

INFORMACIJE B
BROJ 54

RI

Dr ing. DUŠAN SALATIĆ

**FLOTABILNOST MONACITA I CIRKONA U FUNKCIJI
ELEKTROHEMIJSKIH PROMENA NA NJIHOVIM POVRŠINAMA**

RUDARSKI INSTITUT - BEOGRAD 1967.

Izdavač

RUDARSKI INSTITUT — BEOGRAD

Glavni urednik

Prof. ing. VLADIMIR BULJAN

Redakcioni odbor

Ahčan dr ing. Rudolf, Antić dipl. ing. Milan, Blažek dipl. ing. Aleksandar, Čolić dipl. ing. Dragomir, Draškić doc. dr ing. Dragiša, Dular dipl. ing. Slavko, Gluščević prof. ing. Branko, Ivanović dipl. ing. Kosta, Kun dipl. ing. Janoš, Lešić prof. dr ing. Djura, Makar dipl. ing. Milivoj, Malić prof. dr ing. Dragomir, Marković doc. dr ing. Stevan, Marunić dipl. ing. Đura, Milutinović prof. dr ing. Velimir, Mitrović dipl. ing. Dragoljub, Mitrović dipl. ing. Mira, Novaković dipl. ing. Ljubomir, Obradović dipl. ing. Petar, Perišić dr ing. Mirko, Simonović dipl. ing. Momčilo, Spasojević dipl. ing. Borislav, Stojanović prof. dr ing. Dragutin, Tomašić dr ing. Stjepan, Veličković prof. dr ing. Dušan, Vesović dipl. ing. Milan

Štampa: „PROSVETA” — Požarevac

BROJ 54

Dr ing. DUŠAN SALATIĆ

**FLOTABILNOST MONACITA I CIRKONA U FUNKCIJI
ELEKTROHEMIJSKIH PROMENA NA NJIHOVIM POVRŠINAMA**

BEOGRAD, 1967.

Sadržaj

Uvod	3
Ekperimentalni rad	3
Rezultati	5
Diskusija	11
Zaključak	13
Summary	13
Literatura	14

FLOTABILNOST MONACITA I CIRKONA U FUNKCIJI ELEKTROHEMIJSKIH PROMENA NA NJIHOVIM POVRŠINAMA*)

U V O D

Na granici mineralna površina — rastvor može istovremeno da se odvija nekoliko procesa: fizička adsorpcija, jonska adsorpcija, jonska izmena i hemisorpcija. Svi ti procesi u značajnoj meri zavise od naelektrisanja mineralnih prašina. Iako je do sada znatno proučavano ponašanje mineralnih površina u flotacijskoj pulpi u zavisnosti od naelektrisanja, daleko smo od toga da se može jasno reći šta se zbiva na mineralnoj površini u višekomponentnom rastvoru kakav je tečna faza flotacijskih pulpi.

Da bi se doprinelo rasvetljavanju teorije flotiranja, posebno oksidnih minerala, izučavana je flotabilnost monacita i cirkona u zavisnosti od veličine i znaka elektrokinetičkog potencijala njihovih površina i na osnovu postignutih rezultata postavljene uslovi za selektivno odvajanje cirkona od monacita sa ksantatom. Rad je zasnovan na proučavanju hidrofobnosti monacita i cirkona primenom tehnike rada koja se koristi u koloidnoj hemiji, tj. na proučavanju ponašanja minerala, usitnjenih na veličinu koloida, u vodenim rastvorima nekih modifikatora u prisustvu i bez prisustva kolektora. Radi praktične potvrde primenjivosti razrađenog metoda ispitivanja su obuhvatala i opite flotiranja u Hallimond cevi.

Promene na površinama mineralnih čestica koloidne veličine proučavane su merenjem elektroki-

netičkog potencijala na zetamtru (proizvodnje Zeta-Meter Inc, New York), dok su opiti flotiranja izvođeni u modifikovanoj Hallimond cevi.

U ovom članku prikazan je eksperimentalni rad sa postignutim rezultatima, data je korelacija između zeta potencijala i flotabilnosti monacita i cirkona i prikazana diskusija rezultata sa pokušajem da se teorijski protumače utvrđena zbivanja na granici mineralna površina — rastvor u procesu kondicioniranja pomenutih minerala sa nekim modifikatorima i kalijum sec-amil ksantatom.

EKSPERIMENTALNI RAD

Sirovine

Za naučno-istraživački rad po ovoj studiji uzet je gravitacijski pretkoncentrat teških minerala iz rečnog nanosa u blizini Kučeva (istočna Srbija). Iz prekoncentrata je na magnetnom separatoru prvo izdvojen magnetit, a potom u magnetskom polju višeg intenziteta i monacit, dok je kao nemagnetična frakcija ostao cirkon. Monacit je dalje prečišćavan na elektrostatičkom separatoru, gde su odvojene skupa sa granitom i manje primese ilmenita i rutila. Prečišćeni koncentrat dalje je tretiran na superpanneru, gde je odbačen granat, a izdvojena čista zrna monacita. Izdvojena zrna monacita posmatrana su pod binokularom i ručno odstranjivana zalutala zrna drugih minerala. Monacit je dalje „trljan“ u 10% rastvoru hlorovodonične kiseline i ispiran u destilo-

*) Članak je publikovan na engleskom jeziku u Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.) vol. 76, No 733. 1967.

vanoj i redestilovanoj vodi, nakon što je prethodno klasiran po krupnoći na +0,209 mm (+65 mesh), - 0,209 + 0,147 mm (-65 +100 mesh) i -0,147 mm (-100 mesh). Klasa -0,209 + 0,147 mm stavljena je u bocu sa redestilovanom vodom kao uzorak za izvođenje flotacijskih opita u modifikovanoj Hallimond cevi. Nakon ovakvog tretiranja mineralne površine bile su hidrofobne i nisu prijanjale uz vazdušni mehurić u kontaktu sa istim. Klasa +0,209 mm nije korišćena u eksperimentalnom radu.

Klasa -0,147 mm dalje je usitnjena u ahatnom pulverizatoru i propuštena kroz Bahco suvi elutriator, gde je izdvojena klasa sa preko 95% krupnoće minus 5 mikrona. Ovaj uzorak čuvan je u suvom stanju pod vakuumom u eksikatoru za dalje opite. Manji uzorci od 250 mg korišćeni su za elektrokinetička merenja. Monacit je kondicioniran u menzuri sa 50 ml odabranog rastvora, potom sedimentiran tako da su u elektroforetsku ćeliju uvođene samo čestice sitnije od jednog mikrona.

Cirkon, izdvojen kao nemagnetična frakcija, prečišćen je na superpanneru i ručnim odabiranjem pod binokularnom. Cirkon je dalje tretiran na isti način kao i monacit izuzev što je klasa -0,147 mm kontinuelno usitnjavana u toku 24 časa u cilindričnom mlinu sa kuglama, pošto zbog velike tvrdine cirkona nije mogla biti usitnjena u ahatnom ili porcelanskom pulverizatoru. Nečistoće sa površina minerala odstranjene su tretiranjem istih u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini do potpunog odstranjenja tragova gvožđa. Kiselina je isprana redestilovanom vodom, uzorak osušen i stavljen u eksikator. Pre merenja elektrokinetičkog potencijala cirkon je tretiran na isti način kao i monacit.

Hemijski sastav monacita i cirkona dat je u tablici 1.

Tablica 1

Hemijski sastav monacita i cirkona

Oksid	Sadr. %	Oksid	Sadr. %
ThO	5,63	Gd ₂ O ₃	1,05
CeO ₂	25,08	Sm ₂ O ₃	2,21
La ₂ O ₃	11,93	retke zem.	71,41
Pr ₆ O ₁₁	12,82	P ₂ O ₅	27,62
Nd ₂ O ₃	10,60	ostatak	0,97
ZrO ₂	65,73	SiO ₂	31,94
HfO ₂	1,28	ostatak	1,05

U cirkonu je kvalitativno konstatovano neznatno prisustvo Fe, Th, Ce, Y, Sn, Mg, Mn, Cu, U i Ti.

Reagensi

Ispitano je dejstvo nekoliko modifikatora na promene elektrokinetičkog potencijala monacita i cirkona. Kao prvi izabrani su natrijum pirofosfat (Na₄ P₂O₇ · 10 H₂O) i natrijum silikat (Na₂ SiO₃; Na₂O : SiO₂ = 29,1 : 28,7) zato što anjonske grupe ovih reagensa sadrže atome koji se nalaze u kristalnoj rešetki monacita (P) i cirkona (Si).

Pošto flotiranje oksidnih minerala često zahteva prethodno tretiranje hlorovodoničnom ili sumpornom kiselinom, to su za proučavanje dejstva Cl⁻ i SO₄²⁻ jona na elektrokinetički potencijal korišćeni natrijum hlorid, sumporna kiselina, natrijum sulfat, magnezijum sulfat i cink sulfat. Svi reagensi bili su čistoće „pro analysis“.

Merenje elektrokinetičkog potencijala navedenim modifikatorima izvedena su u rastvorima koncentracije 2 x 10⁻³, 1 x 10⁻³, i 5 x 10⁻⁴ M/l, izuzev sumporne kiseline gde je koncentracija bila 1 x 10⁻³, 5 x 10⁻⁴, 1 x 10⁻⁴, 2,5 x 10⁻⁵ i 1 x 10⁻⁵ M/l.

Paralelno sa elektrokinetičkim merenjima ispitivan je i uticaj kolektora u prisustvu pojedinih modifikatora, kao i uticaj samog kolektora. Kao kolektor upotrebljen je kalijum sec-amil ksantat proizvodnje Dow Chemical Co (Z-5). U svim eksperimentima koncentracija kolektora bila je 50 mg/l.

Aparature

Zetametar.— Elektroforetska pokretljivost mineralnih čestica koloidne veličine u rastvoru merena je pomoću zetametra, koji omogućuje direktno praćenje kretanja čestica pod dejstvom elektroforeze. Posmatranje čestica praćeno je pomoću mikroskopa na uobičajeni način. Zeta potencijal računat je po uprošćenoj Helmholtz-Smoluchowski jednačini, prilagođenoj ovom zetameru:

$$\zeta = \frac{1130 \cdot 10 \times \eta \times \gamma}{E}$$

gde je:

ζ = zeta potencijal, mV;

η = viskozitet na određenoj temperaturi, P;

E = dielektrična konstanta na određenoj temperaturi;

γ = elektroforetska pokretljivost, $\mu\text{m}/\text{sec}/\text{V}/\text{cm}$

Na osnovu ove jednačine konstruisan je dijagram (sl. 1) za direktno očitavanje vrednosti zeta potencijala u zavisnosti od elektroforetske pokretljivosti i temperature rastvora.

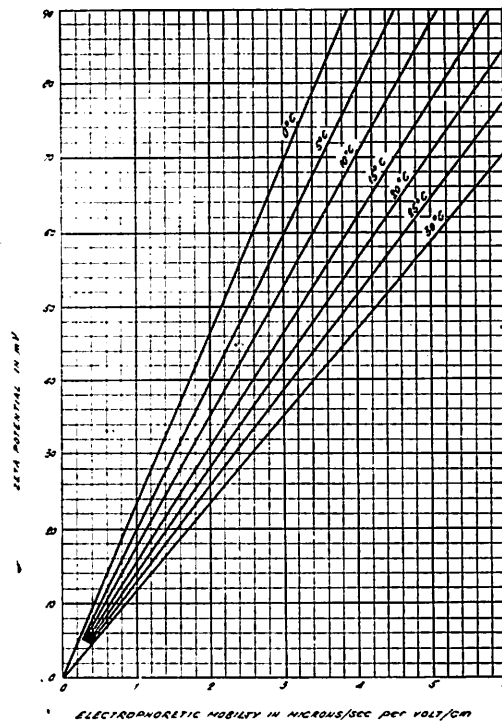
Hallimond cev. — Tokom zadnjih godina mnogi naučno-istraživački radovi iz oblasti flotacije uključuju primenu pneumatičke flotacijske ćelije. Prvi tip ove ćelije opisao je A. F. Hallimond, modifikovana je posle toga nekoliko puta (Sutherland, K. L., Wark, I. W.). Jednu od najnovijih modifikovanja dali su Fuerstenau, Metzger i Seele i ona je prikazana na slici 2. U toku flotacijskih ispitivanja vazduh je uveden u Hallimond cev po prolasku kroz bocu napunjenu kalcijum sulfatom i preko merača protoka vazduha, a posredstvom vodene vakuum pumpe koja je bila spojena sa gornjim delom Hallimond cevi. Regulisanje protoka vazduha obavljano je pomoću slavine na vakuum vodu. Verovatna greška u iskorišćenju za jedan opit, sračunata za 8 opita izvedenih pod istim uslovima rada, bila je svega $\pm 0,246\%$.

REZULTATI

Opiti bez prisustva modifikatora

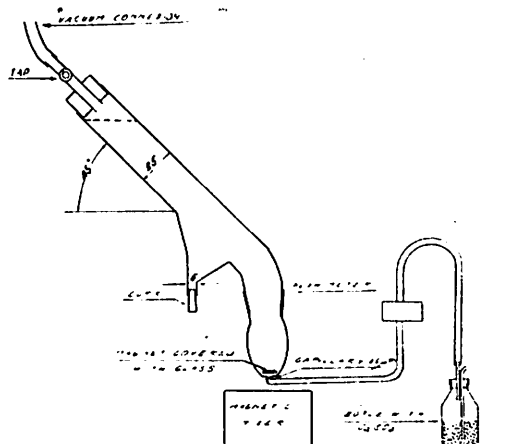
Na početku eksperimentalnog rada izmeren je elektrokinetički (zeta) potencijal monacita i cirkona u destilovanoj vodi, koja je pre potapanja minerala u istu imala pH vrednost 5,6. Zeta potencijal monacita bio je +28,0 mV, a cirkona +25,5 mV. Dalje je određen zeta potencijal u rasponu pH skale 3,6 do 10,5. Sa promenom pH vrednosti znatno se menja i zeta potencijal oba minerala, kao što je to prikazano na slici 3. Oba minerala pokazuju porast pozitivnog zeta potencijala sa porastom koncentracije H^+ jona, dok u alkalnoj sredini vrednosti zeta potencijala postaju negativne.

Nakon dodavanja kalcijum sec-amil ksantata krive zeta potencijala oba minerala (sl. 3) pokazuju pomeranje, različito za svaki mineral. Uvođenjem ksantata nije došlo do izmene u znaku zeta potencijala ni kod ječnog minerala, ali su značajne promene vrednosti istog kod oba minerala. Dok je površina monacita postala pozitivnija, dotle je površina cirkona smanjila svoju pozitivnost u kiseloj sredini. U alkalnoj sredini potencijal monacita postao je manje negativan u odnosu na isti kod cirkona.



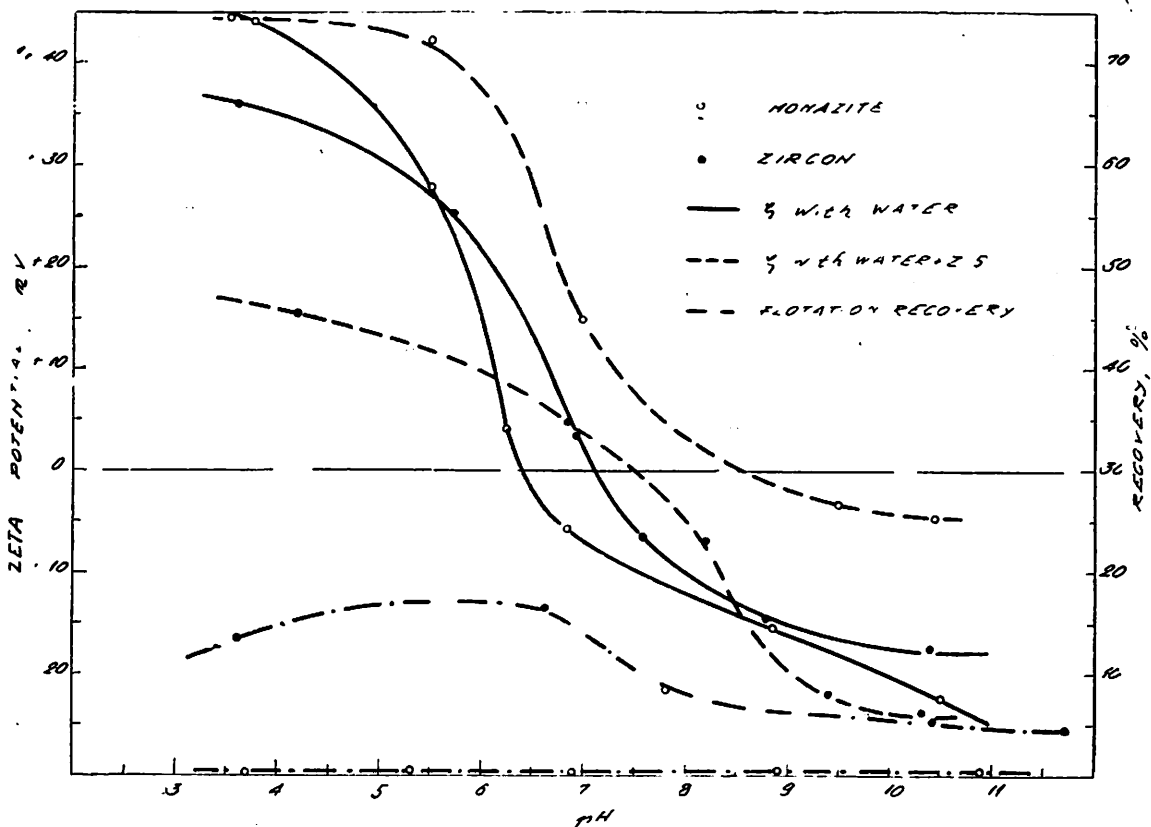
Sl. 1. Dijagram zeta potencijala

Fig. 1. Nomogram of zeta potential



Sl. 2. Modifikovana Hallimond cev

Fig. 2. Modified Hallimond tube



Sl. 3. Korelacija zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja monacita i cirkona sa ksantatom
 Fig. 3. Correlation of zeta potential and flotation rate of monazite and zircon with xanthate

Posle merenja zeta potencijala monacit i cirkon su stavljeni u Hallimond cev radi ispitivanja flotabilnosti. Dodavanjem ksantata nije se postiglo prijanjanje čestica monacita uz vazdušne mehuriće. Čestice cirkona neznatno su prijanjale uz mehuriće i to više u kiseljoj nego u alkalnoj sredini. Krive iskorišćenja u Hallimond cevi za oba minerala prikazane su na slici 3.

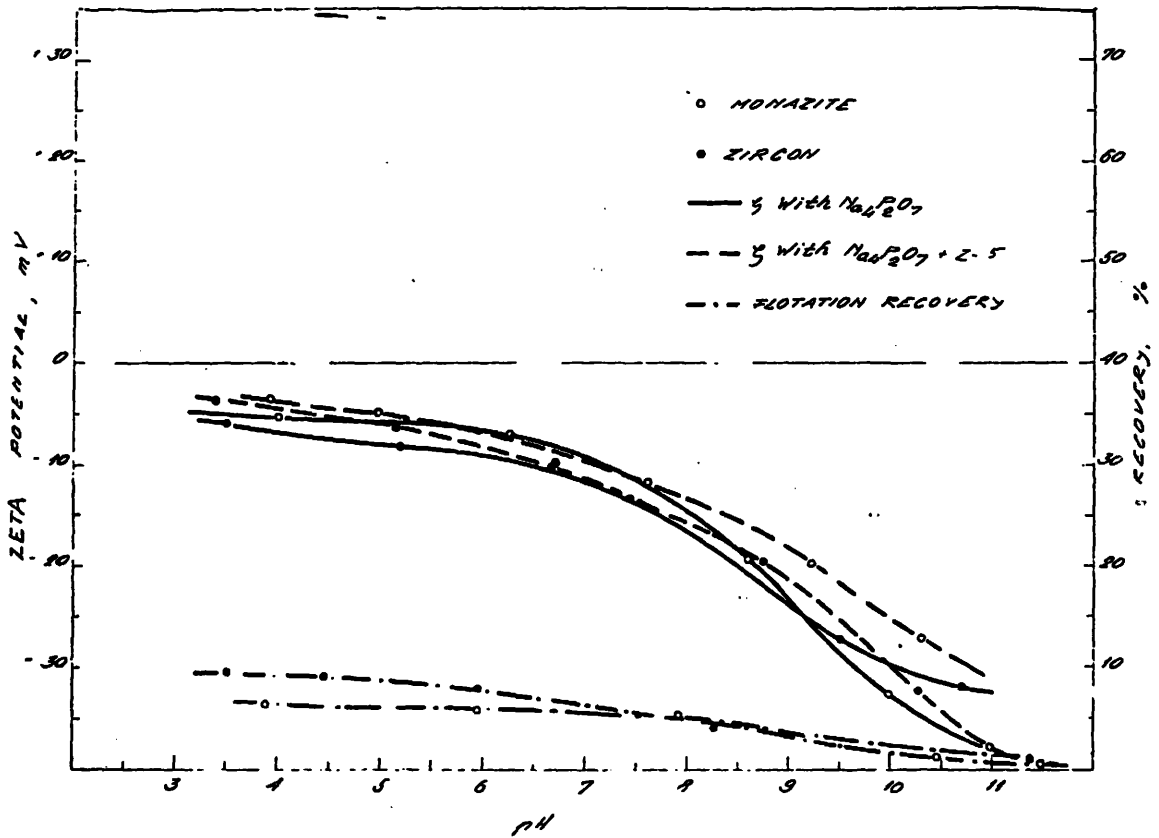
Opiti u prisustvu $P_2O_5^{2-}$, SiO_3^{2-} i Cl^- jona

Naredni eksperimenti obuhvataju merenje zeta potencijala monacita i cirkona u prisustvu jona fosfata ($P_2O_5^{2-}$) iz rastvora natrijum pirofosfata. Rezultati su prikazani na slici 4. Zeta potencijal je negativan za oba minerala. Porastom pH rastvora raste i negativnost naelektrisanja minerala. Kon-

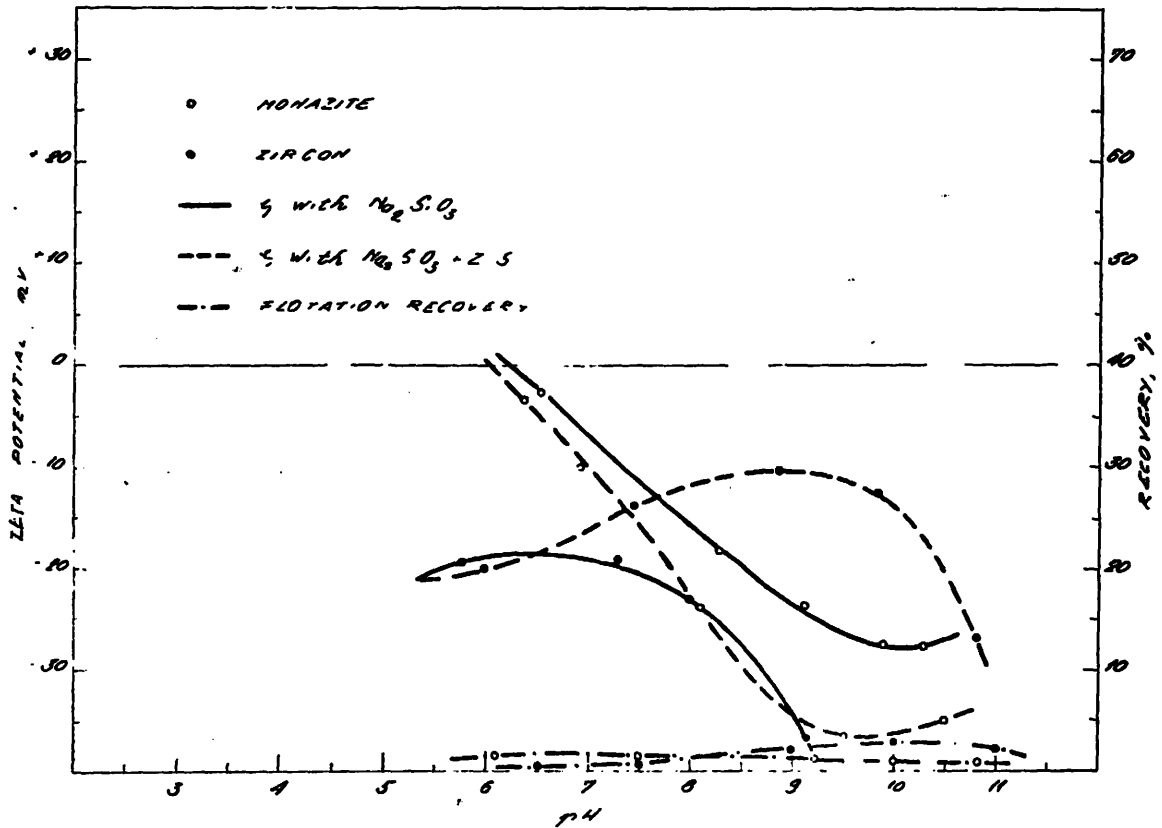
centracija jona fosfata u rastvoru nije bitnije uticala na izmene zeta potencijala te su grafički predstavljene samo promene pri koncentraciji natrijum pirofosfata 1×10^{-3} m/l.

Poređenjem krivih zeta potencijala monacita i cirkona u prisustvu jona fosfata sa i bez prisustva jona kolektora na istoj slici (sl. 4) vidi se da praktično i nema nikakve razlike. Krive iskorišćenja monacita i cirkona u flotacijskim opitima sa Hallimond cevi i ksantatom, u prisustvu natrijum pirofosfata, pokazuju slabu flotabilnost monacita i cirkona u kiseljoj sredini koja sa porastom pH rastvora opada.

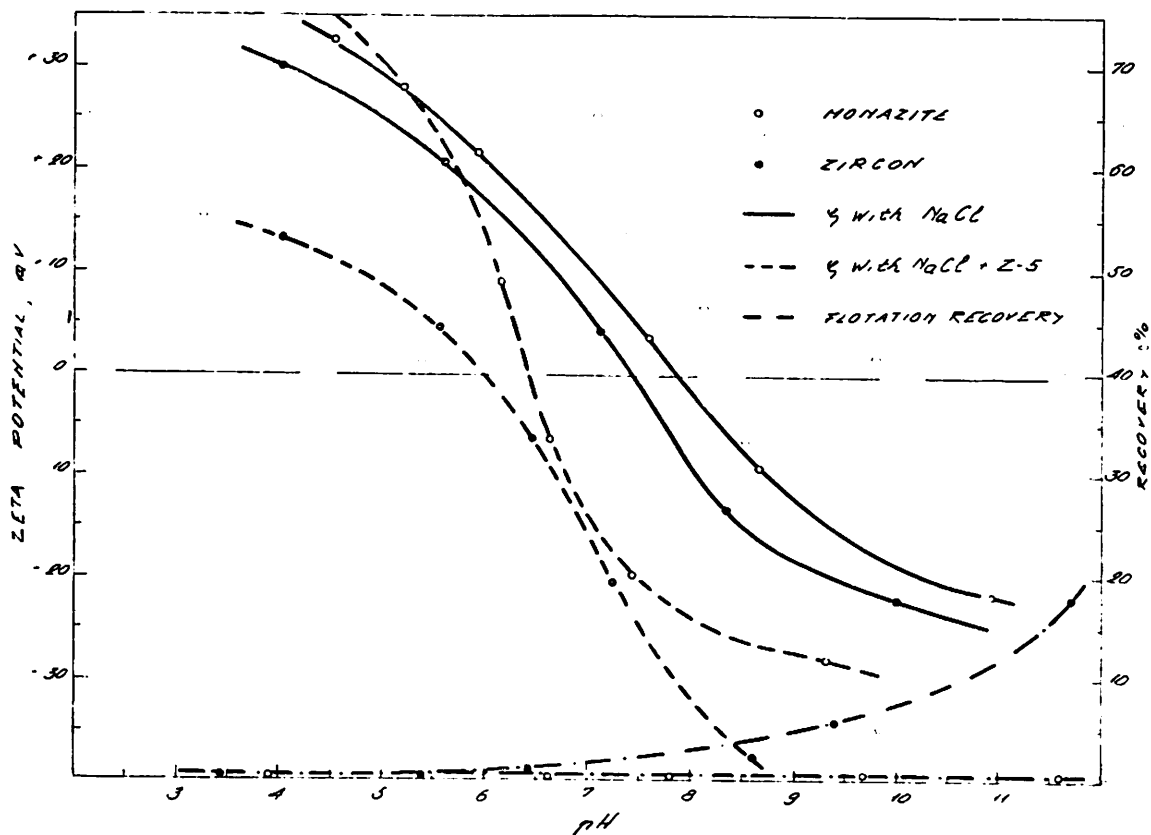
Zeta potencijal monacita i cirkona u prisustvu jona silikata (SiO_3^{2-}) prikazan je na slici 5. Ista pokazuje da oba minerala imaju negativno naelektrisanje.



Sl. 4. Korelacija zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja monacita i cirkona sa ksantatom i natrijum pirofosfatom
 Fig. 4. Correlation of zeta potential and flotation rate of monazite and zircon with xanthate and sodium pyrophosphate:



Sl. 5. Korelacija zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja monacita i cirkona sa ksantatom i natrijum silikatom
 Fig. 5. Correlation of zeta potential and flotation rate of monazite and zircon with xanthate and sodium silicate



Sl. 6. Korelacija zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja monacita i cirkona sa ksantatom i natrijum hloridom
 Fig. 6. Correlation of zeta potential and flotation rate of monazite and zircon with xanthate and sodium chloride

Kada je ksantat-dodat rastvoru silikata došlo je do promene u vrednostima zeta potencijala za pojedine vrednosti pH, ali je znak i dalje ostao isti (sl. 5). Na istoj slici predstavljeno je i iskorišćenje oba minerala u Hallimond cevi. Krive iskorišćenja pokazuju da oba minerala ne flotiraju sa ksantatom u prisustvu natrijum silikata.

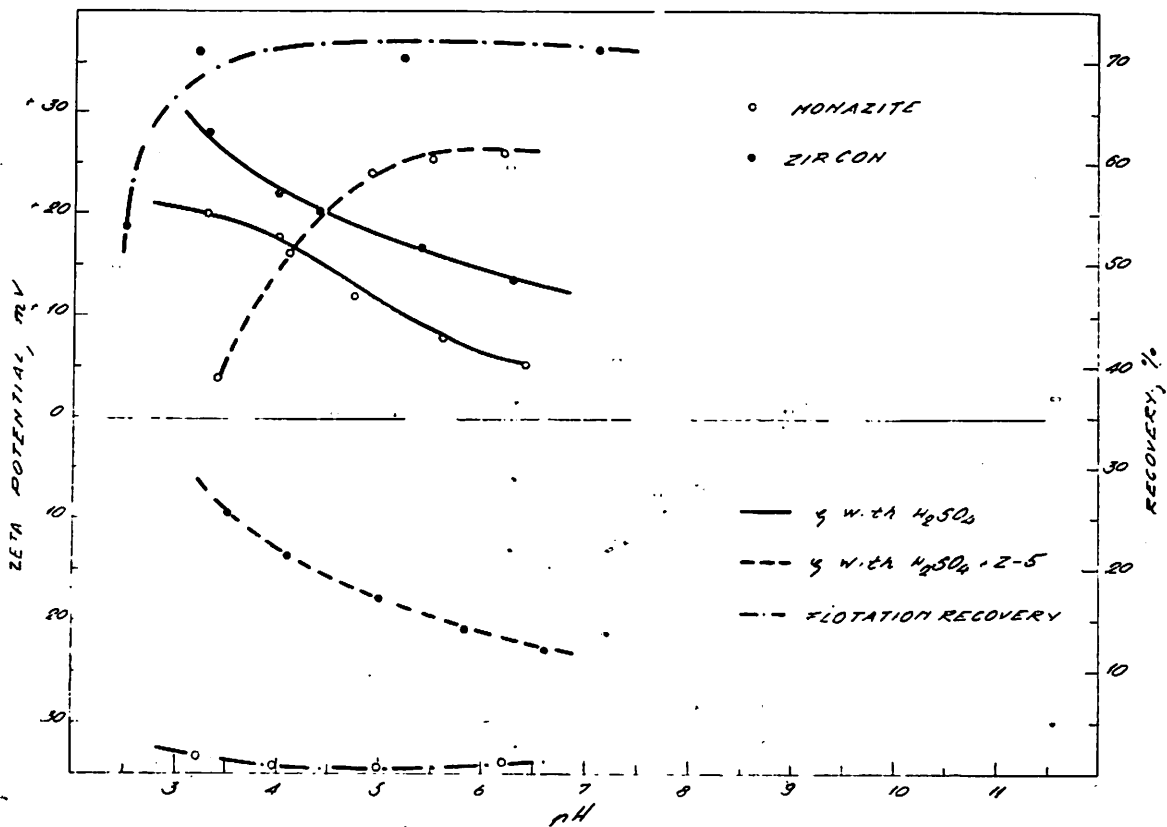
Krive zeta potencijala monacita i cirkona, određenog u prisustvu jona hlorida (Cl^-), bitno se ne razlikuju od promena u vodi pri različitim vrednostima pH rastvora (sl. 3 i 6). Ponašanje oba minerala je slično i kada se rastvoru modifikatora doda ksantat. Monacit uopšte ne flotira duž celog raspona pH skale, dok se flotabilnost cirkona povećava sa porastom alkaličnosti (sl. 6).

Opiti u prisustvu SO_4^{2-} jona

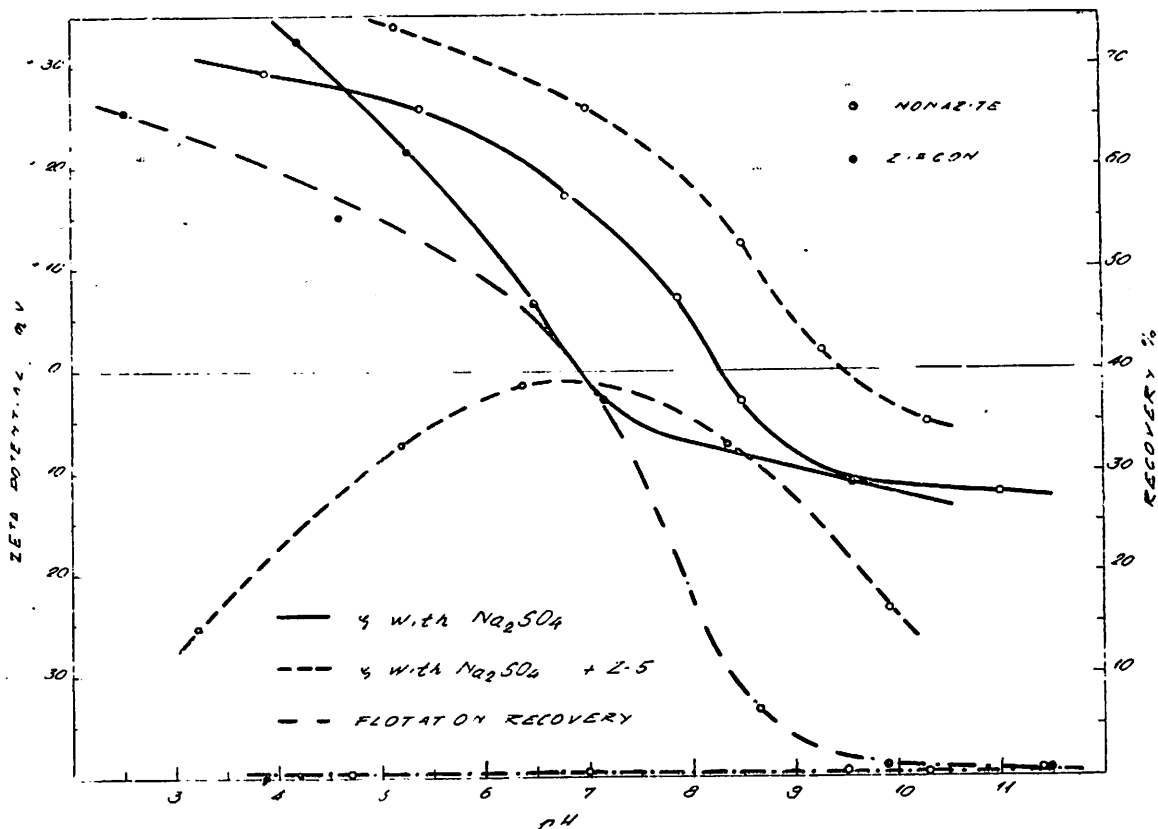
Jonska grupa SO_4^{2-} je dvovalentna i, kako navode neki autori (Dunkin, H. H., Ejgels, M. A.),

može u izvesnim slučajevima da znatno više depri-mira neke minerale u odnosu na jednovalentni jon Cl^- , dok u nekim slučajevima deluje kao aktivator pojedinih minerala. To je bio razlog da je zeta potencijal monacita i cirkona mren u prisustvu jona sulfata iz sumporne kiseline, natrijum sulfata, magnezijum sulfata i cink sulfata. Rezultati postignuti sa sumpornom kiselinom grafički su prikazani na slici 7. Oba minerala imaju pozitivno naelektrisanje površine. Dodatak ksantata u rastvoru sumporne kiseline korenito menja zeta potencijal cirkona, a znatno manje monacita. U celom rasponu merene pH skale cirkon ima negativan zeta potencijal, što može da ukazuje da je na površini cirkona došlo do adsorpcije jona ksantata.

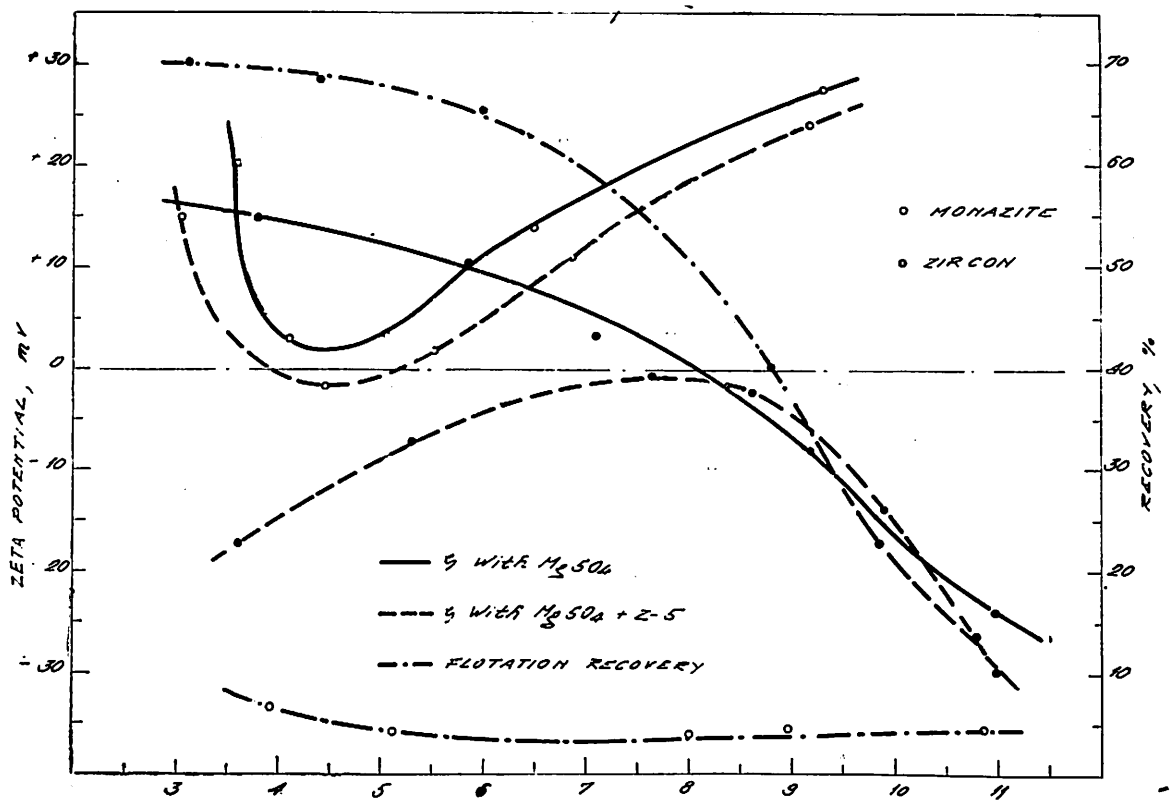
Opiti flotiranja cirkona u Hallimond cevi pokazuju da cirkon u jako kiseljoj sredini flotira (pH 2,5) pri iskorišćenju od 53%. Iskorišćenje se povećava na 70% na pH 3,2 i ostaje na tom nivou i pri daljem povećavanju pH vrednosti. Monacit



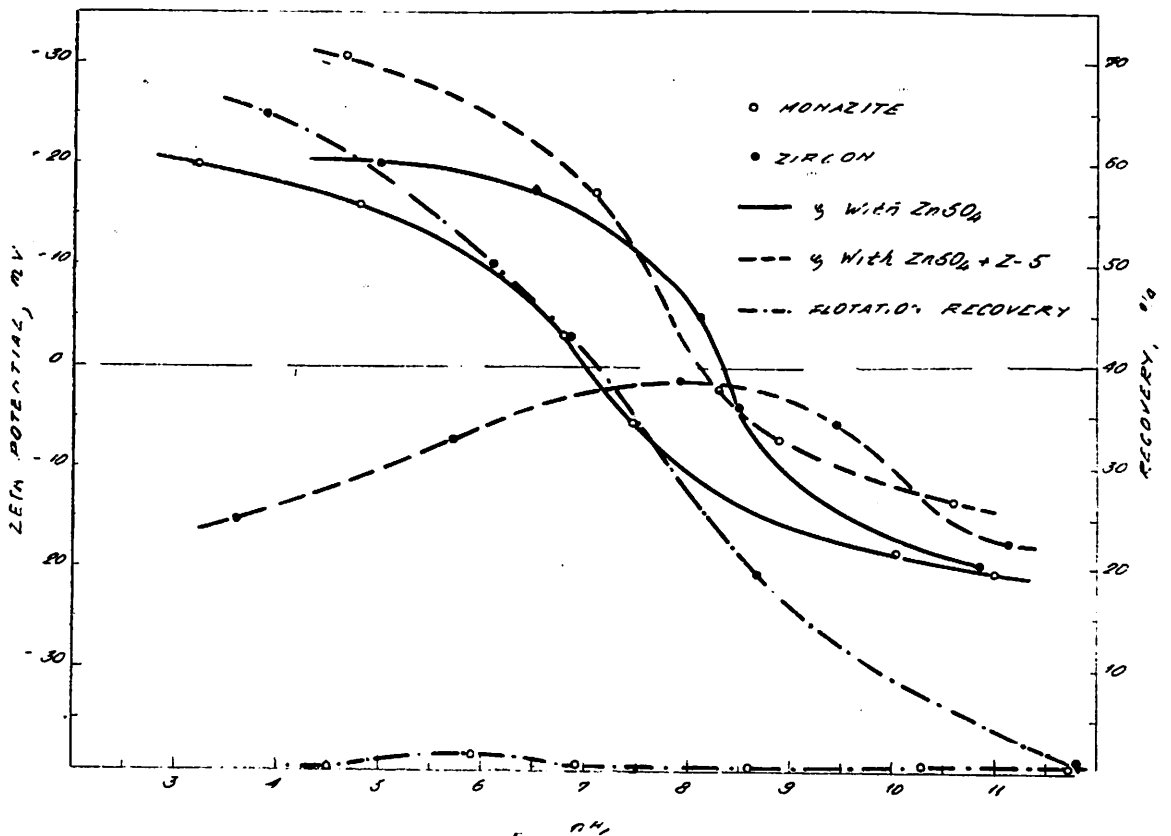
Sl. 7. Korelacija zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja monacita i cirkona sa ksantatom i sumpornom kiselinom
 Fig. 7. Correlation of zeta potential and flotation rate of monazite and zircon with xanthate and sulphuric acid



Sl. 8. Korelacija zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja monacita i cirkona sa ksantatom i natrijum sulfatom
 Fig. 8. Correlation of zeta potential and flotation rate of monazite and zircon with xanthate and sodium sulphate



Sl. 9. Korelacija zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja monacita i cirkona sa ksantatom i magnezijum suľfatom
 Fig. 9. Correlation of zeta potential and flotation rate of monazite and zircon with xanthate and magnesium sulphate



Sl. 10. Korelacija zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja monacita i cirkona sa ksantatom i cink sulfatom
 Fig. 10. Correlation of zeta potential and flotation rate of monazite and zircon with xanthate and zinc sulphate

ne flotira sa ksantatom u prisustvu sumporne kiseline.

Kalijum sec-amil ksantat bitno manja zeta potencijal cirkona u prisustvu natrijum sulfata. Dok je u rastvoru natrijum sulfata u kiselj sredini zeta potencijal bio pozitivan, a u alkalnoj negativan sada je po celom rasponu ispitivane pH skale postao negativan (sl. 8). Na istoj slici vidi se da monacit zadržava i dalje isti oblik krive zeta potencijala.

Opiti u Hallimond cevi pokazuju da monacit ne flotira pod ovim uslovima. Kod cirkona dobivena je sasvim suprotna slika. Pošto su se joni kolektora adsorbirali na njegovoj površini, oni su bitno izmenili zeta potencijal u kiselj sredini. S druge strane, flotacijski opiti u Hallimond cevi baš su pokazali da se u kiselj sredini i postiže najveće iskorišćenje. O adsorpciji ksantata na cirkon opširnije se govori u narednom poglavlju ovog članka.

Ako se uporede sl. 8 i 9 vidi se da su krive zeta potencijala i flotacijskog iskorišćenja veoma slične. S druge strane, uočava se znatna razlika kod krivih zeta potencijala monacita.

Sve što je rečeno za rezultate postignute sa ksantatom u prisustvu natrijum sulfata kao aktivatora može se ponoviti i za kombinaciju ksantata i cink sulfata, koja je prikazana na slici 10.

DISKUSIJA

Struktura kristalne rešetke cirkona je tipična jonska, sastavljena od kompleksnih jona SiO_4^{4-} i katjona Zr^{4+} . Kako su atomi cirkonijuma znatno manji od kompleksnih jona SiO_4^{4-} to ti se moglo očekivati da se atomi cirkonijuma nalaze u međuprostorima kompleksnih jona. Međutim, struktura kristalne rešetke cirkona pokazuje da se Zr nalazi na površini i to pretežno na ravninama kristalne rešetke, a što je od posebne važnosti za flotaciju cirkona. Zbog takve strukturne građe kod cirkona preovlađuju veze elektrostatičkog privlačenja između suprotno naelektrisanih jona.

Choi i Whang su ispitivali flotabilnost cirkona u zavisnosti od naelektrisanja i konstatovali da se katjonsko aktivni kolektori adsorbuju na negativno naelektrisanj površini, a anjonsko aktivni na pozitivno naelektrisanj površini. Međutim, ne daju se nikakva objašnjenja zbivanja na površini cirkona u kontaktu sa kolektorima, a s druge strane cirkon im je odlično flotirao sa anjonskim kolektorima i pri negativnom naelektrisanju cirkona.

Razmatranjem radova Dunkina, Ejjelsa, Plaksina i Čapligine, Pol'kina i drugih

autora iz oblasti flotiranja cirkona sa anjonskim kolektorima (masnim kiselinama i njihovim sapunima) može se konstatovati da cirkon samo onda flotira, ako se prethodno tretira sumpornom ili hlorovodoničnom kiselinom. Iscrpnija teorijska tumačenja pojava na površini cirkona u kontaktu sa niskim koncentracijama sumporne i hlorovodonične kiseline nisu se mogle naći ni kod jednog autora.

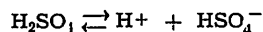
Pol'kin pretpostavlja da se usled dužeg tretiranja mineralnih čestica kiselinom sa njih odstranjuju primese, koje uglavnom čine oksidi Fe_2O_3 , CaO , MgO , Al_2O_3 i dr., a koji znatno brže i više adsorbuju kolektore nego cirkon. Posle ispiranja viška kiseline i odstranjivanja primesa osposobljavaju se površine cirkona za adsorpciju kolektora.

Ova ispitivanja pokazuju da zeta potencijal cirkona zavisi od koncentracije OH^- i H^+ jona (sl. 3).

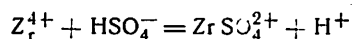
Ispitivanje flotabilnosti cirkona u Hallimond cevi sa ksantatom u odsustvu modifikatora, dalo je veoma niska iskorišćenja (sl. 3). Međutim, kada je zeta potencijal cirkona određivan u prisustvu sumporne kiseline, sa i bez ksantata, postignuti su sasvim drukčiji rezultati. Prisustvo sumporne kiseline, pored kolektora, u rastvoru omogućilo je adsorpciju anjona kolektora do te mere, da se promenio i znak zeta potencijala na površini cirkona (sl. 7). Da bismo objasnili ovu pojavu pošli smo različitim putem od pomenutih autora i pretpostavili da nije jedini uzrok flotacije cirkona anjonskim kolektorima odstranjivanje fizičkih primesa oksida, već da u kontaktu kiseline i površine cirkona dolazi do uzajamne reakcije i da se tako stvaraju nova jedinjenja na površini cirkona, koja omogućuju da se na neki način na površinama adsorbuju anjoni kolektora, što je u saglasnosti sa tvrdnjama Blumenthala i Lehra.

Pol'kin i saradnici su konstatovali čvrsto prijanjanje sumpora na cirkonu, posle kondicioniranja sa sumpornom kiselinom, koji se ne odstranjuje sa minerala ni posle desetostepenog pranja. Ovo potvrđuje pretpostavku da se radi o hemijskom reagovanju jona SO_4^{2-} sa katjonom cirkona i obrazovanju novog jedinjenja na površini cirkona u obliku nekog cirkonijum polisulfata — $\text{Zr}(\text{SO}_4)_n$.

Sumporna kiselina u vodi disocira po jednačini:

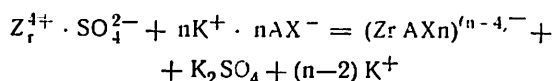


Ako se sada u rastvoru nalaze joni HSO_4^- , a na površini cirkona joni Zr^{4+} dolazi do privlačenja jona HSO_4^- u dvojni sloj i do hemijske reakcije sa Zr^{4+} po jednačini Lehra:



Ovo pokazuje da je cirkon na svojoj površini adsorbovao jon SO_4^{2-} , ali da i dalje zadržava pozitivno naelektrisanje površine, a što je i potvrđeno merenjem elektrokinetičkog potencijala (sl. 7).

Pošto su se u rastvoru nalazili i joni kolektora $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCS}_2^-$ (AX⁻) i K^+ to je anjon AX⁻ privlačen na površinu cirkona u dvojnog sloju, gde je, po našoj pretpostavci, došlo do hemijske reakcije zamene po jednačini:

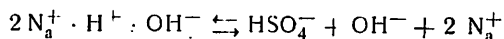


Kompleks cirkonijum sulfat označen je kao ZrSO_4^{2+} jer je to, po Lehr-u, jedini pozitivan jon cirkonijum sulfata, a merenja zeta potencijala ukazala su da se radi o pozitivnom kompleksu, pošto je zeta potencijal bio pozitivan. S druge strane, merenje zeta potencijala, posle dodavanja kolektora, pokazalo je da se izmenio znak potencijala, pa je kompleks cirkonijum poliksantat označen kao negativan jon.

Da je površina cirkona negativno naelektrisana potvrđuje postignuto iskorišćenje cirkona flotiranjem u Hallimond cevi, prikazano na slici 7.

Naredni eksperimenti sa solima sumporne kiseline, kao modifikatorima, trebalo je da daju uvid u dejstvo anjonske grupe SO_4^{2-} kako u kiseloj tako i u alkalnoj sredini. Kako su svi ispitivani sulfati imali slično dejstvo na promene zeta potencijala cirkona, to se u diskusiji govori samo o natrijum sulfatu. Slika 8 prikazuje promene zeta potencijala cirkona u rastvoru natrijum sulfata, koncentracije 1×10^{-3} M/l, u zavisnosti od pH sredine, kao i novonastale promene posle dodavanja 50 mg/l kalijum sec-amil ksantata u rastvor. Kao što se vidi, zeta potencijal je promenio znak u kiselj sredini i postao negativan.

Analogno eksperimentima gde je modifikator bila sumporna kiselina, može se pretpostaviti da se i ovde odvijaju slične reakcije na površini cirkona. Ako je u vodenom rastvoru prisutan natrijum sulfat, onda se ravnotežno stanje jonizacije može predstaviti na sledeći način:



Dalje se odvijaju iste reakcije kao i u prisustvu sumporne kiseline. Ovo dokazuje i povećanje

nje vrednosti pH rastvora posle dodavanja natrijum sulfata u kiselj sredini. U alkalnoj sredini zeta potencijal i dalje zadržava negativan znak. Samim merenjem zeta potencijala, u alkalnoj sredini, nije se moglo konstatovati da li negativno naelektrisanje potiče od adsorpcije, anjona ksantata ili od ranije adsorbovanih OH⁻ jona. Pretpostavili smo da je ovo poslednje.

Ovu pretpostavku potvrđuju rezultati flotiranja u Hallimond cevi. U kiselj sredini cirkon flotira vrlo dobro, dok po prelasku u alkalnu sredinu, sa porastom koncentracije OH⁻ jona, flotabilnost naglo opada (sl. 8).

Flotacijski rezultati pokazuju da je u kiselj sredini došlo do hidrofobizacije površina cirkona. U slabo alkalnoj sredini ta hidrofobizacija je znatno manja. Porastom koncentracije OH⁻ jona hidrokso joni se veoma gusto adsorbuju na površini cirkona i tako sprečavaju prolaz anjonu AX⁻ kroz difuzni sloj ka površini cirkona.

Pošto su kod cirkona utvrđeni pogodni uslovi za flotiranje anjonskim kolektorom — ksantatom u prisustvu natrijum sulfata, to su slični eksperimenti izdvojeni i sa monacitom.

Monacit nema tipičnu jonsku strukturu kristalne rešetke kao cirkon, već je njegova kristalna rešetka heterogena, sastavljena od većeg broja katjona i anjonskih grupa. Betehtin smatra, da formula monacita ima oblik (Ce, La, Th, Ca) (PO₄, SiO₄, SO₄) uz učešće u građi kristalne rešetke, u manjoj meri, oksida MgO, MnO, PbO, Fe₂O₃ i Al₂O₃. Pri takvoj strukturi kristalne rešetke normalno je da se kod monacita javlja različito naelektrisanje na pojedinim delovima površine, zavisno od toga koji su joni ostali u višku pri usitnjavanju minerala.

Može se, slično kao kod cirkona, pretpostaviti da i kod monacita neki katjoni stupaju u reakciju sa jonima sulfata. Pošto na površini monacita postoji više katjona, ne može se odrediti koji od njih stupa u reakciju. Međutim, sigurno je da tako nastalo jedinjenje nema aktivirajuće dejstvo u flotaciji sa ksantatom, jer ne dovodi do flotiranja monacita u Hallimond cevi (sl. 7 i 8). Iskorišćenje monacita u celom rasponu ispitivane pH skale ne prelazi 2%.

Ovakvo ponašanje monacita pri flotiranju sa ksantatom u prisustvu jona sulfata veoma je povoljno, posmatrano sa praktične tačke rešavanja selektivnog flotiranja cirkona i monacita. Dok pod istim uslovima cirkon izvršno flotira, monacit ostaje potpuno deprimiran. Na taj način ostvareni su uslovi selektivnog flotiranja cirkona pomešanog sa monacitom. Veliki broj izvečenih ojača nesumljivo potvrđuje iznete činjenice.

ZAKLJUČAK

Proučavanjem elektrokinetičkog potencijala i flotacijskim opitima u Hallimond cevi dokazano je da monacit i cirkon ne flotiraju sa ksantatima bez prethodnog aktiviranja.

Da bi neki modifikator bio aktivator za monacit i cirkon potrebno je da se pozitivni zeta potencijal izmeni u prisustvu anjonskog kolektora — ksantata. U suprotnom, modifikator se ponaša kao deprimator istih minerala.

Modifikator, koji po dodavanju ksantata u rastvor sa oba prisutna minerala menja znak zeta potencijal samo kod jednog minerala, omogućuje selektivno flotiranje tog minerala.

Od ispitivanih modifikatora jedino su oni koji u svom sastavu imaju anjonsku grupu SO_4^{2-} pose-

dovali sposobnost da aktiviraju cirkon za selektivno flotiranje sa anjonski aktivnim kolektorom — ksantatom.

Posebno je značajno uspostavljanje korelacije između flotabilnosti cirkona i promena zeta potencijala na njegovoj površini nakon dodavanja ksantata u rastvor. Kada je zeta potencijal cirkona negativan, cirkon uspešno flotira sa ksantatom. Sa opadanjem negativnosti zeta potencijala u kiseloj sredini opada i flotabilnost cirkona.

Dalja istraživanja treba da omoguće uspostavljanje korelacije između zeta potencijala monacita i cirkona i flotabilnost istih minerala sa anjonski aktivnim kolektorima — sapunima masnih kiselina, kao i sa katjonski aktivnim kolektorima tipa amina.

SUMMARY

Floatability of monazite and zircon related to electrochemical changes on their surfaces

The paper described investigation of phenomena at the surfaces of zircon and monazite by measurement of electrokinetic potential in order to determine favourable conditions for selective flotation of the two minerals.

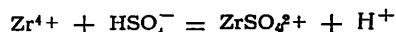
An electrophoretic cell (Zetameter) was used for the electrokinetic measurements and a modified Hallimond tube for the determination of the floatabilities of the minerals.

Electrokinetic potential was first determined in relation to the pH of the solution then in the presence of varying concentrations of sodium chloride, sodium pyrophosphate, sodium silicate, sulphuric acid and sodium, magnesium and zinc sulphates over a range of pH values for both monazite and zircon. Finally the electrokinetic potential was determined in the presence of each of the above reagents and in the presence of 50 mg/l potassium sec-amyl xanthate. Subsequent flotation tests involved all the reagents and the xanthate.

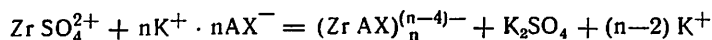
It was found that an activating modifier reagent should alter the value of the potential and reverse its sign to activate the mineral in question for flotation. Of all the modifiers used, only those containing the anionic group SO_4^{2-} were capable of activating zircon for xanthate flotation. None of the modifiers activated monazite for flotation.

The author's theoretical explanation for the activating mechanism of the anionic group SO_4^{2-} is as follows:

HSO_4^- ions from solution react with cations of the mineral lattice on the surface thus:



The new compound on the mineral surface then reacts according to chemical exchange reaction with the collector anion from solution:



The paper presents all experimental details of the investigations.

L i t e r a t u r a

- Betehtin, A. G., 1956: Kurs mineralogii, Moskva.
- Blumenthal, W. B., 1958: The Chemical Behaviour of Zirconium, New York.
- Choi, H. S., Whang, K. U., 1963: Canadian Min. and Met. Bull. 56. str. 466.
- Ejgels, M. A., 1964: Osnovy flotacii nesul'fidnyh mineralov, Moskva.
- Fuerstenau, D. W., 1957: Now to Use this Modified Hallimond Tube for Better Flotation Testing. — Trans. AIME 158, 93—95.
- Dunkin, H. H., 1953: 5th Empire Mining and Metallurgical Congress, vol. 8.
- Lehr, P., 1963: Zirconium et Hafnium, Nouveau traité de chimie mineralé, tom IX, Paris.
- Plaksin, I. N., Čapligina, E. M., 1958: Vozdejstvye kisloroda i azota na razdelenie selektivnoj flotacije mineralov titana i cirkonija i rol' kristaličeskoj struktury. — CIN Cvetnoj metallurgii, No. 1.
- Pol'kin S. I., 1960: Flotacija rud redkih metalov i olova, Moskva.
- Sutherland, K. L., Wark, I. W., 1955: Principles of Flotation, Aust. I. — M. M. Melbourne.

