

Príspevok k štúdiu dekrepitácie minerálov

Eudmila Turčániová¹, Otilia Krajecová¹, Viera Miklušová¹, Emil Ragan², Karol Eliáš³ a Lubomír Boháčik²

A contribution to the decrepitation study of the minerals

The decrepitation activity of selected carbonate and sulphide minerals, as well as baryte was studied and it is presented in this paper. The thermal-vacuum impulse method was selected to be used for such a study within the thermal range of 25 – 400°C. It was confirmed that this method is also suitable for carbonate minerals with a medium decrepitation activity, e.g. magnesite with a fast transition from a non-impulse degasification to the impulse one. In case of very intensive decrepitating baryte mineral, the temperature of decrepitation is 60 – 70°C. The decrepitation activity of pyrite is lower at the temperature of 290 – 300°C as compared with arsenopyrite at the temperature of 150 – 170°C.

If generalising the obtained results, it is necessary to note that the different decrepitation activity prefers the interpretation of mechanism of mineralogical school. The knowledge of the chemistry of solid phase extends the application possibilities of decrepitation of minerals in ceramics and drying processes.

In connection with the technical conditions of drying process, it is significant that there is a limiting granularity with a minimal to zero decrepitation, while the temperature of drying is significantly decreasing. This information is based on the results obtained by technical-analytical study of dolomite minerals and coal.

Key words: *decrepitation, carbonate minerals, pyrite, arsenopyrite, baryte.*

Úvod

Štúdium dekrepitácie minerálov sa vyskytuje v troch oblastiach technického výskumu:

- v geológii ako paleotermometrický výskum genézy minerálov (Eliáš, 1979),
- v úpravníctve pri hodnotení dekrepitačného postupu úpravy karbonátových minerálov, napr. magnezit, kalcit, siderit (Špaldon, 1986; Turčániová, 1991),
- v materiálovom výskume pre prípravu základných komponentov oxidického typu pre sklársky priemysel (McCauley, 1991; Dollimore, 1994).

V závislosti od špecifik výskumu a použiteľných metód sú prístupy k hodnoteniu javu dekrepitácie rozdielne. V prípade paleotermického výskumu sa za dekrepitačnú teplotu minerálu považuje začiatok masového roztrhávania plynno-kvapalných uzatvorenín. V úpravníctve, okrem prvotného významu plynno-kvapalných uzatvorenín je jav dekrepitácie (Vidlář, 1984) spojený tiež s fyzikálno-chemickými premenami kryštálovej štruktúry pri tepelnej úprave, ako aj mechanickými silami v dôsledku tepelnej rozťažnosti minerálov i tlaku inkludovaných plynov v drobných dutinách minerálu. K ľahko dekrepitujúcim minerálom patrí baryt, spodumen, fluorit, anglezit, sadrovec, halit, sľudy, siderit, magnezit a pod.

V úpravníckej terminológii, dekrepitačná úprava minerálov predstavuje výberovú koncentráciu minerálu s priaznivou dekrepitačnou schopnosťou, ktorý sa pri tepelnej úprave (teplote úpravy < 400 °C) rozpadáva a takto koncentruje v jemnozrnnom produkte. Ostatné minerály bez dekrepitačnej schopnosti ostávajú nerozložené v hrubozrnných frakciách. Takáto dekrepitačná úprava sa uplatňuje predovšetkým pri rozdrúžovaní spodumenových a uránových rúd (Vidlář, 1984). V prípade karbonátových surovín sa však jedná o špecifický prípad dekrepitačnej úpravy (Turčániová, 1991; Plešingerová, 1994) spojený s významným obohatením kalcinovanej vsádzky karbonátu úžitkovým kovom. Pri selektívnom dekrepitačnom zdobňovaní karbonátových surovín sa využíva princíp pseudomorfózy (Turčániová, 1991; Tkáčová, 1984), ktorá sa uplatňuje pri kalcinácii s účelovou výrobou aktívneho oxidického produktu. Tento postup sa uplatňuje pri dekrepitačnej úprave magnezitových surovín, pričom sa produkujú horečnaté koncentráty s obsahom MgO >80 % aj na báze menej hodnotných magnezitových surovín. Rozšírenie poznatkov úpravníckej vedy o dekrepitácii minerálov je viazané aj na transfer poznatkov o stimulácii tuhofázových procesov spojených s dekrepitáciou. U karbonátových minerálov s tvorbou pseudomorfných oxidických produktov sa uplatňuje okrem primárneho autokatalytického efektu dekrepitácie aj sekundárny vplyv zdobňovania v dôsledku posunu reakčného rozhrania do vnútra kryštálov, rozpadu primárnych pseudoštruktúr, kryštalizácie ale aj spekania reakčných medziproduktov.

V prípade materiálového výskumu dekrepitácie dolomitu je zámer eliminovať zo vsádzky intenzívne dekrepitujúce zrnitostné frakcie, ktoré sťažujú optimalizáciu vsádzky (žadúce priemerné zloženie 8,5 % CaO a 4 %

¹Ing. Ludmila Turčániová, PhD., Ing. Otilia Krajecová, PhD., Mgr. Viera Miklušová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

²Prof. Ing. Emil Ragan, CSc., Ing. Lubomír Boháčik, Fakulta výrobných technológií TU so sídlom v Prešove

³RNDr. Karol Eliáš, Geologický ústav Dionýza Štúra, Mlynská Dolina, 80940 Bratislava
(Recenzované, revidovaná verzia dodaná 2.11.2000)

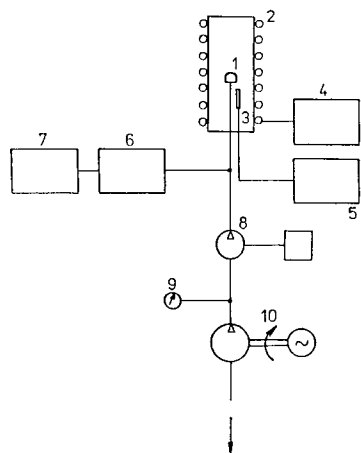
MgO) v procese výroby skla, na báze minerálnych surovín (Dollimore, 1994). Pri štúdiu mechanizmu dekrepitácie dolomitu McCauley (1991) predpokladá, že príčinou dekrepitácie je tlak vodnej pary, ktorá vzniká z inkludovanej vody v mineráli pri počiatkovej teplote dekrepitácie (349-387°C) v závislosti od zrnitosti materiálu.

Trend závislosti dekrepitačnej teploty od zrnitosti je podobný ako v prípade pevnostných charakteristík tepelne upraveného dolomitu.

Štúdiom fyzikálno - chemických premien pri tepelnej úprave dolomitu a magnezitu objasňuje Plešingerová (1994) viacstupňový charakter zmien koeficientu dynamickej pevnosti kalcinovanej vsádzky. V práci uvádza, že pokles dynamickej pevnosti v prvom stupni je v dôsledku zmeny objemu rozdielnej termickej expanzie hlavného a sprievodných minerálov, chemických a fázových transformácii ako aj inkludovaných plynov. Ďalšie stupne poklesu koeficientu dynamickej pevnosti sa spájajú s chemickou dekarbonizáciou a selektívnym zdrobnením materiálu. Z uvedeného prehľadu literárnych poznatkov vyplýva, že multifaktoriálnosť sprievodných efektov komplikuje jednoznačné objasnenie javu dekrepitácie, takže výklad zotrúva v rovine vedeckých predpokladov. V predkladanej práci sa študuje dekrepitačná schopnosť minerálov rôzneho typu v nízko- a stredoteplotnej oblasti dekrepitačnej úpravy ($T < 400$ °C). Práca svojimi poznatkami preferuje výklad dekrepitácie minerálov paleotermometrického a úpravnickeho výskumu.

Materiál a metódy

Pre štúdium dekrepitačnej schopnosti boli zvolené nasledovné minerály: karbonáty (magnezit, dolomit a siderit), sírniky (pyrit, arzenopyrit) a síran (baryt). Vzorky po zrnitostnej úprave na veľkosť (0,4 – 0,7) mm a mikroskopickej separácii monominerálu boli analyzované dekrepitačnou termovákuovou impulznou metódou vyvinutou na Geologickom ústave D. Štúra (Kantor, 1974). Schématické znázornenie aparatury je na obr. 1.



Obr.1. Schématické znázornenie termovákuovej dekrepitačnej impulznej metódy. 1-vzorka, 2-pece, 3-snímač teploty, 4-programový regulátor teploty pece, 5-zapí-sovač pre záznam teploty, 6-ionizačný vákuometer, 7-zapí-sovač pre záznam dekrepitačných javov, 8-difúzna vývěva, 9-manometer, 10-rotačná vývěva.

Fig.1. Diagram of the thermovacuum impulse decrepitation method. 1-sample, 2-furnace, 3-temperature sensor, 4-programmed regulator of furnace temperature, 5-recorder of temperature, 6-ionization vacuumometer, 7-recorder of decrepitation processes, 8-diffusion pump, 9-manometer, 10-rotary vacuum pump.

Princíp metódy spočíva v meraní dekrepitačných efektov, ktoré vznikajú uvoľnením kvapalných a plynných uzatvorenín a sú registrované ako tlakové zmeny ionizačným detektorom s výstu-pom na zapisovač.

Technické podmienky pri analýze sú nasledovné: počiatkový tlak 10^{-4} torr / $1,3322 \cdot 10^{-2}$ Pa /, navážka vzorky – 15 mg, zrnitosť – (0,4 – 0,7) mm, rýchlosť ohrevu – 20 °C/min. Ohrev vzorky prebieha od 25 – 600 °C za vysokého vákuu.

Dekrepitačná schopnosť minerálov sa zaznamenáva na dekrepitogramoch, ktoré prezentujú jednak charakter impulzov ako aj súvislosť tlakových zmien a teploty ohrevu vzorky. Za počiatkovú teplotu dekrepitácie sa považuje oblasť prvých registrovaných impulzov. Výška píkov registrovaných záznamov je funkciou veľkosti a počtu inklúzií v mineráli. Dekrepitačná teplota minerálu je definovaná oblasťou masového roztrhávania plynnokvapalných uzatvorenín (Eliáš, 1979).

Výsledky a diskusia

Štúdium dekrepitačnej schopnosti minerálov vychádzalo z poznatkov termometrického štúdia dekrepitácie magnezitových ložísk Slovenska (Eliáš, 1979), v ktorej sa pre štúdium dekrepitácie v dôsledku uvoľňovania kvapalno-plynných uzatvorenín odporúča termovákuová impulzná metóda.

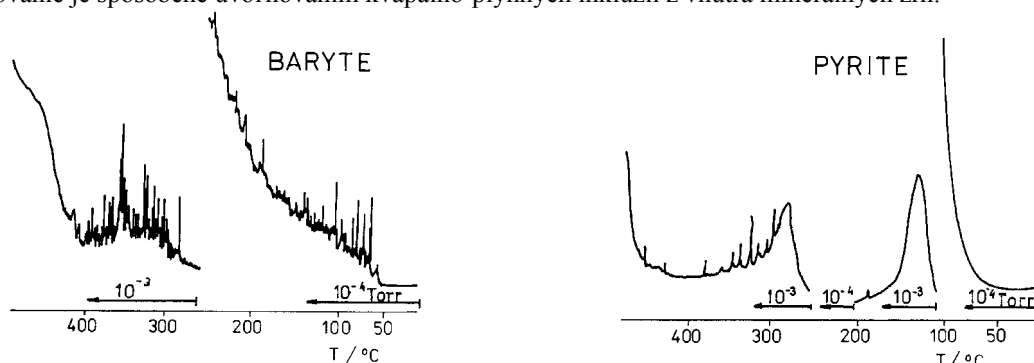
Tab.1. Teplota dekrepitácie a charakter odplyňovania študovaných minerálov.

Tab.1. The temperature of decrepitation and Character of degassing of the investigated minerals.

minerál	teplota dekrepitácie °C	charakter odplyňovania
magnezit	125 - 130	neimpulzné od 100 °C s rýchlym prechodom v impulzné
dolomit	180 - 200	neimpulzné od 90 °C s pozvoľným prechodom v impulzné
siderit	250 - 260	neimpulzné od 130 °C s veľmi pozvoľným prechodom v impulzné
pyrit	290 - 300	neimpulzné od 50 °C s dvoma maximami $T_{1m} = 130$ °C a $T_{2m} = 285$ °C
arzenopyrit	150 - 170	neimpulzné od 90 °C
baryt	60 - 70	

Na obr. 2 a 3 sú prezentované dekrepitogramy dvoch vybraných minerálov (obr. 2 – baryt a obr. 3 – pyrit). V tab.1 sú zhrnuté výsledky dekrepitačného štúdia všetkých hodnotených minerálov. Okrem teploty dekrepitácie

je v tab. 1 uvedený aj charakter odplyňovania, ktorý u väčšiny dekrepitogramov má typický pozvoľný priebeh zmeny neimpulzného odplyňovania v impulzné. Z metodického hľadiska je neimpulzné odplyňovanie vyvolané uvoľnením obsahu fluidných inklúzií s narušenou hermetičnosťou blízko povrchu študovaných zrn. Impulzné odplyňovanie je spôsobené uvoľňovaním kvapalno-plynných inklúzií z vnútra minerálnych zrn.



Obr.2. Dekrepitogram barytu. Fig. 2. Decrepitogram of baryte. Obr.3. Dekrepitogram pyritu. Fig. 3. Decrepitogram of pyrite.

Z prezentovaných dekrepitogramov na obr. 2 – 3 je vidieť, že dekrepitačná teplota je len jedným z kritérií hodnotenia dekrepitácie minerálov. Pri hodnotení dekrepitačnej aktivity študovaných minerálov na základe hodnoty dekrepitačnej teploty je možné vytvoriť rad minerálov s poklesom dekrepitačnej aktivity: baryt → magnezit → arzenopyrit → siderit → dolomit → pyrit. Maximálnou aktivitou u barytu (obr.2) a minimálnou u pyritu (obr.3). U pyritu s minimálnou dekrepitačnou aktivitou predchádza dekrepitácii štádium odplyňovania s dvoma typickými maximami $T_{1m} = 130$ °C a $T_{2m} = 285$ °C. Zaznamenáva sa výskyt dekrepitačných impulzov v klesajúcej oblasti tlakových zmien druhého maxima v teplotnom rozmedzí (290 – 300) °C. Naopak u barytu s maximálnou dekrepitačnou aktivitou už v oblasti nízkych teplôt sa prejavuje intenzívna dekrepitácia s výraznými impulzami na začiatku od (70 – 150) °C a nad 300 °C.

Na základe prezentovaných výsledkov termometrického štúdia nie je možné bližšie špecifikovať príčiny existencie dvoch maxim. Takýto prípad je v rade viacerých minerálov ojedinelý.

Záver

Z prezentovaných výsledkov je vidieť, že štúdium dekrepitačnej aktivity termovakuovou impulznou metódou je zvlášť vhodné pre intenzívne dekrepitujúce minerály ako je baryt, resp. pre karbonátové minerály so strednou dekrepitačnou aktivitou typu magnezit, u ktorého je rýchly prechod neimpulzného odplyňovania v impulzné. V prípade sulfidických minerálov (pyrit) je najnižšia dekrepitačná aktivita s teplotou dekrepitácie (290 – 300) °C a u arzenopyritu je teplota dekrepitácie (150 – 170) °C. Pri zovšeobecnení získaných poznatkov je dôležité poznamenať, že rozdielna dekrepitačná aktivita preferuje výklad mechanizmu mineralogickej školy. Poznatky chémie tuhej fázy rozširujú aplikačné možnosti dekrepitácie minerálov v oblasti keramiky a v procesoch sušenia. V nadväznosti na technické podmienky procesu sušenia je významné, že v každom prípade existuje hraničná zrnitosť s minimálnou až nulovou dekrepitáciou, pričom sa významne znižuje teplota sušenia. Tieto poznatky boli získané technoanalytickým štúdiom dolomitových minerálov a uhlia (McCauley, 1991; Dollimore, 1994; Welham, 1999).

Literatúra

- ELIÁŠ, K. 1979. Príspevok k objasneniu podmienok vzniku magnezitových ložísk termometrickým výskumom. *Západné Karpaty, séria mineralógia, petrografia, geochemia, metalogenéza*, 6, 1979, s. 7.
- DOLLIMORE, D., DUNN, JG., LEE, YE. and PENROD, BM.: *Termochimica Acta* 237, 1994, p. 125.
- KANTOR, J. and ELIÁŠ, K.: Thermovacuumetric impulse apparatus for the study of thermal stability according to liquid gas inclusions. *Geol. Zbor. SAV – Geologica Carpatica*, 25, 1, Bratislava, 1974, p. 98-104.
- McCAULEY, RA. and JOHNSON, LA.: *Termochimica Acta* 185, 1991, p. 271.
- PLEŠINGEROVÁ, B., TKÁČOVÁ, K. a TURČÁNIOVÁ, E.: Dekrepitácia a zmeny pevnosti u karbonátov – magnezit, dolomit a siderit. *Transactions of the Technical University of Košice* 4 (1), 1994, p. 79.
- ŠPALDON, F.: Úprava nerastných surovín. *SNTL*, Bratislava, 1986.
- TKÁČOVÁ, K.: Zdrobovanie a aktivácia v úprave a spracovaní nerastov. *VEDA*, Bratislava, 1984.
- TURČÁNIOVÁ, E. and TKÁČOVÁ, K.: A method of selective thermal activation and decrepitation of magnesite and its use as a preleach treatment. In: *Proc. on XVIII th Int. Min. Proc. Cong.*, Dresden 1991.
- VIDLÁR, J. a HODEK O.: Základy úpravy nerastných surovín, časť I. *TU Ostrava*, 1984.
- WELHAM, NJ. and CHAPMAN, PG.: Mechanical activation of coal. *Fuel Processing Technology* (in press).