

Zygmunt KOWALSKI, Andrzej JAROSIŃSKI, Wojciech NATANEK

Politechnika Krakowska

### OCENA PRZYDATNOŚCI PRODUKTU UBOCZNEGO Z PROCESU WYTWARZANIA HYDROCLEANITU

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono charakterystykę surowców dolomitowych w aspekcie ich wykorzystania. Na podstawie analizy chemicznej, termogravimetrycznej, rengenograficznej oraz mikroskopowej określono własności fizykochemiczne produktu ubocznego powstałego w procesie wytwarzania hydrocleanitu z surowca dolomitowego. Otrzymane wyniki wskazują, że powyższy produkt można wykorzystać jako dodatek do pasz oraz do nawożenia gleb.

### EVALUATION OF USABILITY OF THE BY-PRODUCT FROM THE PROCESS OF HYDROCLEANITE PRODUCTION

**Summary.** In this work the characteristic of raw dolomite materials in aspects of its utilization was presented. Using X - ray, chemical, thermal and microscopic examinations, physico - chemical properties of the byproduct obtained during the production of hydrocleanit were determined. The results showed, that the tested byproduct can be used as the supplement of fodder.

### Charakterystyka surowców dolomitowych w aspekcie ich wykorzystania

Występujące w przyrodzie dolomity cechują się różnym stopniem dolomityzacji oraz zróżnicowaną zawartością domieszek. W przypadku krajowych złóż dolomitowych na ogół zawartość magnezu w przeliczeniu na MgO wynosi 18 - 20 %, natomiast współczynnik dolomityzacji  $MgO / (MgO + CaO)$  zmienia się w granicach od 0,35 do 0,45.

Oprócz podwójnego węglanu wapniowo-magnezowego omawiane surowce zawierają także kalcyt. Głównym minerałem niewęglanowym jest kwarc, natomiast z minerałów akcesorycznych występują ziarna miki ( muskowit) -  $K,Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  oraz chloryty - uwodnione glinokrzemiany magnezu i żelaza o zmiennym składzie i serpentyn - uwodniony krze-

mian wapnia i żelaza. Do barwiących składników mineralnego surowca dolomitowego należą również amfibole o ogólnym wzorze  $Me_2(AnSi_4O_{14})_2$  (gdzie: Me - kationy Mg (II), Fe (II), Fe (III) czy Al (III), An postać anionowa - OH<sup>-</sup> rzadko F<sup>-</sup>), epidot -  $Ca_2(Al,Fe)_3(OH)(SiO_4)_3$  oraz pirokseny  $Me_2(SiO_6)$  (gdzie: Me odpowiada jonom Mg (II) lub Fe(II)). Ponadto w niektórych dolomitach mogą występować domieszki związków metali ciężkich (Zn, Mn, Co czy Pb).

Technologiczne kryteria podziału czystych skał dolomitowych zamieszczono w normie branżowej BN - 80 / 6714 - 17. Zgodnie z powyższą normą czystymi dolomitami są skały zawierające minimum 19 % MgO, co odpowiada 87%  $Ca,Mg(CO_3)_2$ . Maksymalna zawartość części nierozpuszczalnych nie powinna przekraczać 3% wag. Według cytowanej normy wyróżnia się 8 gatunków dolomitowych surowców mineralnych ( tabela 1).

Z przedstawionych danych w tabeli 1 wynika, że poszczególne gatunki dolomitowych surowców mineralnych różnią się zasadniczo stopniem dolomityzacji oraz maksymalną dopuszczalną zawartością związków żelaza. Pomiedzy gatunkiem specjalnym np. 1S a 1 różnica sprowadza się do składu granulometrycznego.

Surowce dolomitowe znalazły zastosowanie w procesach metalurgicznych, wytopu szkła, w ceramice, w technologii chemicznej czy materiałów budowlanych [ 1] Ponadto w takich gałęziach przemysłu, jak papierniczy, farb i lakierów, tworzyw sztucznych, farmaceutycznym stosowane są wypełniacze mineralne o wysokiej dyspersji. Do tej grupy wypełniaczy zalicza się wypełniacze węglanowe, a wśród nich dolomitowe wypełniacze mineralne. Charakterystykę wypełniaczy dolomitowych zamieszczono poniżej, natomiast surowców w złożach kłodzkich przedstawiono w pracy [2].

Tabela 1

Gatunki dolomitowych surowców mineralnych

Lp.	Gatunek	Maks. zawartość Fe jako $Fe_2O_3$ % wag.	% zawartość magnezu w przeliczeniu na MgO	Minimalna % zawartość wapnia i magnezu $MgCO_3 + CaCO_3$
1.00	1 S	0,20	19 -23	97.00
2.00	1.00	0,20	19-23	97.00
3.00	2 S	0,40	19 - 23	95.00
4.00	2.00	0,40	19 - 23	95.00
5.00	3.00	1,0	19 - 23	90.00
6.00	4.00	2,0	17,5 - 23	85.00
7.00	5.00	4,0	16 - 23	80.00
8.00	6.00	6,5	13 - 23	80.00

Tabela 2  
Skład chemiczny produktów otrzymanych z surowców dolomitowych [ 3 ]

Złoże	Romanowo				N.W.	
	Mączka		Grys		Tłuczeń szary	Tłuczeń
Rodzaj produktu	0 - 1 mm	0 - 3 mm	1 - 4 mm	4 - 10 mm		
Zawartość % CaO	32,4	31,2	30,7	31,67	31,1	31,2
MgO	18,2	19,1	19,5	19,4	19,6	20,7
SiO <sub>2</sub>	2,14	1,25	1,05	0,76	1,7	0,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,37	0,20	0,15	0,37	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	0,19	0,16	0,17	0,63	0,09
Cz. nierozp.	2,91	1,06	1,42	1,12	2,28	1,02

Tabela 3  
Skład mineralny produktów handlowych otrzymanych z surowców dolomitowych

Złoże	Romanowo				N.W.	
	Mączka		Grys		Tłuczeń szary	Tłuczeń
Rodzaj produktu	0 - 1 mm	0 - 3 mm	1 - 4 mm	4 - 10 mm		
Zawartość % dolomitu	97,4	98,4	98,9	97,8	94,8	97,6
kalcyt	1,8	0,7	0,8	1,9	2,5	0,5
kwarc	0,7	0,0	-	-	-	0,6
wermikulit	-	-	-	-	-	1,2
muskowit	0,1	0,6	0,0	0,0	2,6	0,1
chloryt	0,1	0,3	0,3	0,3	-	-

Tabela 4  
Wskaźniki barwy produktów przeróbki surowców dolomitowych [ 3 ]

Złoże	Romanowo				N.W.	
	Mączka		Grys		Tłuczeń szary	Tłuczeń
Rodzaj produktu	0 - 1 mm	0 - 3 mm	1 - 4 mm	4 - 10 mm		
Białość wg PN - 70 C - 044425	48,7	54,4	71,0	73,1	77,7	93,0
Jasność	82,5	85,1	90,3	92,1	87,5	95,6
Współ za- żółcenia	21,6	17,7	9,3	9,4	8,8	-0,1
Białość wg TGL	67,0	70,2	80,2	82,7	76,4	93,0
Białość wg wzoru Ber- gera	24,0	34,3	58,8	60,8	78,9	91,7
Białość wg wzorca N.W.	72,4	75,6	86,2	89,2	86,8	100,00

Tabela 5

## Własności mikrostrukturalne skał dolomitowych [ 3 ]

Parametr	N.W.	R. Sz.	R 4 - 10
Porowatość, %	6,41	7,30	7,77
Minimalny promień porów, um	3,32	3,37	3,32
Sredni promień porów, um	5,34	6,11	5,22
Maksymalny promień porów, um	20,14	98,89	28,68
um	26,70	37,67	25,95
Powierzchnia właściwa porów, um <sup>2</sup> / um <sup>3</sup>	0,051	0,055	0,066
Współczynnik formy: min.	0,205	0,234	0,264
śr.	0,464	0,538	0,541
max.	0,867	0,901	0,927

Tabela 6

## Wymagany skład granulometryczny dla mączki szklarskiej

Fracja [ mm ]	Udział [ % wag ]
> 1,00	0.00
- 1,00 - 0,5	max 15
- 0,5 - 0,1	min 70
- 0,1	max 15

Tabela 7

## Charakterystyka wypełniaczy dolomitowych

Przemysł	Wymagania					
	Uziarn. um	Zaw. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Białość %	Liczba olejowa	Zawartość CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub> , %	Zawartość MgO %
Papierniczy	< 10	<0,2	>90	<20	> 97	19 - 23
Farb i lakiery	< 10	< 0,15	> 80	12 - 25	> 97	n.n.
Tworzyw sztucznych	< 20	< 0,15	> 68	< 20	> 96	n.n.
Gumowy	< 10	< 0,1	> 80	< 30	> 96	n.n.
Ceramiczny	<60	< 0,2	> 90	n.n.	>96	19 - 23
Szklarski	100 - 500	< 0,05	n.n.	n.n.	> 97	19 -23

W tabelach 2 - 6 przedstawiono własności fizykochemiczne produktów otrzymanych na drodze przeróbki mechanicznej surowców dolomitowych, pochodzących ze złoża "Odrzychowice - Romanowo" i " Nowy Waliszów".

Analiza danych przedstawiona w tabeli 2 prowadzi do dwóch istotnych spostrzeżeń. Po pierwsze stwierdza się, że w produktach, które zawierają ziarna o większym rozdrobnieniu, obserwuje się wyższe nagromadzenie zanieczyszczeń. Drugie dotyczy faktu, że wraz ze wzrostem uziarnienia surowca mineralnego ze złoża "Odrzychowice - Romanowo" wzrasta zawartość MgO. Potwierdzają to dane zamieszczone w tabeli 3. Im frakcje bogatsze w ten składnik, to tym wyższy stopień białości. Dane przedstawione w tabeli 4 wskazują, że w mączkach obserwuje się podkoncentrowanie kwarcu oraz minerałów akcesorycznych, muskowitu ( 0,1 - 0,6 %) oraz chlorytu (0,1 - 0,3 ). Surowiec ze złoża " Nowy Waliszów" oznaczony dalej jako N.W. charakteryzuje się korzystniejszym składem chemicznym w stosunku do materiału pochodzącego ze złoża " Romanowo". Tłuczeń z surowca dolomitowego z N.W. zawiera podwyższoną zawartość wermikulitu.

Z analizy obrazów w mikroskopie skaningowym przedstawionych w pracy [ 3 ] wynika, że najmniejszą porowatość, zbitą strukturę oraz najwyższą wytrzymałość wykazuje dolomit z Nowego Waliszowa w odróżnieniu od surowca dolomitowego ze złoża " Romanowo".

W przypadku metalurgii metali nieżelaznych surowiec dolomitowy jest tym przydatniejszy, im bogatszy w magnez. Jeżeli surowiec ten jest przerabiany metodą bezpośredniej redukcji, nie powinien on zawierać minerałów o niskiej prężności par, np. minerałów cynku. W metalurgii żelaza stosuje się dolomity jako topniki.

W technologii szkła surowiec dolomitowy stosuje się jako element wnoszący tlenek wapnia. Wymagania jakościowe dotyczą ograniczonej zawartości składników barwiących, przede wszystkim zawartości związków żelaza. Zawartość  $Fe_2O_3$  w podstawowym gatunku "1s" nie powinna przekraczać 0,2 % wag. ( tab.1). Natomiast istotne są własności fizyczne mączki szklarskiej [3]. Wymagany skład granulometryczny przedstawiono w tabeli 7. Dodatkowo mączka szklarska powinna spełniać następujące wymogi:

- gęstość nasypowa - 1,37 kg/ dm<sup>3</sup>
- gęstość nasypowa - 1,50 kg/ dm<sup>3</sup>  
po utrząsaniu
- kąt nasypu - 35°
- kąt zsypu - 30°.

W przemyśle cementowym należy wprowadzać do surowca zasadniczego taką ilość surowca dolomitowego, aby w klinkierach portlandzkich zawartość MgO nie przekraczała wartości 2 %.

W przemyśle wytwarzania związków chromu wypełniacz dolomitowy powinien cechować się niską zawartością krzemionki.

Mączki wypełniaczowe przeznaczone dla przemysłów farb i lakierów, papierniczego, tworzyw sztucznych i innych wyspecjalizowanych odbiorców powinny odpowiadać standardom, które ilustruje tabela 8.

Na podstawie powyższych danych mączki dolomitowe można podzielić na: mączki grube ( 0,5 - 0,1 mm ) oraz mączki < 0,06 mm przeznaczone dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego. Istotną rolę odgrywają składniki barwiące - żelaziste. Mączki drobne o uziarnieniu < 0,04 mm i 0,02 mm to mączki dla przemysłu tworzyw sztucznych i gumy, natomiast mączki bardzo drobne < 0,01 mm spełniają wymogi przemysłu farb i lakierów oraz papierniczego, a więc tych gałęzi przemysłu, dla których podstawowe znaczenie ma stopień białości minerału.

Zapotrzebowanie na wypełniacze dolomitowe przez poszczególne branże przemysłu przedstawia się następująco ( Mg/ rok):

- |                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| - przemysł papierniczy        | - 50 tys. |
| - przemysł farb i lakierów    | - 4 tys.  |
| - przemysł tworzyw sztucznych | - 27 tys. |
| - przemysł gumowy             | - 1 tys.  |
| - przemysł ceramiczny         | - 1 tys.  |
| - przemysł szklarski          | - 70 tys. |

## Cel i zakres badań

Celem pracy jest określenie własności fizykochemicznych nie wykorzystanej pozostałości uzyskanej w procesie wytwarzania hydrocleanitu, wykorzystywanego w procesach uzdatniania wód powierzchniowych, jak i wód podziemnych. Pozostałość ta - produkt odpadowy - jest nieprzydatna do jej powtórnego wykorzystania w procesie wytwarzania hydrocleanitu. Badania prowadzono w aspekcie zagospodarowania powyższego produktu.

Własności fizykochemiczne omawianego materiału określono opierając się na wynikach badań mineralogicznych, chemicznych oraz badań termicznych i składu granulometrycznego. Przedmiotem badań były trzy partie produktu odpadowego, pochodzące z Zakładu Nietypowej Produkcji Małotonażowej i Prototypów przy Instytucie Metali Nieżelaznych - Oddział

Legnica. I - partia materiału była pobrana bezpośrednio z instalacji otrzymywania hydrocleanitu, II - partię pobrano podobnie jak I z tą różnicą, że przez pewien okres była składowana na terenie Zakładu. III partia pochodziła z zakładowego magazynu, w którym przechowuje się omawianą pozostałość z procesu wytwarzania hydrocleanitu.

### Wyniki pomiarów

Skład granulometryczny badanych produktów przedstawiono w tabelach 8, 9 i 11.

Z przedstawionych wyników składu granulometrycznego testowanych materiałów dolomitowych wynika, że poszczególne partie materiałów różnią się uziarnieniem w istotny sposób. Pierwsze dwa odpadowe materiały dolomitowe - to substancje drobnoziarniste, przy czym udział frakcji grubszych w próbce I jest wyższy niż w próbce II. W przypadku materiału (partia III) udział frakcji o uziarnieniu  $> 0,8$  mm wynosi 92%, natomiast udział frakcji  $< 0,5$  mm jest nieznaczny. Z danych tych wynika, że żaden z testowanych materiałów dolomitowych nie spełnia wymogów, dotyczących uziarnienia, odpowiadających w pełni mące szklarskiej, chociaż partia II materiału nie odbiega znacznie od wymagań określonych przez normę i mogłaby być brana pod uwagę jako potencjalny surowiec do tego celu.

Tabela 8

Wyniki analizy sitowej ( I partia materiału)

Nr sita	Nr frakcji	Zakres uziarnienia [ mm]	Udział frakcji [%wag.]	Udział przesiewu [%wag.]
5.00	1.00	- 0,5	8,35	-
6.00	2.00	- 0,5 - 0,4	4,06	91,65
7.00	3.00	- 0,4 - 0,25	14,72	87,59
8.00	4.00	- 0,25 - 0,125	8,33	72,87
9.00	5.00	- 0,125 - 0,1	24,42	64,54
10.00	6.00	- 0,1 - 0,08	23,50	40,12
11.00	7.00	- 0,08 - 0,063	5,82	16,62
12.00	8.00	- 0,063 - 0,05	4,81	10,80
13.00	9.00	- 0,05 - 0,04	4,93	5,99
14.00	10.00	- 0,04	1,06	1,06

Tabela 9

## Skład granulometryczny II partii materiału

Nr sita	Nr frakcji	Zakres uziarnienia [mm]	Udział frakcji [%wag.]	Udział przesiewu [% wag.]
5.00	1.00	- 0,5	0,98	-
6.00	2.00	- 0,5 - 0,4	0,43	99,02
7.00	3.00	- 0,4 - 0,25	1,96	98,59
8.00	4.00	- 0,25 - 0,125	36,28	96,63
9.00	5.00	- 0,125 - 0,1	28,92	60,35
10.00	6.00	- 0,1 - 0,08	9,77	31,43
11.00	7.00	- 0,08 - 0,063	6,27	21,66
12.00	8.00	- 0,063 - 0,05	5,58	15,39
13.00	9.00	- 0,05 - 0,04	8,30	9,81
14.00	10.00	- 0,04	1,51	1,51

Tabela 10

## Skład ziarnowy materiału III

Nr sita	Nr frakcji	Zakres uziarnienia [mm]	Udział frakcji [%wag.]	Udział przesiewu [%wag.]
1.00	1.00	- 2,0	0,22	-
2.00	2.00	- 2 - 1,25	79,05	99,78
3.00	3.00	-1,25 - 1,0	8,92	20,73
4.00	4.00	-1,0 - 0,8	4,21	11,81
5.00	5.00	- 0,8 - 0,5	2,37	7,60
6.00	6.00	- 0,5 - 0,4	0,15	5,23
7.00	7.00	- 0,4 - 0,25	0,43	5,08
8.00	8.00	- 0,25 - 0,125	0,70	4,65
9.00	9.00	- 0,125 - 0,1	1,42	3,95
10.00	10.00	- 0,1 - 0,08	0,9	2,53
11.00	11.00	- 0,08	1,63	1,63

Skład chemiczny omawianych produktów odpadowych oraz wybranych frakcji pochodzących z procesu wytwarzania hydrocleanitu przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11

## Skład chemiczny badanych materiałów

Lp.	Składnik	Zawartość [%wag.]		
		Partia I	Partia II	Partia III
1.00	CaO	39,32	40,73	38,36
2.00	MgO	25,89	27,20	25,50
3.00	SiO <sub>2</sub>	1,21	1,06	0,44
4.00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62	0,46	0,23
5.00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,18	0,08
6.00	Pb	0,0024	0,016	0,0013
7.00	Zn	-	0,031	0,0037
8.00	Cu	-	0,038	0,0009



cd. tabeli 11

9.00	Mn	0,040	0,047	0,038
10.00	Co	0,0015	0,0015	0,0015
11.00	Cd	0,0004	0,0001	0,0004
12.00	Cr	0,0005	0,0005	0,0005
13.00	As	0,0008	0,0008	0,0006
14.00	Hg	0,00001	0,00002	0,00001

Poszczególne próbki różnią się składem chemicznym, przy czym najbogatsza w składniki podstawowe, tj.: CaO i MgO jest próbka II. Jednocześnie w próbce tej nastąpił wzrost udziału metali ciężkich (Zn, Cu), a w szczególności ołowiu. Udział powyższych pierwiastków znacznie przekracza zawartości tych pierwiastków w stosunku do ich zawartości w naturalnych surowcach dolomitowych. Jest to zapewne spowodowane zaadsorbowaniem się powyższych składników na dobrze rozwiniętej powierzchni materiału. Zawartość krzemionki w materiale I jest porównywalna z jej zawartością w partii II. We frakcji II sumaryczny udział domieszek jest najwyższy przy najniższej zawartości składników zasadniczych.

W celu uzyskania informacji o składzie mineralnym omawianych produktów poddano je badaniom: termogravimetrycznym, rentgenograficznym oraz mikroskopowym.

Badania rentgenograficzne przeprowadzono, posługując się dyfraktografem marki Philips XPERT. Przykład uzyskanych wyników ilustruje tabela 12. Badania te pozwoliły na zidentyfikowanie następujących faz: kalcyt, dołomit oraz MgO. W próbce II w miejsce CaO pojawia się faza Ca(OH)<sub>2</sub>. Obecność faz węglanowych została potwierdzona także na drodze analizy termicznej. Dwa efekty endotermiczne na krzywej DTA odpowiadały dysocjacji termicznej MgCO<sub>3</sub> - w temperaturze 765<sup>o</sup> C, a drugi w 940<sup>o</sup> C odpowiadający dysocjacji CaCO<sub>3</sub>.

Tabela 12

Odległości międzypłaszczyznowe dla próbek materiału I i III

Lp.	d( A)		J/J <sub>o</sub>		Faza	
	III	I	III	I	III	I
1.00	3,851	3,859	5,0	8,8	K	K
2.00	3,698	3,698	1,8	1,8	D	D
3.00	3,035	3,035	65,3	66,0	K	K
4.00	2,889	2,889	100,00	100,00	D	D
5.00	2,849	2,852	13,0	3,0	K	K
6.00	2,794	2,794	1,4	2,0	W	W
7.00	2,676	2,677	2,4	2,1	D	D
8.00	2,542	2,542	4,1	4,1	D	D
9.00	2,485	2,485	5,9	6,0	K	K
10.00	2,430	2,430	2,3	2,5	M	M
11.00	2,407	2,405	5,3	6,0	D	D

cd. tabeli 12

12.00	2,277	2,275	7,5	8,0	K	K
13.00	2,195	2,108	4,1	4,4	D	D
14.00	2,107	2,087	21,4	21,5	M	M
15.00	2,089	2,087	12,0	12,5	K	K
16.00	2,066	2,066	1,9	2,0	D	D
17.00	2,018	2,020	1,9	2,0	D	D
18.00	1,929	1,930	3,7	4,0	K	K
19.00	1,917	1,920	8,9	9,0	K	K
20.00	1,911	1,912	8,1	8,1	K	K
21.00	1,876	1,880	8,6	8,7	K	K
22.00	1,805	1,809	4,0	4,0	D	D

Oznaczenie poszczególnych faz: K - kalcyt, D - dolomit, W - tlenek wapnia, M - tlenek magnezu.

Do badań mikroskopowych użyto mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego typu Jenapol, stosując powiększenia 100,200 X.

W celu oznaczenia składu chemicznego cząstek i obserwacji ich morfologii wykonano badania metodą elektronowej mikroskopii skaningowej i analizy w mikroobszarze. Wykonano preparaty proszkowe i naparowano węglem. Badania wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego Jeol 5200 i mikroanalizatora EDS LINK exl.

Na podstawie wykonanych analiz stwierdzono w badanych preparatach obecność mikroskopowych, poza innymi cząstkami mineralnymi, pojedynczych cząstek o cechach morfologicznych wydłużonych blaszek i włókien. Wśród nich widoczne są głównie łuseczkowe i włókniste oraz płytkowe agregaty o cechach optycznych charakterystycznych dla faz magnezowych (brucyt). Są one niezbyt długie, często szerokie wstęgowe lub w postaci łuskowych, czasem sferolitowych skupień. Cechy morfologiczne, pomimo że zbliżone nieco do włókien azbestowych (wydłużone formy cząstek), a przede wszystkim ich cechy optyczne wykluczają azbestopodobne pochodzenie.

Obserwacje wykonane przy użyciu mikroskopu skaningowego potwierdziły obecność w próbce cząstek w postaci wstęg i włókien. Analizy w mikroobszarze obserwowanych cząstek wskazują na obecność Mg i Ca - jako składników głównych.

### Ocena przydatności materiałów dolomitowych

Biorąc pod uwagę skład chemiczny, mineralny, granulometryczny, jak również ilość i charakter domieszek chemicznych, należy traktować materiały dolomitowe z Zakładu Nietypo-

wej Produkcji Małotonażowej i Prototypów przy Instytucie Metali Nieżelaznych Oddział Legnica jako materiał o zróżnicowanych cechach fizykochemicznych. Stąd też metody zagospodarowania omawianych materiałów powinny uwzględniać dużą zmienność właściwości materiałów dolomitowych.

Podstawowym składnikiem jest kalcyt oraz nierozłożony w trakcie procesu wytwarzania hydrocleanitu - dolomit - Ca, Mg(CO<sub>3</sub>). Ponadto magnez występuje jako tlenek magnezu, będący produktem pierwszego etapu rozkładu dolomitu, który przebiega według reakcji:



W wszystkich badanych materiałach stwierdzono obecność nieznaczących ilości tlenku wapnia, z wyjątkiem materiału pochodzącego z partii II. W próbkach pochodzących z tej partii występował wodorotlenek wapnia, produkt powstały wyniku związania wody (wilgoci) przez tlenek wapniowy. Udział tej fazy w powyższym materiale dolomitowym jest stosunkowo wysoki i wynosi ponad 10 % wag. Częściowy rozkład dolomitu w procesie wytwarzania hydrocleanitu przyczynia się do podkoncentrowania domieszek. Ogólnie poziom domieszek w badanych materiałach dolomitowych nie przekracza dopuszczalnych wartości, określonych przez odpowiednie normy.

Z analizy charakterystyki fizykochemicznej powyższych materiałów dolomitowych wynika, że omawiane produkty mogą być wykorzystane jako dodatek do pasz lub w rolnictwie do odkwaszania gleb z jednoczesnym wprowadzaniem do nich cennego składnika nawozów, jakim jest magnez. Jednakże niezależnie, który z kierunków byłby preferowany, to materiały dolomitowe z produkcji hydrocleanitu muszą spełniać dodatkowe kryterium, a mianowicie cechować się niskim poziomem zawartości metali ciężkich. Według wytycznych Instytutu Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach zawartość poszczególnych metali ciężkich w produktach nawozowych nie powinna przekraczać następujących wartości:

- miedź - 0,080 %
- kadm - 0,003 %
- ołów - 0,1 %
- nikiel - 0,02 %
- chrom - 0,1 %

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 11, zawartości metali ciężkich w badanych materiałach dolomitowych są znacznie niższe w porównaniu z wartościami granicznymi, podanymi powyżej. Przykładowo niski jest poziom zarówno miedzi, jak i cynku, które w takich ilościach stanowią pożyteczne mikroelementy nawozów.

Stosowanie powyższych materiałów dolomitowych jako dodatku do pasz wymaga spełnienia jeszcze bardziej rygorystycznych warunków. Według normy obowiązującej w Krakowskich Zakładach Przemysłu Nieorganicznego "Bonarka", producenta fosforanów paszowych, maksymalna dopuszczalna zawartość ołowiu, jak i arsenu wynosi po 0,008 %. Zgodnie z danymi zamieszczonymi w normie BN - 84 9164 - 23 graniczna zawartość ołowiu wynosi 0,003%, natomiast arsenu 0,001%. Wymogów tych nie spełnia materiał dolomitowy (II partia materiału), ponieważ w powyższym materiale stwierdzono zawartość ołowiu wyższą, niż przewidują normy. W pozostałych badanych próbkach zawartości metali ciężkich nie przekraczają maksymalnych dopuszczalnych wartości i dlatego materiały te mogą być wykorzystane jako komponent pasz.

## LITERATURA

1. Surowce mineralne świata, WG, Warszawa 1974.
2. Karwacki A.: Gosp. Sur. Mineral. 3 - 4, 2 1986.
3. Kaczmarek B., Kowalski Z., Pilecki M. Chemik 7/8.

Recenzent: Doc. dr inż. Jerzy Iskra

Wpłynęło do Redakcji 30.09.1996 r.

## Abstract

The aim of this work was to determine the physicochemical properties of non useable residue obtained in the process of hydrocleanite production which is utilised for treatment of surface and underground water. This waste is non recyclable in the process of hydrocleanite production. Investigations presented in the paper were aimed for the utilisation of this waste material.

The physicochemical properties of this material were determined basing on mineralogical, chemical, thermal and granulometric measurements. Three inspection lots of the waste originated from The Atypical and Low-tonnage Production Plant in Non Ferrous Institute - Legnica Division were examined.

Taking into account the results of experiments one can state that this waste has non uniform physicochemical properties. The methods of utilisation of this material should thus take this fact into consideration. The physicochemical properties of the tested material showed that it may be used as a additive to feeds or in agriculture as a fertiliser for deacidification soils and as a carrier of magnesium.