

تأثیر انحلال سطحی قلیایی در فلوتاسیون انتخابی کانیهای اکسیدی

امید سلمانی نوری، مهدی ایران نژاد*، اکبر مهدیلو

دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۰ مهر ۱۳۹۶

دریافت پس از اصلاح: ۳ تیر ۱۳۹۷

پذیرش نهایی: ۳ شهریور ۱۳۹۷

کلمات کلیدی:

انحلال سطحی،
فلوتاسیون، ایلمنیت،
سدیم هیدروکسید،
خواص فیزیکوشیمیایی

چکیده

در این پژوهش از روش انحلال سطحی توسط سدیم هیدروکسید برای بهبود قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت در حضور کانیهای الیوین پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر استفاده شد. نتایج میکروفلوتاسیون و آنالیز UV-vis نشان داد که بازیابی و میزان جذب کلکتور بر روی ایلمنیت پس از انحلال سطحی در $\text{pH} = 6/3$ به ترتیب $9/9\%$ و $10/3\%$ افزایش و برای کانی الیوین پیروکسن به ترتیب $28/1\%$ و $27/25\%$ کاهش و این مقادیر برای ترمولیت-کلینوکلر به ترتیب $2/6\%$ و $13/52\%$ کاهش یافت. همچنین نتایج فلوتاسیون نشان داد که میزان بازیابی، عیار و همچنین کارایی جدایش فلوتاسیون ایلمنیت از کانیهای مورد نظر بعد از انحلال سطحی بهبود قابل توجهی داشته است. این تغییرات می تواند مربوط به تغییر یونهای فرس به فریک در سطح ایلمنیت و حذف یونهای آهن، منیزیم و کلسیم از سطح کانیهای گانگ باشد. بعد از انحلال سطحی نقطه بار صفر هر سه کانی کاهش یافت اما مقدار پتانسیل زتا در حضور کلکتور در $\text{pH} = 6/3$ برای ایلمنیت افزایش و برای دو کانی دیگر کاهش یافت. این نتایج با نتایج به دست آمده از آنالیز FTIR مطابقت بسیار خوبی داشت. همچنین تغییرات ایجاد شده در خواص فیزیکوشیمیایی سطح این کانیها توسط انحلال سطحی منجر به جذب انتخابی یونهای اولئات در سطح کانیها شد. بعد از انحلال سطحی قابلیت فلوتاسیون و حالت انتخابی ایلمنیت از کانیهای گانگ در محدوده وسیعی از pH افزایش یافت. در نهایت، نتایج حاصل از فلوتاسیون ایلمنیت از دو کانی دیگر نشان داد که انحلال سطحی توسط سدیم هیدروکسید باعث بهبود پارامترهای متالورژیکی جدایش ایلمنیت از کانیهای گانگ شد.

* عهده دار مکاتبات

iranajad@aut.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

امروزه با توجه به کاهش منابع روتیل، استفاده از ایلمنیت برای تولید دی‌اکسید و فلز تیتانیم اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است [۱]. همچنین با توجه به کاهش عیار مواد معدنی و افزایش پیچیدگی‌های کانی‌شناسی در اکثر کانسنگ‌ها، ایلمنیت به صورت پراکنده در درون کانی‌های باطله قرار گرفته است و یا عیار تیتانیم در کانسنگ پائین است. در این موارد روش‌های فرآوری ثقلی، مغناطیسی و حتی الکترواستاتیکی کارایی لازم را نخواهند داشت [۲، ۳]. در این حالت فلوتاسیون مناسب‌ترین روش برای پرعیارسازی ایلمنیت خواهد بود [۴]. مطالعات بسیاری در زمینه بهبود قابلیت فلوتاسیون کانسنگ ایلمنیت صورت گرفته است. امروزه علاوه بر فعال‌سازی شیمیایی [۵] با استفاده از مواد شیمیایی نظیر کلکتور، فعال‌کننده و بازداشت‌کننده و همچنین روشهای اصلاح سطح، فلوتاسیون معکوس و فلوتاسیون آگلومراسیونی، استفاده از یک سری روش‌های پیش عمل‌آوری که موجب افزایش اختلاف خواص کانی‌های تشکیل‌دهنده کانسنگ شود، بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. انحلال سطحی به عنوان یکی از روشهای پیش عمل‌آوری به منظور اصلاح خواص فیزیکی‌شیمیایی کانی‌ها استفاده شده است [۶]. مطالعات مختلفی بر روی انحلال سطحی کانی‌های مختلف نظیر پیروسکایت [۷]، ایلمنیت [۸، ۹، ۱۰]، منیتیت-انستاتیت-آنورتیت [۱۰]، پیروکلر [۱۱]، زنونیت-زیرکن [۱۲] و غیره توسط اسیدهای مختلف 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 [۱۳، ۱۴]. نتایج پیش عمل‌آوری با اسید سولفوریک در $\text{pH}=2$ بر روی جدایش ایلمنیت از منیتیت و کانی‌های گانگ انستاتیت و آنورتیت به روش فلوتاسیون نشان داد که لیچینگ توسط اسید سولفوریک با ایجاد اختلاف در خواص سطحی ایلمنیت و کانی‌های همراه باعث افزایش انتخابی بودن فرآیند فلوتاسیون توسط کلکتور اسید ارتوفسفریک می‌شود [۹]. یانگ و همکاران نقش انحلال سطحی در فلوتاسیون انتخابی ایلمنیت از تیتانواوزیت را مورد بررسی قرار داده‌اند. هر دو کانی در

شرایط شیمیایی مختلف در ساختار کریستالی خود دارای یون های Ca ، Mg ، Fe و Ti هستند؛ نتایج نشان داد که انحلال سطحی باعث بهبود قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت می‌شود [۹].

از طرفی هنوز اثر انحلال سطحی توسط محلول قلیایی قوی بر روی کانیها کاملا شناخته شده نیست. مطالعات انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که انحلال سطحی کانی‌های اسپودومن و بریل موجب افزایش جذب کلکتور سدیم اولئات و اسید اولئیک در سطح و بهبود قابلیت فلوتاسیون این کانیها شده است. نتایج بررسی‌ها نشان داد فرآیند انحلال سطحی منجر به انحلال سایر سایت‌ها و افزایش سایت‌های آلومینیم فعال و در معرض کلکتور در سطح کانی‌ها می‌شود [۱۵، ۱۶].

در تحقیقات قبلی اثر انحلال سطحی توسط هیدروکسید سدیم بر روی ایلمنیت مورد بررسی قرار نگرفته است. همچنین میزان جذب کلکتور بر روی سطح ایلمنیت و کانی‌های گانگ نیز بررسی نشده است. بنابراین در تحقیق حاضر علاوه بر بررسی تأثیر انحلال سطحی توسط هیدروکسید سدیم بر روی قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت، اثر آن بر خواص سطحی و فیزیکی‌شیمیایی ایلمنیت نیز مورد بررسی قرار خواهد گرفت. بدین منظور میزان حذف یون‌های سطحی نظیر آهن، کلسیم، منیزیم و تیتانیم در اثر انحلال سطحی توسط آنالیز ICP-ms، تغییرات میزان جذب کلکتور توسط آنالیزهای UV-vis و FTIR و همچنین تغییرات بار سطحی توسط آنالیز پتانسیل زتا مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از نمونه‌ی نسبتاً خالص ایلمنیت، الیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر که از کانسنگ ایلمنیت قره‌آغاج ارومیه تهیه شده‌اند استفاده شد. برای آماده‌سازی این نمونه‌ها ابتدا نمونه کانسنگ طی مراحل مختلف سنگ شکنی و آسیابگری تا ابعاد ۱۵۰ میکرون خرد شده و محدوده ابعادی $40 + 150$ میکرون برای خالص‌سازی آماده شد. خالص‌سازی نمونه‌ها طی مراحل متعدد جدایش ثقلی، جدایش مغناطیسی شدت پائین و شدت بالا انجام شد. از سدیم اولئات (ساخت شرکت سیگما

¹ Surface modification

زمان انحلال تعیین شد. سپس در شرایط بهینه کانیهای باطله به صورت جداگانه مورد ارزیابی قرار گرفتند. از آنجایی که انجام تست‌های میکروفلوتاسیون آسان بوده و همچنین به مقدار نمونه کم و زمان کمتری برای انجام آزمایش نیاز دارد بنابراین برای دستیابی به اطلاعات اولیه در مورد شرایط فلوتاسیون و همچنین مقایسه نتایج از میکروفلوتاسیون استفاده شد. از طرفی شرایط میکروفلوتاسیون با شرایط محیط فلوتاسیون صنعتی (مکانیکی) تفاوت اساسی از نظر عدم استفاده از کف ساز، عدم وجود روتور و استاتور، عدم اغتشاش محیط و غیره دارد؛ بنابراین فلوتاسیون مکانیکی بر روی ترکیب کانیهای خالص تهیه شده از کانسنگ ایلمنیت انجام شد تا تاثیر پیش عمل‌آوری توسط انحلال سطحی در محیط واقعی بر روی پارامترهای متالورژیکی نظیر بازیابی، عیار، کارایی جدایش و اندیس انتخابی بررسی شود.

آزمایش‌های میکروفلوتاسیون با استفاده از لوله هالیموند ۳۰۰ میلی‌لیتری بر روی نمونه‌های ۲ گرمی از نمونه‌های خالص ایلمنیت و کانیهای باطله در شرایط نرخ جریان هوای ثابت ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام گرفت. نمونه‌ها ابتدا در یک بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری به مدت ۸ دقیقه در pH های مختلف با کلکتور آماده‌سازی گردید، سپس پالپ به لوله هالیموند انتقال داده شد. در حین هوادهی به مدت ۴ دقیقه اقدام به جمع‌آوری بخش شناور گردید. در نهایت کنسانتره و باطله فلوتاسیون پس از فیلتر و خشک کردن وزن شده و بازیابی فلوتاسیون محاسبه شد. همچنین آزمایش‌های فلوتاسیون مکانیکی در سلول مکانیکی ۱/۵ لیتری مدل دنور با میزان ۲۰۰ گرم (درصد جامد وزنی ۱۱/۷۶٪) از نمونه سنتز شده (نمونه مخلوط از نمونه های خالص) در شرایط مورد نظر انجام شد. همچنین انحلال سطحی توسط سدیم هیدروکسید در غلظت و زمان بهینه (۱۰٪ و ۱۰ دقیقه) انجام شده بود. در هر مرحله از آماده‌سازی نیز pH محلول با استفاده از محلول‌های یک مولار اسید سولفوریک (خلوص ۹۷ درصد) و سدیم هیدروکسید (خلوص ۹۸ درصد) آزمایشگاهی تنظیم گردید.

آلدریچ^۲) با خلوص ۹۵ درصد به عنوان کلکتور در آزمایش‌های فلوتاسیون استفاده شد. اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم آزمایشگاهی (محصول شرکت مرک^۳) برای تنظیم pH و روغن کاج به عنوان کفساز مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از هیدروکسید سدیم آزمایشگاهی (محصول شرکت مرک) به عنوان عامل انحلال سطحی استفاده شد. در تمامی آزمایشها از آب مقطر استفاده شده است.

۲-۲-۲ روش‌ها

۲-۲-۲-۱ شناسایی نمونه

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه توسط دستگاه XRD مدل XPert MPD شرکت فیلیپس و با استفاده از آند مس انجام شد (شکل ۱). آنالیز تجزیه شیمیایی نمونه نیز با استفاده از دستگاه XRF مدل X' Unique II شرکت فیلیپس انجام شد (جدول ۱).

۲-۲-۲-۲ عمل‌آوری با سدیم هیدروکسید

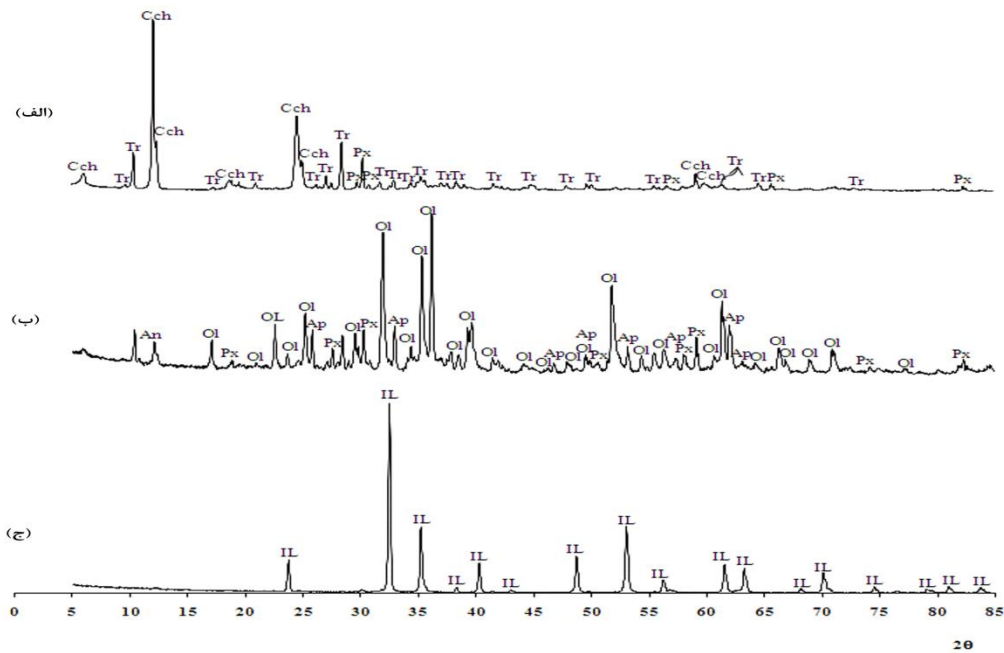
برای انحلال سطحی کانیها، ۱۰ گرم از نمونه‌های خالص در حجم ۵۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم هیدروکسید با غلظتهای مختلف و در زمانهای مختلف توسط همزن مکانیکی آماده‌سازی شدند. در فلوتاسیون مکانیکی ۲۰۰ گرم از نمونه‌ی ترکیبی از نمونه‌های خالص با نسبت جرمی جامد به مایع یک به یک تحت عملیات پیش عمل‌آوری قرار گرفت. پس از پیش عمل‌آوری و جداکردن فاز مایع، سوسپانسیون مورد نظر به مدت ۴ دقیقه همزده شد تا فاز جامد به صورت کامل توسط آب مقطر شسته شود و اثری از قلیا و یونهای حل شده بر روی نمونه‌ها باقی نماند. سپس جامد باقی مانده فیلتر شده و در دمای اتاق خشک شد.

۲-۲-۲-۳ فلوتاسیون

قابلیت فلوتاسیون کانیهای خالص به صورت تک کانی قبل و بعد از انحلال سطحی توسط لوله هالیموند (میکروفلوتاسیون) انجام شد. در این روش ابتدا شرایط بهینه فلوتاسیون ایلمنیت نظیر pH، نقاط ماکزیمم و مینیمم نمودار بازیابی-pH، شرایط بهینه انحلال سطحی با سدیم هیدروکسید نظیر غلظت سدیم هیدروکسید و

² Sigma Aldrich

³ Merck



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های مورد مطالعه الف- ترمولیت-کلینوکلر، ب- الیون-پیروکسن و ج- ایلمنیت

جدول ۱. نتیجه های تجزیه شیمیایی نمونه مورد مطالعه توسط فلورسانس پرتو ایکس (XRF).

L.O.I	S	Co ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	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	۰/۰۲۶	۰/۰۴	۱/۰۶	۳۰/۵	۱۵/۸	۴/۷	۰/۰۷۴	۰/۰۱۵	۰/۶۴	۴۳	۰/۹	الیون-پیروکسن
۷/۱	-	-	۴/۸	۴۳/۳	۱۹/۸	۵/۹	۰/۰۷۸	۰/۰۵۹	۰/۱۷	۱۷/۷	۰/۷۴	ترمولیت-کلینوکلر

دستگاه انجام گرفت. به هنگام استفاده از کلکتور، زمان مربوط به آماده سازی آن نیز منظور گردید.

۲-۲-۴- پتانسیل زتا

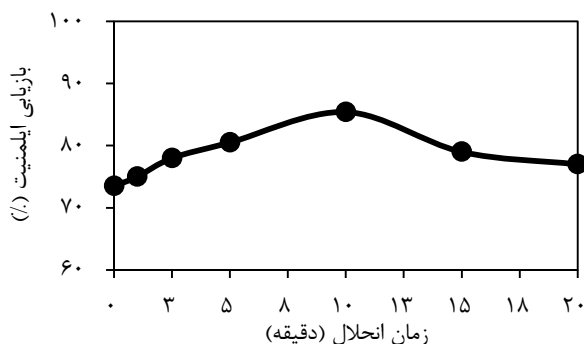
پتانسیل زتا با استفاده از دستگاه مالورن (Malvern) ساخت انگلیس انجام شد. بدین منظور ۵۰ میلی گرم از نمونه های پودر شده تا ابعاد زیر ۱۰ میکرون به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حاوی یک میلی مول KCl به عنوان یونهای بی تفاوت افزوده شد. در همه آزمایش های اندازه گیری پتانسیل زتا، به منظور ثابت نگه داشتن قدرت یونی محلول و در نتیجه ضخامت دو لایه الکتریکی غلظت پتاسیم کلراید در مقدار ۰/۰۰۱ مولار تنظیم شد. سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه با تنظیم و اندازه گیری pH مورد آماده سازی قرار گرفت. در نهایت اندازه گیری پتانسیل زتا مطابق دستورالعمل

۲-۲-۵- آنالیز UV-vis^۴

آنالیز UV با استفاده از دستگاه بجینگ بیفن-رولی (Beijing Beifen-Ruili) ساخت چین انجام شد. به منظور بررسی تغییرات جذب کلکتور بر روی کانی های خالص ایلمنیت، الیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر قبل و بعد از انحلال سطحی از طول موج ۲۸۵/۵ نانومتر استفاده شد. برای تعیین میزان جذب یک گرم از کانی مورد نظر درون ۵۰ میلی لیتر از محلول در شرایط بهینه فلوتاسیون (کلکتور با غلظت $۳/۶۵ \times 10^{-۴}$ مولار در pH=۶/۳) به مدت ۸ دقیقه

⁴ - Ultraviolet-Visible (UV-vis) Spectroscopy

نشان داده شده است. پس از ۱۰ دقیقه انحلال سطحی، بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت (در شرایط بهینه) با استفاده از $10^{-4} \times 3/65$ مولار سدیم اولئات در $pH=6/3$ از ۷۳/۵ درصد به حدود ۸۵/۴ درصد افزایش یافته و پس از آن طی یک روند کاهشی به حدود ۷۷ درصد رسید. این پدیده می تواند به دلیل انحلال بیشتر سایت های فعال آهنی از سطح ایلمنیت باشد. در آزمایش های بعدی انحلال سطحی، زمان ۱۰ دقیقه به عنوان مدت زمان فرآیند انحلال سطحی انتخاب گردید.



شکل ۲. تأثیر زمان انحلال سطحی بر بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت (غلظت سدیم هیدروکسید ۱۰٪، $pH=6/3$ ، غلظت کلکتور سدیم اولئات $10^{-4} \times 3/65$ مولار)

۲-۳- غلظت سدیم هیدروکسید

نمونه ایلمنیت به مدت ۱۰ دقیقه در غلظت های مختلف سدیم هیدروکسید تحت فرآیند انحلال سطحی قرار گرفت. آزمایش های میکروفلوتاسیون با استفاده از $10^{-4} \times 3/65$ مولار سدیم اولئات در $pH=6/3$ انجام شد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود، با افزایش غلظت حلال، بازیابی ایلمنیت افزایش می یابد به طوری که در غلظت ۱۰٪، بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت به حدود ۸۵ درصد رسیده است. بنابراین غلظت قلیای ۱۰٪ به عنوان غلظت بهینه برای آزمایش های بعدی انتخاب شد.

۳-۳- میکروفلوتاسیون (لوله هالیموند) نمونه های خالص بر حسب pH

میکروفلوتاسیون کانیهای خالص ایلمنیت، الیوین-پیروکسن و ترمولیت کلینوکلر در شرایط بهینه میکروفلوتاسیون قبل و بعد از انحلال سطحی به صورت

تحت آماده سازی قرار گرفت. سپس مقدار کلکتور جذب شده با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد. در این رابطه q_e مقدار جذب بر حسب مول بر گرم، C_0 غلظت اولیه کلکتور در محلول بر حسب مولار، C_e غلظت تعادلی پس از ۸ دقیقه، V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن کانی جاذب بر حسب گرم است.

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

۲-۲-۶- آنالیز ICP

به منظور بررسی میزان عناصر حل شده در محلول قلیایی، آنالیز عناصر با استفاده از دستگاه ICP^۵ در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. برای تهیه ی محلول مورد نظر، ۱۰ گرم از نمونه های خالص ایلمنیت، الیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر به صورت جداگانه در شرایط بهینه انحلال سطحی (غلظت سود ۱۰٪، زمان ۱۰ دقیقه) هم زده شد. سپس سوسپانسیون به دست آمده فیلتر شده و فاز مایع باقیمانده آنالیز شد.

۲-۲-۷- آنالیز XPS

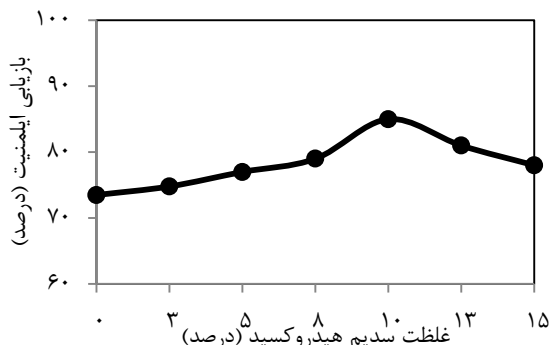
برای تعیین میزان آهن دو و سه ظرفیتی در سطح نمونه ایلمنیت قبل و بعد از انحلال سطحی از دستگاه XPS مدل EA-10 موجود در دانشگاه صنعتی شریف، استفاده شد. آنالیزهای XPS با استفاده از $Al\ K\alpha$ به عنوان منبع اشعه ایکس در $1486/6$ الکترون ولت انجام شد. تفکیک پیک ها با استفاده از نرم افزار SDP version 4.1 انجام گرفت.

۳- نتایج

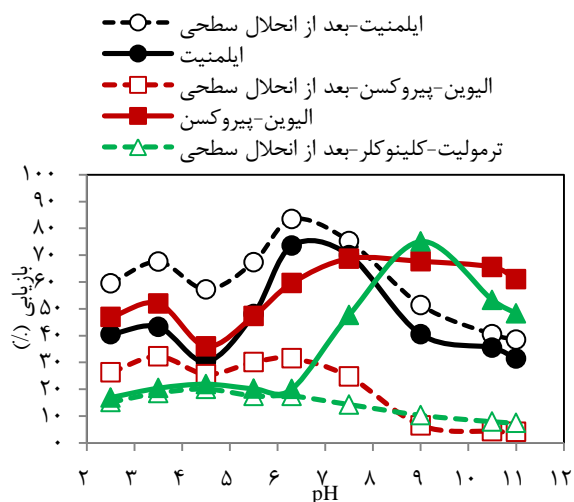
۳-۱- زمان انحلال سطحی

نمونه ایلمنیت، در غلظت قلیای مشخص ۱۰٪ و در زمان های ۱، ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه تحت انحلال سطحی قرار گرفت. سپس آزمایش میکروفلوتاسیون در شرایط $pH=6/3$ و در حضور $10^{-4} \times 3/65$ مولار سدیم اولئات که قبلا به عنوان شرایط بهینه فلوتاسیون ایلمنیت تعیین شده بود انجام شد. نتایج به صورت تغییرات بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت نسبت به زمان انحلال سطحی در شکل ۲

⁵ Inductively Coupled Plasma mass spectrometry
6 -Xray Photoelectron Spectroscopy



شکل ۳. تأثیر غلظت حلال سدیم هیدروکسید در انحلال سطحی بر بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت (pH=۶/۳). غلظت کلکتور سدیم اولئات $3/65 \times 10^{-4}$ مولار)



شکل ۴. بازیابی کانیهای ایلمنیت، الیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر در pH های مختلف قبل و بعد از انحلال سطحی (سدیم اولئات $3/65 \times 10^{-4}$ مولار)

همانطور که مشاهده می‌شود، قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت قبل و بعد از انحلال سطحی در حضور گانگ ترمولیت-کلینوکلر نسبت به گانگ الیون پیروکسن بیشتر بوده است. همچنین حضور همزمان این دو کانی به عنوان گانگ باعث کاهش قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت شده است. با این وجود، در شرایط یکسان از نظر فلوتاسیون، پارامترهای متالورژیکی (بازیابی، عیار، کارایی جدایش و اندیس انتخابی) ایلمنیت در حضور هر دو گانگ بعد از انحلال سطحی افزایش چشمگیری داشته است. این نتایج نشان می‌دهد که انحلال سطحی می‌تواند باعث افزایش کارایی فلوتاسیون ایلمنیت از کانی‌های گانگ شود.

جداگانه در pH های مختلف انجام شد. بازیابی میکروفلوتاسیون این کانیها قبل و بعد از انحلال سطحی با استفاده از $3/65 \times 10^{-4}$ مولار سدیم اولئات برحسب pH در شکل ۴ نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، در pH های ۳/۵ و ۶/۳ دو نقطه بیشینه در منحنی بازیابی ایلمنیت وجود دارد که با نتایج مطالعات فان و همکاران نیز مطابقت دارد [۱۷، ۱۸، ۱۹]. بیشترین بازیابی فلوتاسیون کانی اولیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر به ترتیب ۶۸/۷ درصد و ۷۵/۱ درصد بود که در pH های ۷/۵ و ۹ رخ می‌دهد. همچنین لازم به ذکر است که بازیابی الیون-پیروکسن در تمامی محدوده‌ی pH به غیر از ۵/۲ تا ۸ کمی بیشتر از ایلمنیت است. در pH=۶/۳ که بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت ۷۳/۵ درصد بود، اختلاف بازیابی ایلمنیت با کانیهای گانگ الیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر حدود ۱۳/۹ درصد و ۵۳/۴ درصد است. انحلال سطحی در شرایط بهینه نشان داد که بازیابی ایلمنیت و کانی‌های گانگ در کل محدوده‌های pH به ترتیب افزایش و کاهش یافته اند و اختلاف بین بازیابی کانی ایلمنیت با کانیهای الیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر در pH=۶/۳ به ترتیب ۵۱/۹ درصد و ۶۵/۹ درصد به دست آمده است.

۳-۴- فلوتاسیون مکانیکی

نتایج فلوتاسیون مکانیکی نمونه های خالص به دست آمده از کانسنگ برای ایلمنیت و باطله‌های (پیروکسن+الیون)، (ترمولیت و کلینوکلر) با نسبت وزنی ۲۰ به ۸۰ به طور جداگانه به عنوان خوراک‌های ترکیبی فلوتاسیون مکانیکی قبل و بعد از انحلال سطحی در جدول ۲ نشان داده شده است. نسبت ۲۰ به ۸۰ ایلمنیت نسبت به کانیهای باطله به این دلیل انتخاب شده است که مقدار کانسنگ ایلمنیت موجود در کانسار قره‌آغاج ارومیه حدوداً ۲۰ درصد است. همچنین در حالتی که هر دو کانی باطله به عنوان بار ورودی فلوتاسیون استفاده شدند، این دو کانی دارای نسبت وزنی ۴۰ درصد بودند. آزمایش‌های فلوتاسیون تحت شرایط یکسان pH=۶/۳ و در حضور ۱۰۰۰ گرم بر تن سدیم اولئات انجام شد.

جدول ۲. نتایج فلوتاسیون کانیهای خالص ترکیبی قبل و بعد از انحلال سطحی (سدیم اولئات ۱۰۰۰ گرم بر تن و pH=۶/۳)

اندیس انتخابی	کارایی جدایش (درصد)	گانگ در کنسانتره (درصد)		ایلمنیت در کنسانتره (درصد)		بازیابی وزنی (درصد)			
		عیار	بازیابی	عیار	بازیابی	باطله	کنسانتره		
۲	۳۳	۶۸/۳۵	۳۸/۷۱	۳۱/۶۵	۷۱/۷۰	۵۴/۷۰	۴۵/۳	ایلمنیت+(ترمولیت-کلینوکلر) (۸۰-۲۰)	قبل از انحلال سطحی
۱/۵۸	۲۲/۳۰	۷۲/۶۲	۴۳/۹۰	۲۷/۳۸	۶۶/۲۰	۵۱/۶۴	۴۸/۳۶	ایلمنیت+(الیوین-پیروکسن) (۸۰-۲۰)	
۱/۲۳	۱۰/۳۸	۷۶/۵۲	۴۵/۶۳	۲۳/۴۸	۵۶	۵۲/۳۰	۴۷/۷۰	ایلمنیت+(ترمولیت-کلینوکلر) + (الیوین-پیروکسن) (۴۰-۴۰-۲۰)	بعد از انحلال سطحی
۳/۱۵	۵۱	۵۹/۶۰	۲۹/۸۰	۴۰/۴۰	۸۰/۸۰	۶۰	۴۰	ایلمنیت+(ترمولیت-کلینوکلر) (۸۰-۲۰)	
۲/۰۳	۳۳/۷۰	۶۷/۵۹	۳۶/۷۰	۳۲/۴۱	۷۰/۴۰	۵۶/۵۶	۴۳/۴۴	ایلمنیت+(الیوین-پیروکسن) (۸۰-۲۰)	
۱/۸	۲۸/۲۵	۷۰/۱۵	۴۰/۲۵	۲۹/۸۵	۶۸/۵۰	۵۴/۱۰	۴۵/۹۰	ایلمنیت+(ترمولیت-کلینوکلر) + (الیوین-پیروکسن) (۴۰-۴۰-۲۰)	

۳-۵- نتایج ICP

اکسیژن در ایلمنیت (۲/۱۳۹ آنگستروم) نسبت به الیوین-پیروکسن (۲/۱۶۵ آنگستروم) کمتر است، بنابراین میزان انحلال آهن در کانی ایلمنیت نیز کمتر بوده است [۲۱، ۲۲].

برای بررسی میزان عناصر حل شده از سطح کانی‌های ایلمنیت، اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر بعد از انحلال سطحی، فاز مایع حاصل از فیلتراسیون محلول با استفاده از روش ICP مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج ارائه شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که انحلال عناصر آهن و منیزیم در سطح ایلمنیت به طور قابل توجهی کمتر از اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر است. کلسیم کاتیون مهم دیگری است که از سطح نمونه‌های اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر حذف می‌شود. با انحلال بیشتر یون‌های آهن، کلسیم و منیزیم از سطح کانیهای گانگ، سایت‌های فعال سطحی برای واکنش با یونهای کلکتور کاهش یافته و در نتیجه قابلیت فلوتاسیون این کانیها کاهش می‌یابد [۹، ۲۰].

۳-۶- نتایج UV-vis

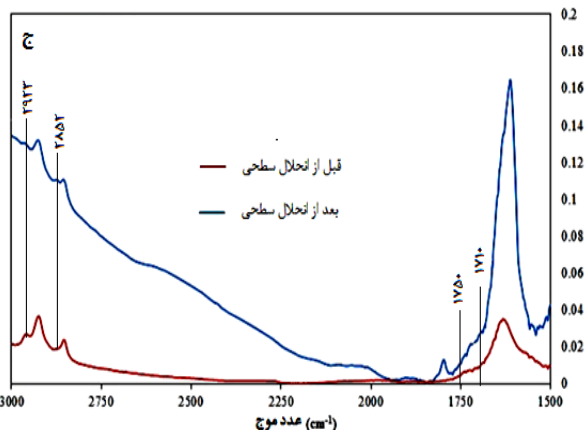
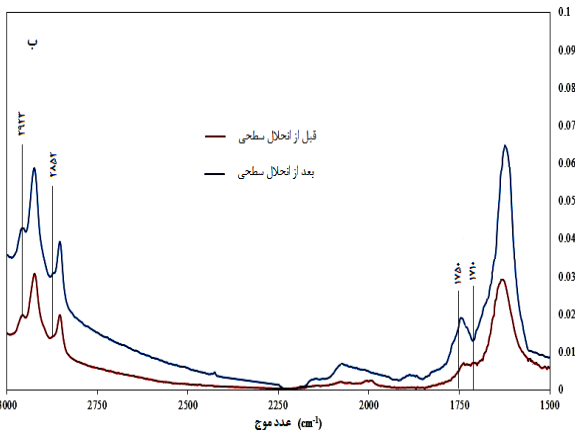
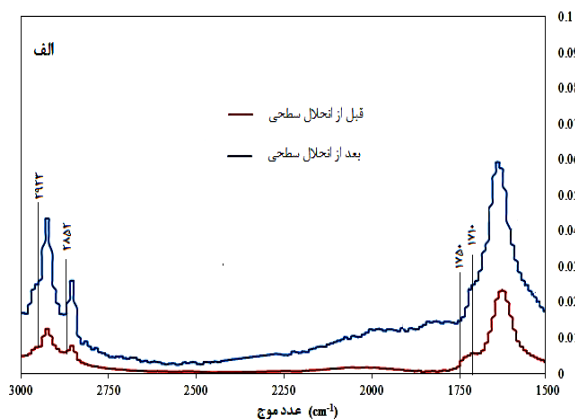
آنالیز UV-vis برای بررسی تأثیر انحلال سطحی بر میزان جذب کلکتور به عنوان تابعی از pH بر سطح کانیهای ایلمنیت، الیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر استفاده شد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، روند جذب کلکتور توسط کانیهای مورد مطالعه متناسب با مقادیر بازیابی فلوتاسیون آنها است (شکل ۴). نتایج نشان داد بعد از انحلال سطحی مقدار کلکتور جذب شده بر روی ایلمنیت در pH=۶/۳ از 0.097×10^{-4} به 0.107×10^{-4} مول بر گرم افزایش یافته است در حالیکه این مقدار برای کانیهای الیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر به ترتیب از 0.0877×10^{-4} به

جدول ۳. میزان عناصر حل شده از سطح ایلمنیت، اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر بعد از انحلال سطحی توسط آنالیز جرمی ICP

نمونه	مقدار عنصر حل شده (ppm)			
	Ti	Mg	Fe	Ca
ایلمنیت	۰/۳۱	۴۹/۲۵	۱۲۶/۵	-
اولیوین-پیروکسن	-	۵۵۴/۷	۱۲۵۴/۸	۶۲۱/۱۵
ترمولیت-کلینوکلر	-	۵۹۸/۶	۳۹۴	۵۹۶/۵

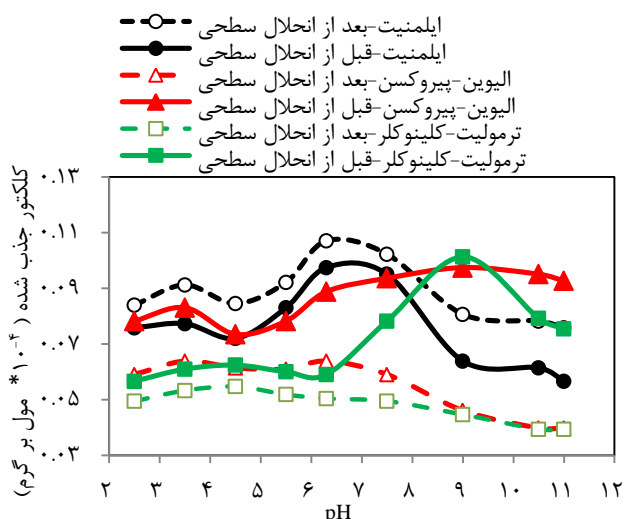
به 0.0638×10^{-4} مول بر گرم و از 0.0599×10^{-4} به 0.0518×10^{-4} مول بر گرم کاهش یافته است که با نتایج بازیابی فلوتاسیون این کانیها مطابقت خوبی دارد. لازم به ذکر است که نتایج جذب کلکتور برای نقاط استراتژیک (نقطه ماکزیمم و مینیمم) سه بار تکرار شد که نشان داد این نتایج با دقت قابل قبولی تکرارپذیر هستند.

شعاع یونی و طول پیوند کاتیون فلزی با یون اکسیژن دو فاکتور مهم در رفتار انحلال کانیها است. از آنجایی که طول پیوند آهن-



شکل ۶. آنالیز FTIR کانیها قبل و بعد از انحلال سطحی (الف) ایلمنیت، (ب) اولیوین-پیروکسن (ج) ترمولیت-کلینوکلر (pH=۶/۳)، سدیم اولئات $3/65 \times 10^{-4}$ مولار، غلظت سدیم هیدروکسید = ۱۰٪، زمان انحلال سطحی = ۱۰ دقیقه).

همان طور که از شکل ۶-الف مشخص است، مساحت زیر طیف در محل پیک ظاهر شده در عدد موجی 2923 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} برای ایلمنیت بعد از انحلال سطحی کمی بیشتر از قبل انحلال سطحی است، حال آنکه برای اولیوین-پیروکسن و ترمولیت کلینوکلر این مساحت بعد از پیش عمل آوری کاهش یافته است.



شکل ۵. مقدار کلکتور جذب شده بر روی کانیهای ایلمنیت، الیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر در pH های مختلف قبل و بعد از انحلال سطحی (غلظت سدیم اولئات $3/65 \times 10^{-4}$ مولار)

۷-۳- نتایج FTIR

جذب کلکتور سدیم اولئات در سطح ایلمنیت، گانگ اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر قبل و بعد از انحلال سطحی با استفاده از آنالیز FTIR مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۶ (الف تا ج) ارائه شده است. برای انجام آنالیز FTIR، همه نمونه‌ها در pH=۶/۳ و در حضور $3/65 \times 10^{-4}$ مولار سدیم اولئات آماده‌سازی شدند. پیک ظاهر شده در محدوده $1635-1630 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند خمشی OH است که به آب جذب شده در نمونه نسبت داده می‌شود [۲۳]. پیک‌های ظاهر شده در 2852 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند کششی متقارن و نامتقارن CH_2 است [۹، ۱۶، ۲۳، ۲۴]. پیوندهای ظاهر شده در محدوده $1750-1710 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند C=O از گروه کربوکسیل سدیم اولئات و پیوندهای موجود در محدوده $1550-1500 \text{ cm}^{-1}$ به گروه کربوکسیلات (CO_2^-) نسبت داده می‌شوند [۲۳]. تمامی این پیوندها نشان دهنده‌ی جذب سدیم اولئات در سطح کانی ایلمنیت، اولیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر قبل و بعد از انحلال سطحی است. پیوند جدید تشکیل شده در عدد موجی حدود 1467 cm^{-1} به اولئات آهن نسبت داده می‌شود [۹، ۱۶، ۲۵، ۲۷] که منجر به فلوتاسیون این کانی‌ها می‌گردد.

پس از انحلال سطحی، پتانسیل زتای ایلمنیت در محدوده pH ۳ تا ۱۱، کاهش پیدا می‌کند که این کاهش به دلیل ورود یون‌های اولئات به صفحه هلمهولتز است در حالیکه پتانسیل زتای اولیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر به شدت افزایش یافته است که نشانگر کاهش جذب کلکتور سدیم اولئات در سطح اولیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر بوده و با نتایج بازبایی میکروفلوتاسیون مطابقت خوبی دارد.

با افزودن کلکتور به محلول قبل و بعد از انحلال سطحی مقدار پتانسیل زتا برای همه کانیها به سمت اعداد منفی تر میل می‌کند که نشان دهنده جذب کلکتور در سطح کانی می‌باشد. برای ایلمنیتی که تحت انحلال سطحی قرار گرفته پس از افزودن کلکتور پتانسیل زتا منفی تر از حالت قبل از انحلال سطحی است که نشان دهنده افزایش جذب کلکتور بعد از انحلال سطحی است. این پدیده می‌تواند به دلیل تبدیل یونهای فروس به فریک باشد زیرا یونهای فریک قابلیت جذب بیشتر و پایداری بیشتری برای جذب کلکتور سدیم اولئات دارند. همچنین پس از افزودن کلکتور برای کانیهای باطله که تحت انحلال سطحی قرار گرفته‌اند، مقدار پتانسیل زتا در مقایسه با حالت قبل از انحلال سطحی کمتر منفی می‌شود به طوری که با مقایسه مقادیر پتانسیل زتا برای حالت قبل و بعد از انحلال سطحی در حضور کلکتور می‌توان دریافت که پتانسیل زتای کانیهای باطله پیش‌عمل‌آوری شده مقدار مثبت تری دارد که نشان دهنده کاهش جذب کلکتور بر روی این کانیها در محدوده pH بالای ۴ است. این پدیده نیز می‌تواند به دلیل حذف کاتیونهای فعال نظیر Fe ، Ca ، Mg از سطح کانیهای باطله بعد از انحلال سطحی باشد که باعث می‌شود مقدار کمتری از کلکتور آنیونی سدیم اولئات در سطح این کانیها جذب شود.

بار سطحی (پتانسیل زتا) از تقدم یک یون در شبکه بلور جامد نسبت به فاز مایع ناشی می‌شود. کانیهای اکسیدی با استفاده از کاتیونهای موجود در سطح تشکیل هیدروکسیدهای فلزی می‌دهند که اهمیت تشکیل این ترکیبات در قابلیت فلوتاسیون کانیهای اکسیدی اثبات شده است [۳۰].

بنابراین دانسیته‌ی جذب کلکتور در سطح اولیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر پیش عمل‌آوری شده کاهش یافته و در نتیجه منجر به کاهش بازبایی فلوتاسیون شده است (شکل‌های ۶-ب و ۶-ج). بعد از انحلال سطحی، بهبود قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت می‌تواند به دلیل افزایش دانسیته‌ی جذب اولئات در سطح کانی باشد که با افزایش مساحت زیر پیک‌های ظاهر شده در cm^{-1} ۲۹۲۳، cm^{-1} ۲۸۵۲ و cm^{-1} ۱۷۵۰-۱۷۱۰ (نسبت داده شده به پیوند C=O) مطابقت دارد.

۳-۸- نتایج پتانسیل زتا

پتانسیل زتای نمونه‌های ایلمنیت، اولیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر قبل و بعد از انحلال سطحی در حضور محلول ۰/۰۰۱ مولار پتاسیم کلراید در شکل ۷ (الف تا ج) نشان داده شده است. قبل از انحلال سطحی نقطه بار صفر (IEP^۷) ایلمنیت، اولیون-پیروکسن و ترمولیت کلینوکلر به ترتیب ۵/۴، ۳/۸ و ۴/۴ است که بعد از انحلال سطحی به ترتیب به pH ۲/۹، ۲/۱ و ۱/۸ کاهش پیدا یافته‌اند. این کاهش می‌تواند ناشی از تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+} در سطح ایلمنیت باشد که باعث کاهش پتانسیل زتا نیز می‌گردد. این نتایج با نتایج حاصل از مطالعات پیشین که حاکی از همبستگی منفی بین میزان Fe^{3+} و نقطه بار صفر بوده، مطابقت دارند [۲۷، ۲۸، ۲۹]. اگر یک کلکتور آنیونی با قابلیت جذب شیمیایی شدید به محلول حاوی الکترولیت بی‌تفاوت با همان غلظت قبل اضافه شود جذب کلکتور در لایه استرن موجب می‌شود که منحنی ζ برحسب pH به سمت pH های کمتر PZR منتقل شود. همچنین هرگاه سطح کانی بوسیله حذف یونهای دارای بار مثبت (کاتیونهای Fe ، Ca ، Mg ، Al) منفی شود، در اینصورت نمودار پتانسیل زتا و نقطه PZC به نقطه PZR با مقدار کمتر منتقل خواهد شد.

بعد از انحلال سطحی و قبل از افزودن کلکتور، کاهش بار منفی در روی سطح اولیون-پیروکسن و ترمولیت کلینوکلر و افزایش پتانسیل زتای آن‌ها در نتیجه‌ی انحلال انتخابی یون‌های کلسیم، منیزیم و آهن از سطح آن و حفظ سایت‌های سیلیسی است [۱۰]. این فرآیند باعث تشابه ویژگی‌های سطح اولیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر به کوارتز می‌شود که دارای نقطه بار صفر و پتانسیل زتای (PZC)^۸ کمتری است. با افزودن کلکتور سدیم اولئات

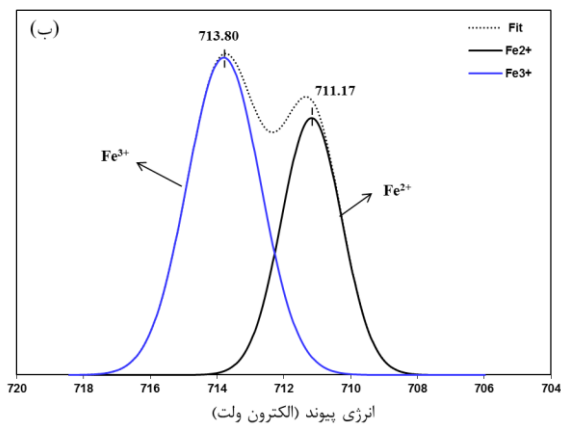
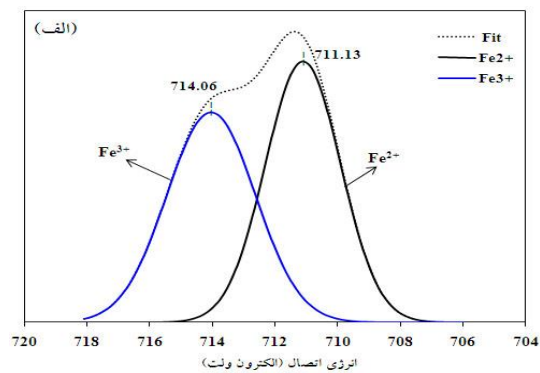
^۷ Iso electric point

^۸ Point of Zero Charge

Fe, Mg و Si است. مقدار Fe در نمونه اولیون-پیروکسن حدود ۲/۵ برابر نمونه ترمولیت-کلینوکلر است در حالیکه مقدار Si و Mg در نمونه ترمولیت-کلینوکلر بیشتر از اولیون-پیروکسن است. مقدار کلسیم این دو کانی نیز تقریباً با یکدیگر برابر می باشد. با توجه به تشابه یونهای سطحی این دو کانی می توان روند تغییرات مشابه تغییرات پتانسیل زتای آنها قبل و بعد از انحلال سطحی را توجیه کرد.

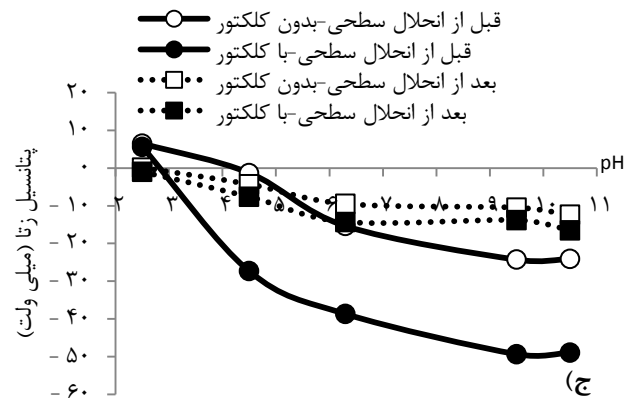
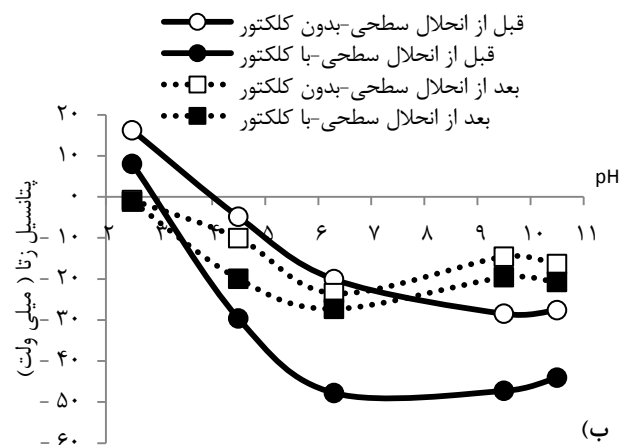
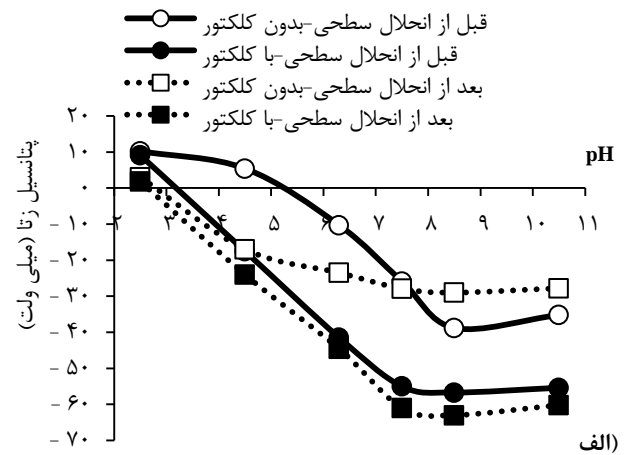
۳-۹- نتایج XPS

به منظور بررسی اکسیداسیون یونهای Fe^{2+} به Fe^{3+} در سطح ایلمنیت، آنالیز XPS بر روی ایلمنیت قبل و بعد از انحلال سطحی انجام شد. طیفهای به دست آمده پس از برازش و تفکیک پیکها مطابق شکل ۸ (الف و ب) ارائه شده است. همچنین مقدار نسبی Fe^{3+} و Fe^{2+} براساس این طیفها مطابق جدول ۴ تعیین شد [۹].



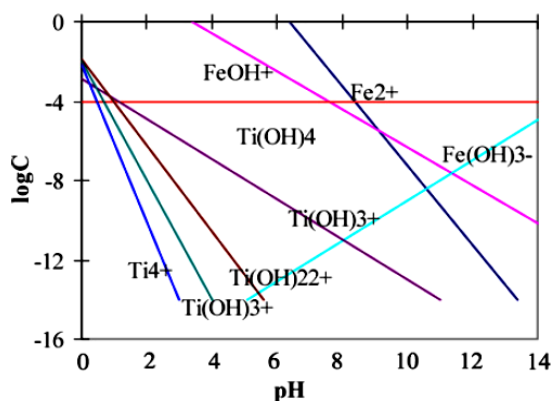
شکل ۸ طیف XPS مربوط به Fe^{3+} و Fe^{2+} در سطح ایلمنیت. الف- قبل از انحلال سطحی. ب- بعد از انحلال سطحی

در شکل ۸ (الف و ب) مساحت هر کدام از منحنی‌ها نشان دهنده‌ی مقدار نسبی Fe^{3+} و Fe^{2+} می باشد، در حالی که محل

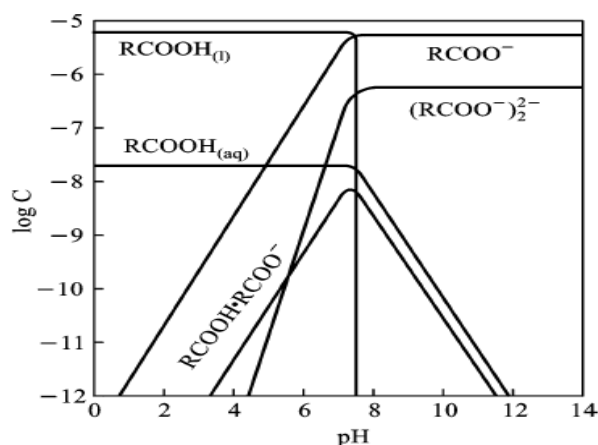


شکل ۷. پتانسیل زتای ایلمنیت، اولیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر قبل و بعد از انحلال سطحی بر حسب pH (غلظت پتاسیم کلرید 10^{-3} مولار، سدیم اولئات $3/65 \times 10^{-4}$ مولار) (زمان انحلال سطحی: ۱۰ دقیقه، غلظت سدیم هیدروکسید: ۱۰٪). (الف) ایلمنیت، (ب) الیون-پیروکسن، (ج) ترمولیت-کلینوکلر

با مقایسه ترکیب شیمیایی نمونه‌های اولیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر می توان دریافت که تفاوت اساسی آنها در مقدار



شکل ۹ یونهای فلزی موجود در سطح ایلمنیت در محدوده‌های مختلف pH [۱۹]



شکل ۱۰ فعالیت یونهای یونهای کلکتور سدیم اولئات به عنوان تابعی از pH [۳۱]

بررسی‌های مختلف نشان داده که انحلال سطحی می‌تواند با تغییر توزیع و فعالیت یونها در سطح کانی‌ها و انتقال آن‌ها به فاز مایع به خواص سطحی کانی‌ها و شیمی فلوتاسیون تأثیر بگذارد [۹]. از طرف دیگر وضعیت (فعالیت) اتمهای سطحی نشان دهنده شیمی سطحی کانی است که باعث ایجاد تغییر پارامترهای سطحی شامل پیوندهای شیمیایی، زاویه تماس، کشش سطحی، پتانسیل زتا، خواص جذب مواد شیمیایی و موارد مشابه برای کانیهای مختلف می‌شود. باید در نظر داشت که بیشتر کانیهای اکسیدی دارای تشابه خواص شیمیایی هستند که منجر به مشکل شدن جدایش به روش فلوتاسیون می‌شود. برای جذب انتخابی کلکتور در سطح کانی مورد نظر اصلاح سطح کانی امری ضروری است. بنابراین می‌توان دریافت که انحلال سطحی با تغییر یا حذف یونهای سطحی باعث تغییر در خواص فیزیکی-شیمیایی کانیها می‌شود که در مطالعه حاضر باعث تغییر پتانسیل زتا، میزان یونها در سطح کانی و میزان جذب کلکتور توسط کانی‌های ایلمنیت، اولیون-پیروکسن و

پیک‌ها نشان دهنده انرژی اتصال آن‌ها است. نتایج نشان داد قبل از پیش عمل‌آوری مقدار نسبی Fe^{3+} در سطح ایلمنیت ۴۸/۵ درصد بوده است درحالیکه مقدار آن پس از انحلال سطحی به ۵۹/۸ درصد رسیده است. این افزایش در مقدار Fe^{3+} با بهبود بازیابی فلوتاسیون مطابقت دارد.

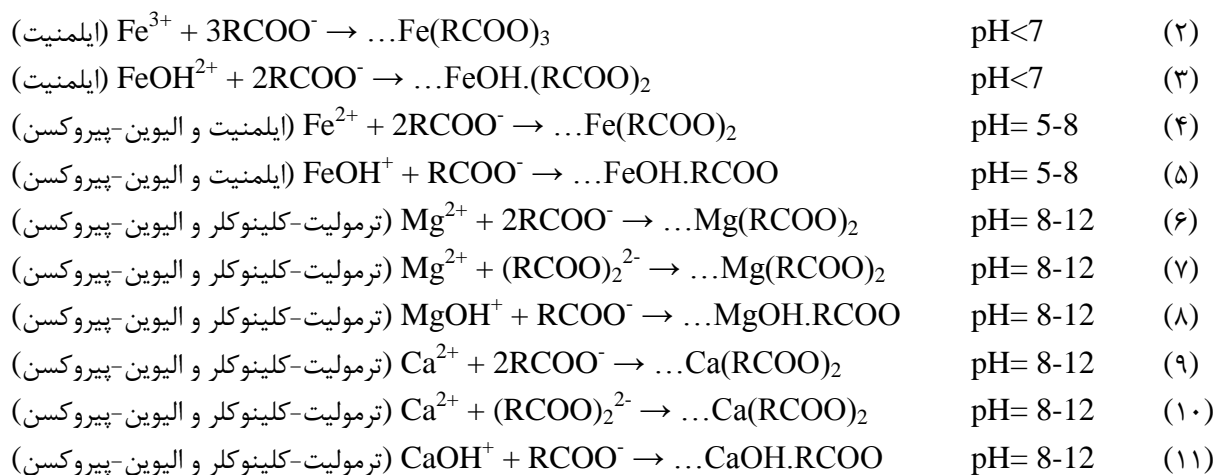
جدول ۴ نتایج آنالیز XPS ایلمنیت قبل و بعد از پیش عمل‌آوری

مقدار نسبی (درصد)		انرژی پیوندی (الکترون ولت)		
Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	
۴۸/۵	۵۱/۵	۷۱۴/۰۶	۷۱۱/۱۳	ایلمنیت قبل از انحلال سطحی
۵۹/۸	۴۰/۲	۷۱۳/۸	۷۱۱/۱۷	ایلمنیت بعد از انحلال سطحی

۴- بحث

خواص سطحی و قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت به شدت توسط فعالیت یونهای Fe^{2+} و Ti^{4+} در سطح کانی ایلمنیت و pH پالپ کنترل می‌شود. از طرف دیگر فعالیت یونهای Ca و Mg در سطح کانی الیون-پیروکسن و همچنین یونهای Ca و Mg در سطح کانی ترمولیت-کلینوکلر و تشکیل هیدروکسیل فلزی توسط این یونها باعث افزایش جذب کلکتور و قابلیت فلوتاسیون این کانیها در حضور کلکتورهای آنیونی نظیر سدیم اولئات می‌شود. بنابراین هرگونه تغییری در فعالیت این یونها بر روی پارامترهای سطحی این کانیها تأثیر دارد. همانطور که در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است، یونهای Fe^{2+} و Ti^{4+} در محدوده‌های مختلف با یونهای اولئات مربوط به کلکتورهای خانواده اولتیک اسید واکنش می‌دهند. یونهای Fe^{2+} در محلول‌های اسیدی و بازی ضعیف (pH=۵-۷) با یونهای اولئات واکنش داده و باعث فلوتاسیون ایلمنیت می‌گردد در حالیکه یونهای Ti^{4+} در محلول‌های اسیدی قوی (pH=۲-۳) با یونهای اولئات واکنش داده و باعث فلوتاسیون ایلمنیت می‌شود [۱۷، ۱۸، ۱۹]. یونهای Fe و همچنین یونهای Ca ، Mg و Fe موجود در سطح کانی ایلمنیت و کانیهای الیون-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر مطابق روابط ۲ تا ۱۱ با کلکتور سدیم اولئات واکنش می‌دهند [۳۱، ۳۲].

ترمولیت-کلینوکلر شده است که با نتایج به دست آمده توسط آنالیزهای پتانسیل زتا، آنالیز UV، آنالیز ICP، فلوتاسیون و میکروفلوتاسیون کانیها مطابقت بسیار خوبی داشت. به طور خلاصه انحلال سطحی با استفاده از سدیم هیدروکسید می تواند واکنشهای سطحی نشان داده شده در روابط ۲ تا ۱۱ را کنترل کند [۱۷، ۱۸، ۱۹، ۳۱ و ۳۲]. کنترل این واکنشها به معنی کنترل جذب کلکتور و خواص سطحی کانیها نظیر نقطه بار صفر، مقدار پتانسیل زتا، مقدار جذب کلکتور و در نهایت کنترل قابلیت فلوتاسیون کانیها می باشد.



۵- نتیجه گیری

مراجع

- [1] N. Kothari (1974) "Recent developments in processing ilmenite for titanium", International Journal of Mineral Processing, 1, 287.
- [2] E. J. Pryor (1965) Principles of froth flotation." Mineral Processing, Ed3, Springer Netherlands. 457-519.
- [3] X. Fan, E. W. Kristian, N Rowson, and D. J. Parkera (2009) "Modification of Ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment", Journal of Colloid and Interface Science, 329, 167-172.
- [4] Q. Song, and S. C. Tsai (1989) "Flotation of Ilmenite using benzyl arsonic acid and acidified sodium silicate", International Journal of Mineral Processing, 26, 111-121.
- [۵] مصطفی مالکی مقدم، عباس سام و حسن حاجی امین شیرازی (۱۳۹۱) "بررسی فعال سازی سطحی و پالایش اسیدی در بازیابی کانی ایلمنیت"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۳۱، شماره ۱، ۸۱-۸۸.
- [6] W. H. Sutton, M. H. Brooks, and I. J. Chabinsky (1988) Microwave Processing of Materials. Pittsburgh, PA (USA); Materials Research Society.
- [7] A. M. Abido (1970) "The separation of perovskite (CaTiO₃) by flotation, Journal of the Less-Common Metals", Elsevier Sequoia S.A. 22, 355-359.
- [8] J. Zhai, P. Chen, H. Wang, Y. Hu, and W. Sun (2017) "Flotability Improvement of Ilmenite Using Attrition-Scrubbing as a Pretreatment Method", Minerals, 7, 13-26.
- [9] Y. G. Zhu, G. F. Zhang, Q. M. Feng, D. C. Yan, and W. Q. Wang (2011) "Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanite", Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 21, 1149-1154.
- [10] A. M. Abeidu, and T. S. Kholeif (1976) "Modification of the anionic flotation behaviour of ilmenite, magnetite, enstatite and anorthite". Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 26, 719-728.
- [11] S. C. Chelgani, B. Hart, J. Marois, and M. Ourriban (2012) "Study of pyrochlore surface chemistry effects on collector adsorption by TOF-SIMS", Minerals Engineering. 39, 71-76.
- [12] I. B. Scorzelli, L. C. Bertolino, M. F. Lopes, and M. L. Torem (1996) "Mineralogical characterization and superficial pretreatment of xenotime and zircon from the Pitinga Mine (Amazon, Brazil)". In EPD Congress; 529-543.
- [13] S. M. Bulatovic (2010) Flotation of Titanium Minerals in: Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals (Vol. 2), (First Edition), Elsevier. 175-207.
- [14] P. S. Parapari, M. Irannajad, and A. Mehdilo (2016) "Modification of ilmenite surface properties by

- نتایج حاصل از تأثیر انحلال سطحی بر روی قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت از گانگهای الیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر نشان داد که بعد از انحلال سطحی به علت تغییرات ایجاد شده در خواص سطحی و خواص فیزیکی-شیمیایی این کانیها قابلیت جدایش ایلمنیت از کانیهای الیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر به روش فلوتاسیون افزایش یافته است.
- نتایج انحلال سطحی بر روی ایلمنیت نشان داد که بهترین بازیابی ایلمنیت در شرایط بهینه انحلال سطحی در غلظت سدیم هیدروکسید ۱۰٪ و زمان ۱۰ دقیقه حاصل می شود.
- نتایج حاصل از فلوتاسیون کانیها بعد از انحلال سطحی نشان داد که پارامترهای متالورژیکی مخصوصا کارایی جدایش و اندیس انتخابی فلوتاسیون ایلمنیت در pH= ۶/۳ در حضور هر یک از کانیهای الیوین-پیروکسن و ترمولیت-کلینوکلر افزایش یافته است.
- نتایج آنالیز ICP نشان داد که مقدار یونهای آهن حل شده از سطح الیوین-پیروکسن بعد از انحلال سطحی بسیار بیشتر از سطح ایلمنیت بوده است که احتمالا به دلیل ساختار این کانی هاست. همچنین مقدار یونهای منیزیم و کلسیم حل شده از کانیهای گانگ نیز قابل توجه بود.
- نتایج FTIR و UV-vis در حضور $10^{-4} \times 3/65$ مولار از کلکتور سدیم اولفات و pH= ۶/۳ نشان داد که بعد از انحلال سطحی میزان جذب کلکتور در سطح ایلمنیت افزایش یافته است، درحالیکه مقدار آن برای کانیهای گانگ کاهش یافته است.
- همچنین نتایج پتانسیل زتا در حضور $10^{-4} \times 3/65$ مولار از کلکتور سدیم اولفات و pH= ۶/۳ نشان داد که بعد از انحلال سطحی مقدار پتانسیل زتای ایلمنیت کاهش یافته (منفی) در حالیکه مقادیر پتانسیل زتا برای کانیهای گانگ افزایش یافته (مثبت) است.

- [24] A. S. Peck, L. H. Raby, and M. E. Wadsworth (1966) "An infrared study of the flotation of hematite with oleic acid and sodium oleate", *Transactions of the American Institute of Mining*, 235, 301-307.
- [25] J. J. Kellar, W. M. Cross, M. R. Yalamanchili, C. A. Young and J. D. Miller (1993) "Surface phase transitions of adsorbed collector molecules as revealed by in situ FT-IR/IRS spectroscopy", *Minerals & Metallurgical Processing*, 10, 75-80.
- [26] S. Prakash, B. Das, J. K. Mohanty, and R. Venugopal (1999) "The recovery of fine mineral from quartz and corundum mixtures using selective magnetic coating", *International Journal of Mineral Processing*, 57, 87-103.
- [27] A. Mehdilo, M. Irannajad, and B. Rezai (2013) "Effect of chemical composition and crystal chemistry on the zeta potential of ilmenite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 428, 111-119.
- [28] A. Mehdilo, M. Irannajad, and B. Rezai (2015) "Effect of crystal chemistry and surface properties on ilmenite flotation behavior", *International Journal of Mineral Processing*, 137, 71-81.
- [29] A. Mehdilo, M. Irannajad, and B. Rezai (2015) "Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties", *Minerals Engineering*, 70, 64-76.
- [30] D. W. Fuerstenau, (2005) "Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals", *Advances in Colloid and Interface Science*, 114, 9-26.
- [31] Y. Xu, W. Qin, (2012) "Surface analysis of cassiterite with sodium oleate in aqueous solution", *Sep. Science Technol*, 47, 502-506.
- [32] C. Gutierrez, (1976) "Influence of previous aeration in water or heating in air of ilmenite on its flotation with oleic acid", *International Journal of Mineral Processing*, 3, 247-
superficial dissolution method. *Minerals Engineering*, 92, 160-167.
- [15] S. M. Kwang, and D. W. Fuerstenau (2003) "Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene (LiAl[SiO₃]₂) from other aluminosilicates" *International journal of mineral processing*, 72, 11-24.
- [16] Y. H WANG, and Y. Fu-shun (2007) "Effects of Metallic Ions on the Flotation of Spodumene and Beryl", *Journal of China University of Mining & Technology*, 17, 35-39.
- [17] X. Fan, and N. A. Rowson (2000) "Fundamental Investigation of Microwave Pretreatment on the Flotation of Massive Ilmenite Ores", *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 8, 167-182.
- [18] X. Fan, and N. A. Rowson (2000) "The Effect Of Pb(NO₃)₂ On Ilmenite Flotation", *Minerals Engineering*, 13, 205-215.
- [19] X. Fan, K. E. Waters, N. A. Rowson, and D. J. Parker (2009) "Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment", *Journal of Colloid and Interface Science*. 329, 167-172.
- [20] K. Zhong, and L. Cui (1987) "Influence of Fe²⁺ ions of ilmenite on its floatability", *International Journal of Mineral Processing*. 20, 253-265.
- [21] A. V. Michael (1999) "Bond Strength and The Relative Weathering Rates of Simple Orthosilicates", *American Journal of Science*, 299, 679-696.
- [22] N. C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P. E. Ngoepe, N. M. Harrison (2005) "Structure and properties of ilmenite from first principles", *Physical Review B*, 71, 075202.
- [23] P. J. Thistlethwaite, and M. S. Hook (2000) "Diffuse reflectance fourier transform infrared study of the adsorption of oleate/oleic acid onto titania", *langmuir*, 16, 4993-4998.

Effect of alkali surface dissolution in selective flotation of oxide minerals

Omid Salmani Nuri, Mehdi Iranajad*, Akbar Mehdilu

Department of mining and metallurgical engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

ABSTRACT

In this study, a surface dissolution method by sodium hydroxide was used to improve the floatability of ilmenite in the presence of olivine-pyroxene and tremolite-clinocllore. The results of microflotation and UV-Vis indicated that the flotation recovery and collector adsorption of ilmenite are increased about 9.9% and 10.3% after surface dissolution at pH=6.3, respectively, while these parameters are decreased about 28.1% and 27.25% for olivine-pyroxene and 2.6% and 13.52% for tremolite-clinocllore, respectively. Also, the results of flotation showed that the recovery, grade and separation efficiency of ilmenite flotation from the aforementioned gangue minerals are improved after surface dissolution. It can be due to conversion of ferrous ions to ferric ones on the ilmenite surface and removing the iron, calcium and magnesium ions from the surface of gangue minerals. The IEP of all minerals are decreased after surface dissolution, but the Pzc value for ilmenite was increased in the presence of collector and pH=6.3 while it was decreased for two gangue minerals. These results are in good agreements with FTIR results. Also, changing in physicochemical properties of these mineral surfaces via surface dissolution was resulted in a selective adsorption of oleate ions on the surface of those minerals. After surface dissolution, floatability and selectivity of ilmenite from gangue minerals are increased in a wide range of pH. Finally, the results of ilmenite flotation from gangue minerals showed that the surface dissolution can improve the metallurgical parameters of ilmenite separation.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: October 12, 2017

Received in revised form: June 24, 2018

Accepted: August 25, 2018

Key words:

Surface dissolution,
Flotation,
Ilmenite,
Sodium Hydroxide,
Physicochemical properties

All right reserved.

* Corresponding author

iranajad@aut.ac.ir