

Amirkabir Journal of Civil Engineering

Amirkabir J. Civil Eng., 52(6) (2020) 363-366 DOI: 10.22060/ceej.2019.15399.5909

Impact of surface dissolution on flotation kinetics and kinetics of collector adsorption on ilmenite ore

O. Salmani Nuri, M. Irannajad*, A. Mehdilo

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT: In this study, the effect of surface dissolution by oxalic acid was investigated on the flotation kinetics and kinetics of collector adsorption for ilmenite in the presence of olivine-pyroxene, tremolite-clinochlore and quartz. Fitting of first-order kinetic model on the results of flotation before and after surface dissolution showed that flotation kinetic constant (K) and ultimate recovery $(R\infty)$ of ilmenite is increased after surface dissolution and they are decreased for gangue minerals. The results showed that the kinetic selectivity index of ilmenite in the presence of olivine-pyroxene, tremolite-clinochlore and quartz are increased from 1.28 to 1.98, 1.42 to 3.02, and 3.58, respectively, after surface dissolution indicating the positive effect of surface dissolution process. Investigating the kinetics of collector adsorption showed that the collector adsorption is conforming to secondorder kinetic model. After surface dissolution, the kinetics of collector adsorption and initial rate of collector adsorption on ilmenite surface is increased from 3.85 to 8.44 g.mol-1 min-1 and it is decreased for olivine-pyroxene, tremolite-clinochlore and quartz from 6.33 to 5.03, 7.3 to 6.22 and 7.77 to 7.37 g.mol-1 min-1, respectively. These results are in good agreement with the results of collector adsorption via UV analysis which the collector adsorption on ilmenite surface is increased and it is decreased for gangue minerals after surface dissolution. The results of SEM showed that the surface of ilmenite becomes smoother and uniform and about the gangue minerals, some cavities are produced due to dissolution of surface cations.

1. INTRODUCTION

The adsorption of molecules and ions from the solutions on mineral surfaces is an important factor for controlling the flotation process [1, 2]. On the other hand, the adsorption of the collector on the mineral surface is the most important factor in the selectivity of mineral separation through flotation process [3]. Kinetics is one of the most important parameters of flotation [4, 5]. Flotation kinetics is consisted of two parameters, including kinetic constant (K) and ultimate recovery (R_{∞}) which affect the flotation kinetics simultaneously.

Surface dissolution can dissolve the ions from the surface of minerals and also it can cause adsorption of the collector on the surface of minerals selectively and improve the floatability of minerals [6, 7]. The aim of the study is to pursuit the effect of surface dissolution on the floatation kinetics and kinetics of collector adsorption on ilmenite, olivine-pyroxene, tremolite-clinochlore, and quartz.

2. METHODOLOGY

The surface dissolution of the pure minerals with a size of -150 +45µm before the tests was carried out by mechanical *Corresponding author's email: Iranajad@aut.ac.ir

Review History:

Received: 2018-12-05 Revised: 2019-01-31 Accepted: 2019-02-03 Available Online: 2019-03-11

Keywords:

Surface dissolution Kinetics Flotation Collector adsorption Ilmenite

stirring in a 7.5% (w/w) oxalic acid solution for 10 minutes. In each test, 1 g of purified mineral samples was added to the 50 ml of double deionized water and prepared at pH=6.3 and conditioned at the times of 1, 2, 3, 4, 6, 8, and 12 minutes. Then, the adsorption density of collector on the mineral surfaces (qt) at $\lambda = 192$ nm [8] is calculated by Equation 1:

$$q_{e} = \frac{(C_{0} - C_{e}).V}{W.A}$$
(1)

Where, C_0 and C_t present the initial and final concentrations of sodium oleate in solution (mol/L), respectively. V is the volume of solution (L), M is the mass of mineral sample (g), A is the specific surface area of mineral sample (m²/g) and q_e is the adsorption density (mol/m²). The flotation of minerals has been carried out in 1.5 L Denver cell with 30 solid percentages. The froth skimming was carried out at the times of 0.5, 1, 1.5, 3, 5, 8, 12, and 15 minutes in each 20 second. First-order flotation kinetic model was used to fit the experimental data by the Mathematica software.

$$R = R_{\infty} \times (1 - e^{-kt}) \tag{2}$$

Where, K and R present the kinetic constant and

Copyrights for this article are retained by the author(s) with publishing rights granted to Amirkabir University Press. The content of this article is subject to the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY-NC 4.0) License. For more information, please visit https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode.

ultimate recovery, respectively. t is the flotation time.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Flotation of mixed minerals

The results of "Fig. 1" show the flotation recovery occurs quickly in the first 3 minutes after surface dissolution. Also, Ilmenite recovery was increased from 57.7 % to 65.6 % in the presence of olivine-pyroxene after 5 minutes. On the other hand, the recovery of treated olivine-pyroxene was decreased from 40% to 25.9%.

"Fig. 2" presents the fitting of the first-order kinetic model on the cumulative recovery-time curves of ilmenite before and after surface dissolution. The results showed that the classical model has the best fit to the experimental recoveries before and after surface dissolution. The software calculated the ultimate recovery and kinetic constant of flotation.



Fig. 1. Flotation recovery of ilmenite in the presence of olivinepyroxene at pH=6.3 before and after surface dissolution





Table 1. Kinetic parameters of ilmenite flotation before and after surface dissolution

Feed	Ilmer	nite+(Ol	ivine-pyroxene)		
Mineral in	Ilmonito		Olivine-pyroyene		
concentrate	mile	inte	Onvine-pyroxene		
Kinetic	Before	After	Poforo	After	
parameters	Delore	Alter	Delore	Alter	
Ultimate	72 75	80.0	55.2	44.5	
recovery (R∞)	72.75	80.9	55.2	11.5	
Kinetic constant	0.477	0.516	0.512	0 473	
(k)	0.477			0.475	
R ₂	0.995	0.997	0.991	0.995	
Modified Kinetic	26.15	41.72	28.26	21.06	
constant (K _m)	30.15	41./3	20.20	21.06	
Selectivity index	Befo	ore	After		
(S.I)	1.2	28	1.98		

3.2. Modified kinetic constant and selectivity index

The modified rate constant $(K_m = k \times R_{\infty})$ and the kinetic selectivity index $(S.I = \kappa_{m_i}/\kappa_{m_2})$ can be used to compare the results where the K_{m1} and K_{m2} are the modified rate constants of ilmenite and gangue minerals [9, 10]. The results of the comparison between K_m and S.I values for the ilmenite are shown in "Table 1" before and after surface dissolution. The results showed that the modified constant kinetic (K_m) of ilmenite was increased from 36.15 to 41.73 after pretreatment, while in the case of Olivine-pyroxene, it was decreased from 28.26 to 21.06. On the other hand, the kinetic selectivity index for the separation of ilmenite from olivine-pyroxene is increased from 1.28 to 1.98. This shows that the surface dissolution improves the kinetics of ilmenite flotation.

4. CONCLUSIONS

This study investigates the effect of surface dissolution as a surface modification pretreatment as well as study flotation kinetics and kinetics of collector adsorption.

Surface dissolution improves the ilmenite floatability, while the float recoveries of Ol-Px, Tr-Cch, and Q are decreased after pretreatment.

> The flotation rate constant and ultimate recovery of treated ilmenite in the presence of all gangue minerals was improved, while it decreased those parameters for the treated gangue minerals.

≻The modified rate constant and kinetic selectivity indices are increased for treated ilmenite. In the case of Ol-Px and Tr-Cch, and Q as the gangue minerals, these parameters were decreased after surface dissolution.

≻The kinetics of collector adsorption on the ilmenite surface was improved and it was decreased for Ol-Px and Tr-Cch, and Q.

REFERENCES

 S.Y. Cho, S.J. Kim, T.Y. Kim, H. Moon, S.J. Kim, 2003, Adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophen oxyacetic acid and 2, 4-dinitrophenol in a fixed bed adsorber, Korean Journal of Chemical Engineering, 20(2) 365-374.

- [2] P. Somasundaran, 1979, Physicochemical Aspects of Adsorption of Surface-Active Agents on Minerals, Croatica Chemica Acta, 52(2) 67-86.
- [3]B. Rezai, Flotation Technology, Nahre Danesh Publishing, Tehran, 1394. (In Persian).
- [4]M. Brozek, A. Mlynarczykowska, Wydaw. Insty. Gospo. Suro. Mine. i Ene. PAN (Krakow, 2009)
- [5]O. Guven, M. S. Celik, W. Drelich, 2015, Flotation of methylated roughened glass particles and analysis of particle-bubble energy barrier, Miner. Eng., 79, 125.
- [6]Y.G. Zhu, G.F. Zhang, Q.M. Feng, D.C. Yan, W.G. Wang, 2011,

Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanaugite, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 21 1149-1154.

- [7] P. Semsari Parapari, M. Irannajad, A. Mehdilo, 2016, Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method, Minerals Engineering. 92 160–167.
- [8] R. Zheng, Z. Ren, H. Gao, Y. Qian, 2017, Flotation Behavior of Different Colored Fluorites Using Sodium Oleate as a Collector, Minerals, 7 159.
- [9] Agar, G.F., Stralton-Crawly, R., Bruce, T.J. 1986, Optimising the design of flotation circuits. CIM Bulletin 73 173–181.
- [10]M. Xu, 1998, Modified flotation rate constant and selectivity index. Miner Eng. 11 271–278.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

O. Salmani Nuri, M. Irannajad, A. Mehdilo, Impact of surface dissolution on flotation kinetics and kinetics of collector adsorption on ilmenite ore, Amirkabir J. Civil Eng., 52(6) (2020) 363-366.

DOI: 10.22060/ceej.2019.15399.5909



This page intentionally left blank

نشريه مهندسي عمران اميركبير



نشریه مهندسی عمران امیرکبیر، دوره ۵۲ شماره ۶۰ سال ۱۳۹۹، صفحات ۱۴۶۹ تا ۱۴۸۴ DOI: 10.22060/ceej.2019.15399.5909

فلوتاسیون کانسنگ ایلمنیت: تاثیر انحلال سطحی بر سینتیک فلوتاسیون و سینتیک جذب کلکتور

امید سلمانی نوری، مهدی ایران نژاد*، اکبر مهدیلو

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخچه داوری: دریافت: ۱۴–۹۰–۱۳۹۷ بازنگری: ۱۱–۱۱–۱۳۹۷ پذیرش: ۱۴–۱۱–۱۳۹۷ ارائه آنلاین: ۲۰–۱۲–۱۳۹۷

> كلمات كليدى: انحلال سطحى سينتيك فلوتاسيون جذب كلكتور ايلمنيت

خلاصه: اثر انحلال سطحی با اسید اگزالیک بر سینتیک فلوتاسیون و سینتیک جذب کلکتور برای ایلمنیت در حضور کانیهای گانگ الیوین - پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و کوارتز بررسی شد. برازش مدل سینتیکی مرتبه اول بر روی نتایج فلوتاسیون قبل و بعد از انحلال سطحی نشان داد که ثابت سینتیک و بازیابی زمان بینهایت ایلمنیت افزایش و این مقادیر برای کانیهای گانگ کاهش یافته است. اندیس انتخابی سینتیکی ایلمنیت پس از انحلال سطحی در حضور کانیهای الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز به ترتیب از ۱/۲۸ به ۱/۹۸، از ۱/۴۲ به ۲۰/۳ و از ۳/۰۵ به ۲۵۸۸ افزایش یافته است که نشاندهنده تاثیر مثبت فرآیند انحلال سطحی است. بررسی نشان داد که جذب کلکتور از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می کند و پس از انحلال سطحی است. بررسی نشان داد که جذب کلکتور بر سطح ایلمنیت از ۱۸۵۸ به ۱/۴۸ گرم بر مول دقیقه افزایش و برای کانیهای الیوین - پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و کوارتز به ترتیب از ۳۸۸۶ به ۲۰/۵، از ۳/۷ به ۲/۲۶ به ۲/۱۷ گرم بر مول دقیقه کاهش یافتهاست. این نتایج با نتایج جذب کلکتور توسط آنالیز فرابنفش مطابقت داشت بطوریکه پس از انحلال سطحی میزان جذب کلکتور روی سطح ایلمنیت افزایش و در مورد کانیهای گانگ کاهش میاید. نتایج میکروسکوپ الکترونی نشان داد پس از انحلال سطحی، نتایج جذب کلکتور توسط آنالیز فرابنفش مطابقت داشت بطوریکه پس از انحلال سطحی میزان جذب کلکتور روی سطح ایلمنیت افزایش و در مورد کانیهای گانگ کاهش می یاد. نتایج میکروسکوپ الکترونی نشان داد پس از انحلال سطحی، حفراتی در سطح ذرات ایلمنیت هموارتر و یکنواخت تر شده و در مورد کانیهای گانگ، به دلیل انحلال بیشتر کاتیون های سطحی،

۱-مقدمه

جذب مولکولها و یونها از داخل محلولها بر روی کانیها عامل بسیار مهمی در کنترل فرایند فلوتاسیون است [۳–۱]. موفقیت فرایند جذب بستگی به ویژگی فازهای مختلف جامد (کانی)، حلال (یون مخصوص) و محلول (فاز مایع) دارد که این سه فاز بایستی از نظر قابلیت واکنش پذیری با یکدیگر انرژی کافی داشته باشند [۴ و ۵]. بسیاری از تئوریهای واکنش بین مواد جاذب و جذب شونده نظیر نیروی جاذبه الکترواستاتیکی، پیوند کووالانسی، پیوند هیدروژنی یا نیروی حاذبه الکترواستاتیکی، پیوند کووالانسی، پیوند هیدروژنی یا شیمی سطح کانی دارند [۶ و ۷]. از طرف دیگر، مهمترین فاکتور در "نویسنده عهدهدار مکاتبات: iranajad@aut.ac.ir

قابلیت انتخابی بودن جدایش کانیها در فرآیند فلوتاسیون، جذب کلکتور بر روی کانیها است [۵]. بنابراین کمیت و کیفیت جذب کلکتور بر روی کانیها پارامتر بسیار مهمی است که بایستی مورد توجه قرار گیرد [۸].

فرایند فلوتاسیون از سه فاز جامد، مایع و هوا تشکیل شده است. خروجی سیستمی با این پیچیدگی بستگی به واکنشهای شیمیایی و فیزیکی انجام شده در سطح و فصل مشترک این فازها دارد [۸ و ۹]. یکی از فاکتورهای بسیار مهم در فلوتاسیون، سینتیک است. مطالعه سینتیک فرایند فلوتاسیون منجر به بهینه سازی فرایند و متغیرهای عملیاتی خواهد شد که در کارایی فرایند و کیفیت محصول تولید شده موثر می باشند [۱۶–۱۰]. سینتیک فلوتاسیون دارای دو

کو بی حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لیسانس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) می یو بی بی در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لیسانس، از آدرس https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode دیدن فرمائید.

پارامتر ثابت سینتیک (k) و بازیابی در زمان بی نهایت (∞_R) است که به طور همزمان در سینتیک فرایند تاثیر گذار بوده و تغییر می کنند. کارایی فرایند فلوتاسیون بستگی به پارامترهای زیادی نظیر ویژگیهای سطحی کانیها، عیار اولیه کانسنگ، درجه آزادی و سایر متغیرهای عملیاتی دارد [۱۷]. از طرفی ویژگیهای سطحی کانیها تابع pH، غلظت و نوع مواد شیمیایی، دما، زمان آماده سازی و شرایط آماده سازی پالپ دارد [۱۸].

ایلمنیت کانی است که حتی با وجود استفاده همزمان از مواد شیمیایی مختلف دارای قابلیت فلوتاسیون پایینی است. این امر به دلیل تغییر خواص سطحی ایلمنیت در شرایط مختلف است [۲۱-19]. امروزه علاوه بر فعالسازی شیمیایی [۲۲] با استفاده از مواد شیمیایی نظیر کلکتور، فعالکننده و بازداشت کننده، استفاده از روشهای پیش عمل آوری نظیر انحلال سطحی به منظور اصلاح خواص فيزيكوشيميايي كانيها مورد توجه قرار گرفته، است [٢٣]. انحلال سطحی فرایندی است که با استفاده از انحلال یونهای سطحی از سطح كانى ها مى تواند باعث جذب انتخابى كلكتور بر روى كانى ها شده و قابلیت فلوتاسیون انتخابی را بهبود ببخشد [۲۴ و ۲۵]. مطالعات مختلفی بر روی انحلال سطحی کانی های مختلف توسط اسیدهای معدنی شامل اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، اسید نیتریک انجام شده است. برای مثال میتوان به کاربرد این اسیدها به منظور پیش عمل آوری ایلمنیت و تاثیر آن بر روی فلوتاسیون اشاره کرد [۲۶]. یانگ و همکاران نقش انحلال سطحی را در فلوتاسیون انتخابی ایلمنیت از تیتانواوژیت را که هر دو در شرایط شیمیایی مختلف در ساختار کریستالی خود دارای یونهایFe ،Ca ، Mg و Ti هستند را مورد بررسی قرار دادهاند [۲۴]. هدف از این تحقیق بررسی تاثیر فرایند انحلال سطحی بر روی سینتیک فلوتاسیون و سینتیک جذب کلکلتور بر روی کانسنگ ایلمنیت است. همچنین در این مطالعه از مدل سینتیکی مرتبه اول کلاسیک برای تعیین بهترین مدل سینتیکی جذب كلكتور استفاده شد. جذب مولكول ها و يون ها از داخل محلول ها بر روی کانیها عامل بسیار مهمی در کنترل فرآیند فلوتاسیون است [۳–۱]. موفقیت فرآیند جذب بستگی به ویژگی فازهای مختلف جامد (کانی)، حلال (یون مخصوص) و محلول (فاز مایع) دارد که این سه فاز بایستی از نظر قابلیت واکنش پذیری با یکدیگر انرژی کافی داشته باشند [۴ و ۵]. بسیاری از تئوریهای واکنش بین مواد جاذب و

جذب شونده نظیر نیروی جاذبه الکترواستاتیکی، پیوند کووالانسی، پیوند هیدروژنی یا واکنشهای گروههای غیرقطبی شدیداً بستگی به شیمی محلول و شیمی سطح کانی دارند [۶ و ۷]. از طرف دیگر، مهمترین فاکتور در قابلیت انتخابی بودن جدایش کانیها در فرآیند فلوتاسیون، جذب کلکتور بر روی کانیها است [۵]. بنابراین کمیت و کیفیت جذب کلکتور بر روی کانیها پارامتر بسیار مهمی است که بایستی مورد توجه قرار گیرد [۸].

فرآیند فلوتاسیون از سه فاز جامد، مایع و هوا تشکیل شده است. خروجی سیستمی با این پیچیدگی بستگی به واکنشهای شیمیایی و فیزیکی انجام شده در سطح و فصل مشترک این فازها دارد [۸ و ۹]. یکی از فاکتورهای بسیار مهم در فلوتاسیون، سینتیک است. مطالعه سینتیک فرآیند فلوتاسیون منجر به بهینهسازی فرآیند و متغیرهای عملیاتی خواهد شد که در کارایی فرآیند و کیفیت محصول تولید شده موثر میباشند [۶۴–۱۰]. سینتیک فلوتاسیون دارای دو پارامتر ثابت سینتیک (k) و بازیابی در زمان بی نهایت (_{۲۰} است که به طور همزمان در سینتیک فرآیند تاثیرگذار بوده و تغییر ویژگیهای سطحی کانیها، عیار اولیه کانسنگ، درجه آزادی و سایر متغیرهای عملیاتی دارد [۱۷]. از طرفی ویژگیهای سطحی کانیها تابع PH، غلظت و نوع مواد شیمیایی، دما، زمان آمادهسازی و شرایط آمادهسازی پالپ دارد [۱۸].

هدف از این تحقیق بررسی تاثیر فرآیند انحلال سطحی بر روی سینتیک فلوتاسیون و سینتیک جذب کلکلتور بر روی کانسنگ ایلمنیت است. همچنین در این مطالعه از مدل سینتیکی مرتبه اول کلاسیک برای تعیین بهترین مدل سینتیکی جذب کلکتور استفاده شد.

۲-مواد و روشها

در این تحقیق از نمونهی نسبتاً خالص ایلمنیت، الیوین-پیروکسن، ترمولیت-کلینوکلر تهیه شده از کانسنگ ایلمنیت قرهآغاج ارومیه و کوارتز نسبتا خالص استفاده شد. برای تهیه این نمونهها ابتدا نمونه کانسنگ طی مراحل مختلف سنگ شکنی و آسیاکنی تا ابعاد ریزتر از ۱۵۰ میکرون خرد شده و محدوده ابعادی ۴۴ + ۱۵۰ – میکرون برای خالصسازی آماده گردید. خالصسازی نمونهها طی مراحل متعدد

L.O.I	S	CorOs	AlıOr	SiOr	MgO	CaO	P۲O۵	٥Ov	MnO	FerOr	TiOr	تركيب
•/•	•/•74	۰/۰۲۵	•/44	٠/١٩	۲/۵۳	۰/۳۸	•/74	٠/٢٩	1/•4	41/8	48/1	ايلمنيت
٧/١	۰/۰۲۶	•/•۴	۱/۰۶	۲۹/۵	۱۵/۸	۵/۹	•/•YA	۰/۰۱۵	•/94	۴۳/۰	٠/٩	اليوين-پيروكسن
٧/١	-	-	۴/۸	۴۳/۳	۱۹/۸	٧/٩	•/•YA	۰/۰۵۹	٠/١٧	۱۷/۷	•/٧۴	ترموليت-كلينوكلر
۰/۳۶	_	_	• /88	٩٨/١		۰/۳۵	_	_	-	۰/۲۸	-	كوارتز

جدول ۱. نتیجه های تجزیه شیمیایی نمونه مورد مطالعه توسط فلورسانس پر تو ایکس (XRF). Table 1.The results of XRF for studied sample

جدایش ثقلی (میز لرزان)، مغناطیسی شدت پائین و شدت بالا انجام شد. از سدیم اولئات با خلوص ۹۵ درصد به عنوان کلکتور در آزمایشهای شناورسازی استفاده شد. اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم آزمایشگاهی نیز برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از اسید اگزالیک آزمایشگاهی (شرکت مرک) به عنوان عامل انحلال سطحی استفاده شد. در تمامی آزمایشها از آب مقطر استفاده شده است. تجزیه شیمیایی نمونه های خالص با استفاده از دستگاه XRF مدل Unique II شرکت فیلییس انجام شد (جدول ۱).

UV)-۲-آناليز فرابنفش (UV)

آنالیز فرابنفش با استفاده از دستگاه بجینگ بیفن-رولی (Beijing Beifen-Ruili)ساخت چین انجام شد. به منظور بررسی تغییرات جذب کلکتور بر روی کانیهای خالص ایلمنیت، الیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر قبل و بعد از انحلال سطحی از طول موج ۱۹۲ نانومتر استفاده شد [۲۷]. به منظور تعیین میزان جذب، یک گرم از کانی مورد نظر درون ۵۰ میلی لیتر از محلول کلکتور در ۳ /۶ = pH در زمانهای ۱، ۲، ۳، ۴، ۶، ۸ و ۱۵ دقیقه تحت آمادهسازی قرار گرفت. سپس مقدار کلکتور جذب شده با

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{W.A} \tag{1}$$

 C_0 مقدار جذب بر حسب مول بر مترمربع، C_0 مقدار جذب بر حسب مول بر مترمربع، C_0 غلظت تعادلی غلظت اولیه کلکتور در محلول بر حسب مولار، C فلظت تعادلی پس از ۱۵ دقیقه، V حجم محلول بر حسب مولار و W وزن کانی جاذب بر حسب مترمربع بر Zرم است.

BET-آناليز BET

برای مطالعات مورفولوژی و ریزساختار کانیها و نیز شناسایی محلول های جامد از میکروسکوپ الکترونی مدل 30 XL شرکت فیلیپس (دانشگاه صنعتی امیرکبیر) استفاده شد. در مطالعات میکروسکوپ الکترونی متناسب با اهداف موردنظر نمونههای مقطع صیقلی و نمونه های دانه بندی شده با ابعاد زیر ۱۵۰ میکرون مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳-انحلال سطحی با اسید اگزالیک

برای انحلال سطحی کانیها، ۱۰۰ گرم از نمونههای خالص در حجم ۵۰۰ میلیلیتر در محلول اسید اگزالیک با غلظت ۷/۵ درصد و زمان ۱۰ دقیقه توسط همزن مکانیکی آمادهسازی شد. پس از پیش عمل آوری، این سوسپانسیون به مدت ۴ دقیقه همزده شد تا فاز جامد به صورت کامل شسته شود و اثری از اسید و یونهای حل شده بر روی نمونهها باقی نماند. سپس با تخلیهی فاز مایع، جامد باقیمانده فیلتر شده و در دمای اتاق خشک شد.

۴-۲-فلوتاسيون مكانيكي

آزمایشهای فلوتاسیون مکانیکی در سلول مکانیکی ۱/۵ لیتری دنور با درصد جامد ۳۰ ٪ در شرایط موردنظر انجام شد. در این آزمایشها از نمونههای خالص تهیه شده با نسبتهای وزنی ایلمنیت به کانی گانگ ۲۰ به ۸۰ استفاده شد. فرآیند کف گیری در زمانهای ۸/۰، ۱، ۵/۱، ۳، ۵، ۸، ۱۲ و ۱۵ دقیقه انجام شد. هر ۲۰ ثانیه یکبار عمل کف گیری انجام شده است. در نهایت کنسانتره و باطله فلوتاسیون پس از فیلتر و خشک کردن وزن شده و بازیابی ایلمنیت نیز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید.



شكل ۱. بازيابي فلوتاسيون كاني هاي خالص تركيب دوتايي قبل و بعد از انحلال سطحي الف) ايلمنيت و كوارتز ب) ايلمنيت و اليوين – پيروكسن ج) ايلمنيت و ترموليت – كلينوكلر (۶/۲۹۲)=)

Fig. 1.Flotation recovery of binary purified minerals before and after surface dissolution a)Ilmenite b)Olivine-Pyroxene c)Tremolite-Clinochlore (pH=6.3)

۳-نتاىج

$$R = \frac{Cc}{(C+T) \times f} \times 100 \tag{(Y)}$$

در این رابطه C وزن ایلمنیت شناور شده، T وزن باطله، c و f به ترتیب عیار کنسانتره و خوراک است. تنظیم pH با استفاده از اسید اگزالیک و سدیم هیدروکسید انجام شده است.

۵-۲-سینتیک فلوتاسیون

مدل سینتیکی مرتبه اول کلاسیک رابطه ۳ با استفاده از نرم افزار متمتیکا^۱ بر روی دادههای آزمایشگاهی برازش شد. در این روابط k ثابت سینتیک، \mathbb{R}_{∞} بازیابی در زمان بینهایت و t مدت زمان فلوتاسیون است.

$$R = R_{\infty} \times (1 - e^{-kt}) \tag{(7)}$$

۱-۳-فلوتاسیون ترکیبی دوتایی از کانیهای خالص

مطالعات قبلی نشان داده است [۲۵] که در Hهای اسیدی قوی یعنی PH های کمتر از ۳، بیشتر یونهای آهن فرو موجود در سطح ایلمنیت حل می شوند و یونهای فلزی باقی مانده در سطح ایلمنیت عمدتاً یون های تیتانیم به شکل $^{*6}(OH)$ و $^{+2}_{2}(OH)$ هستند. این کمپلکسهای هیدروکسی تیتانیم به عنوان سایتهای فعال برای جذب یون های اولئات عمل می کنند. در H های بالای ۸، یونهای جذب یون های اولئات عمل می کنند. در محلول های بالای ۸، یونهای سطح و کاهش بازیابی فلوتاسیون می شوند. در محلول های اسیدی سطح و کاهش بازیابی فلوتاسیون می شوند. در محلول های اسیدی اسلح و کاهش بازیابی فلوتاسیون می شوند. در محلول های اسیدی اسیدی Fe^{2+} و Fe^{2+} ، یونهای آهن به صورت Fe^{2} و $FeOH^{+}$ ویا قلیایی ضعیف (۸–6) و با FeOH) می به عنوان سایتهای فعال برای

^{1 -} Mathematica

جذب یونهای اولئات عمل می کنند و بازیابی حداکثر ایلمنیت در این محدوده از pH به علت تشکیل ترکیبات اولئات آهن است. رفتار کانیهای گانگ اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر را نیز می توان براساس دیاگرامهای توزیع گونههای Fe^{2+} ، Fe^{2+} و Ca^{2+} که از کاتیونهای مهم تشکیل دهنده این کانیها هستند، مورد ارزیابی قرار داد. فلوتاسیون این کانیها در Hqهای کمتر از ۸ (۵ تا ۸) به حضور گونههای Fe^{2+} و FeOHهای کمتر از ۸ (۵ تا ۸) به حضور اولئات واکنش دهند. فلوتاسیون این کانیها در محدوده ۱۰-۸=pH اولئات واکنش دهند. فلوتاسیون این کانیها در محدوده ۲۰-۸ یونهای ناشی از حضور $CaOH^+$ ، $MgOH^+$ ، Mg^{2+} و واکنش آنها

بنابراین به منظور بررسی سینتیک فلوتاسیون، فلوتاسیون کانیهای خالص ترکیبی در زمانهای مختلف ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۵، ۸، ۱۲ و ۱۵ دقیقه قبل و بعد از انحلال سطحی در شرایط بهینه فلوتاسیون (۱۰۰۰ گرم بر تن سدیم اولئات، ۱۰۰ گرم برتن اگزالیک اسید، ۱۰۰ گرم بر تن کفساز) در pH= ۶/۳ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱-الف و ب). نتايج شكل ۱-الف نشان داد كه قبل از انحلال سطحي بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور گانگ کوارتز بیشتر از بازیابی آن در حضور ترموليت - كلينوكلر و اليوين - پيروكسن است. همچنين مشاهده شد که فلوتاسیون ایلمنیت در حضور این کانیها تا ۳ دقیقه سريع بوده و پس از آن با شيب ملايمي افزايش مييابد. از طرفي، بازيابی فلوتاسيون كانی های گانگ اليوين - پيروكسن به كنسانتره بیشتر از دو گانگ ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز بود. لازم به ذکر است که بازیابی ایلمنیت در حضور گانگهای کوارتز، ترمولیت - کلینوکلر و اليوين - پيروكسن به ترتيب ۶۸/۳ ، ۶۸/۳ و ۵۷/۷ درصد بود. همچنين بازيابی کانی های اليوين - پيروکسن، ترموليت - کلينوکلر و کوارتز پس از ۳ دقیقه فلوتاسیون به ترتیب ۳۶/۹، ۳۲/۶ و ۲۳/۶ درصد به دست آمد. بنابراین می توان دریافت که فلوتاسیون ایلمنیت از کانی اليوين - پيروكسن دشوار تر از دو گانگ ديگر است.

نتایج شکل ۱-ب نشان داد که بعد از انحلال سطحی بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور همه کانیهای گانگ به شدت افزایش یافته است ولی همچنان بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور گانگ کوارتز بیشتر از بازیابی آن در حضور ترمولیت – کلینوکلر و الیوین – پیروکسن است. همچنین بعد از انحلال سطحی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور این کانیها تا ۵ دقیقه سریع بوده و پس از آن با شیب

ملایمی افزایش مییابد. لازم به ذکر است که بعد از انحلال سطحی بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور گانگهای کوارتز، ترمولیت - کلینوکلر و الیوین - پیروکسن پس از ۵ دقیقه فلوتاسیون به ترتیب ۲/۲۸، ۷/۶۳ و ۶/۵۶ درصد بود. همچنین بازیابی فلوتاسیون کانیهای ترمولیت - کلینوکلر و الیوین - پیروکسن در کنسانتره کمتر از بازیابی کوارتز بود به طوریکه بازیابی کانیهای الیوین -پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز پس از انحلال سطحی و ۵ دقیقه فلوتاسیون به ترتیب ۲۵/۹، ۲/۱۱ و ۵/۳۳ درصد به دست آمد. میتوان دریافت پس از انحلال سطحی کانیهای الیوین - پیروکسن و ترمولیت - کلینوکلر تقریبا شبیه به رفتار فلوتاسیون کوارتز شده است و نه تنها قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت افزایش یافته است بلکه قابلیت فلوتاسیون کانیهای گانگ کاهش پیدا کرده است.

برای تعیین پارامترهای سینتیکی ترکیبات دوتایی از برازش مدل سینتیکی کلاسیک بر روی دادههای آزمایشگاهی با استفاده از نرم افزار متمتیکا استفاده شد. نتایج برازش این مدل بر روی دادهها نشان داد که مدل کلاسیک مطابقت بسیار مناسبی با دادههای فلوتاسیون دارد (شکل ۲-الف تا ه).

۲-۳-ثابت سینتیک اصلاح شده و اندیس انتخابی

مقادیر بازیابی در زمان بینهایت و ثابت سینتیک فلوتاسیون قبل و بعد از انحلال سطحی در جدول ۲ نشان داده شده است. مقایسه پارامترهای سینتیکی برای ترکیب کانیهای خالص نشان داد که ثابت سینتیک و بازیابی زمان بینهایت ایلمنیت در حضور گانگ کوارتز بیشتر از حضور دیگر کانیهای گانگ بود. بیشترین مقادیر بازیابی زمان بینهایت و ثابت سینتیک برای کانیهای گانگ نیز به ترتیب متعلق به الیوین – پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و کوارتز بینهایت و ثابت سینتیک ایلمنیت در حضوص بود. نتایج نشان داد که بعد از انحلال سطحی مقدار بازیابی زمان بینهایت و ثابت سینتیک ایلمنیت در حضور همه گانگها به خصوص بینهایت و ثابت سینتیک ایلمنیت در حضور همه گانگها به خصوص ایلوین – پیروکسن و ترمولیت – کلینوکلر کاهش یافته است. همچنین الیوین – پیروکسن و ترمولیت – کلینوکلر کاهش یافته است. همچنین وابل توجهی نداشته است که نشاندهنده تاثیر ناچیز فرآیند پیش عمل آوری بر روی این کانی است. سینتیک فلوتاسیون همزمان با دو پارامتر بازیابی زمان بینهایت و ثابت سینتیک بیان میشود، بنابراین

قبل از انحلال سطحی



شکل۲. برازش مدل سینتیکی کلاسیک قبل و بعد از انحلال سطحی بر روی کانیهای ترکیبی در PH= ۶/۳ الف-ب) ایلمنیت + (الیوین-پیروکسن)، ج-د)

ايلمنيت + (ترموليت-كلينوكلر) و-ه) ايلمنيت + كوار تز Fig. 2.Kinetic model fitting on the synthetic minerals before and after surface dissolution at pH=6.3 a-b) Ilmenite+(Olivine-Pyroxene) c-d) Ilmenite+(Tremolite-Clinochlore) e-f) Ilmenite+Quartz

ثابت سینتیک شود اما تاثیری در مقدار بازیابی زمان بینهایت نداشته باشد. همچنین تغییر مقدار غلظت کلکتور می تواند باعث تغییر در تغییر شرایط ممکن است منجر به تغییر هرکدام از این پارامترها شود. به عنوان مثال تغییر پارامتر میزان هوادهی میتواند باعث تغییر در

موليت - كلينوكلر) ايلمنيت + كوارتز				سن) ايلمنيت + (تره			ايلمنيت + (اليوين - پيروكسن)			بار اوليه			
رتز	كوار	ليت	ايلمن	ترموليت - كلينوكلر		ايلمنيت		اليوين - پيروكسن		ايلمنيت		کانی مورد نظر در کنسانتره	
بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	پارامتر های سینتیکی	
۳۳/۹۸	۳۳/ ۸	97/7	12/1	۳۸/۱	49/V4	10/5	V 8/9	6 6\V	AA/5	٨٠/٩	VT/VA	بازیابی زمان بی نهایت ∞R	
11/ (0	11/1	X 1/1	X 171	33/1	1 1/11	73	,,,,	11/3	33		11/10	(درصد)	
•/497	•/۴۶۵	۰/۶۱	۰/۵۸۳	•/477	٠/۵۱۷	•/۵۳۷	•/۴۷۵	•/۴٧٣	•/۵۱۲	۰/۵۱۶	•/۴٧٧	ثابت سینتیک K (بر دقیقه)	
•/٩٩۶	•/٩٩۶	•/٩٩٩	•/٩٩۵	٠/٩٩۵	•/٩٩١	•/१११	•/٩٩٣	•/٩٩۵	•/٩٩١	•/٩٩٧	•/٩٩۵	ضريب برازش (R۲)	
10/61	VANA	10146	***	12/14	TANF	\$A/VA	TOINT	71/.G	71170	\$\/\\\	* C/1 A	ثابت سینتیک اصلاح شدہ	
10/77	16/11	$\omega r/11$	1 1///1	10/17	1 60/ 11	10/17	17/01	11/•7	17/17	1 1/11	17/16	(K _m)	
د	بع	ل	قب	عد	,	ل	قب	بعد		قبل بعد			
٣/	۵۸	٣/	۰۵	٣/٠	٢	١/	47	۱/۹	۱۷	۱/۲۸		اندیس انتحابی سینتیدی (۵۱)	

جدول ۲. پارامترهای سینتیکی مدل مرتبه اول کلاسیک بر روی دادههای آزمایشگاهی Table 2. Kinetic parameters of first order classic model on the laboratory data



شکل ۳. ثابت سینتیک اصلاح شده کانی ها قبل و بعد از انحلال سطحی Fig. 3.Modified kinetics constant of minerals before and after surface dissolution



شکل ۴. اندیس انتخابی سینتیکی ایلمنیت از کانیهای گانگ قبل و بعد از انحلال سطحی Fig. 4.Selectivity index of ilmenite from gangue minerals before and after surface dissolution

مقدار بازیابی زمان بینهایت شود اما بر روی ثابت سینتیک فلوتاسیون تاثیری نداشته باشد. بنابراین ارزیابی سینتیک فلوتاسیون با استفاده از این پارامترها ممکن است باعث ایجاد اشتباه گردد [۲۸]. در این شرایط برای مقایسه تغییرات همزمان بازیابی در زمان بینهایت و ثابت سینتیک فلوتاسیون پارامتر جدیدی به نام ثابت سینتیک اصلاح شده [۲۹] مطابق رابطه ۴ ارائه شد که مقدار آن از حاصلضرب بازیابی زمان بینهایت و ثابت سینتیک فلوتاسیون به دست میآید.

در این رابطه k ثابت سینتیک، _م[∞] R بازیابی در زمان بینهایت است. پس از آن پارامتر دیگری به نام اندیس انتخابی سینتیکی (SI) [۳۰] معرفی شد که نشان دهنده قابلیت انتخابی سینتیکی کانی با ارزش از کانی گانگ است. مقدار اندیس انتخابی با استفاده از رابطه ۵ محاسبه می شود.

(۴)

$$SI = \frac{(R_{\infty} \times k)_{Vauable}}{(R_{\infty} \times k)_{gangue}}$$
(Δ)

نتایج جدول ۲ و شکلهای ۳ و ۴ نشان داد که ثابت سینتیک اصلاح شده برای ایلمنیت در حضور همه کانیها خصوصاً کوارتز افزایش یافته است که نشان دهنده بهبود همزمان ثابت سینتیک فلوتاسیون و بازیابی زمان بینهایت ایلمنیت است. همچنین نتایج اندیس انتخابی سینتیکی بعد از انحلال سطحی نشان داد که اندیس انتخابی ایلمنیت از الیوین – پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و



شکل ۵. جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانیهای مورد نظر نسبت به زمان قبل و بعد انحلال سطحی در pH= ۶/۳، غلظت اولیه ۲۰/۶۵×۳/۶ مولار Fig. 5.Adsorption of sodium oleate on the minerals as a function of time before and after surface dissolution

کوراتز به ترتیب از ۱/۲۸ به ۱/۹۸، ۱/۴۲ به ۳/۰۲ و از ۳/۰۵ به ۳/۵۸ بر دقیقه افزایش یافته است.

۳-۳-چگالی جذب کلکتور

در شکل ۵ نتایج جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانیهای مورد نظر نسبت به زمان قبل و بعد انحلال سطحی در pH= ۶/۳، غلظت اولیه ^۴-۱۰×۳/۶۵ مولار و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نشان داده شده است.

Fe²⁺ قبل از انحلال سطحی در PH = 8/7 یونهای کلکتور با Fe²⁺ و $FeOH^+$ و Veot می (II) در سطح و با تشکیل اولئات آهن (II) در سطح ایلمنیت جذب می شوند. به نظر می رسد که بعد از پیش عمل آوری، Fe^{3+} ویامهای فعال آهن در سطح ایلمنیت و در پالپ اغلب از نوع Fe^{3+} Fe^{3+} ورOH) Fe^{3+} و Fe^{2+} (FeOH²⁺ $FeOH^{2+}$ و $FeO(OH)^+$ است که می توانند باعث جذب یونهای اولئات و تشکیل لایه آب گریز اولئات آهن (III) در سطح ایلمنیت مطح ایلمنیت دلیل بالا بودن جذب کلکتور کانی مطح ایلمنیت موند. همچنین دلیل بالا بودن جذب کلکتور کانی الیوین – پیروکسن قبل از انحلال سطحی فعالیت یونهای کلسیم سطح این کلی و میزم و همچنین آهن از انحلال سطحی فعالیت یونهای کلسیم سطح این کانی دلیل کاهش جذب کلکتور بوده است. به نظر می رسد بعد از انحلال سطحی این کانی دلیل کاهش جذب کلکتور بوده است. همچنین جذب سطح این کانی دلیل کاهش جذب کلکتور بوده است. همچنین جذب نیز با نتایج قبلی مطابقت بسیار مطلوبی دارد [-17]

نتایج نشان داد ۸ دقیقه ابتدایی فرآیند جذب نقش بسیار مهمی در سینتیک جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانیهای مورد نظر قبل و بعد از پیش عملآوری داشته است به طوری که برای همه کانیها بعد از ۸ دقیقه میزان افزایش کلکتور بسیار اندک بوده است. نتایج نشان داد که جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانیها قبل و بعد از انحلال سطحی در دو مرحله اتفاق میافتد که مرحله اول دارای سرعت بسیاری بالایی بوده به طوریکه در مدت زمان ۸ دقیقه مقدار کلکتور بسیار زیادی جذب سطح کانی شده است. در مرحله دوم نرخ جذب کلکتور کاهش یافته است به طوریکه پس از ۱۵ دقیقه میزان جذب به تعادل نسبی رسیده است.

به عبارت دیگر، با افزایش زمان تا ۸ دقیقه چگالی جذب کلکتور برای هر چهار کانی افزایش یافته و پس از ۱۵ دقیقه مقدار آن افزایش ناچیزی داشته است. در شرایط یکسان قبل و بعد از انحلال سطحی، مقدار جذب کلکتور برای کانی ایلمنیت بیشتر از کانیهای الیوین – پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و کوارتز بوده است. نتایج نشان داد که بعد از انحلال سطحی نه تنها چگالی جذب کانی ایلمنیت افزایش یافت بلکه چگالی جذب کانیهای گانگ الیوین – پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و کوارتز کاهش یافته است. نتایج نشان داد که افزایش بازیابی فلوتاسیون در مدت زمان ۳ و ۵ دقیقه برای نمونههای قبل و بعد از انحلال سطحی مطابقت مناسبی با نتایج جذب کلکتور بر سطح جدول ۳. نتایج برازش مدلهای سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بر داده های جذب کلکتور بر روی کانیهای ایلمنیت، الیوین – پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی (دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و غلظت اولیه کلکتور ^۱-۱۰ × ۳/۶۵ مولار)

Table 3.The results of Pseudo-first order and Pseudo-second order kinetic models fitting on collector adsorption data for Ilmenite, Olivine-Pyroxene, Tremolite-Clinochlore and Quartz minerals before and after surface dissolution (Temperature=25 C and initial Collector concentration= $3.65^{*}10^{-4}$ M)

	شبه مرتبه دو	شبه مرتبه اول			مدل سینتیکی		
]	К۲	Kı	Sı	R۲	پارامترها	کانیھا	
۸ ۰/۰	٣/٨٥٩٣	•/•••١٧	1/931	• /YA	قبل	11	
۹ ۰/۰	۷/۴۴۰۷	•/•••١٩	۱/۳۱۳	•/94	بعد	ايلمىيت	
۶ ۰/۰	۶/۳۳۲۰	•/•••٢١	1/047	۰/٨۶	قبل	. 5 . 11	
۹ ۰/۰	۵/۰۳۴۱	•/•••74	۱/•۶۱	۰/۸۱	بعد	اليوين – پيرو دسن	
۰/۰۰	۷/۳۰۹۸	•/•••٩٧	۱۷/۹	٠/٨۵	قبل		
۵ ۰/۰	۶/۲۲۳	•/•••٢۵	٠/٨٩٧	۰/۷۶	بعد	ىرموليت – تلينو تلر	
۷ ۰/۰	۷/۷۷۴	•/•••١٧	1/181	۰/۸۱	قبل		
۶ ۰/۰	٧/٣٧ ١	•/•••١٧	1/184	۰/۸۴	بعد	حواريز	

۴–۳–سینتیک جذب کلکتور

سینتیک جذب سطحی بیانگر سرعت جذب عناصر یا یونها (کلکتور) از فاز محلول بر روی فاز جامد (کانی) است. بطور کلی سرعت واکنش جذب به پارامترهای دما، فشار و غلظت وابسته است. پارامتر فشار فقط در گازها مطرح است. مدلهای سینتیکی مختلفی درمورد جذب سطحی یون از محلول توسعه یافتهاند. در این تحقیق به منظور بررسی سینتیک فرآیند جذب کلکتور بر روی کانیها از مدلهای سینتیکی شبه مرتبه اول (لاگرگرین) و شبه مرتبه دوم [۳۲ و ۳۲] مطابق روابط ۶ و ۷ استفاده شد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_l}{2.303}t \tag{(8)}$$

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2}q_{e}^{2}} + \frac{1}{q_{e}}t$$
(Y)

در این روابط، q_e ؛ مقدار جذب در زمان تعادل (مول بر گرم)، q_i ، مقدار جذب در زمان تعادل (مول بر گرم)، q_i مقدار جذب در زمان t (مول بر گرم)، K_1 : ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم t (گرم اول لاگرگرین (بر دقیقه)، K_2 : ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم t (گرم بر مول دقیقه) و t : زمان (دقیقه) است.

همانطور که از مقدار ضریب همبستگی این دو مدل مشخص است، بهترین برازش بر روی دادههای آزمایشگاهی مربوط به مدل سینتیک جذب شبه مرتبه دو با مقدار ۰/۹۹۹ است. پیروی فرآیند از این مدل نشان دهنده کنترل سرعت فرآیند از طریق جذب شیمیایی

است که شامل نیروهای والانس ناشی از به اشتراک گذاشتن و یا تبادل الکترون بین کلکتور و یونهای سطح است. از داده های جدول ۳می توان دریافت که مقدار K_2 برای ایلمنیت عمل آوری شده بیشتر از ایلمنیت اولیه است که این نشاندهنده سرعت بالای جذب یونهای کلکتور توسط این کانی نسبت به حالت قبل از عمل آوری است. همچنین مقدار ثابت سینتیک برای کانیهای گانگ بعد از پیش عمل آوری کاهش پیدا کرده است که نشان میدهد سطح این کانی ها بعد از عمل آوری نسبت به جذب یونهای کلکتور واکنش ندتری دارد. بنابراین می توان دریافت که فرآیند انحلال سطحی آن در سطح کانیهای گانگ میشود بلکه این فرآیند باعث بهبود سینتیک جذب کلکتور بر سطح ایلمنیت و کاهش آن بر سطح بر روی کانیها قبل و بعد از انحلال سطحی مطابق رابطه ۸ مورد بر رسی قرار گرفت.

$$H = K_2 \times q_e^2 \tag{A}$$

که در آن q_e غلظت تعادلی (مول بر گرم)، K_2 ثابت سینتیک (مول بر گرم)، q_e ثابت سینتیک (مول بر گرم دقیقه) و H نرخ جذب اولیه (مول بر گرم دقیقه) است. نتایج جدول ۴ به دست آمده نشان داد که انحلال سطحی باعث بهبود مقدار نرخ اولیه جذب کلکتور برای ایلمنیت و همچنین باعث کاهش

جدول ۴. نرخ اولیه جذب بر روی کانی های ایلمنیت، الیوین – پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و کوار تز قبل و بعد از انحلال سطحی (دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و غلظت اولیه کلکتور ^۲-۱۰ × ۳/۶۵ مولار)

نرخ جذب اوليه H	ثابت سینتیک K۲	غلظت تعادلی q _e		پارامترها
(مول بر گرم دقيقه)	(مول بر گرم دقیقه)	(مول بر گرم)		
۰/۰ ۱۸۳	٣/٨٥٩٣	۰/۰ ۹۳	قبل	··· 1.1
۰/۰۹۴۳	٧/46•٧	۰/۱۰۵	بعد	ايلمىيت
۰/۰۳۱۶	۶/۳۳۲۰	۰/۰ ۷ ۰۶	قبل	
۰/۰ ۱۸۳	۵/۰۳۴۱	۰/۰۶۰۳	بعد	اليوين – پيرو نسن
۰/۰۱۲۳	٧/٣٠٩٨	٠/٠۴٠٩	قبل	
۰/۰۰۸۶	۶/۲۲۳	•/•٣٧٣	بعد	ىرموليت – كلينو كلر
۰/۰۲۲۳	۷/۷۷۴	•/•۵۳۶	قبل	15
٠/• ١٩۵	٧/٣٧ ١	•/•۵١۴	بعد	توارير

Table 4.Initial adsorption rate on the for Ilmenite, Olivine-Pyroxene, Tremolite-Clinochlore and Quartz minerals before and after surface dissolution (Temperature=25 C and initial Collector concentration= 3.65*10⁻⁴ M)

آن برای کانیهای گانگ شده است.

۵-۳-مورفولوژی

مورفولوژی ایلمنیت، الیوین – پیروکسن، ترمولیت – کلینوکلر و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶-الف تا ز و یکنواخت تر از ذرات بدون عمل آوری شده است. انحلال سطحی، علاوه بر اکسیداسیون ⁺⁴Fe به ⁺³Fe، باعث تمیز شدن سطوح خارجی و نیز داخلی در محل شکاف های موجود در ذرات ایلمنیت می شود. این عامل باعث افزایش سایت های فعال در سطح کانی جهت واکنش با کلکتور سدیم اولئات می شود. در مورد کانیهای الیوین رواکنش با کلکتور سدیم اولئات می شود. در مورد کانیهای الیوین نزرات می گردد [۲۵ و ۲۴]. پیش عملآوری نه تنها باعث افزایش ذرات می گردد این کانیها میشود بلکه با انحلال کاتیونهای فعال نرین سطحی از جذب کلکتور بر سطح این کانیها نیز جلوگیری میکند.

۶-۳-زمان بهينه فلوتاسيون

به منظور دستیابی به عیار کنسانتره مطلوب، بایستی فرآیند

فلوتاسیون در مدت زمان مشخصی انجام گیرد به طوریکه کارایی جدایش بیشترین مقدار را داشته باشد [۱۷]. در بیشترین مقدار کارایی جدایش، سرعت بازیابی کانی با ارزش به کنسانتره برابر با بازیابی کانی گانگ به کنسانتره است و در زمانهای بیشتر از زمان بهینه فلوتاسیون، گانگ سرعت فلوتاسیون بیشتری نسبت به کانی با ارزش دارد [۳۵–۳۷]. زمان بهینه فلوتاسیون [۱۷] با استفاده از رابطه ۹ قابل محاسبه است:

$$t_{opt} = \frac{\ln \left[\frac{(R_{ov} \times k_v)_{Valuable}}{(R_{og} \times k_g)_{Gangue}} \right]}{k_v - k_g}$$
(9)

که در آن $(R_{\infty})_{g}$ و $(R_{\infty})_{g}$ به ترتیب بازیابی در زمان بینهایت کانی بالرزش و کانی گانگ، k_{g} و k_{g} به ترتیب ثابت سینتیک فلوتاسیون کانی بالرزش و کانی گانگ و t_{opt} زمان بهینه فلوتاسیون است

مقایسه زمان بهینه محاسبه شده برای فلوتاسیون کانی ایلمنیت خالص در حضور گانگهای مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که بعد از انحلال سطحی زمان بهینه فلوتاسیون برای نمونههای ایلمنیت+ (الیوین – پیروکسن) و ایلمنیت+ (ترمولیت – کلینوکلر) به ترتیب از ۷/۱ به ۱۶/۱ دقیقه و از ۸/۲۵ به ۱۰/۵۱ دقیقه افزایش یافته است در حالیکه برای نمونه ایلمنیت + کوارتز این مقدار



شكل ۶. مورفولوژى ايلمنيت (الف-ب)، اليوين-پيروكسن (ج-د)، ترموليت كلينوكلر (و-ه) و كوارتز (ر-ز) قبل و بعد از انحلال سطحى Fig. 6.Morphology of a-b) Ilmenite, c-d) Olivine-Pyroxene, e-f) Tremolite-Clinochlore and g-h) Quartz minerals before and after surface dissolution



شكل ٧. زمان بهينه فلوتاسيون كانى ايلمنيت از كانىهاى اليوين – پيروكسن، ترموليت – كلينوكلر و كوارتز فبل و بعد از انحلال سطحى Fig. 7.Optimum time of flotation for ilmenite from Olivine-Pyroxene, Tremolite-Clinochlore and Quartz minerals before and after surface dissolution

 $H_2C_2O_4 \longleftrightarrow H^+ + HC_2O_4^-$, $K_{a_1} = 5.378*10^{-2}$ (1.)

$$HC_2O_4^- \longleftrightarrow H^+ + C_2O_4^{2-}$$
, $K_{a_2} = 5.42 * 10^{-5}$ (11)

پس از آن اسید اگزالیک از طریق چرخه اکسیداسیون-احیا و تبدیل آهن فرو به آهن فریک موجب بهبود قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت میشود [۳۸]. از طرف دیگر با توجه به اینکه کانیهای گانگ الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز دارای یونهای فلزی سطحی کلسیم Ca، منیزیم Mg، آلومینیوم Al و آهن Fe هستند که در مجاورت اسید این یونها از سطح این کانیها حذف میشوند. از آنجایی که یونهای هیدروکسیل این فلزات در PH مورد نظر تمایل به واکنش با کلکتورهای آنیونی نظیر اولئات دارند بنابراین به عنوان سایتهای فعال در سطوح کانیهای گانگ عمل میکنند. این فرآیند باعث افزایش بازیابی فلوتاسیون این کانیها نسبت به کانی از انحلال سطحی عملا فعالیت سطحی این کانیها نسبت به کانی ایلمنیت کمتر می شود و باعث کاهش بازیابی این کانیها به علت کاهش میزان جذب کلکتور شده است.

در محلول های اسیدی و یا قلیایی ضعیف (۸–۵pH)، یون های تیتانیم عمدتاً به صورت $Ti(OH)_4$ هستند در حالیکه یونهای آهن pH به صورت $FeOH^2$ و جود دارند. در این محدوده از

از ۹/۴۳ به ۹/۶۴ دقیقه کاهش یافته است. این افزایش و کاهش زمان بهینه فلوتاسیون بعد از انحلال سطحی میتواند به دلیل تغییر مقادیر بازیابی زمان بینهایت و ثابت سینتیک برای کانیهای موردنظر باشد. در فلوتاسیون ایلمنیت در حضور کانیهای گانگ الیوین – پیروکسن و ترمولیت – کلینوکلر علاوه بر افزایش مقادیر پارامترهای سینتیکی برای ایلمنیت، این پارامترها در مورد کانیهای گانگ کاهش یافتهاند که برآیند آن موجب افزایش زمان بهینه فلوتاسیون است. به بیان دیگر، زمان بهینه فلوتاسیون با مقدار اندیس انتخابی (البته لگاریتم طبیعی اندیس انتخابی) رابطه مستقیم و با تفاضل ثابت سینتیک کانیهای باارزش و گانگ رابطه معکوس دارد.

۴–نتیجه گیری

به دلیل قابلیت انحلال کانیها، یونهای شبکه کانی می تواند طی شناورسازی از سطح کانی به داخل پالپ منتقل شود. انحلال سطحی از دو دیدگاه جدایش کانیها توسط شناورسازی را تحت تاثیر قرار میدهد. یکی تغییرات توزیع و وضعیت عناصر در سطح کانیهاست که بر خواص سطحی کانی موثر است و دیگری ورود یونها به فاز مایع است که منجر به تغییر شیمی محیط شناورسازی می شود [۳۸]. در فرآیند انحلال سطحی توسط اسید اگزالیک، این اسید به صورت روابط ۱۰ و ۱۱ طی دو مرحله تفکیک می شود:



pH شکل ۸. الف) یون های فلزی موجود در سطح ایلمنیت [۱۹] ب) یونهای کلکتور [۴] در محدوده های مختلف Fig. 8.a)Presence of metal ions on the ilmenite surface, b)collector ions in various pH ranges



[14] (ب) Fe^{*+} شکل ۹. دیاگرام لگاریتمی غلظت برای ۲۰^{+*}×۱ مول Fe^{+} (الف) و Fe^{+} (ب) Fig. 9.Logarithmic diagram of concentration for 10^{-4} M of a)Fe²⁺ b)Fe³⁺

و Mg^{2+} و Mg^{2+} در شکل ۱۰ نشان داده شده است [۳۹]. فلوتاسیون Fe^{2+} این کانیها در Hهای کمتر از ۸ (۵ تا ۸) به حضور گونه های Fe^{2+} و $FeOH^+$ مربوط است که می توانند با یون های اولئات واکنش دهند. پائین بودن مقدار بازیابی فلوتاسیون کانی ترمولیت-کلینوکلر و کوارتز در مقایسه با ایلمنیت و اولیوین-پیروکسن در این محدوده از PH می تواند ناشی از کم بودن مقدار آهن در این کانی باشد. در مورد هر سه نوع کانی، بازیابی فلوتاسیون در PHهای قلیایی یک مورد هر سه نوع کانی راحی می تواند ناشی از این معدود مورد این کانی باشد. در این کانی باشد. در این کانی باشد. در مورد کاهشی را طی می کند. این موضوع می تواند ناشی از اشغال

کمپلکس هیدروکسیل تیتانیم بسیار پایدار هستند و فقط یون های Fe²⁺ و FeOH⁺ به عنوان سایت های فعال برای جذب یون های اولئات عمل می کنند و بازیابی ماکزیمم ایلمنیت در این محدوده از pH به علت تشکیل ترکیبات اولئات آهن است (شکل ۸).

رفتار کانیهای گانگ اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر را نیز می توان براساس دیاگرام های توزیع گونه های Fe²⁺ ،Fe²⁺ و Ca²⁺ که از کاتیون های مهم تشکیل دهنده این کانیها هستند، مورد ارزیابی قرار داد. دیاگرام های توزیع گونه های Fe²⁺ در شکل ۹



(اج) (ح) العارية (ج) Mg^{۲+} مول Mg⁷⁺ مول Ca⁷⁺ (ج) و Fig. 10.Logarithmic diagram of concentration for 10⁻⁴M of a)Mg²⁺ b)Ca²⁺

سایت های فعال در سطح کانیها توسط یون های -OH باشد که در این محدوده از pH جهت جذب در سطح کانی (صفحه هلمهولتز) شدیدا در رقابت با یون های اولئات هستند. البته این روند کاهشی در مورد کانیهای گانگ به دلیل مقدار بالای منیزیم و کلسیم و امکان تشکیل ترکیبات اولئات آنها با شیب ملایم تری اتفاق می افتد.

نتایج کلی این تحقیق را میتوان به صورت زیر ارائه کرد:

-نتایج نشان داد بازیابی ایلمنیت در حضور هر سه کانی بعد از انحلال سطحی افزایش یافته است درحالیکه بازیابی کانی گانگ ترمولیت-کلینوکلر بعد از انحلال سطحی کاهش چشمگیری داشته است.

-برازش مدل سینتیکی مرتبه اول بر روی دادههای آزمایشگاهی قبل و بعد از انحلال سطحی نشان دهنده مطابقت بسیار مناسب این مدل بود.

انحلال سطحی باعث افزایش مقدار بازیابی در زمان بینهایت برای کانی ایلمنیت در حضور کوارتز از ۸۲/۱ به ۹۲/۲ درصد و همچنین افزایش مقدار ثابت سینتیک از ۰/۵۸۳ به ۰/۶۱بر دقیقه شد.

-انحلال سطحی باعث افزایش مقدار بازیابی در زمان بینهایت برای کانی ایلمنیت در حضور ترمولیت - کلینوکلر از ۷۶/۹ به ۸۵/۲ درصد و همچنین باعث افزایش مقدار ثابت سینتیک از ۰/۵۰۴ به ۰/۵۳۷ بر دقیقه شد.

انحلال سطحی باعث کاهش مقادیر بازیابی در زمان بینهایت و ثابت سینتیک درمورد کانیهای گانگ شده است.

-بعد از انحلال سطحی زمان بهینه فلوتاسیون برای نمونههای ایلمنیت + (الیوین – پیروکسن) و ایلمنیت + (ترمولیت – کلینوکلر) به ترتیب از ۷/۱ به ۱۶/۱ دقیقه و از ۸/۲۵ به ۱۰/۵۱ دقیقه افزایش یافته است در حالیکه برای نمونه ایلمنیت+کوارتز این مقدار از ۹/۴۳ به ۸/۶۴ دقیقه کاهش یافته است.

-بررسی اندیس انتخابی سینتیکی بعد از انحلال سطحی نشان داد که این پارامتر برای نمونههای ایلمنیت + (الیوین- پیروکسن) و ایلمنیت + (ترمولیت - کلینوکلر) و ایلمنیت+کوارتز به بترتیب از ۱/۲۸ به ۱/۹۸، از ۱/۴۲ به ۲/۰۲ و از ۳/۵۵ به ۳/۵۸ افزایش یافته است.

بررسی سینتیک جذب کلکتور و نرخ اولیه جذب کلکتور بر روی کانیها قبل و بعد از انحلال سطحی نشان داد که بعد از انحلال سطحی این دو پارامتر برای ایلمنیت بهبود یافته است، درحالیکه این مقادیر برای کانیهای گانگ کاهش یافته است.

مراجع

- S.Y. Cho, S.J. Kim, T.Y. Kim, H. Moon, S.J. Kim, Adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dinitrophenol in a fixed bed adsorber, Korean Journal of Chemical Engineering, 20(2) (2003) 365-374.
- [2] P.E.N. B. eslami, E. Ghasemi, H. Azizi, M. Karabi, Investigation about adsorption of Cd ion from Aqouse solution by Nanocomposite based on Chitosan/ Nano

- [15] X. Bu, G. Xie, Y. Chen, C. Ni, The order of kinetic models in coal fines flotation, International Journal of Coal Preparation and Utilization, 37(3) (2017) 113-123.
- [16] D. Brown, H. Smith, The flotation of coal as a rate process, Trans. AIME, 113 (1954) 1001.
- [17] E. Cilek, Estimation of flotation kinetic parameters by considering interactions of the operating variables, Minerals Engineering, 17(1) (2004) 81-85.
- [18] O.S. Nuri, E. Allahkarami, A. Abdollahzadeh, Modeling and Optimization of SE and SI of Copper Flotation via Hybrid GA–ANN, Transactions of the Indian Institute of Metals, 70(9) (2017) 2255-2263.
- [19] X. Fan, K.E. Waters, N.A. Rowson, D.J. Parker, Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment, Journal of colloid and interface science, 329(1) (2009) 167-172.
- [20] X. Fan, N. Rowson, The effect of Pb (NO3) 2 on ilmenite flotation, Minerals Engineering, 13(2) (2000) 205--215.
- [21] X.-f. Fan, N. Rowson, Fundamental investigation of microwave pretreatment on the flotation of massive ilmenite ores, Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 8(1-2) (2000) 167-182.
- [22] A.S. M. Maleki Moghadam, H. Haji Amin Shirazi, Investigation about Surface activating and acid treatment in ilmenite recovery, Journal of Chemistry and chemistry engineering, 1(31) (1391) 81-88.
- [23] W. Sutton, M. Brooks, I. Chabinsky, Microwave processing of materials, Pittsburgh, PA (USA); Materials Research Society, 1988.
- [24] Y.-g. Zhu, G.-f. Zhang, Q.-m. Feng, D.-c. Yan, W.-q. Wang, Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanaugite, Transactions of nonferrous metals society of china, 21(5) (2011) 1149-1154.
- [25] P.S. Parapari, M. Irannajad, A. Mehdilo, Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method, Minerals Engineering, 92 (2016) 160-167.
- [26] S. Bulatovic, Flotation of titanium minerals, in, Elsevier Amsterdam, 2010, pp. 175-207.
- [27] R. Zheng, Z. Ren, H. Gao, Y. Qian, Flotation behavior of different colored fluorites using sodium oleate as a

Graphen Modified by TriEtylAmyl, Journal of Chemistry and chemistry emgineering, 2(63) (1396) 115-125.

- [3] P. Somasundaran, Physico-chemical aspects of adsorption of surface active agents on minerals, Croatica Chemica Acta, 52(2) (1979) 67-86.
- [4] P. Somasundaran, D. Wang, Solution chemistry: minerals and reagents, Elsevier, 2006.
- [5] B. Rezai, Flotation Technology, Nahre Danesh Publishing, Tehran, 1394.
- [6] A. Omar, E. Azzam, Relation between adsorption of some anionic surfactants on barite and solution/air interfaces, Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 35(8) (2003) 709-713.
- [7] R. Wick, P. Walde, P.L. Luisi, Light microscopic investigations of the autocatalytic self-reproduction of giant vesicles, Journal of the American Chemical Society, 4(117)(1995) 1435-1436.
- [8] B.A. Wills, J. Finch, Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, Butterworth-Heinemann, 2015.
- [9] J. Drzymała, Mineral processing: foundations of theory and practice of minerallurgy, University of Technology, 2007.
- [10] A.M. M. Brozek, Wydaw, in, Insty. Gospo. Suro. Mine. i Ene, 2009.
- [11] O. Guven, M.S. Celik, J.W. Drelich, Flotation of methylated roughened glass particles and analysis of particle–bubble energy barrier, Minerals Engineering, 79 (2015) 125-132.
- [12] P.N. A. Bakalarz, M. Duchnowska, A. Konieczny, E. Kasinska-Pilut, W. Pawlos, R. Kaleta, P.B. Kowalczuk, J. Drzymala, A. Luszczkiewicz, Czasopismo CUPRUM, 2(75) (2015).
- [13] Y. Xing, X. Gui, J. Liu, Y. Cao, Y. Zhang, S. Li, Flotation behavior of hard-to-separate and high-ash fine coal, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52 (2016).
- [14] M. Gharai, R. Venugopal, Modeling of flotation process—an overview of different approaches, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 37(2) (2016) 120-133.

pH, and thermodynamic effects, Water Resources and Industry, 4 (2013) 32-50.

- [34] P.S. Parapari, M. Irannajad, A. Mehdilo, Effect of acid surface dissolution pretreatment on the selective flotation of ilmenite from olivine and pyroxene, International Journal of Mineral Processing, 167 (2017) 49-60.
- [35] G.E. Agar, Simulation in mineral processing, in: Mineral Processing Design, Springer, 1987, pp. 268-287.
- [36] B. Wills, T. Napier-Munn, Mineral Processing Technology, Butterowrth, Heinemann, Oxford, edn, 6 (1997) 284-316.
- [37] G. Agar, J. Chia, L. Requis-c, Flotation rate measurements to optimize an operating circuit, Minerals Engineering, 11(4) (1998) 347-360.
- [38] S. Ilhan, A. Kalpakli, C. Kahruman, I. Yusufoglu, The investigation of dissolution behavior of gangue materials during the dissolution of scheelite concentrate in oxalic acid solution, Hydrometallurgy, 136 (2013) 15-26.
- [39] M.Abdollahi, Flotation chemistry, jahad daneshghahi Taarbiat Modarres, Amirkabir unit, 1382.

collector, Minerals, 7(9) (2017) 159.

- [28] R. Sripriya, P. Rao, B.R. Choudhury, Optimisation of operating variables of fine coal flotation using a combination of modified flotation parameters and statistical techniques, International Journal of Mineral Processing, 68(1-4) (2003) 109-127.
- [29] G. Agar, B. TJ, Optimizing the design of flotation circuits, (1980)
- [30] M. Xu, Modified flotation rate constant and selectivity index, Minerals Engineering, 11(3) (1998) 271-278.
- [31] .K. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Sven. Vetenskapsakad. Handingarl, 24 (1898) 1-39.
- [32] Y.-S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, Journal of hazardous materials, 136(3) (2006) 681-689.
- [33] D. Guerra, I. Mello, R. Resende, R. Silva, Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb2+ adsorption: Equilibrium, kinetic,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم O. Salmani Nuri, M. Irannajad, A. Mehdilo, Impact of surface dissolution on flotation kinetics and kinetics of collector adsorption on ilmenite ore, Amirkabir J. Civil Eng., 52(6) (2020) 1469-1484.

DOI: 10.22060/ceej.2019.15399.5909

