

„ RUDARSTVO 2021“

12. simpozijum sa međunarodnim učešćem
- Održivi razvoj u rudarstvu i energetici

“MINING 2021“

- 12st Symposium with international participation
- Sustainable development in mining and energy

ZBORNİK RADOVA

PROCEEDINGS

**Hotel „ Fontana “, Vrnjačka Banja
1. - 04. juna 2021.**

ZBORNİK RADOVA/ PROCEEDINGS

Organizatori:

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina
Privredna komora Srbije

Izdavač / Publisher

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Urednik / Editor

Miroslav Ignjatović

Štampa / Printed by

Akadska izdanja

Tiraž / Copies

180

12. Simpozijum „Rudarstvo 2021“

Održivi razvoj u rudarstvu i energetici

NAUČNI ODBOR

prof.dr Ljubiša Andrić, ITNMS, Beograd; dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; dr Dragan Radulović, ITNMS, Beograd; Prof. dr Neđo Đurić, Tehnički institut, Bjeljina; prof.dr Grozdanka Bogdanović, Tehnički fakultet; dr Dragana Jelisavac Erdeljan, MRE R. Srbije; dr Branislav Marković, ITNMS, Beograd; prof. dr Jovica Sokolović, Tehnički fakultet, Bor; prof.dr Predrag Jovančić, RGF, Beograd; dr Slavica Mihajlović, ITNMS, Beograd; dr Dragana Ranđelović, ITNMS, Beograd; dr Vladimir Jovanović, ITNMS, Beograd; Prof. Snežana Ignjatović, RGF, Beograd; dr Nevad Ikanović, JP Elektroprivreda BiH, prof.dr Omer Musić, RGG fakultet, Tuzla; dr Nataša Đorđević, ITNMS, Beograd; dr Zlatko Dragosavljević, rudnik GROT; dr Zajim Hrvat, JP Elektroprivreda BiH; Prof.dr Marina Dojčinović, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd; dr Edin Lapandić, JP Elektroprivreda BiH, dr Miro Maksimović, RiT „Ugljevik“, Ugljevik, dr Rada Krgović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Aleksandra Patarić, ITNMS, Beograd; dr Branko Petrović, JP EPS, Ogranak RB; Kolubara; mr Jadranka Vukašinović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; mr Šefik Sarajlić, RMU Đurđevik; dr Dimšo Milošević, RiT „Ugljevik“, Ugljevik; dr Milisav Tomić, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Halid Čičkušić, ZDR „Kreka“, BiH, dr Milica Vlahović, IHTM, Beograd; dr Sanja Martinović, IHTM, Beograd; mr Žarko Nestorović, JPEPS, Ogranak HE Đerdap

PROGRAMSKI ODBOR

dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; Milan Jakovljević, JP EPS; Danko Prokić, JP EPS; Andrea Radonjić, Rio Tinto; Jovica Radisavljević, Zijin Bor Copper doo Bor; Prof. dr Milanka Negovanović, RGF, Beograd; Saša Ognjanović, JP PEU, Resavica; Borivoje Stojadinović, IRM Bor; Miloš Đokanović, Alumina Zvornik, R. Srpska; Ivan Filipov, rudnik Kovin; Drago Vasović, rudnik Veliki Majdan; Mr Šahbaz Lapandić, rudnik mrkog uglja Banovići

AKTIVACIJA ČVRSTIH DISPERZNIH MATERIJALA

Nataša Đorđević¹, Slavica Mihajlović¹, Milica Vlahović², Sanja Martinović²

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

²Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

Apstrakt

U toku mehanohemijske aktivacije na materijalu dolazi do promena koje mogu da dovedu do različitih fenomena. U ovom istraživanju mehanohemijski je aktiviran natrijum karbonat tokom 2, 7, 14 i 28 minuta. Aktivacija je vršena u vibro mlinu pri frekvenciji od 3000 oscilacija u minuti (mleveno je po 50g Na₂CO₃ anhidrovanog). Nakon mehanohemijske aktivacije uzorci su izloženi sobnim uslovima u prisustvu vlage i ugljen dioksida, u trajanju od 31 dana. U tom periodu (period relaksacije) praćene su transformacije koje su se dešavale na aktiviranim uzorcima. U cilju praćenja kvalitativnih promena na aktiviranim uzorcima korišćena je infracrvena spektralna analiza. Natrijum karbonat je dobar apsorber ugljen dioksida, i istovremeno je material koji dobro odgovara na uticaj mehaničke energije. Praćen je mehanizam nastajanja natrijum bikarbonata iz mehanohemijski aktiviranog natrijum. Ispitivanja FTIR metodom su izvršena u funkciji od vremena aktivacije, i vremena relaksacije. Praćene su karakteristične CO₃²⁻, HCO₃⁻ i OH⁻ grupe.

Ključne reči: Mehanička aktivacija, Na₂CO₃, mehanohemijska transformacija, FTIR.

Uvod

U svetu se široko primenjuje aktivacija materijala kao postupak dovođenja dodatne energije sistemu da bi ovaj na neki način počeo kontrolisano da reaguje. To omogućava prebacivanje sistema preko "energetske barijere" koja se nalazi na putu reakcije. Materijali se mogu aktivirati hemijskim, termičkim, mehaničkim i radijacionim [1-8], i sličnim tretmanima. Sve aktuelniji je postupak mehanohemijske aktivacije kojom se, na različite tehničko-tehnološke načine, materijalima u čvrstom stanju dovodi mehanička energija, i time menjaju i regulišu mnoge fizičko-hemijske karakteristike, za povećanje reaktivnosti sistema [9-12]. Razvojem ovog postupka aktivacije su otvorena mnoga polja istraživanja u oblasti dobijanja novih materijala, praćenja kinetike reakcija u čvrstoj fazi, kao i mogućnosti znatnih ušteda u odnosu na klasične oblike aktivacije materijala. Natrijum karbonat je supstanca koja izuzetno dobro reaguje na mehanohemijski postupak aktivacije. Aktivacijom natrijum karbonata se njegova hemijska aktivnost značajno povećava usled slabljenja veza u kristalnoj rešetki. Zahvaljujući ovakvim svojim karakteristikama, postoji mogućnost širokog korišćenja natrijum karbonata u mehanohemijskim reakcijama sinteze različitih susptanci kojima bi se zamenili klasični hemijski postupci u ekstermnim uslovima rada [13]. Zapaženo da mehaničkom aktivacijom natrijum karbonata dolazi do značajnog povećanja njegove aktiviranosti, što se ogleda u znatnom povećanju njegove apsorpcione moći. Tako je primećeno da stajanjem aktiviranog natrijum karbonata dolazi do apsorpcije ugljen dioksida i vlage iz vazduha, i da je apsorbovana količina gasova u funkciji od stepena aktiviranosti materijala [14-19]. U prezentovanom radu, autori su pratili promenu mase neaktiviranog i aktiviranog natrijum karbonata koji su odležali (period relaksacije) tokom 64 dana u tri različite atmosfere: u

vakuumu, atmosferi ugljen dioksida i uslovima sobne atmosfere. Rezultati su pokazali da se u vakuumu masa praćenih uzoraka (neaktiviran i aktivirani uzorci natrijum karbonata) nisu promenili. Uzorcima koji su stajali u atmosferi ugljen dioksida in a sobnoj temperature masa je porasla, i to neaktiviranom uzorku oko 2%, a aktiviranom uzorcima od 14-21%. Uzorcima koji su odležali u uslovima sobne atmosfere i temperature masa je povećana za 10% (neaktiviran Na_2CO_3), do 32% (Na_2CO_3 aktiviran 7 min). Ovako značajan porast mase aktiviranih uzoraka u vremenu relaksacije je rezultat povećanja ne samo slobodne površine uzoraka već i do rušenja kristalne rešetke i povećanja ukupne energije Sistema do čije relaksacije bi došlo vezivanjem prisutnih reagenasa koje mogu hemijski da se vežu za ispitivani system. U ovom slučaju to je bio ugljen dioksid i voda iz vazduha, koji su hemisorbovani na aktiviranim uzorcima natrijum karbonata. Kako su promene u prethodnom istraživanju detektovane rendgenostrukturnom analizom i utvrđeno prisustvo natrijum bikarbonata nakon perioda relaksacije, bilo je značajno utvrditi kinetiku procesa koji su se dešavali na aktiviranom natrijum karbonatu tokom perioda relaksacije.

Eksperimentalna procedura

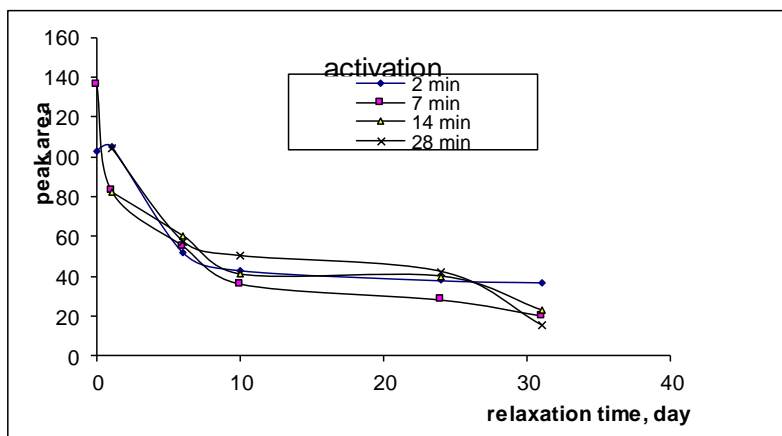
Natrijum karbonat je mehanohemijski aktiviran u visokoenergetskom mlinu sa torzionim oprugama i prstenastim radnim elementima "KHD HUMBOLDT WEDAGAG". Uzorci su aktivirani 2, 7, 14 i 28 minuta (vreme aktivacije), pri frekvenciji od 3000 oscilacija u minuti. Mleveno je po 50g anhidrovanog Na_2CO_3 . Nakon aktiviranja, uzorci su izloženi sobnim uslovima u trajanju od 31 dana (vreme relaksacije). Uzorci natrijum karbonata koji su korišćeni u eksperimentima su p.a. čistoće, MERCK index 11.8541 sa specifičnom masom od 2500 kg / m³. Na_2CO_3 ima monokliničku strukturu (a = 8,907; b = 5,239; c = 6,043). Energije veza u natrijum karbonatu su: Na–O (364 kJ/mol), C–O (1076,4 kJ/mol), C=O (532,2 kJ/mol). Temperatura razlaganja natrijum karbonata je 851°C. Hemijski sastav natrijum karbonata prema MERCK indeksu 11.8541 je sledeći: 99.5% Na_2CO_3 , 0,002% Cl⁻, 0,005% SiO₂, 0,0005% Pb, 0,0005% Fe, 0,01% Al, 0,0005% Mg, 0,01% K, 0,005% SO₄²⁻, 0,005% i 0,5% gubitak žarenjem na 180°C. Mlin u kome je vršena aktivacija (visokoenergetski mlin sa torzionim oprugama i prstenastim radnim elementima) se sastoji iz kućišta u kojem se nalazi pogonski mehanizam sa horizontalno postavljenom radnom posudom. Radna posuda mlina je cilindričnog oblika male visine i nalazi se na specijalno konstruisanom ležištu sa zatvaračem. Ispod radne posude mlina koja ima vibrirajuće oscilatorno kretanje nalazi se pogonski mehanizam sa elastičnim vratilom. Ekscentrični zamajac i torzione opruge pretvaraju kružno kretanje elastičnog vratila u vibrirajuće oscilatorno kretanje radne posude mlina. Radna posuda ima dva masivna prstenasta radna elementa različitih prečnika, ukupne mase 3kg, koji zauzimaju trećinu radne zapremine mlina. Poklopac radne posude mlina ima po obodu filcani zaptivač. Baza radne posude mlina je postavljena horizontalno na telo mlina. Zapremina radne površine mlina je 2 dm³, a maksimalna količina materijala koji se pod optimalnim uslovima može aktivirati je 200 g. Snaga motora je 0,8 kW. Uređaj radi diskontinualno u atmosferi vazduha. Intenzivno kretanje radne posude mlina sa masivnim prstenovima, dovodi do zagrevanja posude do 80

°C. Efekti mehanohemijske aktivacije praćeni su FTIR infracrvenom spektroskopijom. Praćene su promene površine pikova kao i širine na poluvisinama za date karakteristićne grupe i to: CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} i OH^- grupe. FFT infracrveni spektri uzoraka snimani su na spektrometru BOMEM-HARTMAN & BRAUN MICHELSON MB-100, u oblasti talasnih brojeva $4000\text{-}300\text{cm}^{-1}$ pri rezoluciji od 2cm^{-1} . Obzirom da su uzorci veoma osetljivi na prisustvo vlage za pripremu uzoraka korišćena je metoda pravljenja suspenzije sa "NuJol-om". Sve vrednosti su predstavljene u funkciji vremena aktivacije i vremena relaksacije.

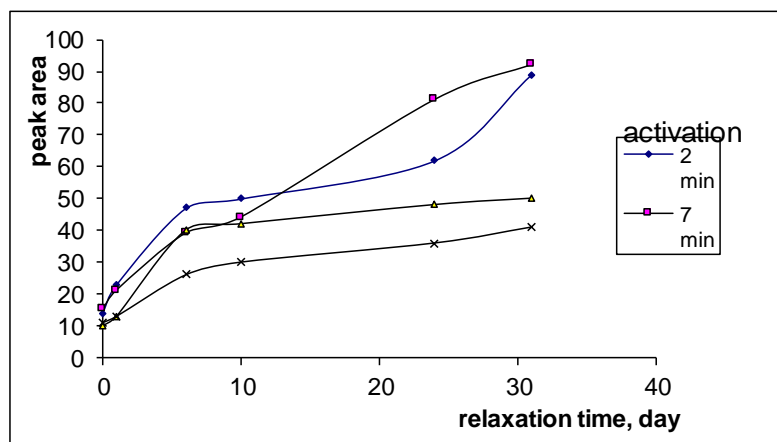
Rezultati i diskusija

Dijagram promene površine pika karakteristićnog za CO_3^{2-} grupu u funkciji od vremena aktivacije i vremena relaksacije aktiviranog uzorka prikazan je na Slici 1. Uoćljivo je da su se najbrže i najznaćajnije promene odigrale u prvih deset dana vremena relaksacije. U tom periodu se vrednost površine karakteristićnog pika smanjila za 55 do 70% polazne vrednosti u zavisnosti od vremena aktivacije uzoraka. Jasno je da se u toku prvih deset dana površina pikova koji se odnose na ovu grupu znaćajno smanjuje, i da dolazi do hemijske transformacije karbonata pri ćemu se i njegova kolićina u uzorku smanjuje. Od desetog do 25-tog dana vremena relaksacije, dolazi do pojave stagnacije koji se ogleda u jasno izraćenom platou promena vrednosti površine CO_3^{2-} pikova. U ovom period se vrednost površine CO_3^{2-} pikova nije menjala. Od 25-tog dana pa do kraja praćenja vremena relaksacije, (31 dan) ponovo dolazi do promena vrednosti površine na posmatranoj grupi. Dok se površina pika na uzorku aktiviranom 2 minute nije promenila od 10.te minute vremena relaksacije, najveći pad vrednosti površine pikova je najizraćenija na uzorku koji je aktiviran 28 minuta, a nešto manje na uzorku aktiviranom 14 minuta, a zatim uzorku aktiviranom 7 minuta. Ovo ukazuje na zaključak da je u uzorku aktiviranom 28 minuta došlo do najznaćajnijih promena u toku mehanohemijske aktivacije, srazmerno većoj transformaciji uzoraka spram vremena aktivacije. Ove promene su rezultat rušenja kristalne rešetke, podizanja energije aktiviranog sistema, što olakšava apsorpciju vlage i ugljen dioksida na aktiviranom uzorku. Što je uzorak duže bio podvrgnut mlevenju i time rušenju kristalne strukture, to je bio podložniji promenama i apsorpciji H_2O i CO_2 iz atmosfere. Kako su ovo praktićno bili prvi konkretni kvalitativni pokazatelji promena na aktiviranim uzorcima, praćene su i promene na ostalim karakteristićnim grupama. Istovremenim praćenjem promene vrednosti površine pikova karakteristićnih za HCO_3^- grupu (slika 2.) uoćava se da površine pikova rastu, što ukazuje na ćinjenicu da se u analiziranom uzorku u funkciji od vremena stajanja aktiviranog uzorka u datoj sredini povećava kolićina bikarbonatnog jona. Ovo pokazuje da je stajanjem aktiviranog natrijum karbonata i njegovom apsorpcijom vlage i ugljen dioksida iz vazduha zaista došlo do kvalitativne promene uzorka, odnosno do hemisorpcije CO_2 i vode iz atmosfere, a time i do konverzije natrijum karbonata u natrijum bikarbonat. Na Slici 552 se jasnije uoćavaju promene na analiziranim uzorcima, pa je tako vidljivo da su se najznaćajnije promene transformacije dogodile u periodu prvih pet minuta mlevenja

(mehanohemijske aktivacije), nešto blaža promena je uočljiva do 10.te minute relaksacije, i zatim dodatno povećanje vrednosti pikova, odnosno količine HCO_3^- jona u uzorcima.



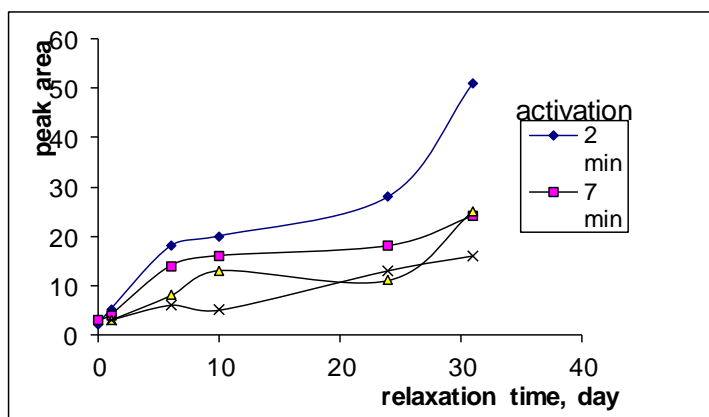
Slika 1. Dijagram promene površine pika karakterističnog za CO_3^{2-} grupu u funkciji od vremena aktivacije i vremena relaksacije aktiviranog uzorka



Slika 2. Dijagram promene površine pika karakterističnog za HCO_3^- grupu u funkciji od vremena aktivacije i vremena relaksacije aktiviranog uzorka

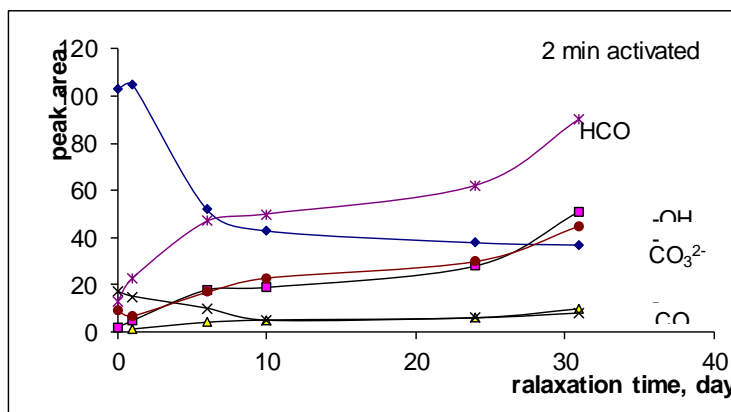
Informacije dobijene analizom IR spektara sa aspekta promena karbonatnih i bikarbonatnih grupa pokazala je da dolazi do konverzije Na_2CO_3 u NaHCO_3 tokom procesa relaksacije. Da bismo utvrdili mehanizam stvaranja bikarbonatnog jona analizirane su kvalitativne promene na uzorcima praćenjem evolucije $-\text{OH}$ grupe. Poznato je da postoje dva tipa $-\text{OH}$ grupe, valenciona i deformaciona, pri čemu je za naš sistem značajnija valenciona, i promene tokom vremena relaksacije prikazane su na slici 5.5.3.

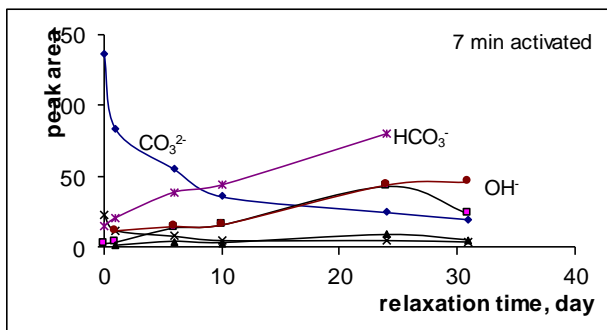
Vidi se da se sa vremenom relaksacije količina hidroksilne grupe povećava, odnosno površina pikova raste. S obzirom da u natrijum karbonatu nije zastupljena hidroksilna grupa, dok kod bikarbonata to jeste slučaj, ovo je još jedan kvalitativan dokaz hemijske transformacije aktiviranog natrijum karbonata u natrijum bikarbonat u uslovima u kojima inače ne bi došlo do spontane konverzije. Kako je usled mehanohemijske aktivacije došlo do slabljenja hemijskih veza na relaciji Na – O, u toku vremena relaksacije došlo je do zamene natrijumovog jona vodonikovim jonom, pri čemu je formirana –OH grupa. Možemo zaključiti da stvaranje natrijum bikarbonata započinje vezivanjem valencione –OH grupe za aktiviranu kristalnu rešetku natrijum karbonata. Posmatrajući sve dijagrame dobijene analizom uzoraka FFT IR metodom, (slike 1, 2 i 3), tokom relaksacionog procesa uočavaju se tri oblasti promene sistema. Prva je od nula do sedam dana relaksacionog perioda, gde postoji dominantan mehanizam adsorpcije vlage iz vazduha, i vezivanja valencionih –OH grupa za kristalnu rešetku aktiviranog Na_2CO_3 . Drugi period je od sedmog do dvadeset petog dana kada dolazi do uspostavljanja ravnoteže između stvaranja natrijum bikarbonata i natrijum karbonata, plato efekat, jer još uvek ne postoji kritična masa –OH grupe, odnosno izvora vodonika za stvaranje bikarbonata. Posle 25-og dana imamo intenziviranu reakciju stvaranja bikarbonata, zbog postojanja dovoljne količine –OH grupe i na taj način se usmerava reakcija u pravcu stvaranja bikarbonata.



Slika 3. Dijagram promene površine pika karakterističnog za OH⁻ grupe u funkciji od vremena aktivacije i vremena relaksacije aktiviranog uzorka

Slika 4. Dijagram promena vrednosti površine pikova na IR spektrogramu uzorka Na_2CO_3 aktiviranih 2 minute u funkciji od vremena relaksacije na sobnim uslovima.





Slika 5. Dijagram promene vrednosti površine pikova na IR spektrogramu uzoraka Na₂CO₃ aktiviranih 7 minuta u funkciji od vremena relaksacije na sobnim uslovima.

Na Slici 5. Prikazan je dijagram promene vrednosti površine pikova na IR spektrogramu uzoraka natrijum karbonata aktiviranog 7 minuta u funkciji od vremena relaksacije na sobnim uslovima. Uočljivo je da se površina pika karakterističnog za CO₃²⁻ jon naglo opada sa vremenom relaksacije, i to posebno prvog dana odležavanja uzorka. Tendencija pada vrednosti površine pika se smanjuje u periodu do 10-tog dana, da bi do kraja praćenja promena imala sasvim blag pad. Ova pojava se može protumačiti činjenicom da je tek aktiviran natrijum karbonat imao značajno povećanu energiju usled mlevenja i dovođenja mehaničke energije sistemu, ka oi činjenici da je došlo do slabljenja veza u kristalu. To je dovelo do naglog upijanja vlage i ugljen dioksida iz vazduha i formiranja bikarbonatnog jona, što se uočava povećanjem širine pika koji prati HCO₃⁻ jon.

Zaključak

Na osnovu prikazanih rezultata, do kojih smo došli primenom Fast Fourier Transform infracrvenom spektroskopijom na uzorcima natrijum karbonata koji je aktiviran u visokoenergetskom mlinu sa torzionim oprugama i prstenastim radnim elementima, i izložen sobnim uslovima tokom 31 dana (period relaksacije), dolazi se do jasnih parametara kinetike transformacije natrijum karbonata u natrijum bikarbonat usled hemisorpcije vode i ugljen dioksida iz atmosfere. Iako je poznato da je natrijum karbonat dobar apsorber, rezultati su pokazali gradijent promena na analiziranim uzorcima u funkciji od vremena aktivacije polaznog materijala. Jasno su uočljive promene u smislu smanjenja količine karbonatnog jona u korist formiranja HCO₃²⁻ jona u uzorcima tokom vremena relaksacije, i to u funkciji vremena aktivacije. Ključan momenat u procesu transformacije je slabljenje hemijske veze na relaciji Na – O, gde je u toku vremena relaksacije došlo do zamene Na⁺ jona vodonikovim, H⁺, jonom, pri čemu je došlo do formiranja -OH grupe. Stvaranje

natrijum bikarbonata započinje vezivanjem valencione -OH grupe za aktiviranu kristalnu rešetku natrijum karbonata. Ova transformacija se dešava nakon 25-tog dana vremena relaksacije, zbog postojanja dovoljne količine -OH grupe što reakciju dierktno usmerava u pravcu stvaranja bikarbonata.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnologije Republike Srbije (451-03-9/2021-14/200023 and 451-03-9/2021-14/200026).

Literatura

1. F.Rodrigues, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation, Carbon, Vol 30. No. 7, pp 1111-1118, (1992)
2. J.Díaz-Terán, D.M.Nevskaia, J.L.G.Fierro, A.J.López-Peinado, A.Jerez, Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD Microporous and Mesoporous Materials, Volume 60, Issues 1–3, 19 June 2003, Pages 173-181
3. D.Vamvuka, S.Troulinos, E.Kastanaki, The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials, Fuel, Volume 85, Issues 12–13, September 2006, Pages 1763-1771
4. M.ALillo-Ródenas, D. azorla-Amorós, ALinares-Solano, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism, Carbon, Volume 41, Issue 2, February 2003, Pages 267-275
5. J.MGalligan, T.JMcKrell, Thermal activation and viscosity, Physica B: Condensed Matter, Volume 291, Issues 1–2, August 2000, Pages 131-134
6. Obradovic Nina N, Blagojevic Vladimir A, Filipovic Suzana Z, Djordjevic Natasa G, Kosanovic Darko A, Markovic Smilja B, Kachlik Martin, Maca Karel, Pavlovic Vladimir B, Kinetics of thermally activated processes in cordierite-based ceramics, Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, (2019), vol. 138 br. 5, str. 2989-2998
7. Brissaud, P.Chevallier, C.Dardenne, N.Deschamps, J.P.Frontier, K.Gruel, A.Taccoen, A.Tarrats, J.X.Wang, Analysis of Gaulish coins by proton induced X-ray emission, synchrotron radiation X-ray fluorescence and neutron activation analysis, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 49, Issues 1–4, 2 April 1990, Pages 305-308
8. , Obradovic Nina N, Filipovic Suzana Z, Djordjevic Natasa G, Kosanovic Darko A, Markovic Smilja B, Pavlovic Vladimir B. Olcan Dragan I, Djordjevic Antonije R, Kachlik Martin, Maca Karel, Effects of mechanical activation and two-step sintering on the structure and electrical properties of cordierite-based ceramics, Ceramics International, (2016), vol. 42 br. 12, str. 13909-13918
9. *Influence of Mechanical Activation of a Cordierite-Based Filler on Sedimentation Stability of Lost Foam Refractory Coatings*, Pavlovic Marko, Andric Ljubisa, Radulovic Dragan, Drmanic Sasa, Djordjevic Natasa, Petrov Milan, Science Of Sintering, (2019), vol. 51 br. 1, str. 15-25
10. *Reaction kinetics of mechanically activated cordierite-based ceramics studied via DTA*, Obradovic Nina, Djordjevic Natasa, Filipovic Suzana, Markovic Smilja, Kosanovic Darko, Mitric Miodrag, Pavlovic Vladimir, Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, (2016), vol. 124 br. 2, str. 667-673