



بررسی مکانیزم تاثیر غلظت کلکتور در جدایش انتخابی گالیم از روی به روش فلوتاسیون یونی

زهرا بهری^۱، بهرام رضایی^{۱*}، الهه کوثری^۲

^۱ دانشکده‌ی مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۲ گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۵ آذر ۱۳۹۵
بازنگری: ۱۷ فروردین ۱۳۹۵
پذیرش: ۱۹ مرداد ۱۳۹۵
ارائه آنلاین: ۲۷ مرداد ۱۳۹۷

کلمات کلیدی:

فلوتاسیون یونی
یون گالیم
جدایش انتخابی
روش هدایت سنجی

چکیده: عنصر روی از جمله ناخالصی موجود در محلول‌های اسیدی در منابع گالیم است که در این تحقیق جدایش انتخابی گالیم از روی به روش فلوتاسیون یونی مطالعه شد. با توجه به اینکه غلظت کلکتور از جمله پارامترهای عملیاتی تاثیرگذار بر فرایند فلوتاسیون یونی است، مکانیزم تاثیر غلظت کلکتور سدیم دو دسیل سولفات در جدایش انتخابی یون گالیم از یون روی در $\text{pH}=2$ بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت کلکتور، تعاملات الکترواستاتیکی بین گالیم و سر آنیونی از سدیم دو دسیل سولفات افزایش می‌یابد و منجر به تشکیل کمپلکس‌های نامحلول (سابلت) می‌شود. مکانیزم رفتار و مشخصات کمپلکس‌های نامحلول با استفاده از آنالیزهای اسپکتروفتومتری، هدایت الکتریکی، پراکندگی نور دینامیکی و میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد. نتایج آنالیزها نشان داد که متوسط اندازه کمپلکس‌های نامحلول ناشی از افزایش غلظت کلکتور بر ضریب انتخابی گالیم نسبت به آلومینیم تاثیر دارد. با افزایش غلظت کلکتور، متوسط اندازه کمپلکس‌های نامحلول کاهش می‌یابد و منجر به حمل یون‌های روی بیشتر به فاز کف و کاهش ضریب انتخابی گالیم می‌شود. جدایش انتخابی بهینه گالیم از یون روی در غلظت هم مولار از دو یون ($1/5 \times 10^{-4} \text{ M}$) در غلظت $4/5 \times 10^{-4} \text{ M}$ از سدیم دو دسیل سولفات بدست آمد.

۱- مقدمه

یونی از سال ۱۹۶۰ توسط سبیا^۴ به عنوان یک فرایند جداسازی شناخته شده است. فلوتاسیون یونی به علت مزایایی مانند، سادگی، نیاز به انرژی کم، اقتصادی، عملکرد جداسازی خوب ($<95\%$) برای غلظت‌های کم (mol/l) 10^{-6} - 10^{-4})، انعطاف‌پذیری تجهیزات، یک روش موثر و منحصر بفرد برای بازیابی عناصر با ارزش از محلول‌های رقیق است [۹]. با توجه به اینکه روش فلوتاسیون یونی^۵ برای محلول‌های خیلی رقیق از یون‌ها (غلظت‌های کم) قابل اجرا است و با توجه به اینکه غلظت گالیم در محلول منابع خیلی کم است، بنابراین احتمالاً روش فلوتاسیون یونی نسبت به روش‌های دیگر مقدم‌تر است. در این مطالعه به دلیل اینکه عنصر روی از جمله ناخالصی موجود در محلول‌های اسیدی در منابع گالیم است، استخراج انتخابی گالیم از روی با استفاده از سدیم دو دسیل سولفات (کلکتور) به روش فلوتاسیون یونی بررسی شد. در فرایند فلوتاسیون یونی، ابتدا محلول هموزن (همگن) است و بعد از اضافه کردن یک ماده سطح‌فعال با بار مخالف یون، هتروژن (ناهمگن) می‌شود. بنابراین به علت واکنش بین ماده سطح‌فعال و یون، کمپلکس‌های نامحلول (سابلت^۶) تشکیل می‌شود که این کمپلکس‌های نامحلول با اتصال به سطح حباب هوا به فاز کف انتقال پیدا می‌کنند [۱۰].

گالیم یک عنصر فلزی در گروه ۱۳ از جدول مندلیف است. این عنصر در سال ۱۸۷۵ توسط یک شیمی‌دان فرانسوی به نام پائول-ایمیل لکو^۱ کشف شد [۱]. این عنصر کاربرد وسیعی در صنعت الکترونیک دارد. گالیم همراه با آرسنیک (گالیم آرسنید) به عنوان نیمه هادی در سلول‌های فتوولتائیک^۲، سوپر کامپیوتر، دیویدهای لیزری^۳، دستگاه‌های مایکروویو، دی‌وی-دی‌ها، سلول‌های خورشیدی و دستگاه‌های الکترونیک دیگر استفاده شده است [۲]. ایزوتوپ (Ga^{67}) از گالیم در پزشکی هسته‌ای برای اسکن بیماران استفاده شده است. اهمیتی از اسکن گالیم به علت توانایی آن در تشخیص تومور است. همچنین ایزوتوبی از گالیم برای تسکین درد استخوان آسیب دیده استفاده شده است [۳]. معمولاً گالیم به عنوان محصول ثانویه از بوکسیت (جهت تولید آلومینیم) و اسفالریت (جهت تولید روی) بازیابی شده است. از جمله منابع دیگر گالیم خاکستر زغال (که شامل 100 ppm از یون گالیم است) و قراضه‌های صنعت الکترونیک است [۴-۸]. در این تحقیق استخراج انتخابی یون گالیم از یون روی به روش فلوتاسیون یونی بررسی شد. فلوتاسیون

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: rezai@aut.ac.ir

4 Seba
5 Ion Floitation
6 Sublate

1 Paul – Emile Lecoq de Boisbaudran
2 Photovoltaic Cells
3 Laser Diode

هوا آغاز شد و کف به مدت ۱۰ دقیقه جمع‌آوری شد. بعد از فلوتاسیون، برای جلوگیری از رسوب یون، محلول باقی‌مانده در سلول توسط محلول ۱ تا ۳ مولار HCl اسیدی شد و سپس غلظت یون‌های باقی‌مانده در سلول توسط آنالیز ICP-OES^۶ اندازه‌گیری شد. رسوبات جدا شده دو بار توسط آب مقطر شسته و در دمای اتاق خشک شد و سپس آنالیز میکروسکوپ الکترونی^۷ (SEM) بر روی نمونه‌ها انجام شد. درصد حذف یون‌ها بر طبق رابطه زیر محاسبه شد [۲۰]:

$$R(\%) = [1 - (C / C_0)] \times 100 \quad (1)$$

که C غلظت یون باقی‌مانده در محلول در طول آزمایش است و C₀ غلظت ابتدایی از یون در محلول خوراک است. در تست‌ها غلظت یون‌های (روی و گالیم) یکسان و ثابت (M × 10^{-۴} × ۱/۵) در نظر گرفته شد. ضریب انتخابی مربوط به تبادل یونی از رابطه زیر محاسبه شد [۲۱]:

$$K_X^{Ycharge} = \frac{R_1}{R_2} \quad (2)$$

که K_X^{Ycharge} ضریب انتخابی بار ظاهری، R_۱ و R_۲ درصد حذف یون‌های گالیم و روی به ترتیب است.

۲-۲- اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری

تعامل بین یون گالیم و سدیم دو دسیل سولفات توسط روش اسپکتروفتومتری در غلظت M × 10^{-۴} × ۱/۵ از سدیم دو دسیل سولفات مطالعه شد. محلولی با M × 10^{-۴} × ۱/۵ از گالیم آماده و بعد از اضافه کردن سدیم دو دسیل سولفات به محلول، طیف جذب الکترونی از محلول توسط روش اسپکتروفتومتری لامبدا^۸ ۴۵ ثبت شد.

۲-۳- اندازه‌گیری هدایت الکتریکی

تکنیک اندازه‌گیری هدایت الکتریکی با هدایت سنج مدل جن وی^۹ ۴۵۱۰ مطالعه شد. یک محلول ۰/۰۱ نرمال از کلرید پتاسیم^{۱۰} با رسانایی ۱۴۱۳ میکروموس برای کالیبره کردن واحد و سلول هدایت سنج آماده شد و سپس هدایت الکتریکی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. ۲۲ نمونه ۲۰ ml حاوی ۱ mM گالیم در محدوده غلظت ۱۰-۱ mM از سدیم دو دسیل سولفات در pH=۲ آماده‌سازی شد و سپس ده دقیقه بعد از اضافه کردن سدیم دو دسیل سولفات به هر محلول، هدایت الکتریکی همه نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

با توجه به انحلال‌پذیری محصول یون-کلکتور، یک یا بیش از چندین مکانیزم در طول عملیات فلوتاسیون یونی رخ می‌دهد. برای مثال اگر واکنش بین گونه‌های کاتیون یا آنیون (کالیجند^۱) با ماده سطح‌فعال یک جفت یون یا کمپلکس محلول تشکیل شود، فرایند جزء به جزء کف^۲ (فلوتاسیون یونی همگن) نامیده می‌شود [۱۰ و ۱۱]. اگر کالیجند ابتدا توسط یک یون غیر فعال سطح (عامل رسوب) یا با تغییر pH رسوب کند و سپس ذرات رسوب توسط ماده سطح‌فعال شناور و به فاز کف حمل شود فرایند فلوتاسیون رسوبی نامیده می‌شود [۱۲-۱۰]. بطور کلی نوع فرایندها توسط سینتیک حذف و انحلال‌پذیری از محصول کلکتور-کالیجند شناسایی می‌شود. مطالعه محققان نشان داده است که تعدادی پارامترهای عملیاتی و هیدرودینامیکی مانند، نیزوی یونی، غلظت یون، pH محلول، غلظت کلکتور، نرخ هوادهی و غیره بر اجرای فلوتاسیون یونی تاثیر می‌گذارند شکل ۱.

مطالعات قبلی ما نشان داد که ضریب انتخابی یون گالیم نسبت به یون روی به روش فلوتاسیون یونی در غلظت ثابت سدیم دو دسیل سولفات در pH=۲ بیشترین مقدار است [۱۹]. در این مطالعه با توجه به اینکه غلظت کلکتور از جمله پارامترهای عملیاتی تاثیرگذار بر فرایند فلوتاسیون یونی است، مکانیزم تاثیر افزایش غلظت کلکتور سدیم دو دسیل سولفات در جدایش انتخابی گالیم از یون روی در pH=۲ بررسی شد. مکانیزم و رفتار تاثیر افزایش غلظت کلکتور در جدایش انتخابی گالیم از یون روی با استفاده از آنالیزهای اسپکتروفتومتری، هدایت الکتریکی، پراکندگی نور دینامیکی و میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده‌سازی نمونه و معرف‌ها

نیترات گالیم^۲ و نیترات روی^۴ از مرک خریده شد. سدیم دو دسیل سولفات (مرک ۹۸٪) به عنوان کلکتور و کف‌ساز خریده شد. از هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک تهیه شده از مرک برای تنظیم pH محلول استفاده شد. این معرف‌ها با استفاده از آب دو بار تقطیر آماده‌سازی شد و بعد از ۱۲ ساعت استفاده شدند. آزمایش‌های فلوتاسیون یونی در ماشین فلوتاسیون آزمایشگاهی نوع دنور اجرا شد. در این مطالعه، همه پارامترهای هیدرودینامیکی و عملیاتی به جز مقدار کلکتور در طول همه آزمایشها ثابت نگه داشته شد. نمودار توزیع گونه‌ها و داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که در pH بیشتر از ۲، گالیم به صورت Ga(OH)_۳ رسوب خواهد کرد [۱۹]. بنابراین جهت جلوگیری از رسوب گالیم و بررسی فلوتاسیون یونی در جدایش انتخابی یون گالیم از روی کلیه آزمایش‌ها در pH=۲ انجام شد شکل ۲. یک لیتر از محلول هم مولار گالیم و روی آماده شد و مقدار مشخص از سدیم دو دسیل سولفات به محلول اضافه شد.

1 Colligend

2 Foam Fractionation

3 Ga(NO₃)₃ *xH₂O

4 Zn(NO₃)₂ *4H₂O

5 Molar

6 Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

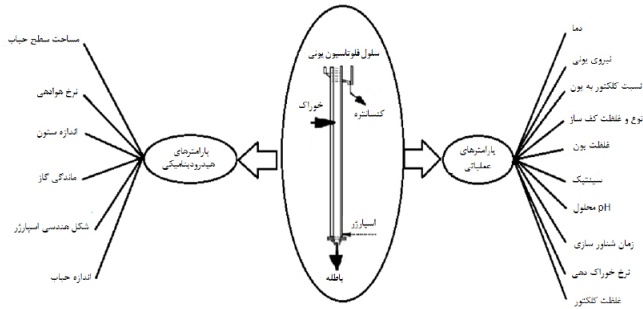
7 Scanning Electron Microscopy

8 Lambda

9 Jenway

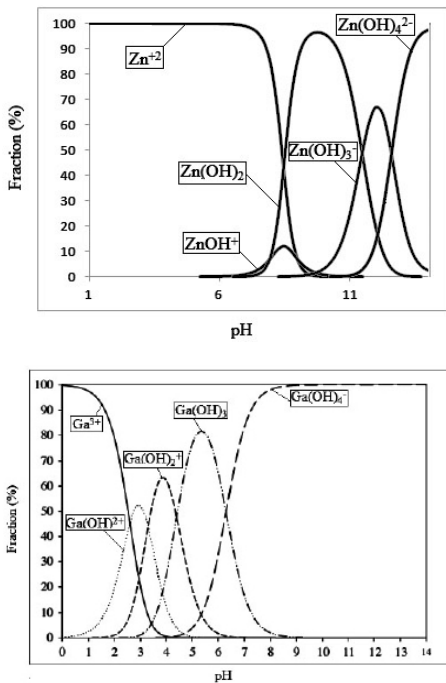
10 Potassium chloride

رخ داد. اگر چه با افزایش غلظت سدیم دو دسیل سولفات، درصد حذف گالیم افزایش می‌یابد اما نمودار ضریب انتخابی نشان داد که ضریب انتخابی یون گالیم نسبت به یون روی تا غلظت سدیم دو دسیل سولفات $10^{-4} \times 1/5$ مولار (نسبت غلظت کلکتور به غلظت یون 1) افزایش می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد.



شکل ۱: پارامترهای تاثیر گذار در فرایند فلوتاسیون یونی

Fig. 1. Affected parameters on the ion-flotation performance



شکل ۲: دیاگرام گونه‌هایی از یون‌های گالیم (Ga(III)) و روی (Zn(II))

Fig. 2. The speciation diagram of Ga(III) and Zn(II) species as a function of pH

۲-۴- اندازه‌گیری پراکندگی نور دینامیکی^۱ (DLS)

اندازه‌گیری DLS برای تعیین اندازه کمپلکس‌های تشکیل شده در محلول و تاثیر آن بر ضریب انتخابی گالیم نسبت به روی با استفاده از زتا سایزر^۲ مطالعه شد. اندازه‌گیری‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. چهار نمونه ۲۰ ml حاوی ۱ mM گالیم با غلظت 10^{-4} ، 10^{-3} و 10^{-2} از سدیم دو دسیل سولفات در $pH=2$ آماده شد. ده دقیقه پس از اضافه کردن سدیم دو دسیل سولفات به هر محلول، اندازه کمپلکس‌های تشکیل شده با استفاده از سلول‌های کوارتز ۱ cm ثبت شد.

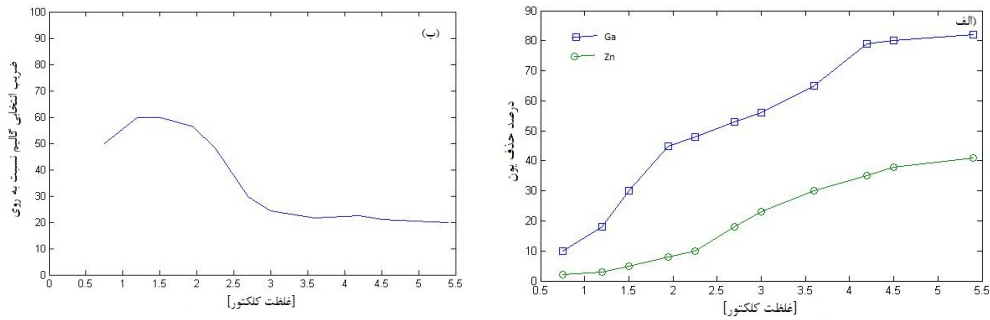
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر غلظت سدیم دو دسیل سولفات بر جدایش انتخابی

همه تست‌ها در $pH=2$ پیش از رسوبات هیدروکسید از یون‌ها اجرا شد. گونه‌های اصلی در محلول در این مقدار pH ، Zn^{2+} و Ga^{3+} است. برای بررسی تاثیر انحلال‌پذیری ناشی از تعامل بین کلکتور و یون‌ها در جدایش انتخابی یون گالیم از یون روی، تاثیر غلظت سدیم دو دسیل سولفات بر درصد حذف گالیم و روی توسط روش فلوتاسیون یونی مطالعه شد. شکل ۳ نتایج حاصل از آزمایش‌ها در سیستم گالیم-روی آب را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت کلکتور، سطح حذف گالیم افزایش می‌یابد، اما ضریب انتخابی یون گالیم نسبت به یون روی ابتدا افزایش و سپس به سرعت به مقدار ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. بر طبق مطالعه محققان قبلی، مرتبه انتخابی جذب و تعامل کاتیون‌ها با مواد سطح‌فعال آنیونی در فلوتاسیون یونی مربوط به بار یونی و پتانسیل یونی (نسبت بین بار یون و شعاع یونی) از کاتیون‌ها است [۲۲-۲۴]. یک کاتیون فلزی با ظرفیت بالاتر (بار یونی بالاتر) و پتانسیل یونی بالاتر در جدایش انتخابی از محلول توسط مواد سطح‌فعال آنیونی مقدم‌تر است [۲۲-۲۴]. نتایج نشان داد که درصد حذف گالیم بیشتر از یون روی است. با توجه به اینکه بار و شعاع یونی گالیم بالاتر از یون روی است، بنابراین جدایش انتخابی یون گالیم از محلول توسط مواد سطح‌فعال آنیونی مقدم‌تر است. نتایج بدست آمده در این مطالعه مشابه نتایج و مطالعه محققان قبلی از لحاظ بار یونی و پتانسیل یونی است. سه محدوده مختلف با توجه به تغییر شیب نمودار در شکل ۳ شناسایی شد. درصد حذف گالیم با افزایش غلظت سدیم دو دسیل سولفات تا غلظت $10^{-4} \times 1/8$ (نسبت غلظت سدیم دو دسیل سولفات به یون گالیم $1/2$) به سرعت افزایش یافت. در این مرحله هیچ سابلتی (کمپلکس نامحلول) در محلول مشاهده نشد. افزایش درصد حذف گالیم با افزایش غلظت کلکتور منسوب به افزایش تعاملات الکترواستاتیکی بین گالیم و سر آنیونی از سدیم دو دسیل سولفات است. در غلظت سدیم دو دسیل سولفات بین $10^{-4} \times 1/8$ تا $10^{-4} \times 4/5$ مولار (نسبت غلظت کلکتور به غلظت یون $1/2$ تا 3)، درصد حذف گالیم با شیب کمتر و همراه با تشکیل رسوبات سفید (کمپلکس نامحلول)

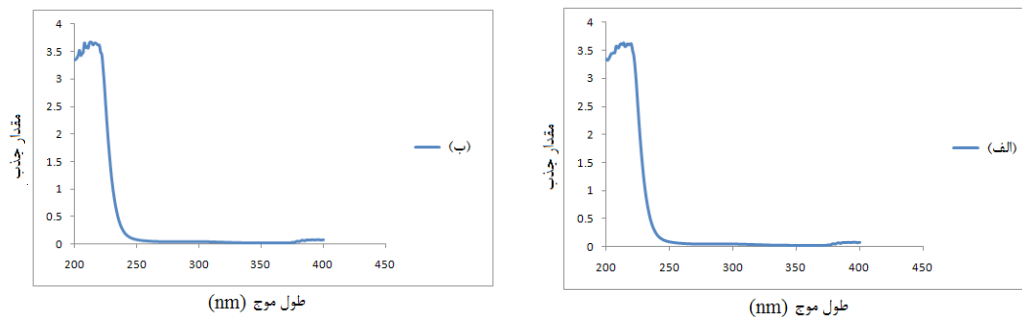
1 Dynamic light scattering (DLS)

2 Zeta Sizer



شکل ۳: (الف) تاثیر غلظت سدیم دو دسیل سولفات بر درصد حذف گالیم و روی (1.5×10^{-4} M) در pH=۲ (ب) ضریب انتخابی گالیم نسبت به روی برای مقدار غلظت‌های مختلف از سدیم دو دسیل سولفات

Fig. 3. Fig. 3. Effect of SDS concentration on the percentage removal of Ga(III) and Zn(II) (1.5×10^{-4} M) at pH=2 (b) Selectivity coefficients of Ga(III) over Zn(II) for the different SDS concentration value



شکل ۴: طیف اسپکتروفتومتری از (الف) محلول 1.5×10^{-4} M از گالیم (ب) سیستم گالیم- سدیم دو دسیل سولفات در غلظت هم مولار (1.5×10^{-4} M)

Fig. 4. Spectrophotometric spectra of a) Gallium solution (1.5×10^{-4} M) b) system gallium- SDS at co-molar concentration (1.5×10^{-4} M)

سولفات ایجاد شده است اما با توجه به اینکه حداکثر جذب تغییری نکرده است کمپلکس نامحلول تشکیل نشده است. بنابراین همانطور که در مقدمه بحث شد و نتایج آنالیز ICP نشان داد تا غلظت 1.5×10^{-4} M از کلکتور مکانیزم جزء به جزء کف (فلوتاسیون یونی همگن) در عملیات فلوتاسیون یونی رخ داده است.

۳-۲-۲- تکنیک هدایت الکتریکی

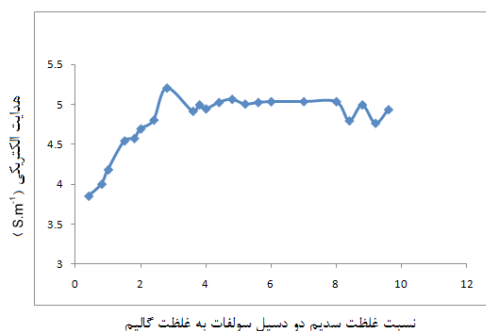
آنالیز هدایت الکتریکی، تکنیک قابل اعتماد برای شناسایی تغییرات رفتار یونی از محلول است؛ بنابراین تغییرات خواص محلول توسط تغییرات هدایت الکتریکی مطالعه شد [۲۵]. نتایج آزمایش‌ها بر اساس پارامترهای میسلی بحث شد. شکل ۵ تاثیر حضور نیترات گالیم بر هدایت الکتریکی از محلول‌های سدیم دو دسیل سولفات را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در حضور نیترات گالیم (غلظت ۱ mM) تغییرات معنی‌داری در روند هدایت الکتریکی رخ می‌دهد. اگرچه تفسیر هدایت الکتریکی محلول

۳-۲-۲- مطالعه مکانیزم جدایش

جهت بررسی تاثیر غلظت سدیم دو دسیل سولفات در جدایش گالیم، تعامل بین گالیم با سدیم دو دسیل سولفات با استفاده از تکنیک‌های اسپکتروفتومتری، هدایت الکتریکی، پراکندگی نور دینامیکی و آنالیز میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد.

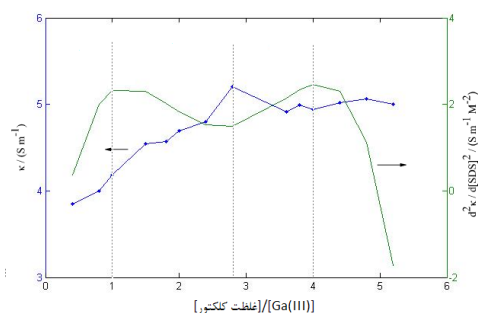
۳-۲-۱- مطالعه اسپکتروفتومتری

برای بررسی تاثیر کلکتور سدیم دو دسیل سولفات (غلظت M 1.5×10^{-4}) در جدایش یون گالیم، تعامل بین سدیم دو دسیل سولفات و یون گالیم به روش اسپکتروفتومتری در pH=۲ مطالعه شد. تغییر حداکثر طیف جذب گالیم (در غلظت گالیم 1.5×10^{-4} M) در غیاب و حضور سدیم دو دسیل سولفات (1.5×10^{-4} M) در شکل ۴ ارائه شده است. محلول M 1.5×10^{-4} گالیم ماکزیمم جذب در ۲۸۰ nm نشان داد. نتایج دو طیف نشان داد که در حضور سدیم دو دسیل سولفات پیک‌های جذب جدید ایجاد شد اما تغییری در حداکثر جذب رخ نداد. بنابراین تعامل بین گالیم و سدیم دو دسیل



شکل ۵: تاثیر یون گالیم (1 mM) بر هدایت الکتریکی محلول آبی سدیم دو دسیل سولفات

Fig. 5. Effect of the collector concentration on the conductimetric of 1mM Ga³⁺ solution

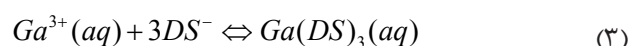


شکل ۶: هدایت الکتریکی (K) در مقابل نسبت [Ga(III)] / غلظت سدیم دو دسیل سولفات (داده‌های نشان دار) در دمای K ۲۹۸/۱۵ و مشتق دوم متناظر (خط ممتد) برای محاسبه mic و cmc

Fig. 6. Electrical conductivity (K) versus [SDS]/Ga(III) at temperature of 298.15 and second derivative (continuous line) for calculating mic and cmc

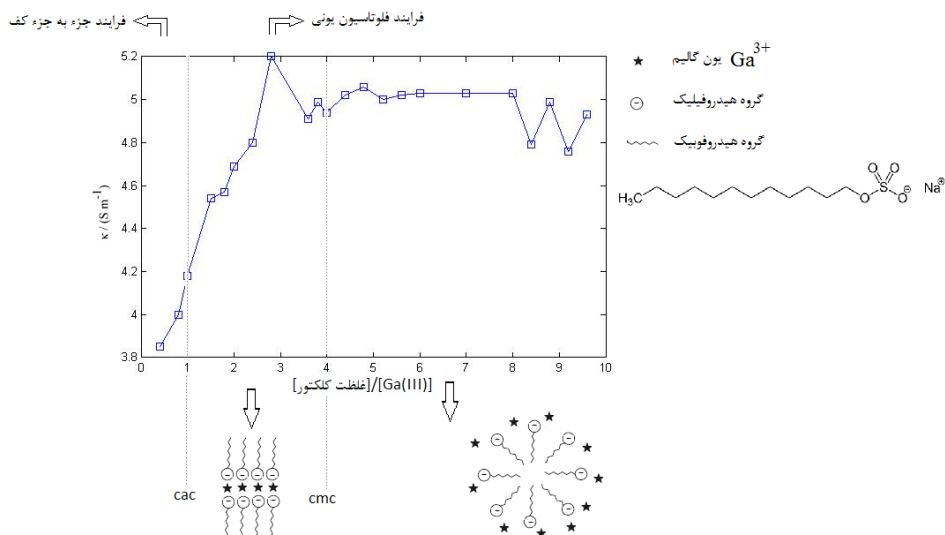
همانطور که در مقدمه بحث شد، به علت انحلال پذیری محصول تعامل یون کلکتور، مکانیزم‌های مختلفی ممکن است در طول فرایند فلوتاسیون یونی رخ دهد. با توجه به تحلیل‌ها، فرایند جزء به جزء کف (فلوتاسیون یونی همگن) و فلوتاسیون یونی، و تشکیل همی میسل در شکل ۷ ارائه شده است.

به علت ماهیت غلظت و گونه‌ها نسبتاً پیچیده است، شکل ۶ سه انتقال فاز بین چهار رژیم مختلف از سیستم را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که در نسبت مولار بزرگتر از ۱ کاهش واضحی در شیب مشاهده می‌شود و در محدوده وسیعی از غلظت کلکتور (تا نسبت مولار ۲/۸) این کاهش شیب ادامه می‌یابد. محققان نقطه شروع کاهش شیب هدایت الکتریکی را غلظت توده بحرانی یا cac نامیدند [۲۷-۲۵]. بنابراین مقدار cac برای مطالعه محلول ۱ mM گالیم برابر با نسبت مولار ۱ (غلظت کلکتور ۱ mM) است. کاهش هدایت الکتریکی نشان می‌دهد که افزایش غلظت کلکتور سدیم دو دسیل سولفات به محلول گالیم هیچ افزایش ظاهری از گونه‌های یونی در کل محلول ایجاد نمی‌شود بنابراین تغییر در خواص ساختاری از گونه‌های یونی در محلول وجود دارد. با اضافه کردن کلکتور به محلول، توده‌های دو دسیل سولفات گالیم تشکیل شده است و در نتیجه تحرک یونی و همچنین هدایت یونی افزایش نخواهد یافت. مطالعات نشان داده است که تعامل بین یون‌های سه ظرفیتی با میسل‌های سدیم دو دسیل سولفات عمدتاً الکترواستاتیکی و ضعیف است [۲۹-۲۷]. بعد از اینکه تمام یون‌های گالیم موجود در محلول با کل غلظت سدیم دو دسیل سولفات تشکیل کمپلکس نامحلول دهند، افزایش بیشتر سدیم دو دسیل سولفات، منجر به افزایش هدایت الکتریکی خواهد شد. مطالعات نشان داده است که این غلظت از کلکتور، حداکثر غلظت تعامل یا mic نام دارد [۳۴-۲۹]. بنابراین مقدار mic برای مطالعه محلول ۱ mM گالیم توسط فیت داده‌های خام از هدایت الکتریکی با یک تابع غیر خطی ساده محاسبه شد و برابر با مقدار ۲/۸ مولار از کلکتور بدست آمد. نسبت اتصال (β) (تعرف شده به عنوان mic/β) که اطلاعاتی درباره نسبت استوکیومتری مورد نیاز بین یون گالیم و یون‌های سولفات دو دسیل در تشکیل توده را نشان می‌دهد نیز محاسبه و برابر ۲/۸ بدست آمد. بنابراین فرایند تشکیل کمپلکس بین گالیم و سدیم دو دسیل سولفات بدین صورت ارائه شد:



مقدار cmc ظاهری نیز با استفاده از روش یکسان از محاسبه mic محاسبه شد. وقتی غلظت کلکتور بالاتر از یک سطح خاص قرار می‌گیرد مولکول‌های ماده‌ی سطح‌فعال به شکل میسل متراکم می‌شوند. غلظت شروع تشکیل میسل را غلظت میسلی بحرانی یا cmc می‌نامند. همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود مقدار cmc ظاهری از سدیم دو دسیل سولفات در غلظت ۱ mM از گالیم و pH=۲ برابر با ۴ است. بنابراین مقدار cmc سدیم دو دسیل سولفات در حضور گالیم در pH=۲ کمتر از مقدار cmc سدیم دو دسیل سولفات (۸/۳ mM) بدست آمد. محققان قبلی نشان دادند که فرایند میسلی بطور مستقیم مربوط به تعامل یون / کلکتور و نیروی یونی از محلول است. نتایج ما نشان داد که pH محلول همچنین بر فرایند میسلی تاثیر می‌گذارد.

1 Critical aggregation concentration



شکل ۷: مکانیزم‌های مختلف عملیات فلوتاسیون یونی با افزایش غلظت سدیم دو دسیل سولفات در pH=۲

Fig. 7. Different ion- flotation operation mechanisms with increasing SDS concentration at pH=2.1

است. بنابراین یکی از دلایل کاهش ضریب انتخابی گالیم ممکن است به علت جذب یون‌های روی در سطح کمپلکس‌های نامحلول است. با توجه به اینکه با افزایش غلظت سدیم دو دسیل سولفات متوسط اندازه کمپلکس کاهش می‌یابد کمپلکس‌های تشکیل شده منجر به حمل یون‌های روی بیشتری به فاز کف می‌شود، بنابراین منجر به کاهش ضریب انتخابی گالیم خواهد شد.

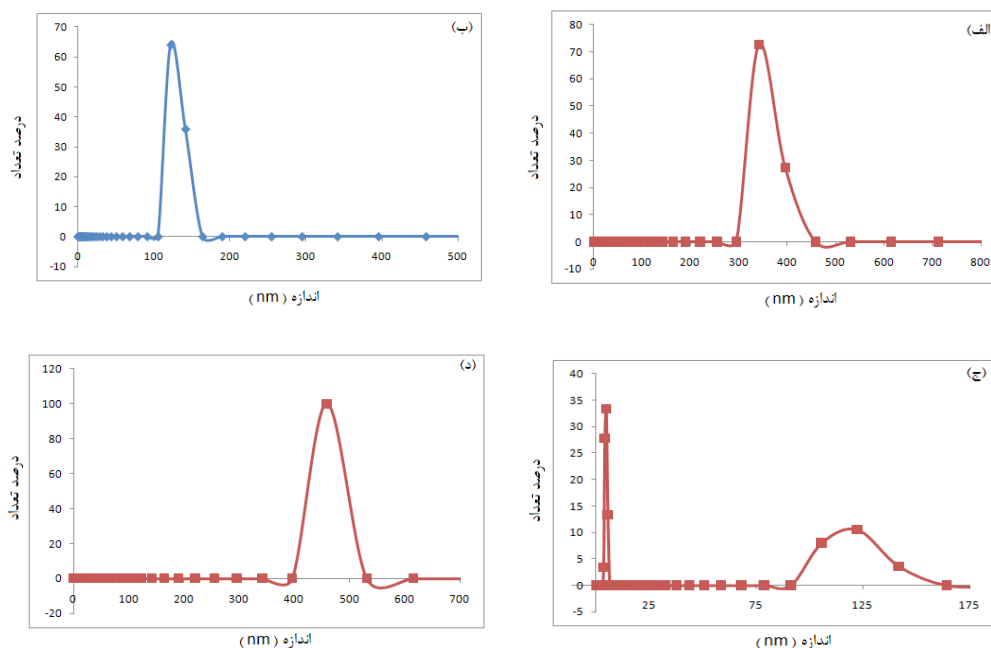
۳-۲-۴- مطالعات میکروسکوپ الکترونی

برای بررسی تاثیر غلظت سدیم دو دسیل سولفات بر خصوصیات رسوبات، مورفولوژی رسوبات در طول دو آزمایش با غلظت سدیم دو دسیل سولفات $2/1 \times 10^{-4}$ و $2/7 \times 10^{-4}$ توسط میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد. شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از رسوبات را نشان می‌دهد. مطالعه‌های محققان قبلی نشان داده است که ریخت‌شناسی از رسوبات در طول فرایند فلوتاسیون یونی بستگی به شرایط فیزیکی و شیمیایی از آزمایش‌ها دارد [۳۵]؛ بطور مشابه این مطالعه نتایج یکسانی را نشان داد. همانطور که مشاهده می‌شود، رسوبات در مقدار غلظت سدیم دو دسیل سولفات $2/7 \times 10^{-4}$ mm ابعاد کوچکتری دارند و این نتایج مشابه نتایج مطالعه پراکندگی نور دینامیکی است. این ابعاد کوچکتر منجر به حمل یون‌های روی بیشتر به فاز کف می‌شود و منجر به کاهش ضریب انتخابی یون گالیم نسبت به یون روی می‌شود.

۳-۲-۳- مطالعه پراکندگی نور دینامیکی (DLS)

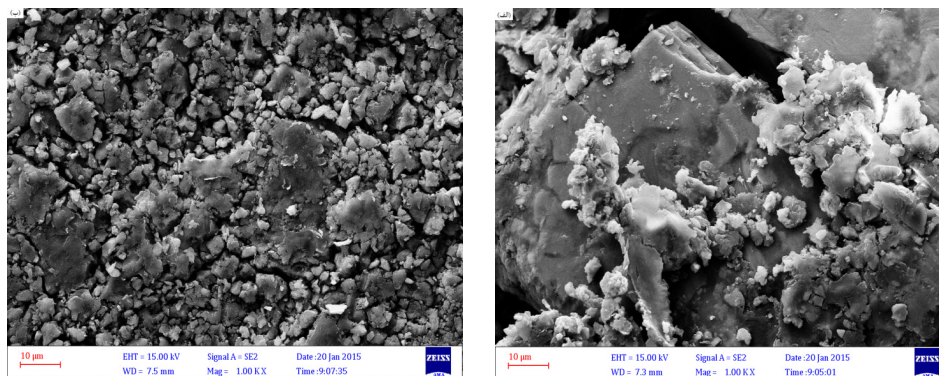
برای مطالعه بیشتر کمپلکس‌های تشکیل شده توسط سدیم دو دسیل سولفات، اندازه‌گیری پراکندگی نور دینامیکی برای تعیین اندازه کمپلکس‌های تشکیل شده در محلول آبی اجرا شد. شکل ۸ نتایج DLS در غلظت‌های مختلف از سدیم دو دسیل سولفات را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، پیک پراکندگی خیلی تیز است، این پیک شامل تشکیل کمپلکس و شعاع‌های غیر یکنواخت از کمپلکس‌های تشکیل شده است. متوسط اندازه کمپلکس برای غلظت‌های سدیم دو دسیل سولفات ۰/۸، ۱/۸، ۲/۴ و ۳/۵ به ترتیب ۳۴۲، ۱۲۲/۴، ۴/۸ و ۴۵۸/۷ nm است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت سدیم دو دسیل سولفات تا ۲/۴ mm متوسط اندازه کمپلکس‌ها کاهش می‌یابد.

اضافه کردن کلکتور سدیم دو دسیل سولفات به محلول گالیم منجر به تشکیل کمپلکس‌هایی با ابعاد کوچکتر می‌شود که این کاهش ابعاد کمپلکس‌ها با افزایش غلظت کلکتور تا ۲/۴ mm ادامه دارد. با توجه به اینکه نسبت استوکیومتری مورد نیاز بین گالیم و کلکتور سدیم دو دسیل سولفات در تشکیل کمپلکس برابر ۲/۸ است، بنابراین کاهش متوسط اندازه کمپلکس تا غلظت کلکتور ۲/۴ mm به علت افزایش تشکیل کمپلکس بین سدیم دو دسیل سولفات و گالیم است. بعد از اینکه تمام یون‌های گالیم موجود در محلول با سدیم دو دسیل سولفات تشکیل کمپلکس دهد، توده رسوبی در محلول تشکیل می‌شود که منجر به افزایش متوسط اندازه کمپلکس می‌شود. همانطور که ملاحظه می‌شود متوسط اندازه کمپلکس در حضور ۱ mM گالیم و ۳/۵ mm از سدیم دو دسیل سولفات افزایش یافته



شکل ۸: توزیع اندازه از کمپلکس‌های تشکیل شده در محلول ۱ mM گالیم در حضور الف) ۰/۸ mM ب) ۱/۸ mM ج) ۲/۴ mM د) ۳/۵ mM از سدیم دو سبیل سولفات

Fig. 8. Distribution of the complexes size formed in gallium solution of 1mM in the presence of a) 0.8 mM b) 1.8 mM c) 2.4 mM d) 3.5 mM of SDS



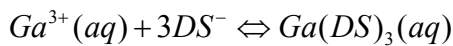
شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از رسوبات جدا شده در مقدار غلظت سدیم دو سبیل سولفات الف) 2.1×10^{-4} M ب) 2.7×10^{-4} M

Fig. 9. Images of electron microscopy from isolated sediments at SDS concentration of a) 2.1×10^{-4} mM b) 2.7×10^{-4} mM

یافته است. مطالعه‌های محققان پیشین نشان داده است که سدیم دو سبیل سولفات خاصیت کف‌سازی دارد بنابراین با افزایش غلظت سدیم دو سبیل سولفات کف بیشتری تولید می‌شود در نتیجه بازیابی آب افزایش می‌یابد. بنابراین یکی از دلایل افزایش حذف یون روی و کاهش ضریب انتخابی گالیم با افزایش غلظت سدیم دو سبیل سولفات منسوب به افزایش بازیابی

۳-۳- ارتباط بین بازیابی آب و حذف یون روی
انتخابی فرایند فلوتاسیون یونی تحت تاثیر بازیابی یون‌ها و آب در کف است. بنابراین تاثیر غلظت سدیم دو سبیل سولفات بر بازیابی گالیم و روی به عنوان تابعی از بازیابی آب مطالعه و نتایج در شکل ۱۰ ارائه شد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت سدیم دو سبیل سولفات در $pH=2$ نه تنها بازیابی آب افزایش یافته است بلکه درصد حذف یون روی نیز افزایش

- بنابراین یکی از دلایل کاهش ضریب انتخابی گالیم از ۱ تا ۲/۸ به علت جذب یون‌های روی در سطح کمپلکس‌های نامحلول است. مطالعه اسپکتروفوتومتری و هدایت الکتریکی نشان داد که با توجه به انحلال پذیری کمپلکس بین گالیم و سدیم دو دسیل سولفات در غلظت‌های کلکتور پایین‌تر از $1/5 \times 10^{-4}$ M (نسبت غلظت کلکتور به غلظت گالیم ۱) فرایند جزء به جزء کف و در غلظت‌های کلکتور بالاتر از $1/5 \times 10^{-4}$ M فرایند فلوتاسیون یونی رخ می‌دهد.
- نتایج آنالیزها نشان داد که در نسبت غلظت‌های کلکتور به گالیم کمتر از ۱ ضریب انتخابی گالیم نسبت به روی وابسته به بار یونی و پتانسیل یونی از یون‌ها است و در نسبت غلظت‌های کلکتور به گالیم بیشتر از ۱ ضریب انتخابی علاوه بر اینکه تحت تاثیر بار یونی و پتانسیل یونی است بلکه تحت تاثیر ابعاد کمپلکس‌های تشکیل شده در محلول و بازیابی آب است.
- مطالعات هدایت الکتریکی نشان داد که برای محلول ۱ mM از گالیم در $pH=2$ و در حضور سدیم دو دسیل سولفات، مقدار غلظت توده بحرانی (cac)، ماکزیمم غلظت تعامل (mic) و غلظت میسیلی بحرانی (cmc) برابر با ۱، ۲/۸ و ۴ است
- مطالعه هدایت الکتریکی نشان داد که نسبت استوکیومتری بین گالیم و کلکتور سدیم دو دسیل سولفات برابر با ۲/۸ است. بنابراین فرایند تشکیل کمپلکس بین گالیم و سدیم دو دسیل سولفات توسط رابطه زیر ارائه شد.



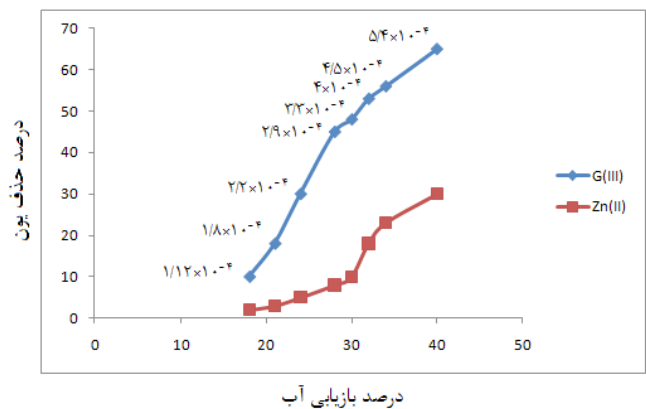
۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کل کشور، سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران (ایمیدرو) و بنیاد ملی نخبگان بخاطر تامین هزینه مالی این مقاله تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1] R.R. Moskalyk, Gallium: the backbone of the electronics industry, Minerals Engineering, 16 (2003) 921-929.
- [2] O. Font, X. Querol, R. Juan, R. Casado, Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash, Journal of hazardous materials, 139 (2007) 413-423.
- [3] I.M. Ahmed, Y.A El-Nadi, N.E. El-hefny, Extraction of gallium from hydrochloric acid by cyanex 923 and cyanex 925, Hydrometallurgy, 131 (2013) 24-28.
- [4] D.O. Flamini, S.B. Saidman, J.B. Bessone, Electrodeposition of gallium onto vitreous carbon, Journal of Applied Electrochemistry, 37 (2007) 467-471.

آب و بنابراین افزایش دنباله‌روی یون‌های روی به دنبال یا روی حباب هوا است. همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود تا غلظت $4/2 \times 10^{-4}$ M از سدیم دو دسیل سولفات یون روی با شیب کمتری نسبت به بازیابی آب حذف می‌شود اما افزایش بیشتری از غلظت سدیم دو دسیل سولفات منجر به حذف یون روی با شیب بیشتری نسبت به بازیابی آب می‌شود. همانطور که در قسمت هدایت الکتریکی مطالعه شد نسبت استوکیومتری مورد نیاز بین گالیم و یون‌های سدیم دو دسیل سولفات در تشکیل کمپلکس برابر با ۳ است. بنابراین مقدار بازیابی آب کمتر در غلظت سدیم دو دسیل سولفات کمتر از $4/2 \times 10^{-4}$ M منسوب به تشکیل کمپلکس گالیم با تمامی سدیم دو دسیل سولفات موجود است. در غلظت سدیم دو دسیل سولفات بیشتر از $4/2 \times 10^{-4}$ M بعد از تشکیل کمپلکس کامل گالیم با سدیم دو دسیل سولفات، مقدار سدیم دو دسیل سولفات اضافی منجر به تولید کف بیشتر، افزایش بازیابی آب و دنبال روی بیشتر یون‌های روی به دنبال یا روی حباب می‌شود. بنابراین حذف یون روی نسبت به بازیابی آب با شیب بیشتری رخ می‌دهد.



شکل ۱۰: درصد حذف یون (گالیم و روی) در مقابل بازیابی آب به عنوان تابعی از غلظت سدیم دو دسیل سولفات

Fig. 10. Percentage removal of ion (gallium and zinc) versus water recovery as a function of SDS concentration

۴- نتیجه‌گیری

- نتایج نشان داد که با افزایش غلظت سدیم دو دسیل سولفات، درصد حذف گالیم افزایش می‌یابد اما ضریب انتخابی گالیم نسبت به یون روی تا غلظت کلکتور $1/5 \times 10^{-4}$ مولار (نسبت غلظت کلکتور به غلظت گالیم ۱) افزایش و سپس کاهش می‌یابد.
- مطالعه پراکندگی نور دینامیکی و میکروسکوپ الکترونی نشان داد که با افزایش غلظت کلکتور تا نسبت غلظت کلکتور به غلظت گالیم ۲/۸، متوسط اندازه کمپلکس‌های نامحلول کاهش می‌یابد.

- [19] Z. Bahri, B. Rezai, and E. Kowsari, Selective separation of gallium from zinc using flotation: effect of solution pH value and the separation mechanism, *Minerals Engineering*, 86 (2016) 104-113.
- [20] M.H. Ehrampoush, M.H. Salmani, M.T. Ghaneian, M. Davoudi, M.H. Fallahzadeh, Selectivity in removal of cadmium(II) from mixed metal effluents using ion flotation, *World Applied Science Journal*, 13(1) (2011) 52-59.
- [21] C. Micheau, A. Schneider, L. Girard, P. Bauduin, Evaluation of ion separation coefficients by foam flotation using a carboxylate surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 470 (2015) 52–59.
- [22] Z. Bahri, B. Rezai, E. Kowsari, Evaluation of cupferron on the selective separation of gallium from aluminum by flotation: The separation mechanism, *Minerals Engineering*, 98 (2016) 194-203.
- [23] R. Lemlich, J. Arod, Adsorptive bubble separation techniques, Academic Press, (1972)
- [24] W. Walkowiak, Mechanism of selective ion flotation. 1. selective flotation of transition metal cations, *Separation Science and Technology*, 26 (1991) 559–568.
- [25] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, S.M.A. Cruz, R.F.P. Pereira, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, Aggregation and micellization of sodium dodecyl sulfate in the presence of Ce(III) at different temperatures: A conductometric study, *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 141-145.
- [26] R. Sadeghi, R. Golabiazar, Study of salt effects on the aggregation behavior of ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 197 (2014) 176-183.
- [27] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, R.F. Pereira, A.C.F. Ribeiro, J.L.G. Costa Pereira, V.M.M. Lobo, Effect of Europium(III) Chloride on the Aggregation Behavior of Sodium Dodecyl Sulfate, *Langmuir*, 22 (2006) 5625-5629.
- [28] R.F.P. Pereira, M.J. Tapia, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, Effect of metal ion hydration on the interaction between sodium carboxylates and aluminum(III) or chromium(III) ions in aqueous solution, *Langmuir*, 28 (2011) 168-177.
- [29] A.C.S. Neves, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, Effect of terbium(III) chloride on the micellization properties of sodium decyl- and dodecyl-sulfate solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 306 (2007) 166-174.
- [5] K. Xu, T. Deng, J. Liu, W. Peng, Study on the recovery of gallium from phosphorus flue dust by leaching with spent sulfuric acid solution and precipitation, *Hydrometallurgy*, 86 (2007) 172-177.
- [6] Z. Fang, H.D. Gesser, Recovery of gallium from coal fly ash, *Hydrometallurgy*, 41 (1996) 187-200.
- [7] J.A. Sturgill, J.T. Swartzbaugh, P.M. Randall, Pollution prevention in the semiconductor industry through recovery and recycling of gallium and arsenic from GaAs polishing wastes, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2 (2000) 18-27.
- [8] H.S. Lee, C.W. Nam, A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap, *Hydrometallurgy*, 49 (1998) 125-133
- [9] L. Stoica, M. Dinculescu, and C.G. Plapcianu, Mn(II) recovery from aqueous systems by flotation, *Water Res*, 32 (1998) 3021-3030.
- [10] L.K. Wang, Y.T. Hung, Adsorptive bubble separation and dispersed air flotation, In *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, (2006) 81-122.
- [11] L.O. Filippov, III /Zeolites: ion exchangers, ion flotation, *Laboratoire Environnement et Mine and ralurgie*, (2000) 3179-3186.
- [12] R. B. Grieves, Foam separations: a review, *The Chemical Engineering Journal*, 9 (1975) 93-106.
- [13] R. Lemlich, Adsorptive bubble separation techniques, Elsevier, (1972). doi:10.1016/B978-0-12-443350-2.50005-8.
- [14] M. Reyes, M. Patiño, F. Tavera, F. Escudero, R. Rivera, I. Pérez, Kinetics and recovery of xanthate-copper compounds by ion flotation techniques, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 1 (2009) 15–22
- [15] M. Reyes, F. Patiño, R. Escudero, M. Pérez, M.U. Flores, I.A. Reyes, kinetics and hydrodynamics of silver ion flotation, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 56 (4) (2012) 408–416.
- [16] T. Kinoshita, Y. Ishigaki, N. Shibata, S. Akita, H. Kondou, S. Nii, Selective recovery of gold(III) via continuous counter-current foam separation from hydrochloric acid solution – Effects of foam and column sizes on separation performance, *Separation and Purification Technology*, 116 (2013) 335–341.
- [17] I.B. Scorzelli, A.L. Fragomeni, M.L. Torem, Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation, *Minerals Engineering*, 12 (8) (1999) 905–917.
- [18] A.I. Zouboulis, K.A. Matis, Ion flotation in environmental technology, *Chemosphere*. 16 (1987) 623–631.

- [33] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente, M. Fernandes, H.D. Burrows, What drives the precipitation of long-chain calcium carboxylates (soaps) in aqueous solution?, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 7517–7527.
- [34] C.M.R. Almeida, B.F.O. Nascimento, M. Pineiro, A.J.M. Valente, Thermodynamic study of the interaction between 5,10,15,20-tetrakis-(N-methyl-4-pyridyl) porphyrin tetraiodine and sodium dodecyl sulfate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 480 (2015) 279-286.
- [35] I.B. Scorzelli, A.L. Fragomeni, M.L. Torem, Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation, *Minerals Engineering*, 12 (1999) 905–917.
- [30] R.F.P., Pereira, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, Thermodynamic analysis of the interaction between trivalent metal ions and sodium dodecyl sulfate: An electrical conductance study, *Journal of Molecular Liquids*, 156 (2010) 109-114.
- [31] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, The interaction of long chain sodium carboxylates and sodium dodecylsulfate with lead(II) ions in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 414 (2014) 66-72.
- [32] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, M.L. Ramos, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, Flocculation and micellization of sodium dodecyl sulfate solutions in the presence of aluminium nitrate: effect of concentration and temperature, *Acta Chimica Slovenica*, 56 (1) (2009) 45-52.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Please cite this article using:

Z. Bahri, B. Rezai, E. Kowsari, Investigating mechanism of collector concentration on the selective separation of gallium from zinc using ion flotation, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 50(6) (2019) 1145-1154.

DOI: 10.22060/ceej.2018.11202.4987

