UNIVERZITET U BEOGRADU RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Katedra za pripremu mineralnih sirovina



ZBORNIK RADOVA

X KOLOKVIJUM

O PRIPREMI MINERALNIH SIROVINA

Beograd, 8. decembar 2023.

X Kolokvijum o pripremi mineralnih sirovina ZBORNIK RADOVA

RECENZENTI: Prof. dr Predrag Lazić Prof. dr Milena Kostović

UREDNIK: *Prof. dr* Milena Kostović

PREDSEDNIK UREĐIVAČKOG ODBORA RUDARSKO-GEOLOŠKOG FAKULTETA: *Doc. dr* Dragana Nišić

ČLANOVI UREĐIVAČKOG ODBORA:

Dr Marija Živković, van. prof.; dr Dragana Nišić, docent; dr Milanka Negovanović, van. prof.; dr Ivana Vasiljević, van. prof.; dr Danica Srećković Batoćanin, red. prof.; dr Biljana Ablomasov, red. prof.; dr Ranka Stanković, van. prof.; dr Nevenka Đerić, red. prof.; dr Suzana Lutovac, van. prof.; Marina Bukavac

IZDAVAČ:

Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet Katedra za pripremu mineralnih sirovina

Radovi su štampani u izvornom obliku uz neophodnu tehničku obradu. Autori odgovaraju za svoje stavove i saopštene podatke. Nijedan deo ove publikacije ne može biti reprodukovan, presniman ili prenošen bez pismene saglasnosti izdavača

KOMPJUTERSKI SLOG: *Dr* Đurica Nikšić

ŠTAMPA: SaTCIP, Vrnjačka Banja Tiraž: 150 komada

СІР - Каталогизација у публикацији Народна библиотека Србије, Београд

622.7(082)

КОЛОКВИЈУМ о припреми минералних сировина (10; 2023; Београд)

Zbornik radova / X kolokvijum o pripremi mineralnih sirovina, Beograd, 8. decembar 2023. ; [urednik Milena Kostović]. - Beograd : Rudarsko-geološki fakultet, Katedra za pripremu mineralnih sirovina, 2023 (Vrnjačka Banja : SaTCIP). - [15], 195 str. : ilustr. ; 25 cm

Tiraž 150. - Str. [9-10]: Predgovor / Organizacioni odbor. - Bibliografija uz svaki rad.

ISBN 978-86-7352-395-8

а) Руде -- Припрема -- Зборници

COBISS.SR-ID 131574793

Beograd, 2023. godine ISBN 978-86-7352-395-8 ©Sva prava zadržava izdavač

ORGANIZATOR:

Katedra za pripremu mineralnih sirovina Rudarsko-geološkog fakulteta, Beograd

POČASNI ODBOR:

Prof. emeritus dr Nadežda ĆALIĆ, red. prof. u penziji
Prof. dr Slaven DEUŠIĆ, red. prof. u penziji
Prof. dr Svetlana POPOV, red. prof. u penziji
Prof. dr Rudolf TOMANEC, red. prof. u penziji
Prof. dr Dušica VUČINIĆ, red. prof. u penziji
Prof. dr Vladimir ČEBAŠEK, rukovodilac Rudarskog odseka, RGF
Prof. dr Biljana ABOLMASOV, dekan Rudarsko-geološkog fakulteta

NAUČNI ODBOR:

Prof. dr Predrag LAZIĆ, RGF - Beograd
Prof. dr Milena KOSTOVIĆ, RGF - Beograd
Dr Đurica NIKŠIĆ, RGF - Beograd
Prof. dr Jovica SOKOLOVIĆ, Tehnički fakultet - Bor
Dr Dragan RADULOVIĆ, ITNMS - Beograd
Dr Dragan MILANOVIĆ, IRM - Bor
Mr Zorica VUKADINOVIĆ, Ministarstvo rudarstva i energetike R. Srbije
Mr Jasmina NEŠKOVIĆ, Rudarski institut - Zemun

ORGANIZACIONI ODBOR:

Prof. dr Milena KOSTOVIĆ, predsednik Master ing. Marina BLAGOJEV, sekretar Prof. dr Predrag LAZIĆ, član Dr Đurica NIKŠIĆ, član Dipl. ing. Branislav MIKOVIĆ, član Organizovanje X Kolokvijuma o pripremi mineralnih sirovina i štampanje zbornika radova finansijski su pomogli:

Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije

Rudarski odsek Rudarsko-geološkog fakulteta, Beograd

Elixir Prahovo

SADRŽAJ:

SADRŽAJ:
PROFESOR DR DRAGIŠA DRAŠKIĆ9
ISPITIVANJE SEPARABILNOSTI UGLJEVA PRIMENOM KOEFICIJENTA SEPARABILNOSTI, IW I NGMI INDEKSA1
LABORATORIJSKO I POLUINDUSTRIJSKO ISPITIVANJE USPEŠNOSTI FLOTACIJSKE KONCENTRACIJE MINERALA CERUZITA RUDNOG LEŽIŠATA OČEKALJ, RUDNIKA GEOMET D.O.O. OLOVO BIH12
KARAKTERIZACIJA PEPELA, ŠLJAKE I GIPSA U CILJU RAZVOJA TEHNOLOGIJE NJIHOVOG ZAJEDNIČKOG ODLAGANJA
POLIMORFNE PROMENE MATERIJE NASTALE MLEVENJEM MINERALA
PROCENA RIZIKA OD UDESA NA FLOTACIJSKOM JALOVIŠTU RUDNIKA "LECE" PRE I POSLE SANACIJE
UTVRÐIVANJE PARAMETARA MOKROG MLEVENJA FOSFATA U KOMPANIJI "ELIXIR" PRAHOVO
SAVREMENA OPREMA ZA ODVODNJAVANJE PROIZVODA FLOTACIJSKE KONCENTRACIJE75
ANALIZA RIZIKA FLOTACIJSKIH JALOVIŠTA
MODERNIZACIJA FLOTACIJA U OKOLINI BORA
STUDIJA IZVODLJIVOSTI NADZEMNE GASIFIKACIJE LIGNITA KAO MOGUĆE KONCEPTUALNO REŠENJE ZA STRATEŠKI PRISTUP PRAVEDNOJ ENERGETSKOJ TRAZICIJI
UNAPREĐENJE PROCESA PRIPREME I PRERADE LIMONITNE RUDE U POSTROJENJU GMS – OMARSKA111
PROIZVODNJA UGLJA IZ SEKUNDARNOG TEHNOGENOG LEŽIŠTA NA RUDNIKU UGLJA KOVIN122
PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA I TRETMAN MULJA IZ Postrojenja za PMS- preduslovi, metode i izazovi
OPŠTI FAKTORI ODLAGANJA CEMENTNIH SMEŠA JALOVINE KAO ZAPUNA U RUDNICIMA153
EU POJEKTI -MOGUĆNOST I ŠANSA ZA UKLJUČIVANJE I ANGAŽMAN NAUČNIH KADROVA IZ GEOLOGIJE I RUDARSTVA (POSEBNO PMS-STRUKE). SA OSVRTOM NA PROJEKAT RIS-

RECIKLAŽA I PONOVNA UPOTREBA FLOTACIJSKE JALOVINE RUDNIKA "RUDNIK" U CILJU OSVAJANJA TEHNOLOŠKIH POSTUPAKA PRERADE SEKUNDARNIH SIROVINA U SRBIJI – PROJEKAT IZ PROGRAMA PRIZMA (2024-2026) - REASONING....... 180

POLIMORFNE PROMENE MATERIJE NASTALE MLEVENJEM MINERALA

Milan Petrov¹, Ljubiša Andrić¹, Milena Kostović², Vladimir Jovanović¹, Dragan Radulović¹, Dejan Todorović¹, Branislav Ivošević¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd,

²Rudarsko geološki fakultet, Beograd

Sažetak: U radu su prikazani rezultati istraživanja iz oblasti usitnjavanja, sakupljani duži niz godina, u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina. Poznato je da se područja sa frekfencijama preko 3.10¹¹ do 3.10¹⁴ Hz nalaze u elektromagnetnom spektru infracrvenog i daleko infracrvenog emitovanog ili apsorbovanog zračenja. U radu su prikazani rezultati kada se materijal i kugle u mlinu nalaze na jednoj od pomenutih frekfencija, što nam omogućava da pomoću Borovog uslova frekfencija pristupimo izračunavanju emitovanih i apsorbovanih molarnih energija [1][2]. Polimorfne promene materije pri usitnjavanju su promene izazvane fizičkim procesima, odnosno emitovanjem određene količine energije od strane mlina i adsorbovanjem tih energija od strane materijala. Izvršen je pokušaj da se odrede nivoi tih energija. Prikazani rezultati pokazuju da sve jedinke u mlinu pretrpe lokalni pritisak i tada na njima, delimično ili u celini, dolazi do polimorfnih promena materije menjajući fazna stanja i kristalnu strukturu iste. Na zrnima minerala na veoma ograničenim mestima po površini (10⁻³ do 10⁻⁵ cm²) i u kratkim vremenskim periodima trajanja (10⁴s) dolazi do povećanja temperature čak do 1000 C što su autori iz reference [3] nazvali magma plazma modelom slika 1.



Slika 1. Magma plazma model [3]

Rad prikazuje praćenje polimorfnih promena materija preko promena njihovih termodinamičkih veličina. Takođe, postoje i velike razlike polimorfnih

promena minerala u zavisnosti od mineraloškog oblika u kojem se materija nalazi [4][8].

Ključne reči: Mlevenje, polimorfne promene, gustina energije, fazna stanja, energija rešetke, potencijal sveže obrazovanih površina.

UVOD

Usitnjavanje ima veoma značajnu ulogu u pripremi mineralnih sirovina [5]. Proces usitnjavanja se odlikuje značajnom potrošnjom energije i metala. Merodavne procene ukazuju da se čak blizu 10% proizvedene električne energije i 3% metala u svetu troši na usitnjevanje najrazličitijih materijala. Proračuni o utrošku energije se svode na proračun o snazi izvora energije. Za 2005. godinu podatak o utrošenoj snazi izvora energije za čitavo čovečanstvo na zemaljskoj kugli je 1,3·10¹³ W [6]. Snaga za zadovoljavanje bioloških potreba čovečanstva u tom periodu iznosi 6,5·10¹¹ W. Snaga jedne nuklearke je 1·10⁹ W. Snaga jedne vetroelektrane je 1.106 W, a snaga jednog prosečnog industrijskog mlina u rudarstvu je 1,1.10⁶ W [8] što nam govori o razmerama snage potrebne za usitnjavanje rude. Očigledno je da o veličini energije, koju izražavamo u Džulima (J), kao jedinici za energiju, rad i toplotu, razmišljamo preko potrebnih snaga izvora energija u W, jer njih možemo meriti. Kada govorimo o emisinoj i/ili absorbcionoj molarnoj energiji tada govorimo o molarnoj energiji u $\frac{f}{mat}$ ili gustini energije [6] čija je jedinica mere izražena u $\frac{J}{k_{\varphi}}$ *ili* $\frac{kWb}{t}$. Ove jedinice mere (uključujući tu i staru jedinicu mere za molarnu toplotu $\frac{Kcal}{mal}$) možemo međusobno konvertovati, jer se radi o istoj fizičkoj veličini, a da bi nakon toga mogli upoređivati dobijene vrednosti. Veza energije i gustine energije dolazi iz poznate opšte formule za energiju i masu koja glasi:

$$Energija = masa \cdot (brzina)^2$$
(7)

tako da imamo da je (brzina)² = $\frac{E}{m}$, zapravo gustina energije. Gustina energije kristalne rešetke po Kapustinskom data je u tabeli 1 [7].

						1				
Mineral	Formula	Kcal mol	Energija $\frac{kJ}{mol}$;	$\frac{kWh}{t}$	Mineral]	Formula	Kcal mol	Energija <u>kj</u> mol'	kWh
Argentit	Ag ₂ S	620;	2604;	2917	Sfalerit		ZnS	852;	3578;	10246
Halkozin	Cu ₂ S	680;	2856;	4966	Kovelin		CuS	890/832;	3738;	10929
Galenit	PbS	730;	3066;	3593	Halkopirit		CuFeS ₂	4172;	17522;	25089
Grinokit	CdS	810;	3402;	6514	Bornit	(Cu ₃ FeS ₃	2320;	9744;	7891
Pirotin	FeS	840;	3528;	11136	Tetraedrit	30	Cu ₂ SSbS ₃	4940;	20748;	5574
Cinabarit	HgS	840;	3528;	4224	Tenantit	30	$Cu_2SAs_2S_3$	5040;	21168;	4839

Tabela 1. Energija kristalne rešetke po Kapustinskom[7] [11]

Brzina oksidacije sulfidnih minerala u vodi je različita i zavisi od otpornosti kristalne rešetke i porasta potencijala sveže obrazovanih površina.

Brzina oksidacije raste sa opadanjem energije rešetke $(\frac{J}{mol})$, i porastom potencijla E^{θ} (V) [7].

PRORAČUN EMITOVANE MOLARNE ENERGIJE MLINA

Ideja za proračun molarnih energija u mlinu, prema Borovom uslovu frekfencije i jednačini 2 [1], nastala je kada smo uočili granice u kojima se kreće broj zrna (jedinki) u mlinu.

$$E_{više} - E_{niže} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$
(8)

Gde je:

Plankova konstanta	$h = 6,626 \ 10^{-34}$	u	Jc,
frekfencija	ν	u	Hz
brzina svetlosti	c =2,998 10 ⁸	u	ms⁻¹,
talasna dužina	λ	u	m

Analizirajući veliki broja granulometrijskih sastava raznih sirovina [2], zapazili smo da je broj zrna po obrtaju mlina pomnožen sa obrtajem mlina u sekundi zapravo frekfencija svih jedinki u mlinu u (Hz), dakle, $\frac{jedinke}{obrt} = \frac{jedinke}{c} =$ $s^{-1} = Hz$. Sprovedenim analizama granulometrijskih sastava iz svih vrsta mlinova sa kuglama uočili smo da se broj zrna u njima kreće između $3 \cdot 10^{11}$ do $3 \cdot 10^{14}$ jedinki. Iz podataka o granulometrijskom sastavu SiO2 (tabela 2), koji daje ukupan broj jedinki u laboratorijskom mlinu, možemo izračunati molarnu energiju. Ukupan broj jedinki po obrtaju mlina je 6,03E+12 i zbog toga njihova frekfencija iznosi $\frac{6.03E+12}{5} \cong 6E+12$ s⁻¹, jer se mlin obrće 1 $\frac{obrt}{5}$, pa je broj jedinki koji se u svakoj sekundi obrne daju frekfenciju od 6E+12 Hz. Broj zrna je izračunat tako što je aproksimativno uzeto da je zrno oblika sfere (lopte), pa je određen srednji prečnik ds u m. Zatim je izračunata zapremina jednog zrna Vz u m³. Nakon toga je upotrebom gustine sirovine, o dobijena masa jednog zrna mz u kg. Kada se masa određene klase krupnoće podeli sa masom zrna dobija se broj zrna u klasi nz. Vrednosti pomenutih veličina za sve klase krupnoće prikazane su u tabeli 2. Na kraju je dobijen zbirni podatak o broju zrna. Za granulometrijski sastav

kvarca, koji je prikazan u radu, tražena promena molarne energije je prikazana proračunom sa podacima iz tabele 2.

Tabela 2. Granulometrijski sastav SiO₂ iz procesa mlevenja u laboratorijskom mlinu za celokupan uzorak iz mlina

KI	asa			Masa	Odse	Pros	Srednji	prečnik d₅	Zapremina V.	Густина	Masa jednog	Broj zrna
krup	noće	Masa, g	Masa, kg	%	%	%	mm	m	m ³	$\rho \frac{kg}{m^3}$	zrna, m₃, kg	po klasama n₃
3,32	2,38	12,2727	0,012273	1,1	1,1	100	2,8535	0,0028535	1,233E-09	2650	3,26812E-06	3,76E+03
2,38	1,6	13,3884	0,013388	1,2	2,3	98,9	1,99	0,00199	4,183E-10	2650	1,10847E-06	1,21E+04
1,6	1,19	14,5041	0,014504	1,3	3,6	97,7	1,395	0,001395	1,441E-10	2650	3,81845E-07	3,80E+04
1,19	0,83	20,0826	0,020083	1,8	5,4	96,4	1,01	0,00101	5,469E-11	2650	1,4492E-07	1,39E+05
0,83	0,63	18,9669	0,018967	1,7	7,1	94,6	0,73	0,00073	2,065E-11	2650	5,47184E-08	3,47E+05
0,63	0,4	21,1983	0,021198	1,9	9	92,9	0,515	0,000515	7,25E-12	2650	1,92126E-08	1,10E+06
0,4	0,3	23,4297	0,02343	2,1	11,1	91	0,35	0,00035	2,276E-12	2650	6,03072E-09	3,89E+06
0,3	0,2	36,8181	0,036818	3,3	14,4	88,9	0,25	0,00025	8,294E-13	2650	2,19778E-09	1,68E+07
0,2	0,153	29,0082	0,029008	2,6	17	85,6	0,1765	0,0001765	2,918E-13	2650	7,73391E-10	3,75E+07
0,153	0,104	35,7024	0,035702	3,2	20,2	83	0,1285	0,0001285	1,126E-13	2650	2,98452E-10	1,20E+08
0,104	0,09	42,3966	0,042397	3,8	24	79,8	0,097	0,000097	4,844E-14	2650	1,28375E-10	3,30E+08
0,09	0,074	56,9007	0,056901	5,1	29,1	76	0,082	0,000082	2,927E-14	2650	7,75544E-11	7,34E+08
0,074	0,063	81,4461	0,081446	7,3	36,4	70,9	0,0685	0,0000685	1,706E-14	2650	4,52102E-11	1,80E+09
0,063	0,053	107,1072	0,107107	9,6	46	63,6	0,058	0,000058	1,036E-14	2650	2,74441E-11	3,90E+09
0,053	0,045	122,5039	0,122504	10,98	56,98	54	0,049	0,000049	6,245E-15	2650	1,65483E-11	7,40E+09
0,045	0,038	120,9419	0,120942	10,84	67,82	43,02	0,0415	0,0000415	3,794E-15	2650	1,00533E-11	1,20E+10
0,038	0,032	101,5287	0,101529	9,1	76,92	32,18	0,035	0,000035	2,276E-15	2650	6,03072E-12	1,68E+10
0,032	0,025	87,91716	0,087917	7,88	84,8	23,08	0,0285	0,0000285	1,229E-15	2650	3,25611E-12	2,70E+10
0,025	0,02	80,3304	0,08033	7,2	92	15,2	0,0225	0,0000225	6,046E-16	2650	1,60218E-12	5,01E+10
0,02	0,01	76,76016	0,07676	6,88	98,88	8	0,015	0,000015	1,791E-16	2650	4,74721E-13	1,62E+11
0,01	0,005	4,4628	0,004463	0,4	98,88	1,52	0,0075	0,0000075	2,239E-17	2650	5,93402E-14	7,52E+10
0,005	0	12,49584	0,012496	1,12	100	1,12	0,0025	0,0000025	8,294E-19	2650	2,19778E-15	5,69E+12
		1115,7	1,1157	100								6,03E+12



Slika 2. Grafički prikaz granulometrijskog sastava iz tabele 2

$$E_{više} - E_{niže} = h * v = 6,626 * 10^{-34} Js * 6,0 \cdot 10^{12} \frac{1}{s} = 3,995 * 10^{-21} J \quad (9)$$

Dobijeni rezultat ne izgleda kao velika energija, ali ako je izrazimo kao molarnu energiju, onda ta energija ima realni karakter u $\frac{J}{m}$;

$$\Delta E = 6,022 * 10^{23} mol^{-1} * 3,995 * 10^{-21} J = 2406,08 \frac{J}{mol} = 2,4 \frac{kJ}{mol}$$
(10)

Jedinice navedene veličine možemo konvertovati u jedinice za gustinu energije W_i:

$$\Delta W_i = \frac{\Delta E \frac{J}{mol}}{M_{Sio_2} \frac{kg}{mol}} \tag{11}$$

Gde je:

$$M_{SiO_2} \quad \text{-molarna masa SiO}_2 \quad M_{SiO_2} = 60 \frac{g}{mol} \text{ ili } 0,06 \frac{kg}{mol}$$
$$W_i = \frac{\Delta E \frac{J}{mol}}{M_{SiO_2} \frac{kg}{mol}} = \frac{2406,08 \frac{J}{mol}}{0,06 \frac{kg}{mol}} = 40101,28 \frac{J}{kg} ili \frac{Ws}{kg} ili \frac{kWs}{t} \cdot \frac{1h}{3600s} = 11,14 \frac{kWh}{t}$$

Proračun srednje veličine zrna granulometrijskog sastava

Koristeći Borov uslov frekfencije [2] možemo dobiti i podatak o srednjoj veličini zrna. Iz dijagrama, slika 2, već vidimo da je srednja veličina zrna oko $d_s = 50 \ \mu m$ što u metrima iznosi $d_c = 5 \cdot 10^{-5} m$.

Korišćenjem jednačine 2, dolazimo do jednačina 6 i 7 [1].

$$\Delta \nu = \frac{c}{\lambda} , Hz \tag{12}$$

gde je:

c - brzina svetlosti c =2,998 10^8 ms⁻¹, λ - talasna dužina infracrvenih talasa.

Brzinu svetlosti povezujemo sa frekfencijom i dobijamo talasnu dužinu u metrima.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}}{6 \cdot 10^{12} \frac{1}{s}} = 5 \cdot 10^{-5} m, \text{или } 50 \mu m \tag{13}$$

z jednačine 4 uočavamo da talasna dužina ima vrednosti kao srednja veličina zrna, slika 2.

Proračun specifične površine granulometrijskog sastava

Za navedeni primer usitnjavanja SiO2 možemo izvršiti proračun specifične površine. Površinska energija kvarca iznosi $\sigma = 1 \frac{J}{m^2} (\sigma = 1000 \cdot 10^{-7} \frac{J}{cm^2})$

tabela 3). Poznavajući molarnu ΔE i površinsku energiju σ računskim putem dolazimo do površinske koncentracije [12] $\Gamma \left(\frac{mol}{m^2}\right)$ i specifične površine S $\left(\frac{m^2}{p}\right)$:

$$\Gamma = \frac{\sigma[\frac{J}{m^2}]}{\Delta E[\frac{J}{mol}]} = \frac{1\frac{J}{m^2}}{2406,08\frac{J}{mol}} = 0,000415614 \frac{mol}{m^2}, \tag{14}$$
$$S = \frac{1}{\Gamma\frac{mol}{m^2}M_{SlO_2}\frac{g}{mol}} = \frac{1}{0,000415614\frac{mol}{m^2}60\frac{g}{mol}} = 40,10\frac{m^2}{g}$$
или S $\cong \mathbf{4} \cdot \mathbf{10}^5 \frac{cm^2}{g} (15)$

Uporedna analiza rezultata sa literaturnim podacima

Literaturni podaci o radu mlinova sa kuglama navedeni u tabeli 3 [4] [8], bez obzira na koji način je do njih došlo, imaju velikih sličnosti sa izračunatim emitovanim molarnim energijama, srednjom veličinom zrna i specifičnom površinom minerala.

Tabela 3. Utrošena energija dispergovanja \mathbf{W}_i u $\frac{J}{g}$, minerala Mosove skale
tyrdoće pri različitoj disperznosti

	Dovrčinska	S	pecifična pov	ršina smeše	mineralnih z	rna
	r Ovisiliska	-		$_{a} cm^{2}$		
Mineral	- I					
	$\times 10^{-7} \frac{y}{cm^2}$	1×10 ⁴	5×10 ⁴	1×10 ⁵	5×10 ⁵	1×10 ⁶
Düamant	11400	11,4	57,0	114	570	11400
Dijamani	1200	1,2	6,0	12	60	120
	1550	1,55	9,3	15,5	93	155
Korund	7000	7,0	35,0	70,0	350	700
	1600	1,6	8,0	16,0	80	160
	1080	1,08	5,4	10,8	54	108
Topaz	4000	4,0	20,0	40,0	200	400
	1200	1,2	6,0	12,0	60	120
	780	0,78	3,9	7,8	39	78
Kvarc	2200	2,2	11,0	22,0	110	220
	1000	1,0	5,0	10,0	50	100
	358	0,36	1,8	3,58	18	35,8
Ortoklas	1200	1,2	6,0	12,0	60	120,0
	820	0,82	4,1	8,2	41	82,0
	176	0,19	1,0	1,86	10	186,0
Apatit	700	0,7	3,5	7,0	35	70,0
	650	0,65	3,25	6,5	32,5	65,0
	146	0,15	0,73	1,5	7,3	15,0
Fluorit	400	0,4	2,0	4,0	20,0	40,0
	590	0,59	2,95	5,9	29,5	59,0
	78	0,08	0,39	0,78	3,9	7,8
Kalcit	220	0,22	1,1	2,20	11,0	22.0
	460	0,46	2,3	4,60	23,0	46,0
Halit	39	0,04	0,2	0,4	2,0	4,0
гланс	150	0,15	0,75	1,5	7,5	15,0

	400	0,40	2,0	4,0	20,0	40,0
	25	0,025	0,125	0,25	1,25	2,5
Talk	80	0,08	0,4	0,80	4,0	8,0
	350	0,35	1,75	3,5	17,5	35,0

U našem primeru smo imali izračunatu vrednost emitovane molarne energije mlina $\Delta E = 2406,08 \frac{J}{mol}$, a pošto se radi o SiO₂ onda je molarna masa $M_{SiO_2}=0,06 \frac{kg}{mol}$, tako da količnik ove dve veličine daje emitovanu gustinu energije od $W_i=40101,28 \frac{J}{kg}$. Kada ovu veličinu prilagodimo jedinicama za gustinu energije u tabeli 3 dobijamo $W_i \cong 40 \frac{J}{g}$. Uočavamo da za manju specifičnu površinu $S \cong 4 \cdot 10^5 \frac{cm^2}{g}$ imamo nešto manju gustinu energije $W_i \cong 40 \frac{J}{g}$ od one koja je data u literaturi $S = 5 \cdot 10^5 \frac{cm^2}{g}$ i $W_i = 50 \frac{J}{g}$, što potvrđuje ispravnost hipoteze da možemo koristiti jednačinu 2, 7 i 9 za izračunavanje emisione i absorpcione energije, srednje veličine zrna i specifične površine [2] [8].

POLIMORFNE PROMENE MATERIJE I NJENE TERMODINAMIČKE KARAKTERISTIKE NASTELE PRI USITNJAVANJU

Za materije koje se javljaju u više oblika kažemo da su polimorfne [13]. Polimorfizam je kada se hemijski ista supstanca pojavljuje u više različitih kristalnih simetrija koje, analogno tome, imaju različite kristalne rešetke i predstavljaju različite mineralne vrste. U tabeli 4 prikazane su vrednosti raspoloživog rada (entalpije, ΔH), korisnog rada (Gibsove slobodne energije, ΔG) i gubitka toplote ($\Delta S \cdot (-T) = -T \cdot \Delta S$) koje bivaju zabeležene kod raznih minerala prilikom mehaničkog usitnjavanja i zbog tog faznog prelaza (fp). Upoređujući podatke iz tabele 1 i tabele 4 vidimo da se radi o različitom redu veličine za pojedine minerale. Uočili smo da je teže razgraditi energiju kristalne rešetke, tabela 1 (za $ZnS=3578\frac{kJ}{mol}$, nego je narušiti mehaničkim energijom kao kod usitnjavanja, tabela 4 (isto za $ZnS=202,7\frac{kJ}{mol}$). Gustina energije potrebna za *potpune* polimorfne ili fazne promene (pfp) je tada 5,7% od gustine energije kristalne rešetke. U prirodi se polimorfne promene dešavaju spontano, $\Delta G < 0$, što znači da je ravnotežni sastav daleko na strani produkata, ali su te promene povezane sa veoma dugim vremenskim periodima. Mlin sa metalnim kuglama u pokretu je na neki način katalizator procesa polimorfnih promena koji ubrzava reakciju minerala sa reagensima za flotaciju. Katalizator deluje na principu smanjenja energije aktivacije, pa je zbog toga sa katalizatorom ukupna energija aktivacije niža, što će biti prikazano u narednom tekstu rada.

Termodinamički argumenti polimorfnih promena dovode do sledećih rezultata:

- dolazi do opadanja energije kristalne rešetke minerala usled smanjenja entropije produkta reakcije i
- dolazi do promene Gibsove funkcije koja je jednaka maksimalnom električnom radu.

$$\Delta G = w_{e,maks} \tag{16}$$

Tabela 4. Polimorfne promene materije i njene termodinamičke karakteristike [4] prilikom mehaničkog usitnjavanja kada reaktanti u potpunosti pređu u produkte

Polazni materijal	Faza	Prelaz Kristalna struktura	Gustina ϱ , $\frac{g}{cm^3}$	Entalpija obrazovan ja A _{píp} H, <mark>kJ</mark>	Gibsova slobodna energija obrazovanja Δ _{πφπ} G, ^{kJ} / _{mol}	Entropija reaktanta,S _{pe} <u>J</u> mol·K	Ентропија реактанта,S _{пр} <u>J</u> mol · K	Gubitak toplote TΔS <u>kJ</u> mol
SiO ₂	Kvarc → Koesit	Heksagonalna → Monoklinična	2,65	-858,6	-804,2	224,26	41,8	54,4 54.0
TiO ₂	Anataz → Rutil	Tetragonalna → Tetragonalna	3,9 4,2-5,2	-936,7 -942,2	-882,4 -887,4	231,82 234,1	49,7 50,3	54,3 54,8
FeS ₂	Pirit → Markazit	Kubna → Romboedarska	4,9 4,9-5,2	-171,4	-160,1	90,8	52,9	11,3
ZnS	Sfalerit→	Kubna →	3,94	-202,7	-198,1	83,33	67,9	4,6
	Vurcit	Heksagonalna	3,98	-189,3	-184,7	73,13	57,7	4,6
HgS	Cinabarit →	Trigonalna →	8,0	-58,1	-48,8	108,89	77,7	9,3
	metacinabarit	Kubna	7,7	-53,9	-46,2	109,03	83,2	7,7
HgO	Žuti →	?→	11,3	-90,1	-58,3	179,75	73,1	31,8
	Crveni	Rombična	11,08	-90,6	-58,5	179,56	71,9	32,1
CaCO ₃	Kalcit →	Trigonalna →	2,71	-1205,7	-1127,7	354,51	92,9	78,0
	Aragonit	Rombična	2,95	-1205,9	-1126,6	354,57	88,6	79,3
PbO	Žuti →	Rombična →	8,7	-217,6	-188,3	167,67	69,4	29,3
	Crveni	Tetragonalna	9,51	-219,0	-189,1	167,99	67,7	29,9

Gibsova funkcija reakcije polimorfnih promena kada reaktanti u potpunosti pređu u produkte

Gibsova funkcija prikazana je jednačinom 8 [1]. Ta veličina se sastoji iz dva dela. Jedan deo je promena entropije u samoj materiji. Drugi deo pokazuje opseg rasipanja energije u okolini i uvek se može izračunati iz reakcijske entalpije:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \tag{17}$$

Glavna karaktristika naučnih aksioma je da kvalitativnu potvrdu uspemo da izrazimo na kvantitativan način, što će se prikazati u tekstu koji sledi.

Jedan primer za polimorfnu promenu sfalerita, odnosno prelaz kubnog ZnS u heksagonalni ZnS zbog usitnjavanja, pri gustini $\varrho_{ZnS}=3,94\frac{g}{cm^3}$, predstavljamo u obliku hemijske reakcije, jednačina 9. Kao dovoljno blizak model za potpuni fazni prelaz β_{ZnS} -sfalerit u α_{ZnS} -vurcit pišemo;

kubni
$$\beta_{ZnS} \leftrightarrow$$
 heksagonalni $\alpha_{ZnS} \Delta_{pfp} H = -202.7 \frac{kJ}{mol}$ pri 25 °C (18)

Promene entropija kada reaktanti u potpunosti prelaze u produkte mogu se vrlo jednostavno izračunati odgovarajućom kombinacijom entropija navedenih u tabeli 4. Molarna promena entropije u materijalu po definiciji je:

$$\Delta_{\rm pfp} S_{\rm materijala} = S_{\rm heks.} - S_{\rm kubni} = 67,9 - 83,33 = -15,43 \frac{J}{mol \cdot K}$$
(19)

Gde su:

- entropija kubnog ZnS kao reaktanta je S_{kubni} = 83,33 $\frac{J}{mol^{*}K}$
- entropija heksagonalnog ZnS kao produkta nakon mlevenja je S_{heks}.= 67,9 $\frac{J}{mol^*K}$
- Promena entropije u okolini je po definiciji: $\Delta_{p/p} S_{okolina} = \frac{\Delta_{fp} H}{T} \frac{J}{mol^* K}$

$$\Delta_{pfp} S_{\text{okolina}} = -\frac{-202700 \frac{J}{mol}}{298,15 \, K} = 679,86 \frac{J}{mol * K} \tag{20}$$

Ukupna promena entropije je $\Delta_{pfp} S_{okolina} = \Delta_{pfp} S_{okolina} + \Delta_{pfp} S_{materijala}$

$$\Delta_{\rm pfp} S_{\rm ukupno} = 679,86 + (-15,43) = 664,63 \frac{J}{mol * K}$$
(21)

Promena Gibsove slobodne energije po definiciji $\Delta_{pfp}S_{ukupno}$ pomnoženo sa (– T). $\Delta_{pfp}G=(-T)\cdot\Delta_{pfp}S_{ukupno}$, pa prema tome:

$$\Delta_{\rm pfp} G = -298,15 \cdot 664,63 = -198099,8 \frac{J}{mol} \text{ ili} - 198,1\frac{kJ}{mol}$$
(22)

Sve vrednosti za $\Delta_{pfp}G$ u tabeli 4 su dobijene na isti način poznavajući entalpije ΔH i entropije reaktanata S_{pe} i produkata S_{pr}.

Polimorfne promene materije usled usitnjavanja kada reaktanti ne pređu u potpunosti u produkte

Eksperimentom je utvrđeno da temperatura u mlinu poraste prilikom usitnjavanja rude za 2°C i inicira nepotpune polimorfne ili fazne promene (*nfp*) minerala čije termodinamičke karakteristike sada imaju manje vrednosti od onih kada reaktanti u potpunosti pređu u produkte. Dakle, ovde imamo slučaj da reaktanti ne prelaze u potpunosti u produkte, pa zato znamo da je u materijalu entropija kristalne rešetke porasla za:

$$\Delta_{\rm nfp} S_{\rm materijal} = S_{\rm heks} - S_{\rm kubni} = 83,43 - 83,33 = 0,1 \frac{J}{mol \cdot K}$$
(23)

Gde su:

• entropija kubnog ZnS kao reaktanta je, $S_{kubni} = 83,33 \frac{J}{mol * K}$

Entropija faznog prelaza materijala kada reaktanti ne prelaze u potpunosti u produkte je određena linearnom interpolacijom, jer se zna da je za 298,15 °C $\Delta_{pfp}S_{materijal} = -15,43 \frac{J}{mol \cdot K}$, a sa 300,15°C je tada $\Delta_{pfp}S_{materijal} = -15,53 \frac{J}{mol \cdot K}$. Razlika je 0,1 $\frac{J}{mol \cdot K}$. Entropija heksagonalnog ZnS kao produkta nakon mlevenja dobija se iz jednačine 17 kada se na entropiju kubnog ZnS kao reaktanta doda entropija faznog prelaza materijala $\Delta_{pfp}S_{materijal} = 0,1$, i dobije S_{heks}=83,43 $\frac{J}{mol^*K}$.

Promena entropije u okolini kada reaktanti ne pređu u potpunosti u produkte ima manju vrednost od one kada reaktanti u potpunosti pređu u produkte, jer se promena Gibsove funkcije, jednačina 11, zasniva na emitovanom raspoloživom radu mlina [14] Wi = Δ H. Kada se emituje energija koju isporučije mlin tada fazni prelaz kubnog ZnS u heksagonalni ZnS postaje endotermna reakcija. Predviđamo da emisiona energija mlina koja je upotrebljena za mlevenje SiO₂ sada može biti raspoloživa energija mlina za usitnjavanje minerala sfalerita, Wi= Δ_{npj} H = 2406,08 $\frac{J}{mol} \approx 2,4 \frac{kJ}{mol}$

$$\Delta_{npf} \mathbf{H} = 2406,08 \frac{J}{mol} \cong 2,4 = \frac{kJ}{mol}$$
(24)

Promena entropije u okolini je po definiciji $\Delta_{npf} S_{\text{okolina}} = -\frac{\Delta_{nfp}H}{T} \frac{J}{mol*K}$

$$\Delta_{npf} S_{\text{okolina}} = -\frac{2406,08 \frac{J}{mol}}{298,15 K} = -8,07 \frac{J}{mol * K}$$
(25)

Ukupna promena entropije kada reaktanti ne pređu u potpunosti u produkte je:

$$\Delta_{\rm nfp} S_{\rm uku} = \Delta_{npf} S_{\rm okolina} + \Delta_{\rm nfp} S_{\rm mater} = -8,07 + (0,1) = -7,97 \frac{J}{mol * K}$$
(26)

Promena Gibsove slobodne energije po definiciji je $\Delta_{nfp}S_{ukupno}$ pomnoženo sa (– T), pa prema tome:

$$\Delta_{\rm nfp}G = (-T) \cdot \Delta_{nfp}S_{\rm ukupno} = -298,15K \cdot (-7,97\frac{J}{mol * K})$$

= 2376,3 $\frac{J}{mol} \approx 2,4\frac{kJ}{mol}$ (27)

Predviđanje ravnotežnog svojstva reakcije polimorfnih promena usled usitnjavanja

Zavisnost ukupne entropije od sastava reakcijske smeše prikazana je na slici 3. Pomoću slike i brojčane vrednosti iz jednačine 21 vidimo da je ukupna promena entropije koja prati fazni preobražaj kubnog u heksagonalni sfalerit negativna i mala vrednost, što ukazuje da reakcija nije spontana i da se ne odvija u potpunosti.



Slika 3. Zavisnost ukupne entropije od sastava reakcijske smeše

Veza između standardne molarne Gibsove funkcije neke reakcije i njene konstante ravnoteže K dolazi iz termodinamike i glasi [1]:

$$\Delta_r G^\theta = -RT lnK \tag{28}$$

$$lnK = \frac{\Delta_{nfp}G^{\theta}}{-RT} = \frac{2376,3\frac{J}{mol}}{-2479,12\frac{J}{mol}} = -0,9585, tada \, je \, \mathrm{K} \cong 0,38$$
(29)

Absorbovana gustina energije u materijalu je uzrok faznog prelaza, a ravnotežni sastav smeše definisan je sa konstantom ravnoteže, K=0,37. Na osnovu izračunate vrednosti konstante ravnoteže možemo zaključiti da se reakcija ne odvija u potpunosti.

Smanjenje otpornosti kristalne rešetke

Prilikom usitnjavanja pritisak u mineralu lokalno se povećava, toplota odlazi iz uređene celine (materije) i materija se kontrahuje, nastaje lom [3]. U novim jedinkama, nastalim iz jedinke koja je bila pod pritiskom, menja se sastav u površinskom sloju tako da niskotemperaturni β ZnS prelazi u visokotemperaturni α ZnS. U elastičnom i plastičnom području posle loma molekule materije su neuređenije zbog zaostalih naprezanja, a entropija nastalih jedinki minerala je zbog toga veća ($S_{pr} > S_{re}$). Dolazi do opadanja energije kristalne rešetke minerala. Usled porasta pritiska u materijalu i temperature u mlinu dolazi i do promene ravnotežnog sastava reakcije. Količinski udeo α_{ZnS} se povećao sa promenom pritiska u materijalu kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4. Količinski udeo heksagonalnog sfalerita u ravnoteži, kubni ZnS ↔ heksagonalni ZnS

U slučaju kada se polimorfne promene dešavaju usled emitovane gustine energije mlina što znači da se reakcija ne odvija u potpunosti, onda se smanjuje otpornost kristalne rešetke za $\Delta_{nfp}G=2376,3\frac{J}{mol}\cong2,4\frac{kJ}{mol}$, što predstavlja 0,07% od energije kristalne rešetke $H_{ZnS}=3578\frac{kJ}{mol}$ tabela 1.

Porast potencijala sveže obrazovanih površina minerala [1][7] usled usitnjavanja

Kao što je već napisano, ali zbog njihovih važnosti, jednačine 10 i 22 ponavljamo u tekstu. Veza između standardne molarne Gibsove funkcije neke reakcije i njene konstante ravnoteže K dolazi iz termodinamike i glasi [1]:

$$\Delta_r G^{\theta} = -RT lnK \tag{30}$$

Jednačina koja daje odnos između konstante ravnoteže i standardne e.m.s. E^{θ} je [1]:

$$RTlnK = zFE^{\theta} \tag{31}$$

50 Beograd, 8. decembar 2023.

Gde je:

E^{θ}	-	standardni elektrodni potenci	jal 25 °C	CuV,
F	-	Faradejeva konstanta	-F=L·e	$e = 9,648 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$
L	-	Avogadrova konstanta	-	6,022x10 ²³ mol ⁻¹
e	-	naboj protona	-	1,602 x10 ⁻¹⁹ C

Jednačine 22 i 25 se mogu spojiti eliminacijom RTlnK što daje jednačina 26, a predviđa jednačina 7, $\Delta G = w_{e,maks}$.

$$\Delta_r G^\theta = -zFE^\theta \tag{32}$$

Promena Gibsove funkcije kada cink istiskuje bakar iz plave vode je - 212,8 $\frac{kJ}{mol}$. Standardna elektromotorna sila (e.m.s.) koja odgovara redoks-reakciji elektro ćelije je tada 1,103V.

U polimorfnoj promeni sfalerita kada reaktanti ne pređu u potpunosti u produkte imamo promenu Gibsove funkcije faznog prelaza:

$$\Delta_{\rm nfp}G = (-T) \cdot \Delta_{nfp}S_{\rm ukupno} = -298,15K \cdot (-7,97\frac{J}{mol * K})$$

= 2376,3 $\frac{J}{mol} \approx 2,4\frac{kJ}{mol}$ (33)

Usled polimorfne promene sfalerita vidimo da je došlo do promene e.m.s. [1], saglasno jednačini 27:

$$E^{\theta} = \frac{\Delta G_{nfp}}{-zF} = \frac{2376.3 \frac{J}{mol}}{-2 \cdot 9.648 \cdot 10^4 \frac{C}{mol}} = -0.0123 \frac{J}{C} \cong -0.012 V \qquad (27)$$

Elektromotorna sila e.m.s. minerala sfalerita povećala se sa vrednosti, prikazanoj u tabeli 5 E^{θ} = -0,20 do -0,40 V, na vrednost E^{θ} = -0,012 V. Ova činjenica ukazuje da se sfalerit iz redukujuće jedinke usitnjavanjem transformisao u manje redukujuću jedinku.

Tabela 5. Potencijali minerala (E^{θ} u V) u odnosu na bakarnu elektrodu po Gottschtalk-Buchler-u mereni u destilovanoj vodi [7][11]

Mineral	Formula	Potencijal,V	Mineral	Formula	Potencijal , V
Markazit	FeS ₂	+0,37	Bornit	Cu ₂ FeS ₃	+0,17
Argentit	AgS	+0,23	Galenit	PbS	+0,15
Halkopirit	CuFeS ₂	+0,18-+0,30	Halkozin	Cu ₂ S	+0,12
Enargit	Cu ₃ AsS ₄	+0,18-+0,23	Nikelin	NiAs	+0,02
Molibdenit	MoS ₂	+0,20	Antimonit	Sb ₂ S ₃	-0,17 do -0,60
Pirit	FeS ₂	+0,18	Sfalerit	ZnS	-0,20 do -0,40

ZAKLJUČAK

Da bi se dezintegrisala kristalna rešetka potrebno je emitovati energije koje su prikazane u tabeli 1. Očigledno je da su ove energije višestruko veće od onih energija koje su potrebne da bi se izvršile polimorfne promene materije u mineralima, tabela 4, kada reaktanti u potpunosti pređu u produkte. Usled polimorfnih promena koje se odvijaju u potpunosti, opadanje energije kristalne rešetke sfalerita iznosilo bi 5,7% u odnosu na energiju kristalne rešetke, tabela 1. Usled polimorfnih promena koje se ne odvijaju u potpunosti opadanje energije kristalne rešetke sfalerita iznosi 0,07% u odnosu na energiju kristalne rešetke iz tabele 1 koja iznosi $H_{ZnS}=3578 \frac{kJ}{mat}$

Povećanje potencijala sveže obrazovanih površina je E^{θ} = -0,012 V što je preko 20 puta veća vrednost u odnosu na srednju veličinu potencijala minerala iz tabele 5. Srednja vrednost potencijala minerala sfalerita *iz tabele je* E^{θ} =-0,30 V. Kada usled usitnjavanja dođe do pomenutih faznih promena kristalne strukture tada pojedini minerali imaju više ili manje izmenjene termodinamičke karakteristike koje pozitivno ili negativno utiču na procese flotiranja.

Novostvorene površine minerala, već pri obrazovanju u procesu usitnjavanja, podvrgavaju se dejstvu materija rastvorenih u vodi, prvenstveno dejstvu jona H^+ i OH^- , a zatim dejstvu rastvorenog O_2 i CO_2 [7].

Brzina oksidacije minerala u vodi je različita i zavisi od energije kristalne rešetke i potencijala sveže obrazovanih površina minerala. Brzina oksidacije raste sa opadanjem otpornosti kristalne rešetke i povećanjem potencijala sveže obrazovanih površina minerala, što se i desilo sfaleritu usled polimorfne promene zbog usitnjavanja [7].

Da bi se ksantat efikasnije vezao za mineral potrebna je veća brzina delovanja kiseonika u aktiviranju površine [7] (Tagartova, Švedova i Plaksinova teorija), što je omogućeno polimorfnom promenom materije. Brzina oksidacije raste sa smanjenjem energije kristalne rešetke i porastom potencijala sveže obrazovanih površina što je i potrebno za procese flotiranja, a dokazano u radu.

LITERATURA:

- 11. P.W.Atkins, M.J.Clugston, Principles of Physical Chemistry, Lincoln College, Oxford 1989.
- M.Petrov, LJ.Andrić, M.Sokić, Z.Gulišija, V.Matković, J.Stojanović, Meha nohemijsko-termički postupak dobijanja maskirnog pigmenta, Zaštita Materijala br. 55, 4/2014, Beograd, str. 413-419, ISSN 0351–9465, UDC:620.197.6:667.636.1, COBISS.SR–ID4506626.
- 13. V.I.Molčanov, T.S.Jusupov, Fizičeskie i himičeskie svojstva tonkodispergovanih mineralov, Moskva, Nedra,1981.

- 14. V.I.Molčanov, O.G.Slezneva, E.N.Žirnov, Aktivacija mineralov pri izmeljčrniji, Moskva, Nedra, 1988.
- 15. N.Magdalinović, Energija usitnjavanja, T.F.Bor, 1992.
- 16. Aviani, Energija, nove mogućnosti, Institut za fiziku, http://www.ourenergy.com/hr/
- 17. Mira Manojlović Gifing, Teorijske osnove flotiranja, Beograd, 1969.
- 18. Milan Petrov, Istraživanje kinetike mlevenja u uslovima mehanohemijskog aktiviranja minerala, Doktorska disertacija, Beograd, 2003
- 19. M.Grbović, N.Magdalinović, Procesna oprema drobljenja i mlevenja mineralnih sirovina, Institut za bakar Bor i R. I. Beograd, Bor, 1980.
- 20. Stanko Rozgaj, Procesni aparati i uređaji, IGKRO Svjetlost, Sarajevo, 1980.
- 21. Milan Ilić, Specijalna mineralogija drugi deo, ICS, Beograd, 1975.
- 22. Ivan Bajalović, Osnovi fizičke hemije, Građevinska knjiga, Beograd, 1978.
- 23. Svetislav Janjić, Predrag Ristić, Mineralogija, Naučna knjiga, Beograd, 1995.
- 24. K Tkačova, Mechanical Activation of Minerals, Elsevier, 1989.