

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ

UDK 502.17:[628.4.043:622.3

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

МЕХАНО – ХЕМИЈСКИ ТРЕТМАН МИНЕРАЛНОГ ОТПАДА

MECHANICAL - CHEMICAL MINERAL WASTE TREATMENT

Милан Петров^{##}, Дејан Тодоровић^{*}, Радмила Марковић^{**}, Мелина Вукадиновић^{*}

^{*}Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина,

Франше д'Епера 86, 11000 Београд, Србија

^{**}Институт за рударство и металургију, Зелени Булевар 35, 19210 Бор, Србија

ИЗВОД

У раду су приказани резултати истраживања механо-хемијске активације пирита из борске флотацијске јаловине (БФЈ) а у циљу дефинисања оптималног техно-економског процеса рециклирања минералног отпада. БФЈ у свом саставу има око 10% пирита- металничног минерала и 90% неметаличних минерала. Постоје индикације да механо-хемијски поступак може допринети раздвајању металничних од неметаличних минерала тако што се погодним третманом у вибрационом млину може образовати комплекс пирита са повишеним магнетним својствима. Основна идеја је да се механо-хемијским поступком изврши промена координације кристалног поља у спинском комплексу који настаје из пирита и тиме изврши промена магнетних особина БФЈ. Комплекс који настаје из пирита припада такзваној јарозитној групи минерала хемијске формуле $XFe_3[(SO_4)_2(OH)_6]$, где X може бити K, Na, Mg, Ag, NH_4 . Настали комплекс из групе јарозита је сулфат алкалија и ферума са водом и са промењеним оптичким и магнетним особинама а састоји се од централног јона метала окруженог лигандима, који се сматрају тачкастим наелектрисањем. Прелиминарна истраживања имала су задатак да утврде да ли је могуће механо-хемијским поступком добити јарозитне структуре. Такође је извршено праћење потребаног нивоа енергије механо-активатора који би извршио промену кристалног поља код пирита. У опиту механо-хемијског третмана БФЈ са 4% NaOH дошло је до стварања Натројарозита са промењеним магнетним особинама у односу на пирит. У раду је коришћен вибрациони млин Хумболт и висогредијентни магнетни сепаратор Сала. БФЈ је активирана сувим поступком у вибрационом млину са и без NaOH. Након излања механо-хемијски третираних производа магнетном пољу чији је интензитет 2Т дошло је до раздвајања БФЈ на магнетичну и немагнетичну фракцију. Резултати истраживања показују да је јасно уочљива разлика у уделу магнетичних и немагнетичних фракција у функцији додатог реагенса, NaOH.

Кључне речи: механо-хемија, пирит, натројарозит, спински комплекс.

ABSTRACT

The paper presents research results of mechanical-chemical activation of pyrites from Bor flotation tailing (BFJ), in order to define the optimal techno-economic process of recycling of mineral waste. BFJ in its composition has about 10% pyrite-metallic-minerals and 90% non-metallic minerals. There are indications that the mechanical-chemical process may contribute to the separation metallic from non-metallic minerals so that appropriate treatment in the vibrating mill can form a complex of pyrites with high magnetic properties. The basic idea is that the mechanical-chemical process make changes in the fields of coordination of a crystal spin complex arising from pyrites and thus make changes in magnetic properties BFJ. Complex arising from pyrites belongs to the so-called jarosite group minerals $XFe_3[(SO_4)_2(OH)_6]$, where X can be K, Na, Mg, Ag, NH_4 . Created a complex group of jarosite is alkaline and sulfate ferum with water and with the changed optical and magnetic properties and consists of the central metal ion surrounded by ligands, which are considered to be dotted charge. Preliminary researches had the task to determine whether a possible mechanical-chemical process to get jarosite structure. It also made tracking of on needed levels of activator mechanism that made the change of crystal field at pyrites. The experimental mechanism of the chemical treatment BFJ with 4% NaOH, there was a creation Sodium jarosite with the changed magnetic properties compared to pyrite. The paper used vibratory mill and Humboldt high gradient magnetic separator room. BFJ is activated dry process in vibratory mill with and without NaOH. After displaying mechanical-chemical products treated with magnetic field whose intensity 2T there is a separation of magnetic BFJ and non magnetic fraction. The results show that it is clearly noticeable difference in the share magnetic and non magnetic fractions in function of added reagents, NaOH.

Key words: mechanical-chemistry, pyrite, sodium jarosite, spin complex.

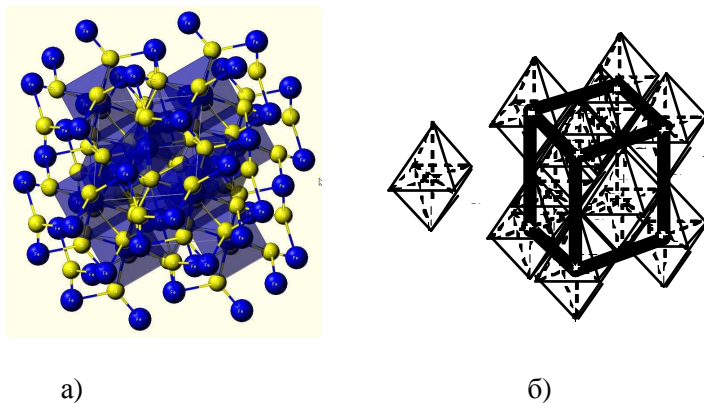
[#] Особа за контакт: m.petrov@itnms.ac.rs

УВОД

Пирит припада групи слабомагнетичних минерала. Пирит као бисулфид ферума кристалише тесерално (кубично) у пентагонској хемиедрији. Кристална решетка пирита приказана је на слици 1а.

Централни јон се према теорији кристалног поља не посматра као наелектрисана честица, већ се узима у обзир распоред његових валентних електрона према квантној теорији и разматра њихово дејство у свакој орбитали посебно. Међудејство лиганата са централним јоном сматра се чисто електростатичким дејством (јон – јон или јон – дипол), које зависи од њиховог међусобног растојања. У теорији кристалног поља и теорији МО координације налази се одговор за слабу магнетичност пирита. Пирит нема неспарених електрона у д орбиталама па би према томе требало да буде немагнетичан. Донорски атом је атом сумпора од којих сваки садржи по један електронски пар и

настаје шест електронских парова и шест ковалентних веза у октаедарској структури комплексног јона пирита. Остваривање октаедарске конфигурације у пириту иде преко јона Fe^{2+} . Пирит има попуњених 3 од пет 3d орбитала и има шест празнина d^2sp^3 што указује на утицај лиганда на електронску конфигурацију централног јона. Одбијање лиганата и електрона у орбитали dx^2-y^2 и dz^2 има јаче интензитет него у dxy , dxz и dyz орбитали. Јаче одбијени електрони из dx^2-y^2 и dz^2 орбитале стварају незнатни магнетни момент у кристалној решети и слабу магнетичност пирита. Енергије цепања d нивоа јона прелазних метала имају вредност у интервалу ~ 10000 до 30000 cm^{-1} (120 до 360 KJmol^{-1}) што приближно одговара енергији видљивог зрачења.¹ При удару чекићем у минерал пирит настају искре и развија мирис на сумпор диоксид.²



Слика 1. Кристална решетка (а) и молекулска структура (б) пирита

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Настанак натројарозита из пиритних минералних агрегата остварили смо у процесу механо-хемијске активације БФЈ уз додата 4 % NaOH. Механо-хемијским третманом иницирали смо настанак комплексног јона са три молекула кристалне

воде $[(3FeO(SO_4)_2)]_3(H_2O)$. Геометријска структура молекулског комплекса јарозита произилази из присуства и броја неподељених парова електрона слика 2. Јарозитна молекулска структура је квадратно пирамидална и има један

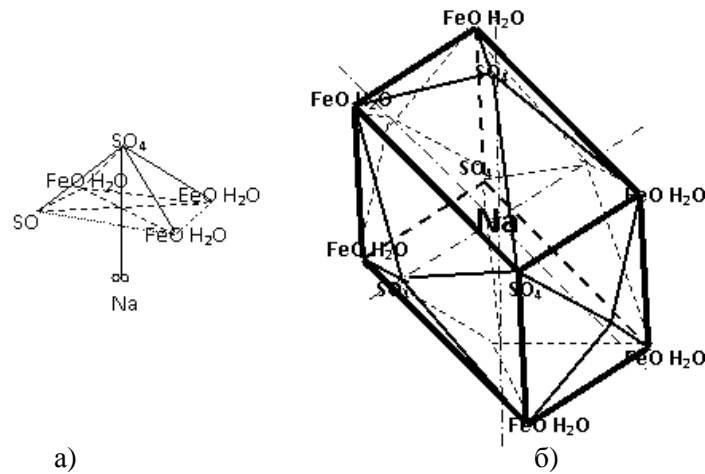
неспарени електрон у д орбитали па према томе показује веће магнетне особине у односу на пирит.

Магнетна својства минерала према Полингу одређују се на основу вредности магнетног момента који се може одредити на основу једноставне релације, јед.1:

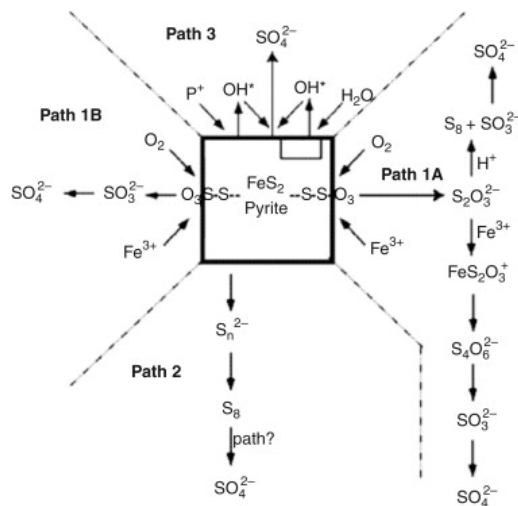
$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B \quad (1)$$

Где је n – број неспарених електрона.

Принудна оксидација пирита коју смо имали у експерименту изазвана је механо-хемијским третманом и зависи од дифузије кисеоника. На слици 3 приказана је шема неких реакција оксидације пирита.



Слика 2. Геометријска структура комплекса (2а) и молекула натројарозита (2б)



Слика 3. Шематски приказ неких од реакција оксидације пирита

На врху слике 3 приказана је “дефект – радикали реагују и омогућавају оксидацију пхотоцхемицалу“ путања где рупе или сумпора до сулфата.

Опрема и поступак механо-хемијског третмана

Поступак механо-хемијског третмана вршен је у лабораторијском вибро млину Хумболт. Млин може да оствари рад дисперговања у висини $7,3 \times 10^3 \text{ KJmol}^{-1}$. Степен преноса механичког рада у топлоту је око 0,1 % па следи закључак да је услед дисперговања могуће остварити рад на третираном узорку од 730 KJmol^{-1} . То је према литературним подацима који су наведени у уводу довољна енергија да изазове цепање пет нивоа d орбитала слободног јона пирита у октаедарском лигандном пољу. Извршена су два опита М-Х третирања БФЈ сувим поступком. У првом опиту извршено је оптимално активирање БФЈ без додатака реагенса. У другом опиту је додат NaOH у количини од 4%.

Опрема и поступак магнетне концентрације

Магнетна концентрација вршена је на високоградијентном магнетном сепаратору Сала у воденој средини. Матрица високоградијентног магнета је била прилагођена гранулометријском саставу третираног материјала. Јачина магнетног поља је изабрана да буде 2 Т. Избор најјачег магнетног поља је настао као резултат чињенице да је пирит веома слабо магнетичан минерал, па да би смо имали извесну количину магнетичне фракције. Оба М-Х третирана узорка БФЈ подвргнута су поступку магнетне концентрације. Резултат одвајања појединих фракција приказан је у табели 1.

За комплекс $[(3\text{FeO}(\text{SO}_4)_2)]^-$ вредност магнетног момента је $\mu_s = \sqrt{1(1+2)} \cdot \mu_B = 2,8\mu_B$, која указује да постоји један неспарени d електрон. Треба истаћи да је однос магнетичних фракција из опита магнетне концентрације, табела 1, приближно $2,8 (94 \times 2,8 = 263,2)$.

Табела 1. Резултати магнетне концентрације М-Х третиране БФЈ

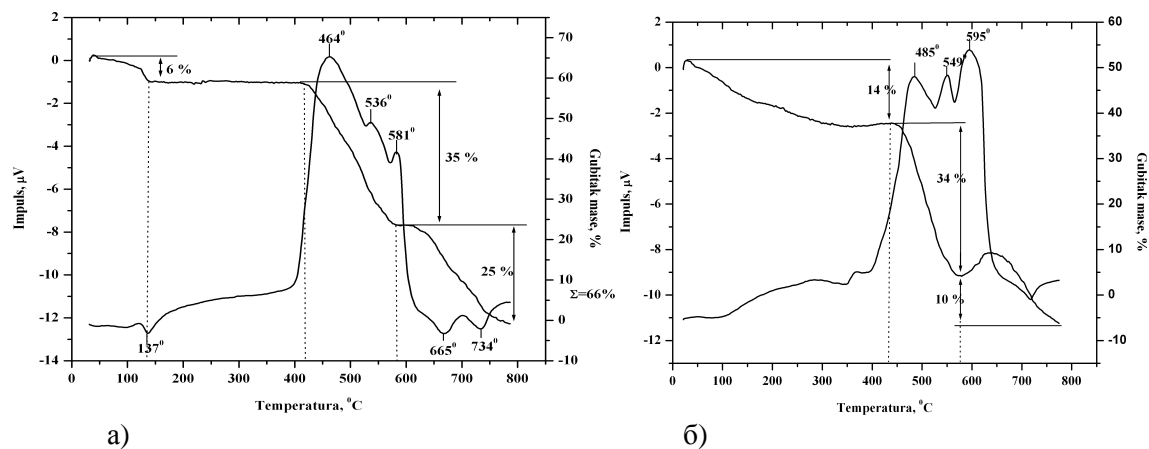
Узорак БФЈ	М-Х третман без реагенса	М-Х третман са NaOH
Немагнетична фракција, g	206	50
Магнетична фракција, g	94	250
Укупно, g	300	300

ЗАКЉУЧАК

На основи спроведених истраживања види се да уз помоћ М-Х третмана и магнетне концентрације можемо утицати на развој процеса који би омогућили одвајање металних од неметалних минерала. Металне минералне сировине имају најмање десетоструко већу вредност у односу на неметалне па стога не треба на други начин наглашавати техно-економску функцију развоја изнетог поступка третирања БФЈ. У прилог тврдњи да постоји промена на узорку БФЈ приказани су термички дијаграми полазног М-Х

третираног пирита без реагенса (4а) и М-Х третираног пирита са реагентом (4б). На слици 4 приказани су термички дијаграми пирита (4а) и натројарозита (4б). На дијаграмима ДТА и ТГ уочавају се промене карактеристичне за настанак оксида ферума и сулфатних јона [3]. У М-Х процесу рад млина је изазвао промене у молекулској структури и кристалној решетици пирита. Енергија млина допринела је стварању молекулског комплекса натројарозита, а површински центрирану кубну решетку

пирита (сл.1б) претворила у просторно центрирану решетку натројарозита (сл.2б).



Слика 4. Термички дијаграми пирита (а) и натројарозита (б)

ЗАХВАЛНИЦА

Приказани резултати представљају део експерименталног рад, који је у току на изради Пројекта ТР-19021.

Експериментални део је обављен у оквиру ИТНМС-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минић Д., Антић-Јовановић А., „Физичка Хемија“, Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду, Београд 2005.
2. Илић М., „Специјална Минералогија други део“, ИЦС Београд, 1978 Београд
3. Живковић Ж., Добовишек Б., „Диференцијално Термичка Анализа теорија и примена“, Технички факултет Бор, 1984 Бор.