



## 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: ۱۳۹۷-۰۹-۱۴  
بازنگری: ۱۳۹۷-۱۱-۱۱  
پذیرش: ۱۳۹۷-۱۱-۱۴  
ارائه آنلاین: ۱۳۹۷-۱۲-۲۰

### کلمات کلیدی:

انحلال سطحی  
سینتیک  
فلوتاسیون  
جذب کلکتور  
ایلمنیت

**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 کوآرتز بررسی شد. برازش مدل سینتیکی مرتبه اول بر روی نتایج فلوتاسیون قبل و بعد از انحلال سطحی نشان داد که ثابت سینتیک و بازبایی 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 کوآرتز به ترتیب از ۱/۲۸ به ۱/۹۸، از ۱/۴۲ به ۳/۰۲ و از ۳/۰۵ به ۳/۵۸ افزایش یافته است که نشان‌دهنده تاثیر مثبت فرآیند انحلال سطحی است. بررسی نشان داد که جذب کلکتور از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند و پس از انحلال سطحی سینتیک جذب کلکتور و نرخ جذب اولیه کلکتور بر سطح ایلمنیت از ۳/۸۵ به ۸/۴۴ گرم بر مول دقیقه افزایش و برای کانی‌های الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوآرتز به ترتیب از ۶/۳۳ به ۵/۰۳، از ۷/۳ به ۶/۲۲ و از ۷/۷۷ به ۷/۳۷ گرم بر مول دقیقه کاهش یافته است. 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 می‌یابد. نتایج میکروسکوپ الکترونی نشان داد پس از انحلال سطحی، سطح ذرات ایلمنیت هموارتر و یکنواخت تر شده و در مورد کانی‌های گانگ، به دلیل انحلال بیشتر کاتیون‌های سطحی، حفراتی در سطح ذرات ایجاد می‌شود.

### ۱-مقدمه

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 بهینه سازی فرآیند و متغیرهای عملیاتی خواهد شد که در کارایی فرآیند و کیفیت محصول تولید شده موثر می باشد [۱۰-۱۶]. سینتیک فلوتاسیون دارای دو

جذب مولکول‌ها و یونها از داخل محلول‌ها بر روی کانی‌ها عامل بسیار مهمی در کنترل فرآیند فلوتاسیون است [۱-۳]. 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 واکنش‌پذیری 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 غیر قطبی شدیداً بستگی به شیمی محلول و شیمی سطح کانی دارند [۶ و ۷]. از طرف دیگر، مهمترین فاکتور در

\* نویسنده‌دار مکاتبات: iranajad@aut.ac.ir



جذب‌شونده 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 [۱۰-۱۶]. سینتیک فلوتاسیون دارای دو پارامتر ثابت سینتیک ( $k$ ) و بازیابی در زمان بی نهایت ( $R_{\infty}$ ) است که به طور همزمان در سینتیک فرآیند تاثیرگذار بوده و تغییر می‌کنند. کارایی فرآیند 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 آماده‌سازی و شرایط آماده‌سازی پالپ دارد [۱۸].

هدف از این تحقیق بررسی تاثیر فرآیند انحلال سطحی بر روی سینتیک فلوتاسیون و سینتیک جذب کلکتور 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، الیون-پیروکسن، ترمولیت-کلینوکلر تهیه شده از کانسنگ ایلمنیت قره‌آغاج ارومیه و کوارتز نسبتاً خالص استفاده شد. برای تهیه این نمونه‌ها ابتدا نمونه کانسنگ طی مراحل مختلف سنگ شکنی و آسیابکنی تا ابعاد ریزتر از ۱۵۰ میکرون خرد شده و محدوده ابعادی  $44 + 150$  - میکرون برای خالص‌سازی آماده گردید. خالص‌سازی نمونه‌ها طی مراحل متعدد

پارامتر ثابت سینتیک ( $k$ ) و بازیابی در زمان بی نهایت ( $R_{\infty}$ ) است که به طور همزمان در سینتیک فرآیند تاثیرگذار بوده و تغییر می‌کنند. کارایی فرآیند 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 آماده‌سازی و شرایط آماده‌سازی 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 [۲۱-۱۹]. امروزه علاوه بر فعال‌سازی شیمیایی [۲۲] با استفاده از مواد شیمیایی نظیر کلکتور، فعال‌کننده و بازداشت‌کننده، استفاده از روشهای پیش عمل‌آوری نظیر انحلال سطحی به منظور اصلاح خواص فیزیکوشیمیایی کانی‌ها مورد توجه قرار گرفته، است [۲۳]. انحلال سطحی فرآیندی است که با استفاده از انحلال یون‌های سطحی از سطح کانی‌ها می‌تواند باعث جذب انتخابی کلکتور بر روی کانی‌ها شده و قابلیت فلوتاسیون انتخابی را بهبود بخشد [۲۴ و ۲۵]. مطالعات مختلفی بر روی انحلال سطحی کانی‌های مختلف توسط اسیدهای معدنی شامل اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، اسید نیتریک انجام شده است. برای مثال می‌توان به کاربرد این اسیدها به منظور پیش عمل‌آوری ایلمنیت و تاثیر آن بر روی فلوتاسیون اشاره کرد [۲۶].

یانگ و همکاران نقش انحلال سطحی را در فلوتاسیون انتخابی ایلمنیت از تیتانواوزنیت را که هر دو در شرایط شیمیایی مختلف در ساختار کریستالی خود دارای یون‌های  $Ca$ ،  $Mg$ ،  $Fe$  و  $Ti$  هستند را مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۴]. هدف از این تحقیق بررسی تاثیر فرآیند انحلال سطحی بر روی سینتیک فلوتاسیون و سینتیک جذب کلکتور بر روی کانسنگ ایلمنیت است. همچنین در این مطالعه از مدل سینتیکی مرتبه اول کلاسیک برای تعیین بهترین مدل سینتیکی جذب کلکتور استفاده شد. جذب مولکول‌ها و یون‌ها از داخل محلول‌ها 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 واکنش‌پذیری با یکدیگر انرژی کافی داشته باشند [۴ و ۵]. بسیاری از تئوری‌های واکنش بین مواد جاذب و

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

L.O.I	S	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ترکیب
۰/۰	۰/۰۲۴	۰/۰۲۵	۰/۴۴	۰/۱۹	۲/۵۳	۰/۳۸	۰/۲۴	۰/۲۹	۱/۰۴	۴۸/۶	۴۶/۲	ایلمنیت
۷/۱	۰/۰۲۶	۰/۰۴	۱/۰۶	۲۹/۵	۱۵/۸	۵/۹	۰/۰۷۸	۰/۰۱۵	۰/۶۴	۴۳/۰	۰/۹	الیون-پیروکسن
۷/۱	-	-	۴/۸	۴۳/۳	۱۹/۸	۷/۹	۰/۰۷۸	۰/۰۵۹	۰/۱۷	۱۷/۷	۰/۷۴	ترمولیت-کلینوکلر
۰/۳۶	-	-	۰/۶۸	۹۸/۱		۰/۳۵	-	-	-	۰/۲۸	-	کوارتز

### ۲-۲-آنالیز BET

برای مطالعات مورفولوژی و ریزساختار کانی‌ها و نیز شناسایی محلول های جامد از میکروسکوپ الکترونی مدل XL 30 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 عمل‌آوری، 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.

### ۲-۴-فلوتاسیون مکانیکی

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 کف‌گیری در زمان‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۳، ۵، ۸، ۱۲ و ۱۵ دقیقه انجام شد. هر ۲۰ ثانیه یکبار عمل کف‌گیری انجام شده است. در نهایت کنسانتره و باطله فلوتاسیون پس از فیلتر و خشک‌کردن وزن شده و بازیابی ایلمنیت نیز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه گردید.

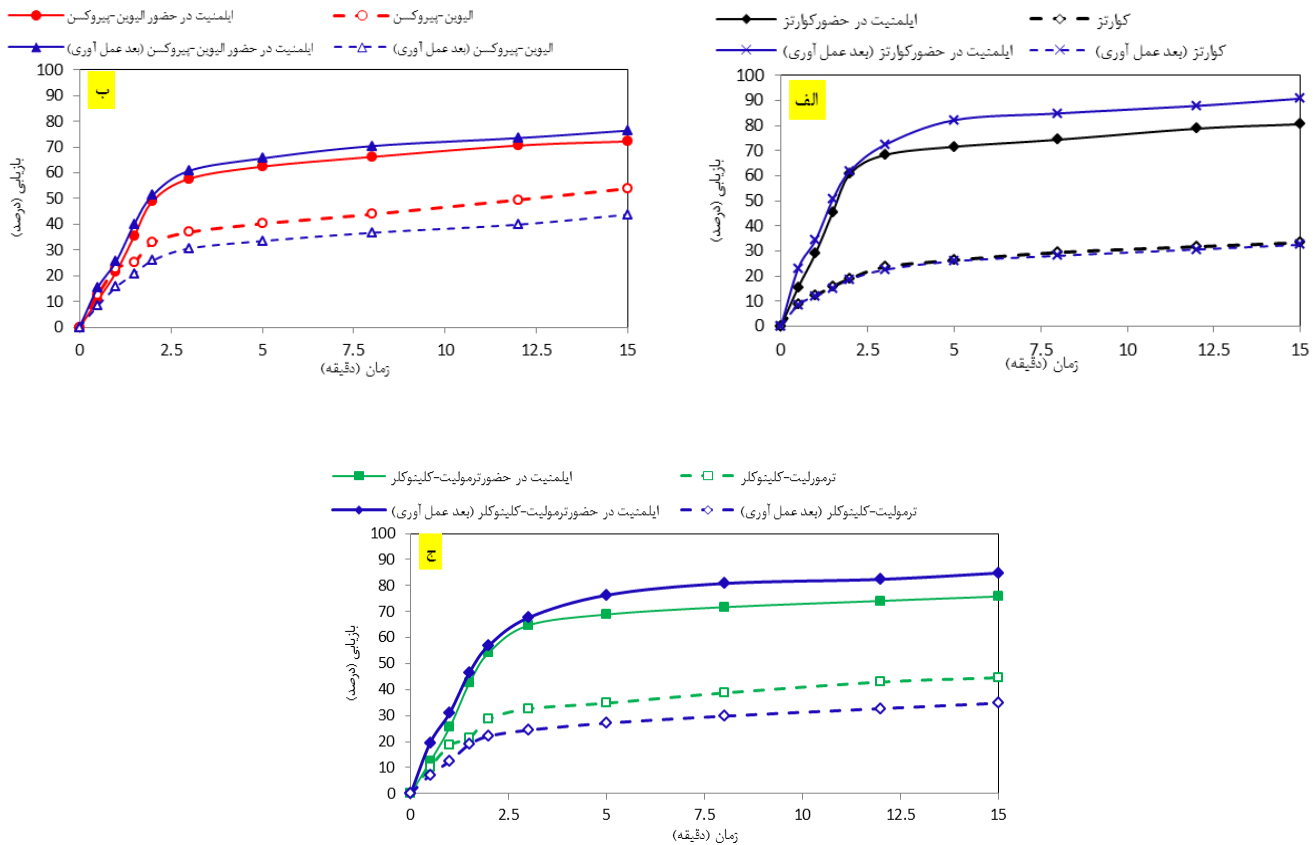
جدایش ثقلی (میز لرزان)، مغناطیسی شدت پائین و شدت بالا انجام شد. از سدیم اولئات با خلوص ۹۵ درصد به عنوان کلکتور در آزمایش‌های شناورسازی استفاده شد. اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم آزمایشگاهی نیز برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از اسید اگزالیک آزمایشگاهی (شرکت مرک) به عنوان عامل انحلال سطحی استفاده شد. در تمامی آزمایشها از آب مقطر استفاده شده‌است. تجزیه شیمیایی نمونه های خالص با استفاده از دستگاه XRF مدل X<sup>2</sup>-Unique II شرکت فیلیپس انجام شد (جدول ۱).

### ۲-۱-آنالیز 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، الیون-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 pH=۶/۳ در زمانهای ۱، ۲، ۳، ۴، ۶، ۸ و ۱۵ دقیقه تحت آماده‌سازی قرار گرفت. سپس مقدار کلکتور جذب شده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

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

در این رابطه  $q_e$  مقدار جذب بر حسب مول بر مترمربع،  $C_0$  غلظت اولیه کلکتور در محلول بر حسب مولار،  $C_e$  غلظت تعادلی پس از ۱۵ دقیقه،  $V$  حجم محلول بر حسب مولار و  $W$  وزن کانی جاذب بر حسب گرم و  $A$  سطح ویژه کانی بر حسب مترمربع بر گرم است.



شکل ۱. بازیابی فلوتاسیون کانی‌های خالص ترکیب دوتایی قبل و بعد از انحلال سطحی الف) ایلمنیت و کوارتز ب) ایلمنیت و الیوین - پیروکسن ج) ایلمنیت و ترمولیت - کلینوکلر (۳/۶pH) =  
 Fig. 1. Flotation recovery of binary purified minerals before and after surface dissolution a) Ilmenite b) Olivine-Pyroxene c) Tremolite-Clinchlore (pH=6.3)

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- فلوتاسیون ترکیبی دوتایی از کانی‌های خالص

مطالعات قبلی نشان داده است [۲۵] که در pHهای اسیدی قوی یعنی pHهای کمتر از ۳، بیشتر یون‌های آهن فرو موجود در سطح ایلمنیت حل می‌شوند و یون‌های فلزی باقی مانده در سطح ایلمنیت عمدتاً یون‌های تیتانیوم به شکل  $Ti(OH)_2^{2+}$  و  $Ti(OH)_3^{3+}$  هستند. این کمپلکس‌های هیدروکسی تیتانیوم به عنوان سایت‌های فعال برای جذب یون‌های اولئات عمل می‌کنند. در pHهای بالای ۸، یون‌های  $-OH$  سطح ایلمنیت را اشغال کرده و منجر به آبدوستی شدید سطح و کاهش بازیابی فلوتاسیون می‌شوند. در محلول‌های اسیدی و یا قلیایی ضعیف (۵-۸ pH)، یون‌های تیتانیوم عمدتاً به صورت  $Ti(OH)_4$  هستند در حالیکه یون‌های آهن به صورت  $Fe^{2+}$  و  $FeOH^+$  وجود دارند. بنابراین در محلول‌های اسیدی و یا قلیایی ضعیف فقط یون‌های  $Fe^{2+}$  و  $FeOH^+$  به عنوان سایت‌های فعال برای

$$R = \frac{C \cdot c}{(C + T) \cdot f} \times 100 \quad (2)$$

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.

#### ۳-۵- سینتیک فلوتاسیون

مدل سینتیکی مرتبه اول کلاسیک رابطه ۳ با استفاده از نرم افزار متمتیکا<sup>۱</sup> بر روی داده‌های آزمایشگاهی برازش شد. در این روابط k ثابت سینتیک،  $R_{\infty}$  بازیابی در زمان بینهایت و t مدت زمان فلوتاسیون است.

$$R = R_{\infty} \times (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

1 - Mathematica

ملایمی افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که بعد از انحلال سطحی بازبایی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور گانگ‌های کوارتز، ترمولیت - کلینوکلر و الیوین - پیروکسن پس از ۵ دقیقه فلوتاسیون به ترتیب ۸۲/۲، ۷۶/۳ و ۶۵/۶ درصد بود. همچنین بازبایی فلوتاسیون کانی‌های ترمولیت - کلینوکلر و الیوین - پیروکسن در کنسانتره کمتر از بازبایی کوارتز بود به طوری که بازبایی کانی‌های الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز پس از انحلال سطحی و ۵ دقیقه فلوتاسیون به ترتیب ۲۵/۹، ۲۷/۱ و ۳۳/۵ درصد به دست آمد. می‌توان دریافت پس از انحلال سطحی کانی‌های الیوین - پیروکسن و ترمولیت - کلینوکلر تقریباً 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 ممتیکا 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).

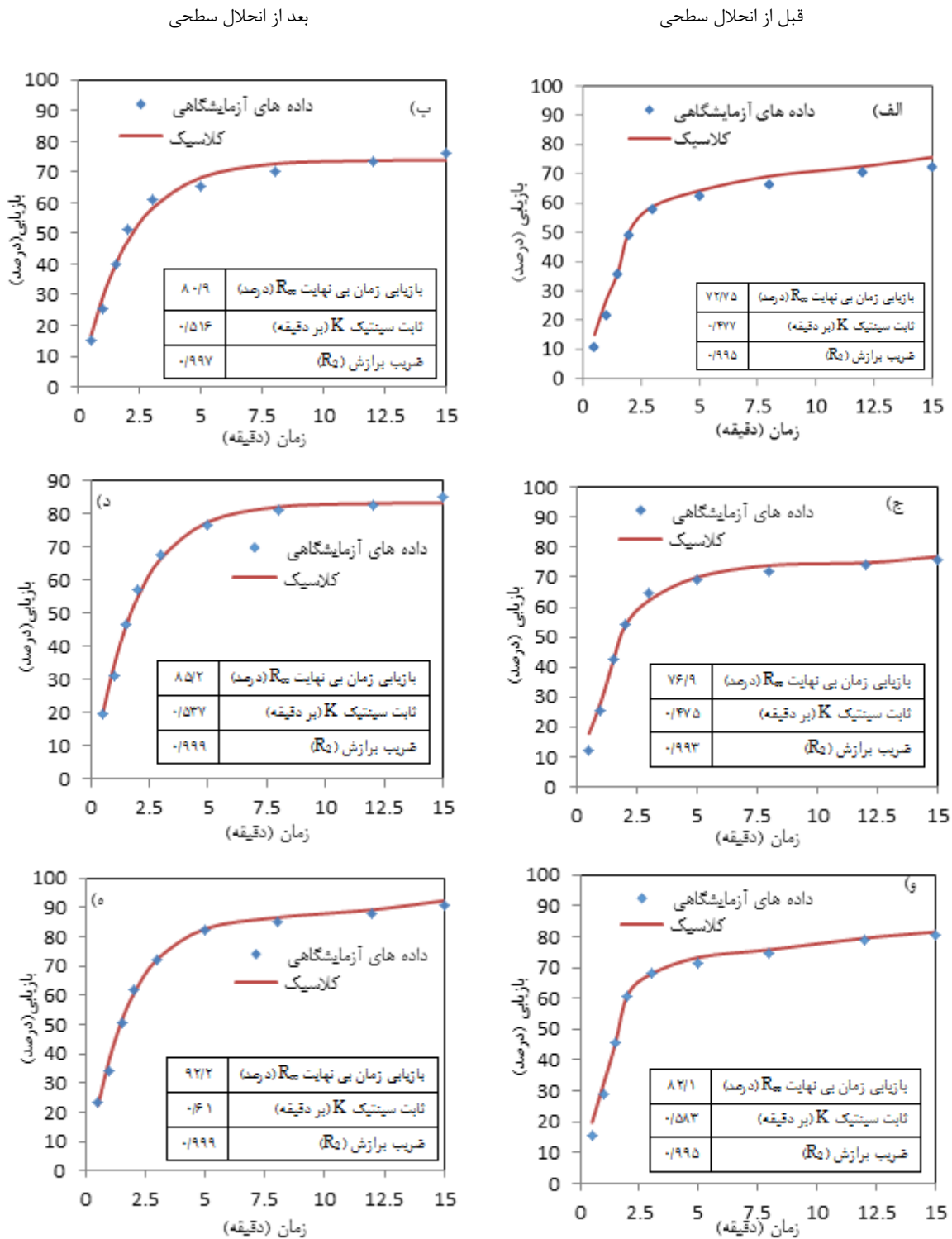
### ۲-۳- ثابت سینتیکی اصلاح شده و اندیس انتخابی

مقادیر بازبایی در زمان بینهایت و ثابت سینتیکی 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 سینتیکی و بازبایی زمان بینهایت ایلمنیت در حضور گانگ کوارتز بیشتر از حضور دیگر کانی‌های گانگ بود. بیشترین مقادیر بازبایی زمان بینهایت و ثابت سینتیکی برای کانی‌های گانگ نیز به ترتیب متعلق به الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز بود. نتایج نشان داد که بعد از انحلال سطحی مقدار بازبایی زمان بینهایت و ثابت سینتیکی ایلمنیت در حضور همه گانگ‌ها به خصوص کوارتز افزایش یافته است در حالیکه این مقادیر برای کانی‌های گانگ الیوین - پیروکسن و ترمولیت - کلینوکلر کاهش یافته است. همچنین این مقادیر برای کانی کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی تغییر قابل توجهی نداشته است که نشان‌دهنده تاثیر ناچیز فرآیند پیش عمل‌آوری بر روی این کانی است. سینتیکی فلوتاسیون همزمان با دو پارامتر بازبایی زمان بینهایت و ثابت سینتیکی بیان می‌شود، بنابراین

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

بنابراین به منظور بررسی سینتیک فلوتاسیون، فلوتاسیون کانی‌های خالص ترکیبی در زمان‌های مختلف ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، 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). نتایج شکل ۱-الف نشان داد که قبل از انحلال سطحی بازبایی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور گانگ کوارتز بیشتر از بازبایی آن در حضور ترمولیت - کلینوکلر و الیوین - پیروکسن است. همچنین مشاهده شد که فلوتاسیون ایلمنیت در حضور این کانی‌ها تا ۳ دقیقه سریع بوده و پس از آن با شیب ملایمی افزایش می‌یابد. از طرفی، بازبایی فلوتاسیون کانی‌های گانگ الیوین - پیروکسن به کنسانتره بیشتر از دو گانگ ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز بود. لازم به ذکر است که بازبایی ایلمنیت در حضور گانگ‌های کوارتز، ترمولیت - کلینوکلر و الیوین - پیروکسن به ترتیب ۶۸/۳، ۶۴/۷ و ۵۷/۷ درصد بود. همچنین بازبایی کانی‌های الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز پس از ۳ دقیقه فلوتاسیون به ترتیب ۳۶/۹، ۳۲/۶ و ۲۳/۶ درصد به دست آمد. بنابراین می‌توان دریافت که فلوتاسیون ایلمنیت از کانی الیوین - پیروکسن دشوار تر از دو گانگ دیگر است.

نتایج شکل ۱-ب نشان داد که بعد از انحلال سطحی بازبایی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور همه کانی‌های گانگ به شدت افزایش یافته است ولی همچنان بازبایی فلوتاسیون ایلمنیت در حضور گانگ کوارتز بیشتر از بازبایی 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



شکل ۲. برازش مدل سینتیکی کلاسیک قبل و بعد از انحلال سطحی بر روی کانی های ترکیبی در  $pH=6.3$  (الف-ب) ایلمنیت + (الیوین-پیروکسن)، (ج-د)

ایلمنیت + (ترمولیت-کلینوکلر) و-ه) ایلمنیت + کوارتز

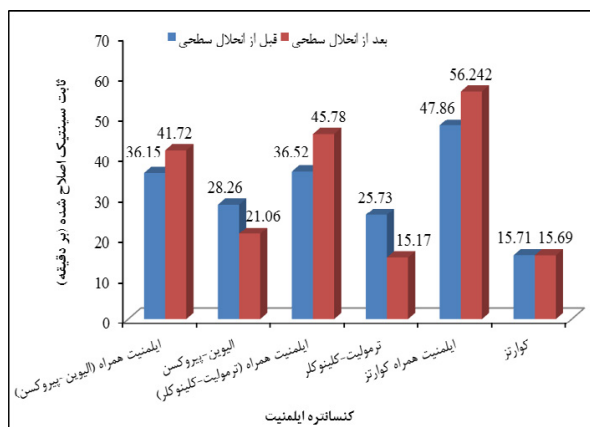
Fig. 2. Kinetic model fitting on the synthetic minerals before and after surface dissolution at  $pH=6.3$  a-b) Ilmenite+(Olivine-Pyroxene) c-d) Ilmenite+( Tremolite-Clinochlore) e-f) Ilmenite+Quartz

ثابت سینتیک شود اما تاثیری در مقدار بازیابی زمان بینهایت نداشته باشد. همچنین تغییر مقدار غلظت کلکتور می تواند باعث تغییر در

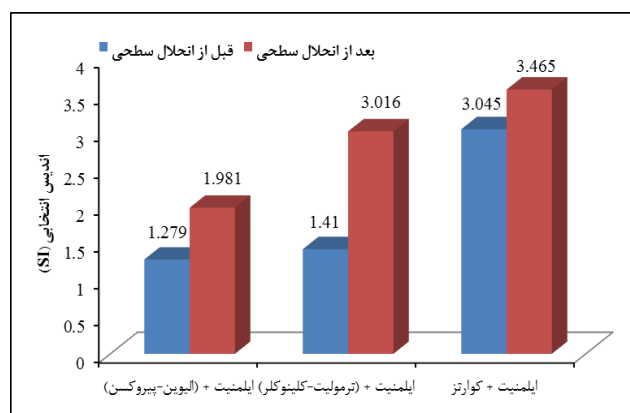
تغییر شرایط ممکن است منجر به تغییر هر کدام از این پارامترها شود. به عنوان مثال تغییر پارامتر میزان هوادهی می تواند باعث تغییر در

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

ایلمنیت + کوارتز		ایلمنیت + (ترمولیت - کلینوکلر)				ایلمنیت + (الیون - پیروکسن)				بار اولیه		
کوارتز		ایلمنیت		ترمولیت - کلینوکلر		ایلمنیت		الیون - پیروکسن		ایلمنیت	کانی مورد نظر در کنسانتره	
بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	قبل	بعد	پارامترهای سینتیکی	
۳۳/۹۵	۳۳/۸	۹۲/۲	۸۲/۱	۳۵/۱	۴۹/۷۴	۸۵/۲	۷۶/۹	۴۴/۵	۵۵/۲	۸۰/۹	۷۲/۷۵	بازیابی زمان بی نهایت $R_{\infty}$ (درصد)
۰/۴۶۲	۰/۴۶۵	۰/۶۱	۰/۵۸۳	۰/۴۳۲	۰/۵۱۷	۰/۵۳۷	۰/۴۷۵	۰/۴۷۳	۰/۵۱۲	۰/۵۱۶	۰/۴۷۷	ثابت سینتیک K (بر دقیقه)
۰/۹۹۶	۰/۹۹۶	۰/۹۹۹	۰/۹۹۵	۰/۹۹۵	۰/۹۹۱	۰/۹۹۹	۰/۹۹۳	۰/۹۹۵	۰/۹۹۱	۰/۹۹۷	۰/۹۹۵	ضریب برازش ( $R_2$ )
۱۵/۶۸	۱۵/۷۲	۵۶/۲۴	۴۷/۸۷	۱۵/۱۸	۲۵/۷۴	۴۵/۷۸	۳۶/۵۲	۲۱/۰۶	۲۸/۲۶	۴۱/۷۳	۳۶/۱۵	ثابت سینتیک اصلاح شده ( $K_m$ )
بعد		قبل		بعد		قبل		بعد		قبل		اندیس انتخابی سینتیکی (SI)
۳/۵۸		۳/۰۵		۳/۰۲		۱/۴۲		۱/۹۸		۱/۲۸		



شکل ۳. ثابت سینتیک اصلاح شده کانی‌ها 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

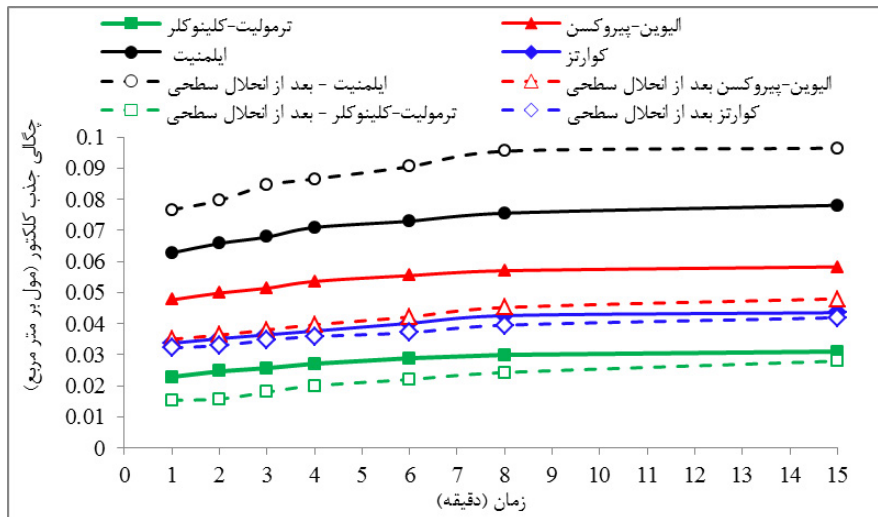
مقدار بازیابی زمان بینهایت شود اما بر روی ثابت سینتیک فلوتاسیون تاثیری نداشته باشد. بنابراین ارزیابی سینتیک فلوتاسیون با استفاده از این پارامترها ممکن است باعث ایجاد اشتباه گردد [۲۸]. در این شرایط برای مقایسه تغییرات همزمان بازیابی در زمان بینهایت و ثابت سینتیک فلوتاسیون پارامتر جدیدی به نام ثابت سینتیک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

$$K_m = R_{\infty} \times k \quad (4)$$

در این رابطه  $k$  ثابت سینتیک،  $R_{\infty}$  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 می‌شود.

$$SI = \frac{(R_{\infty} \times k)_{\text{valuable}}}{(R_{\infty} \times k)_{\text{gangue}}} \quad (5)$$

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 الیون - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و



شکل ۵. جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مورد نظر نسبت به زمان قبل و بعد انحلال سطحی در  $\text{pH} = 6/3$ ، غلظت اولیه  $3/65 \times 10^{-4}$  مولار  
 Fig. 5. Adsorption of sodium oleate on the minerals as a function of time before and after surface dissolution

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 طوری که در مدت زمان ۸ دقیقه مقدار کلکتور بسیار زیادی جذب سطح کانی شده است. در مرحله دوم نرخ جذب کلکتور کاهش یافته است به طوری که 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 این کانی‌ها داشته است.

کوارتز 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  $\text{pH} = 6/3$ ، غلظت اولیه  $3/65 \times 10^{-4}$  مولار و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نشان داده شده است.

قبل از انحلال سطحی در  $\text{pH} = 6/3$  یون‌های کلکتور با  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{FeOH}^+$  واکنش می‌دهند و با تشکیل اولئات آهن (II) در سطح ایلمنیت جذب می‌شوند. به نظر می‌رسد که بعد از پیش عمل‌آوری، گونه‌های فعال آهن در سطح ایلمنیت و در پالپ اغلب از نوع  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{FeOH}^{2+}$ ،  $\text{Fe(OH)}_2^+$  و  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  است که می‌توانند باعث جذب یون‌های اولئات و تشکیل لایه آب‌گریز اولئات آهن (III) در سطح ایلمنیت شوند. همچنین دلیل بالا بودن جذب کلکتور کانی الیوین - پیروکسن قبل از انحلال سطحی فعالیت یون‌های کلسیم و منیزیم و همچنین یون‌های اولئات بوده است. به نظر می‌رسد بعد از انحلال سطحی حذف یون‌های کلسیم و منیزیم و همچنین آهن از سطح این کانی دلیل کاهش جذب کلکتور بوده است. همچنین جذب کلکتور بر روی کوارتز تغییر چندانی محسوس نداشته است. این نتایج نیز با نتایج قبلی مطابقت بسیار مطلوبی دارد [۲۰ و ۲۱].



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  $10^{-4} \times 3/65$  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=  $3.65 \times 10^{-4}$  M)

شبه مرتبه دو			شبه مرتبه اول			مدل سینتیکی	
$q_e$	$K_2$	$R^2$	$K_1$	$S_1$	$R^2$	پارامترها	کانی‌ها
۰/۰۹۳	۳/۸۵۹۳	۰/۹۹۸	۰/۰۰۰۱۷	۱/۹۳۱	۰/۷۸	قبل	ایلمنیت
۰/۱۰۵	۸/۴۴۰۸	۰/۹۹۹	۰/۰۰۰۱۹	۱/۳۱۳	۰/۶۴	بعد	
۰/۰۷۰۶	۶/۳۳۲۰	۰/۹۹۶	۰/۰۰۰۲۱	۱/۰۴۷	۰/۸۶	قبل	الیوین - پیروکسن
۰/۰۶۰۳	۵/۰۳۴۱	۰/۹۹۹	۰/۰۰۰۲۴	۱/۰۶۱	۰/۸۱	بعد	
۰/۰۴۰۹	۷/۳۰۹۸	۰/۹۹۳	۰/۰۰۰۰۹۷	۱۷/۹	۰/۸۵	قبل	ترمولیت - کلینوکلر
۰/۰۳۷۳	۶/۲۲۳	۰/۹۹۵	۰/۰۰۰۲۵	۰/۸۹۷	۰/۷۶	بعد	
۰/۰۵۳۶	۷/۷۷۴	۰/۹۹۷	۰/۰۰۰۱۷	۱/۱۶۱	۰/۸۱	قبل	کوارتز
۰/۰۵۱۴	۷/۳۷۱	۰/۹۹۶	۰/۰۰۰۱۷	۱/۱۶۴	۰/۸۴	بعد	

#### ۳-۴- سینتیک جذب کلکتور

است که شامل نیروهای والانس ناشی از به اشتراک گذاشتن و یا تبادل الکترون بین کلکتور و یونهای سطح است. از داده های جدول ۳ می توان دریافت که مقدار  $K_2$  برای ایلمنیت عمل آوری شده بیشتر از ایلمنیت اولیه است که این نشان دهنده 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 کندتری دارد. بنابراین می توان دریافت که فرآیند انحلال سطحی نه تنها باعث بهبود مقدار جذب کلکتور در سطح ایلمنیت و کاهش آن در سطح کانی‌های گانگ می‌شود بلکه این فرآیند باعث بهبود سینتیک جذب کلکتور بر سطح ایلمنیت و کاهش آن بر سطح کانی‌های گانگ می‌شود. مقدار نرخ جذب اولیه کلکتور (H) [۳۳] بر روی کانی‌ها قبل و بعد از انحلال سطحی مطابق رابطه ۸ مورد بررسی قرار گرفت.

$$H = K_2 \times q_e^2 \quad (8)$$

که در آن  $q_e$  غلظت تعادلی (مول بر گرم)،  $K_2$  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

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 در مورد 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 [۳۱] و [۳۲] مطابق روابط ۶ و ۷ استفاده شد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

در این روابط،  $q_e$ : مقدار جذب در زمان تعادل (مول بر گرم)،  $q_t$ : مقدار جذب در زمان t (مول بر گرم)،  $K_1$ : ثابت سینتیک شبه، مرتبه اول لاگرگرین (بر دقیقه)،  $K_2$ : ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم (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

جدول ۴. نرخ اولیه جذب بر روی کانی‌های ایلمنیت، الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی (دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و غلظت اولیه کلکتور  $10^{-4} \times 3.65$  مولار)

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=  $3.65 \times 10^{-4}$  M)

نرخ جذب اولیه H (مول بر گرم دقیقه)	ثابت سینتیک K <sub>v</sub> (مول بر گرم دقیقه)	غلظت تعادلی q <sub>e</sub> (مول بر گرم)	پارامترها	
۰/۰۱۸۳	۳/۸۵۹۳	۰/۰۹۳	قبل	ایلمنیت
۰/۰۹۴۳	۸/۴۴۰۸	۰/۱۰۵	بعد	
۰/۰۳۱۶	۶/۳۳۲۰	۰/۰۷۰۶	قبل	الیوین - پیروکسن
۰/۰۱۸۳	۵/۰۳۴۱	۰/۰۶۰۳	بعد	
۰/۰۱۲۳	۷/۳۰۹۸	۰/۰۴۰۹	قبل	ترمولیت - کلینوکلر
۰/۰۰۸۶	۶/۲۲۳	۰/۰۳۷۳	بعد	
۰/۰۲۲۳	۷/۷۷۴	۰/۰۵۳۶	قبل	کوارتز
۰/۰۱۹۵	۷/۳۷۱	۰/۰۵۱۴	بعد	

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:

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

که در آن  $(R_{\infty})_v$  و  $(R_{\infty})_g$  به ترتیب بازیابی در زمان بینهایت کانی بالارزش و کانی گانگ،  $k_v$  و  $k_g$  به ترتیب ثابت سینتیک فلوتاسیون کانی بالارزش 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 ۱۰/۵ دقیقه افزایش یافته است در حالیکه برای نمونه ایلمنیت + کوارتز این مقدار

آن برای کانی‌های گانگ شده است.

### ۵-۳- مورفولوژی

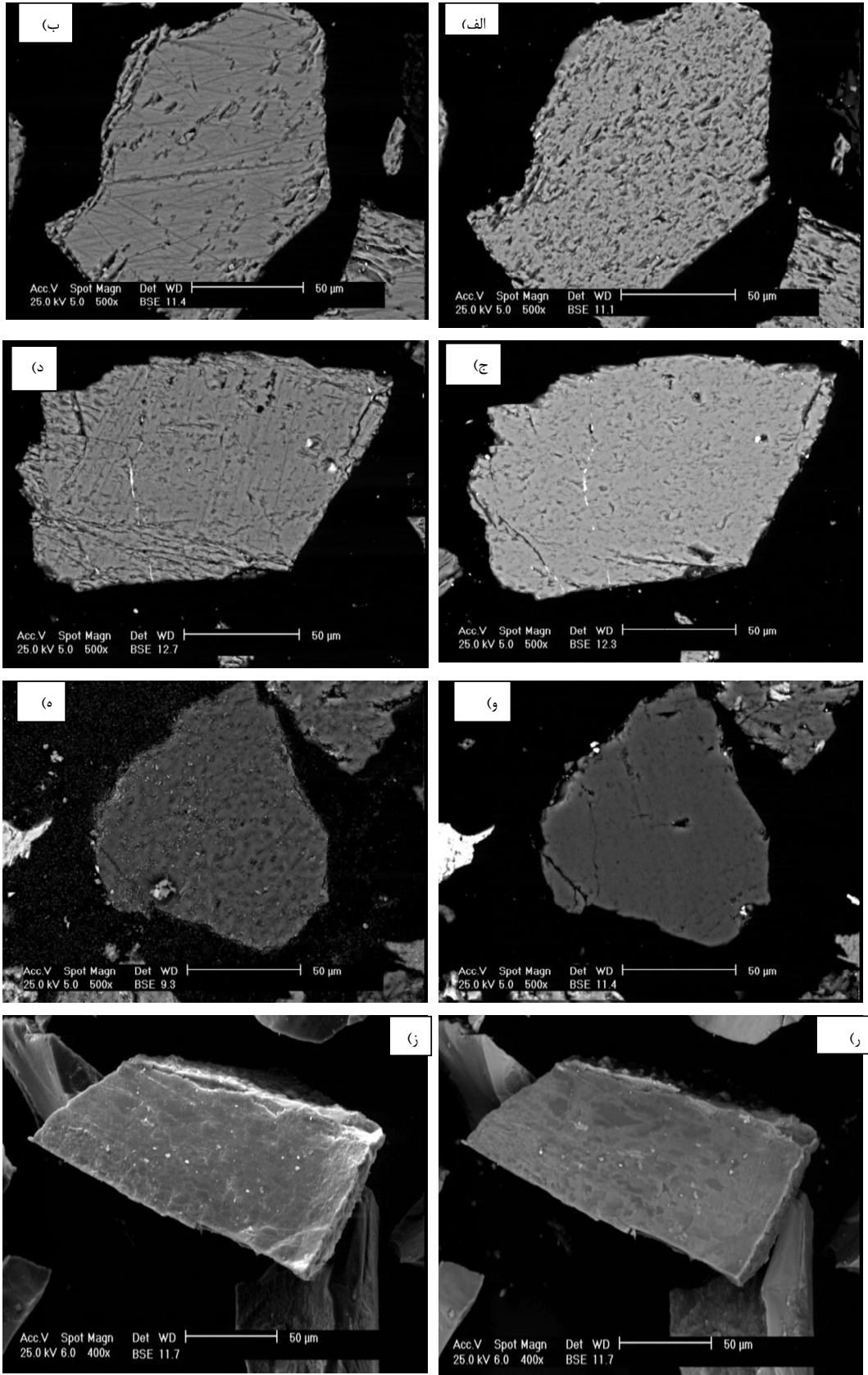
مورفولوژی ایلمنیت، الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶-الف تا ز ارائه شده است. پس از انحلال سطحی، سطح ذرات ایلمنیت هموارتر و یکنواخت تر از ذرات بدون عمل آوری شده است. انحلال سطحی، علاوه بر اکسیداسیون  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$ ، باعث تمیز شدن سطوح خارجی و نیز داخلی در محل شکاف‌های موجود در ذرات ایلمنیت می‌شود. این عامل باعث افزایش سایت‌های فعال در سطح کانی جهت واکنش با کلکتور سدیم اولفات می‌شود. در مورد کانی‌های الیوین - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز به دلیل انحلال بیشتر کاتیون‌های سطحی، انحلال سطحی باعث ایجاد حفراتی در سطح ذرات می‌گردد [۲۵ و ۳۴]. پیش عمل‌آوری نه تنها باعث افزایش زبری سطح این کانی‌ها می‌شود بلکه با انحلال کاتیون‌های فعال سطحی از جذب کلکتور بر سطح این کانی‌ها نیز جلوگیری می‌کند.

### ۶-۳- زمان بهینه فلوتاسیون

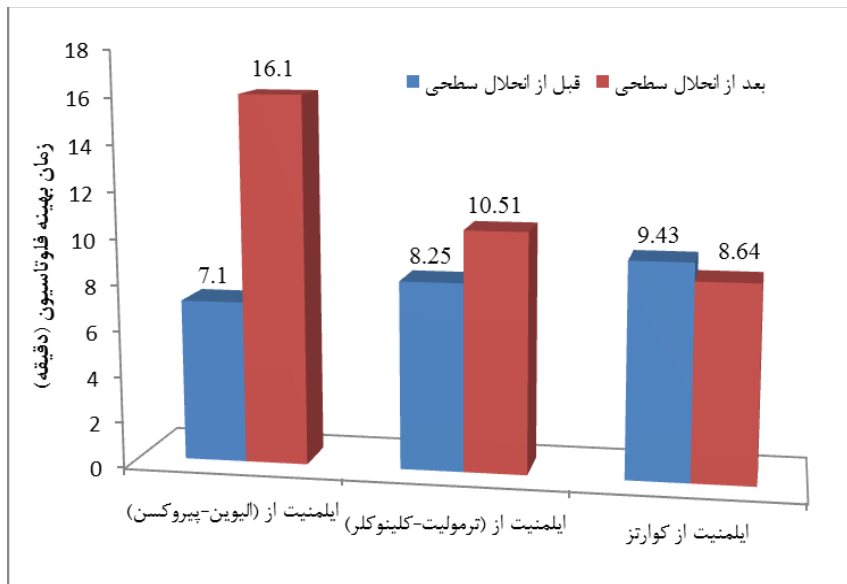
به منظور دستیابی به عیار کنسانتره مطلوب، بایستی فرآیند

بعد از انحلال سطحی

قبل از انحلال سطحی



شکل ۶. مورفولوژی ایلمنیت (الف-ب)، الیوین-پیروکسن (ج-د)، ترمولیت کلینوکلر (و-ه) و کوارتز (ز-ح) قبل و بعد از انحلال سطحی  
 Fig. 6. Morphology of a-b) Ilmenite, c-d) Olivine-Pyroxene, e-f) Tremolite-Clinocllore and g-h) Quartz minerals before and after surface dissolution



شکل ۷. زمان بهینه فلوتاسیون کانی ایلمنیت از کانی‌های الیون - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی  
Fig. 7. Optimum time of flotation for ilmenite from Olivine-Pyroxene, Tremolite-Clinocllore and Quartz minerals before and after surface dissolution



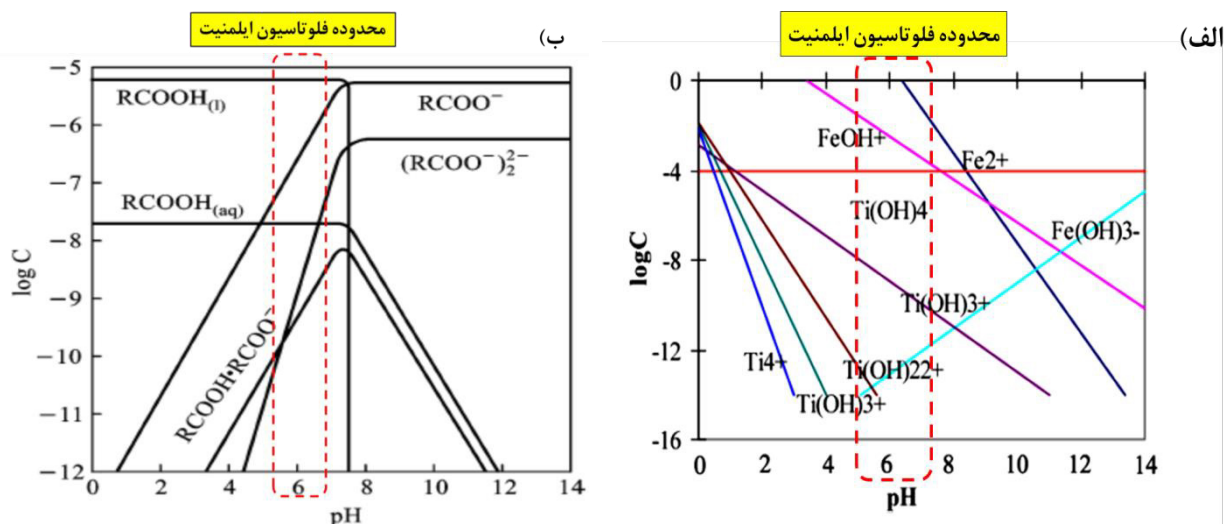
پس از آن اسید اگزالیک از طریق چرخه اکسیداسیون-احیا و تبدیل آهن فرو به آهن فریک موجب بهبود قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت می‌شود [۳۸]. از طرف دیگر با توجه به اینکه کانی‌های گانگ الیون - پیروکسن، ترمولیت - کلینوکلر و کوارتز دارای یون‌های فلزی سطحی کلسیم Ca، منیزیم Mg، آلومینیوم Al و آهن Fe هستند که در مجاورت 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 خواهد شد. اما بعد از انحلال سطحی عملاً فعالیت سطحی این کانی‌ها نسبت به کانی ایلمنیت کمتر می‌شود و باعث کاهش بازیابی این کانی‌ها به علت کاهش میزان جذب کلکتور شده است.

در محلول‌های اسیدی و یا قلیایی ضعیف (pH=۵-۸)، یون‌های تیتانیم عمدتاً به صورت  $Ti(OH)_4$  هستند در حالیکه یون‌های آهن به صورت  $Fe^{2+}$  و  $FeOH^+$  وجود دارند. در این محدوده از pH

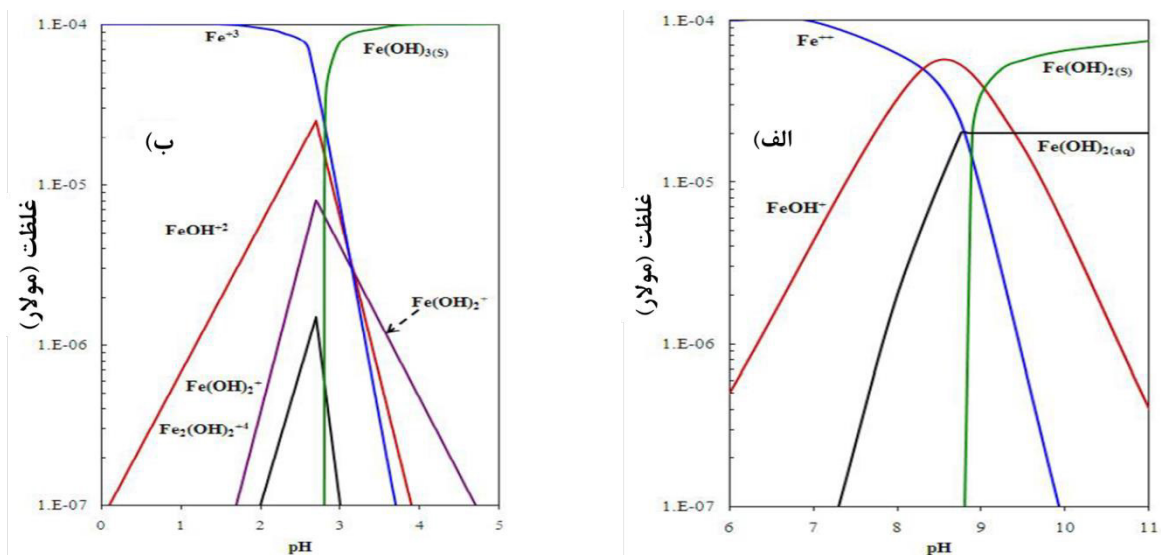
از ۹/۴۳ به ۸/۶۴ دقیقه کاهش یافته است. این افزایش و کاهش زمان بهینه فلوتاسیون بعد از انحلال سطحی می‌تواند به دلیل تغییر مقادیر بازیابی زمان بینهایت و ثابت سینتیک برای کانی‌های موردنظر باشد. در فلوتاسیون ایلمنیت در حضور کانی‌های گانگ الیون - پیروکسن و ترمولیت - کلینوکلر علاوه بر افزایش مقادیر پارامترهای 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 بارزش و گانگ رابطه معکوس دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

به دلیل قابلیت انحلال کانی‌ها، یون‌های شبکه کانی می‌تواند 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 می‌شود [۳۸]. در فرآیند انحلال سطحی توسط اسید اگزالیک، این اسید به صورت روابط ۱۰ و ۱۱ طی دو مرحله تفکیک می‌شود:



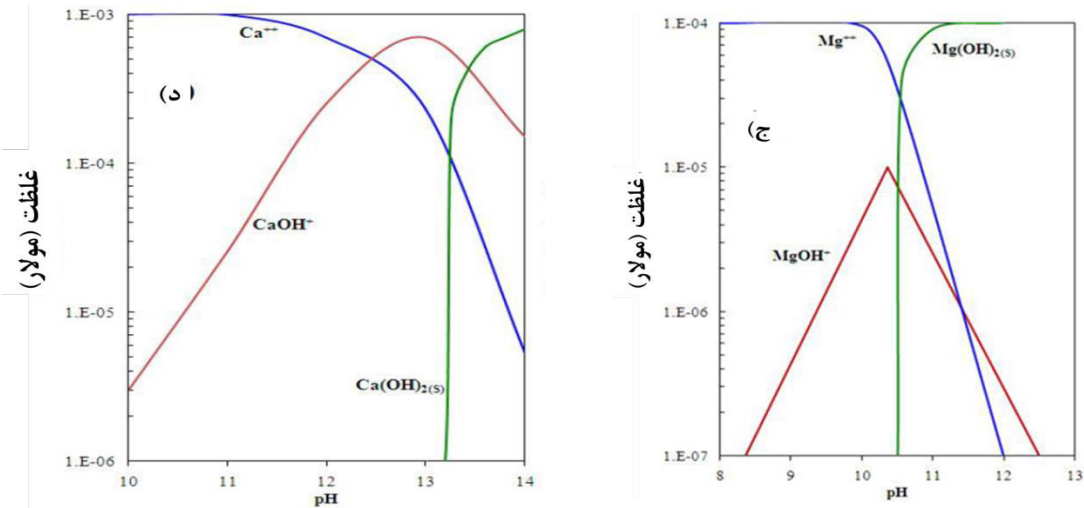
شکل ۸. الف) یون های فلزی موجود در سطح ایلمنیت [۱۹] ب) یون های کلکتور [۴] در محدوده های مختلف pH  
 Fig. 8. a) Presence of metal ions on the ilmenite surface, b) collector ions in various pH ranges



شکل ۹. دیاگرام لگاریتمی غلظت برای  $10^{-4}$  مول ا)  $Fe^{2+}$  ب)  $Fe^{3+}$  [۱۹]  
 Fig. 9. Logarithmic diagram of concentration for  $10^{-4}$  M of a)  $Fe^{2+}$  b)  $Fe^{3+}$

و  $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  در شکل ۱۰ نشان داده شده است [۳۹]. فلوتاسیون این کانی‌ها در pH های 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 pH های قلیایی یک روند کاهشی را طی می کند. این موضوع می تواند ناشی از اشغال

کمپلکس هیدروکسیل تیتانیم بسیار پایدار هستند و فقط یون های  $Fe^{2+}$  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 کانی های گانگ اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر را نیز می توان براساس دیاگرام های توزیع گونه های  $Fe^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  که از کاتیون های مهم تشکیل دهنده این کانی ها هستند، مورد ارزیابی قرار داد. دیاگرام های توزیع گونه های  $Fe^{2+}$  در شکل ۹



شکل ۱۰. دیاگرام لگاریتمی غلظت برای  $10^{-4}$  مول  $\text{Ca}^{2+}$  (د) و  $\text{Mg}^{2+}$  (ج) [۱۹]  
 Fig. 10. Logarithmic diagram of concentration for  $10^{-4}$  M of a)  $\text{Mg}^{2+}$  b)  $\text{Ca}^{2+}$

بعد از انحلال سطحی زمان بهینه فلوتاسیون برای نمونه‌های ایلمنیت + (الیون - 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 + (الیون- پیروکسن) و ایلمنیت + (ترمولیت - کلینوکلر) و ایلمنیت+کوارتز به ترتیب از ۱/۲۸ به ۱/۹۸، از ۱/۴۲ به ۳/۰۲ و از ۳/۰۵ 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، در حالیکه این مقادیر برای کانی‌های گانگ کاهش یافته است.

### مراجع

- [1] 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

سایت های فعال در سطح کانی‌ها توسط یون های  $\text{OH}^-$  باشد که در این محدوده از pH جهت جذب در سطح کانی (صفحه هلمهولتز) شدیداً در رقابت با یون های اولئات هستند. البته این روند کاهش 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 در حالیکه بازیابی کانی گانگ ترمولیت-کلینوکلر بعد از انحلال سطحی کاهش چشمگیری داشته است.

-برآزش 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 ۰/۶۱ بر 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 در مورد کانی‌های گانگ شده است.

- [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 (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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 titanite, *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 engineering*, 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. Drzymala, *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. Kowalczyk, 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*, Butterworth, 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. Handlingar*, 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  $Pb^{2+}$  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

