RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239635**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432628**

(22) Data zgłoszenia: **23.01.2020**

(51) Int.Cl.
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania modyfikowanego sorbentu siarkowodoru z rudy darniowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
26.07.2021 BUP 17/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
20.12.2021 WUP 38/21

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ ŻARCZYŃSKI, Adrespol, PL
KAMILA PŁACHETA, Dąbkowice Górne, PL
IWONA MAŁGORZATA SZYNKOWSKA, Łódź, PL
ADAM RYLSKI, Łódź, PL
WOJCIECH MIECZYSŁAW WOLF, Łódź, PL
MAREK KAŹMIERCZAK, Łódź, PL
MARCIN ZABOROWSKI, Krzywiec, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 239635 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanego sorbentu siarkowodoru (H_2S) z rudy darniowej, przeznaczonego do usuwania tego zanieczyszczenia zawartego w mieszaninach gazowych, zwłaszcza w biogazie.

Rudy darniowe stanowi zwykle żelaziak brunatny, nazywany limonitem, nie będący konkretnym związkiem chemicznym lecz mieszaniną uwodnionych tlenków żelaza. Pod względem strukturalnym wyróżnia się dwa podstawowe typy rud darniowych, a mianowicie rudy darniowe miałkie i rudy darniowe kawałkowe. Przez stulecia obydwie formy rud darniowych stosowano jako drugorzędny, ale często jedyny surowiec do wytopu żelaza, a rudy kawałkowe także jako specyficzny kamień budowlany. Oprócz zastosowań konstrukcyjnych ruda darniowa była wykorzystywana w budownictwie jako element zdobniczy, gdyż charakteryzuje się kolorem brunatnym o ciemnej tonacji, który kontrastuje z szarą barwą kamiennych materiałów budowlanych.

Rudę kawałkową stanowi twardy materiał okruchowy, którego ziarna spaja naturalny cement żelazisty. Natomiast rudę miałką stanowią drobne grudki żelaziste zawierające domieszki różnych składników, nagromadzone w sposób luźny. Miałkie rudy darniowe zawierają w przybliżeniu: 30–60% Fe_2O_3, 2–35% SiO_2, 1,1–15% P_2O_5 oraz 0,1–1,4% MnO. Rudy kawałkowe zawierają w przybliżeniu: 20–50% Fe_2O_3, 16,5–59% SiO_2, 0,4–8,4% P_2O_5 oraz 0,12–8,0% MnO. Niezależnie od postaci ruda darniowa zawiera także niewielkie ilości tlenków metali: CaO, MgO, K_2O, Na_2O, FeO, Al_2O_3, TiO_2, materię organiczną w ilości zwykle do 6%, a także wodę w ilości do 50% świeżej masy kopalnej. Związkiem żelaza występującym w rudach i to w znaczącej zawartości jest goethyt (getyt, α-FeO(OH)), łatwa w identyfikacji i najstabilniejsza faza mineralna rud żelazowych. W rudach darniowych odnaleźć można także lepidokrokit (γ-FeO(OH)), wiwianit ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$), hematyt (α-Fe_2O_3), maghemit (γ-Fe_2O_3) oraz syderyt ($FeCO_3$). Obecność syderytu najczęściej odnotowywana jest w rudach bagiennych i pochodzących z torfowisk. Z kolei wiwianit ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) występuje w miejscach rozkładu szczątków organicznych zawierających fosfor.

Zastosowanie biogazu do produkcji energii cieplnej i elektrycznej w jednostkach kogeneracyjnych wymusza jego oczyszczanie, a szczególnie odsiarczanie. Zawartość siarkowodoru w biogazie jest zróżnicowana i zwykle mieści się w zakresie od 20 do 4000 mg/m^3, a przy tym w wysokim stopniu zależy od rodzaju surowca poddawanego fermentacji. Siarkowodór jest gazem toksycznym dla organizmów żywych i uciążliwym od strony zapachowej. Poza tym usuwanie H_2S jest konieczne m.in. ze względu na właściwości korozyjne kondensatów zawierających związki siarki, konieczność częstej wymiany oleju silnikowego oraz zanieczyszczenie środowiska tlenkami siarki po spaleniu biogazu.

Jako sorbenty siarkowodoru (H_2S) w procesach oczyszczania biogazu i gazów przemysłowych znalazły dotychczas zastosowanie naturalne rudy darniowe miałkie, które stosuje się bezpośrednio do odsiarczania biogazu, albo poddaje się je modyfikacji reagentami chemicznymi, zmierzającej do poprawy zdolności sorpcyjnych względem siarkowodoru. Na właściwości sorpcyjne rud darniowych wpływają: porowata struktura, czyli odpowiednia powierzchnia właściwa oraz odpowiednia zawartość żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, tlenek żelaza (Fe_2O_3) lub goethyt.

Reaktywność rudy darniowej w stosunku do siarkowodoru wynika z zawartego w niej wodorotlenku żelaza ($Fe(OH)_3$) i uwodnionych tlenków żelaza (goethyt i lepidokrokit). Podczas ich reakcji z siarkowodorem powstają siarczki żelaza (Fe_2S_3, rzadziej FeS), zwykle według reakcji:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O$$

$$2\,FeOOH + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 4H_2O$$

Konwersja zasadniczej części aktywnych tlenków żelaza w siarczek żelaza skutkuje spadkiem zdolności sorpcyjnych sorbentu, którą można przywrócić poprzez jego regenerację. Sorbent z rudy darniowej zwykle regeneruje się poprzez zapewnienie kontrolowanego dostępu powietrza, po skierowaniu strumienia biogazu na przykład do rezerwowego odsiarczalnika. Tlen zawarty w powietrzu powoduje utlenienie wcześniej powstałego siarczku żelaza do siarki elementarnej, która ulega deponowaniu w złożu sorbentu. Reakcję tę zachodzącą z wydzieleniem ciepła (Q) obrazuje następujące równanie, przy czym produktem regeneracji może być wodorotlenek żelaza, tlenek żelaza lub goethyt:

$$2Fe_2S_3 + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S + Q$$

W opisie zgłoszenia patentowego GB383338 (A) ujawniono metodę oczyszczania gazu koksowniczego z siarkowodoru, polegającą na przepuszczaniu tego gazu przez złoże miałkiej rudy darniowej w temperaturze poniżej 100°C, nawet w temperaturze 0°C, korzystnie w temperaturze 35–50°C. Oczyszczanie gazu prowadzi się przy podwyższonym ciśnieniu w celu zintensyfikowania przepływu reagentów. Ciepło wydzielane w procesie oczyszczania jest wykorzystywane do ogrzewania instalacji oczyszczania gazów. Siarka jest okresowo wytapiana z masy odsiarczającej, a sorbent po regeneracji ponownie wykorzystywany.

W publikacji w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering S*, 21(1), 113–123, 2014 ujawniono proces otrzymywania rudy darniowej miałkiej modyfikowanej, polegający na dodaniu do naturalnej miałkiej rudy darniowej substancji spulchniających, takich jak trociny lub wióry, a także wodorotlenków i/lub węglanów nieorganicznych, takich jak wodorotlenek wapnia ($Ca(OH)_2$), węglan sodu (Na_2CO_3), wodorotlenek potasu lub sodu (KOH lub NaOH), dawkowanych do rudy w formie wodnych roztworów tych związków.

Do rud darniowych miałkich dodaje się też niekiedy wodny roztwór siarczanu żelaza(II), który intensyfikuje redukcję jonów Fe^{3+} do jonów Fe^{2+}, w związku z czym modyfikowany sorbent jest efektywniejszy od naturalnej, miałkiej rudy darniowej (artykuł w czasopiśmie *Aura*, 10, 12–15, 2019; portal firmy Ekowave Edward Kania, https://www.ekowave.pl/sites/default/files/specyfikacja_produktu_masa_odsiarczajaca.pdf, dostęp: 12.12.2019).

Rudę darniową miałką charakteryzują znaczne opory przepływu, dlatego w procesie sorpcji gazów należy stosować ją w postaci kilku warstw o niewielkiej grubości rzędu 10–30 cm. Drobnoziarnista struktura rudy sypkiej utrudnia załadunek tego sorbentu do odsiarczalnika, a także jego opróżnianie po obniżeniu się zdolności sorpcyjnej rudy. Czynności te najczęściej wykonywane są ręcznie.

Sposób według wynalazku rozwiązuje problem wykorzystania naturalnej rudy darniowej kawałkowej jako sorbentu do usuwania siarkowodoru z biogazu i innych gazów przemysłowych.

Sposób otrzymywania modyfikowanego sorbentu z rudy darniowej, z wykorzystaniem jako modyfikatorów wodnych roztworów wodorotlenków i węglanów sodu, potasu, wapnia, **według wynalazku** polega na tym, że stosuje się rudę darniową kawałkową zawierającą nie najmniej niż 10% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, którą bezpośrednio po pobraniu z gleby rozdrabnia się mechanicznie i następnie oddziela na sitach od cząstek rudy o wymiarach mniejszych niż 2 mm i kawałków rudy o wymiarach większych od 50 mm. Otrzymaną frakcję kawałków rudy o wymiarach 2–50 mm płucze się wodą, użytą korzystnie w ilości nie większej niż 5 części masowych na 1 część masową rudy, a następnie poddaje się suszeniu do zawartości wilgoci poniżej 25% w temperaturze poniżej 50°C, korzystnie w temperaturze nie wyższej niż 38°C. Tak wysuszoną rudę darniową poddaje się modyfikacji wodnym roztworem węglanu sodowego (Na_2CO_3) lub potasowego (K_2CO_3), o stężeniu 0,1–20% wagowych, użytym w ilości zapewniającej wprowadzenie do rudy 0,1–15% wagowych suchego węglanu w stosunku do masy rudy, względnie wodnym roztworem wodorotlenku potasowego (KOH), wodorotlenku sodowego (NaOH) lub zawiesiny wodorotlenku wapniowego ($Ca(OH)_2$), o stężeniu 0,1–60% wagowych, użytym w ilości zapewniającej wprowadzenie do rudy 0,1–15% wagowych suchego wodorotlenku w stosunku do masy rudy lub też modyfikuje się wodną zawiesiną tlenku cynku (ZnO) o stężeniu 1–60% użytą w ilości zapewniającej wprowadzenie do rudy 0,1–20% wagowych suchego tlenku w stosunku do masy rudy oraz roztworem wodnym KOH lub NaOH, o stężeniu 0,1–60% wagowych, użytym w ilości zapewniającej wprowadzenie do rudy 0,1–15% wagowych suchego wodorotlenku w stosunku do masy rudy darniowej. Proces modyfikacji rudy prowadzi się w temperaturze 1–50°C. Tak przygotowany sorbent suszy się metodą łagodnego ogrzewania do temperatury 50°C. Rudę suszy się w sposób naturalny na powietrzu lub w drodze ogrzewania do temperatury nie wyższej niż 38°C mieszając złoże i przedmuchując je powietrzem. Do płukania rudy stosuje się wodę wodociągową, deszczową, rzeczną lub stojącą bez widocznych zawiesin i mętności, a także wodę poza klasami jakości I–V. Kawałki rudy o wielkości powyżej 50 mm (nadziarno) zawraca się do ponownego rozdrobnienia, zaś cząstki rudy o wielkości poniżej 2 mm (podziarno) jako nieszkodliwy odpad wykorzystuje się na przykład przy rekultywacji nieużytków.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się tani sorbent o niskich oporach przepływu, z kopalnych rud darniowych kawałkowych, modyfikowany alkaliami, węglanami metali alkalicznych i/lub tlenkami metali, zdolny do efektywnego oczyszczania gazów z siarkowodoru. Sorbent otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się powierzchnią właściwą równą co najmniej 30 m^2/g, zawiera nie mniej niż 10% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek lub 15,90% wagowych w przeliczeniu na

goethyt, zaś zdolność sorpcyjna sorbentu jest równa co najmniej 0,08 kg S/kg sorbentu. Sorbent otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje wysoką zdolność sorpcyjną w temperaturze 20°C bez konieczności podwyższania ciśnienia. Ponieważ sorbent otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się znacznie mniejszymi oporami przepływu gazu niż sorbenty z rudy darniowej sypkiej, więc może być stosowany w warstwach o wysokości nawet do 1 m. Zużyty sorbent może być regenerowany, deponowany jako odpad lub utylizowany przy rekultywacji nieużytków. Sorbent modyfikowany z rudy darniowej kawałkowej wykazuje do 10% wyższą zdolność sorpcyjną niż niemodyfikowany z tej rudy.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d 1.

Do przeróbki na sorbent wykorzystano rudę darniową kawałkową wydobytą z gleby o strukturze gliniasto-piaszczystej wykorzystywanej w celach rolniczych, zawierającą 22,8% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, w postaci kawałków o wymiarach od 2 do około 20 cm. Wydobytą rudę rozdrobniono mechaniczne i przesiano przez sita, górne o średnicy oczek 50,0 mm i dolne o średnicy oczek 2 mm. Frakcję kawałków rudy o wymiarach 2–50 mm przemyto wodą wodociągową stosując 5 części masowych wody na 1 część masową rudy i suszono w sposób naturalny na słońcu w temperaturze nie przekraczającej 38°C do zawartości wilgoci poniżej 25%, mieszając ją i przedmuchując dodatkowo powietrzem. 100 g wysuszonej rudy darniowej w temperaturze 20°C nakroplono wodnym roztworem węglanu sodowego o stężeniu 20%, aż do osiągnięcia nasycenia jej węglanem 5% wagowych w stosunku do masy użytej rudy.

Suszenie zmodyfikowanej rudy prowadzono metodą łagodnego ogrzewania do temperatury 50°C.

W tak przygotowanej rudzie darniowej stwierdzono zaledwie 1,40% wody, susząc jej próbę do stałej masy w temperaturze 105°C.

Następnie próbę tak przygotowanej rudy, czyli sorbentu poddano analizom składu ilościowego, identyfikacji faz krystalicznych i specyfiki tekstury powierzchni.

Analiza wykonana metodą Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej (ASA) wykazała obecność 16,72% wagowych żelaza lub 26,57% wagowych uwodnionego tlenku żelaza w przeliczeniu na goethyt. Ponadto oznaczona także metodą ASA zawartość w procentach wagowych manganu/tlenku manganu (Mn)/tlenku manganu (MnO) wynosiła 0,86/1,11%, zawartość glinu (Al)/tlenku glinu (Al_2O_3) odpowiednio 0,55/1,04%. Stwierdzono także w badanej rudzie darniowej zawartość innych metali, dla każdego niższą od 0,30%, tj. wapnia (Ca), magnezu (Mg) oraz potasu (K). Z kolei zawartość sodu lub odpowiadająca jej zawartość węglanu sodu wynosiła odpowiednio 1,82/3,45% wagowych, co było następstwem impregnacji rudy darniowej za pomocą węglanu sodu. Zawartość krzemionki (SiO_2) określono na poziomie 55% wagowych oraz węgla (C) na 2% wagowych. Analiza XRD, wykonana z użyciem dyfraktometru X'pert PRO MPD firmy PANanalytical, mająca charakter jakościowy wykazała obecność tlenków: żelaza, głównie goethytu oraz hematytu, glinu, krzemu, węglanu sodu i węgla. Powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET wynosiła 44,9 m^2/g, całkowita objętość porów 0,0543 cm^3/g oraz średni rozmiar (promień) porów 2,25 nm.

W celu oceny możliwości usuwania H_2S przez przygotowaną rudę darniową kawałkową, wykonano badanie sorpcji H_2S przez próbę rudy o masie 21 g w postaci warstwy stacjonarnej o wysokości 4,7 cm, umieszczonej w szklanej kolumnie o średnicy 2,4 cm. Gazowy H_2S wywiązywano poprzez działanie kwasu siarkowego na 10% roztwór wodny siarczku sodu, a strumień gazów kierowano przez warstwę rudy z natężeniem przepływu 20 l/h. Stwierdzono, że próba rudy darniowej pochłaniała siarkowodór ze strumienia gazowego o natężeniu 20 l/h w temperaturze 20°C ze sprawnością 90%, aż do wykorzystania 50% jej teoretycznej zdolności sorpcyjnej w przeliczeniu na goethyt. Stwierdzono także, że stabilny przepływ gazu był możliwy przez warstwę otrzymanego sorbentu o wysokości co najmniej 45 cm.

P r z y k ł a d 2.

Do przeróbki na sorbent wykorzystano rudę darniową kawałkową wydobytą z gleby o strukturze gliniasto-piaszczystej wykorzystywanej w celach rolniczych, zawierającą 22,8% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, w postaci kawałków o wymiarach od 2 do około 20 cm. Wydobytą rudę rozdrobniono mechaniczne i przesiano przez sita, górne o średnicy oczek 16,0 mm i dolne o średnicy oczek 2 mm. Frakcję kawałków rudy o wymiarach 2–16,0 mm przemyto wodą wodociągową stosując 5 części masowych wody na 1 część masową rudy i suszono w sposób naturalny na słońcu w temperaturze nie przekraczającej 38°C do zawartości wilgoci poniżej 25%, mieszając ją i przedmuchując dodatkowo powietrzem. 100 g tak przygotowanej rudy darniowej nakroplono w temperaturze 20°C wodnym roztworem wodorotlenku potasowego (KOH) o stężeniu 20% do osiągnięcia stężenia wodorotlenku w rudzie 5% wagowych oraz wodną zawiesiną tlenku cynku (ZnO) sporządzoną w stosunku 1 : 1 do

osiągnięcia stężenia ZnO w rudzie 20% wagowych. Suszenie zmodyfikowanej rudy prowadzono metodą łagodnego ogrzewania do temperatury 50°C.

W tak przygotowanej rudzie darniowej stwierdzono zaledwie 1,76% wody, susząc jej próbę do stałej masy w temperaturze 105°C.

Następnie próbę tak przygotowanej rudy, czyli sorbentu poddano analizom składu ilościowego, identyfikacji faz krystalicznych i specyfiki tekstury powierzchni.

Analiza wykonana metodą Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej (ASA) wykazała obecność 13,46% wagowych żelaza lub 21,39% wagowych uwodnionego tlenku żelaza w przeliczeniu na goethyt. Oznaczona także metodą ASA zawartość w procentach wagowych manganu (Mn)/tlenku manganu (MnO) wynosiła 0,68/0,88% wagowych, zawartość glinu (Al)/tlenku glinu (Al_2O_3) odpowiednio 0,46/0,87%. Stwierdzono także w badanej rudzie darniowej zawartość innych metali, dla każdego niższą od 0,30%, tj. wapnia (Ca) oraz magnezu (Mg). Z kolei zawartość potasu lub odpowiadająca jej zawartość tlenku potasu wynosiła odpowiednio 1,82/3,45% wagowych, natomiast cynku(Zn)/tlenku cynku(ZnO) 9,76/12,17% wagowych, co było następstwem impregnacji rudy darniowej za pomocą ZnO oraz KOH. Zawartość krzemionki (SiO_2) określono na poziomie 55% wagowych oraz węgla (C) na 2% wagowych. Analiza XRD, wykonana z użyciem dyfraktometru X'pert PRO MPD firmy PANanalytical, mająca charakter jakościowy wykazała obecność tlenków: cynku, krzemu, glinu, potasu, głównie goethytu, hematytu oraz węgla. Powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET wynosiła 36,9 m^2/g, całkowita objętość porów 0,0397 cm^3/g oraz średni rozmiar (promień) porów 2,20 nm.

W celu oceny możliwości usuwania H_2S przez przygotowaną rudę darniową kawałkową, wykonano badanie sorpcji H_2S przez próbę rudy o masie 21 g w postaci warstwy stacjonarnej o wysokości 3,8 cm, umieszczonej w szklanej kolumnie o średnicy 2,4 cm. Gazowy H_2S wywiązywano poprzez działanie kwasu siarkowego na 10% roztwór wodny siarczku sodu, a strumień gazów kierowano przez warstwę rudy z natężeniem przepływu 20 l/h. Stwierdzono, że próba rudy darniowej pochłaniała siarkowodór ze strumienia gazowego o natężeniu 20 l/h w temperaturze 20°C ze sprawnością 90%, aż do wykorzystania 50% jej teoretycznej zdolności sorpcyjnej w przeliczeniu na goethyt. Stwierdzono także, że stabilny przepływ gazu był możliwy przez warstwę otrzymanego sorbentu o wysokości co najmniej 45 cm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania modyfikowanego sorbentu siarkowodoru z rudy darniowej, z wykorzystaniem jako modyfikatorów wodnych roztworów wodorotlenków i węglanów sodu, potasu, wapnia, **znamienny tym**, że stosuje się rudę darniową kawałkową zawierającą nie najmniej niż 10% wagowych żelaza w przeliczeniu na pierwiastek, którą bezpośrednio po pobraniu z gleby rozdrabnia się mechanicznie, na sitach oddziela od kawałków rudy o wymiarach mniejszych niż 2 mm i kawałków o wymiarach większych od 50 mm i otrzymaną frakcję kawałków o wymiarach 2–50 mm płucze się wodą użytą korzystnie w ilości nie większej niż 5 części masowych na 1 część masową rudy, a następnie poddaje się suszeniu do zawartości wilgoci poniżej 25% w temperaturze poniżej 50°C, korzystnie w temperaturze nie wyższej niż 38°C, po czym tak wysuszoną rudę darniową poddaje się modyfikacji wodnym roztworem węglanu sodowego lub potasowego, o stężeniu 0,1–20% wagowych, użytym w ilości zapewniającej wprowadzenie do rudy 0,1–15% wagowych suchego węglanu w stosunku do masy rudy, względnie wodnym roztworem wodorotlenku potasowego, wodorotlenku sodowego lub zawiesiny wodorotlenku wapniowego, o stężeniu 0,1–60% wagowych, użytym w ilości zapewniającej wprowadzenie do rudy 0,1–15% wagowych suchego wodorotlenku w stosunku do masy rudy lub też modyfikuje się wodną zawiesiną tlenku cynku o stężeniu 1–60% użytą w ilości zapewniającej wprowadzenie do rudy 0,1–20% wagowych suchego tlenku w stosunku do masy rudy oraz roztworem wodnym wodorotlenku potasowego lub sodowego, o stężeniu 0,1–60% wagowych, użytym w ilości zapewniającej wprowadzenie do rudy 0,1–15% wagowych suchego wodorotlenku w stosunku do masy rudy darniowej, przy czym proces modyfikacji rudy prowadzi się w temperaturze 1–50°C i tak przygotowany sorbent suszy się metodą łagodnego ogrzewania do temperatury 50°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rudę suszy się w sposób naturalny na powietrzu lub w drodze dodatkowego ogrzewania, mieszając ją i dodatkowo przedmuchując powietrzem.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do płukania rudy stosuje się wodę wodociągową, deszczową, rzeczną lub stojącą bez widocznych zawiesin i mętności, a także wodę poza klasami jakości I–V.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddzielone kawałki rudy o wielkości powyżej 50 mm (nadziarno) zawraca się do ponownego rozdrobnienia, zaś oddzielone cząstki rudy o wielkości poniżej 2 mm (podziarno) jako nieszkodliwy odpad wykorzystuje się na przykład przy rekultywacji nieużytków.