

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ
UDK
Научни рад

Технички факултет у Бору – Универзитет у Београду, В.Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

**УТИЦАЈ МЕХАНИЧКЕ АКТИВАЦИЈЕ НА МЕХАНОХЕМИЈСКЕ ПРОЦЕСЕ ПРИ
ПРЕРАДИ МИНЕРАЛНОГ ОТПАДА**

**MECHANICAL ACTIVATION'S INFLUENCE ON MECHANOCHEMICAL
PROCESSES DURING THE WASTE MATERIALS PROCESSING**

Милан Петров^{#1}, Роберт Јогрић², Радмила Марковић³, Љиљана Младеновић³
¹ИТНМС, Бул. Франше д'Епера 86, 11000 Београд
²Метсо Минералс Реп. оффисе Белграде, Бул. Арсенија Чарнојевића 74
³Институт за рударство и металургију, Зелени Булевар 35, 19210 Бор

ИЗВОД

У раду су приказани резултати истраживања који су везани за механичку активацију пирита из борске флотацијске јаловине са циљем да се добије оптимални механохемијски процес за прераду минералног отпада. Основна идеја је да се механо-хемијским поступком изврши принудна оксидација пирита. Превођењем сумпора везаног у сулфидним минералима у сулфатни сумпор, механо-хемијским третманом остварио би се жељени циљ прераде минералног отпада на начин који не захтева пирометалуршки поступак третирања пирита. Механо-хемијским третманом у вибрационом металном млину требало је пирит превести у пиротин. Суви поступак механо-хемијске активације вршен је уз додатак одређеног реактанта: NaOH или CaO или CaCO₃. Након тога, требало је изазвати реакцију у којој би сумпор једним делом прешао у раствор, а другим делом прешао у чврсте сулфате. Огледи су вршени у пет серија. То се постигло у лабораторијској флотацијској машини у базној средини на pH≈12, односно у алкалном процесу оксидације пирита. Шта је постигнуто на описани начин?

Садржај сумпора који је везан у пириту смањује се након описаног третмана. Хемијском и минералшком анализом добијена је рационална анализа продукта реакције која показује да настају чврсти сулфати. Удео сумпора у сулфатним једињењима је мањи у односу на удео сумпора у сулфидима те је на основу ове чињенице и хемијске анализе потврђено да је сумпор прешао у раствор. Затим је апроксимирана величина енергије активације на бази рада који је неопходан за повећање концентрације, тзв. хемијског рада који настаје током механо-хемијске активације. Рад истовремено указује и на неке термодинамичке аспекте уситњавања.

Кључне речи: пирит, механо-хемијска активација, сулфидни сумпор, сулфатни сумпор, хемијски рад, алкални поступак оксидације пирита

ABSTRACT

Paper is contents investigation results which linked with pyrite's mechanical activation from Bor flotation tailings designational to obtain optimal mechanochemical waste materials processing. Basic idea of this mechanochemical process to achieve forced pyrite oxidation. Transformation of sulphur from sulphide minerals to contour sulphate sulphur, with mechanochemical treatment will be obtain processing goal for waste materials, without pyrometallurgy for pyrite. By mech.chemical treatment in metal vibro mill will be convert pyrite to pirotin. Dry process of mechanochemical activation carry on with adding due reactant: NaOH or CaO or CaCO₃. After that, ought be prolific of reaction wherein one part of sulphur is overshot to solution, and rest is overshot to solid sulphates. Experiments are worked in five series in laboratory flotation machine in alkaline median at pH≈12, apropos pyrite oxidation in alkaline ambient. What is attained with this circumscribed aspect?

Bound sulphur content in pyrite is decrease after this treatment. Obtained rational analysis of reaction product, with chemical and mineralogical analysis approved arrival of solid sulphates. Allotment of sulphur compounds is less in relation to sulphur allotment in sulphides, and according that fact and chemical analysis are confirmed sulphur transition to liquor. Based on necessary operation for concentration increase, so arise chemical work during chemical activation, is made approximation dimension of activation energy.

Key words: pyrite, mechanochemical activation, sulphur in sulphide state, sulphur in sulphate state, chemical treatment and alkaline pyrite oxidation.

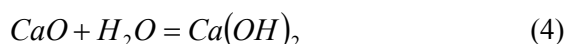
[#] Особа за контакт: m.petrov@itnms.ac.yu



Узимајући у обзир да је у вибро млину био присутан и калцит онда имамо и следећу реакцију:

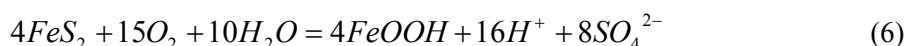
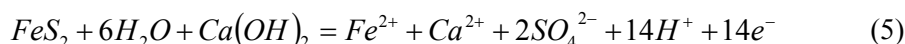
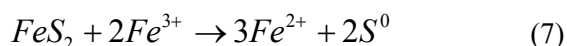


Овде имамо пример хемијске реакције која укључује супстанце у различитим фазама (чврсто, гасовито), као да се једна чврста супстанца (CaCO₃) распада у другу (CaO) и један гас (CO₂). Ова реакција је на неки начин поспешена ослобађањем топлоте из једначине 2. Чињеница је да присутност пирита као извора топлоте (једначина 2) доприноси процесу који користи калцит да би прешао у калцијум оксид и CO₂. Када CaO дође у контакт са водом, тада у флотацијској машини настаје реакција:



У флотацијској машини, DR-12 која нам је послужила за аерацију пулпе имамо реакције (5) и (6).

Када анализирамо резултате из прелиминарних опита уочавамо да је сумпор у узорку из дванаестог опита опао у односу на улаз за око 6%. Такође, уочавамо да је Fe₂O₃ опао за 6,5 %. Очигледно је, да је дошло до реакције која је услов за оксидацију пирита:



Табела 1. Хемијски састав БФЈ

Елеменат или једињење	Садржај	%
Cu, укупно	0,0975	
Cu, сулфидни	0,0825	
S	12,64	
Fe, укупно	10,58	
SiO ₂	53,20	
Al ₂ O ₃	10,40	
Fe ₂ O ₃	14,08	
MgO	0,0812	
CaO	0,5424	
Hg	0,2 g/t	
Cd	< 25 ppm	

* Специфична маса узорка БФЈ износи 2,99 g/cm³.

Табела 2. Минералозна анализа узорка BFJ

Минерали	Квалитативно, %
Пирит	23
Халкопирит	0,124
Пиротин	< 1 ppm
Рутил	0,98
Лимонит	0,234
Јаловина	75,23

Табела 3. Приказ резултата хемијске анализе БФЈ након механо-хемијског третмана

Елеменат или једињење	Ознака узорка			
	7	10	12	14
CuO	0,015	0,017	0,0094	0,0088
Cu укупно	0,0925	0,075	0,0475	0,085
Fe ³⁺ укупно	11,94	10,25	5,81	10,06
Fe ₂ O ₃	14,83	13,85	7,68	11,77
Fe ³⁺ из Fe ₂ O ₃	10,37	9,68	5,37	8,23
CaO	1,89	9,44	38,48	9,8
S	12,05	11,2	6,03	10,84
Fe ²⁺ из FeO	1,57	0,564	0,442	1,83

Повезивање нивоа енергије млина са параметрима рада млина

Позната је чињеница из механике стена да су нормални напони у стенама реда величине од 1-10 МРа, а тангенцијални 10-100 МРа. Чврстоћа кварца је 1×10^8 Ра, односно 100 МРа [1]. Осим тога, познато је да у млину са куглама можемо у неком рационалном времену до 10 минута добити производ од око 80 % испод 0,300 mm. Тај исти узорак за неких 2 минута у вибрационом млину бива уситњен на крупноћу 80 % испод 0,030 mm. Формула која показује колико се пута брже или спорије троши енергија у различитим

млиновима има следећи облик [2] је величину назвао интензивност, (I).

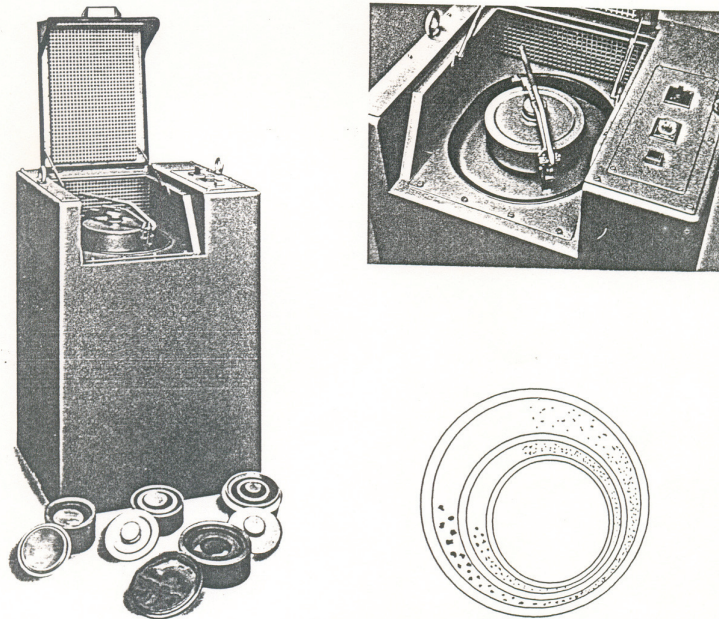
$$I = x_0^2 \cdot f^3 \quad (8)$$

У формули наведене величине представљају:

x_0 - амплитуда кретања радних елемената, (m)

f - фреквенција померања радних елемената, (s^{-1})

Изглед вибро млина у коме су вршени огледи механо-хемијске активације дат је на слици 2.



Слика 2. Изглед вибро млина

Табела 4. Табела параметара рада неких млинова

Врста млина	Амплитуда млина x_0 , m	Фреквенција млина f , s^{-1}	Интензивност I , m^2s^{-3}	Промена темп. при раду ΔT , $^{\circ}C$
Млин са куглама лаб	0,1	1	0,01	10
Млин са куглама инд	0,8	0,3	0,02	15
Вибрациони млин	0,01	60	21,6	60

Из табеле се види да је интензивност лабораторијског вибро млина који је коришћен у опитима 10^3 пута већа у односу на индустријски млин. У односу на лабораторијски млин овај број је 2×10^3 . Шта нам показује параметар I ? Интензивност млина показује да је брзина којом се допрема енергија у млин различита и да она може утицати на реакције у материјалу који се уситњава загревајући га за краћи период на вишу температуру. Градијент предате топлоте материји која се активира је много већи код вибро млина него код млинова са куглама.

Џул је у својим истраживањима показао да се механичка и електрична енергија могу потпуно и без ограничења претварати у топлоту повећавајући температуру неког тела или вршећи неку фазну промену за коју је потребно довођење топлоте. Пример за механичку енергију дат је на слици 3. Спонтаним доскоцима део куглине енергије претвара се у топлоту. Обрнути догађај је слабо вероватан јер се:

(а) молекули материјала (до границе кидања) у кугли и подлози крећу у свим правцима, а

(б) за подизање кугли неопходан је пренос енергије са подлоге у куглу на

начин да се проузрокује спонтано кретање свих молекула кугле у истом смеру.

Претварање топлоте у механички рад подлеже одређеним ограничењима. Топлоту није могуће потпуно претворити у рад.

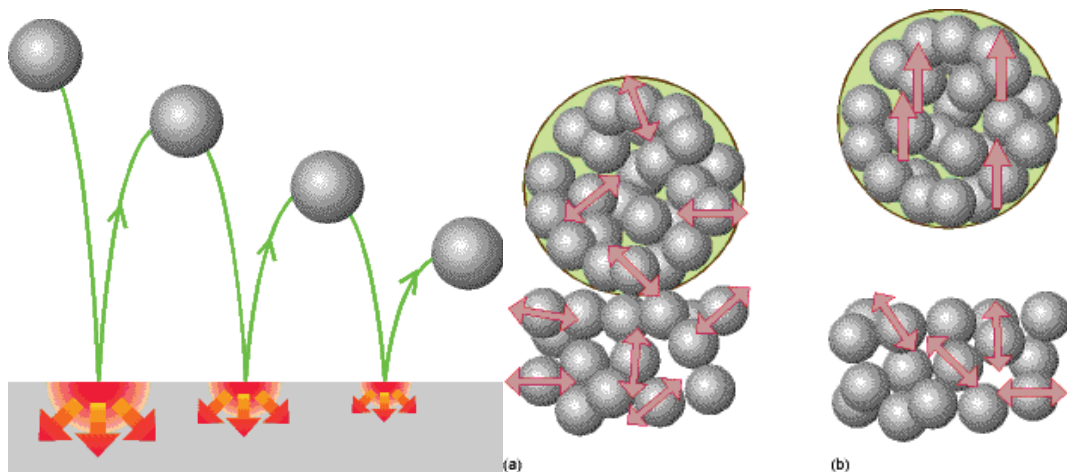
Степен искоришћења апсолутне топлоте може се израчунати из једначине:

$$\eta = \frac{T_V - T_N}{T_V} \quad (9)$$

На основу података из табеле 6. степен искоришћења топлоте (η) за лабораторијски млин са куглама је 0,28; за индустријски млин са куглама 0,37 и 0,70 за вибро млин. Овде одмах уочавамо да је брзина преноса енергије или интензивност млина од великог значаја за реакције у материјалу.

Механички рад у циљу промене концентрације се често назива хемијски рад. Рад извршен у циљу повећања концентрације услед уситњавања дат је формулом;

$$\frac{dW}{n} = R \cdot T \cdot \frac{d[C]}{[C]} \quad (10)$$



Слика 3. Приказ удара кугле у млину и тиме изазивање топлотних промена на подлози, односно материјалу који се механички активира

Табела 5. Приказ резултата рачунског примера хемијског процеса, за 3mm уситњено на 30 μm

Третирани смо 1 комад минералне сировине од 3 mm	$C_0 = n / V, \text{ mol/m}^3$	$2,23e^{-15}$
	n, mol	$6,02e^{-23}$
	V, m ³	$2,7e^{-08}$
Након механичке активације		
	мноштво комада изражено бројем	1000000
	Авогадров број L, mol ⁻¹	$6,02e^{+23}$
	$C_i = n / V, \text{ mol/m}^3$	$2,05e^{-11}$
	n, mol	$1,66e^{-18}$
	V, m ³	$2,7e^{-08}$
	Разлика C_i и $C_0 = d [C], \text{ mol/m}^3$	$6,15e^{-12}$
Константа	R, Jmol ⁻¹ K ⁻¹	$8,31e^{+00}$
Келвин температура 25 °C	T, K	$2,97e^{+02}$
На основу формуле 10		
Коришћењем формуле 10	Рад за повећање концентрације dW / n, Jmol ⁻¹	$6,81e^{+06}$

ЗАКЉУЧАК

На основу приказаних резултата уочавају се битне предности које може имати механо-хемијска активација приликом прераде минералног отпада. Уређаји за механо-хемијску активацију су углавном на лабораторијском и полуиндустријском нивоу, што значи да имају мањи капацитет. И поред те чињенице да се технологија односи на мање капацитете, развој нових технологија које ће се заснивати на употреби вибро млинова имају перспективу.

Овом приликом аутори изражавају захвалност исказаној заинтересованости Министарству за Науку и људима који преко ове институције одлучују о могућим системским решењима у заштити животне средине, што су препознали напоре да се један проблем у региону Бора сагледа и покуша да реши кроз финансирање пројекта „Развој и примена механо-хемијских поступака за валоризацију минералног отпада“

ЛИТЕРАТУРА

1. Магдалиновић Н., „Енергија Уситњавања“, Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду, 1992., стр 31.
2. Назаренко И.И., „Високо ефективније вибро-формовочније машини“, Виша школа Головное изд, 1988, стр. 49.
3. Минић Д., Антић-Јовановић А., „Физичка Хемија“, Факултет за физичку хемију, Београд 2005., стр. 578, 640.
4. Јогрић Р., Андрић Љ., Марковић З. С., Милошевић В., Петковић А., „Потенцијал и утицај борског флот. јаловишта на животну средину“, Кос. Митровица април 2007.
5. Јогрић Р., Милошевић В., Андрић ЛЈ., Марковић З.С., Петковић А., "Desulphurization by froth flotation and it's application to Bor flotation tailings", XII BMPC 2007 in Greece.