

DRAGAN B. MILANOVIĆ¹
ZORAN S. MARKOVIĆ²

¹Institut za rudarstvo i
metalurgiju, Bor

²Univerzitet u Beogradu,
Tehnički fakultet, Bor

NAUČNI RAD

UDK 549.761.53:543.545

DOI: 10.2298/HEMIND0905369M

ZETA-POTENCIJAL I FLOTABILNOST MINERALA ŠELITA U RAZLIČITIM TIPOVIMA VODA Deo 1. Zeta-potencijal

Ispitivan je zeta-potencijal minerala šelita (kalcijum-volframat) izvođenjem elektroforetskih meranja sa četiri tipa vode: pijača voda, destilovana voda, kišnica i izvorska voda. Ispitivani uzorci voda imaju različitu ukupnu tvrdoću i elektroprovodljivost, kao i različitu prirodnu pH vrednost. Utvrđeno je da zeta-potencijal šelita zavisi od ukupne tvrdoće i elektroprovodljivosti vode, kao i od sadržaja Ca jona u tim vodama.

Volfram spada u grupu retkih metala koji u prirodi nisu prisutni u samorodnom stanju. U prirodi je uglavnom prisutan u formi minerala koji predstavljaju soli volframove kiseline. Ekonomski važni volframovi minerali su šelit, CaWO_4 , i volframit, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ [1].

Siromašne šelitne rude sa 0,05 do 0,1% WO_3 vrlo uspešno se obogačuju flotiranjem, dok se druge metode upotrebljavaju kao dopunske. Neophodno je dodatno obraditi takve koncentrate radi povećanja iskorijenja volframa [2]. Za nesulfidne i šelitne rude, uticaj kvaliteta vode na flotaciju je veći nego za sulfidne rude metala. U nekim radovima i preporukama proizvođača reagenasa za flotaciju šelita [3] se sugeriše upotreba meke vode ili omešavanje vode pre postupka flotacije [4].

Poznato je da prisustvo kalcijumovih jona ima značajan uticaj na zeta-potencijal i efikasnost flotacije minerala šelita. Elektrokinetički zeta-potencijal šelita je negativan i skoro nezavisan od pH, ali je u prisustvu kalcijumovih jona u rastvoru smanjen. Zato je predmet ovog rada uticaj različitih parametara kvaliteta vode (pH, tvrdoća, elektroprovodnosti i prisustvo jona u ispitivanim vodama) na vrednosti zeta-potencijala, a s ciljem definisanja optimalnog kvaliteta vode za kasniju flotaciju šelita.

EKSPERIMENTALNI DEO

Preprena uzorka

U istraživanjima šelita koriste se uzorci sa neizmenjenim mineralnim površinama, čistoće do 90%, koji se dobijaju je na različite načine [5,6]. Nekoliko uzoraka šelita sa lokaliteta „Nova jama“ dobijeni su iz rudnika „Rudnik“, centralna Srbija. Na rudniku su izvršena detaljna geološka i rudarska istraživanja u potkopima po obodu rudarskog okna [7]. Prospekcijom pod UV talasima izdvojeni su uzorci bogati šelitom. Izdvajanje čistih minerala šelita obavljeno je drobljenjem uzorka i selekcijom od jalovih konstituenata pod UV lampom. Sitne klase izabranih uzoraka koncentrisane su gravita-

ciono na sahatnom staklu sa destilovanom vodom. Izdvojena je određena količina šelita za rad na zetametu. Uzorci šelita za određivanje zeta-potencijala pod označkom S-S, predstavljaju klasu krupnoće $-20 \mu\text{m}$, sa srednjim prečnikom $d_{sr} = 10 \mu\text{m}$, koja u kontaktu sa vodom stvara koloidni rastvor neophodan za elektroforetska merenja na Riddick-ovom zetametu.

Fizičko-hemijska i mineraloška karakterizacija uzorka šelita

Napravljen je mineraloški preparat za mikroskopski pregled, a uzorak praha šelita je analiziran metodom rendgenske difracije.

Mineraloškim pregledom polarizacionim mikroskopom (Carl Zeiss Jenapol), utvrđen je mineralni sastav: šelit, kalcijum-karbonat, amorfni silicijum, siderit, limonit, itd. Šelit se javlja u krupnim kristalnim agregatima, koji su redovno kataklazirani i cementovani mlađim karbonatima. Agregati šelita su izgrađeni od mikronskih zrnaca [8].

Za rendgenska ispitivanja korišćen je automatski rendgenski difraktometar Philips PW1710. Na difrakogramu su prisutni pikovi minerala šelita (CaWO_4), kvarca (SiO_2) i kalcita (CaCO_3). Navedeni minerali po brojani su prema zastupljenosti i intezitetu detektovanih pikova. Konstatovano je da je dominantan šelit, dok se primese javljaju u tragovima [9].

Sprovedena su fizičko-hemijska ispitivanja na uzorku za određivanje zeta-potencijala S-S, srednjeg prečnika $d_{sr} = 10 \mu\text{m}$. Za stvarni prečnik, d_{SP} , koji fizički karakteriše datu klasu krupnoće, neophodno je odrediti specifičnu površinu, SP , pomoću BET metode niskotemperaturnom adsorpcijom azota. Na osnovu vrednosti specifične površine $SP = 5,46 \text{ m}^2/\text{g}$, izračunat je prečnik $d_{SP} = 21,9 \mu\text{m}$, koji je pouzdaniji parametar. Rezultati pokazuju slaganja sa rezultatima dobijenim u sličnim istraživanjima [4,10].

Metodom piknometra određena je gustina, $\rho_{ss} = 5610 \text{ kg/m}^3$. Odstupanja od teoretske i rendgenski određene vrednosti, $\rho_s = 6118 \text{ kg/m}^3$, ukazuju na prisustvo drugih mineralnih formi koje smanjuju gustinu šelita. Hemijskim analizama prikazanim u tabeli 1, određen je kvalitet uzorka kao i prisutne nečistoće. Čistoća uzorka data je kao odnos sadržaja WO_3 komponente u analiziranom uzorku prema stehiometrijskom sadržaju te kom-

Autor za prepisku: D. Milanović, Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor.

E-pošta: dragan.milanovic@irmbor.co.rs

Rad primljen: 16. jun 2009.

Rad prihvaćen: 14. septembar 2009.

ponente u mineralu šelitu. Za dati sadržaj WO_3 komponente od 75,17%, čistoća iznosi 93,35%. To je zadovoljavajuća čistoća za predviđena istraživanja.

Tabela 1. Hemijske analize S-S uzorka šelita klase krupnoće –20 µm, $d_{sr} = 10 \mu\text{m}$

Table 1. Chemical analyses of S-S scheelite sample (coarse grade –20 µm, $d_{sr} = 10 \mu\text{m}$)

Komponenta	Sadržaj, mas.%
Na_2O	0,022
K_2O	0,10
Fe	0,88
CaO	18,95
MgO	0,083
Bi	<0,003
Ag	<0,001
Au	<0,001
Mn	0,11
Zn	0,020
WO_3	75,17
Pb	0,037
Sb	<0,010
Sn	<0,001
Mo	<0,010
Cr	<0,003
Al	0,084
Cu	<0,002
Hg	–
Čistoća	93,35

Fizičko-hemijska karakterizacija reaganasa i ispitivanih uzoraka vode

Reagensi

Regulatori pH sredine. Flotacija šelita odvija se i u baznoj i kiseloj sredini [11], pa su regulatori pH sredine: HClO_4 , HCl i NaOH. Destilovana voda i koncentrovani

rastvori regulatora sredine su korišćeni za formiranje određenih pH vrednosti razblaženih rastvora. Za formiranje rastvora korišćen je voda iz vodovoda.

Kolektori. Promoter, A-845 N (alkilsulfosukcinat), je anjonski modifikovani sulfonat, koji je koristan za obogaćivanje većeg broja ruda uključujući i šelit. I SCO 40 (modifikovana varijanta alkilsulfosukcinata – Porocoll SC 30), se pokazao dobar za flotaciju šelita u baznom i u kiselom pH opsegu.

Pripremljeni su rastvori reaganasa u destilovanoj i vodovodskoj vodi. Napravljene su koncentracije koje su na nivou potrošnje kao u industrijskim pogonima flotacije.

Ispitivani uzorci voda

Pribavljeni su vode iz Borskog okruženja. Vode su različite u pogledu kvaliteta, što je prikazano u tabeli 2.

Vodovodska ili pijača voda je voda iz gradskog vodovoda. Snabdevanje se vrši iz kaptiranog izvorišta „Surdup“ koje sa nalazi u kraškom području uzvodno od sela Donja Bela Reka, kraj Bora.

Zajčarska ili izvorska arteška voda je uzorak vode sa izvorišta u Zaječaru. Analiza pokazuje povećanu pH vrednost vode. Ovaj parametar je posledica isključivo karakteristike tla odakle voda izvire.

Kišnica je atmosferska voda sakupljena u sedimentatorima meterološke stanice Instituta za rudarstvo i metalurgiju, Bor.

Destilovana voda dobijena je u laboratoriji Tehničkog fakulteta u Boru destilacijom vodovodske vode.

Prema podacima iz tabele 2, uočena je sličnost kod kišnice i destilovane vode. Prema hemijskim parametrima to su meke vode. Tu svrstavamo i izvorsku vodu jer ima nisku ukupnu tvrdoću, međutim, ona je natrijumsko-kalijumska voda. To joj daje najvišu elektroprovodljivost. Vodovodna voda je kalcijumsko-magnezijumska, sa velikom tvrdoćom i velikom elektroprovodljivošću.

Razlike u vodama mogu imati uticaja na vrednosti elektrokinetičkih parametara, jer različiti joni (jedno-

Tabela 2. Hemijske analize uzoraka voda
Table 2. Chemical analyses of water samples

Parametar	Uzorak							
	Kišnica		Izvorska – Zaječarska		Piјača – vodovodska		Destilovana	
	Redosled vrednosti	Vrednost	Redosled vrednosti	Vrednost	Redosled vrednosti	Vrednost	Redosled vrednosti	Vrednost
pH	4	5,13	1	8,79	2	7,69	3	5,27
Redoks, mV	3	312,3	4	191,9	1	565,2	2	486,8
g/dm ³ Ca	2	0,0080	3	0,0023	1	0,0973	4	0,00179
g/dm ³ Mg	2	0,00042	3	0,00014	1	0,00545	4	0,0001
g/dm ³ Na	3	0,0004	1	0,29	2	0,0019	4	0,0001
g/dm ³ K	2	0,0013	1	0,0015	3	0,00074	4	0,00001
mgCaO/dm ³ ^a	2	11,05	3	3,11	1	135,43	4	2,41
µS/cm Ep	3	79,5	1	539	2	478	4	22,6

^aZa konverziju u Nemačke stepene (Deutsche Hardnes), dH, važi: 10 mg CaO/dm³ = 1 dH

valentni, dvovalentni, trovalentni, itd.) različito utiču na vrednost zeta-potencijala šelita [5,12–14].

Primjenjene metode

Određivanje zeta-potencijala šelita je izvođeno na Riddick-ovom zetametu u elektroforetskoj ćeliji sa platinским elektrodama. Korišten je uzorak za određivanje zeta-potencijala S-S sa rastvorima regulatora pH sredine (HClO_4 , HCl i NaOH), sa destilovanom i pijaćom vodom i dodatom dovoljnom količinom šelita koji daje izrazitu svetlucavost koloidnih čestica. Isti metod je primenjivan za analizu drugih uzoraka vode. Sva merenja izvedena su na zetametu uz promenu inteziteta napona i polariteta na elektrodama elektroforetske ćelije. Pri određivanju zeta-potencijala izvršene su korekcije vrednosti zbog temperature koja je varirala od 20 do 25 °C.

REZULTATI

Zeta-potencijal šelita

Referentni potencijal

Ispitan je zeta-potencijal šelita zbog poređenja sa literaturnim podacima. Radi dobijanja referentne vrednosti zeta-potencijala urađeno je nekoliko merenja na uzorcima sličnog kvaliteta. Referentni zeta-potencijal

predstavlja srednju vrednost nekoliko merenja i početni nivo za naredna poređenja, kao što je prikazano u tabeli 3.

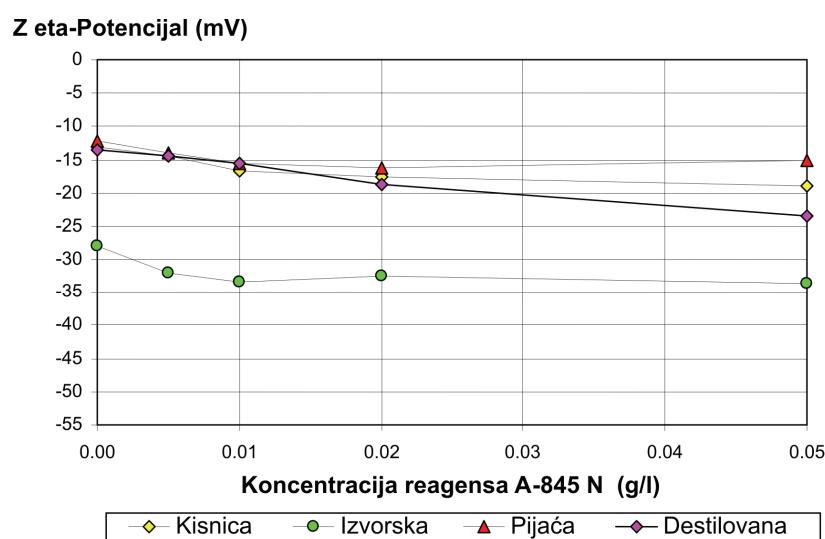
Zeta-potencijal šelita sa lokaliteta rudnika „Rudnik“, u vodenim rastvorima regulisane pH sredine u čitavom opsegu pH, je negativan i skoro nezavisan od pH, što je u skladu sa literaturnim podacima [15].

Zeta-potencijal šelita sa različitim vodama u prisustvu reagenasa

Uporedni prikaz zeta-potencijala šelita bez i sa dodatkom reagensa A-845 N sa različitim vodama dat je na slici 1, dok je na slici 2 data ista analiza sa reagensom SCO 40. Povećanje koncentracije reagensa dovodi do porasta negativne vrednosti zeta-potencijala šelita u svim vodama. Najmanje negativne vrednosti zeta-potencijala dobijene su u pijaćoj vodi, dok su najveće negativne vrednosti registrovane u izvorskoj vodi. Tako se rezultat dobija u oba slučaja, nezavisno od toga koji je reagens upotrebljen, A-845 N ili SCO 40. Za isti uzorak vode razlika u dejstvu reagenasa je najizraženija kod izvorske. Kod kišnice, destilovane i pijaće vode ispoljena razlika između dejstva reagenasa je manja. Dakle, veću razliku potencijala izaziva tip vode nego tip reagensa. Zeta-potencijal minerala šelita u prisustvu oba reagensa se najmanje menja u pijaćoj vodi, zatim u kišnici i destilovanoj, a najviše u izvorskoj vodi. Meka, iz-

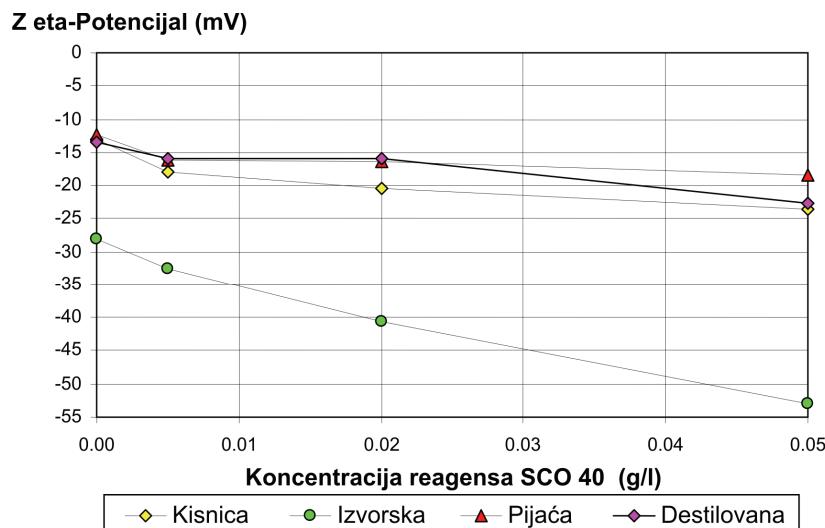
Tabela 3. Zeta-potencijal šelita u funkciji pH sa regulatorima sredine NaOH i HClO_4
Table 3. Zeta-potential of scheelite as a function of pH, with NaOH i HClO_4 as pH regulators

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
S-S uzorak; regulatori pH: HClO_4 i NaOH (19–21 °C)													
ZP, mV	–	-26,1	-23,0	-9,5	-13,5	-16,0	-15,6	-16,6	-20,0	-26,3	-26,2	-30,5	-55
Literaturni ZP, mV	–	-33	-24	-17	-16	-10	-15	-12	-14	-20	-19	-22	
Više uzoraka sličnog kvaliteta; regulator pH: HCl i NaOH (22–24 °C)													
Referentni ZP, mV	-50,5	-26	-21,0	-11,2	-12,2	-14,8	-15,4	-18,7	-16,9	-21,1	-25,9	-33,1	-43,2



Slika 1. Zeta-potencijal šelita na uzorku S-S, u različitim vodama u zavisnosti od koncentracije reagensa A-845 N.

Figure 1. Zeta-potential of scheelite sample S-S in different type of waters as a function of concentration of A-845 N reagent.



Slika 2. Zeta-potencijal šelita na uzorku S-S u različitim vodama u zavisnosti od koncentracije reagensa SCO 40.

Figure 2. Zeta-potential of scheelite sample S-S in different type of waters as a function of SCO 40 reagent concentration.

vorska voda, sa niskom ukupnom tvrdoćom i visokom elektroprovodljivošću, usled velike koncentracije jona natrijuma i kalijuma povećava negativnu vrednost zeta-potencijala šelita. Pijaća, tvrda voda, sa visokom elektroprovodljivošću izazvanom dominantnim prisustvom kalcijumsko-magnezijumskih jona, utiče na zeta-potencijal u suprotnom smeru, smanjuje negativnu vrednost zeta-potencijala šelita. To se donekle može objasniti postojanjem iste katjonske vrste, Ca^{2+} , u kristalnoj rešetki šelita i u okolnom rastvoru odnosno vodi. Dakle, što se tiče uticaja elektroprovodljivosti voda, bitno je od kojih elektrolita je ona izazvana, dok samo visoki nivo elektroprovodljivosti ne obezbeđuje isti uticaj na zeta-potencijal šelita.

Zeta-potencijal šelita sa regulatorima pH i različitim vodama u prisustvu reagenasa

Uočene razlike izmerenog zeta-potencijala minerala šelita u vodama i dodatim reagensima, omogućile su da uporedimo rezultate dobijene merenjem pri upotrebi serije vodenih rastvora sa različitim pH (formiranih od regulatora sredine NaOH i HCl i sa upotrebotom pijaće i destilovane vode), sa vrednostima zeta-potencijala šelita izmerenih pri istim uslovima, ali sada i sa dodatkom reagenasa A-845 N i SCO 40. Sve promene su posmatrane i u odnosu na referentni potencijal što je prikazano u tabeli 4.

Uporednim prikazom referentnog zeta-potencijala šelita i rezultata dobijenih bez reagenasa već samo sa regulatorima pH vrednosti, HCl i NaOH i sa različitim

Tabela 4. Uporedni prikaz zeta-potencijala šelita na uzorku S-S.
Table 4. Zeta-potential of scheelite sample S-S.

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Uzorak S-S; regulatori pH: HCl i NaOH; bez reagensa; pijaća voda ($25\text{--}26,7^\circ\text{C}$)													
ZP, mV	-	-	-12,5	-16,9	-21,3	-10,2	-13,05	-7,85	-13,5	-18,7	-35,5	-42,9	-
Uzorak S-S; regulatori pH: HCl i NaOH; bez reagensa; destilovana voda ($25,4\text{--}27^\circ\text{C}$)													
ZP, mV	-	-30,0	-27,0	-13,2	-11,65	-11,5	-16,97	-14,5	-20,5	-26,6	-28,5	-39,55	-
Uzorak S-S; regulatori pH: HCl i NaOH; reagens: A-845 N, 0,05 g/l u pijaćoj vodi													
ZP, mV	-	-24,2	-19,2	-19,0	-17,8	-17,7	-20,7	-18,0	-26,5	-34,5	-40,0	-40,0	-
Uzorak S-S; regulatori pH: HCl i NaOH; reagens: A-845 N, 0,05 g/l u destilovanoj vodi													
ZP, mV	-	-29,2	-24,3	-24,4	-23,0	-20,6	-23,5	-28,3	-29,8	-29,5	-33	-35,2	-
Uzorak S-S; regulatori pH: HCl i NaOH; reagens: SCO 40, 0,05 g/l u pijaćoj vodi													
ZP, mV	-	-	-41,0	-23,0	-17,0	-20,2	-21,1	-21,0	-32,4	-47,5	-66,0	-64,0	-
Uzorak S-S; regulatori pH: HCl i NaOH; reagens: SCO 40, 0,05 g/l u destilovanoj vodi													
ZP, mV	-	-39	-35,5	-26,7	-21,9	-24,3	-27,6	-32,2	-33,5	-42,5	-42,0	-65,0	-
Referentni regulator pH: HCl i NaOH; bez reagensa; destilovana voda ($21\text{--}23^\circ\text{C}$)													
ZP, mV	-50,5	-26,0	-21,0	-11,2	-12,2	-14,8	-15,4	-18,7	-16,9	-21,2	-25,9	-33,1	-43,2

vodama (destilovanom i pijaćom koji su prikazani u tabeli 4 i na slici 3) može se konstatovati da se potencijali minerala kreću na nivou referentnog zeta-potencijala. Pri tretmanu pijaćom vodom dolazi do većih odstupanja zeta-potencijala šelita od referentnog nivoa.

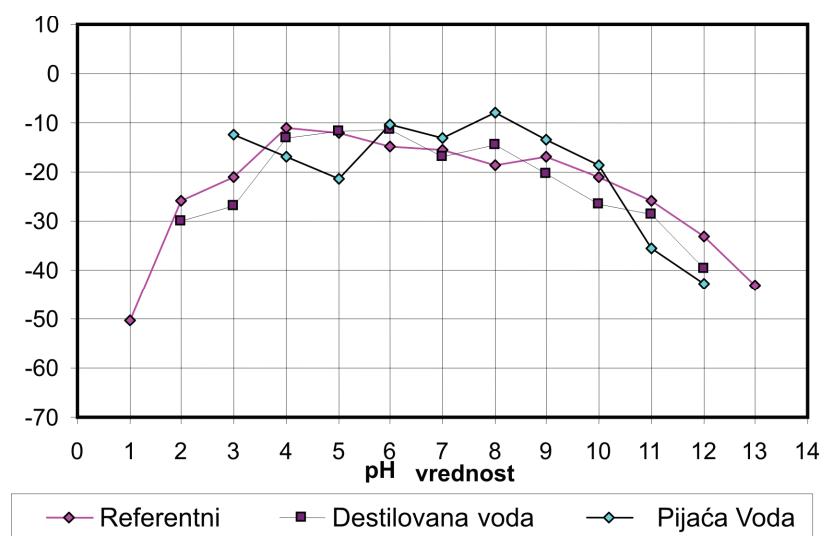
Uticaj različitih voda na promene zeta-potencijala kod iste vrste i koncentracije kolektora nije zanemarljiv. Izmerene vrednosti zeta-potencijala su različite kod obe serije pH formirane sa destilovanom i sa pijaćom vodom. Međusobno, u seriji pH sa destilovanom vodom zeta-potencijali su uvek najniži. Reagens SCO 40 u odnosu na A-845 N uvek daje veće vrednosti zeta-potencijala. Ako se osvrnemo na rezultate dobijene pod istim uslovima samo bez prisustva reagenasa (slika 4) vidi se da su dobijene vrednosti zeta-potencijala različite. Naj-

manje vrednosti zeta-potencijala minerala šelita su dobijene bez reagensa, pa sa A-845 N i konačno sa SCO 40, gde su izmerene najveće vrednosti zeta-potencijala.

U dosadašnjoj praksi, kod flotacije minerala šelita, zanemarivan je izbor vode, a to može biti podjednako važan faktor kao i izbor odgovarajućih reagenasa. Dakle, važnost pažljivog izbora vode i reagenasa za upotrebu je značajna, i to može imati uticaja na ostvarivanje flotacijskih rezultata.

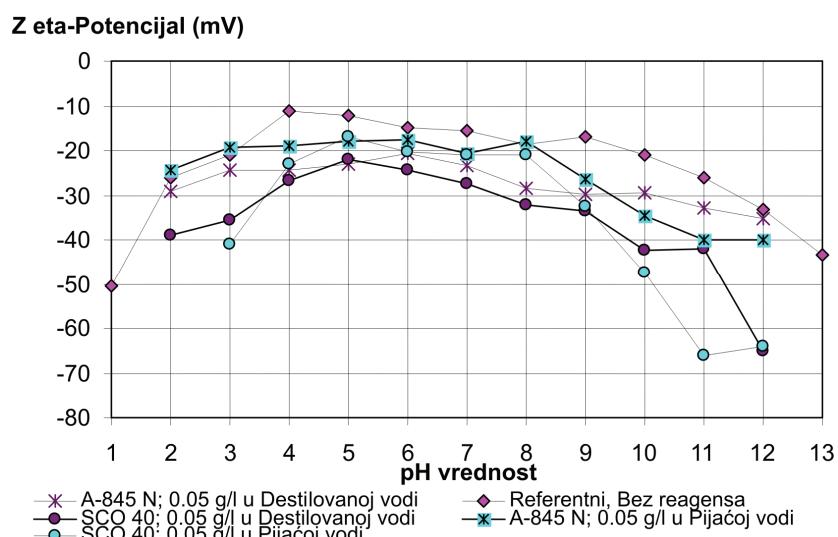
DISKUSIJA

Adsorpcija nekih regenasa kolektora čini elektrokinetički potencijal šelita negativnijim [12]. Slično je ustanovljeno i sa ovde korišćenim kolektorima A-845 N



Slika 3. Zeta-potencijal šelita na uzorku S-S u zavisnosti od pH. Regulatori pH: HCl i NaOH.

Figure 3. Zeta-potential of scheelite sample S-S as a function of pH. pH regulators: HCl and NaOH.



Slika 4. Zeta-potencijal šelita na uzorku S-S, regulatori pH: HCl i NaOH.

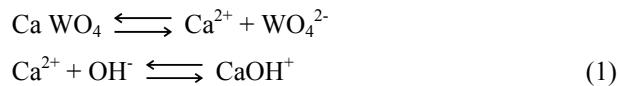
Figure 4. Zeta-potential of scheelite sample S-S, pH regulators: HCl and NaOH.

i SCO 40. Takođe, pri adsorpciji kolektora menjaju se Van der Valsove privlačne sile među česticama obuhvaćenim reagensom (na primer, kolektorom masnom kiselinom – oleatom) u odnosu na slobodne šelitne čestice [16].

Međutim, samo iz elektrokinetičkih merenja teško je dobiti tačne i nedvosmislene interpretacije mehanizma adsorpcije kolektora i njihovog uticaja na nanelektrisanja. Prevashodno zbog različite adsorpcije jona iz tečne faze u dvojnom električnom sloju tj. razlici između nastajanja potencijala zbog adsorpcije u Šternovom sloju i zbog adsorpcije u površinskim slojevima kristalne rešetke. Rastvaranje površine minerala i proces jonske izmene mogu takođe da utiču na mehanizam adsorpcije kolektora i na nanelektrisanja [17]. Nepotpuno rastvaranje šelita adsorpcijom rastvornih jona čini šelitne površine slične površinama drugih minerala tipa soli što stvara poteškoće pri flotaciji. Katjonski kolektori (na primer, dodecilmamin) adsorbuju se na negativno nanelektrisanoj površini. Međutim, adsorpcija izvesnih anjonskih tipova kolektora (kao što su sulfonati, sulfati ili naš anjonski modifikovani sulfonat, A 845 N) na mineralima tipa soli izgleda je posledica precipitacije reagensa-kolektora na površini minerala a ne hemisorpcije. Zbog toga, flotacija može da zavisi i od stepena rastvaranja minerala, rastvorljivosti katjon-kolektor formirane vrste i njihove jačine adhezije na površini mineralne čestice.

Rezultati ukazuju da je nebitan anjon već katjon natrijuma ili kalcijuma, koji imaju uticaj na zeta-potencijal šelita. Zavisno od toga da li je u pitanju jednovalentni katjon natrijuma, ili dvovalentni katjon kalcijuma, negativna vrednost zeta-potencijala se menja, tj. zeta-potencijal opada sa porastom valentnosti katjona [12,13,18]. Ovo je u skladu sa našim rezultatima dobijenim upotrebljom prirodnih voda kao dominantnih nosioca različitih jona, Na^+ ili Ca^{2+} . Upotrebljene prirodne vode, vodovodska i izvorska su dominantni nosioci katjona različite valentnosti. Monovalentni Na^+ pomera zeta-potencijal prema negativnijoj vrednosti, dok dvovalentni Ca^{2+} deluju suprotno, tj. pomeraju nanelektrisanje od negativne ka pozitivnoj vrednosti. Hicyilmaz i saradnici [5] konstatuju da je zeta-potencijal, koji je negativan i skoro nezavisan od pH, smanjen zbog prisustva jona kalcijuma. To je slučaj i kod voda korišćenih u ovom radu. Tako, izvorska voda sa dominantnim natrijumsko-kalijumskim katjonima izaziva povećanje elektrokinetičkog potencijala šelita. Vodovodska voda sa dominantnim kalcijumsko-magnezijumskim katjonima menja zeta-potencijal u suprotnom smeru, pomerajući nanelektrisanje od negativne ka pozitivnoj vrednosti. Mehanizam uticaja Ca^{2+} na negativni elektrokinetički potencijal nije mogao biti ustanovljen sa sigurnošću, mada, delimična zavisnost zeta-potencijala od pH ili tipa vode ukazuje da se javlja adsorpcija pH zavisnih vrsta, pro-

isteklih iz hidrolize kalcijumvolframata (šelita), po reakciji (1):



I. Hidroliza na površini šelita i adsorpcija OH^- može da poveća negativno nanelektrisanje na površini.

II. Adsorpcija CaOH^+ nastalih u rastvoru mogla bi da smanji negativni potencijal.

WO_4^{2-} sa površine šelita egzistiraju samo u vodenim rastvorima iznad pH 8; ispod ove vrednosti javlja se hidroliza na površini šelita po reakciji (2) [18]:



Ovakav bi proces bio nezavisan od koncentracije kalcijuma, ali bi vodio do povećanja negativnog zeta-potencijala koji zavisi od pH vrednosti. Kao što je rečeno, šelit ima negativni potencijal površine u neutralnim rastvorima, ali zeta-potencijal može biti smanjen do nule povećanjem koncentracije kalcijuma. O ovome su mišljenja različita [12,18,19]. Pad zeta-potencijala usled katjona kalcijuma se dešava zahvaljujući prisustvu tih jona u Šternovom sloju. Ako nema kontrole pH vrednosti, efekat proizlazi iz ograničene rastvorljivosti šelita, koja još nije u potpunosti razmotrena.

ZAKLJUČAK

Zeta-potencijal šelita sa lokaliteta rudnika „Rudnik“ je u vodenim rastvorima u čitavom opsegu pH negativan i skoro nezavisan od pH. Ovakvo ponašanje je u skladu sa literaturnim podacima. Rezultati koji su dobijeni u čitavom pH opsegu sa različitim vodama, destilovanom i piјačom, a bez reagensa pokazuju izvesna odstupanja od utvrđene referentne vrednosti. Izmereni zeta-potencijal je konstantno negativan i sa većim odstupanjima kod piјače vode.

Ustanovljene su razlike izmerenih zeta-potencijala minerala šelita pri upotrebi različitih voda i reagensa. Najmanje negativne vrednosti zeta-potencijala su zabeležene kod upotrebe piјače vode, dok su najviše negativne vrednosti registrovane kod upotrebe izvorske vode, i to u oba slučaja, nezavisno od toga koji je reagens, A-845 N ili SCO 40 korišćen. Tvrda piјača kalcijumsko-magnezijumska voda sa visokom elektroprovodljivošću (sa dvovalentnim katjonima) ne povećava zeta-potencijal šelita. Meka natrijsko-kalijumska voda sa maksimalnom elektroprovodljivošću (sa dominantnim jednovalentnim katjonima) povećava negativnu vrednost zeta-potencijala šelita.

Kod korišćenja iste vode ustanovljena je razlika pri upotrebi različitih reagensa. Ispunjena razlika je najizraženija kod izvorske, dok je kod kišnice, destilovane i piјače vode umerenija. Dakle, na zeta-potencijal šelita više utiče fizičko-hemijski sastav vode nego vrsta rea-

gensa. Zeta-potencijal minerala šelita se u prisustvu bilo kog od korišćenih reagenasa, najmanje menja u pijaćoj vodi, pa zatim isto u kišnici i destilovanoj, a najizraženije u izvorskoj vodi. Na ovaj način uspostavljena je određena veza između dejstva reagenasa i vode.

Rezultati merenja zeta-potencijala šelita iz rudnika „Rudnik“ dobijeni na seriji pH vodenih rastvora formiranih sa regulatorima pH sredine: NaOH i HCl i sa različitim vodama, destilovanom i pijaćom, i pri dodatku različitih reagenasa A-845 N i SCO 40, pokazuju sledeće. Sa destilovanom vodom dobijeni zeta-potencijali su uvek najniži. Reagens SCO 40 u odnosu na A-845 N uvek daje niže vrednosti zeta-potencijala. Najmanje vrednosti zeta-potencijala su ostvarene bez prisustva reagensa, potom sa upotrebom A-845 N i konačno, sa SCO 40, gde su postignute najveće vrednosti zeta-potencijala šelita.

Zahvalnost

Realizatori istraživanja zahvaljuju AD „Rudnik“, Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, Tehničkom fakultetu u Boru, ITNMS Beograd, kao i Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije koje je finansijski podržalo istraživački projekt TR-19002 u sklopu koga su sprovedena ova istraživanja.

LITERATURA

- [1] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [2] V. Dimitrijević, M. Dimitrijević, D. Milanović, Recovery of tungsten from low grade scheelite concentrates by soda ash roast – leach method, *J. Min. Metall. A* **40** (2004) 75–89.
- [3] Mining Chemicals Handbook, R.W. Adams, et. al. (Ed.), American Cyanamid Corporation, 1986.
- [4] R. Sivamohan, J.M. Cases, Dependence of shear-flocculation on surface coverage and zeta potential, *Int. J. Miner. Proc.* **28** (1990) 161–172.
- [5] C. Hicyilmaz, G. Ozbayoglu, The effects of amine and electrolytes on the zeta-potential of scheelite from Uludag, Turkey, *Miner. Eng.* **5** (1992) 945–951.
- [6] R. Arnold, E.F. Browabill, S.W. Ihle, Hallimond tube flotation of scheelite and calcite with amines, *Int. J. Miner. Process.* **5** (1978) 143–152.
- [7] S. Radosavljević, J. Stojanović, V. Kašić, Mineralogy of the polymetallic ore from Rudnik mine, Proceedings of XIX International Serbian Symposium on Mineral Processing, Bor, Serbia, 2006, 8–12.
- [8] D.B. Milanović, Uticaj veličine čestica na fenomene flotabilnosti minerala šelita, Doktorska teza, Univerzitet u Beogradu, Tehnički Fakultet u Boru, 2008.
- [9] J.N. Stojanović, Mineralne parageneze rudne zone Nova Jama polimetaličnog ležišta rudnik, Magistarski rad, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2005.
- [10] P.T.L. Koh, L.J. Warren, Flotation of an ultrafine scheelite ore and the effect of shear-flocculation, In: J.S. Laskowski (Ed.), Proceedings of the 13th International Mineral Processing Congress, Poland, Elsevier, Amsterdam, 1979, pp. 294–315.
- [11] T.G. Charan, G.V. Rao, Flotation of scheelite with alkyl sulpho-succinate collector, *Aufbereitungs Technik* **31** (1990) 442–446.
- [12] D.J. O'Connor, Electrokinetic properties and surface reactions of scheelite, International Congress on Surface Activity, Butterworths, London, **3** (1957) 319–331.
- [13] H.S. Choi, K.N. Han, Electrokinetic property and flotation characteristics of scheelite, *Korean J. Chem. Soc.* **7** (1963) 17–24.
- [14] M.R. Atademir, J.A. Kitchener, H.L. Shergold, The surface chemistry and flotation of scheelite, II. Flotation “collectors”, *Int. J. Miner. Process.* **8** (1981) 9–16.
- [15] P.Ney, *Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*, Springer Verlag, Wien, New York, 1973, pp. 96–101.
- [16] L.J. Warren, Shear-flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleat solutions, *J. Colloid Interface Sci.* **50** (2) (1975) 307–318.
- [17] K.I. Marinakis, G.H. Kelsall, The surface chemical properties of scheelite (CaWO_4). I. The scheelite/water interface and CaWO_4 solubility, *Colloids Surf.* **25** (1987) 369–385.
- [18] A. Robin, L.J. Warren, Electrokinetic properties of scheelite, *J. Colloid Interface Sci.* **47** (1974) 134–144.
- [19] S. Milošević, Suspenzije – aspekti koncentracije dela čvrste faze i razdvajanje čvrste i tečne faze, u knjizi: A.M. Spasić (redaktor), *Višefazni disperzni sistemi, posebna izdaja*, Knjiga 4, ITNMS, Beograd, 1997, str. 47.

SUMMARY

ZETA-POTENTIAL AND FLOTABILITY OF THE SCHEELITE MINERAL IN DIFFERENT TYPE OF WATERS

Part 1. Zeta-potential

Dragan B. Milanović¹, Zoran S. Marković²

¹Institute for Mining and Metallurgy, Bor

²University of Belgrade, Technical Faculty, Bor

(Scientific paper)

The aim of this work is the investigation of zeta-potential of the mineral scheelite from mine "Rudnik", located in central Serbia. Electrophoresis measurements using zeta-meter were carried out on four different types of water, namely: tap water, distilled water, rain water and spring water. All types of water had different hardness and conductivity as well as natural pH values. It was found that the zeta-potential of mineral scheelite depends on the hardness and electro-conductivity of the chosen type of water as well as on Ca^{2+} content. The results obtained reveal the importance of proper choice of water as well as the type of reagents for flotation processes.

Ključne reči: Šelit • Elektroforetska merenja • Vode • Zeta-potencijal

Key words: Sheelite • Electro-phoresis measurements • Waters • Zeta-potential