

# A felhagyott mátraszentimrei szulfidos ércbánya tömedékelési technológiájának a felülvizsgálata

DR. FAITLI JÓZSEF – DR. KRISTÁLY FERENC – DR. KÁNTOR TAMÁS –  
DR. LAKATOS JÁNOS – DR. SZABÓ ROLAND – DR. MUCSI GÁBOR  
Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar



*A hazai bányász társadalom előtt jól ismert az 1986-ban felhagyott mátraszentimrei szulfidos ércbánya környezeti hatása, amelynek a savas elfolyó bányavízét a mai napig kezelni kell. A felhagyott ércbánya végleges bezárásának munkálatait a Nitrokémia Zrt. végzi a Miskolci Egyetem által 2010/11-ben kidolgozott hidraulikus tömedékelési technológia alapján. A közeljövőben – a mátrai lignittüzelésű erőműben várható változások miatt – friss pernye nem lesz elérhető, ezért a tömedékelési technológia felülvizsgálata vált szükségessé. Jelen cikk a különféle korú pernyékkel és adalékanyagokkal elvégzett mechanikai, kémiai és ásványtani vizsgálatokról ad számot.*

## 1. Bevezetés, előzmények

A mátraszentimrei egykori ércbánya erőműi pernyével történő tömedékelési munkálatait a Nitrokémia Zrt. látja el. A felhagyott bánya hidraulikus tömedékelése jelenleg is zajlik a Miskolci Egyetem által 2010/11-ben javasolt technológia és tömedékanyag receptúra alapján. A közeljövőben várható, hogy a technológiai utasításban szereplő előírás – nevezetesen, hogy a csőkifolyástól számított maximum 7 napon belül kell a mátrai erőmű zagyteréről a lignittüzelésből származó pernyét kitermelni – nem lesz teljesíthető, mert az MVM Mátra Energia Zrt. erőművének a tüzelőanyaga várhatóan megváltozik. Korábban deponált pernye hosszabb távon is elérhető lesz, ezért az az alapkérdés, hogy idősebb, azaz már passzíválódott pernyével a tömedékelés elvégezhető-e, amely kielégíti a szilárdsági és hidrogeológiai követelményeket. További megfontolások tehetők újabb anyagok vagy adalékanyagok tekintetében is.

## 2. Szakirodalmi összefoglaló

A felhagyott bányauregek végső bezárása jelentős műszaki kihívás elé állítja a szakma képviselőit a világon mindenütt. Általánosan elterjedt a hidraulikus tömedékelési technológia, amikor a tömedékanyagot csővezetéken zagy vagy szuszpenzió formájában juttatják a bányauregbe (Sivakugan és szerzőtársai, 2006; Wang és szerzőtársai, 2009). A mátraszentimrei bánya hidraulikus tömedékelési technológiájának a kidolgozásáról a Bányászati Lapokban megjelent egy összefoglaló cikk 2012-ben (Faitli és szerzőtársai, 2012a). A megoldás az volt, hogy a nyitott bányauregeket olyan pernye alapú zaggyal töltjük ki, amely a

leülepedést és szilárdulást követően öntartó, vagy gáttal megtartható, és amelynek a vízáteresztési (szivárgási tényező) jellemzői hasonlóak a környező kőzetekhez. Amennyiben a tömedékanyag kizárja a levegőt a pirit tartalmú kőzetektől, az ARD (Acid Rock Drainage) folyamat nagymértékben lecsökken. Ez a feladat nagyon összetett, több tudományterület együttműködése volt szükséges a megoldáshoz.

Az azóta megvalósított technológia a következő fő megállapításokon alapult:

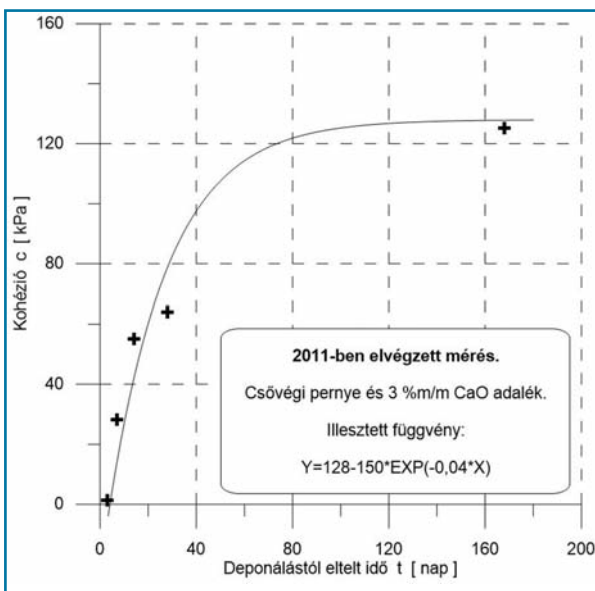
- A tömedékelés javasolt visontai pernye koncentrációja 35%V/V. E koncentráció felett az üregekben való „szétfolyást” gátolhatja a nagyobb nyugalmi határfeszültség, bár a csőszállítás nagyobb koncentrációban is biztonságosan kivitelezhető.
- Különösen fontos a pontos bekeverési koncentráció beállítása.
- A bekeverésnél forgólapátos segéd keverőszivattyút kell alkalmazni, amely „meggolgozza” az anyagot.
- Különösen fontos a drénező rendszer, vagy rendszerek kiépítése.
- A csőkifolyástól számított maximum 7 napon belül történjen meg a pernye kitermelése, elszállítása és betömedékelése.
- Javasolt a pernye száraz tömegéhez viszonyított 3% m/m por formájú égetett mész (CaO) adagolása.

A 2011-es műszaki szakértői jelentésben (Bóhm és szerzőtársai, 2011) található adatokat újraközöljük a 2.1. táblázatban. A csővégi pernye és 3, ill. 5% m/m CaO adalékanyagú tömedékek szilárdsági jellemzői a bekeverés után eltelt napok számának a függvényében.

**2.1. táblázat.** 2011-es mérési adatok (Böhm és szerzőtársai, 2011).

Zagyterí pernye (7 napos)	CaO 3%		CaO 5%	
	c (kPa) kohézió	$\Phi$ (fok) belső súrlódási szög	c (kPa) kohézió	$\Phi$ (fok) belső súrlódási szög
<b>3 nap</b>	1,3	37	7,5	22
<b>7 nap</b>	28	15	27	13
<b>14 nap</b>	55	21	(20)	28
<b>28 nap</b>	64	21	70	32
<b>168 nap</b>	125	28	-	-

A 2.1. ábra mutatja a csövégi pernye – 3% m/m CaO tömedék kohézióját az idő függvényében a 2.1. táblázat 2011-ben mért adatai alapján. Szerzők megállapították, hogy a 28 napos érettségi korban elért 64 kPa tömedék kohézió megfelelő.



**2.1. ábra.** A csövégi pernye – 3% m/m CaO tömedék kohéziója az idő függvényében

### 3. Anyagok és módszerek

#### 3.1. A vizsgálatokhoz szükséges anyagok mintavételezése

A különféle korú pernyék mintavételezését – magfűrési technikával – Visontán, az MVM Mátra Energia Zrt. zagyterén végeztük el. Az A1 jelű zagyterén egy 15 m mély fűrással 2-4 éves korú, míg az A2/I zagy-



**3.1.1. ábra.** Pernye mintavételezése magfűrással az A1 zagykazettán

terén egy 10 m mély fűrással 0-1 éves korú pernye mintákat vettünk. A 3.1.1. ábra mutatja a fűrőberendezést munka közben az A1 zagyterén. A háttérben látható az erőmű kéménye.

A kísérletekhez szükséges karbidmész mintákat Dunaföldváron, a Messer Hungarogáz Kft. telephelyén vettük. A bányavíz és a jelenleg is használt égetett mész mintavételezése a mátraszentimrei bányában történt. A mintavételezésekre 2021. április–május folyamán került sor.

A mechanikai vizsgálatokhoz (nyírási vizsgálat, szivárgási tényező mérése, ülepedési vizsgálatok üleptítő hengerben, reológiai vizsgálatok) pernye – mész – bányavíz keverékeket készítettünk. A bekeverést igazítottuk a tömedékelés jelenlegi technológiájához, amelyben az érkező pernye és mész anyagot bányavízzel keverik be, a pernyét és a meszet nem szárítják, azaz a szilárd-víz koncentráció beállítása érdekében figyelembe kell venni a szemcsés anyagok saját nedvességtartalmát. Jelen kutatómunka keretében ezért kidolgoztunk egy jelölésrendszert, amelyet konzisztens módon alkalmaztunk. A jelölésrendszert egy példán mutatjuk be. A **P2EKM3C35** jelölés a következő rövidítést jelenti: pernye – két éves – karbid mész – 3 tömegszázalék – 35 térfogatszázalék zagy koncentráció. A jelölésből látható, hogy elsőként a pernye típusát jelöljük, amelyből ötféle korú pernye (30 napos, fél éves, egy éves, két éves és négy éves) képezte a vizsgálatok tárgyát. A második blokk a mész típusát jelöli. A vizsgálatokhoz adalékanyagként égetett meszet (CaO) és ún. „gyurma állapotú” karbidmeszet (KM) használtunk. A mész adagolási mennyiségét a pernye száraz tömegéhez képest tömeghányadként adjuk meg, például 3% m/m esetben a pernye száraz tömegét kell 0,03-al megszorozni, így kapjuk meg a száraz mész tömegét. Az utolsó blokk (C35) pedig az elkészített keverék térfogati koncentrációjára utal. A tömedékelés jelenlegi technológiája szerint nagyon fontos a tömedékelő zagy szilárd-folyadék koncentrációjának a beállítása. Ezt térfogati koncentráció értékben adjuk meg (szilárd rész térfogata/zagy térfogata). A tömedékelő zagyban a pernye és mész száraz részei adják együttesen a szilárd részt. A folyadék rész három komponensből származhat: a pernye saját nedvességéből, az adalékanyag saját nedvességéből és a hozzáadott bányavízből.

#### 3.2. Módszerek

Az összes nedvességtartalmat 105°C-on, tömegállandóságig történő szárítással mértük meg. A szemcsés anyagok szemcsesűrűségét laboratóriumi piknométerekkel határoztuk meg, denaturált alkohol nedvesítő közegben. A szemcsés anyagok valódi sűrűségét nem mértük, mert a bekeverési mennyiségeknél és a hidraulikus szállításnál a piknométerrel mért szemcsesűrűségből kiindulva lehet a keverékek koncentrációját beállítani. A szemcsesűrűség függ a nedvesítő kö-

zegtől, azaz attól, hogy a nedvesítő közeg mennyire képes a nyitott pórusokba behatolni. A szemcsés anyagok empirikus szemcseméret-eloszlását laboratóriumi 200 mm-es szitasorral, nedves szítalással mértük meg. A különféle receptúrák szerint összekevert tömedékanyagok vizsgálatát a kb. 10 évvel ezelőtt kidolgozott módszertan szerint végeztük el (Bóhm és szerzőtársai, 2011; Faitli és szerzőtársai, 2010, 2012a). A keverékek előállítását a komponensek pontos mennyiségeinek a kimérése után habarcsmixelben történt, 1 percig tartó keveréssel (bolygómozgás sebessége 60 fordulat/perc, habarcskeverő sebessége 140 fordulat/perc). A keverékeket ezután az alján drénell ellátott 100 mm átmérőjű műanyag hengerekbe töltöttük, majd mesterségesen öregítettük azokat, adott időközönként bányavízzel való locsolással. Adott idő eltelté után a próbatesteket kiszalutuk és elvégeztük a szükséges vizsgálatokat. A 3.2.1 ábrán a KM (karbidmész) adaléktartalmú mintatestek láthatók 28 napos korban.



3.2.1. ábra. KM adaléktartalmú mintatestek 28 napos korban

A megszilárdult próbatestek folyási görbéjét, azaz a kohéziót és a belső súrlódási szöveget direkt nyíróberendezéssel (KERN) a szivárgási tényezőt pedig triaxiális mérőcellával (WILLE) határoztuk meg. Az ülepedési vizsgálatokat 1 literes szabványos ülepető hengerekben végeztük. A kiértékeléshez Faitli (2020), – az ülepedési magasság-idő pontokra illesztett spline függvény kétszeres deriválásán alapuló – számítógépes kiértékelő programját alkalmaztuk. A különféle receptúrájú tömedékanyagok folyási viselkedését Anton-Paar Physica MCR51 rotációs reométerben mértük meg.

A kémiai vizsgálatok három különböző mintatípuson történtek: bányavíz, eróművi pernyék, égetett, ill. karbidmész. A bányavíz esetében a pH-t potenciometrián, a savtartalmat potenciometriás titrálással határoztuk meg.

A vízminta fontosabb kationjainak a meghatározása ICP-OES módszerrel történt. A víz szulfát tartalmát az elemanalízis kénre kapott adatából számítottuk. Az oldott sótartalmat a bepárlási maradékkal jellemeztük, ami megegyezett a mg/l-ben számolt kation és anion összeg értékével. A pernye minták elemösszetételét a kiizzított pernye minták HCl-HF hideg feltárás utáni oldatainak ICP-OES elemzésével határoztuk meg. Egy esetben elvégeztük az elemzést csak szárított, nem kiizzított minta esetében is (ez esetben nem lehet teljes oldást elérni a karbon oldatlanul visszamarad). A csak szárított mintánál az illó jelenléte miatt kb. 6%-al kisebb koncentráció értékeket vártunk. A mért különbség 10%, amit elfogadhatónak tekintünk. A mész mintákat a pernye mintákhoz hasonlóan oldottuk és elemeztük. A mész minták savsemlegesítő képességét a minta adott részletének fölös sósavban történő oldását követő maradék sav visszatitralásával határoztuk meg.

Az ásványtani vizsgálatok keretében az XRD méréseket Bruker D8 Advance készüléken végeztük, Cu-K $\alpha$  sugárforrással (40 kV, 40 mA generátor beállítással). A készülék Göbel tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriában üzemelt, szimmetrikus 2,5°-os axiális Soller résekkel. A rögzítést Vantec-1 helyzetérzékelő detektorral (PSD) végezte, 1°-os detektor ablaknyílással. A mérések a 2-70° ( $2\theta$ ) szög tartományban, 0,007° ( $2\theta$ )/24 sec rögzítési közökkel készültek. A porpreparátumot felülről betöltött Si egykristály alacsony háttérű mintatartókba készítettük. A felvételek kiértékeléséhez, az alkotókat Search/Match kereséssel azonosítottuk, az ICDD PDF2 (2005) adatbázisból, a Bruker DiffraPlus EVA szoftverében. A mennyiségi eredményeket a Bruker TOPAS4 szoftverében számoltuk, Rietveld illesztést alkalmazva, SRM640a Si standardon meghatározott műszerprofil alapján, az ICSD és AMCSDB adatbázisokból vett kristályszerkezeti adatok alkalmazásával. Az amorf anyag mennyiségét az „amorf púp” módszerével határoztuk meg.

A „scanning” mikroszkópos ásványtani vizsgálatok esetén a pernyéket kétkomponensű Araldit 2020 műgyantába ágyaztuk, majd a megszilárdult mintát papíron történt száraz csiszolás után gyémántpaszta alkoholos szuszpenziójával políroztuk. A SEM+EDS vizsgálatot grafit vezetőréteg felvitele után Jeol JXA 8600 Superprobe elektronmikroszkóppal végeztük (W-katód, 20 kV gyorsítófeszültség, 20 nA mintáram). Az EDS méréseket RemiX Si-drift detektorral 60 másodperces gyűjtési idővel végeztük.

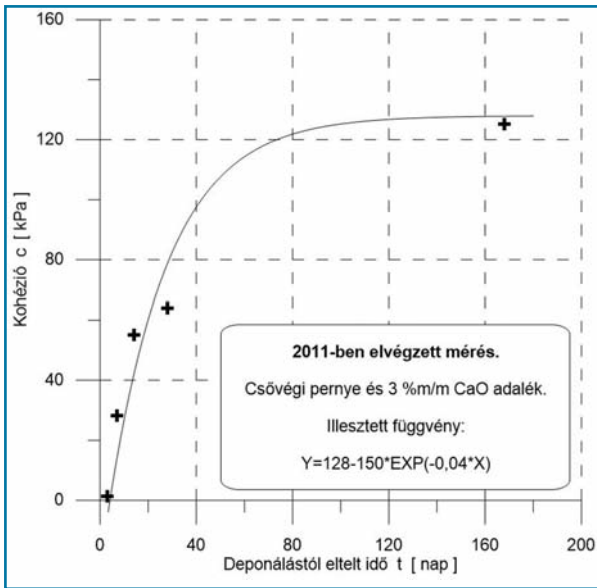
#### 4.1.1. táblázat. A szemcsés nyersanyagok szemcsesűrűsége és összes nedvesítőtartalma

	P30N	P05É	P1É	P2É	P4É	ÉM	KM
Összes nedvesítőtartalom [% m/m]	38,5	46,5	45,6	35,0	33,7	0,0	57,8
Szemcsesűrűség [g/cm <sup>3</sup> ]	2,033	2,102	2,106	2,121	2,109	3,133	2,218

#### 4. Eredmények és kiértékelés

##### 4.1. A tömedékeléshez alkalmazható nyersanyagok fizikai anyagjellemzői

A kísérletekhez alkalmazott szemcsés anyagok szemcsesü-



4.1.1. ábra. A különféle korú pernyék mért és illesztett empirikus szemcseméret-eloszlás függvényei

rúségét és összes nedvességtartalmát mutatja a 4.1.1 táblázat. Minden egyes mérést legalább háromszor megismételtünk, a táblázat az átlagokat mutatja.

4.1.2. táblázat. A különféle korú pernyék nevezetes szemcseméretei

Pernye	X <sub>20</sub> [μm]	X <sub>50</sub> [μm]	X <sub>80</sub> [μm]	m [-]	R <sup>2</sup> [-]
P30N	23	90	250	0,83	0,998
P05E	14	57	180	0,74	0,999
P1E	23	95	280	0,79	0,996
P2E	18	79	240	0,77	0,999
P4E	37	142	390	0,84	0,996

A pernyeminták mért szemcseméret-eloszlás függ-

4.2.1. táblázat. Összefoglaló táblázat a nyíróvizsgálatok és szivárgási tényező mérések eredményeiből

Minta jele kor: 38-43 nap	Belső sűrű- lódási szög φ [°]	Kohézió c [kPa]	Szivárgási tényező k [m/s]	Természetes víztartalom w [%]	Porozitás (ρ <sub>s</sub> =2,1 g/cm <sup>3</sup> ) n [-]
P30NcaO3C35	28,4	89,8	1,63E-07	72,66	0,60
P05EcaO3C35	23,8	98,1	1,56E-07	77,69	0,62
P1EcaO3C35	25,6	73,5	7,86E-08	69,08	0,60
P2EcaO3C35	28,4	112,8	1,74E-07	58,7	0,59
P4EcaO3C35	26,1	100,0	1,88E-07	54,56	0,59
P30NKM3C35	25,2	59,0	4,00E-07	61,77	0,60
P05EKM3C35	32,6	51,9	1,99E-07	75,47	0,60
P1EKM3C35	29,7	43,9	3,78E-07	61,34	0,60
P2EKM3C35	23,8	49,0	2,58E-07	62,81	0,61
P4EKM3C35	24,2	46,2	9,62E-07	48,18	0,59
P30NKM5C35	33,8	79,3	3,86E-07	64,28	0,59
P05EKM5C35	27,9	57,2	1,43E-07	78,6	0,62
P1EKM5C35	28,8	81,8	1,09E-07	67,83	0,59
P2EKM5C35	31,8	65,1	1,38E-07	71,45	0,60
P4EKM5C35	27,5	79,1	4,94E-07	71,03	0,59

vényeit a 4.1.1. ábra, a nevezetes szemcsejellemzőket pedig a 4.1.2 táblázat mutatja. Az ábrán az empirikus eloszlásfüggvények pontjaira a jól ismert Rosin-Rammler függvényt illesztettük.

A fizikai jellemzők tekintetében nem állapítható meg egyértelmű trend a pernye korával összefüggésben. A fűrésszel vett pernyeminták nedvességtartalma jelentős, és elsősorban a zagytéren elfoglalt helytől függ, hogy ott milyenek a drénezési viszonyok. Amint az várható, az égetett mész gyakorlatilag száraz. Azzal szemben a szemmel száraznak tűnő, ún. gyurma állapotú karbidmész (KM) még igen jelentős víztartalommal rendelkezik. A pernyék szemcsesűrűsége eléggé állandó, a mért értékek jól egyeznek a korábban vizsgált pernyékkel. Az égetett mész nagyobb szemcsesűrűségű, mint a karbidmész. A szemcseméret összetétel tekintetében talán egy picit a 4 éves pernye (P4E) durvább szemcsészerű, mint a többi. Ez utalhat arra, hogy más típusú volt a tüzelőanyag abban az időszakban. A Rosin-Rammler függvény nagyon jól simul a mért pontokra a 0-0,85 Fn(X) tartományon. A függvény illeszkedését jellemző R<sup>2</sup> érték minden esetben nagyobb, mint 0,995.

#### 4.2. Különböző receptúrájú tömedékanyagok szilárd-sági, ülepedési, szivárgási és folyási jellemzői

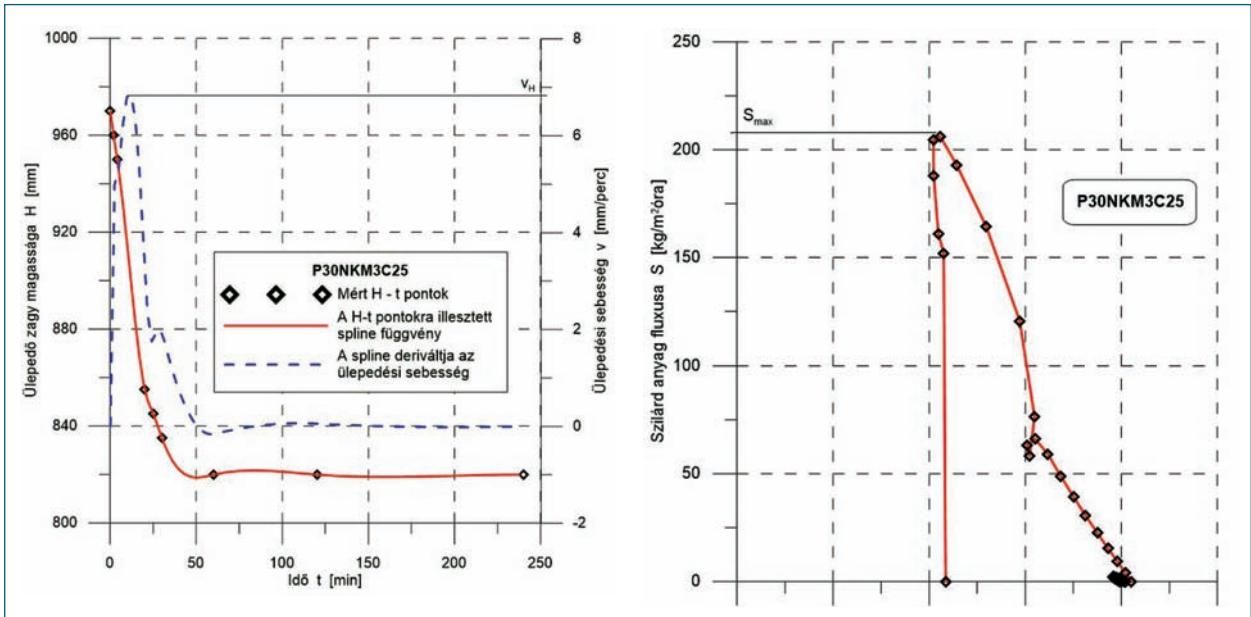
A vizsgálatok során több széria mesterségesen öregitett tömedékanyag próbatestet készítettünk. A mérések közül a 38-43 nap érettségi korú próbatestek szilárdsági és szivárgási tényező értékeit mutatja a 4.2.1 táblázat.

A vizsgálatok során 40 különböző receptúrájú keveréket ülepítettünk ülepítő hengerben. Példaként a P30NKM3C25 keverék ülepedési görbéit mutatja a 4.2.1 ábra.

Elsőként a mért zagymagasság – idő pontokat ábrázoltuk, amelyre spline függvényt illesztettünk. Látható, hogy a mérési pontok nem tökéletesek, mert

a spline kicsit lehajlik a legmélyebb ponton.

A H-t spline derivált görbéje a sebesség görbe (szaggatott vonal), amelynek a maximális értéke az ún. hátráltatott ülepedési sebesség. A koncentráció egyik megadási módja, az ún. sűrítés, amelynek a függvényében ábrázoltuk a szilárd anyag fluxusát, vagyis az ülepítő adott keresztmetszetén adott idő alatt áthaladó szilárd anyag mennyiségét. Leolvasható a fluxus maximuma. Ezen kívül a



4.2.1. ábra. A P30NKM3C25 keverék ülepedési görbéi

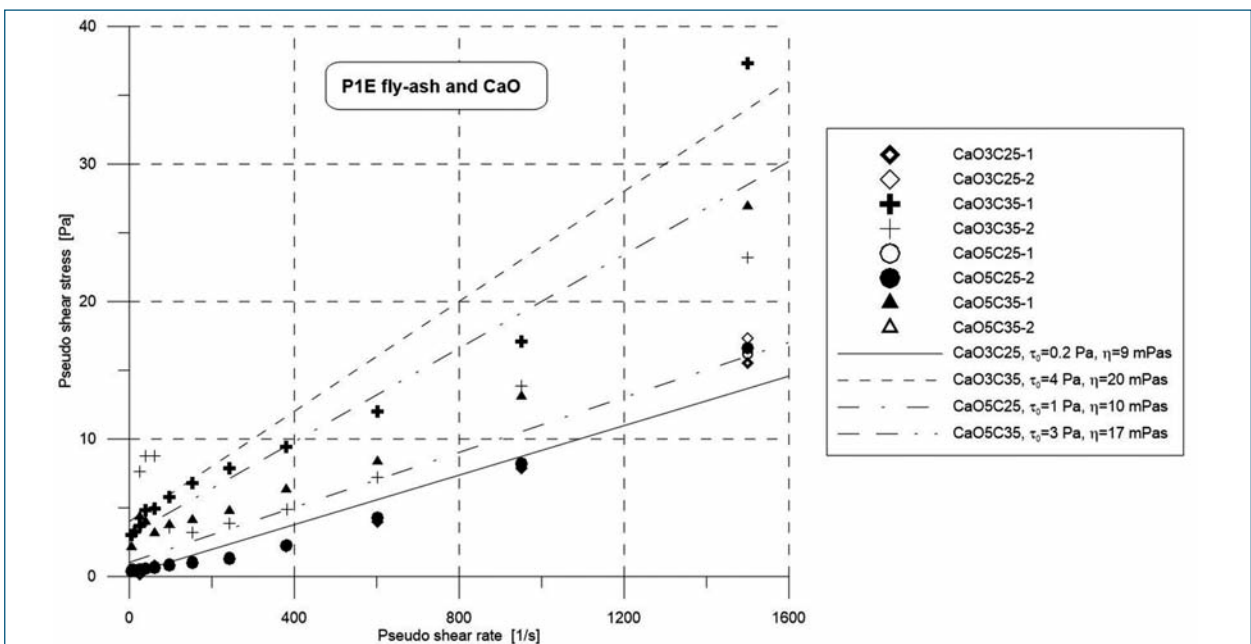
7. nap eltelté után az ülepitőhenger alján kialakult maximális koncentrációt és egy acélkúp besüllyedése által mérve az üledekszilárdságot határoztuk meg. A részletes eredményeket terjedelmi okokból nem közöljük. A kiindulási koncentrációnak nagy szerepe van az ülepedési sebességre és az elért végső koncentrációra és üledekszilárdságra. Megállapítható, hogy ülepedési szempontból is kedvező a 35% V/V koncentráció alkalmazása, továbbá az, hogy a karbidmész azonos mennyisége esetén kisebb az üledekszilárdság. A kétféle mész és az ötféle pernye között ülepedési sebesség tekintetében nincs jellemző különbség.

A vizsgálatok során ugyanazt a 40 különféle receptúrájú keveréket vizsgáltuk meg rotációs reométerben. A 4.2.2 ábra az 1 éves pernye és CaO adalékanyagú keverékek folyási viselkedését mutatja.

Terjedelmi okokból nem részletezzük az eredményeket, azonban megállapítható, hogy az eredmények jó összhangban vannak a tíz évvel ezelőtti mérésekkel. A vizsgált szuszpenziók mindegyike Bingham plasztikus folyási viselkedésű. A 25% V/V koncentrációjú tömédékananyagok nyugalmi határfeszültsége a 0,2...2 Pa, a plasztikus viszkozitása a 8...15 mPas, míg a 35% V/V koncentrációjú tömédékananyagok nyugalmi határfeszültsége a 3...20 Pa, és a plasztikus viszkozitása a 17...80 mPas tartományra esik. A kétféle mész és az ötféle korú pernye hatása között nem mutatható ki tendenciózus különbség.

#### 4.3. A különféle korú pernyék és a bányavíz kémiai jellemzői

A bányavíz pH-ja 1,85. Ha a pH-t teljesen disszo-



4.2.2. ábra. Az 1 éves pernye és CaO adalékanyagú keverékek folyási viselkedése

**4.3.1. táblázat:** A bányavíz mintavételkori, ill. kb 1 hónapos állás utáni oldott sótartalma

Ionkoncentrációk	Bányavíz mintavételkori állapotában [mg/l]	Bányavíz üledékmentes kb. 1 hónapos állás [mg/l]
C(össz. kation)	1434	1090
C(össz. anion))	3507	3490
Össz. sótartalom	4941	4580

**4.3.2. táblázat:** A különböző korú pernye minták elemösszetétele: főkomponens elemek

Minta jele	c mg/g izzított minta						
	Si	Al	Ca	Mg	Fe	Na	K
P1E	241	82	56	13	58	2.8	7.5
P2E	233	72	74	12	53	2.6	6.6
P4E	274	77	50	13	62	2.6	5.9
P05E	258	74	65	13	56	2.0	5.8
P30N	284	72	74	12	63	2.0	5.4

**4.4.1. táblázat:** A minták Rietveld illesztéssel számolt mennyiségi összetétele, tömegszázalékban megadva, hiba +/- 5 relatív százalék.

Fázis neve/pernye	P1E	P2E	P4E	P05E	P30N
Albit	2,3	3,0	3,2	1,0	1,5
Anhidrit	0,4	1,4	0,5	1,2	0,4
Basszanit	9,2	20,1	7,6	16,5	18,2
Bytownit An85	8,4	6,8	6,8	8,8	7,6
Kalcit	2,4	2,5	2,8	3,2	2,6
Cristobalit			1,0	1,0	1,0
Gehlenit	2,6	1,5	1,9	2,4	2,0
Gipsz		1,5	0,6		
Hematit	3,6	3,0	3,8	3,5	3,8
Muszkovit 2M1	2,3	1,8	1,6	0,7	2,0
Kvarc	11,9	7,2	11,7	8,4	8,0
Szillimanit	1,2	1,2	2,5	1,2	1,3
amorf	55,7	50	55,9	52	51,6

ciáló erős sav alakítja a  $c(\text{sav})=10^{-\text{pH}}$ , így a bányavíz egyértékű erős sav tartalma  $c(\text{sav})=10^{-1,85}=0,014$  mol/l. Mivel a szulfidos érceket tartalmazó bánya vízének pH-ját a szulfidok oxidációjából származó kénessav és kénsav együtt alakíthatja ki a tényleges savtartalom a pH alapján nem számolható, csak titrálással határozható meg. A titrálási görbe alapján számítható egyértékű savtartalom  $c(\text{sav})$ : 0,062 mol/l. A bányavíz nem stabil. Állás közben vaskiválás tapasztalható. A bányavíz elemösszetétel adatait elemezve megállapítható, hogy a bányavízben vas és cink van jelen jelentős mennyiségben, nyilván ezek a szulfidos ércek oxidációja után kerülnek a vízbe a keletkezett szulfidok, szulfátok oldódása miatt. A kém meghatározás adatából számolt szulfát tartalom 3,5 g/l, ami a gipsz oldódási egyensúlyán keresztül szabályozhatja az oldott kalcium szintet. A mg/l-ben képzett kation és anion összeg jól egyezik a bepárlási maradék által mérhető oldott sótartalommal. A bányavíz kation és anion tartalmára a 4.3.1 táblázat ad információt. A

táblázat a vízinstabilitásból eredő oldott sótartalom változásról is informál.

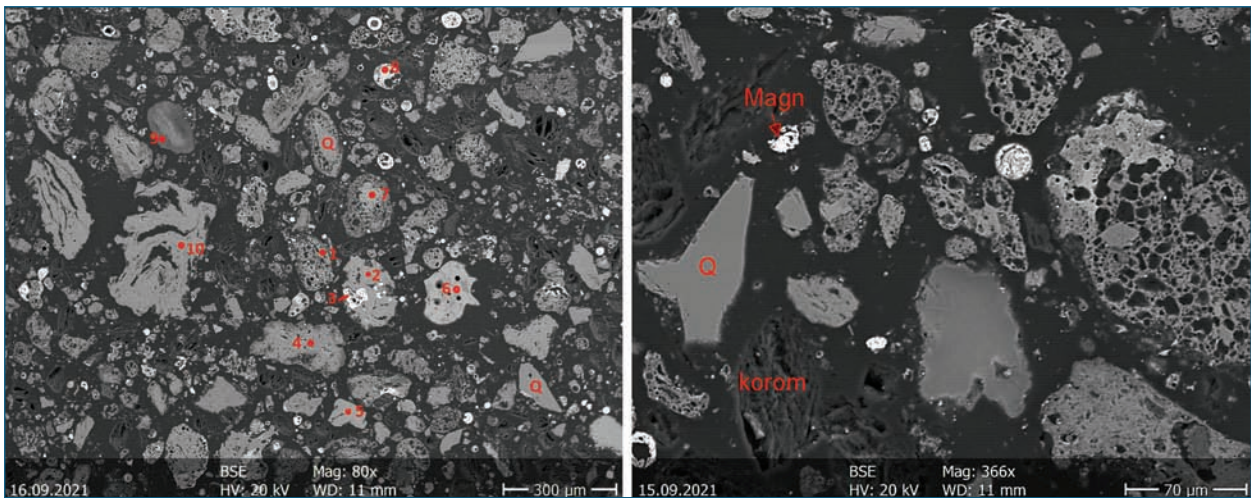
A pernyeminták HF-os feltárás után kapott oldatainak elemvizsgálatakor a főkomponens elemekre kapott értékeket a 4.3.2 táblázatban adtuk meg. Az adatok nem mutatnak jellemző különbséget a különböző korú pernyeminták főkomponens elemeinek koncentrációjában.

A mész minták relatíve tiszták 5% m/m alatt tartalmazznak a CaO-tól ill. a kalcium vegyületeitől (CaCO<sub>3</sub>) eltérő komponenseket. Ha a mész tiszta CaO, akkor 35,7 mM/g az egyértékű savra számolt semlegesítő képessége. A meszek tömegegységre vonatkoztatott savsemlegesítő képessége kisebb, mint az elméleti érték. Az égetett mész (CaO) ill. a karbid mész (KM) esetében a savsemlegesítő képesség: 31,5 ill. 31,1 mM/g. Ez az eltérés az elméleti értéktől részben a szennyezők jelenlétével, valamint a karbonátosodással magyarázható. A CaCO<sub>3</sub> savsemlegesítő képessége: 20 mM/g.

#### 4.4. A különféle korú pernyék ásványtani jellemzése

A vizsgált anyagok összetétele több mint fele tömegarányban amorf állapotú szilárd fázis (4.4.1 táblázat).

Ebben az amorf frakcióban úgy a Rietveld illesztés, mint a SEM+EDS vizsgálatok alapján két eltérő anyag típus található. Az első egy uralkodóan szervesetlen nem kristályos karbon összetételű, koromszerű anyag, amelyhez szilikátos és egyéb összetevők is társulnak (lásd SEM+EDS vizsgálatok). A második egy meszes szilikátüvegre jellemző, de az amorf Fe-oxidokat sem lehet kizárni. A két amorf anyag típus mennyiségét ezzel a vizsgálati módszerrel nem lehet pontosan meghatározni, csak az összes tömegarányukat a kristályos frakcióhoz képest. A következő fontos és viszonylag állandó alkotó a kvarc, amely reziduális, a SEM+EDS vizsgálatok alapján szilánkos mikroszemcséi nem az égetésnél keletkeztek, hanem korábbi törmelékes anyagot képviselnek. A basszanit néhol jelentősebb mennyiségben van jelen, mint a kvarc, bár sem jelenléte, sem mennyisége nem mondható állandónak, vagy tendenciózusnak. Ez a kristályos fázis ipari ásványként a gipsz parciális dehidratációjával állítható elő alacsony hőmérsékleten. Itt viszont a nagy hőmérsékletű fázisok, mint a bytownit, gehlenit, szillimanit és cristobalit jelenléte miatt valószínűleg nem a pernye eredeti összetevője. A pernyétől eltérő származását támasztja alá a SEM+EDS megfigyelés is, misze-



4.4.1. Ábra. Jellemző SEM+EDS felvételek.

rint a Ca-szulfát összetételű anyag a korom granulákhhoz, magas C tartalmú szivacsos részecskékhez kapcsolódik. Az anhidrit a lignit gipsztartalmából, vagy a Fe-szulfidokból kipörkölt S-gáz Ca-karbonáttal való reakciójából is származhat. A gipsz a basszanit rehidratációjának terméke lehet. Az albit, és muszkovit ugyanúgy égetés előtti reziduális fázis, mint a kvarc. A bytownit viszont, mint bázikus plagioklász, magas – 1000°C-ot – meghaladó Ca-aluminoszilikát fázisoknak a reakcióterméke. A gehlenit Ca- és Mg-karbonátok és dehidratált agyagásványok reakcióterméke, 750 és 800°C között. A szillimanit 900°C körül kristályosodhat illitből. A hematit jelenléte szokatlan, mivel az égéstermékekből származó pernye redukcióigényes anyag, így wüstit és/vagy magnetit szokta jellemezni. Valószínűleg a redukált Fe-oxidok környezeti oxidációjának a termékeként jelenik meg. Ugyancsak így képződhetett a kalcit, amely beszivárgó vizek CO<sub>2</sub>-jának és az oxidált amorf anyag Ca-jának a reakciójából is képződhet, de az égés során visszamaradt CaO-szemcsék hidratációja és karbonátosodása is létrehozhatja.

A 4.4.1 ábrán látható mikroszkópi képeken megfigyelhető, hogy a nagy kvarc szemcsék pereme általában éles, csak kismértékben jelentkezik az olvadás általi korrózió és üvegfázis képződése. Ezzel szemben

a kisebb, néhány tíz µm-s szemcséket gyakran beágyazza a szivacsos nagy porózus üvegfázis. A legtöbb pernyeszemcse porózus, szivacsos, a magas Fe-tartalmú szferulák a legkisebb mérettartományba esnek, néhány kivétellel. Ezek a fehér szferulák a BSE képeken, arányuk alacsony, mérettartományukra általánosan a 10-50 µm jellemző. Néhány alakzat horzsakőszerűen üreges (farostra emlékeztető), ezek agyagásvány-dús rögök lágyulási termékei, a nagyobb gömbölyded szemcsékben gázbuborékok nyomai jellemzőek. A Na megjelenése alig észlelhető, csak a földpát klaszterekben jellemző magasabb mennyiségben, egyébként százalék alatti, körüli a mennyisége, ami a pernyét eredményező ásványi anyag alacsony Na-tartalmára utal. A S-tartalom jellemzően a Ca-tartalommal együtt ugrik meg, és ez főleg a C-dús korom szemcsék/aggregátumokra jellemző. A sötétszürke rostosnak tűnő szemcsék hamu aggregátumok, Ca-szulfát tartalommal, ezek a P2E mintában a leggyakoribbak, ami egybevág az XRD alapján a legnagyobb basszanit tartalommal. A 4.4.1 ábrán jellemző szemcsetípusokat, eloszlásokat mutatunk be, a 4.4.2 táblázatban pedig néhány jellemző kémiai összetétel oxidos formáját szemléltetjük.

## 5. Konklúzió

4.4.2. táblázat A 4.4.1 ábra mérési pontjainak oxidos tömegszázalékban megadott összetétele, hiba +/- 0,5 relatív százalék

	1	2	4	5	6	7	8	9	10
Na <sub>2</sub> O	0,9	0,6	0,4	5,0	2,1	0,7			
MgO	2,5	2,7	3,1		5,9	2,8	5,3	25,4	2,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,9	32,1	28,1	34,0	24,5	23,1	20,6	16,9	23,8
SiO <sub>2</sub>	58,6	60,7	62,2	51,8	54,4	67,6	50,6		68,5
SO <sub>2</sub>								0,9	
Cl								0,7	
K <sub>2</sub> O	2,0	0,6	2,2	0,1	2,8	2,8	0,8	1,3	1,3
CaO	1,0	1,2	1,6	9,0	8,5	0,8	13,1	5,7	1,1
TiO <sub>2</sub>	0,2	0,4	0,2		0,4		0,3	0,1	0,2
FeO	2,1	1,8	2,2	0,2	1,5	2,3	9,4		2,4

A 2010/11-ben elvégzett vizsgálatok alapján kidolgozott technológiai utasításban szerepel az, hogy az erőmű zagyterén a csökifolyástól számított lehetőleg 7 napon belül a pernye kerüljön elszállításra és betömmedékelésre. Ez a lehetőség a közeljövőben meg fog szűnni, ezért meg kellett vizsgálni, hogy már korábban lerakott pernye alkalmas lehet-e a tömedé-

kelésre. A 2.1 ábra mutatja a 2011-ben mért csövégi pernye – 3% m/m CaO tömedék kohézióját az idő függvényében. Ezek az értékek szolgálták annak idején a döntés meghozatalára. A 4.2.1 táblázat mutatja a most mért üledékszilárdsági értékeket. Megállapítható, hogy a vizsgált különféle korú (30 nap – 4 év idős) pernyékből azonos módon készített és bányavízrel öregített minták kohéziója (73-112 kPa), egyrészt egymáshoz képest nagyon hasonló, másrészt nagyon jól illeszkedik a 2011-es eredményekhez. Ebből az az előzetes következtetés vonható le, hogy a drénezett üledék szilárdságát az égetett mészalékanyag növeli meg, és nem játszik fontos szerepet az, hogy a pernye esetleg már passzíválódott. Továbbá az eddig alkalmazott 3% m/m CaO koncentráció elegendő. Ez még csak egy vizsgálatosor és a vizsgálati módszer hibamargóján kívül szólnak az eredmények, ezért további vizsgálatok szükségesek, amelyet a kutatómunka második szakaszában folytatunk. Érdekes pl., hogy a 2 és 4 éves pernye tömedék kicsit nagyobb kohéziójú. További fontos következtetés, hogy a „gyurma” állapotú karbidmész is alkalmasnak tűnik kb. 6% m/m koncentrációban. Amennyiben ez gazdaságilag versenyképes lehet, ezt tovább kell még vizsgálni.

A pernye korával és kémiai és ásványos jellemzőivel kapcsolatban megállapítható, hogy az ötféle korú pernye elemi- és oxidos összetétele tekintetében nincs jellemző különbség. Ugyanez mondható el a fizikai tulajdonságok tekintetében is. Ezzel szemben az ásványos összetétel tekintetében már kimutathatók különbségek.

## IRODALOMJEGYZÉK

1. Sivakugan N. Rankine R.M., Rankine K.J., Rankine K.S.: Geotechnical considerations in mine backfilling in Australia. JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION 14, pp. 1168-1175. 2006.
2. Wang X., Zhao B., Zhang C., Zhang Q.: Paste-like self-flowing transportation backfilling technology based on coal gangue. MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY 19, pp. 0137-0143. 2009.
3. Bóhm J., Benke L., Tarján I., Faitli J., Bóhm Jné., Gombkötő I.: Mátraszentimre térségében lévő fejtési üregek, nyitott bányatérsegek tömedékelésének előkészítése. Műszaki szakértői tanulmány. Miskolc, 2004.
4. Bóhm J., Kovács B., Mucsi G., Gombkötő I., Faitli J., Kántor T., Zákányi B.: Deponált eröműi pernye – mész keverék tömedék anyag hosszútávú viselkedésének vizsgálata. Műszaki szakértői tanulmány. Miskolc, 2011.
5. Faitli J., Csóke B., Mucsi G., Gombkötő I., Veres A., Kovács B., Kántor T., Zákányi B.: Eröműi pernye zagy és más adalékanyagok eljárás technikai vizsgálata mélyművelésű bánya tömedékelése céljából. Műszaki szakértői tanulmány. Miskolc, 2010.
6. Faitli J., Mucsi G., Gombkötő I.: Using of high concentration slurries for underground mine backfilling in Gyöngyösorszi, Hungary. In: Peter Fecko (ed.) Proceedings of 14th Conference on Environment and Mineral Processing. Ostrava. pp. 51-57. 2010.
7. Faitli J., Bóhm J., Mucsi G., Gombkötő I.: A gyöngyösorszi szulfidos ércbánya végleges bezárása hidraulikus tömedékeléssel; a mechanikai eljárás technika szerepe a technológia kifejlesztésében. Bányászati és Kohászati Lapok-Bányászat (0522-3512): 145 5, pp. 13-20. 2012a.
8. Faitli J., Weisz R.: Hydraulic backfill technology for the closure of the abandoned sulfide mine in Mátraszentimre. GEOSCIENCES AND ENGINEERING: A Publication of the University of Miskolc (2063-6997) 1(2), pp. 39-44. 2012b.
9. Faitli J., Gombkötő I.: Some technical aspects of the rheological properties of high concentration fine suspensions to avoid environmental disasters. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND LANDSCAPE MANAGEMENT, pp. 129- 137. 2015.
10. Faitli J.: Automated batch settling column with vibrated rods and evaluation protocol for living waters mud thickening. ANALECTA TECHNICA SZEGEDINENSIA (1788-6392 2064-7964): 14 2 pp. 50-60. 2020.

## Száz éves a Nitrokémia

A Nitrokémia Zrt. Balatonfüzfő város Önkormányzatával közösen 2021. augusztus 27-én tartott ünnepséget a Társaság alapításának 100. évfordulója alkalmából. Kontrát Károly, a térség országgyűlési képviselője jelenlétében Szanyi Szilvia polgármester és Tóth Csaba, a Nitrokémia Zrt. vezérigazgatója a gyár egykori vezérigazgatósági épületében, a mai városházán emléktáblát avattak a jeles évfordulón. A vendégeket és a város lakóit az emléktábla-avatót követően a papírgyári parkolóba várták a „100 év képekben” címmel nyílt kiállításra, ahol a Nitrokémia és a város archívuma mellett az egykori dolgozók fotói, oklevelei, kitüntetései és egyéb ereklyéi is láthatóak voltak. A megemlékezést a Balatonfüzfői Irinyi János Általános és Alapfokú Művészeti Iskola Fúvós Zenekarának, illetve Bereczki Zoltánnak a koncertje színesítette.

