných záznamoch chýbajú výrazné príznaky prítomnosti väzných väz CaO-SiO₂-OH₂ (CSH – kalcium-siliko-hydrát), ktoré určujú mechanické vlastnosti produktov z vysokokremičitých substrátov.

Najvyššie mechanické pevnosti dosiahli série skúšobných teliesok z kremeňovo-uhličitanového substrátu s mólovým pomerom CaO/SiO₂ v rozsahu 0,2 – 0,3 %, čo je značne nižšie ako u pracovných hmôt z vysokokremičitých substrátov, u ktorých sa dosiahli najvyššie hodnoty pevnosti pri mólových pomeroch CaO/SiO₂ v rozpätí 0,5 – 0,8 %. Skúšobné telieska, vyrobené s využitím serpentinitového odpadu vykázali nižšie pevnosti. Príčina je v tvorbe Mg-silikohydrátov, ktoré majú slabšie väzbové vlastnosti.

* * *

Ak zvážime, že odkaliská, ktoré sú hlavným zdrojom jemnozrnných minerálnych odpadov, sú situované väčšinou v regiónoch s nedostatkom prírodných surovín na výrobu stavebných hmôt, prezentovaná možnosť produkcie stavebnín z minerálnych odpadov sa javí ako ekonomicky aj ekologicky efektívna (zabezpečí dostatok lacných stavebných hmôt a zároveň odstráni z prírody potenciálnu environmentálnu záťaž). Hydrotermálnym vytvrdzovaním minerálnych odpadov je možné nielen solidifikovať vysokoreaktívne zložky odpadov, ale aj pufrovať vysokú reaktivitu sulfidických minerálov a tak zabrániť zvetrávaniu aluminosilikátov a vzniku kyslých banských vôd.

Práca vznikla v rámci riešenia grantov VEGA 2-0065-11 a APVV-0663-10.

Literatúra

Gorlickij, B. O., Miscenko, V. S., Drobisev, J. P.: Viktoristiana-ja technogennoj sirovini-vazliva skladova castica

rozvítka mineralno-sirovinnoj bazi ta polipsenija ekologičnoj bezpeki Ukrajin. Geologičeskij Žurnal, 1993, 6, p. 97 – 102.

- Gunzelmann, R.: The Importance of Mechanical Engineering Developments in the Manufacture of Calcium Silicate Building Materials. Proceedings of International Symposium on Autoclaved Calcium Silicate Building Products. London: Imperial College, 1965, p. 1 – 8.
- Holub, Z., Banášová, V.: Prispôsobovanie rastlín v podmienkach intoxikácie pôdy ťažkými kovmi. Počúvadlo: XXI. TOP, 1985, s. 142 – 151.
- Holub, Z., Banášová, V., Križáni, I.: Vplyv acidifikácie pôdy na rastlinstvo v oblasti ťažby hydrokvarcitu (Šobov). Zborník z konferencie Geológia a životné prostredie. Bratislava: Geologický ústav Dionýza Štúra, 1991, s. 114 – 122.
- Križáni, I., Šteffek, J., Zieglerová, D.: Ekologické problémy Štiavnických vrchov vo vzťahu k banskej činnosti. Zborník z konferencie Geológia a životné prostredie. Bratislava: Geologický ústav Dionýza Štúra, 1991, s. 122 – 127.
- Križáni, I., Jeleň, S., Andráš, P., Kušnierová, M.: Spontánne biooxidačné procesy v haldách a ich odraz v krajine. Zborník z konferencie Mineral Resources, Environment and Health. Frýdek-Místek: Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostravě, 1994, s. 183 – 188.
- Nerád, I., Sausová, S., Števlula, L.: The CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O System Equilibrium States. Cement and Concrete Research, 1994, 24, 3, p. 259 – 266.
- Podhájsky, M. F.: Některá specifika asanačně-rekultivační problematiky antropogenních lokalit po těžbě rud. Rudy, 1986, 34, 4, s. 100 – 101.
- Špaldon, F.: Problematika priemyselných odpadov v baníctve. Zborník z konferencie Vplyv baníckej priemyselnej činnosti na životné prostredie. Košice: Dom techniky ZSVTS, 1990, s. 7 – 12.
- Števlula, L., Horváth, I., Petrovič, J., Kubranová, M.: Vplyv hydrotermálneho procesu na minerál fire-clay a kaolinit. Mineralia Slovaca, 1978, 10, 4, s. 369 – 374.

RNDr. Ivan Križáni

Geologický ústav SAV so sídlom v Bratislave, detašované pracovisko, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica

Prof. RNDr. Peter Andráš, PhD.,

peter.andras@umb.sk; andras@savbb.sk

Katedra životného prostredia Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica; Geologický ústav SAV so sídlom v Bratislave, detašované pracovisko, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica

Prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc., vojtech.dirner@vsb.cz

Institut environmentálneho inžénrství Hornicko-geologické fakulty Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava

Dr. Sherif Kharbish, sherifkharbish@hotmail.com

Geology Department, Faculty of Science, Suez Branch, Suez Canal University, El Salam, Egypt