

На основу Правилника о верификацији и валидацији техничко-технолошких решења и процедуре ИП 19 Израда и поступак верификације и валидације техничко-технолошких решења, Научно веће Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина, на седници одржаној 25.03.2010. год., донело је

ОДЛУКУ

Да се резултат истраживачког рада *Валоризација минералног отпада из борске флотацијске јаловине*, који је проистекао као резултат рада на Пројекту

TR 19021

Назив пројекта:

*РАЗВОЈ И ПРИМЕНА МЕХАНО-ХЕМИЈСКИХ ПОСТУПАКА
ЗА ВАЛОРИЗАЦИЈУ МИНЕРАЛНОГ ОТПАДА*

аутора:

- др Милана Петрова, виши научни сарадник, ИТНМС, Београд,
- др Радмиле Марковић, истраживач сарадник, Институт за бакар Бор,
- др Љиљане Младеновић, истраживач сарадник, Институт за бакар Бор,
- Вукадиновић Мелине, дипл. инж. геол., ИТНМС, Београд,

верификује као техничко решење према индикаторима научне компетентности (M83) у складу са Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача (Сл. гласник РС бр. 38/2008), и након усвајања рецензија рецензираних др Живка Секулића, научни саветник, ИТНМС, Београд и др Љубише Андрића, научни саветник, ИТНМС, Београд.

Доставити:

- руководиоцу Пројекта,
- ауторима,
- архиви НВ.

ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА

Слободан Радосављевић
др Слободан Радосављевић, научни саветник

4/16
22.03. 19. 01.

Naučno veće Instituta za tehnologiju nuklearnih
i drugih mineralnih sirovina (ITNMS)

Beograd

Franša D'Eperea 86

Predmet: Recenzija tehničkog rešenja: "Valorizacija mineralnog otpada iz borske
flotacijske jalovine".

Tehničko rešenje "Valorizacija mineralnog otpada iz borske flotacijske jalovine",
autora dr Milana Petrova, mr Radmile Marković, Ljiljane Mladenović i Meline
Vukadžević dipl.ing.geol., prezentirano je na dvanaest (12) strana u okviru pet (5)
poglavlja.

U poglavlju 1 - "Predmet" navedeno je da je tehničko rešenje proisteklo
angažovanjem njegovih autora u realizaciji projekta finansirana od Ministarstva za nauku
i tehnološki razvoj Republike Srbije.

U poglavlju 2 - "Fundamentalne osnove tehničkog rešenja" prikazan je kratak pregled
tretiranja borske flotacijske jalovine u cilju definisanja optimalnog tehnološkog
procesu razdvajanja metalnih minerala od nemetalnih. Preliminarna ispitivanja
pokazuju da mekano-hemijski postupak aktivacije i magnetna separacija mogu doprineti
razdvajanju metalnih od nemetalnih minerala. Pogodnim tretmanom u vibracionom
mlinu uz dodatak NaOH iz minerala pirita se obrazuje molekularni kompleks jantaru sa
povišenom magnetnom induktivnošću. Otvajanje pomerenog kompleksa od ostatka
mineralne materije iz borske flotacijske jalovine vrši se na visoko-gradientnom
magnetnom separatoru (HGMS). Promena magnetnih svojstava pirita prikazana u
poglavlju 2.1. izazvana je mekano-hemijskim tretmanom pa možemo zaključiti da je
nastali jon Fe^{2+} u kristalnoj strukturi natrijarozita odgovoran za povećanu magnetnu
inaktivnost, i time promenjena magnetna svojstva borske flotacijske jalovine.

U poglavlju 3 - "Optimalni parametri novog tehnološkog procesa i
verifikacija njegove validnosti" dati su: Program ispitivanja, koji je obuhvatio opis
medija i procesa valorizacije. U opitu mekano-hemijskog tretmana *BFJ* sa 4% NaOH
došlo je do stvaranja natrijarozita iz pirite komponente koji je imao promenjene
magnetne osobine. Opit *M-H* tretirane *BFJ* sa NaOH pokazao je mnogo manje promene
magnetnih osobina u odnosu na polazni uzorak *BFJ* koji nije *M-H* tretiran. Verifikacija
postupka vršena je hemijskim tretmanom magnetnih i nemagnetnih frakcija tako što
je izlučivan smurola iz njih i pomoću DTA i TGA dijagrama. U mekano-hemijskom
procesu rad mlina je izazvao promene u molekularnoj strukturi i kristalnoj rešetki pirita, a
energija mlina doprinosila je stvaranju molekularnog kompleksa natrijarozita. Površinski
centrirani kubni rešetku pirita modifikovala se u primitivnu heksagonalnu rešetku
natrijarozita.

U poglavlju 4 - „Zaključak“ navedeno je da se navedenim novim tehnološkim postupkom a na osnovu sprovedenih istraživanja vidi sledeće: da uz pomoć mehaničko-hemijskog tretmana i magnetne koncentracije možemo uticati na razvoj procesa koji bi omogućili odsajanje metalnih od nemetalnih minerala. Metalne mineralne sirovine imaju najmanje deseterostruko veću vrednost u odnosu na nemetalne pa stoga treba u tom kontekstu shvatiti tehnološko-ekonomsku funkciju razvoja iznetog tehnološkog rešenja.

U poglavlju 5 - „Literatura“ Prikazana je literatura iz oblasti vezane za problematiku mehaničko-hemijskog tretmana i magnetne separacije kao i formula za proračun magnetičnih svojstava minerala.

U poglavlju 6 - „Prilozi“ Predstavljani su izgledi uređaja na kojima su vršena eksperimentalna istraživanja kao i fotografije nastalih kompleksa iz grupe jatozita koji predstavlja sulfat alkalija i feruma sa konstitucionalnom vodom i sa pomenjenim optičkim i magnetnim osobinama.

Zaključak i predlog

Predloženo tehničko rešenje predstavlja rezultat naučnoistraživačkog rada njegovih autora, koji je verifikovan kroz prihvaćene izveštaje o realizaciji projekata Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije i objavljene i saopštene naučne radove.

Tekstualna dokumentacija tehničkog rešenja pripremljena je u skladu sa Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata, koji je doneo Nacionalni savet za naučni i tehnološki razvoj (Sl. glasnik RS, br. 38/08). Date su potrebne informacije o oblasti na koju se tehničko rešenje odnosi i koji se problem njegovom primenom rešava, sa osvjetom na stanje rešenosti problema u svetu.

Imajući u vidu kvalitet predloženog tehničkog rešenja – Valorizacija mineralnog otpada iz borske flotacijske jalovine, predlažem Naučnom veću ITNMS da ga verifikuje i svrsta u kategoriju kao što su predložili autori: M81, novo tehnološki postupak.

Beograd, 23.03.2010.god.

Rezenzen


Dr. Zvezko Sekulić, matematičar
ITNMS, Beograd

Naučno veće Instituta za tehnologiju nuklearnih
i drugih mineralnih sirovina (ITNMS)

Beograd

Franša D. Kperera 86

Predmet: Recenzija tehničkog rešenja: "Valorizacija mineralnog otpada iz borske
flotacijske jalovine".

Tehničko rešenje "Valorizacija mineralnog otpada iz borske flotacijske jalovine",
autora dr. Milana Petrova, mr. Radmile Marković, Ljiljane Mladenović i Meline
Vakadinović dipl.ing.geol., prezentirano je na dvanaest (12) strana u okviru pet (5)
poglavlja.

U poglavlju 1 - "Predmet" navedeno je da je tehničko rešenje proisteklo
angažovanjem njegovih autora u realizaciji projekta finansiranog od Ministarstva za nauku
i tehnološki razvoj Republike Srbije.

U poglavlju 2 - "Fundamentalne osnove tehničkog rešenja" prikazan je kratak pregled
tehnologije borske flotacijske jalovine u cilju definisanja optimalnog tehnološkog
procesu razdvajanja metalnih minerala od nemetalnih. Preliminarna istraživanja
pokazuju da mekano-hemijski postupak aktivacije i magnetna separacija mogu doprineti
razdvajanju metalnih od nemetalnih minerala. Pogodnim tretmanom u vibracionom
mlinu uz dodatak NaOH iz minerala pirita se obrazuje molekularni kompleks, prozira se
povišenom magnetnom induktivnošću. Odvajanje punenog kompleksa od ostatka
mineralne materije iz borske flotacijske jalovine vrši se na visoko-gradjentnom
magnetnom separatoru (HGMS). Promena magnetnih svojstava pirita prikazani u
poglavlju 2.1. izazvana je mekano-hemijskim tretmanom pa možemo zaključiti da je
nastao jon Fe^{2+} u kristalnoj strukturi natropirozita odgovoran za povećanu magnetnu
indukciju, i time promenjena magnetna svojstva borske flotacijske jalovine.

U poglavlju 3 - "Optimalni parametri novog tehnološkog procesa i
verifikacija njegove validnosti" dati su: Program ispitivanja, koji je obuhvatio opis
uređaja i procesa valorizacije. U opisu mekano-hemijskog tretmana *BEI* sa 4% NaOH
došlo je do stvaranja natropirozita iz pirita komponente koji je imao promenjene
magnetne osobine. Opis *MH* tretmana *BEI* bez NaOH pokazao je mnogo manje promene
magnetnih osobina u odnosu na polazni uzorak *BEI* koji nije *MH* tretiran. Verifikacija
postupka vršena je hemijskim tretmanom magnetnih i nemagnetnih frakcija tako što
je izlučivan sumpor iz njih i pomoću DTA i TGA dijagrama. U mekano-hemijskom
procesu rad mlina je izazvao promene u molekularnoj strukturi i kristalnoj rešetki pirita, a
energija mlina doprinela je stvaranju molekularnog kompleksa natropirozita. Površinski
centrirane kubne rešetke pirita modifikovala se u primitivnu heksagonalnu rešetku
natropirozita.

U poglavlju 4 - "Zaključak" navedeno je da se ovakvim novim tehnološkim
postupkom a na osnovu sprovedenih istraživanja vidi sledeće: da uz pomoć mekano

hemijskog tretmana i magnetne koncentracije možemo uložiti na razvoj procesa koji bi omogućili odvajanje metaličnih od nemetalčnih minerala. Metalčne mineralne sirovine imaju najmanje desetostruko veću vrednost u odnosu na nemetalčne pa stoga treba u tom kontekstu shvatiti tehnno-ekonomsku funkciju razvoja iznalog tehnološkog rešenja.

U poglavlju 5 - "Literatura" Prikazana je literatura iz oblasti vezane za problematiku mehanu hemijskog tretmana i magnetne separacije kao i formula za proračun magnetičnih svojstava minerala.

U poglavlju 6 - "Prilozi" Predstavljani su izgledi uređaja na kojima su vršeni eksperimentalna istraživanja kao i fotografije nastalih kompleksa iz grupe jerozita, koji predstavljaju sulfat alkalija i feruma sa konstitucionalnom vodom i sa promenjenim optičkim i magnetnim osobinama.

Zaključak i predlog


Predloženo tehničko rešenje predstavlja rezultat naučnoistraživačkog rada njegovih autora, koji je verifikovan kroz prihvaćene izveštaje u realizaciji projekata Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije i objavljene i saopštene naučne radove.

Tekstualna dokumentacija tehničkog rešenja pripremljena je u skladu sa Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata, koji je doneo Nacionalni savet za naučni i tehnološki razvoj (Službenik RS, br. 38/08). Date su potrebne informacije u oblasti na koju se tehničko rešenje odnosi i koji se problem njegovom primenom rešava, sa usvrtom na stanje rešenosti problema u svetu.

Imajući u vidu kvalitet predloženog tehničkog rešenja Valorizacija mineralnog otpada iz borske flotacijske jalovine, predlažem Naučnom veću ITNMS da ga verifikuje i svrsta u kategoriju kao što su predložili autori: MRS, novo tehnološki postupak.

Beograd, 25.03.2010.god,

Recenzent


Prof. Dr. Ljubisa Andrić, naučni savetnik,
ITNMS, Beograd



ITNMS

INSTITUT ZA TEHNOLOGIJU NUKLEARNIH I DRUGIH MINERALNIH SIROVINA

TEHNIČKA I RAZVOJNA REŠENJA

M 83 –NOV TEHNOLOŠKI POSTUPAK

Valorizacija mineralnog otpada iz borske flotacijske jalovine

Autori:

Dr Milan M. Petrov, dipl.ing.rud

Mr Radmila Marković, dipl.ing.teh

Ljiljana Mladenović, dipl.ing.teh

Melina Vukadinović dipl.ing.geol.

SADRŽAJ :	strana
1. PREDMET	3
2. FUNDAMENTALNE OSNOVE TEHNOLOŠKOG REŠENJA.....	3
2.1. Promena magnetnih svojstava pirita.....	4
2.2. Magnetična svojstva minerala.....	5
2.3. Mehanizam procesa oksidacije pirita.....	6
2.4. Mehano-hemijski tretman borske flotacijske jalovine i prinudna oksidacija pirita.....	8
3. OPTIMALNI PARAMETRI NOVOG TEHNOLOŠKOG PROCESA I VERIFIKACIJA NJEGOVE VALIDNOSTI.....	9
3.1. Program ispitivanja.....	9
3.2. Oprema i postupak mehano-hemijskog tretmana.....	10
3.3. Oprema i postupak magnetne koncentracije.....	11
4. ZAKLJUČAK.....	12
5. LITERATURA.....	12
6. PRILOZI.....	12

I. PREDMET

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS), Beograd u okviru projekta TR 19021, period 2008-2010 u oblasti materijali i hemijske tehnologije, čiju realizaciju finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, kao rezultat teme „Magnetna koncentracija mehano-hemijski aktiviranog koncentrata pirita na visokogradijentnom magnetnom separatoru“, razvio je *novi tehnološki postupak*, do koncepcije tehničko- tehnološkog rešenja :

„Valorizacija mineralnog otpada iz borske flotacijske jalovine“

Osnov za izradu ovog Tehničkog rešenja je Pravilnik o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata kojim je u Kriterijumima za odredjivanje kategorije naučnih publikacija (Prilogom 2) definisan postupak dokumentovanja i verifikacije Tehničkih rešenja (M80).

Valorizacija mineralnog otpada iz borske flotacijske jalovine predstavlja Novi postupak aktivacije i magnetne koncentracije borske flotacijske jalovine radi razdvajanja metaličnih i nemetalčnih minerala, kategorije „Novi tehnološki postupak“, M83

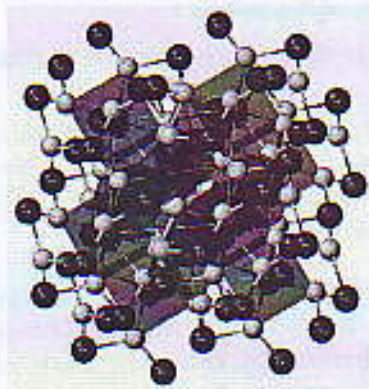
2. FUNDAMENTALNE OSNOVE TEHNOLOŠKOG REŠENJA

Primenom novog tehnološkog rešenja „*Valorizacija mineralnog otpada iz borske flotacijske jalovine*“ eksploatacija borskog jalovišta može biti ekonomski značajna. Jalovina iz ranije sprovedene eksploatacije bakarne mineralne sirovine u Boru zauzima velike površine i predstavlja problem za nove urbane sredine i životnu okolinu. Opšte je poznato da su se mnogi autori ranije bavili problematikom mineralnog otpada iz Bora i zaključak svih je da je jedino kompleksna valorizacija mineralnih materija ekonomski isplativo rešenje, što smo mi takode usvojili kao aksiom ali je u tom cilju potrebno kvalitetno i jeftino razdvojiti metaličnu i nemetalčnu komponentu. U ovom tehnološkom rešenju su prikazani rezultati tretiranja borske flotacijske jalovine (BFJ) u cilju definisanja optimalnog tehnološkog procesa razdvajanja metaličnih minerala od nemetalčnih. Valorizacija metaličnih i nemetalčne komponente biće predmet novih tehnoloških rešenja. Borska flotacijska jalovina ima u svom sastavu makroskopski posmatrano dve komponente od kojih je jedna pirit (metalčni mineral) sa oko 10% masenog učešća i 90% nemetalčnih minerala (uglavnom SiO_2) koje treba razdvojiti. Preliminarna istraživanja pokazuju da mehano-hemijski (M-H) postupak aktivacije i magnetna separacija (MS) mogu doprineti razdvajanju metaličnih od nemetalčnih minerala. Pogodnim tretmanom u vibracionom mlinu uz dodatak NaOH iz minerala pirita se obrazuje molekulski kompleks jarozita sa povišenom magnetnom induktivnošću. Odvajanje pomenutog kompleksa od ostatka mineralne materije iz BFJ se vrši na visoko-gradijentnom magnetnom separatoru (HGMS). Osnovna ideja procesa tretiranja mineralnog otpada je da se mehano-hemijskim postupkom izvrši promena koordinacije kristalnog polja pirita u spinski kompleks jarozita, i time izvrši promena magnetičnih osobina metalične komponente BFJ. Kompleks koji nastaje iz pirita pripada takozvanoj jarozitnoj grupi minerala hemijske formule $\text{XFe}_3 \cdot [(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$, gde X može biti K, Na, Mg, Ag, NH_4 . Nastali kompleks iz grupe jarozita je sulfat alkalija i feruma sa konstitucionalnom vodom i sa promenjenim optičkim i

magnetnim osobinama a sastoji se od centralnog jona metala feruma Fe^{3+} okruženog ligandima, koji se smatraju tačkastim naelektrisanjem.

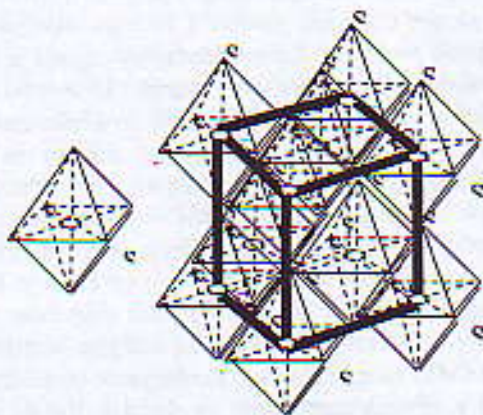
2.1. Promena magnetnih svojstava pirita

Pirit pripada grupi paramagnetičnih minerala. Pirit kao bisulfid feruma kristališe teseralno (kubično) u pentagonskoj hemiedriji. Kristalna rešetka pirita prikazana je na slici 1.



Slika 1. Kristalna rešetka pirita

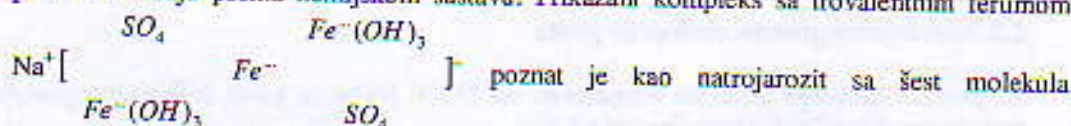
Prekrivanje praznih d^2sp^3 orbitala jona Fe^{2+} sa orbitalama šest donorskih atoma sumpora nastaje šest kovalentnih veza u atomu pirita. Ove veze usmerene su prema uglovima pravilnog oktaedra slika 2a. Oktaedri u molekularnoj strukturi pirita imaju izgled prema slici 2b.



Slika 2. Molekulska struktura pirita

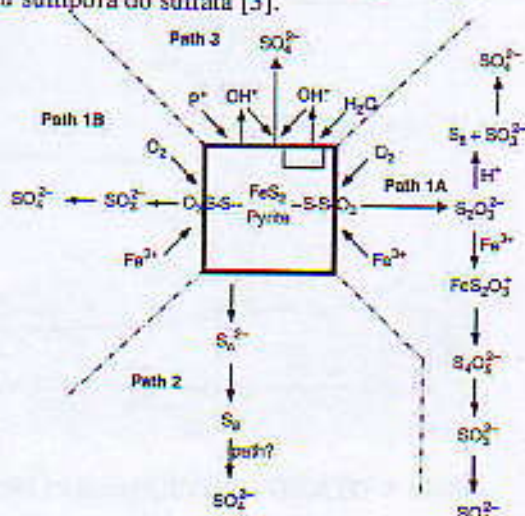
Pirit ima kubnu molekulsku strukturu slika 2b sastavljenu od površinski centrirane elementarne ćelije Bravaisa. Ferum u strukturi pirita ima popunjene 3 od pet 3d orbitala i ima šest praznina d^2sp^3 što ukazuje na uticaj liganda na elektronsku konfiguraciju centralnog jona. Odbijanje liganada i elektrona u orbitali $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} ima jači intenzitet nego u d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} orbitali [1]. Jače odbijeni elektroni iz $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} orbitale stvaraju neznatni magnetni moment u kristalnoj rešetki pirita zbog čega je on paramagnetičan. Pri geološkim ispitivanjima udarom

čekićem u mineral pirit nastaju iskre i razvija miris na sumpor dioksid [2]. Jarozit je sulfat alkalija i feruma sa vodom. Kristališe heksagonalno u romboedarskoj hemiedriji. Hemijska formula jarozita je $XFe_3[(SO_4)_2(OH)_6]$ gde X može biti K, Na, Mg, Ag, NH_4 . Fizičke osobine prilično variraju prema hemijskom sastavu. Prikazani kompleks sa trovalentnim ferumom



konstitucione vode i kvadratno piramidalnom strukturom. Prinudna oksidacija pirita koju smo imali u eksperimentu izazvana je mehano-hemijskim tretmanom i zavisi od difuzije kiseonika. Na slici 3 prikazana je šema nekih reakcija oksidacije pirita.

Na vrhu slike 3 prikazana je "defect - photochemicaly" putanja gde rupe ili radikali reaguju i omogućavaju oksidaciju sumpora do sulfata [3].



Slika 3. Reakcije oksidacije pirita

2.2. Magnetična svojstva minerala

Magnetna svojstva minerala prema Polingu određuju se na osnovu vrednosti magnetnog momenta koji se može odrediti na osnovu jednostavne relacije, prikazane jednačinom 1:

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

Gde je n - broj nesparenih elektrona.

Očigledno je da prema ovoj formuli pirit nije magnetičan jer nema nesparenih elektrona. Jarozitna molekulska struktura s obzirom da ima jon Fe^{3+} ima jedan nespareni elektron u d orbitali feruma. Shodno tome natrojarozit pokazuje magnetne osobine u odnosu na pirit koji je

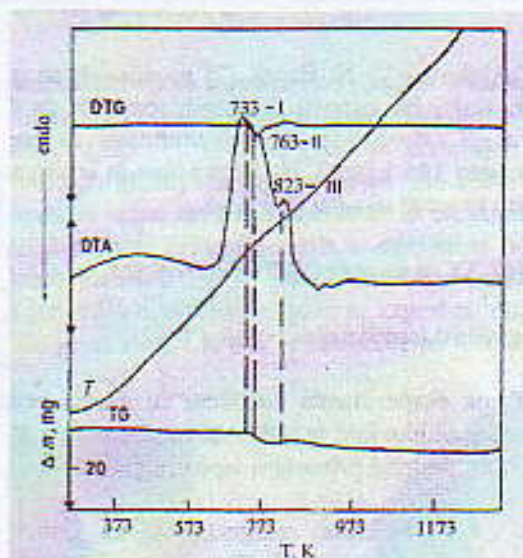
slabo magnetičan. Za pirit $\mu_s = 0 \mu_B$, a za kompleks $Na^+ \left[\begin{array}{ccc} SO_4 & Fe^-(OH)_3 & \\ & Fe^- & \\ Fe^-(OH)_3 & & SO_4 \end{array} \right]^-$

vrednost magnetnog momenta je $\mu_s = \sqrt{1(1+2)} \cdot \mu_B = 2,8 \mu_B$.

Možemo zaključiti da je jon Fe^{3+} u kristalnoj strukturi natrojarozita odgovoran za povećanu magnetnu indukciju, i time promenjena magnetna svojstva *BFI*.

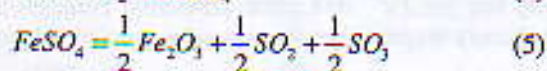
2.3. Mehanizam procesa oksidacije pirita

Za proces oksidacije pirita na temperaturi od 733 K javlja se jasno definisani egzotermni maksimum (I) na DTA dijagramu slika 4 [4].

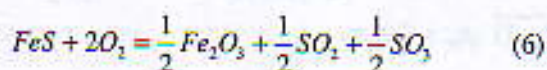


Slika 4. DTA, TG i DTG dijagrami za FeS_2

Postojanje pika (I) znači da je došlo do disocijacije pirita (jed.2). Nakon kratkog vremenskog perioda počinje oksidacija sumpora (jed.3) što rezultira drugim DTA pikom (II) na DTA dijagramu i gubitak mase usled izdvajanja SO_2 gasa što se vidi na DTG dijagramu. Drugi proces počinje da se odvija pre završetka prvog pa se DTA pikovi preklapaju. U toku daljeg zagrevanja na temperaturi od 823 K javlja se na DTA dijagramu treći egzotermni maksimum (III) koji odgovara stanju sulfata. Stanje sulfata dokazuje se porastom mase uzorka na TG dijagramu i njegovim daljim razlaganjem do stvaranja Fe_2O_3 uz izdvajanje gasovitih komponenti SO_2 i SO_3 reakcija 4 i 5.



Zbirna reakcija procesa oksidacije sulfida FeS_2 može se prikazati jednačinom 6.



2.4. Mehano-hemijski tretman borske flotacijske jalovine i prinudna oksidacija pirita

Reakcija minerala pirita u vibro mlinu tokom suvog postupka prikazana je jednačinom 7, a nastali produkt je pirotin FeS [4]. Fe u jednačini 7 potiče od meljućih tela što znači da je reakcija ograničena vremenom *M-H* aktivacije.



Pirotin je sulfid feruma. Kristališe heksagonalno [5]. Retko se nalazi u slobodnim pojedinačnim i jasnim kristalima. Magnetičan, katkad i polarno. I pored toga što pirotin ili troilit kako ga drukčije nazivaju se može predstaviti opštom formulom FeS, u njemu je skoro uvek prisutan izvestan višak sumpora. Pomenuti višak sumpora jako utiče na fizičke, fizičko-hemijske i mikroskopske osobine minerala.

U toku *MH* tretmana (prinudne oksidacije pirita) dešava se disocijacija heksagonalne FeS strukture pirocina i monoklidične strukture sumpora. To dovodi do pojave vakancija na Fe položajima unutar nastale strukture pirocina. Defektna struktura pirocina je manje stabilna u poređenju sa kubnom rešetkom pirita, što dovodi do njene oksidacije i uvođenja kiseonika u vakantna mesta u rešetki pirocina jednačina 8.



Model prema kojem se stvaraju vakantna mesta prikazan je na slici 5.

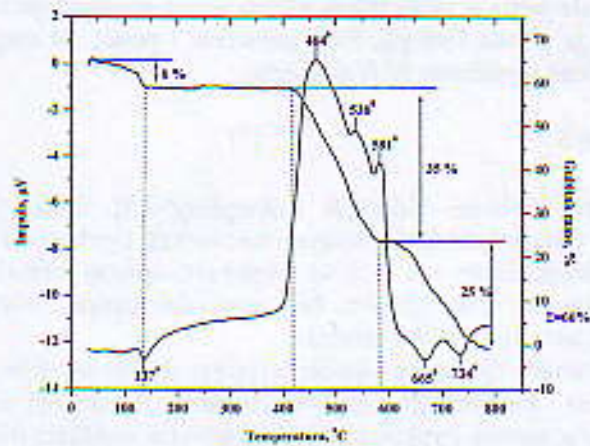


Slika 5. Nastanak vakantnih mesta u FeO

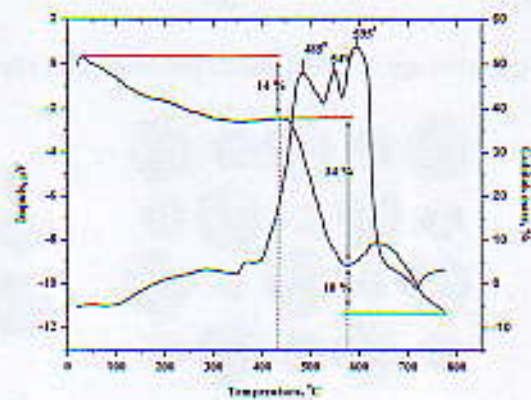
Prinudna oksidacija pirita u uzorka BFJ zavisi od toga da li je *MH* aktivacija vršena sa NaOH ili bez, a rezultati su prikazani na DTA dijagramima slika 6a i 6b.

Kada je *MH* aktivacija vršena sa NaOH oko centralnog jona feruma usled povećanja radijusa liganada više ne može da stane šest jona već samo četiri. Koordinacioni broj se menja te kubna rešetka pirita prelazi u heksagonalnu natrojarozita. Pošto se vakantna mesta popunjavaju sa ligandima većeg radijusa onda postoji dodatna energija zbog promene koordinacionog broja te nastaje veći broj Fe³⁺ nego u procesu kada nema reagensa. Ovaj veći broj Fe³⁺ utiče na povećanu magnetnu indukciju. Kada je *MH* tretman vršen bez NaOH onda nema promene koordinacionog broja, jer nema reagensa koji bi spolja dolazio u vakantna mesta. Postoje vakantna mesta ali Fe²⁺ nije prešao u Fe³⁺ pa nema velike promene u magnetnoj indukciji što pokazuju i rezultati istraživanja.

Sa slike 6 se uočava da je prinudna oksidacija pirita iz BFJ kvalitativno intenzivnija ukoliko je uzorak *MH* aktiviran sa NaOH.



a)



b)

Slika 6. DTA i TG krive za aktiviranu BFJ bez NaOH a) i sa NaOH b)

3. OPTIMALNI PARAMETRI NOVOG TEHNOLOŠKOG PROCESA I VERIFIKACIJA NJEGOVE VALIDNOSTI

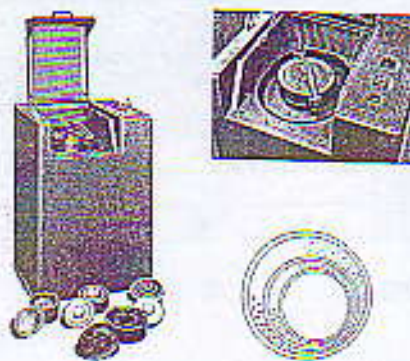
3.1. Program ispitivanja

Prelimirna istraživanja imala su zadatak da utvrde da li je moguće mecano-hemijskim postupkom i uz dodatak NaOH uticati na magnetne karakteristike komponenata BFJ tako da se dobju jaroziitne strukture iz pirita. Pripremljena su dva opita u kojima je vršen *M-H* tretman

BFJ sa NaOH i bez ovog reagensa. U opitu mehano-hemijskog tretmana *BFJ* sa 4% NaOH došlo je do stvaranja natrojarozita iz piritne komponente koji je imao promenjene magnetne osobine. Opit *M-II* tretirane *BFJ* bez NaOH pokazao je mnogo manje promene magnetnih osobina u odnosu na polazni uzorak *BFJ* koji nije *M-II* tretiran. U radu je korišćen vibracioni mlin „Wedag Humbolt“ za proces suve mehano-hemijske aktivacije i visokogradijentni magnetni separator (HGMS) Sala za proces mokre magnetne separacije. *BFJ* je aktivirana suvim postupkom u vibracionom mlinu sa i bez NaOH u vremenu trajanja aktiviranja (t_{akt}) 7 minuta. Nakon izlaganja *BFJ* mehano-hemijskom tretmanu oba dobijena proizvoda podvrgnuta su dejstvu magnetnog polja intenzita $B=0,6T$, i tom prilikom došlo je do razdvajanja *BFJ* na magnetičnu i nemagnetičnu frakciju. Rezultati istraživanja pokazuju da je jasno uočljiva razlika udela magnetičnih i nemagnetičnih proizvoda u funkciji dodatka NaOH. Smatra se da je nastanak natrojarozita iz piritnih mineralnih agregata ostvaren zahvaljujući procesu mehano-hemijske aktivacije sa NaOH i uvođenjem vode prilikom magnetne separacije. Nakon preliminarnih istraživanja urađena je uvećana laboratorijska proba i potvrđeno je da je došlo do procesa fine separacije metalčnih i nemetalčnih minerala pomoću magnetnog separatora (HGMS) Sala. Verifikacija postupka vršena je hemijskim tretmanom magnetičnih i nemagnetičnih frakcija tako što je izluživan sumpora iz njih.

3.2. Oprema i postupak mehano-hemijskog tretmana

Postupak mehano-hemijskog tretmana vršen je u laboratorijskom vibro mlinu „Humbolt“ slika 7. Mlin ima radnu temperaturu oko 340 K kada radi u kontinuitetu.

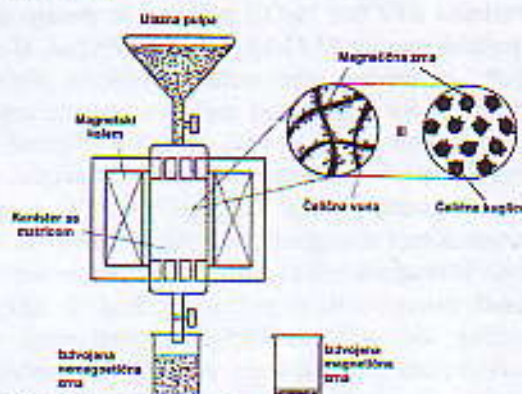


Slika 7. Izgled mlina za M-H tretman

Mlin može da ostvari rad dispergovanja u visini $7,3 \times 10^3 \text{ KJmol}^{-1}$. Stepem prenosa mehaničkog rada u toplotu je oko 10 % pa sledi zaključak da je usled dispergovanja moguće ostvariti rad na tretiranom uzorku od 730 KJmol^{-1} . To je prema literaturnim podacima koji su navedeni u uvodu dovoljna energija da izazove cepanje pet nivoa d orbitala slobodnog jona feruma iz pirita u oktaedarskom ligandnom polju. Izvršena su dva opita *M-II* tretiranja *BFJ* suvim postupkom. U prvom opitu izvršeno je optimalno aktiviranje *BFJ* bez dodataka reagenasa. U drugom opitu je dodat NaOH u količini od 4%.

3.3. Oprema i postupak magnetne koncentracije

Magnetna koncentracija vršena je na visokogradijentnom magnetnom separatoru (HGMS) „Sala“ u vodenoj sredini slika 8.



Slika 8. Principijelna shema rada magnetnog separatora

Matrica visokogradijentnog magneta je bila prilagođena granulometrijskom sastavu tretiranog materijala. Magnetni koncentrador (HGMS) daje dva proizvoda od kojih je jedan magnetična frakcija a drugi nemagnetična frakcija. Indukcija magnetnog polja je izabrana da bude $B = 0,6$ T. Paramagnetični minerali kao što je pirit pri srednjem iznosu intenziteta magnetnog polja imaju izvestan mali maseni udeo magnetne frakcije. Oba mehano hemijski tretirana uzorka borske flotacijske jalovine podvrgnuta su postupku magnetne koncentracije. Rezultat odvajanja pojedinih frakcija prikazan je u tabeli 1. Dejstvu istog magnetnog polja $B=0,6T$ bio je izložen i uzorak borske flotacijske jalovine koji nije mehano hemijski aktiviran.

Tabela 1. Rezultatimaseenog učešća magnetne koncentracije M-H tretirane BFJ

Uzorak BFJ	M-H tretman bez reagensa	M-H tretman sa NaOH
Nemagnetična frakcija, g	206	50
Magnetična frakcija, g	94	250
Ukupno, g	300	300

Za kompleks $Na^+ \left[\begin{matrix} SO_4 & Fe^-(OH)_3 \\ Fe^-(OH)_3 & SO_4 \end{matrix} \right]$ vrednost magnetnog momenta je

$\mu_s = \sqrt{1(1+2)} \cdot \mu_N = 2,8 \mu_B$, a upravo je i odnos magnetičnih frakcija iz opita magnetne koncentracije, tabela 1, približno 2,8 ($94 \times 2,8 = 263,2$).

Tabela 2. Iskorišćenje sumpora u separisanim frakcijama iz poluindustrijskog opita

Uzorak BFJ	M-H tretman bez reagensa			M-H tretman sa NaOH		
	M%	S%	I%	M%	S%	I%
Nemagnetična frakcija	68,67	30,84	78,41	16,67	4,56	2,82
Magnetična frakcija	31,33	18,96	21,90	83,33	31,4	97,18

4. ZAKLJUČAK

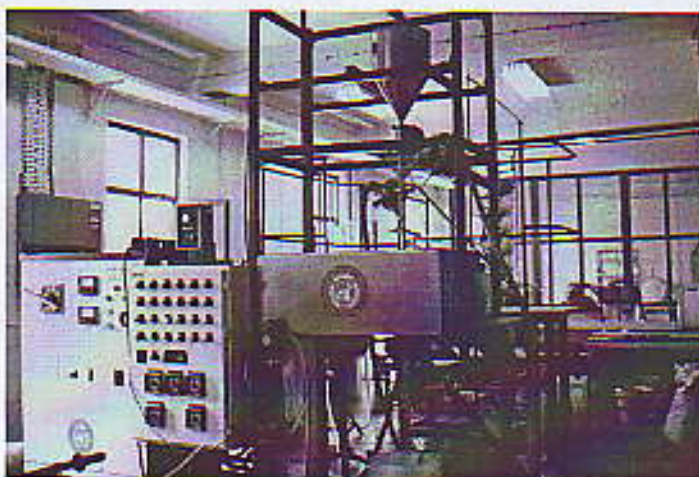
Na osnovu sprovedenih istraživanja vidi se da uz pomoć mehano-hemijskog tretmana i magnetne koncentracije možemo uticati na razvoj procesa koji bi omogućili odvajanje metalnih od nemetalnih minerala. Metalne mineralne sirovine imaju najmanje desetostruko veću vrednost u odnosu na nemetalne pa stoga treba u tom kontekstu shvatiti techno-ekonomsku funkciju razvoja iznetog postupka tretiranja borske flotacijske jalovine.

Na DTA i TG dijagramima uočavaju se promene karakteristične za nastanak hidroksida feruma i sulfatnih jona [6] u funkciji temperature koje je data u stepenima Celzijusa. U mehano hemijskom procesu rad mlina je izazvao promene u molekularnoj strukturi i kristalnoj rešetki pirita, a energija mlina doprinela je stvaranju molekularnog kompleksa natrojarozita. Površinski centrirana kubna rešetka pirita modifikovala se u primitivnu heksagonalnu rešetku natrojarozita. Bilans sumpora pokazuje da je iskorišćenje sumpora veće u magnetičnoj frakciji nakon tretmana sa NaOH pa smatramo da su metalni minerali za koje je uglavnom vezan sumpor na taj način odvojeni od nemetalnih minerala.

5. LITERATURA:

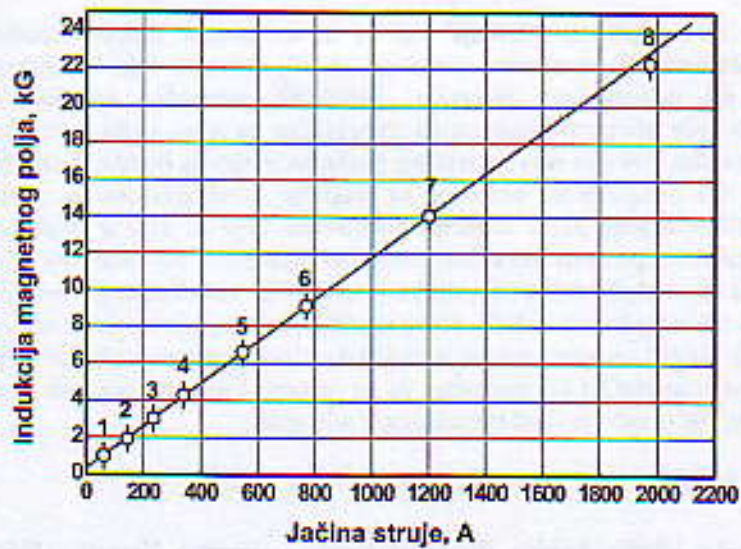
1. Dragica Minić, Ankica Antić-Jovanović, „ Fizička Hemija“, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd 2005, s. 449.
2. Milan Ilić, „Specijalna Mineralogija drugi deo“, ICS Beograd, 1978 Beograd, s. 110.
3. V.I.Molčanov, T.S.Jusupov, Fizičke i hemijske osobine tonko-disorgovanih mineralov, Nedra 1981, Moskva, s. 65.
4. Nada Štrbac, Dragan Živković, Živan Živković, Ivan Mihajlović, „ Sulfidi – termijska, termodinamička i kinetička analiza, TFB, Bor 2005, s. 114.
5. Svetislav Janjić, Predrag Ristić, Mineralogija, Naučna knjiga 1995, Beograd, s.158
6. Živan Živković, Bogomir Dobovišek, „Diferencijalno Termička Analiza teorija i primena“, Tehnički fakultet Bor, 1984 Bor, s.175.

6.PRILOG

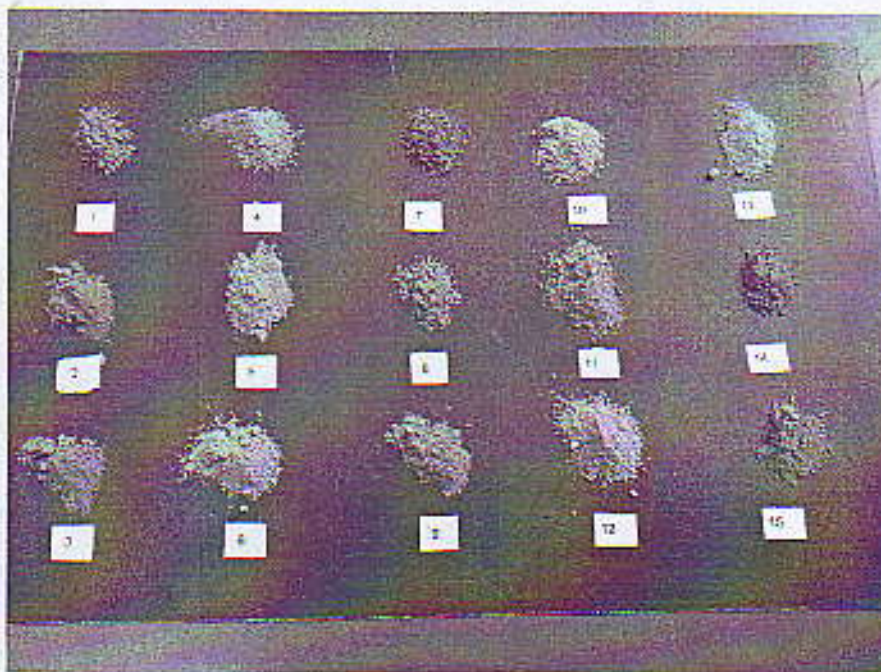


Slika 9. Izgled magnetnog separatora HGMS

1,2,3,4,5,6,7,8 - Pozicije regulatora jačine struje



Slika 10. Grafik indukcije magnetskog polja u zavisnosti od položaja regulatora jačine struje za mokri visokogradijentni magnetski koncentrator "SALA"



Slika 11. Izgled tretirane borske flotacijske jalovine gde se vidi da ima promenjene optičke karakteristike nakon mehano-hemijskog tretmana