

Marian BROŻEK *,
Karol NOWAKOWSKI *,
Władysław PILCH *,
Antoni SIWIEC *

O MOŻLIWOŚCIACH ZASTOSOWANIA CIECZY FERROMAGNETYCZNYCH DO ODZYSKIWANIA METALI KOLOROWYCH ZE ZŁOMÓW

W pracy omówiono podstawy teoretyczne procesów rozdzielania mieszanin mineralnych i innych materiałów w cieczach paramagnetycznych i koloidach ferromagnetycznych. Omówiono własności i preparatyki koloidu ferromagnetycznego. Przedstawiono wstępnie wyniki doświadczeń nad rozdzielaniem wybranych złomów metali.

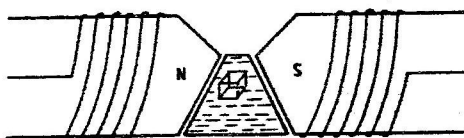
1. Wstęp

W ostatnich dziesiątkach lat nastąpił gwałtowny rozwój wszelkiego rodzaju technologii przemysłowych, spowodowany szybkim wzrostem zapotrzebowania na różne surowce a w szczególności metale kolorowe. Równolegle z szybkim rozwojem przemysłu wydobywczego i przetwórczego, wprowadzono szereg nowych rozwiązań technologicznych wśród metod wzbogacania i odzyskiwania cennych składników z różnego rodzaju surowców wtórnych, np. złomów, zwałów itp. Służyć temu celowi miały m.in. opracowane i szerzej rozwinięte na początku lat 60-tych metody separacji magneto-hydrodynamicznej (MHD), magneto-hydrostatycznej (MHS) oraz później magneto-zrawimetrycznej (MGM). Również w Polsce prowadzono odpowiednie badania w tym zakresie, zaś niniejszy referat prezentuje najnowsze osiągnięcia w dziedzinie techniki rozdzielania mieszaniny różnych metali kolorowych (złomu) ze pomocą separacji magnetycznej w cieczach ferromagnetycznych.

* Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH,
30-059 Kraków

2. Zasady rozdziału mieszanin w cieczach magnetycznych

Separację MHS lub MGM przeprowadza się w cieczy magnetycznej umieszczonej w niejednorodnym polu magnetycznym. Na rys. 1 przedstawiony jest schemat ideowy separatora. Niejednorodność pola zapewniają na-



Rys. 1. Schemat ideowy separatora MGM

Fig. 1. MGM separator - diamagnetic

biegunniki w kształcie klina. W tych warunkach na jednostkę objętości cieczy magnetycznej, izotropowej i jednorodnej działa siła magnetyczna równa:

$$\vec{f}_m = \frac{1}{2} \mu_0 \chi_0 \text{ grad } \vec{H}^2 \quad (1)$$

gdzie; μ_0 - przenikalność magnetyczna próżni,

χ_0 - podatność magnetyczna cieczy,

$\vec{H}$ - natężenie pola magnetycznego.

Jeżeli siła magnetyczna jest skierowana pionowo w dół, wówczas ciecz magnetyczna będzie wykazywać efektywny ciężar właściwy:

$$\gamma_{ef} = \rho_0 g + \frac{1}{2} \mu_0 \chi_0 |\text{grad } \vec{H}^2| \quad (2)$$

gdzie; ρ_0 - gęstość cieczy,

g - przyspieszenie ziemskie.

Efektywny ciężar właściwy cieczy jest uzależniony od gęstości i podatności magnetycznej cieczy oraz od natężenia pola magnetycznego i jego rozkładu przestrzennego. Ciężar właściwy nie jest jednakowy w całej objętości, gdyż siła magnetyczna zmienia się wzdłuż osi pionowej.

Jeżeli separowane cząstki będą niemagnetyczne, wówczas rozdział będzie następował według ich ciężarów właściwych analogicznie, jak przy rozdziale w cieczach ciężkich. Zmieniając wartość i natężenie pola magnetycznego można regulować ciężar właściwy rozdziału.

Jeżeli ziarna rozdzielanej mieszaniny będą, oprócz różnicy ciężarów właściwych, miały różne podatności magnetyczne zarówno wśród składników nadawy, jak też w porównaniu z podatnością magnetyczną cieczy, wówczas na jednostkę objętości ziarna będzie działała siła wypadkowa równa:

$$\vec{f} = (\rho - \rho_0) \vec{g} + \frac{1}{2} \mu_0 (\chi - \chi_0) \text{ grad } \vec{H}^2 \quad (3)$$

gdzie; ϱ - gęstość ziarna,

κ - podatność magnetyczna ziarna.

Rozkład ziarn rozdzielanej mieszaniny wzdłuż osi pionowej będzie następował w oparciu o różnicę następującego parametru rozdziału:

$$\Phi = \frac{(\varrho - \varrho_0) \vec{g}}{\kappa_0 - \kappa} = \frac{1}{2} \mu_0 |\text{grad } \vec{H}^2| \quad (4)$$

Warunkiem istnienia rozdziału dwóch składników jest różnica parametrów Φ tych składników. Na tym samym poziomie będą się koncentrować ziarna cięższe z niską podatnością magnetyczną i ziarna lekkie z dużą podatnością magnetyczną. Teoretyczny rozkład pola magnetycznego w przestrzeni roboczej w kształcie klina wyraża się wzorem [1]:

$$H(z) = \frac{h H_0}{h + z} \quad (5)$$

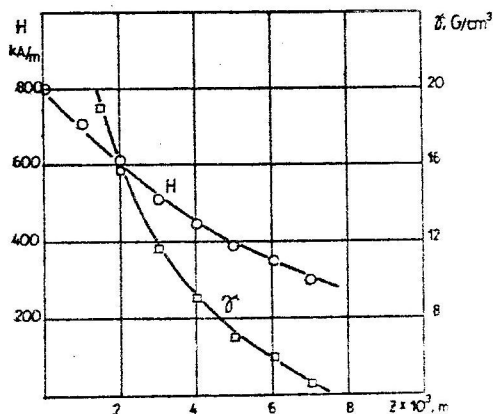
W związku z czym efektywny ciężar właściwy cieczy na poziomie z jest równy:

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{ef}} = \varrho_0 g + \frac{\mu_0 \kappa_0 H_0^2 h^2}{(h + z)^3} = \varrho_0 g + \\ + M[H(z)] \frac{H_0 h}{(h + z)^2} \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie; H_0 - natężenie pola magnetycznego na dnie przestrzeni roboczej,
 h - odległość od wierzchołka klina do dna przestrzeni roboczej,
 M - magnetyzacja cieczy.

Rys. 2. Rozkład pola magnetycznego i ciężaru właściwego cieczy ferromagnetycznej w przestrzeni roboczej separatora

Fig. 2. Distribution of magnetic field and specific gravity of ferro-fluid in working space of separator



Na rys. 2 przedstawiony jest rzeczywisty rozkład pola magnetycznego w przestrzeni roboczej separatora, w której dokonano rozdziału złomów. Rozkład ten oraz rozkład ciężaru właściwego z dobrym przybliżeniem

aproksymują się zależnościami:

$$H(z) = \frac{0.0616 H_0}{(0.03 + z)^{0.8}}, \quad H_0 = 800 \text{ kA/m} \quad (7)$$

$$\gamma(z) = \gamma_0 g + M[H(z)] \frac{0.048 H_0}{(0.03 + z)^{1.8}} \quad (8)$$

3. Koloidalne zawiesiny ferromagnetyczne

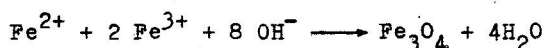
Od chwili opracowania oraz zastosowania metody separacji magneto-hydrostatycznej (MHS) do rozdzielania mieszanin, prowadzono intensywne badania nad możliwościami rozszerzania zakresu jej stosowalności, głównie pod kątem uzyskania możliwie wysokich ciężarów właściwych rozdziału. Jednym z podstawowych kierunków badań było poszukiwanie nowych rodzajów cieczy magnetycznych wykazujących wyższe podatności niż klasycznie stosowane roztwory soli paramagnetycznych. Pierwsze osiągnięcia zanotowano w połowie lat sześćdziesiątych [2], zaś wyprodukowane medium robocze, będące stabilną zawiesiną mikronowej wielkości ziarenek magnetytu w nafcie, nazwano koloidem ferromagnetycznym lub cieczą ferromagnetyczną. Ośrodek ten wykazujący o ok. 3 rzędy wielkości większą podatność magnetyczną niż najlepsze cieczy paramagnetyczne, umożliwił rozdzielanie w klasycznych separatorach MHS mieszanin substancji niemagnetycznych, o ciężarach właściwych rzędu kilku - kilkunastu MG/m^3 , a zatem w zakresie, w którym żadna z dotychczas stosowanych metod grawitacyjnych nie mogła być skuteczna. To rewelacyjne osiągnięcie zainspirowało badaczy do poszukiwania metod produkcji cieczy ferromagnetycznych o ciągle lepszych własnościach fizycznych i reologicznych przy jednoczesnym obniżaniu kosztów ich wytwarzania. Rozwinięto w szczególności chemiczne metody produkcji tych cieczy, zaś najczęściej praktykowaną obecnie techniką jest tzw. peptyzacja chemiczna, opatentowana w USA [3] w 1973 roku. Z uwagi na olbrzymią ilość możliwości wykorzystania takich ośrodków do różnych, nie tylko przeróbczych celów, technika ich produkcji jest rygorystycznie strzeżona. Jednakże, na podstawie fragmentarycznych danych publikowanych niekiedy w literaturze fachowej lub z enigmatycznych sformułowań opisów niekupionych patentów i licencji można ogólnie wnioskować o idei metody.

Od roku 1981 prowadzone są w Zakładzie Fizycznych Metod Wzbogacania Instytutu Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH intensywne prace nad wykorzystaniem we własnym zakresie cieczy ferromagnetycznych, z zamiarem ich wykorzystania do rozdzielania mieszanin ciężkich składników, np. złomów metali kolorowych, rud Zn-Pb, barytu, pirytu itd.

Osiągnięte dotychczas rezultaty, prezentowane częściowo w niniejszym referacie, roją duże nadzieje na przyszłość. Ponieważ uzyskane w skali laboratoryjnej wyniki wzbudziły zainteresowanie Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach, aktualnie prowadzone są działania mające na celu budowę reaktora do ciągłej produkcji cieczy ferromagnetycznej oraz separatora magnetycznego do rozdzielania różnego rodzaju złomów metali kolorowych.

3.1. Otrzymywanie cieczy ferromagnetycznej

Chemizm zastosowanej techniki produkcji oparto na reakcji Le Forta [4], przebiegającej w uproszczonym zapisie według równania

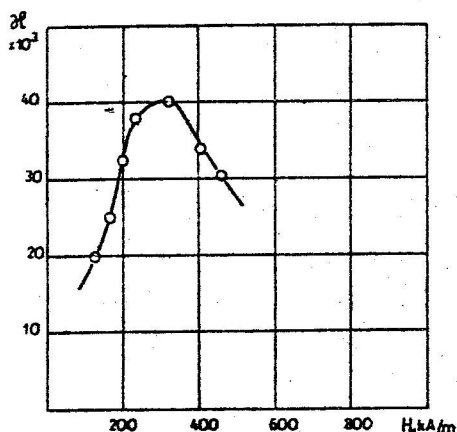


Powstające w powyższej reakcji drobiny magnetytu, muszą zostać w kontrolowany sposób skoagulowane (decyduje przy tym reżim temperaturowy oraz pH środowiska reakcji), tzn. w taki sposób, aby rozmiary ziarenek Fe_3O_4 mieściły się w zakresie $(8 - 30) \cdot 10^{-9}$ m. Następnie, i to stanowi zawsze sedno problemu, tak drobno zdyspergowane cząstki magnetytu muszą zostać ustabilizowane w cieczy nośnej (tutaj; nafta) aby nie ulegały sedymentacji i to nie tylko w polu grawitacyjnym ale również pod wpływem bardzo silnych pól magnetycznych. Jako stabilizatora (dyspergatora) użyto kwasu oleinowego, dodawanego w niewielkiej ilości do cieczy nośnej na ściśle określonym etapie reakcji. Wytworzony produkt poddawano kilku operacjom czyszczącym, obróbce termicznej oraz przy pomocy pola magnetycznego. Wielokrotnie powtarzane próby doprowadziły do opracowania sposobów otrzymywania ferrocieczy różniących się własnościami fizycznymi a w szczególności magnetycznymi. W dalszej części zostaną omówione ich podstawowe cechy fizyko-chemiczne.

3.2. Własności cieczy ferromagnetycznych

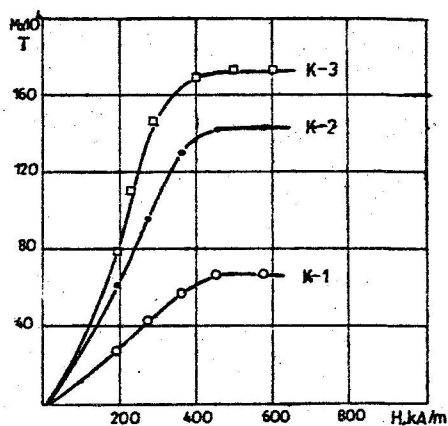
Wyprodukowano kilka różnych cieczy ferromagnetycznych. Są to ośrodki zupełnie nieprzezroczyste, koloru czarnego, o silnym zapachu nafty. W zależności od sposobu otrzymywania, ich gęstości leżą w granicach $920-960 \text{ Mg/m}^3$. Lepkość tych cieczy waha się w granicach $(2,10-2,25) \times 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ (temp. 25°C) i nieznacznie wzrasta w obecności pola magnetycznego.

W celu określenia własności magnetycznych wyprodukowanych cieczy, jako decydujących w procesach separacji, zdjęto szereg charakterystyk. W przestrzeni roboczej elektromagnesu o kształcie jak na rys. 1, określono wstępnie rozkład pola magnetycznego (rys. 2). Następnie wyznaczano



Rys. 3. Zależność podatności magnetycznej cieczy K-3 od natężenia pola magnetycznego

Fig. 3. Magnetic susceptibility of K-3 ferro-fluid vs. intensity of magnetic field



Rys. 4. Zależność namagnesowania cieczy od natężenia pola magnetycznego

Fig. 4. Magnetism of ferro-fluid vs. intensity of magnetic field

zależności podatności magnetycznych jednej z cieczy w zależności od natężenia pola, tj. $\chi(H)$ - rys. 3. Na tej podstawie określono charakterystyki $M(H)$ tzn. zależności magnetyzacji cieczy od natężenia pola magnetycznego. Ilustruje to rys. 4. Ponieważ najczęściej wykorzystywanym parametrem do określania "siły" cieczy ferromagnetycznej jest magnetyzacja nasycenia M_s , na podstawie rys. 4 można wnioskować, iż ciecz oznaczona symbolem K-3 powinna zapewnić najwyższe ciężary właściwe rozdzielu. Sporządzono dla niej dodatkowo zależność $\gamma(z)$, tzn. efektywnego ciężaru właściwego rozdzielu od współrzędnej wysokościowej (rys. 2).

Przeprowadzono również próbę rozdzielania sztucznie sporządzonej mieszaniny metali kolorowych i stopów, której opis i wyniki zawiera następujący rozdział.

3.3. Przykład eksperymentu z cieczą ferromagnetyczną

Do doświadczenia użyto cieczy K-3. Do rozdzielania wzięto sztucznie sporządzoną mieszaninę pociętych kabli aluminiowych i miedziowych, zarówno w izolacji jak i bez, oraz kawałki mosiądzu. Długości tych elementów wynosiły ok. 5 mm ale różniły się one między sobą dodatkowo średnicami i kolorami izolacji. Fakt ten umożliwił identyfikację obiektów po zakończeniu separacji. Taka mieszanina została wprowadzona do naczynia zawierającego ciecz ferromagnetyczną, umieszczonego pomiędzy nabiegunkami elektromagnesu. W efekcie zwiększania natężenia prądu zasilającego

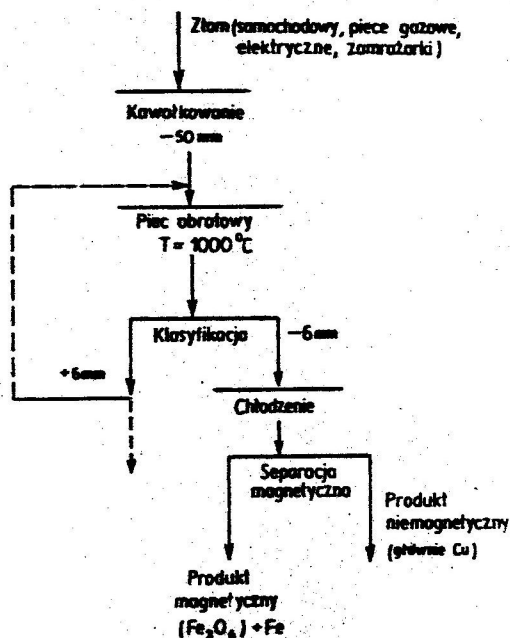
uzwojenia, na powierzchnię cieczy zaczęły kolejno wypływać składniki mieszanki złomu. Zbierano je oddzielnie, notując wartość płynącego w danym momencie prądu. Po zakończeniu eksperymentu, (natężenie sięgnęło wartości 10 A, ($H_0 = 800 \text{ KA/m}$), zidentyfikowano wzrokowo zawarte w poszczególnych frakcjach obiekty oraz oznaczono ich ciężary właściwe. Efekt można określić jednoznacznie. Dobierając odpowiednio wartość prądu zasilającego idealnie rozdzielono mieszankę spreparowanego złomu. Stwierdzono przy tym bardzo dobrą zgodność teoretycznie wyprowadzonego wzoru (8) z wynikami próby laboratoryjnej.

Wydaje się, że rozdzielanie mieszanin o wielkościach "ziarn" większych od 1 mm nie powinno stanowić większego problemu. Powyższe badania powinny w najbliższych latach zaowocować wdrożeniem metody na skalę ćwierć- lub półtechniczną.

4. Przegląd możliwości zastosowań MGM do odzysku złomu metali kolorowych

Na IX Kongresie Przeróbki Surowców Mineralnych w Pradze (1970) zaprezentowano jedną z metod utylizacji złomu samochodowego poprzez utlenianie metali, a następnie stosowanie metod magnetycznych. Schemat technologiczny tej metodyki przedstawiono na rys. 5.

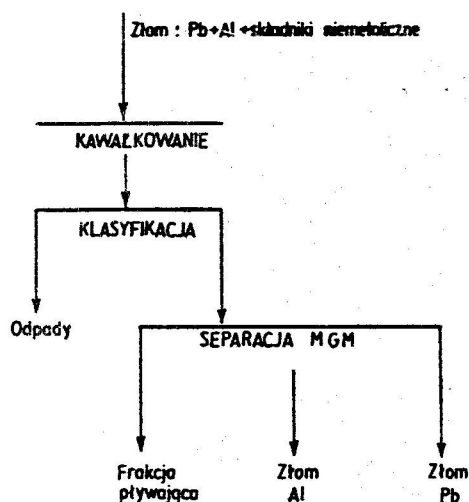
Do oddzielenia składników złomu różniących się znacznie przewodnictwem elektrycznym są stosowane separatory magnetyczne zasilane prądem zmiennym. Jednak generalnie brak skutecznej metody rozdzielania składników złomu różniących się nieznacznie gęstością przy zbliżonych innych własnościach. Ogólnie, ze względu na wysokie gęstości tych złomów, klasyczne metody grawitacyjne mają ogra-



Rys. 5. Schemat technologiczny termicznej przeróbki złomu

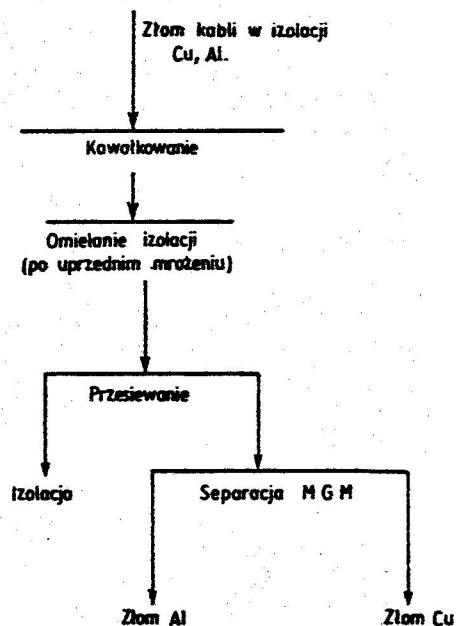
Fig. 5. Technological flow-sheet of thermal processing of scraps

niczone zastosowanie. W tym względzie nowa technika MGM jest bardzo obiecująca i znalazła już wiele zastosowań [5].



Rys. 6. Schemat przeróbki złomu z zastosowaniem metody MGM

Fig. 6. Scheme of scraps processing utilizing MGM method



Rys. 7. Schemat przeróbki złomu zawierającego izolowane przewody elektryczne

Fig. 7. Flow-sheet for processing insulated electrical wires scraps

Na rys. 6 podano przykładowo koncepcję schematu technologicznego rozdzielania mieszaniny złomowej, składającej się z ołowiu, aluminium i składnika niemetalicznego.

Na rys. 7 przedstawiono inną koncepcję schematu technologicznego odzysku składników złomowych metali kolorowych (przewody).

Zakończenie i wnioski

Ciecze paramagnetyczne i ferromagnetyczne koloidy ("ciecz" - ferromagnetyczna) stanowią interesujący i atrakcyjny ośrodek dla zastosowań w przeróbce surowców mineralnych i innych materiałów w tym różnego rodzaju złomów metali kolorowych i szlachetnych.

Za pośrednictwem tych ośrodków, można otrzymywać gęstości cieczy i zawiesin w szerokich granicach z możliwością jej ciągłej (cieczy) regulacji. Zakres tych gęstości jest niemożliwy do otrzymania przy użyciu

tradycyjnych środków. Próby w skali laboratoryjnej w całej rozciągłości potwierdziły możliwość zastosowań tych ośrodków do przeróbki surowców mineralnych i wtórnych. Zachodzi pilna potrzeba budowy tego typu separatorów co najmniej w skali ponad laboratoryjnej i prowadzenia doświadczeń i prac badawczych w tym zakresie. Program tych badań winien obejmować prace projektowe i konstrukcyjne nad separatorami oraz prowadzenie badań nad wszystkimi możliwymi surowcami w tym względzie, wstępny rejestr tych surowców mógłby być następujący;

- Rozdzielanie surowców wtórnych w tym głównie złomów metali kolorowych.
- Rozdzielanie złomów metali szlachetnych.
- Wzbogacanie rud metali kolorowych w tym rud ołowiu, cynku i miedzi.
- Wzbogacanie rud barytowych.
- Wzbogacanie piasków zawierających minerały ciężkie.

Literatura

1. Pilch W., Siwiec A., Brożek M., MHD and Paramagnetic Liquid Separation of Coal. Proceedings 64th CIC Coal Symposium, Ottawa 1982.
2. Papell S.S., Low viscosity magnetic fluid obtained by colloidal suspension of magnetic particles. US Patent 1965, no 321 5572.
3. Khalafalla S.E., Reimers G.W., Magnetofluid and their manufacture. US Patent 1973, no 376 4540.
4. Le Fort J., C.R. Acad. Sci., Paris 1852, vol. 34, p. 480.
5. Brożek M., Nowakowski K., Separacja magnetograwimetryczna (MGM) w przeróbce surowców mineralnych. Cz. II. Zastosowania. Przegląd Górniczy, t. 41, nr 11-12, 378-81 (1985).

ABSTRACT

Brożek M., Nowakowski K., Pilch W., Siwiec A., 1987. The possibility of applying of ferro-fluids for recovering colour metals from scrap. Physicochem. Probl. Miner. Process., 19; 259-268 (polish text).

In the paper the theoretical principles of separating minerals and others materials by means of paramagnetic fluids and "ferro-fluids" is discussed.

The production and properties of ferro-fluids are presented. Some preliminary results of the separation of selected scrap samples of colour metals is also given.

СОДЕРЖАНИЕ

А.Ерожек, К.Новаковски, В.Пильх, А.Сивец, 1987. Возможности применения ферромагнитных жидкостей для извлечения цветных металлов из лома. Физикохимические вопросы обогащения, 19; 259-268

В работе приведены теоретические основы сепарации минерального сырья и других материалов в парамагнитных жидкостях и ферромагнитных коллоидах. Обсуждены их основные физические свойства, приведены разные методы их получения. Представлены результаты экспериментов сепарации соответственно подготовленному лому цветных металлов.