

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DODIPLOMSKI STUDIJ  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO I TEHNOLOGIJA

**Hana Skopal**

**MIKROVALNO POTPOMOĞNUTO USITNJAVANJE**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Gordana Matijašić, docent

Članovi ispitne komisije:  
dr. sc. Antun Glasnović, redoviti profesor  
dr. sc. Gordana Matijašić, docent  
dr. sc. Ljubica Matijašević, redoviti profesor

Zagreb, svibanj 2011.

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

# MIKROVALNO POTPOMOGNUTO USITNJAVANJE

## SAŽETAK

Proces usitnjavanja prvi je korak većine procesnih postrojenja koja se bave obradom materijala. Prethodna mikrovalna obrada materijala jedan je od potencijalnih načina za smanjenje energije potrebne za proces usitnjavanja s kojim se lakše dolazi do vrijednih materijala sadržanih u rudama, smanjenja troškova procesa i negativnog utjecaja procesa obrade na okoliš.

U okviru ovog rada istražen je utjecaj prethodne mikrovalne obrade troske na proces usitnjavanja kroz kinetičke parametre usitnjavanja te utrošak energije u procesu s predobradom i bez nje. Istraživanje je provedeno na uzorcima troske početne veličine 2-4 mm podijeljenim na 7 veličinskih intervala (M1-M7) koji su zasebno usitnjavani u planetarnom mlinu, sa i bez prethodne mikrovalne obrade. Na temelju eksperimentalnih podataka određene su funkcije selekcije te je prikazana njihova ovisnost o vremenu usitnjavanja i veličini čestica.

Dobiveni rezultati ukazuju na nelinearnu ovisnost promjene masenog udjela neusitnjene troske s vremenom te na pomak prema nižim vrijednostima u slučajevima mikrovalne predobrade. Kod mikrovalno obrađenih intervala uočeno je povećanje vrijednosti specifične brzine loma osobito u prvih nekoliko minuta usitnjavanja. Provedbom mikrovalne predobrade uzoraka troske, postignuta ušteda energije u procesu usitnjavanja iznosila je od 1,37 % do 24 % što i dalje nije dovoljno da se kompenzira potrošnja energije potrebna za mikrovalno zagrijavanje.

**Ključne riječi:** usitnjavanje, mikrovalno zagrijavanje, populacijska bilanca, specifična brzina loma, funkcija selekcije, planetarni mlin, troska, mikrovalna pećnica

# MICROWAVE ASSISTED COMMINUTION

## SUMMARY

Most material processing plants use comminution as a first processing step. Microwave pre-treatment could potentially be used in processing plants as it provides economic advantages reducing energy consumption, environmental impact of materials being processed and improves the liberation of valuable minerals in ores.

The aim of this work was to investigate the effect of microwave assisted comminution of steel slag through comminution kinetics and comparison of energy consumption for both treated and untreated material. Steel slag samples were obtained by the separation from the initial sample size of 2-4 mm and discretized into seven size fractions (M1-M7). Microwave treated and untreated samples were ground separately in a planetary ball mill. Selection functions were derived from experimental data. Their dependence on particle size distribution and grinding time was shown in this study.

The results showed non-linear change of the unbroken material content in time, as well as decreased values for microwave treated samples. An increase in specific breakage rate was recorded for microwave treated samples, especially during first few minutes of grinding. The energy consumption for comminution was lower for microwave pretreated samples. Energy savings with material pretreatment were from 1,3 % to 23,9 %.

**Key words:** comminution, microwave heating, population balance, specific breakage rate, selection function, planetary ball mill, steel slag, microwave oven

Ovim putem želim se zahvaliti mentorici, dr. sc. Gordani Matijašić, doc. na usmjeravanju i pruženoj pomoći pri izradi ovoga rada. Od srca zahvaljujem na svom prenesenom znanju tijekom studija i svim korisnim uputstvima potrebnim za pisanje znanstvenih radova.

Također, želim zahvaliti i dr. sc. Krunoslavu Žižeku na nezamjenjivoj podršci i pomoći tijekom provedbe eksperimenta.

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2. 1. Troska .....	3
2. 2. Usitnjavanje .....	6
2. 3. Mikrovalno zračenje .....	9
2. 4. Pregled dosadašnjih istraživanja .....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	16
3. 1. Ispitivani sustav .....	16
3. 2. Uređaji .....	17
3. 2. 1. Mikrovalna pećnica .....	17
3. 2. 2. Kuglični mlin .....	18
3. 3. Određivanje specifične brzine loma .....	19
4. REZULTATI .....	20
5. RASPRAVA .....	27
6. ZAKLJUČAK .....	30
7. SIMBOLI .....	31
8. LITERATURA .....	32

## 1. UVOD

U današnje vrijeme rastućeg životnog standarda, ubrzanog tehnološkog napretka te velikog razvoja u raznim područjima industrije, sve je veća potreba za dobrim poznavanjem materijala, pronalaženjem novih te time i detaljnim istraživanjima na tom području. To spada u jedan od najznačajnijih inženjerskih zadataka prilikom izvedbe projekata. Ekonomska kriza, porast štetnosti različitih vrsta industrije na okoliš, a time i rast negativnih utjecaja na zdravlje i život čovjeka, zahtijevaju razvoj i korištenje materijala boljih svojstava koji maksimalno umanjuju negativne aspekte proizvodnje, smanjuju energetske gubitke i pritom su ekonomični. Materijali na bazi željeza te njihova proizvodnja i potrošnja predvode u odnosu na ostale materijale. Tako je npr. korištenje željeznih materijala, posebice čelika, peterostruko<sup>1</sup> u odnosu na ostale tehničke materijale.

Sva procesna postrojenja koja se bave obradom materijala, uz iznimku onih koji obrađuju pijesak, koriste usitnjavanje kao prvi korak. Svake se godine miniraju milijuni tona mineralnih ruda, od kojih se većina treba smanjiti do veličine približno 200  $\mu\text{m}$  pri kojoj se još uvijek mogu iskoristiti svojstva vrijednih minerala različitim metodama. Taj je proces vrlo neučinkovit, energetski intenzivan i zahtjeva vrlo skupa postrojenja, stoga industrija ima prijeke potrebe za velike promjene u samoj tehnologiji. Potrebna oprema za mljevenje vrlo je skupa te se procjenjuje da u procesnim postrojenjima za obradu minerala, 20 do 50 % početnog kapitala troši na sam proces mljevenja. Treća teorija usitnjavanja koju je 1952. postavio F. C. Bond predstavlja revolucionarnu teoriju koja omogućuje procjenu utrošene energije u procesu usitnjavanja, a koristi se još i danas. Bond je pri tome iznio svoje mišljenje o procesu usitnjavanja: "... to je iskorištavanje velike sile sa ekstremnom neuspješnošću... lomljenjem kamena metodama bez pritiska, potencijalne nagrade za gospodarstvo su toliko velike da je intenzivno istraživanje na tom području u skoroj budućnosti neizbježno".<sup>2</sup>

Od ranih godina 20-og stoljeća, predobrada mikrovalovima koristi se za toplinski lom ruda čime se umanjuje sama količina energije potrebna za usitnjavanje, lakše se dolazi do vrijednih minerala sadržanih u rudama i samim time dolazi do smanjenja troškova procesa<sup>3</sup>. Primjena mikrovalnog zračenja od velike je važnosti u industriji materijala, ponajviše zbog mogućeg postizanja različitih uvjeta obrade raznovrsnih materijala. Mikrovalna obrada, vrlo je kompleksan proces, prvenstveno multidisciplinarnan, stoga temeljito razumijevanje ovog procesa zahtjeva poznavanje različitih područja znanosti. Sam proces uključuje opremu

posebnog, elektromagnetskog dizajna, te poznavanje svojstava korištenog materijala od kojih se mnoge značajno mijenjaju s temperaturom. Zbog toga ovaj način obrade podrazumijeva veliko znanje iz područja tehničkih znanosti kako bi se bolje moglo predvidjeti kada i kako je potrebno koristiti mikrovalnu obradu za dobivanje najboljih rezultata, a kada se taj način obrade treba izostaviti.

Proces mikrovalne obrade predstavlja relativno novu tehnologiju, koja omogućuje nove pristupe za poboljšanje fizikalnih svojstava materijala. Pruža alternativu za dosad teško obradive materijale, smanjuje negativan utjecaj procesa obrade na okoliš, omogućuje ekonomsku korist uslijed smanjenja potrošnje energije, prostora i vremena te naposljetku ostavlja mogućnosti za proizvodnju novih materijala i mikrostruktura koje nije moguće postići drugim metodama<sup>4</sup>. Iako je korištenje mikrovalne tehnologije vrlo rašireno diljem svijeta, ponajviše u kućanstvima, te time odaje dojam jednostavnosti, ono zapravo predstavlja velik izazov prilikom primjene u industrijskim procesima, nerijetko popraćen neuspjehom upravo zbog svoje kompleksnosti.

U ovom radu ispitivan je utjecaj prethodne mikrovalne obrade troske na proces usitnjavanja. Utjecaj je promatran kroz kinetičke parametre usitnjavanja te utrošak energije u procesu s predobradom i bez nje. Troska, koja spada u otpadni materijal metalurške industrije, odabrana je kao zbog mogućnosti njezine primjene kao vrlo vrijedne sekundarne sirovine u različitim područjima industrije.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2. 1. Troska

Čelik je čvrsta otopina ugljika, silicija, kroma, mangana i ostalih elemenata u željezu. S ciljem poboljšavanja fizikalnih i mehaničkih svojstava, čeliku se dodaju razni elementi kao npr. nikel, volfram, molibden, mangan itd.<sup>1</sup>. U današnje vrijeme raste proizvodnja čelika u elektrolučnim pećima, a taj se proces sastoji od pripreme uloška, taljenja, oksidacije, rafinacije i legiranja te izvanpećne obrade taline.

Pri procesu taljenja, uvođenjem raznih dodataka koji reagiraju s oksidima nastalim oksidacijom primjesa, te međudjelovanjem taline i vatrostalnog materijala, koji čini unutrašnjost peći, nastaje troska. Troska pliva na površini materijala i štiti ga od oksidacijskog i redukcijskog djelovanja atmosfere. Količina nastale troske iznosi oko 2 tone po toni proizvedenog čelika<sup>5</sup>. Dio troske moguće je ponovno upotrijebiti u procesu taljenja dok se ostatak odlaže na odgovarajuća odlagališta.

Sastav troske vrlo je kompleksan, a čine ga mnoge oksidne komponente. Glavu podjelu troske čine: željezna troska (tu spadaju i viskopećna i čeličanska troska), neželjezna troska (dobivena proizvodnjom lakih i obojenih materijala) te ona dobivena u termoenergetskim postrojenjima kao i prilikom spaljivanja krutog otpada<sup>6</sup>. Kemijski sastav čelične troske čine složeni spojevi kalcijevih silikata, aluminosilikata i aluminoferit, sačinjeni od oksida kalcija, željeza, silicija, magnezija, aluminija i mangana.



**Slika 1.** Elektropećna troska (CMC Sisak d.o.o., Sisak)

Svojstva troske, modificiraju se i poboljšavaju metodama hlađenja<sup>7</sup> (gašenje vodom ili hlađenje na zraku). Dobivene promjene u strukturi troske omogućuju njezinu primjenu u drugim granama industrije kao sekundarne sirovine<sup>8</sup>.

Troska je svrstana u skupinu neopasnog otpada, te ju je moguće odlagati na odgovarajućim odlagalištima<sup>9</sup>. Taj postupak zahtjeva velike površine i vrlo je skup, stoga su nužna istraživanja na tom području kako bi se troska maksimalno i učinkovito koristila kao sekundarna sirovina i time iskoristili svi njezini potencijali.

Poznati su podaci o korištenju troske kroz povijest. U Njemačkoj je već 1589. korištena pri izradi topovskih kugli, zatim u industriji cementa, te naposljetku za izradu ojačanog betona. U Engleskoj nailazi na primjenu u proizvodnji streljiva dok se u novije vrijeme u Japanu upotrebljava za proizvodnju opeke.<sup>10-13</sup>

U prošlosti, najviše je bila korištena visokopećna troska zbog velike dostupnosti dok se čeličanska troska počinje koristiti sredinom 19. st. Početkom 20. st. bilježi se početak i razvoj korištenja čeličanske troske kao sekundarne sirovine u raznim granama industrije.

Povećana potražnja za upotrebom čeličanske troske u Hrvatskoj povećava se prestankom proizvodnje sirovog željeza, time i smanjenjem dostupnosti visokopećne troske, i povećanom proizvodnjom čelika elektropećnim postupkom.

Proizvedena količina čeličanske troske u svijetu od 2000. do 2008. kretala se između 85 i 134 milijuna tona godišnje<sup>14</sup>. Procijenjeno je da je u Europskoj Uniji, u istom razdoblju, proizvedeno oko 28 do 29 tona visokopećne troske godišnje, dok je za isti vremenski period količina proizvedene čeličanske troske iznosila između 19 i 21 milijun tona<sup>15</sup>.

**Tablica 1.** Najčešće primjene visokopećne i čeličanske troske<sup>16</sup>

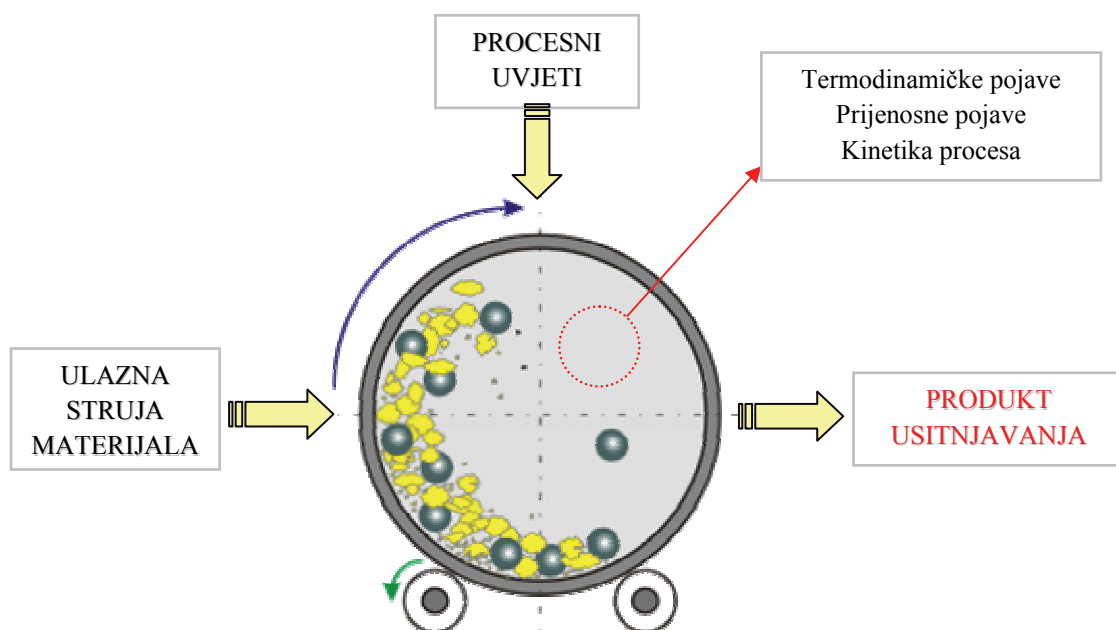
Primjena troske	Područje primjene				
	Graditeljstvo	Uređenje odlagališta otpada	Održavanje riječnih korita i morske obale	Ostala industrija	Poljoprivreda
Agregat u cestogradnji (asfaltne mješavine, nosivi slojevi)	x				
Agregat u industriji cementa i betona				x	
Sipina (sprječavanje poledice u zimskim uvjetima)	x				
Uređenje nasipa i obala rijeka	x		x		
Stabilizirani nosivi slojevi (sprječavanje erozije)	x		x		
Uređenje morskih luka i obala	x		x		
Nosivi sloj od zrnatog materijala	x				
Nasipanje neasfaltiranih cesta i putova	x				
Željeznički nasipi	x				
Neutraliziranje otpadnih voda rudarske industrije	x		x		
Agrotehničke mjere (reguliranje pH tla, donor Ca i sl.)					x
Granulirana ispuna (posteljice) kod polaganja cjevovoda, nasipanje neasfaltiranih parkirališta i sl.	x				
U čeličanama kao topitelj			x	x	
Pokrivanje otpada na odlagalištima		x			
Nasipni materijali (krajobrazna arhitektura)	x				
Ispuna za drenaže	x				
Pokrivalo krovova				x	
Punilo (boje, polimerni materijali, adhezivna sredstva)				x	
Mineralna vuna (izolacijski materijali)				x	

## 2. 2. Usitnjavanje

Postupak kojim se mijenja stanje disperznosti čvrstih sustava naziva se usitnjavanje. Proces se može provoditi drobljenjem i mljevenjem, a u oba slučaja svodi se na smanjene veličina čestica. Mljevenje se najčešće koristi pri usitnjavanju sitnijih čestica te se može provoditi mokrim i suhim postupkom, dok se drobljenje najčešće provodi samo suhim postupkom.

Proces usitnjavanja nailazi na velike primjene u raznim granama industrije zbog pozitivnih učinaka koje pruža, prvenstveno dobivanje finijih čestica, a moguće je i dobivanje novih materijala te poboljšanje kvalitete postojećih proizvoda. Tako je usitnjavanje postalo jedan od učestalijih procesa prilikom proizvodnje i prerade mineralnih sirovina, farmaceutskih proizvoda, papira, hrane, kemikalija i sl.

Svojstva nastalog proizvoda ovise o svojstvima ulazne struje materijala (veličina čestica, tvrdoća materijala, raspodjela veličina čestica) te o procesnim uvjetima (broj okretaja mlina, broj tijela za usitnjavanje te njihove karakteristike).



Slika 2. Shematski prikaz uvjeta koji određuju svojstva proizvoda usitnjavanja

Opis kinetike usitnjavanja temelji se na populacijskim bilancama<sup>17</sup> koje se modificiraju prema uvjetima provedbe procesa. Poznavanje kinetičkih parametara omogućuje predviđanje raspodjele veličina čestica nakon određenog vremena usitnjavanja.

One prikazuju promjenu gustoće populacije jedinki istog promatranog svojstva. Modificiranjem populacijske bilance za uvjete diskontinuiranog procesa u kojem se promatra

samo jedno svojstvo, veličina čestica, te uz pretpostavku idealnog miješanja u mlinu, metodom diskretizacije dolazi se do najjednostavnijeg modela populacijske bilance tzv. bilance "veličina – masa":

$$\frac{dw_i(t)}{dt} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} b_{i,j} \cdot S_j \cdot w_j(t) - S_i \cdot w_i(t) \quad i > j \quad (1)$$

Pri čemu je:

$w_i(t)$  - udio čestica veličine  $i$  u vremenu usitnjavanja  $t$

$S_i$  - specifična brzina loma čestica veličine  $i$  (funkcija selekcije)

$b_{i,j}$  - udio čestica veličine  $i$  dobivenih lomom čestica veličine  $j$  (funkcija raspodjele produkata loma).

Rješavanje jednadžbe (1) podrazumijeva prethodno poznavanje kinetičkih parametara, funkcije selekcije i funkcije raspodjele produkata loma. Navedene funkcije određuju se eksperimentalno.<sup>17</sup>

Najčešće metode određivanja funkcije selekcije su<sup>18,19</sup>:

- metoda jednoveličinskih intervala u kojoj se prati gubitak materijala iz početnog  $j$  intervala
- metoda radioaktivnog obilježavanja pri kojoj se prati put čestice kroz veličinske razrede prilikom procesa usitnjavanja.

U praksi se, zbog jednostavnosti provedbe, najčešće primjenjuje metoda jednoveličinskih<sup>18,19</sup> intervala čiji se postupak temelji na podjeli uzorka na uske veličinske intervale pri čemu je omjer gornje i donje granice intervala  $\sqrt{2}$  ili  $\sqrt[4]{2}$  prema ASTM normiranju sita. Intervali se zasebno usitnjavaju pri čemu se prati promjena udjela neusitnjenog materijala početnog intervala  $j$  u vremenu.

Metodom jednoveličinskih intervala populacijska bilanca gubi prvi član koji predstavlja nastajanje čestica, te se brzina nestajanja čestica iz početnog intervala određuje izrazom:

$$\frac{dw_i(t)}{dt} = -S_i \cdot w_i(t) \quad (2)$$

Integriranjem po vremenu uz pretpostavku da funkcija selekcije ne ovisi o vremenu, dobije se izraz:

$$w_i(t) = w_i(0) \cdot \exp(-S_i \cdot t) \quad (3)$$

Logaritmiranjem se jednadžba (3) prevodi u linearni oblik te postaje temelj za određivanje specifične brzine loma čestica u procesu prvoga reda:

$$\ln w_i(t) = \ln w_i(0) - S_i \cdot t \quad (4)$$

Budući da se, prema metodi jednoveličinskih intervala, prije usitnjavanja sve čestice nalaze u početnom intervalu  $i$ ,  $w_i(0) = 1$ , jednadžba (4) prelazi u najjednostavniji oblik jednadžbe pravca čiji koeficijent smjera predstavlja vrijednost specifične brzine loma:

$$\ln w_i(t) = -S_i \cdot t \quad (5)$$

U slučaju kada kinetika procesa odgovara procesu drugoga reda, smanjenje specifične brzine loma opisuje se polinomnom funkcijom drugoga reda<sup>20</sup>.

$$w_i(t) = w_i(0) \cdot \exp(-At - Bt^2) \quad (6)$$

gdje su  $A$  i  $B$  konstante ovisne o procesnim uvjetima.

Specifična brzina loma tada ovisi o vremenu, a njezina vrijednost može ukazivati na ubrzavanje ili usporavanje procesa uzrokovano različitim čimbenicima.

Faktor promjene,  $\kappa$ , omogućuje definiranje stupnja promjene specifične brzine loma početnog veličinskog intervala, a određuje se iz izraza:

$$\kappa = \frac{S_i(t)}{S_i(0)} \quad (7)$$

$S_i(t)$  - trenutna vrijednost specifične brzine loma u vremenu  $t$

$S_i(0)$  - početna vrijednost specifične brzine loma u vremenu 0, odgovara vrijednosti konstante  $A$  iz jednadžbe (6).

Iz izraza (4) i (6) slijedi:

$$-\frac{d[\ln w_i(t)]}{dt} = -S_i = A + 2 \cdot B \cdot t \quad (8)$$

Vrijednosti faktora promjene ukazuju na odstupanje od kinetike procesa prvoga reda:

- $\kappa = 1$  proces usitnjavanja prvoga reda
- $\kappa > 1$  proces usitnjavanja s izraženim efektom ubrzanja
- $\kappa < 1$  proces usitnjavanja s izraženim efektom usporavanja

### 2. 3. Mikrovalno zračenje

Mikrovalno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje raspona frekvencije od 300 MHz do 300 GHz<sup>4</sup>, a opisuje se kao struja fotona koja putuje u obliku vala.

Elektromagnetski val opisuje se pomoću valne duljine i frekvencije koji su povezani sa brzinom svjetlosti u vakuumu slijedećim izrazom:

$$c = f \cdot \lambda \quad (9)$$

gdje je  $c$  – brzina svjetlosti ( $2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$  u vakuumu)

$f$  – frekvencija, Hz

$\lambda$  – valna duljina, m

Povećanjem frekvencije, povećava se i energija nošena valovima, stoga mikrovalovi kao dio elektromagnetskog spektra, nose relativno malu količinu energije s obzirom na ostale vrste valova. Unatoč tome, oni su pogodan oblik zračenja za zagrijavanje zbog svog svojstva dubokog prodiranja u materijale i velikog otpuštanja energije.

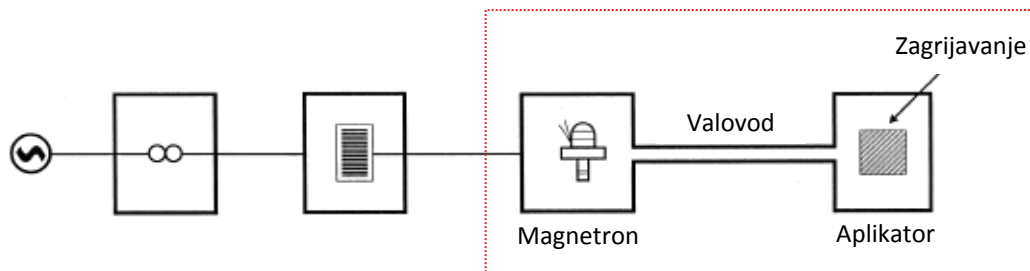
Industrijska obrada mikrovalovima, obično se postiže na frekvencijama izdvojenim za industrijsku uporabu, a to su 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz i 24,124 GHz<sup>4</sup>. Istraživanjima je pokazano da predobrada mikrovalovima ima puno prednosti u odnosu na konvencionalne metode zagrijavanja. Neke od tih prednosti su brzo i volumetrijsko zagrijavanje mikrovalno osjetljivih mineralnih zrna na temperature puno više od onih dobivenih konvencionalnim metodama zagrijavanja, dovodeći do povećanja unutrašnjeg pritiska i učinkovitijeg loma samih čestica. Fitzgibbon i Veasey su 1990. godine u svojim istraživanjima ustanovili da uslijed zagrijavanja mikrovalovima, na graničnoj površini zrna dolazi do nastajanja pritiska induciranog različitim zagrijavanjem, te da to može dovesti do selektivnog izdvajanja vrijednih minerala.<sup>3</sup>

Za razliku od klasičnih metoda zagrijavanja, velika prednost mikrovalnog zagrijavanja je u tome što se niti jedan dio energije ne gubi u rasuto zagrijavanje, te se zbog toga ovaj način selektivnog zagrijavanja izdvaja ispred ostalih<sup>21</sup>. Osim toga, ono omogućuje brže zagrijavanje, bolju kontrolu procesa, smanjenu veličinu opreme i otpada bez direktnog kontakta između materijala koji se grije i grijače površine.

Za procese mikrovalnog zagrijavanja koriste se uređaji čije sastavne dijelove čine<sup>22</sup>:

- izvor energije
- magnetron

- aplikator (šupljina)
- valovod (engl. waveguide) - služi za transport mikrovalova sa generatora na aplikator



Slika 3. Dijelovi sustava za mikrovalno zagrijavanje<sup>22</sup>

Postoji više različitih tipova uređaja koji se koriste u industrijskim procesima, a glavnu podijelu čine šaržni i kontinuirani uređaji za mikrovalno zagrijavanje<sup>22</sup>.

Šaržni tip uređaja za mikrovalno zagrijavanje vrlo je sličan mikrovalnoj pećnici korištenoj u kućanstvima, prvenstveno po tome što se radni materijal postavlja na metalni aplikator (pećnicu) za zagrijavanje i po završetku procesa vadi iz uređaja. Takav uređaj korišten je pri izvedbi ovog eksperimenta.

Kontinuirani tip uređaja za mikrovalno zagrijavanje sastoji se od pokretne trake koja služi za pomicanje materijala duž pećnice tijekom zagrijavanja.

## 2. 4. Pregled dosadašnjih istraživanja

Kako bi detaljnije istražili utjecaj mikrovalova na minerale i njihovo ponašanje pri zagrijavanju, Chen i ostali autori<sup>23</sup> izložili su četrdeset minerala mikrovalnom zračenju. Zaključili su da se većina minerala može podijeliti u dvije grupe. U prvu spadaju oni minerali kod kojih se generira vrlo malo topline pri čemu svojstva minerala ostaju nepromijenjena zbog njihovog svojstva da propuštaju ili potpuno reflektiraju mikrovalno zračenje. U drugu skupinu spadaju oni minerali koji su ili toplinski postojani ili se raspadaju u novi produkt pri čemu se generira znatna količina topline.

Rezultati ukazuju na to da većina silikata, karbonata i sulfata, neki oksidi i sulfidi spadaju u prvu skupinu. Metalni oksidi, hematit i magnetit spadaju u drugu skupinu, ali su termički stabilni, dok većina sulfida i arsenida također spada u drugu grupu međutim najčešće dolazi do njihovog taljenja prilikom zagrijavanja.



Dakle, ponašanje minerala uvelike ovisi o njihovom sastavu. Npr. kada je željezo korišteno kao supstituent za cink u cinkovom sulfidu, dobiveni visoko željezni sulfid postaje mikrovalno osjetljiviji. Tako je iz istraživanja koja su proveli Bhimarao et al.<sup>23</sup> ustanovljeno da mikrovalovi selektivno ozračuju željezne sulfide i grafitni ugljik kada su prisutni u ZnS i time povećavaju mogućnost oslobađanja vrijednih sastojaka.

Tavares i King<sup>3</sup> (1996) proveli su eksperimente na rudama željeza i titana koje su za usporedbu zagrijavali konvencionalnim metodama i niskoenergetskim mikrovalnim zagrijavanjem korištenjem male ulazne snage ~ 1,2 kW. Usporedbom pojedinačnih funkcija raspodjele produkata loma, uočili su da toplinska obrada rezultira pomakom vrijednosti funkcija loma kod većih čestica prema manjim vrijednostima, bez povećanja udjela sitnijih čestica. Kod mikrovalno tretiranih rude ova promjena funkcije loma prema manjim vrijednostima još je izraženija. Mikrofotografije mikrovalno tretiranih željeznih ruda, na kojima se uočava povećanje loma na granici zrna za 50 %, upućuju na poboljšanje oslobađanja vrijednih minerala njihovim zagrijavanjem.

Yanmin Wang i Eric Forssberg<sup>24</sup> svoja su istraživanja posvetili utjecaju predobrade mikrovalovima na procese suhog usitnjavanja te oslobađanja vrijednih minerala. U njihovom radu istraživana je utjecaj različitih intenziteta snage mikrovalova na proces, vrijeme izloženosti mikrovalovima te sposobnosti usitnjavanja pojedinih materijala. Rezultati upućuju na to da početna veličina čestica ima značajnu ulogu za odvijanje procesa. Za procjenu mogućnosti usitnjavanja suhих predobrađenih i neobrađenih uzoraka mikrovalnim i konvencionalnim metodama zagrijavanja, korišten je tzv. Bondov kuglični mlin. Temperatura materijala određena je neposredno nakon završenog mikrovalnog zagrijavanja, te je uzorak smješten u posudu mlina i usitnjavan određeni period. Rezultati su pokazali da je mikrovalna predobrada kod suhog usitnjavanja djelomično učinkovita samo za intervale većih čestica (4,75 do 9,50 mm). Veći udio sitnijih čestica dobiven je suhim usitnjavanjem predobrađenog ulaznog materijala. Međutim, mikrovalna energija ima beznačajan utjecaj na čestice veličina manjih od 4,75 mm. To bi moglo biti direktno povezano sa promjenom temperature, ukazujući na stopu prijenosa topline apsorpcijom mikrovalova. Temperatura mikrovalno predobrađenih materijala povećava se s veličinom čestica. Smanjenjem veličine čestica, raste utjecaj konduktivnog prijenosa topline koji se očituje u smanjenom temperaturnom gradijentu. Pokazalo se da je veličina čestica također od velikog značaja za apsorpciju zračenja. Prema njihovom objašnjenju, učinci prijenosa topline, promjene u apsorpciji mikrovalova i faktori

gubitaka pojavljuju se sa promjenom temperature. Količina prenesene topline od čestice do njene okoline obrnuto je proporcionalna veličini same čestice. S obzirom da je faktor apsorpcije mikrovalova manji pri nižim temperaturama, ukupna apsorpcija mikrovalne energije manja je za čestice manjih veličina. Za bolje razumijevanje utjecaja mikrovalova na stupanj usitnjavanja korisno je kvantitativno izraziti kinetičke parametre.

Kingman i grupa autora<sup>25</sup> (2003) su u svojim istraživanjima provedenih na bakar karbonatitnoj rudi, identificirali režime kod kojih se postiže najveći učinak mikrovalova. Zagrijavanje uzorka provedeno je pri snazi od 10,5 kW u periodu od samo pola sekunde u tzv. *single-mode* šupljini. Rezultati su pokazali da i uz kratkoročno izlaganje mikrovalovima (~ 0,5 s), postoji granična vrijednost ulazne snage iznad koje dolazi do "oštećenja" materijala. Upotrebom mikrovalne energije do 1 kW h t<sup>-1</sup> energija potrebna za usitnjavanje smanjila se za 30 %.

Upotreba mikrovalne energije svakako pokazuje razne beneficije za učinkovitije usitnjavanje različitih ruda, stoga je logično da će se specifična potrošnja energije za vrijeme procesa usitnjavanja, također smanjiti. Nedavna istraživanja pokazala su da se prilikom mikrovalnog zagrijavanja grafitne rude, može postići ušteda energije od 35 %<sup>23</sup>.

Specifična energija koju je potrebno utrošiti za proces usitnjavanja određuje se iz Bondovog radnog indeksa<sup>26</sup> prema propisanoj proceduri.

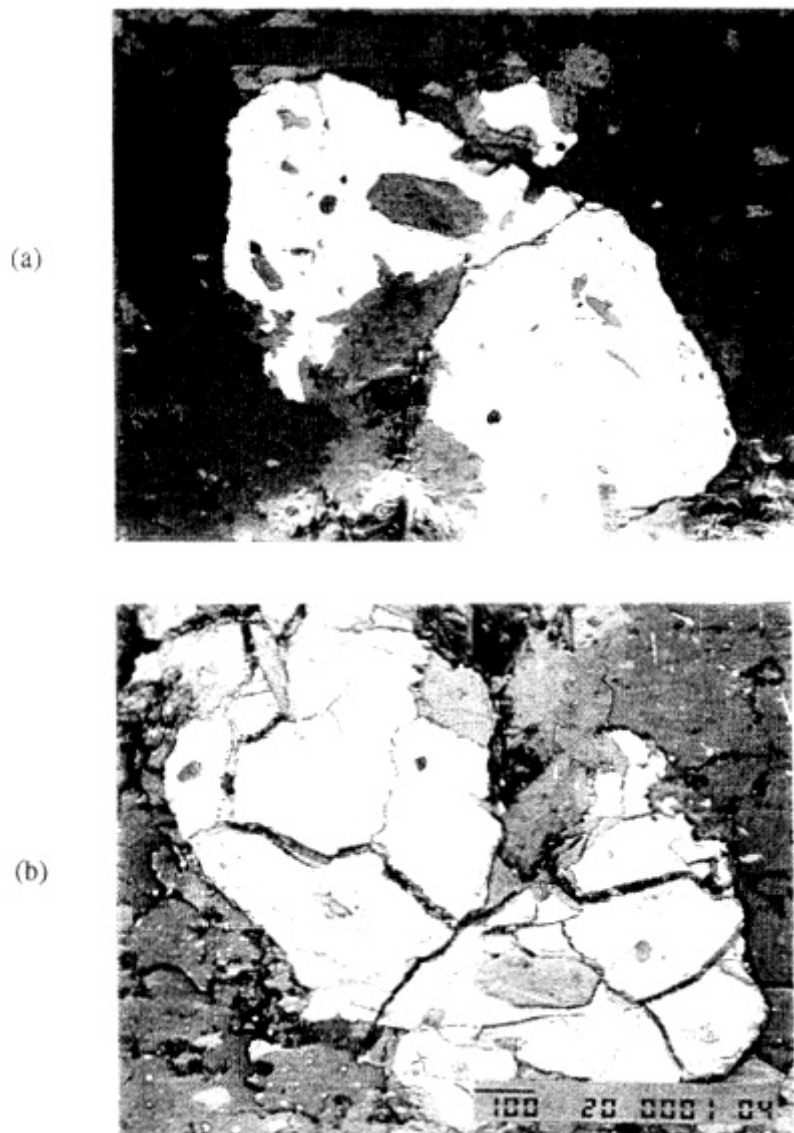
Utjecaj mikrovalnog zračenja na Bondov radni indeks nekih ruda prikazan je u tablici 3.

**Tablica 2.** Utjecaj mikrovalnog zagrijavanja različitih ruda na Bondov radni indeks<sup>23</sup>

Vrsta rude	Obrada	Temperatura, °C	$W_i$ , kWh/t
Magnetit (Michigan)	Neobrađen	–	14,74
	Mikrovalno zagrijan	840 °C	11,59
Hematit (martit)	Neobrađen	–	16,26
	Mikrovalno zagrijan	940 °C	14,65
Hematiti (sjajan/"specular")	Neobrađen	–	8,62
	Mikrovalno zagrijan	840 °C	6,58
Takonit	Neobrađen	–	13,15
	Mikrovalno zagrijan	880 °C	10,76
Grafitna ruda	Neobrađen	–	12,90
	Mikrovalno zagrijan	350 °C	9,40
Boksitna ruda	Neobrađen	–	11,00
	Mikrovalno zagrijan	350 °C	6,50
Kromitna ruda	Neobrađen	–	10,70
	Mikrovalno zagrijan	350 °C	9,80

Podaci u tablici jasno ukazuju da se mikrovalnim zagrijavanjem ruda, potrošnja električne energije potrebne za usitnjavanje smanjuje uslijed ubrzanog i selektivnog zagrijavanja minerala u rudama. Ustanovljeno je da pukotine nastale na površini zrna rezultiraju većom površinskom izloženosti i lakšim oslobađanjem vrijednih minerala<sup>23</sup>.

Walkiewicz<sup>27</sup> je napravio vizualni prikaz mikrovalno zagrijvanih i neobrađenih uzoraka na kojem se jasno uočavaju pukotine na dodirnim površinama željeznih rudama koje su nastale uslijed ubrzanog mikrovalnog zagrijavanja.



**Slika 4.** Mikrofotografija rude pirita (a) neobrađeni uzorak (b) mikrovalno obrađeni uzorak; vidljive pukotine unutar materijala. Svjetlija komponenta je pirit, a tamnija kvarc; uvećanje 100×. {J. Walkiewicz, U.S. Bureau of Mines}<sup>27</sup>

Prilikom apsorpiranja mikrovalnog zračenja, uslijed nastanka toplinskog naprezanja na mineralu nastaju mikropukotine vidljive na granicama zrna. Posljedica toga je veća podložnost materijala usitnjavanju čime sam proces dobiva velike ekonomske prednosti uslijed smanjenja potrošnje energije potrebne za provedbu procesa.

Walkiewicz et al.<sup>22</sup> (1988) ustanovili su da se procesom usitnjavanja troši 50 do 70 % ukupne energije u procesima obrade minerala. Energetska učinkovitost konvencionalnih metoda usitnjavanja je približno 1 %. Uspjeli su pokazati da se mikrovalnim predgrijavanjem željezne rude povećala učinkovitost procesa usitnjavanja od 9,9 % do 23,9 %. Unatoč tome, porast učinkovitosti i dalje nije dovoljno velik da kompenzira potrošnju energije potrebnu za mikrovalno zagrijavanje.

Energija utrošena u procesu usitnjavanja može se procijeniti na temelju Bondovog izraza. Budući da je Bondova metoda određivanja radnog indeksa vrlo dugotrajan i zahtjevan proces koji iziskuje velike količine materijala, često se kao alternativno rješenje uzima Berry i Bruce<sup>28</sup> metoda. Ova metoda zahtijeva referentni materijal poznatog Bondovog radnog indeksa. Referentni materijal usitjava se određeno vrijeme, te se bilježi potrošnja energije. Nakon toga, u istom se vremenskom periodu usitjava jednaka količina ispitivanog uzorka. Označi li se referentni uzorak sa  $R$ , a ispitivani sa  $T$  iz Bondove jednadžbe (10):

$$W = W_i \cdot \left( \frac{10}{\sqrt{x_{80,2}}} - \frac{10}{\sqrt{x_{80,1}}} \right) \quad (10)$$

slijedi:

$$W_R = W_T = W_{i,R} \cdot \left( \frac{10}{\sqrt{(x_{80,2})_R}} - \frac{10}{\sqrt{(x_{80,1})_R}} \right) = W_{i,T} \cdot \left( \frac{10}{\sqrt{(x_{80,2})_T}} - \frac{10}{\sqrt{(x_{80,1})_T}} \right) \quad (11)$$

Dakle, radni indeks ispitivanog uzorka ( $W_{i,T}$ ) određuje se na temelju izraza:

$$W_{i,T} = W_{i,R} \cdot \frac{\left( \frac{10}{\sqrt{(x_{80,2})_R}} - \frac{10}{\sqrt{(x_{80,1})_R}} \right)}{\left( \frac{10}{\sqrt{(x_{80,2})_T}} - \frac{10}{\sqrt{(x_{80,1})_T}} \right)} \quad (12)$$

$W_i$  - Bondov radni indeks

$x_{80,2}$  - veličina čestica nastalog produkta od koje je 80 % manjih

$x_{80,1}$  - veličina čestica ulaznog materijala od koje je 80 % manjih

Navedena metoda daje dobre rezultate kod većine ispitanih uzoraka. Osnovna prednost ove metode je da se standardna Bondova metoda mora provesti samo jednom kako bi se odredio radni indeks referentnog uzorka ( $W_{i,R}$ ). Kod istraživanja koja obuhvaćaju predobradu materijala mikrovalovima, kao referentni materijal najčešće se uzima neobrađeni, izvorni uzorak.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3. 1. Ispitivani sustav

Ispitivanje utjecaja mikrovalnog zračenja na proces usitnjavanja provedeno je na uzorcima elektropećne troske. Uzorak je dobiven iz čeličane CMC Sisak d.o.o., početnog veličinskog intervala čestica između 2 do 4 mm. Uzorak je pomoću sita, metodom jednoveličinskih intervala podijeljen na uske veličinske intervale u kojima je omjer gornje i donje granice sita  $\sqrt{2}$  prema ASTM normi.

**Tablica 3.** Svojstva početnih intervala uzoraka dolomita i elektropećne troske

	TROSKA
IZVOR	čeličana CMC Sisak d.o.o.
Gustoća, kg m <sup>-3</sup>	3490
Specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2,522
Kumulativni volumen pora, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	4,99 · 10 <sup>-3</sup>
Srednji promjer pora, nm	7,36
Tvrdoća po Mohsu	7
Bondov radni indeks, kWh t <sup>-1</sup> (29)	10,24

**Tablica 4.** Jednoveličinski intervali korišteni u eksperimentu; prikaz oznaka gornje i donje granice pojedinih veličinskih intervala

oznaka	granica intervala, μm
M1	1700-1180
M2	1180-850
M3	850-600
M4	500-355
M5	355-212
M6	212-150
M7	150-106

Iz svakog intervala odvagano je dva puta po 5 g uzorka od kojih je jedan podvrgnut mikrovalnom zagrijavanju prije procesa usitnjavanja, a drugi je usitnjavan neobrađen.

**Tablica 5.** Kemijski sastav troske

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bal.
mass %	33,22	10,86	1,66	13,09	6,18	29,64	5,35

## 3. 2. Uređaji

### 3. 2. 1. Mikrovalna pećnica

Predobrada materijala mikrovalovima provedena je u mikrovalnoj pećnici *Philips, Space cube 40, Whirlpool*.



**Slika 5.** Mikrovalna pećnica, Philips

Ovakav tip mikrovalne pripada šaržnom tipu uređaja za mikrovalno zagrijavanje. Uzorak se stavlja u pećnicu, zagrijava neko vrijeme te po završetku procesa vadi van. Postupak je proveden na način da je 5 g ispitivanog uzorka odloženo u staklenu čašu i položeno u mikrovalnu. Uzorak se tretirao mikrovalnim zračenjem 10 minuta nakon čega je izvađen te hlađen na sobnoj temperaturi. Nakon nekog kraćeg vremena u kojem uzorak biva ohlađen, ponovno je stavljen u mikrovalnu no ovoga puta na 20 minuta čime dolazimo do ukupnog vremena zagrijavanja pojedinog intervala mikrovalovima koje je iznosilo 30 minuta. Nakon toga proveden je proces usitnjavanja.

### 3. 2. 2. Kuglični mlin

Usitnjavanje je provedeno u planetarnom kugličnom mlinu naziva *Fritsch Pulverisette 6*.



Slika 6. Laboratorijski planetarni mlin, *Fritsch Pulverisette 6*

Mlin se sastoji od posude okomito postavljene na rotirajući disk u koju se stavlja uzorak sa tijelima za usitnjavanje, kuglicama. U ovom eksperimentu usitnjavalo se sa 1 kuglicom. Korištenjem planetarnog mlina smanjuje se vrijeme potrebno za provedbu procesa usitnjavanja zbog mogućnosti postizanja veće energije udara nastale zbog suprotne rotacije diska i posude za usitnjavanje.

Posuda se postavlja u kućište te se pričvršćuje sigurnosnim poklopcem kako bi se izbjegla mogućnost izmicanja posude iz ležaja uslijed velikih brzina vrtnje. U posudu se prvo stavlja kuglica nakon čega se dodaje uzorak.

Tablica 6. Karakteristike mlina

Materijal kuglice i posude	ahat
Volumen posude	10 ml
Broj okretaja	400 min <sup>-1</sup>
Promjer posude	2,5 cm
Promjer diska	13,2 cm
Promjer kuglice	12 mm
Broj kuglica	1
Omjer brzine posude i diska	0,82



Usitnjavanje veličinskih intervala provedeno je za svaki veličinski interval zasebno u vremenu od 3, 6, 9, 12, 15 i 20 minuta. Nakon svakog perioda usitnjavanja određen je udio neusitnjenog materijala u početnom intervalu, a potom je uzorak ponovno stavljen u mlin i usitnjava se sljedeće 3 minute. Postupak je ponavljan sve dok nije postignuto ukupno vrijeme usitnjavanja od 20 minuta. Isti postupak proveden je za mikrovalno obrađene i neobrađene uzorke.

### 3.3. Određivanje specifične brzine loma

Eksperimentalni podaci pokazali su da se promjena funkcije selekcije u vremenu, odnosno kinetika procesa može opisati kinetikom procesom dugoga reda pri čemu se koristi polinomna funkcija (6) koja logaritmiranjem, uz uvjet  $w_i(0)=1$  prelazi u oblik:

$$\ln w_i(t) = -A \cdot t - B \cdot t^2 \quad (13)$$

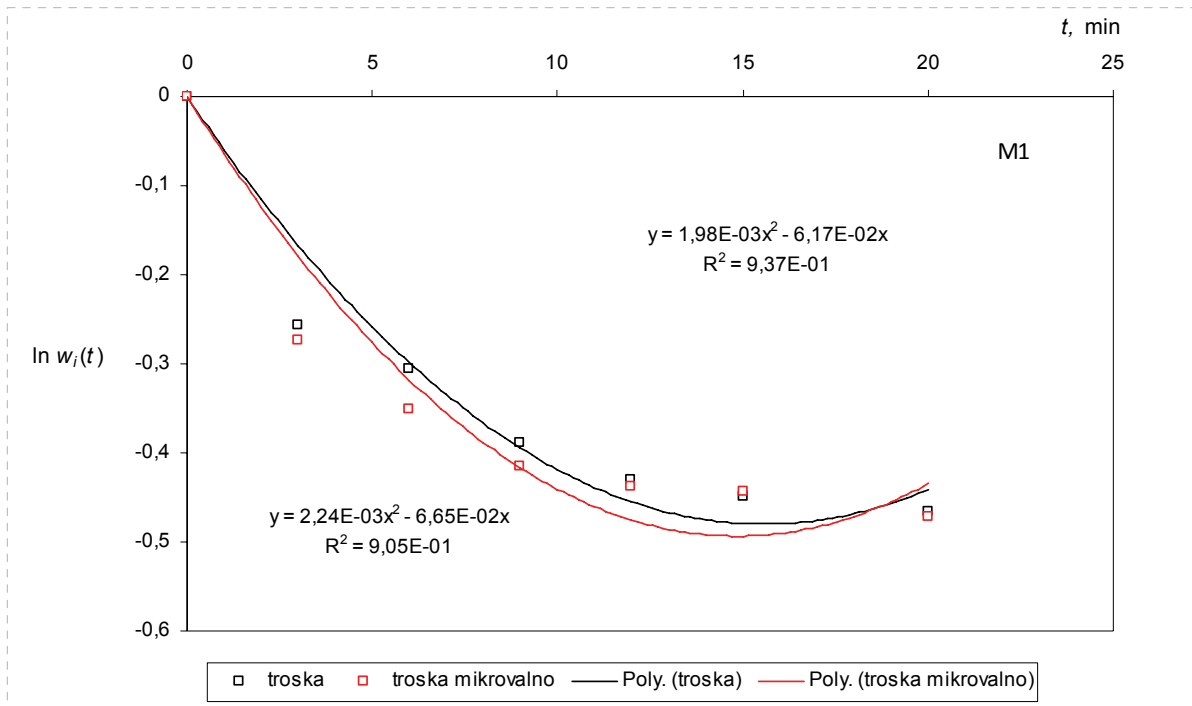
Uzme li se da je:

$$-\frac{d[\ln w_i(t)]}{dt} = -S_i(t) \quad (14)$$

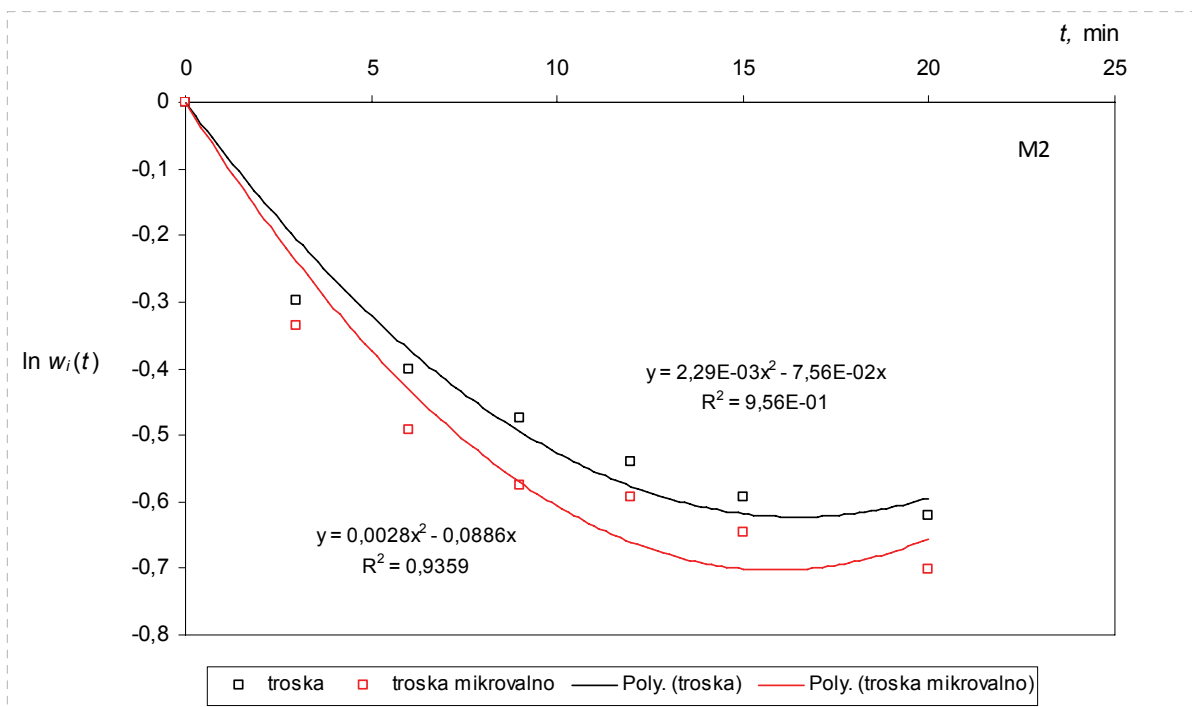
Slijedi da se funkcija selekcije može odrediti na temelju parametara A i B, iz sljedećeg izraza:

$$S_i(t) = A + 2 \cdot B \cdot t \quad (15)$$

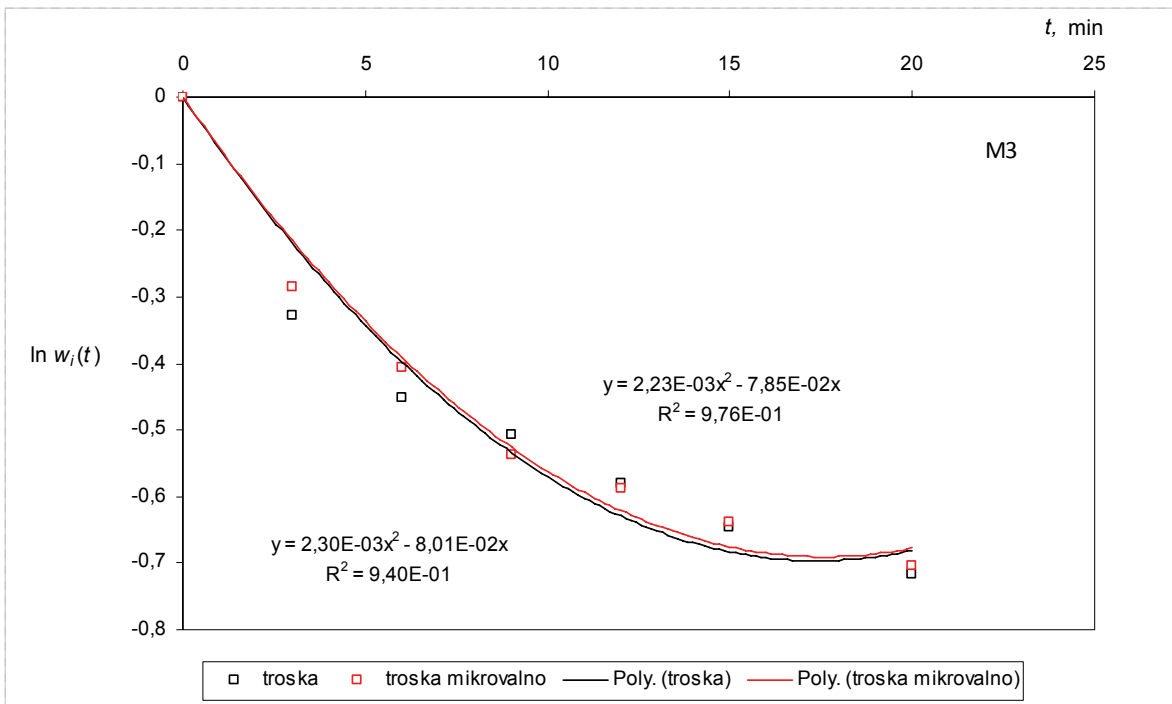
## 4. REZULTATI



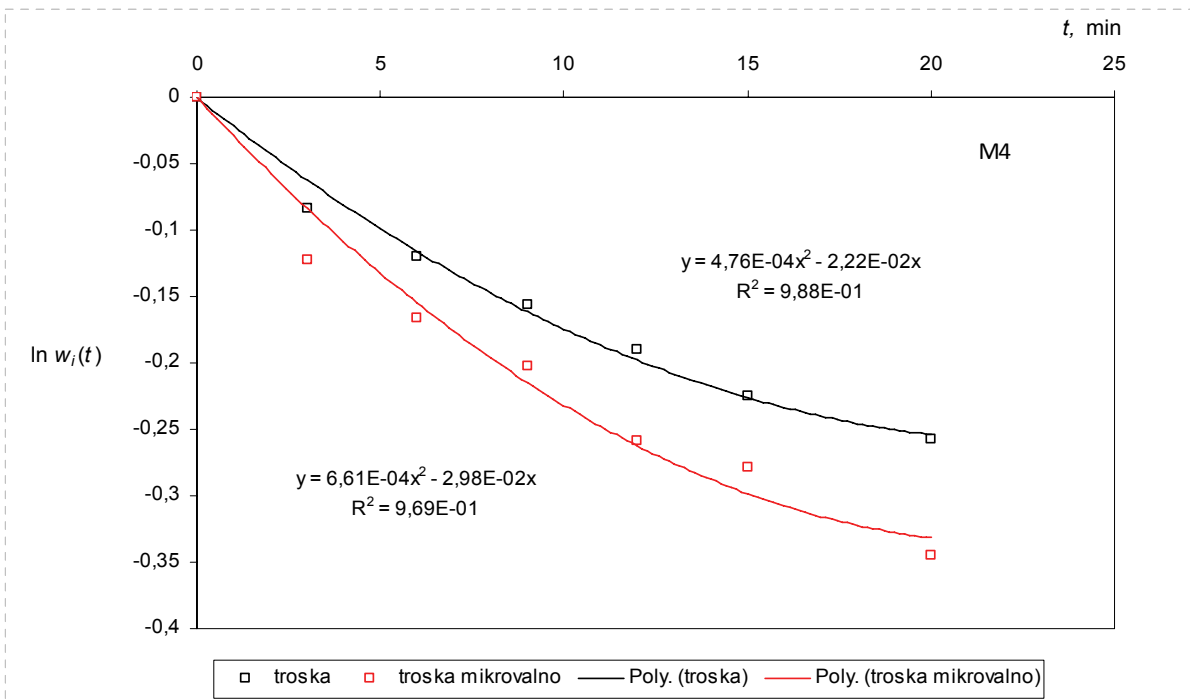
Slika 7. Promjena udjela neusitnjenog početnog intervala u vremenu; veličinski interval M1



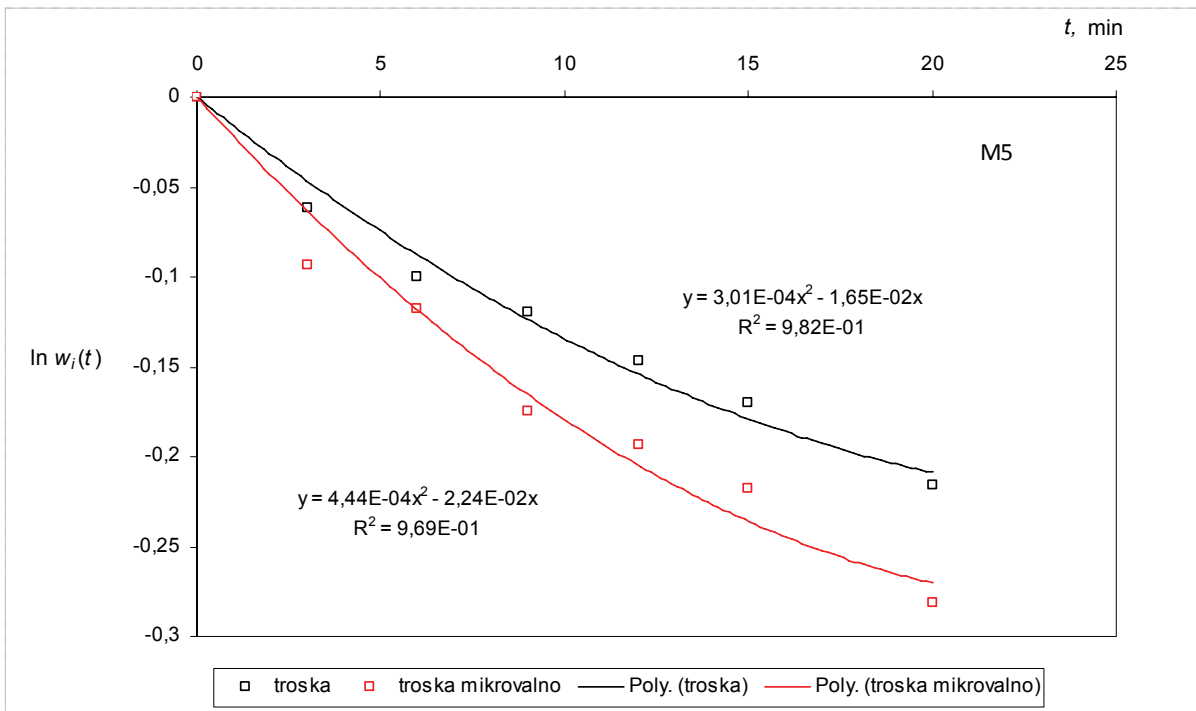
Slika 8. Promjena udjela neusitnjenog početnog intervala u vremenu; veličinski interval M2



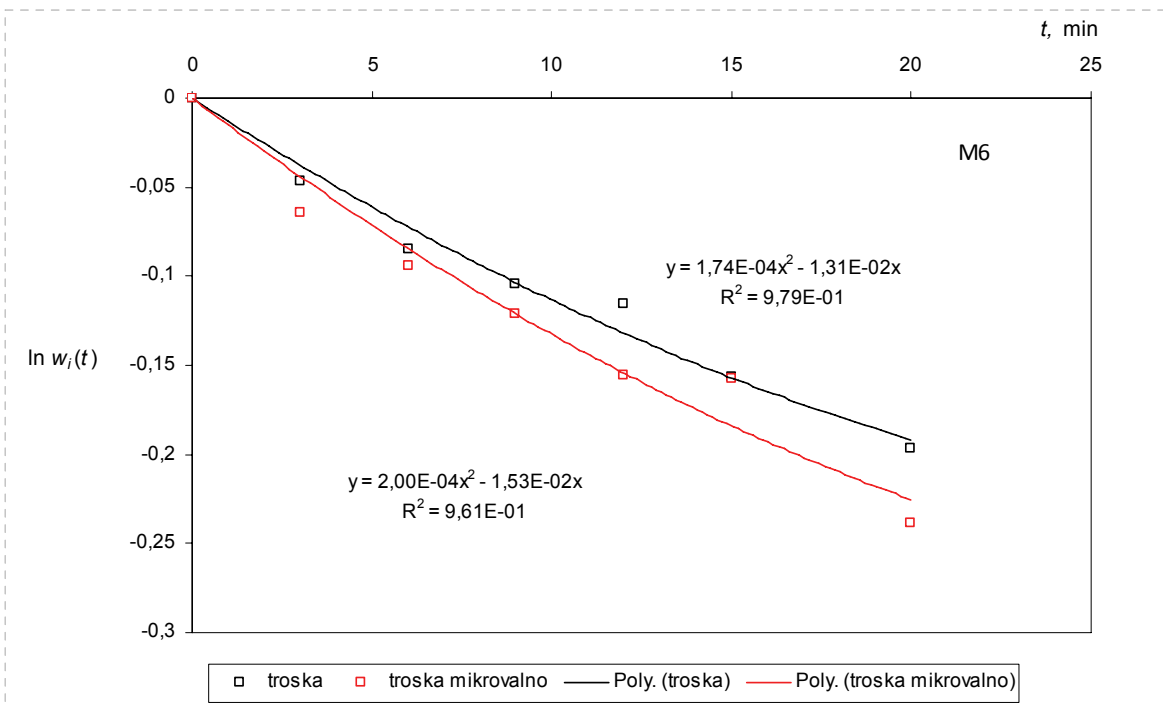
Slika 9. Promjena udjela neusitnjenog početnog intervala u vremenu; veličinski interval M3



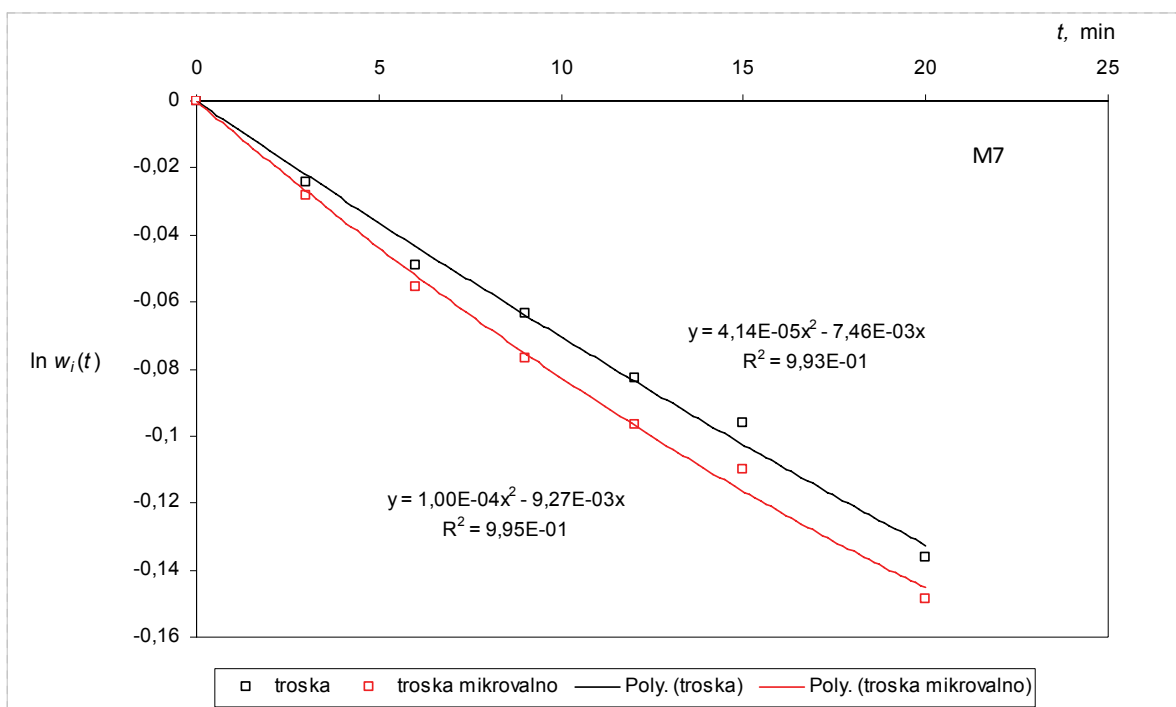
Slika 10. Promjena udjela neusitnjenog početnog intervala u vremenu; veličinski interval M4



Slika 11. Promjena udjela neusitnjenog početnog intervala u vremenu; veličinski interval M5



Slika 12. Promjena udjela neusitnjenog početnog intervala u vremenu; veličinski interval M6



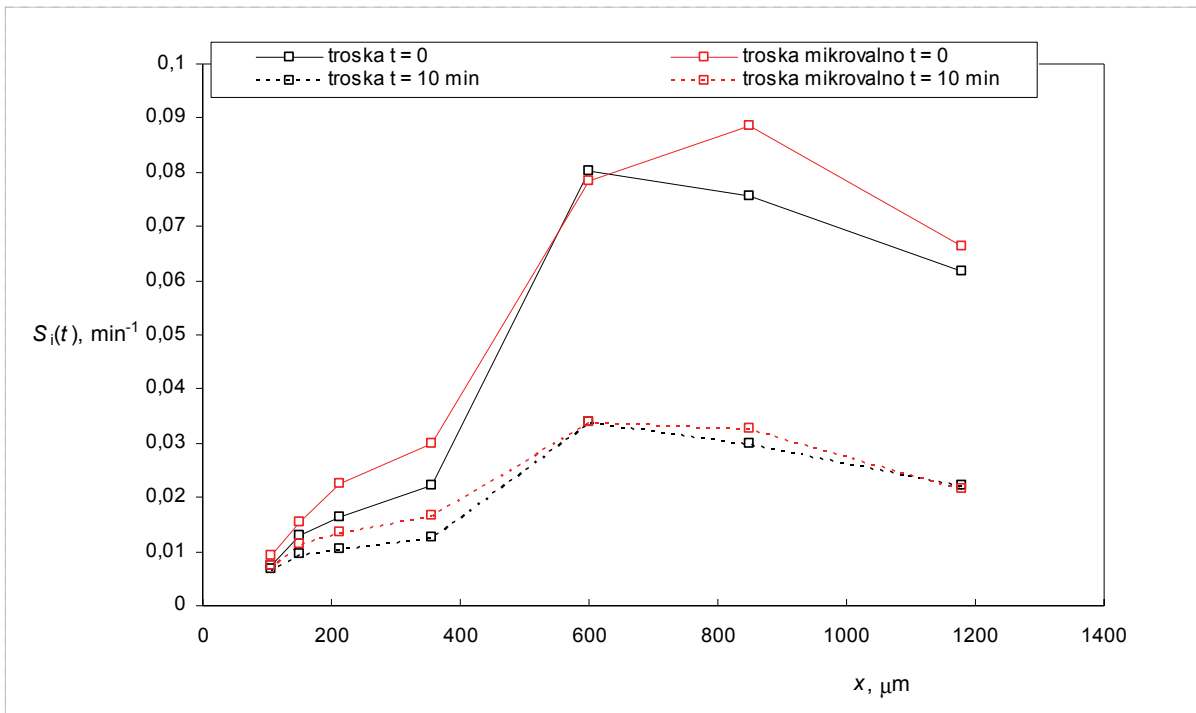
Slika 13. Promjena udjela neusitnjenog početnog intervala u vremenu; veličinski interval M7

Tablica 7. Vrijednosti konstanti A i B

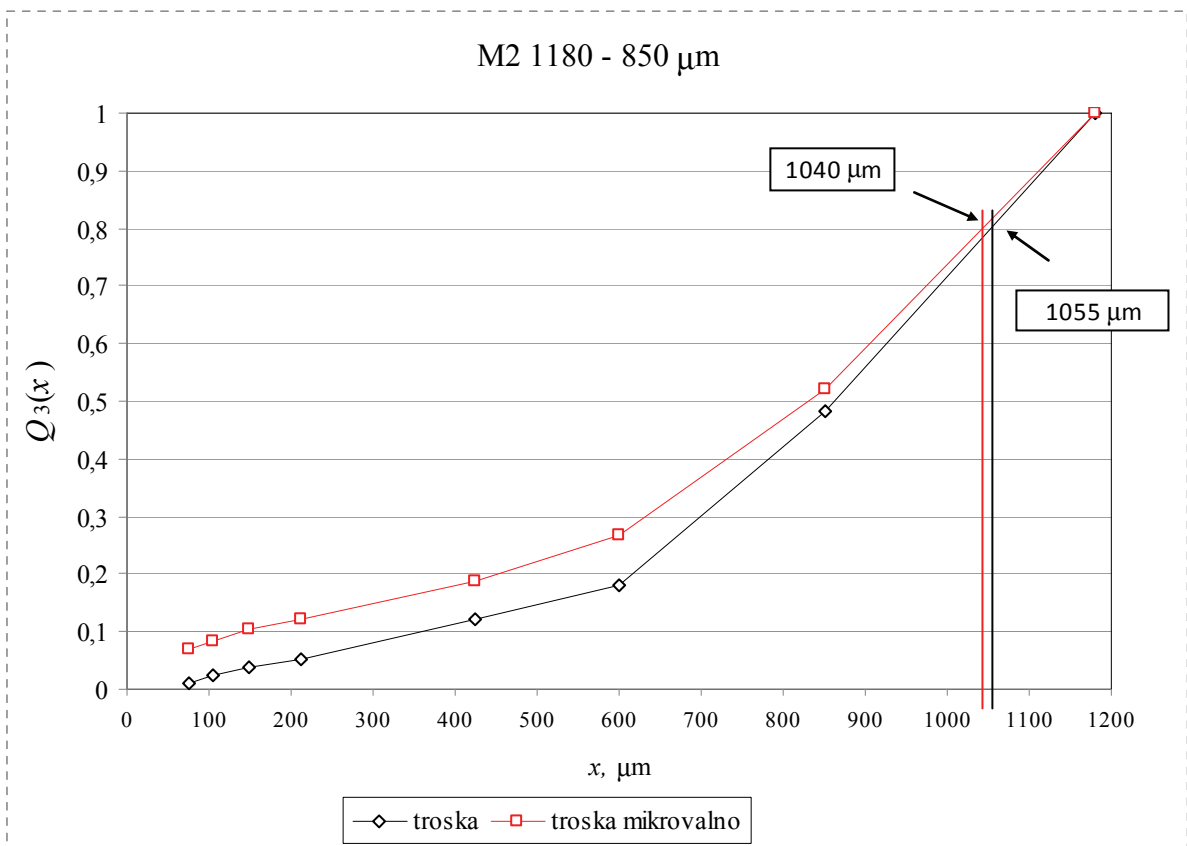
uzorak	Neobrađen uzorak		Mikrovalno obrađen uzorak	
	A	B	A	B
M1	0,0617	-0,001980	0,0665	-0,002240
M2	0,0756	-0,002290	0,0886	-0,002800
M3	0,0801	-0,002300	0,0785	-0,002230
M4	0,0222	-0,000476	0,0298	-0,000661
M5	0,0165	-0,000301	0,0224	-0,000444
M6	0,0131	-0,000174	0,0153	-0,000200
M7	0,00746	-0,000041	0,00927	-0,000100

Tablica 8. Vrijednosti specifične brzine loma za  $t = 0$  i  $t = 10$  min

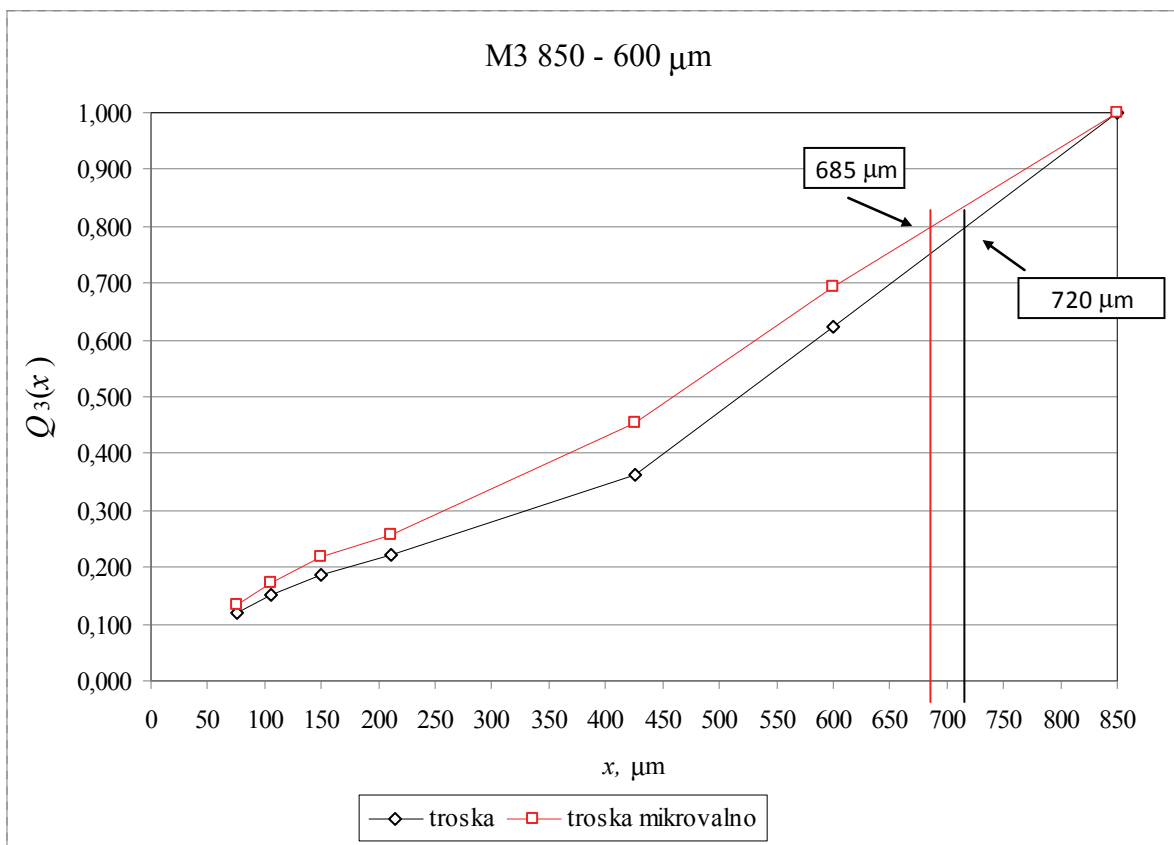
uzorak	$t = 0 [S_i(0) = A], \text{ min}^{-1}$		$t = 10 \text{ min } [S_i(t) = A + 2Bt], \text{ min}^{-1}$	
	Neobrađen	Mikrovalno	Neobrađen	Mikrovalno
M1	0,0617	0,0665	0,0221	0,0217
M2	0,0756	0,0886	0,0298	0,0326
M3	0,0801	0,0785	0,0341	0,0339
M4	0,0222	0,0298	0,01268	0,01658
M5	0,0165	0,0224	0,01048	0,01352
M6	0,0131	0,0153	0,00962	0,0113
M7	0,00746	0,00927	0,00664	0,00727



Slika 14. Prikaz eksperimentalnih vrijednosti funkcije selekcije u ovisnosti o veličini čestica ulazne struje materijala



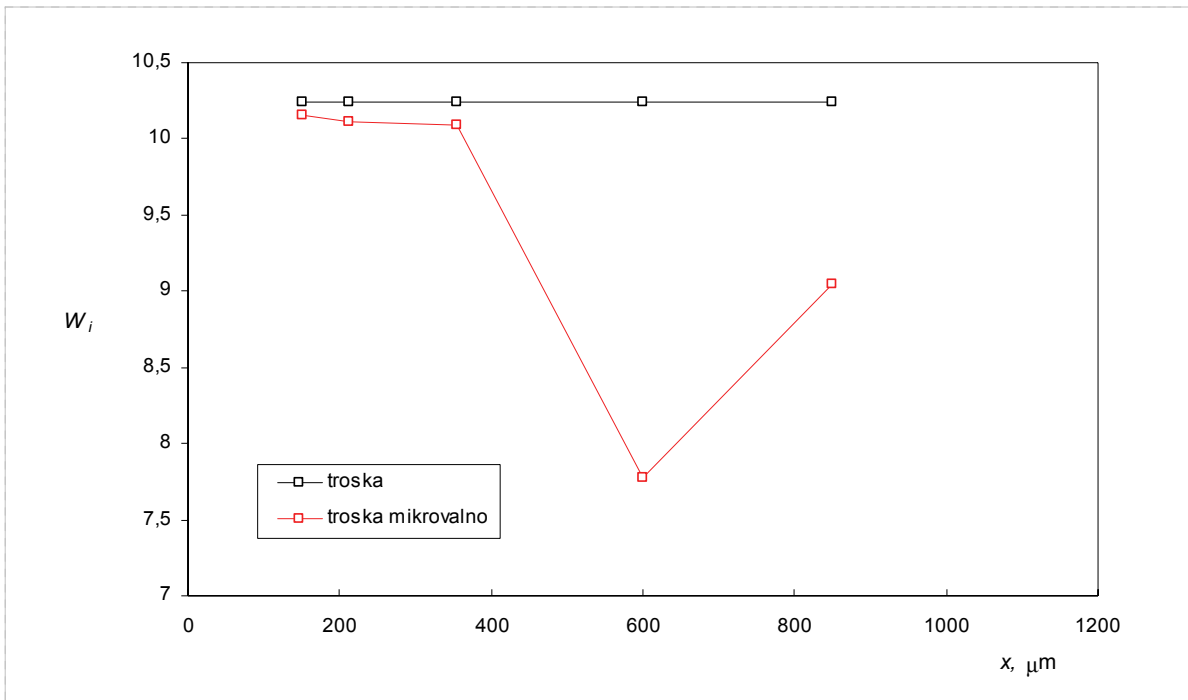
Slika 15. Promjena raspodjele veličina čestica s vremenom usitnjavanja; veličinski interval M2



**Slika 16.** Promjena raspodjele veličina čestica s vremenom usitnjavanja; veličinski interval M3

**Tablica 9.** Vrijednosti Bondovog radnog indeksa za uzorke mikrovalno obrađene troske, procijenjene na temelju izraza (12)

uzorak	$W_{i,T}$ , kWh t <sup>-1</sup>
M1	-
M2	9,05
M3	7,78
M4	10,10
M5	10,11
M6	10,15
M7	-



**Slika 17.** Usporedba procijenjenih vrijednosti Bondovog radnog indeksa za mikrovalno obrađenu trosku i literaturnog podatka za trosku



## 5. RASPRAVA

Funkcije selekcije početnih veličinskih intervala određivane su eksperimentalno na temelju promjene masenog udjela neusitnjenog materijala s vremenom. Postupak je proveden metodom jednoveličinskih intervala u kojoj se početni uzorak podjeli na uske veličinske intervale uz omjer gornje i donje granice intervala  $\sqrt{2}$  ili  $\sqrt[4]{2}$  prema ASTM normi. Intervali se zasebno usitnjavaju te se prati promjena udjela neusitnjenog materijala početnog intervala  $j$  u vremenu.

Eksperiment je proveden na isti način za uzorke troske prethodno izložene mikrovalnom zagrijavanju, isto kao i za izvorne neobrađene uzorke, s ciljem mogućnosti usporedbe procesa usitnjavanja sa i bez utjecaja mikrovalnog zračenja.

Na slikama 7. – 13. prikazana je promjena udjela neusitnjenog početnog materijala s vremenom usitnjavanja za oba uzorka, te za različite početne veličine čestica. Rezultati ukazuju na postojanje odstupanja od linearnosti što upućuje na kinetiku procesa višeg reda. Navedena ovisnost određuje se na temelju polinomne funkcije drugoga reda, a specifična brzina loma (funkcija selekcije) mijenja se s vremenom. Funkcija selekcije određena je na temelju parametara  $A$  i  $B$  (tablica 7) polinomne funkcije, a njezine vrijednosti prikazane su u tablici 8. Odstupanje od kinetike procesa prvoga reda može se objasniti postupnim povećanjem udjela sitnijih čestica koje oblažu veće čestice i na taj način ublažavaju udare uzorkovane tijelima za usitnjavanje. Budući da je u eksperimentima, zbog malih volumena uzorka i posude za usitnjavanje, korištena samo jedna kuglica, veliki stupanj usporavanja može se objasniti i kroz nedovoljnu specifičnu energiju udara koja je proporcionalna masi tijela za usitnjavanje, a uzrokuje lom čestice.

U tablici 8. i na slici 14. prikazane su vrijednosti specifičnih brzina loma u vremenu 0 i nakon 10 minuta usitnjavanja. Usporedbom dobivenih vrijednosti specifične brzine loma za zagrijavanu i neobrađenu trosku, uočava se da primjenom mikrovalnog zračenja dolazi do većeg smanjenja udjela neusitnjenog materijala u vremenu. Mikrovalni utjecaj na usitnjavanje može se objasniti kroz selektivno zagrijavanje troske koja sadrži  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{MgO}$ , koji su poznati apsorberi mikrovalne energije. Imaju dipole i podložni su brzom i intenzivnom zagrijavanju. Uslijed grijanja i hlađenja troske dolazi do stvaranja pritiska u česticama, što kao posljedicu ima nastanak inicijalnog loma. Ovako obrađen materijal, oslabljenje strukture, puno lakše

puca, zahtjeva manju količinu energije za usitnjavanje što ima za posljedicu smanjenje utroška energije u procesu.

Iz dobivenih rezultata uočavamo veće vrijednosti funkcije selekcije za mikrovalno zagrijavane uzorke. Razlika u vrijednostima između obrađenih i neobrađenih uzoraka najviše je uočljiva u prvih nekoliko minuta usitnjavanja (do 5 min) dok se kasnije smanjuje. Kod intervala M1, M2 i M3 dobivene su negativne vrijednosti specifične brzine loma nakon 20 minuta usitnjavanja. S obzirom da je specifična brzina loma vjerojatnost da će čestica biti odabrana za lom i smanjena na veličinu manju od donje granice početnog veličinskog intervala, negativne vrijednosti specifične brzina loma implicirale bi nedostatak njenog fizikalnog smisla. Ponekad postojanje negativnih vrijednosti upućuje na pojavu aglomeracije, međutim, pretpostavlja se da u provedenim eksperimentima nije došlo do aglomeriranja budući da je iz raspodjele veličina čestica vidljivo da je udio sitnih čestica zapravo mali. Vjerojatnije objašnjenje pronalazi se u odabranom kinetičkom modelu koji predstavlja polinomnu funkciju drugoga reda s određenim minimumom. Moguće je naslutiti da negativne vrijednosti zapravo upućuju na prijelaz iznad točke infleksije, porast specifične brzine loma, a što zapravo nema fizikalni smisao pa je u tom dijelu nemoguće primijeniti odabrani kinetički model.

Rezultati su pokazali da utjecaj mikrovalne preodbrade znatno ovisi o početnoj veličini čestica. Yanmin Wang i Eric Forssberg u svojim istraživanjima pokazali su da je mikrovalna predobrada kod suhog usitnjavanja djelomično učinkovita samo za intervale većih čestica (4,75 do 9,50 mm). Kako bi se kvantificirao utjecaj mikrovalne predobrade u procesu usitnjavanja procijenjene su vrijednosti Bondovog radnog indeksa. Budući da je Bondova metoda određivanja radnog indeksa vrlo dugotrajan i zahtjevan proces koji iziskuje velike količine materijala, kao alternativno rješenje uzeta je Berry i Bruce metoda. Ova metoda zahtijeva referentni materijal poznatog Bondovog radnog indeksa, a daje dobre rezultate kod većine uzoraka. U ovom je istraživanju kao referentni uzorak uzeta troska koja nije obrađivana. Bondov radni indeks za ovu trosku pronađen je u literaturi i iznosi  $10,24 \text{ kWh t}^{-1}$ . Vrijednosti Bondovog radnog indeksa za mikrovalno zagrijavane uzorke izračunate su na temelju izraza (12), a prikazane su u tablici 9. Veličine  $x_{80,2}$  procijenjene su iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica (slike 15. i 16.) nakon 20 minuta usitnjavanja.

Usporedba Bondovog radnog indeksa za obrađene i neobrađene uzorke prikazana je na slici 17. Rezultati su pokazali da mikrovalna predobrada ima veći utjecaj na čestice početnih veličina većih od 0,6 mm, dok je kod manjih čestica razlika u raspodjeli veličina čestica vrlo mala, a utjecaj mikrovalne predobrade gotovo beznačajan.

Provedbom mikrovalne predobrade uzoraka troske, postignuta ušteda energije u procesu usitnjavanja iznosila je od 1,37 % do 24 %. Iako je kod predgrijanih uzoraka većih od 0,6 mm uočena značajna ušteda energije, porast učinkovitosti i dalje nije dovoljno velik da kompenzira potrošnju energije potrebnu za mikrovalno zagrijavanje. Do sličnih su rezultata došli Walkiewicz et al.<sup>22</sup> (1988) koji su svoja istraživanja proveli na uzorcima željezne rude.

Provedena istraživanja ukazuju na mogućnost povećanja učinkovitosti procesa usitnjavanja uz mikrovalnu predobradu troske. Za očekivati je da će stupanj uštede kod većih čestica, primjenjivanih u realnim industrijskim slučajevima, biti značajniji, pa će unatoč energiji utrošenoj za zagrijavanje konačni učinak biti ušteda energije.

## 6. ZAKLJUČAK

Rezultati eksperimenata suhog usitnjavanja troske u planetarnom kugličnom mlinu pokazali su nelinearnu ovisnost mase neusitnjenog materijala o vremenu što ukazuje na odstupanje od kinetike procesa prvoga reda, a opisuje se polinomnom funkcijom.

Specifične brzine loma smanjuju se s vremenom kod obrađenih i neobrađenih uzoraka. Vrijednosti funkcije selekcije mikrovalno obrađenih uzoraka veće su nego kod onih neobrađenih. Razlika je najviše uočljiva u prvih nekoliko minuta procesa usitnjavanja.

Na temelju Bondovog izraza izračunata je ušteda energije za proces usitnjavanja. Maksimalna ušteda energije postignuta mikrovalnim predgrijavanjem iznosila je 24 %. Unatoč ostvarenoj uštedi energije, predobrada mikrovalovima pri ovim eksperimentalnim uvjetima nije isplativa jer porast učinkovitosti i dalje nije dovoljno velik da kompenzira potrošnju energije potrebnu za mikrovalno zagrijavanje.

## 7. SIMBOLI

$A$  - konstanta polinomne funkcije drugoga reda,  $s^{-1}$

$B$  - konstanta polinomne funkcije drugoga reda,  $s^{-2}$

$b_{i,j}$  - udio čestica veličine  $i$  dobivenih lomom čestica veličine  $j$  (funkcija raspodjele produkata loma)

$c$  - brzina svjetlosti ( $2,998 \cdot 10^8$  m  $s^{-1}$  u vakuumu)

$f$  - frekvencija (Hz)

$Q_3$  - kumulativni udio čestica

$S_i$  - specifična brzina loma čestica veličine  $i$  (funkcija selekcije),  $s^{-1}$

$S_i(0)$  - specifična brzina loma čestica veličine  $i$  u vremenu  $t = 0$ ,  $s^{-1}$

$S_i(t)$  - specifična brzina loma čestica veličine  $i$  u vremenu usitnjavanja  $t$ ,  $s^{-1}$

$S_j$  - specifična brzina loma čestica veličine  $j$  (funkcija selekcije),  $s^{-1}$

$t$  - vrijeme, s

$W_i$  - Bondov radni indeks, kWh  $t^{-1}$

$w_i(0)$  - maseni udio čestica veličine  $i$  prije usitnjavanja

$w_i(t)$  - maseni udio čestica veličine  $i$  u vremenu usitnjavanja  $t$

$w_j(t)$  - maseni udio čestica veličine  $j$  u vremenu valna duljina (m) usitnjavanja  $t$

$\kappa$  - faktor promjene

$\lambda$  - valna duljina, m

$x_{80,2}$  - veličina čestica nastalog produkta od koje je 80 % manjih, m

$x_{80,1}$  - veličina čestica ulaznog materijala od koje je 80 % manjih, m

## 8. LITERATURA

1. Stupnišek-Lisac, E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
2. Brashaw, S., Louw, W., Van der Merwe, C., Reader, H., Kingman, S., Whistles, D., Jones, A., Celuch, M., Kijewska, W., Microwave processing of ores – commercial viability through modelling and design, 10th AMPERE Conf. on Microwave and High Frequency Heating, Modena, Italy, (2005) 247-250.
3. Scott, G., Bradshaw, S.M., Eksteen, J.J., The effect of microwave pretreatment on the liberation of a copper carbonatite ore after milling, *Int. J. Miner. Process* **85** (2008) 121-128.
4. Committee on microwave processing of materials: an emerging industrial technology; National materials advisory board; Commission on engineering and technical systems; National research council, Microwave processing of materials, Publication NMAB-473, National Academy Press, Washington, D.C., 1994.
5. Rastovčan, A., Cerjan-Stefanović, Š., Novosel-Radović, V., Kovač, J., Karakterizacije elektropećne troske, XIV. skup hrvatskih kemičara i IV. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula, Opatija, Hrvatska, 1995.
6. Sofilić, U., Komparativna istraživanja procesa usitnjavanja elektropećne troske i dolomita, Diplomski rad, (2010).
7. Kalyoncu, R. S. , SLAG—IRON AND STEEL, Annual Report 1997.
8. Bradaškja, B., Triplat, J., Dobnikar, M., Mirtič, B. A, Mineralogical Characterization of Steel-Making Slag, *Mater. Tehnol. Ljubljana* **38** 3-4 (2004) 205-208.
9. Rastovčan-Mioč, A., Sofilić, T., Mioč, B., Study of Potential EAF Slag Application, *Proceedings Book of the 7th International Foundrymen Conference-Advanced Foundry Materials and Technology*, Opatija, Hrvatska, 2006.
10. *SA Quarterly Association Connections* **5** 2 (2007) 1  
[http://www.asa inc.org.au/Doc/ASA\\_Connections\\_Dec\\_2007.pdf](http://www.asa inc.org.au/Doc/ASA_Connections_Dec_2007.pdf).
11. Mihok, L., Demeter, P., Baricova, D., Seilerova, K. Utilization of ironmaking and steel making slags, *Metalurgija* **45**,3, (2006)163-168.
12. <http://www.nationalslag.org/benefits.htm>.
13. Richard T. Bynum, Jr., Insulation handbook, McGraw-Hill Professional, NY 2001.
14. Skuza, Z., Kolmasiak, C., Prusak, R., Possibilities for the Utilization of Metallurgical Slag in the Conditions of the Polish Economy, *Metalurgija* **48**, 2 (2009) 125-128.
15. IISI, World steel Annual Production 2009.  
<http://www.iisf.or.jp/en/statistics/MainCountries/index.html>.

16. Proctor, D.M., Fehling, K.A., Shay, E.C., Wittenborn, J.L., Green, J.J., Avent, C., Bigham, R. D., Connoly, M., Lee, B., Shepker, T.O., Zak, M.A., Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 1576-1582.
17. Hraste, M., Mehaničko procesno inženjerstvo, Hinus, Zagreb, 2003.
18. Austin, L.G., Luckie, P.T., Methods for determination of breakage distribution parameters, *Powder Technol.* **5** (1971/72) 215-222.
19. Austin, L.G., Bhatia, V.K., Experimental methods for grinding studies in laboratory mills, *Powder Technol.* **5** (1971/72) 261-266.
20. Tangsathitkulchai, C., Acceleration of particle breakage rates in wet batch ball milling, *Powder Technol.* **124** (2002) 67-75.
21. S. W. Kingman, W. Vorster, N.A. Rowson, The influence of mineralogy on microwave assisted grinding, *Min. Eng.* **13** (3) (2000) 313-327.
22. Haque, K. E., Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review, *Int. J. Miner. Process.* **57** (1999) 1-24.
23. Patnaik, N., Rao, R.B., Microwave energy in mineral processing – a review, *Min. Eng.* **84** (2004) 56-61.
24. Wang, Y., Forssberg, E., Dry comminution and liberation with microwave assistance, *Scandinavian Journal of Metallurgy* **34** (2005) 57-63.
25. Kingman, S.W., Jackson, K., Cumbane, A., Bradshaw, S.M., Rowson, N.A, Greenwood, R., Recent developments in microwave-assisted comminution, *Int. J. Miner. Process.* **74** (2004) 71-83.
26. F. C. Bond, Crushing and grinding calculations, *British Chem. Eng.* **6(6)** (1961) 378-385.
27. J. W. Walkiewicz, G. Kazonich, S. L. McGill, Microwave Heating Characteristics of Selected Mineral Ores Materials and Compounds, *Min. Metall. Proc.* **5** (1) (1988) 39-42.
28. Marland, S., Han, B., Merchant, A., Rowson, N., The effect of microwave radiation on coal grindability, *Fuel* **79** (2000) 1283-1288.
29. Metso Minerals: Basic in mineral processing, Product handbook: 3. Size reduction, (2002) 1-44.

## **ŽIVOTOPIS**

Hana Skopal rođena je 19. studenog 1984. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole upisuje 2. gimnaziju u Zagrebu. Maturirala je 2003. godine te iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Na četvrtoj godini upisuje inženjerski smjer, modul naftno i petrokemijsko inženjerstvo.

Tijekom studija radi kao demonstrator u Zavodu za mehaničko i toplinsko inženjerstvo. Dobitnica je dekanove nagrade za najbolje studentske radove u akademskoj godini 2007./2008.



### Popis objavljenih radova

1. G. Matijašić, K. Žižek, U. Sofilić, V. Mandić, **H. Skopal**, Wet comminution kinetics of dolomite at laboratory scale, *Chem. Eng. Proc.* **48** (2009) 846-851
2. U. Sofilić, V. Mandić, **H. Skopal**, Karakterizacija mulja iz procesa kemijske pripreme čeličnih cijevi za vruće pocinčavanje, *Kem. Ind.* **58** 10 (2009) 433-440

### Sudjelovanje na domaćim skupovima

1. V. Mandić, **H. Skopal**, U. Sofilić, Određivanje specifične brzine loma čvrstih čestica u procesu diskontinuiranog usitnjavanja, *Knjiga sažetaka VII. Susret mladih kemijskih inženjera*, (2008) 12
2. U. Sofilić, V. Mandić, **H. Skopal**, Istraživanje mogućnosti korištenja neutralizacijskog mulja iz procesa kemijske pripreme čeličnih cijevi za vruće pocinčavanje u Željezari Sisak, *Knjiga sažetaka VII. Susret mladih kemijskih inženjera*, (2008) 63
3. U. Sofilić, V. Mandić, **H. Skopal**, Prilog o ispitivanju mogućnosti primjene industrijskog otpada u agrotehničkim mjerama, *Knjiga sažetaka XII. Ružičkini dani*, (2008)