

## Dehydroxylácia serpentinitu pred jeho chemickým spracovaním

Gabriel Sučík<sup>1</sup>, Martin Hreus, Alena Fedoročková a D. Hršak, A<sup>2</sup>

### *Dehydroxylation of the serpentinite before its chemical treatment*

The thermal treatment of serpentinite from the locality Ljeskovac, Croatia, was studied in order to reach optimum characteristics for the inorganic acid leaching process. The fine and pure hydromagnesite and silica powder are main final products of the serpentinite leaching. The dominant mineral constituent of used serpentinite was lizardite  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ . The first step was milling of serpentinite to the fine powder with the particle size less than  $175 \mu m$ , followed by heating at the temperature of crystal lattice degradation. From TG and DTA curves, the optimum parameters were found: the heating time of 180 minutes and the temperature of  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ . After the serpentinite thermal decomposition, a Mg and Si mixed oxide is formed rather than separated MgO and  $SiO_2$  phases. Only the free oxides allow the adequately successful acid leaching with pure and high quality magnesium oxide and silica powder as final products.

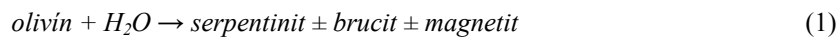
**Key words:** serpentinite, calcination, dehydroxylation, forsterite, hydromagnesite, harzburgite

### Úvod

Termickou transformáciou serpentínových minerálov sa zaoberalo už v minulosti množstvo vedeckých prác. Väčšina z nich bola zameraná na ich využitie ako suroviny pre prípravu forsteritu, ako žiaruvzdorného materiálu alebo ako prímies do keramických materiálov s rôznorodým použitím. V povojnovom období začal vedecký záujem o serpentinit nabrať smer k štúdiu jeho štruktúry a k pokusom o syntézu modelových čistých minerálov v podmienkach simulujúcich hydrotermálne geologické podmienky. Následne boli sledované produkty ich hydrotermálnej premeny a podmienky ich vzniku. Výsledky experimentov na modelových mineráloch boli potom aplikované na prírodné serpentinity. Závety štúdií hydrotermálnej transformácie boli zhrnuté nasledovne: zatiaľ, čo sa lizardit transformuje pri  $590^\circ\text{C}$  na mastenec, forsterit a chlorit, chryzotil prechádza na mastenec a forsterit [1]. Podmienkou týchto transformácií je vysoký parciálny tlak  $H_2O(g)$ . Pri atmosférických podmienkach je konečným produktom premeny forsterit. Serpentinit z lokality Ljeskovac v Chorvátsku pozostáva podľa RTG práškovej difrakčnej analýzy v prevažnej miere z lizarditu, a teda aj jeho tepelná úprava spočíva v deštrukcii kryštalickej mriežky dehydroxyláciou. Mnohé práce študujú možnosti použitia serpentínovej horniny ako prírodného eliminátora „skleníkových“ plynov  $CO_2$  a  $SO_2$  [13]. Ambíciou tejto práce je predstaviť serpentinit ako jednu z prírodných surovín pre získanie čistého a chemicky aktívneho hydromagnezitu a amorfného  $SiO_2$  karbonátovou metódou, so zameraním na technologický krok termickej úpravy predchádzajúci jeho hydrometalurgickému spracovaniu.

### Teoretická časť

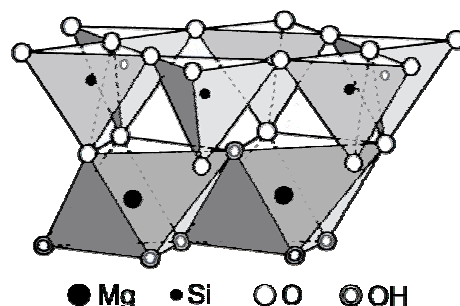
Serpentinit patrí medzi ultramafické horniny vzniknuté hydrotermálnou premenou z olivinických hornín, hlavne peridotitov (gabro, diabas) podľa zjednodušenej schémy (1) alebo (2):



Štruktúru charakterizujú dve striedajúce sa chemicky aj štruktúrne odlišné vrstvy. Vrstva zložená z dvojíc tetraédrov  $[Si_2O_5]^{2-}$  usporiadaných do cyklických šestic, typická pre fylosilikáty, strieda vrstvu oktaédrov typu brucitu  $[MgO_2(OH)_4]^{6-}$  v rovine  $[001]$  [2], [15]. Vrcholy dvojice tetraédrov  $[Si_2O_5]^{2-}$  obsadené atómami kyslíka sú zdieľané dvoma susednými vrcholmi základne jedného oktaédra. Zvyšné štyri vrcholy sú obsadené hydroxylovými skupinami, pričom sú tieto zdieľané ďalšími dvoma susednými oktaédrami. Štruktúra serpentinitu je vyjadrená zápisom  $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ , ale možno sa stretnúť aj so zápisom  $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ . Náčrt fragmentu elementárnej bunky je na obr. 1.

<sup>1</sup> Ing. Gabriel Sučík, PhD., Ing. Martin Hreus, doc., RNDr., Alena Fedoročková, PhD., Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach, [gabriel.sucik@tuke.sk](mailto:gabriel.sucik@tuke.sk)

<sup>2</sup> prof. D. Hršak, A., Hutnícka fakulta, Univerzita Zahreb, Chorvátska republika  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 10. 9. 2009)

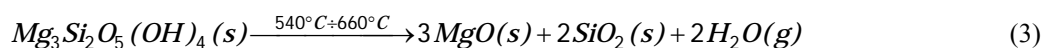


Obr. 1. Fragment elementárnej bunky serpentinitu.  
Fig. 1. The fragment of the elementary cell of serpentinite.

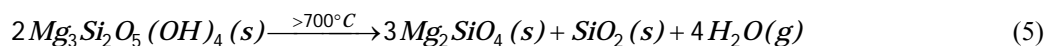
Dvojice „nekonečných“ kremičitých a brucitických vrstiev sú viazané medzi sebou len slabými príťažlivými silami (van der Waals) [15]. To pripomína štruktúru a vzhľad grafitu - hodvábný lesk a na dotyk klzký povrch. Schopnosť izomorfnnej substitúcie katiónov  $Mg^{2+}$  a  $Si^{4+}$  inými iónmi ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  a  $Co^{2+}$ ) je podrobne popísaná autormi [4, 5, 7, 9]. Vďaka tomu sa v prírode vyskytuje vo forme viacerých odrôd patriacich do jeho skupiny. Najčastejšími je trojica minerálov skupiny serpentinitov: antigorit  $(Mg,Fe)_3[Si_2O_5](OH)_4$ , lizardit a chryzotil  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ . Ideálnu topológiu štruktúry má lizardit, chryzotil má štruktúru v tvare skrutkovice (azbest). Antigorit je premenený z lizarditu moduláciou dvojvrstiev kremičitých tetraédrov a brucitických oktaédrov pootočením o  $180^\circ$  v rovine [010] s periódou od  $\sim 2$  do  $\sim 11$  nm [11].

Pri lúhovaní prírodného serpentinitu, s cieľom získať čisté oxidy a pod., acidobázický charakter kompaktných vrstiev spôsobuje odolnosť minerálu voči kyselinám a zásadám. Vrstva tetraédrov  $[Si_2O_5]^{2-}$  je v štruktúre natoľko stabilná, že ju neporuší ani lúhovanie v alkalickom prostredí silných zásad, ako je NaOH a KOH, pretože ju chráni v zásaditom prostredí inertná vrstva horečnatých oktaédrov. V anorganických kyselinách sa táto vrstva chová inertne a výrazne brzdí rozpúšťanie brucitickej vrstvy. Cestou k vytvoreniu podmienok pre chemické spracovanie je termická deštrukcia vrstvy oktaédrov obsahujúcej hydroxylovú skupinu [OH], ako aj rozrušenie kompaktnej vrstvy kremičitých tetraédrov.

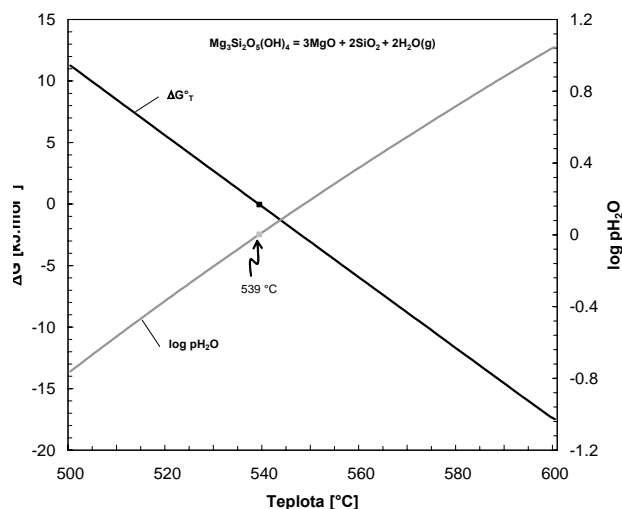
Kalcinácia serpentinitu — modelovej zlúčeniny, je endotermický proces, pri ktorom dochádza k odštiepeniu hydroxylovej skupiny, pričom sa predpokladá, že tým dochádza k deštrukcii vrstvy oktaédrov  $[MgO_2(OH)_4]^{6-}$  podľa rovnice (3) a vzniku neusporiadanej štruktúry Mg—O s ostrovčekmi cyklických šestic tetraédrov  $[SiO_4]^{4-}$  [14]. K porušeniu tejto kremičitej vrstvy môže dôjsť len v dôsledku relaxácie napätí vzniknutých v štruktúre v dôsledku termofyzikálnych zmien. Priebeh procesu je pre fylosilikáty charakteristický.



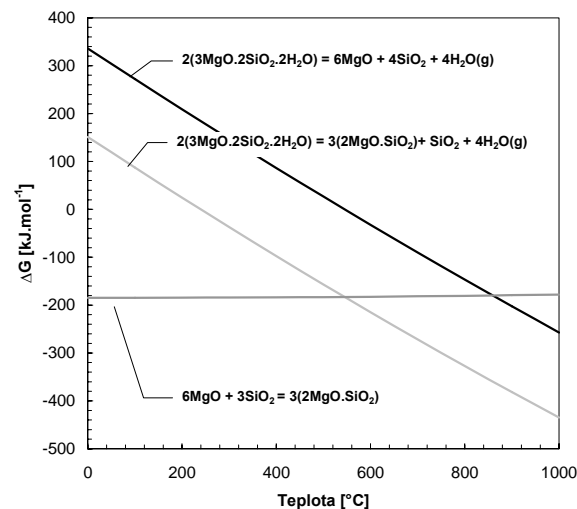
Rovnovážna termodynamická teplota disociácie bola stanovená na  $T = 812$  K ( $539^\circ C$ ), kedy parciálny tlak vodnej pary dosiahne tlak 101 325 Pa ako je to vidieť z diagramu na obr. 2. Nad teplotou  $700^\circ C$  [8] dochádza k exotermickej reakcii (4) v tuhej fáze medzi  $SiO_2$  a MgO vedúcej k tvorbe forsteritu pri súčasnom vylúčení amorfného  $SiO_2(s)$  a uvoľnení  $H_2O(g)$  podľa rovnice (5), ktorá má endotermický charakter.



Grafické znázornenie priebehu voľnej energie, ako funkcie teploty, pre reakcie (3), (4), (5) je na obr. 3. Zo smerníc priamok je zrejmé, že reakcie (3) a (5) majú endotermický charakter a jedine čiastková reakcia tvorby forsteritu (4) je exotermická. Disociácia a syntéza sú procesy nasledujúce za sebou, a neprebiehajú súčasne. To umožňuje nastavenie technologických podmienok kalcinácie tak, aby dehydroxylácia prebehla, no syntéza forsteritu ešte nezačala. Pre ďalšie chemické spracovanie je vhodný aktívny stav štruktúry s nerelaxovanými napätiami v mriežkach, a preto je dôležité určiť navyše aj vhodnú postupnosť krokov kalcinácie a zdobňovania, optimálny rozsah kalcinačných teplôt a optimálnu veľkosť častíc kalcinovaného materiálu.



Obr. 2. Zmena voľnej entalpie termickej disociácie lizarditu v závislosti od teploty.  
Fig. 2. Free energy change of thermal dissociation lizardite as for a function of temperature.



Obr. 3. Zmena voľnej entalpie termickej disociácie lizarditu v závislosti od teploty.  
Fig. 3. Free energy change thermal dissociation for lizardite as a function of temperature.

### Experimentálna časť

Vstupným materiálom použitým v experimentoch bola serpentínová surovina z lokality Ljeskovac (Chorvátsko) v kusovom stave ~ 60 mm, v množstve cca 20 kg. Niektoré kusy sa líšili farbou a vzhľadom, aj keď boli odobraté z tej istej lokality. Materiál bol drvený v čeľuťovom drviči na zrnitosť 10 ÷ 30 mm, potom v trecom mlyne Retzsch na zrnitosť pod 500 μm a nakoniec vo vibračnom mlyne LM4 na zrnitosť pod 200 μm. V guľovom vibračnom mlyne Fritsch Pulverisette 502 boli vzorky domieľané na zrnitosť pod 63 μm. Vo všetkých prípadoch boli použité komory a mlecie telesá z mangánovej ocele. Po vysušení bola vzorka homogenizovaná v miešači a podrobená chemickej prvkovej analýze a termickej analýze. Výsledky chemickej analýzy homogenizovanej vzorky pod názvom SEL sú uvedené v tab. 1., všetky hodnoty sú v %. Strata žihánim u vzorky SEL bola 16,5 % a voľná vlhkosť 0,04 %.

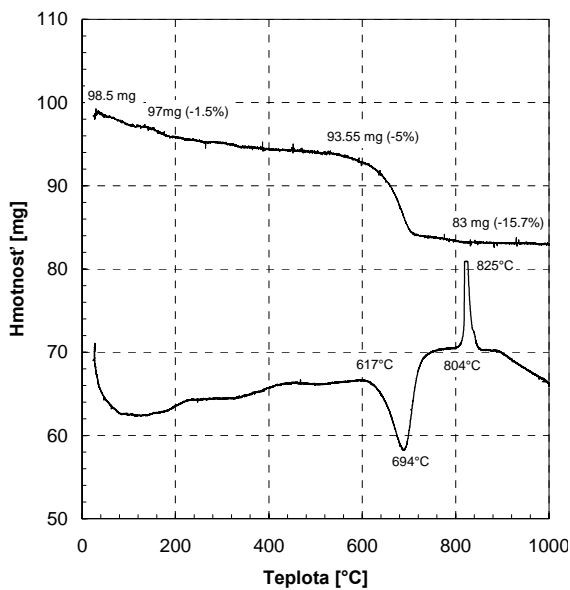
Tab. 1. Výsledky chemickej analýzy serpentinitov.  
Tab. 1. Chemical analysis of raw serpentinites.

	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	Str.ž.
SEL	35.96	36.04	1.16	2.20	1.77	5.44	0.27	0.22	0.36	16.50
SEL1SV	31.66	39.39	1.12	0.70	0.00	9.77	0.38	0.21	0.19	14.79
SEL1TM	29.06	36.32	2.79	3.77	0.00	8.30	0.43	0.21	0.17	17.41

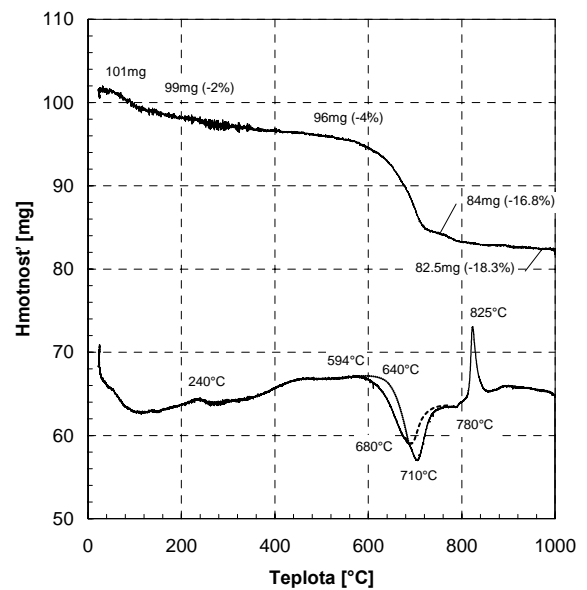
Termická analýza surového, ako aj upravovaného serpentínu bola robená derivatografom MOM D1500Q s digitalizovaným výstupom, ktorý bol následne spracovaný tabuľkovým procesom MS Excel [12]. Podmienky analýzy:  $t_{\max} = 1000$  °C, na vzduchu,  $\varphi = 10$  °C.min<sup>-1</sup>,  $m_{vz.} = 90 \div 100$  mg, referenčná vzorka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hmotnosť 100 mg, kryté tégly Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Výsledky diferencnej termickej analýzy sú graficky znázornené na obrázkoch 4-7 sú charakteristické pre minerály skupiny serpentinit-kaolín vyznačujúce sa endotermickým efektom dehydroxylácie pri teplotách 500÷700 °C a exotermickým efektom tuhofázovej reakcie medzi in-situ produktmi teplotného rozkladu. V prípade kaolínu sa jedná o tvorbu mullitu a v prípade serpentinitu o tvorbu forsteritu. Dehydroxylácia skúmanej vzorky serpentinitu SEL začína pri teplote okolo 594 °C a končí nad teplotou 710 °C. V rozpätí týchto teplôt je badateľný druhý endotermický pík, označený na obr. 5 čiarkovane s predpokladaným počiatkom pri 640 °C. Je „ukrytý“ v prvom píku naznačenom bodkovanou krivkou s minimom pri 680 °C. Paralelnými analýzami RTG, DTA a EDX bola zistená mineralogická a chemická heterogenita v rámci vzoriek z jedného ložiska, čo sťažovalo všeobecnú charakteristiku, no zároveň potvrdilo oprávnenosť pochybností týkajúcich sa zloženia. K rozdojeniu píku nedochádzalo u všetkých vzoriek, čo bolo impulzom k ich detailnejšiemu skúmaniu, s cieľom nájsť súvislosti medzi vzhľadom a zložením. Pre analýzu boli vybrané dve vizuálne odlišné vzorky. Svetlá vzorka bola označená ako SEL1SV a tmavá ako SEL1TM. Bolo zistené, že už pri obsahu vápnika 5 % CaO dochádza

k výraznému rozvojeniu endotermického píku ako je to u vzorky SEL1TM (chemické zloženie v tab. 1.) Podľa [10] k podobnému efektu dochádza u niklonosných serpentinitov. Navyše, málo výrazný endotermický efekt je pozorovateľný pri teplote okolo 780 °C. Vzorka SEL1TM sa vyznačuje výrazným dvojitým endotermickým efektom pri teplote 674 °C a 710 °C, s počiatkom pri teplote 570 °C, charakteristickým tiež pre harzburgit. Naopak, u serpentinitov s nízkym obsahom CaO, ako je to u vzorky SEL1SV, tento pík úplne chýba, pričom aj exotermický pík tvorby forsteritu je výraznejší. Tieto serpentinity obsahujú minimálne množstvo pyroxénov a prešli úplnou serpentinizáciou.

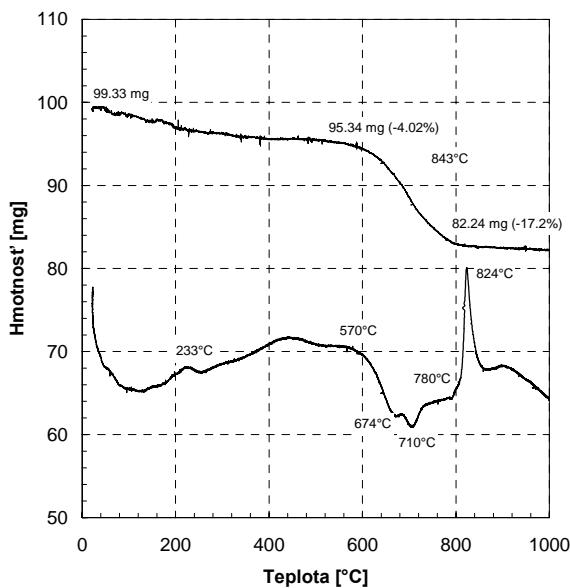
Katión vápnika sa môže vyskytovať vo vrstve oktaédrov ako prvok nahrádzajúci horčík, ale aj vo forme kalcitu  $\text{CaCO}_3$  [8], čo potvrdila aj RTG fázová analýza. Termogravimetrická krivka vzorky SEL vykazuje tri body úbytku hmotnosti: od teploty 110 °C do 594 °C je to 4 %, čo by mohlo byť spôsobené sušením a uvoľňovaním hygroskopickéj vody [3]. Úbytku hmotnosti dehydroxyláciou pri teplote 594 °C pripadá 14.3 % a úbytok hmotnosti 1.5 % pri 780 °C môže byť spôsobený rozkladom spomenutých uhličitanov. Za predpokladu, že všetok CaO by sa v hornine nachádzal vo forme  $\text{CaCO}_3$ , úbytok hmotnosti z uvoľneného  $\text{CO}_2$  by bol 0.97 %.



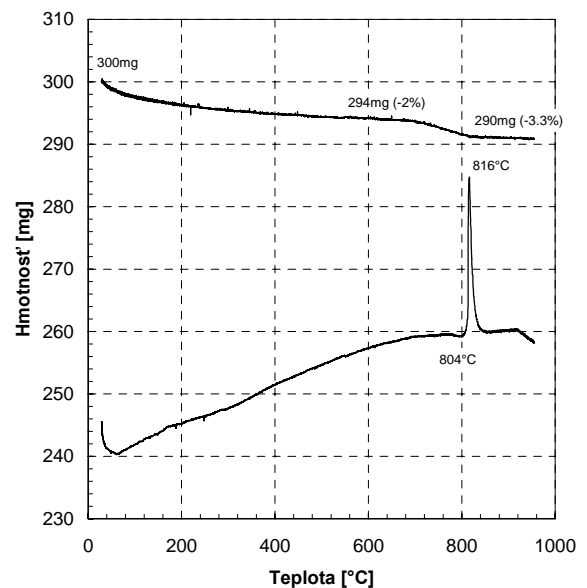
Obr. 4. Termická analýza vzorky SEL1SV.  
Fig. 4. Thermal analysis of sample SEL1SV.



Obr. 5. Termická analýza vzorky SEL.  
Fig. 5. Thermal analysis of sample SEL.



Obr. 6. Termická analýza vzorky SEL1TM.  
Fig. 6. Thermal analysis of sample SEL1TM.



Obr. 7. Termická analýza vzorky SEL1TM.  
Fig. 7. Thermal analysis of sample SEL1TM.

### Záver a diskusia výsledkov

Presnosť a správnosť exaktných výsledkov poskytnutých použitými analytickými metódami má svoje obmedzenia. Navyše, analyzované vzorky nepatrili medzi chemické individua, a preto určité nezrovnalosti pri porovnávaní výsledkov sú prirodzené. Skreslenie býva zapríčinené rôznymi, ťažko definovateľnými vplyvmi vnášanými vzorkou, ktorých skúmanie nie je cieľom tejto práce.

Z výsledkov vyplýva nasledovné:

- vzhľadom na rôznorodosť chemického a mineralogického zloženie v rámci ložiska je potrebné rozhodnúť o selektívnej ťažbe,
- množstvo  $\text{Ca}^{2+}$  v surovine nepriaznivo ovplyvní čistotu výsledných produktov,
- teplota kalcinácie sa má pohybovať v rozmedzí 640 až 660 °C a doba výdrže na teplote je závislá od množstva kalcinovaného materiálu. V laboratórnych podmienkach postačovali 3 hodiny.

Derivatogram na obr. 5 a obr. 6 je typickým obrazom termickej analýzy laterizovaných peridotitov, ako je harzburgit. Vzorka SEL je mechanickou zmesou typov SEL1SV a SEL1TM. Dôležitosť znalosti termofyzikálnych vlastností serpentinitu je v hodnotení jeho vhodnosti pre ďalšie chemické spracovanie. Anizotropia mineralogického zloženia v rámci jedného ložiska to práve vyžaduje. Pre posudzovanie kvality serpentinitovej suroviny je dôležité cieľové využitie. Pre hydrometalurgické spracovanie serpentinitu na čisté oxidy MgO a SiO<sub>2</sub> je najvhodnejší lizardit s malým podielom CaO, ktorý je hlavnou prímiesou znečisťujúcou produkt lúhovania [6]. Jeho derivatogram je na obr. 4. Dôležitá je tiež informácia o teplote počiatku dehydroxylácie, na základe ktorej sú stanovené podmienky termickej úpravy pred chemickým spracovaním.

### Literatúra – References

- [1] Ah-Hyung, Alisa Park, Liang-Shih Fan: CO<sub>2</sub> mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 5241-5247.
- [2] Brindley, G. W. and Zussman, J.: A Structural Study of the Thermal Transformation of Serpentine Minerals to Forsterite. In: *The American Mineralogist*, vol. 42, July-August 1957, s. 461-474.
- [3] Blažek, A.: Termická analýza. *Moderní metody v chemické laboratoři*. SNTL, Praha 1972.
- [4] Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J.: *Rock-forming minerals*, Vols. 2 and 3. Wiley, New York, 1962.
- [5] Deer W. A., Howie R. A., Zussman J.: *An Introduction to the Rock- Forming Minerals*, 2<sup>nd</sup> ed., p. 545-555, Longman Scientific & Technical, Hong Kong 1993.
- [6] Fedoročková, A., Raschman, P: Effects of chemical dissolution of oxides: comparison of theory and experiment. *Chemické listy (Chemical Papers)* 100 (5) (2006) p. 337-347.
- [7] Habashi, F.: *A Textbook of Hydrometallurgy*, 2<sup>nd</sup> ed., p.357-374, Metallurgie Extractive Quebec, Sainte-Foy 1999.
- [8] Hršak, D., Malina, J., Hadžipašić, A.B.: The Decomposition of Serpentine by Thermal Treatment. *Materiali in Tehnologije*, vol. 39(6) (2005), p. 225-227, Slovenia.
- [9] Johnsen O.: *Photographic Guide to Minerals of the World*, 1<sup>st</sup> ed., p.334, Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [10] Mackenzie, R. C. : *Differential thermal analysis, Volume I. Fundamental aspects*, The Macaulay Institute for Soil Research, Craigiebuckler, Aberdeen, Academic Press, London 1970.
- [11] Slovenec, D., Bermanec, V.: *Sistematska mineralogija — mineralogija silikata*, str. 249-255, DENONA d.o.o., Zagreb, 2003.
- [12] Šimoňák, S., Tomášek, M., Vokorokos, L.: *Programové prostriedky pre tvorbu dokumentov, tabuľkové výpočty a sieťové služby*. Elfa Košice 2000, ISBN 80-88964-42-3.
- [13] Tartaj, P., Cerpa, A., García-González, Serna, C.J.: Surface Instability of Serpentine in Aqueous Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 231, (2000), p.179-181.
- [14] Tenthorey, E., Cox, F. S.: Reaction-enhances Permeability During Serpentinite Dehydration. In: *Geology*, vol. 31 (10), October 2003, s. 921—924.
- [15] Weiss, Z., Kužvart, M.: *Jilové minerály: Jejich nanostruktura a využití*. Univerzita Karlova v Praze, Karolinum, Praha 2005, ISBN 80-246-0868-5.