

تاثیر اصلاح سطح کانی‌ها بر ایزوترم و سینتیک جذب کلکتور

امید سلمانی نوری^۱، مهدی ایران‌نژاد^{۲*}، اکبر مهدیلو^۳

^۱ دانشجوی دکترا، فراوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران omidnuri@aut.ac.ir

^۲ دانشیار، فراوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران iranajad@aut.ac.ir

^۳ دکترای فراوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران amehdilo@aut.ac.ir

(دریافت ۱۷ دی ۱۳۹۶، پذیرش ۱۶ اسفند ۱۳۹۶)

چکیده

انحلال سطحی روشی است که برای اصلاح سطح کانی‌ها به کار می‌رود. در این تحقیق، تاثیر انحلال سطحی بر روی ایزوترم و سینتیک جذب کلکتور سدیم اولئات بر سطح کانی‌های ایلمنیت، الیوین پیروکسن و کوارتز با استفاده از پارامترهای زمان، pH، دما و انرژی پیوند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و مدل‌های سینتیکی الویچ، لاگرگرین و شبه مرتبه دو بر روی داده‌های آزمایشگاهی نشان داد که جذب کلکتور بر روی کانی‌ها از مدل ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. فرآیند جذب کلکتور بر روی کانی‌های مورد نظر بر اساس ظرفیت جذب از محلول و عمدتاً به صورت تک لایه‌ای اتفاق می‌افتد. نتایج به دست آمده نشان داد که انحلال سطحی باعث افزایش مقدار جذب کلکتور بر روی ایلمنیت و کاهش آن بر روی کانی‌های گانگ شده است. همچنین بعد از انحلال سطحی انرژی پیوند ایلمنیت از $57255/4$ ژول بر مول به $42437/9$ ژول بر مول کاهش یافت که نشان‌دهنده مساعدتر شدن جذب کلکتور است؛ همچنین در مورد کوارتز و الیوین - پیروکسن باعث کاهش آن به ترتیب از $5746/5$ به $5816/5$ ژول بر مول و از $8326/6$ به $12523/3$ ژول بر مول شد. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس نشان داد که بعد از انحلال سطحی مقدار زاویه تماس ایلمنیت افزایش و مقدار آن برای کانی‌های گانگ کاهش یافته است که با نتایج آنالیزهای طیف‌سنجی ماورابنفش، پتانسیل زتا، جذب کلکتور و آنالیز ICP مطابقت بسیار خوبی داشت.

کلمات کلیدی

انحلال سطحی، ایزوترم جذب، سینتیک جذب، ایلمنیت، سدیم اولئات

۱-مقدمه

هدف از این تحقیق بررسی اثر انحلال سطحی بر روی مکانیزم، ایزوترم و سینتیک جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های ایلمنیت، الیوین- پیروکسن و کوارتز است. همچنین اثر این روش بر روی خواص سطحی ایلمنیت مانند زاویه تماس، مقدار یون‌های سطحی حل شده و سطح ویژه این کانی‌ها با استفاده از روش‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، آنالیز طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) و آنالیز سطح ویژه BET مطالعه شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این تحقیق از نمونه نسبتاً خالص ایلمنیت، الیوین- پیروکسن و کوارتز تهیه شده از کانسنگ ایلمنیت قره‌آغاج ارومیه استفاده شد. برای تهیه این نمونه‌ها ابتدا نمونه کانسنگ طی مراحل مختلف سنگ‌شکنی و آسیاب‌کنی تا ابعاد ۱۵۰ میکرون خرد و محدوده ابعادی $44 + 150$ میکرون برای خالص‌سازی آماده شد. خالص‌سازی نمونه‌ها طی مراحل متعدد جدایش ثقلی، مغناطیسی شدت پایین و شدت بالا انجام شد. از سدیم اولئات (محصول شرکت سیگما آلدریج^۲) با خلوص ۹۵ درصد به عنوان کلکتور در آزمایش‌های شناورسازی استفاده شد. اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم آزمایشگاهی (شرکت مرک^۳) نیز برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از اسید اگزالیک آزمایشگاهی (شرکت مرک) به عنوان عامل انحلال سطحی استفاده شد. در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شده است.

۲-۲- روش‌ها

۲-۲-۱- شناسایی نمونه

تجزیه شیمیایی نمونه‌های خالص تهیه شده با استفاده از دستگاه XRF مدل X' Unique II شرکت فیلیپس انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

۲-۲-۲- عمل‌آوری با اسید اگزالیک

برای انحلال سطحی کانی‌ها، ۶ گرم از نمونه‌های خالص در حجم ۵۰ میلی‌لیتر از محلول اسید اگزالیک با غلظت ۱۰ درصد وزنی و زمان ۱۰ دقیقه با همزن مکانیکی آماده شد.

جذب مولکول‌ها از داخل محلول‌ها بر روی مواد جامد عامل بسیار مهمی در کنترل فرآیندهای مختلفی مانند فلوتاسیون، آبیگری، فلوکولاسیون-کواگولاسیون، لخته‌سازی خون، فرآیندهای محیط زیستی و نظایر آن است [۱-۳]. موفقیت فرآیند جذب بستگی به ویژگی‌های فازهای مختلف جامد (کانی)، حلال (یون مخصوص) و محلول (فاز مایع) دارد که این سه فاز باید از نظر قابلیت واکنش‌پذیری با یکدیگر انرژی کافی داشته باشند [۴، ۵]. بسیاری از تئوری‌های واکنش بین مواد جاذب و جذب‌شونده مانند نیروی جاذبه الکترواستاتیکی، پیوند کووالانسی، پیوند هیدروژنی یا واکنش‌های گروه‌های غیرقطبی به شدت بستگی به شیمی محلول و شیمی سطح کانی دارند [۶، ۷]. 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، ۹]. همچنین، 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 باید مورد توجه قرار گیرد [۱۰]. مطالعات مختلفی بر روی مکانیزم جذب سدیم اولئات به عنوان کلکتور بر روی کانسنگ‌های فلزی در فرآیند فلوتاسیون انجام گرفته است [۱۱، ۱۲]. نتایج مطالعات آمانکوناج و سوماسونداران^۱ نشان داد که قابلیت انتخابی بودن یون‌های اولئات برای جدایش کانی‌های دولومیت و فرانکولیت بسیار پایین است که دلیل آن واکنش کلکتور با یون‌های حل شده از سطح این کانی‌ها بوده است [۱۳]. انحلال یون‌های سطحی و واکنش آن‌ها با کلکتور در فلوتاسیون ایلمنیت در حضور کانی‌های گانگ نیز اتفاق می‌افتد. کانی‌ها توانایی انحلال در محلول فلوتاسیون را دارند و یون‌های حل شده به صورت هیدروکسیل فلزی مانند هیدروکسیدهای آهن، کلسیم و منیزم تشکیل می‌شوند. این ترکیبات با یون‌های اولئات واکنش می‌دهند و باعث افزایش قابلیت فلوتاسیون کانی‌های گانگ می‌شوند [۱۴-۱۷]. از طرف دیگر، ایلمنیت در صورت استفاده هم‌زمان از مواد شیمیایی مختلف با غلظت‌های بالا دارای قابلیت فلوتاسیون پایینی است [۱۷-۱۹]. بنابراین، در صورتی که واکنش یون‌های کلکتور با یون‌های سطحی موجود در سطح کانی‌های ایلمنیت و گانگ همراه کنترل شود، می‌توان به فرآیند فلوتاسیون با قابلیت انتخابی بیشتری دست یافت. انحلال سطحی یون‌ها از سطح کانی‌ها می‌تواند موجب جذب انتخابی کلکتور بر روی کانی‌ها شود و قابلیت فلوتاسیون انتخابی را بهبود بخشد [۲۰، ۲۱].

جدول ۱- نتایج تجزیه شیمیایی نمونه مورد مطالعه با فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

L.O.I	S	C ₀₃ 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
۰/۳۶	-	-	۰/۶۶	۹۸/۱	-	۰/۳۵	-	-	-	۰/۲۸	-	کوارتز

۲-۲-۵- اندازه‌گیری زاویه تماس

اندازه‌گیری زاویه تماس روی سطح نمونه‌های ایلمنیت، الیون پیروکسن و کوارتز پولیش داده شده با روش قطره چسبیده^۷

انجام شد. در این روش مقطع مورد نظر درون ۱۲۰ میلی‌لیتر از محلول مورد نظر قرار داده شد و با اضافه کردن کلکتور و تنظیم pH در مدت زمان ۱۵ دقیقه، آماده‌سازی شد. در این زمان سعی شد که ظرف به آرامی به هم‌زده شود. پس از خشک شدن مقطع در هوای آزاد، یک قطره آب مقطر به حجم ۰/۰۵ میلی‌لیتر، به آرامی روی مقطع گذاشته شد. پس از ۱۰ ثانیه، تصویر سه فازی (هوا/ آب/ کانی) با دوربین دستگاهی که به کامپیوتر متصل بود، تهیه شد و زاویه تماس قطره آب روی کانی با استفاده از نرم‌افزار ImageJ اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۶- آنالیز طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۸

برای بررسی میزان عناصر حل شده در محلول اسیدی، آنالیز عناصر با استفاده از دستگاه ICP-Mass موجود در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. برای تهیه محلول مورد نظر، ۱۰ گرم از نمونه‌های خالص ایلمنیت، اولیون- پیروکسن و کوارتز به صورت جداگانه در شرایط بهینه انحلال سطحی هم‌زده شد، سپس سوسپانسیون به دست آمده فیلتر شده و فاز مایع مورد آنالیز قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب برای توصیف فرآیند جذب به کار می‌روند. ایزوترم‌ها نشان دهنده رابطه بین مقدار ماده جذب شده و فعالیت ماده جذب کننده در دمای ثابت‌اند. در این تحقیق برای بررسی تاثیر انحلال سطحی بر روی رفتار جذب کلکتور بر روی کانی‌های ایلمنیت، الیون- پیروکسن و کوارتز از ایزوترم‌های لانگمویر [۲۳]، فروندلیچ [۲۴، ۲۵] و تمکین [۲۵] مطابق روابط ۲ تا ۴ ارائه شده در جدول ۲ استفاده شد.

پس از پیش عمل‌آوری و جداسازی فاز مایع، 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 تخلیه فاز مایع، جامد باقی‌مانده فیلتر و در دمای اتاق خشک شد.

۲-۲-۳- آنالیز طیف‌سنجی ماورا بنفش UV-vis^۴

آنالیز طیف‌سنجی با استفاده از دستگاه بجینگ بیفن-رولی^۵ ساخت چین انجام شد. برای بررسی تغییرات جذب کلکتور بر روی کانی‌های خالص ایلمنیت، الیون- پیروکسن و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی از طول موج جذب شده در ۱۹۲ نانومتر استفاده شد [۲۲]. برای تعیین میزان جذب، یک گرم از کانی مورد نظر درون ۵۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت‌های مختلف کلکتور در pHهای مختلف به مدت ۸ دقیقه آماده‌سازی و سپس مقدار کلکتور جذب شده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

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

که در آن:

q_e مقدار جذب تعادلی کلکتور (مول بر مترمربع)

C_0 غلظت اولیه کلکتور در محلول (مولار)

C_e غلظت تعادلی پس از ۸ دقیقه

V حجم محلول (لیتر)

W وزن کانی (گرم)

A سطح ویژه کانی (مترمربع بر گرم)

۲-۲-۴- آنالیز سطح ویژه^۶

اندازه‌گیری سطح ویژه کانی‌ها با استفاده از دستگاه NOVA-1000 ساخت شرکت Chrome Quanta انجام شد. در این آزمایش‌ها از گاز نیتروژن به عنوان ماده جاذب استفاده شد. در هر آزمایش، مقدار ۰/۵ گرم از کانی مورد نظر در محدوده ابعادی ۴۴+۱۵- میکرون آماده‌سازی شد. اعداد گزارش شده میانگین ۳ بار اندازه‌گیری است.

جدول ۲- ایزوترم‌های جذب لانگمور، فروندلیچ و تمکین

ایزوترم لانگمور	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m}$	(۲)
ایزوترم فروندلیچ	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	(۳)
ایزوترم تمکین	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln C_e$	(۴)

در این روابط:

C_e غلظت تعادلی کلکتور (مول بر لیتر)

q_e مقدار کلکتور جذب شده در حالت تعادل (مول بر گرم)

K_L ثابت لانگمور (لیتر بر مول)

K_F ثابت فروندلیچ (مول بر گرم) (لیتر بر گرم)

$B=(RT/b)$ ثابت تمکین مربوط به گرمای جذب

q_m بیشترین ظرفیت پوش تک‌لایه‌ای (مول بر گرم)

n ظرفیت جذب

b_T شدت جذب

K_T ثابت تمکین

R ثابت عمومی گازها (۸/۳۱۴ ژول بر کلوین مول)

T دما بر حسب کلوین

چگالی جذب کلکتور با استفاده از نتایج آنالیز طیف‌سنجی ماورابنفش و روش BET محاسبه شده است. مقادیر سطح ویژه برای کانی‌های مورد نظر قبل و بعد از انحلال سطحی در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲- یون‌های سطحی حل شده

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 ۴ نشان داد که انحلال عناصر آهن و منیزیم در سطح ایلمنیت به طور قابل توجهی کمتر از اولیوین- پیروکسن و کوارتز است. کلسیم کاتیون مهم دیگری است که از سطح نمونه اولیوین- پیروکسن 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 شناورسازی این کانی‌ها کاهش می‌یابد [۲۶، ۲۰]. نتایج به دست آمده با نتایج قبلی که به وسیله اسید سولفوریک بر روی ایلمنیت و تیتانواوژیت انجام شده بود مطابقت خوبی دارد [۲۰، ۲۱].

جدول ۳- مقادیر سطح ویژه برای کانی‌های مورد مطالعه قبل و بعد از انحلال سطحی

کوارتز	الیوین- پیروکسن	ایلمنیت	نمونه	سطح ویژه (مترمربع بر گرم)
۱٫۹۵	۱٫۵۴	۰٫۹۴	قبل از انحلال سطحی	
۱٫۹۸	۱٫۷۳	۰٫۹۷	بعد از انحلال سطحی	

جدول ۳-۳- تاثیر زمان

نتایج جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مورد نظر قبل و بعد از انحلال سطحی نسبت به زمان در دمای اتاق و غلظت اولیه $10^{-4} \times 3.65$ مولار و $pH=6.3$ نشان داده شده است (شکل ۱). نتایج نشان داد قبل و بعد از انحلال سطحی که با افزایش زمان تا ۴۵ دقیقه چگالی جذب کلکتور برای هر سه کانی افزایش می‌یابد و پس از ۶۰ دقیقه مقدار آن ثابت شده است. در شرایط یکسان، مقدار جذب کلکتور برای کانی ایلمنیت بیشتر از کانی‌های الیوین- پیروکسن و کوارتز بوده است. همچنین می‌توان دریافت بعد از انحلال سطحی چگالی جذب کانی ایلمنیت افزایش یافته در حالیکه چگالی جذب کانی‌های گانگ کاهش یافته بود. در آزمایش‌های بعد مدت زمان جذب کلکتور بر روی کانی‌ها ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

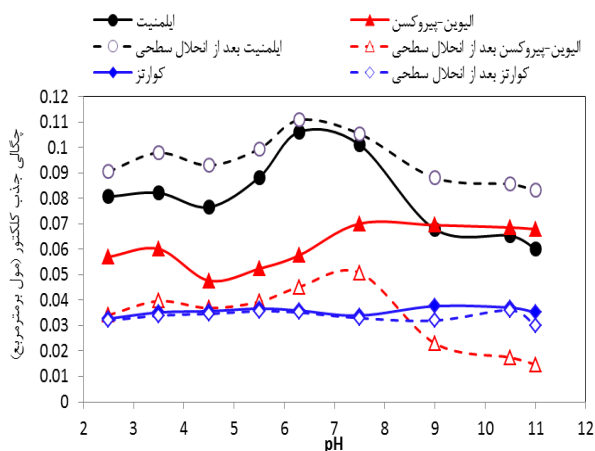
جدول ۴- میزان عناصر حل شده از سطح ایلمنیت، اولیوین- پیروکسن و کوارتز بعد از انحلال سطحی با آنالیز جرمی ICP

مقدار عنصر حل شده (ppm)					نمونه
Si	Ti	Mg	Fe	Ca	
-	۰٫۳۱	۴۵٫۲	۱۲۹٫۵	-	ایلمنیت
۲۵۹٫۴	-	۵۵۱٫۷	۱۲۵۴٫۸	۶۲۸٫۱۵	اولیوین- پیروکسن
۴۲۱٫۶	-	۳۴٫۵	۸۹٫۵	-	کوارتز

۴-۳- تأثیر pH

اولیه کلکتور: $10^{-4} \times 2,65$ مولار، $pH=6,3$ ، دما: ۲۵ درجه

سانتی‌گراد)



شکل ۲- چگالی جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مورد مطالعه به عنوان تابعی از pH قبل و بعد از انحلال سطحی (غلظت اولیه کلکتور: $10^{-4} \times 2,65$ مولار، $pH=6,3$ ، زمان تعادل ۶۰ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

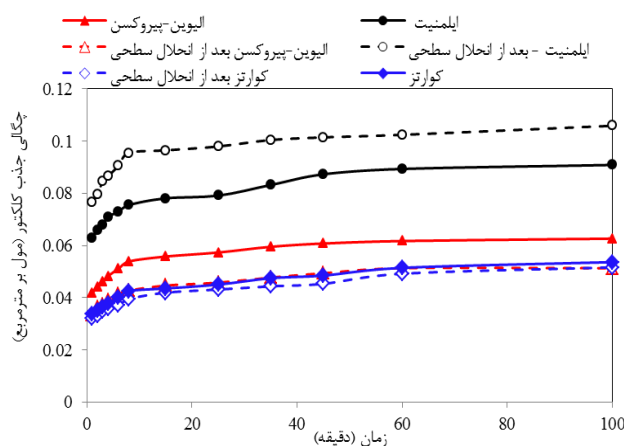
همچنین ماکزیمم مقدار کلکتور جذب شده (q_m) برای کانی ایلمنیت بعد از انحلال سطحی در حدود ۱۷٫۳ درصد و برای کانی کوارتز ۴٫۷۲ درصد افزایش یافته است در حالیکه برای کانی یوین- پیروکسن این مقدار ۳۴٫۱ درصد کاهش یافته است. همچنین جذب کلکتور بر روی کوارتز تغییر چندانی نداشته است. قبل از انحلال سطحی در $pH=6,3$ یون‌های کلکتور با Fe^{2+} و $FeOH^+$ 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 Fe^{3+} ، $FeOH^2+$ ، $Fe(OH)_2^+$ و $Fe_2(OH)_2^{4+}$ است که می‌توانند باعث جذب یون‌های اولئات و تشکیل لایه آب‌گریز اولئات آهن (III) در سطح ایلمنیت شوند. بنابراین مکانیزم جذب کلکتور قبل و بعد از کلکتور بر روی ایلمنیت تغییری نمی‌کند و از نوع جذب شیمیایی است اما جذب شیمیایی کلکتور با سطح ایلمنیت به وسیله تشکیل اولئات آهن فریک ($K_{sp}=10^{-29,7}$) بسیار پایدارتر از اولئات آهن فرو ($K_{sp}=10^{-15,5}$) است، بنابراین پایداری بیشتر اولئات آهن فریک باعث افزایش جذب کلکتور، آب‌گریزی سطح و زاویه تماس ایلمنیت شده است [۱۹، ۲۶، ۳۴]. در مورد کانی یوین- پیروکسن فعالیت یون‌های کلسیم و منیزیم در pHهای قلیایی و یون آهن در pHهای اسیدی و قلیایی ضعیف دلیل جذب بالای کلکتور به صورت شیمیایی به وسیله این کانی بوده است [۲۰-۲۲]. 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. به دلیل

نتایج مطالعات مختلف نشان داده است که مکانیزم جذب کلکتور سدیم اولئات بر سطح کانی‌ها بستگی به pH و غلظت کلکتور دارد [۲۷-۳۳]. بدین منظور چگالی جذب کانی‌های مورد نظر به عنوان تابعی از pH در دمای اتاق و غلظت کلکتور $10^{-4} \times 2,65$ مولار اندازه‌گیری شد (شکل ۲). مقایسه نتایج جذب کلکتور بر روی این کانی‌ها نشان داد که بیشترین جذب کلکتور بر روی کانی ایلمنیت در $pH=6,3$ رخ می‌دهد که دلیل آن فعالیت یون‌های آهن موجود در سطح این کانی در pH مورد نظر است [۱۹].

همچنین دلیل بالا بودن جذب کلکتور کانی یوین- پیروکسن قبل از انحلال سطحی در pHهای قلیایی فعالیت یون‌های کلسیم و منیزیم و همچنین یون‌های اولئات بوده است [۲۰-۲۲]. به نظر می‌رسد حذف یون‌های کلسیم و منیزیم از سطح کانی یوین- پیروکسن دلیل کاهش جذب کلکتور بعد از انحلال سطحی بوده است. همچنین جذب کلکتور بر روی کوارتز تغییر چندانی محسوسی نداشته است. این نتایج نیز با نتایج قبلی مطابقت بسیار مطلوبی دارد [۲۰، ۲۱].

۴-۵- جذب کلکتور

نتایج حاصل از برازش داده‌های جذب کلکتور بر روی کانی‌های ایلمنیت و یوین- پیروکسن و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی با استفاده از ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در $pH=6,3$ و دمای اتاق در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مورد نظر از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. بنابراین فرآیند جذب کلکتور به صورت تک لایه‌ای انجام می‌شود [۲۳].



شکل ۱- چگالی جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مورد مطالعه به عنوان تابعی از زمان قبل و بعد از انحلال سطحی (غلظت

ایلمنیت با تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+} کاهش یافته و IEP ایلمنیت و الیوین-پیروکسن به pH حدود ۲٫۵ تا ۳ تغییر می‌یابد. جذب کلکتور باعث تغییرات قابل توجهی در پتانسیل زتای ایلمنیت و اولیوین-پیروکسن می‌شود. در محدوده pH ۳ تا ۱۱، در حضور یون‌های اولئات، پتانسیل زتای ایلمنیت و اولیوین-پیروکسن قبل از پیش عمل‌آوری با انحلال سطحی به طور قابل توجهی منفی‌تر از موقعی است که کلکتور حضور ندارد. نتایج نشان می‌دهد که در حضور سدیم اولئات $3/65 \times 10^{-4}$ مولار و $pH=6/3$ ، پتانسیل زتای ایلمنیت در هر دو حالت قبل و بعد از پیش عمل‌آوری با انحلال سطحی منفی‌تر از سایر کانی‌ها است.

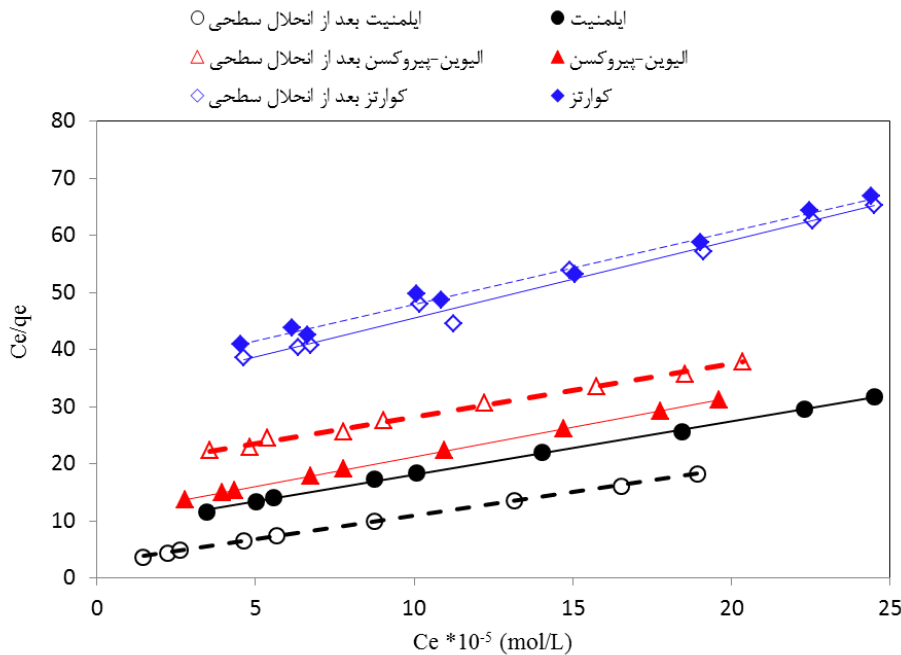
حذف یون‌های فعال سطحی امکان تغییر جذب کلکتور از نوع شیمیایی به جذب فیزیکی وجود دارد. نتایج برازش داده‌های جذب کلکتور بر روی کانی‌های مورد نظر با ایزوترم لانگمور در شکل ۳ نشان داده شده است.

۳-۶- پتانسیل زتا

پتانسیل زتای ایلمنیت، اولیوین-پیروکسن و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی و در حضور و غیاب کلکتور برحسب pH اندازه‌گیری شد که نتایج در شکل ۴ الف تا ج ارایه شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار نقطه بار صفر (IEP) ایلمنیت، اولیوین-پیروکسن، ترمولیت-کلینوکلر به ترتیب در pHهای ۵٫۴ و ۴ حاصل می‌شود. بعد از انحلال سطحی، پتانسیل زتای

جدول ۵- نتایج ایزوترم‌های جذب لانگمور، فروندلیچ و تمکین بر روی کانی‌های مورد مطالعه قبل و بعد از انحلال سطحی (غلظت اولیه کلکتور: 4×10^{-4} مولار، $pH=6/3$ ، زمان تعادل ۶۰ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

تمکین			فروندلیچ			لانگمور			ایزوترم‌ها	
$(\times 10^{-6})B$	K_T	R^2	$(\times 10^{-4})K_f$	n	R^2	K_L	$(\times 10^{-5})q_m$	R^2	پارامترها	
۲٫۵	۹۰۰۶۹٫۲	۰٫۹۶	۴٫۶	۲٫۰۶	۰٫۹۴	۱۰۷۳۲٫۳	۱٫۰۶۸	۰٫۹۸	ایلمنیت	قبل از انحلال سطحی
۲٫۷	۳۲۴۷۶۰	۰٫۹۴	۲٫۷	۲٫۷	۰٫۹۵	۳۱۱۷۵٫۵	۱٫۲۵۳	۰٫۹۹		بعد از انحلال سطحی
۲٫۲	۸۳۵۶۳٫۵	۰٫۹۶	۸٫۵	۱٫۷۵	۰٫۹۲	۹۵۲۲٫۲۱	۱٫۶۴۲	۰٫۹۹	الیوین-پیروکسن	قبل از انحلال سطحی
۲٫۱	۵۲۵۱۹	۰٫۹۵	۱۹٫۷	۱٫۴۴	۰٫۹۴	۴۸۷۹٫۲۸	۱٫۰۸۲	۰٫۹۹		بعد از انحلال سطحی
۱٫۶	۴۳۴۵۸٫۶	۰٫۹۶	۱۱	۱٫۴۷	۰٫۹۲	۴۱۹۵٫۱	۰٫۷۴	۰٫۹۹	کوارتز	قبل از انحلال سطحی
۱٫۶	۴۰۶۵۶٫۸	۰٫۹۵	۱۳	۱٫۴۲	۰٫۹۳	۳۶۹۹٫۶	۰٫۷۷۵	۰٫۹۹		بعد از انحلال سطحی



شکل ۳- مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مورد مطالعه قبل و بعد از انحلال سطحی (غلظت اولیه کلکتور: $10^{-4} \times 3/65$ مولار، $pH=6/3$ ، زمان تعادل ۶۰ دقیقه، دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

راستای کاهش جذب کلکتور بر سطح این کانی‌ها بوده است که با نتایج حاصل از مطالعات قبلی مطابقت خوبی دارد [۲۰، ۲۱].

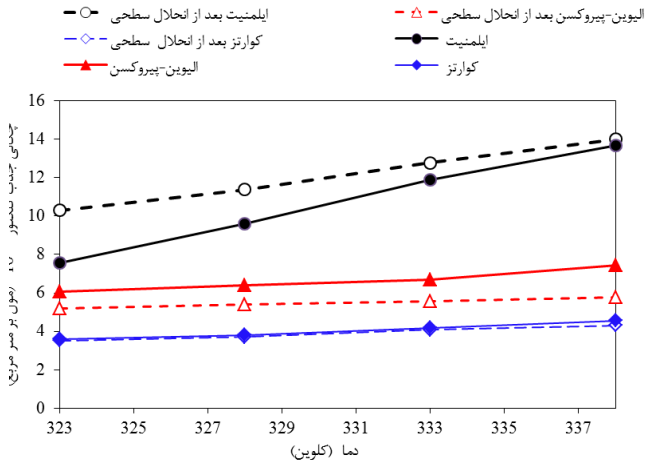
۳-۷- تأثیر دما

برای بررسی رفتار جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مورد نظر در دماهای مختلف، مقدار جذب کلکتور در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد قبل و بعد از انحلال سطحی اندازه‌گیری شد (شکل ۵). نتایج نشان داد که با افزایش دما میزان جذب کلکتور بر روی همه کانی‌ها افزایش می‌یابد. همچنین مقدار جذب کلکتور بعد از انحلال سطحی و در دماهای مختلف برای ایلمنیت افزایش یافته در حالیکه این مقدار برای کانی الیوین-پیروکسن کاهش یافته و برای کانی کوارتز تأثیر بسیار ناچیزی داشته است. افزایش دما قبل و بعد از انحلال سطحی باعث افزایش جذب کلکتور بر سطح همه کانی‌ها شده است. همچنین شیب افزایش جذب برای کانی ایلمنیت بیشتر از کانی‌های الیوین-پیروکسن و کوارتز است. بعد از انحلال سطحی کاهش جذب کلکتور الیوین-پیروکسن به دلیل حذف یون‌های سطحی منیزیم و کلسیم از سطح آن است، اما با افزایش دما روند افزایش جذب کلکتور حفظ شده است.

نتایج به دست آمده توسط محققان مختلف نشان می‌دهد که افزایش دما منجر به افزایش مقدار جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مختلف می‌شود. این فرآیند به دو دلیل اتفاق می‌افتد. اول تبدیل جذب فیزیکی کلکتور به جذب شیمیایی آن

بعد از انحلال سطحی پتانسیل زتای ایلمنیت کاهش منفی‌تر می‌شود و مقدار آن برای اولیوین-پیروکسن افزایش یافته (مثبت‌تر می‌شود) و پتانسیل زتای کوارتز تغییر چندانی نمی‌کند. این نشان می‌دهد که با تبدیل یون‌های Fe^{2+} به Fe^{3+} در سطح ایلمنیت، یون‌های با بار و گروه‌های قطبی بیشتری در لایه استرن یا هولمپولتز آن‌ها جذب می‌شود (افزایش جذب کلکتور). در مورد کانی‌های الیوین-پیروکسن در محلول سدیم اولئات، افزایش پتانسیل زتای این کانی‌ها بعد از پیش عمل نشان می‌دهد که پیش عمل‌آوری با انحلال سطحی باعث کاهش جذب کلکتور در سطح این کانی‌ها می‌شود.

تغییرات پتانسیل زتای کوارتز قبل و بعد از پیش عمل‌آوری با انحلال سطحی در حضور و غیاب کلکتور قابل توجه نیست ولی پتانسیل زتای سه کانی دیگر بعد از انحلال سطحی متفاوت از حالت قبل بود. در $pH=6/3$ و در غیاب کلکتور، پتانسیل زتای ایلمنیت، اولیوین-پیروکسن و کوارتز بعد از انحلال سطحی به ترتیب ۲۶/۷، ۲۵/۸- و ۳۸- میلی‌ولت است. در همان $pH=6/3$ ولی در حضور کلکتور سدیم اولئات، بعد از انحلال سطحی پتانسیل زتای ایلمنیت، اولیوین-پیروکسن و کوارتز به ترتیب از ۴۱/۵- به ۴۵-، ۴۷/۸- به ۲۸/۲۱- و ۳۸/۷- به ۴۱/۸- میلی‌ولت تغییر می‌کند. چنانچه ملاحظه می‌شود تغییرات پتانسیل زتای ایلمنیت در راستای بهبود جذب کلکتور بوده در حالیکه تغییرات پتانسیل زتای دو کانی گانگ اولیوین-پیروکسن و کوارتز در



شکل ۵- چگالی جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های مورد مطالعه در دماهای مختلف قبل و بعد از انحلال سطحی (غلظت اولیه کلکتور: 3.65×10^{-4} مولار، $pH=6.3$ ، زمان تعادل ۶۰ دقیقه)

نتایج به دست آمده در این تحقیق با نتایج قبلی مطابقت خوبی داشت.

۳-۸- سینتیک جذب

سرعت و مکانیزم انجام یک واکنش با مفهوم سینتیک بررسی می‌شود و بررسی سینتیک جذب سطحی عامل مهمی برای نشان دادن فرآیند جذب است. سینتیک جذب سطحی بیانگر سرعت جذب عناصر از فاز محلول بر روی فاز جامد و انتقال آن‌ها به فاز جامد است. مدل‌های سینتیکی مختلفی در مورد جذب سطحی یون از محلول توسعه یافته‌اند. در این تحقیق از مدل‌های سینتیکی الوویچ، لاگرگرین و شبه مرتبه دوم (جدول ۶) برای بررسی سینتیک فرآیند جذب کلکتور بر روی کانی‌ها استفاده شد (روابط ۵-۷).

جدول ۶- مدل‌های سینتیکی الوویچ، لاگرگرین و شبه مرتبه دوم

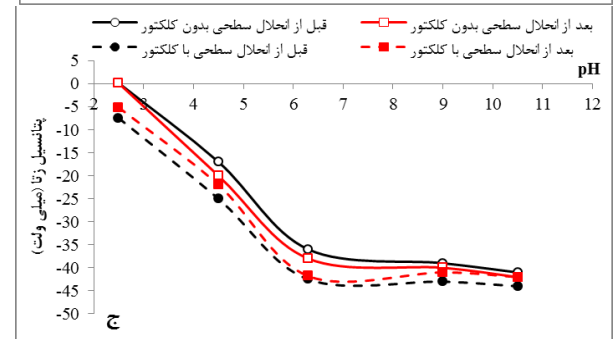
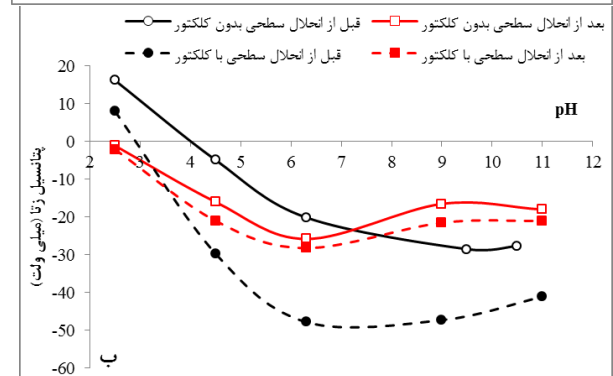
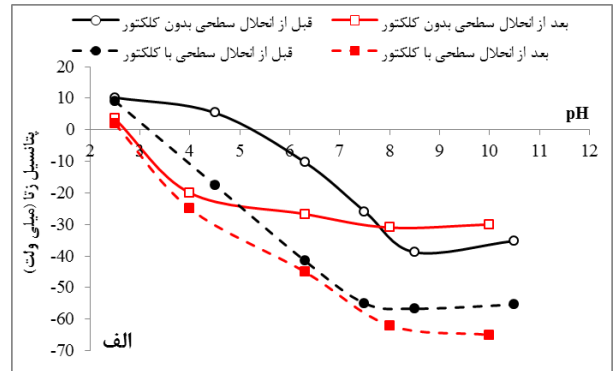
مدل الوویچ	$S = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$	(۵)
مدل لاگرگرین	$\log(S_e - S_t) = \log S_e - \frac{k_1}{2.303} t$	(۶)
مدل شبه مرتبه دو	$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k_2 S_e^2} + \frac{1}{S_e} t$	(۷)

در این روابط:

S مقدار جذب شده بر واحد جرم از جذب کننده در زمان t

α, β مقادیر ثابت الوویچ

در سطح کانی و دوم کاهش رسوب ترکیبات فلزی مانند کلسیم و منیزیم اولئات و حل شدن آن‌ها با افزایش دما اتفاق می‌افتد [۳۵-۳۸].



شکل ۴- پتانسیل زتای الف) ایلمنیت، ب) اولیوین- پیروکسن و ج) کوارتز بر حسب pH قبل و بعد از انحلال سطحی در حضور و عدم حضور سدیم اولئات (3.65×10^{-4} مولار)

S_e مقدار جذب در زمان تعادل (مول بر مترمربع)

S_t مقدار جذب در زمان t (مول بر مترمربع)

K_{pl} ثابت سینتیک شبه مرتبه اول لاگرگرین (بر دقیقه)

k_2 ثابت سینتیک شبه مرتبه دوم (مترمربع بر مول- دقیقه)

بررسی مدل‌های سینتیکی (جدول ۷) نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دو پیروی می‌کنند که نشان می‌دهد فرآیند جذب کلکتور بر روی کانی‌ها بر اساس ظرفیت جذب از محلول است [۳۹، ۴۰]. همچنین با مقایسه نتایج جدول ۷ می‌توان دریافت که قبل از انحلال سطحی سینتیک جذب کلکتور ایلمنیت کمتر از دو کانی دیگر است در حالیکه بعد از انحلال سطحی علاوه بر اینکه سینتیک جذب ایلمنیت افزایش یافته است، مقدار آن برای کانی‌های گانگ کاهش یافته است. نتایج برازش مدل شبه مرتبه دوم بر روی داده‌های آزمایشگاهی حاصل از تست‌های سینتیک جذب بر روی

کانی‌های مختلف قبل و بعد از انحلال سطحی در شکل ۶ الف- ب و ج نشان داده شده است.

۳-۹- انرژی پیوند

انرژی پیوند (E_a) پارامتر مهمی در مطالعه ترمودینامیکی است زیرا وابستگی دمایی نرخ واکنش را نشان می‌دهد. در مطالعات جذب، انرژی پیوند به صورت انرژی مورد نیاز برای واکنش گونه جذب‌شونده (کلکتور) با محل جذب موجود در سطح جاذب (کانی) تعریف می‌شود. انرژی پیوند برای جذب یک گونه جذب‌شونده از معادله آربنوس (رابطه ۸) محاسبه می‌شود.

$$k_{2p} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

که در آن:

k_{2p} ($mol.m^{-2}.min^{-1}$) ثابت نرخ مدل سینتیکی مرتبه دوم

A فاکتور مستقل دما که دارای واحد مشابهی با k_{2p} است.

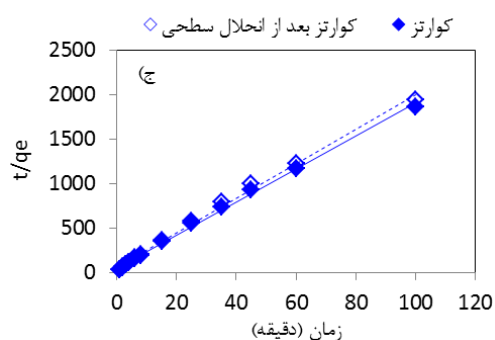
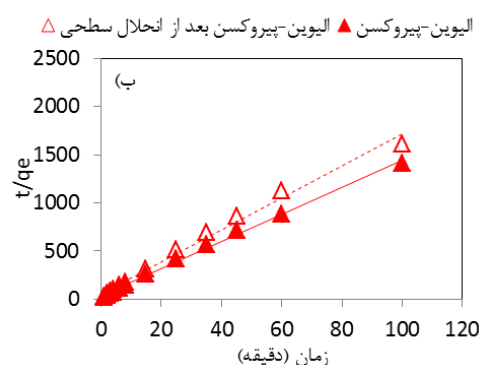
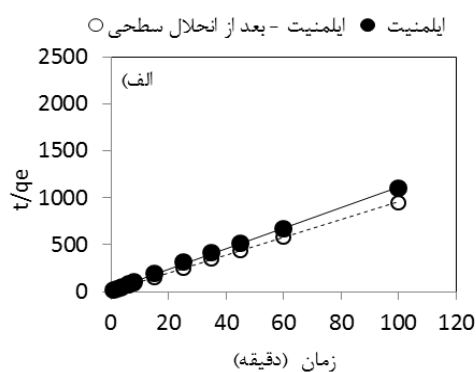
جدول ۷- نتایج برازش مدل‌های سینتیکی مختلف بر روی داده‌های آزمایشگاهی کانی‌های مختلف در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

لاگرگرین			شبه مرتبه دوم			الووچ			مدل‌های سینتیکی	
K_l	S_e	R^2	K_e	S_e	R^2	α	β	R^2	پارامترها	
۰٫۰۰۰۱۷	۱٫۹۳۱	۰٫۷۸	۳٫۸۵۹۳	۰٫۰۹۷	۰٫۹۹۸	۳۷٫۷۹	۱۴۱٫۶۷۱	۰٫۹۸	قبل از انحلال سطحی	ایلمنیت
۰٫۰۰۰۱۹	۱٫۳۱۳	۰٫۶۴	۸٫۴۴۰۸	۰٫۱۰۵	۰٫۹۹۹	۱۳۶۸	۱۵۷٫۷۶۶	۰٫۹۶	بعد از انحلال سطحی	
۰٫۰۰۰۲۱	۱٫۰۴۷	۰٫۸۶	۶٫۳۳۲۰	۰٫۰۷۰۶	۰٫۹۹۶	۸۳٫۳۴	۲۰۹٫۶۹	۰٫۹۵	قبل از انحلال سطحی	الیونین- پیروکسن
۰٫۰۰۰۲۴	۱٫۰۶۱	۰٫۸۱	۵٫۰۳۴۱	۰٫۰۶۰۳	۰٫۹۹۹	۱٫۴۲۸	۱۷۳٫۶۸	۰٫۹۷	بعد از انحلال سطحی	
۰٫۰۰۰۱۷	۱٫۱۶۱	۰٫۸۱	۷٫۷۷۴	۰٫۰۵۳۶	۰٫۹۹۷	۶٫۸۲۴	۲۷۷٫۴۱۵	۰٫۹۷	قبل از انحلال سطحی	کوارتز
۰٫۰۰۰۱۷	۱٫۱۶۴	۰٫۸۴	۷٫۳۷۱	۰٫۰۵۱۴	۰٫۹۹۶	۵٫۴۲۸	۲۳۵٫۴۳۸	۰٫۹۶	بعد از انحلال سطحی	

انرژی پیوند برای هر سه کانی قبل و بعد از انحلال سطحی مقدار مثبتی است که نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب کلکتور است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که مقدار انرژی پیوند بعد از انحلال سطحی برای ایلمنیت از $57255/4$ ژول بر مول به $42437/9$ ژول بر مول کاهش یافته است که نشان دهنده مساعدتر شدن جذب کلکتور بر روی ایلمنیت بعد از فرآیند انحلال سطحی است. همچنین نتایج نشان داد که مقادیر انرژی پیوند برای کوارتز و الیوین-پیروکسن بعد از انحلال سطحی به ترتیب از $5746/5$ به $5816/5$ ژول بر مول و از $8326/6$ به $12523/3$ ژول بر مول افزایش یافته است که نشان دهنده نامساعدتر شدن جذب کلکتور یا (کاهش جذب کلکتور) بر روی این کانی‌ها است. می‌توان دریافت که تاثیر انحلال سطحی بر روی کانی گانگ الیوین-پیروکسن بسیار بیشتر از کانی کوارتز بوده است. این امر می‌تواند به دلیل حذف یون‌های سطحی فعال آهن و منیزیم از سطح این کانی باشد که باعث کاهش جذب کلکتور بر روی آن بعد از انحلال سطحی می‌شود.

۳-۱۰- زاویه تماس

نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس در pHهای مختلف در حضور حضور $3/65 \times 10^{-4}$ مولار سدیم اولئات، برای ایلمنیت، الیوین-پیروکسن و کوارتز قبل و بعد از انحلال سطحی در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، ماکزیمم مقدار زاویه تماس برای کانی ایلمنیت در $pH=6/3$ رخ می‌دهد که مقدار آن در حدود 64 درجه است. همچنین پس از انحلال سطحی زاویه تماس ایلمنیت در تمام محدوده pH افزایش یافته است و در ماکزیمم مقدار به حدود 76 درجه رسیده است. به عبارت دیگر افزایش زاویه تماس می‌تواند علت افزایش بازایی ایلمنیت به ویژه در $pH=6/3$ باشد. بعد از انحلال سطحی کانی‌های گانگ نتایج نشان داد که زاویه تماس الیوین-پیروکسن به ویژه در pHهای قلیایی کاهش چشمگیری یافته است به طوری که در $pH=6/3$ از 55 درجه به 42 درجه رسیده است. همچنین این مقدار برای کانی کوارتز تغییر چندانی نداشته است. در $pH=4/5-8$ که در سطح ایلمنیت یون‌های آهن به صورت Fe^{2+} و $FeOH^+$ سایت‌های فعال اند، کلکتور اولئات در محلول عمدتاً به صورت یون‌های اولئات $(RCCO^-)$ ، دایمر اولئات $(RCCO_2^{2-})$ و اسید-قلیا $(RCCO_2H^-)$ حضور دارند.



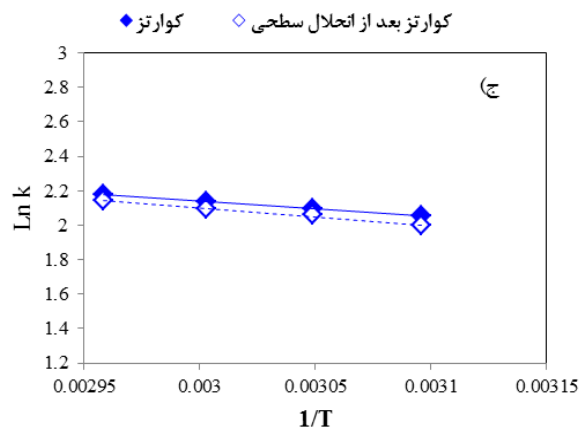
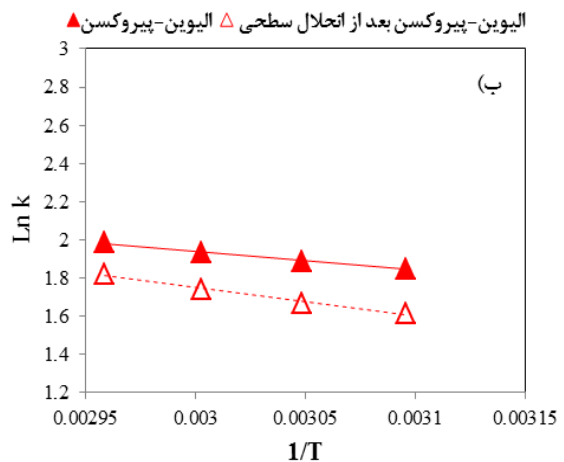
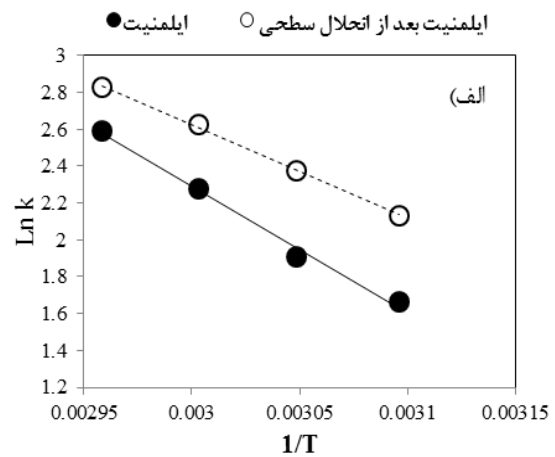
شکل ۶- برازش مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بر روی نتایج جذب کلکتور بر سطح کانی‌های الف) ایلمنیت، ب) الیوین-پیروکسن و ج) کوارتز

مقدار انرژی پیوند معمولاً به عنوان معیاری برای تعیین نوع جذب از نظر فیزیکی و شیمیایی به کار می‌رود. نیروهای درگیر در جذب فیزیکی ضعیف‌اند، این واکنش‌ها به آسانی برگشت پذیرند و به سرعت به تعادل می‌رسند. بنابراین، انرژی پیوند برای جذب فیزیکی معمولاً کمتر از $4/2$ کیلوژول بر مول است. نیروهای درگیر در جذب شیمیایی قوی‌تر از جذب فیزیکی و بنابراین نیازمند انرژی پیوند بالاتری است [۴۱]، بنابراین با رسم منحنی $\ln k$ نسبت به $1/T$ می‌توان مقدار انرژی پیوند را تعیین کرد. نتایج انرژی پیوند برای کانی‌های ایلمنیت، الیوین-پیروکسن و کوارتز در شکل ۷ الف-ب و ج قبل و بعد از انحلال سطحی نشان داده شده است. همچنین نتایج جدول ۸ نشان داد که مقدار

جدول ۸- مقادیر انرژی پیوند برای کانی‌های مورد مطالعه قبل و بعد از انحلال سطحی

کوارتز	الیوین - پیروکسن	ایلمنیت	کانی مورد نظر	
			مقدار انرژی پیوند (E_a) (ژول بر مول)	قبل از انحلال سطحی
۵۷۴۶٫۵	۸۳۲۶٫۶	۵۷۲۵۵٫۴	۲۰۰۰	۲۰۰۰
۵۸۱۶٫۵	۱۲۵۲۳٫۳	۴۲۴۳۷٫۹	۲۰۰۰	۲۰۰۰

در این محدوده از pH مقدار اسید اولئیک ناچیز است. گونه‌های یونی و یونی-مولکولی کلکتور با Fe^{2+} و $FeOH^+$ به صورت شیمیایی واکنش داده و با تشکیل اولئات آهن 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 Fe^{3+} ، $FeOH^{2+}$ ، $Fe(OH)_2^+$ و $Fe_2(OH)_2^{4+}$ است که می‌توانند باعث جذب یون‌های اولئات و تشکیل لایه آب‌گریز اولئات آهن در سطح ایلمنیت شوند. همچنین، جذب شیمیایی کلکتور با سطح ایلمنیت به وسیله تشکیل اولئات آهن فریک ($29/7$ -، $K_{sp}=10^{-15/5}$) بسیار پایدارتر از اولئات آهن فرو ($K_{sp}=10^{-15/5}$) است، بنابراین پایداری بیشتر اولئات آهن فریک باعث افزایش جذب کلکتور، آب‌گریزی سطح و زاویه تماس ایلمنیت شده است [۱۹، ۲۶، ۳۴]. همچنین بالا بودن زاویه تماس و بازیابی فلوتاسیون اولیوین-پیروکسن در محلول‌های قلیایی می‌تواند ناشی از حضور یون‌های Mg^{2+} ، $MgOH^+$ ، Ca^{2+} و $CaOH^+$ در سطح و واکنش آن‌ها با یون‌های اولئات و در نهایت تشکیل اولئات منیزیم و کلسیم در سطح این کانی باشد [۲۰، ۴۲]. بعد از انحلال سطحی به دلیل حذف بیشتر یون‌های کلسیم، منیزیم و آهن موجود در سطح الیوین-پیروکسن، جذب کلکتور بر روی این کانی و همچنین زاویه تماس آن کاهش پیدا می‌کند. در واقع انحلال سطحی باعث تشابه ویژگی‌های سطح اولیوین-پیروکسن به کوارتز می‌شود [۴۳، ۴۴]. نتایج زاویه تماس کانی‌ها قبل و بعد از انحلال سطحی در حضور $10^{-4} \times 3/65$ مولار کلکتور سدیم اولئات با نتایج حاصل از جذب کلکتور سدیم اولئات مطابقت خوبی داشت.



شکل ۷- نمودار رابطه آرینوس بر روی نتایج جذب کلکتور بر روی کانی‌های الف) ایلمنیت، ب) الیوین-پیروکسن و ج) کوارتز

گرماگیر بودن ماهیت فرآیند جذب و همچنین جذب شیمیایی کلکتور است.

- مقادیر انرژی پیوند برای کوارتز و الیون- پیروکسن بعد از انحلال سطحی به ترتیب از $5746/5$ به $5816/5$ ژول بر مول و از $8226/6$ به $12523/3$ ژول بر مول افزایش یافته است که نشان دهنده نامساعدتر شدن جذب کلکتور یا (کاهش جذب کلکتور) بر روی این کانی‌ها است.

- مقادیر زاویه تماس قبل و بعد از انحلال سطحی نشان داد که انحلال سطحی باعث بهبود زاویه تماس ایلمنیت و کاهش آن برای کانی‌های الیون- پیروکسن و کوارتز می‌شود. تغییرات زاویه تماس برای کانی کوارتز ناچیز بوده است.

منابع و مراجع

[۱] اسلامی، بهنام؛ احسانی نمین، پروین؛ قایمی، اسماعیل؛ عزیزی، حامد؛ کرابی، محمد؛ « بررسی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان / نانو صفحه های گرافن اصلاح شده با تری اتیل آمین »، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۲، دوره ۳۶، ۱۱۵-۱۲۵، ۱۳۹۶.

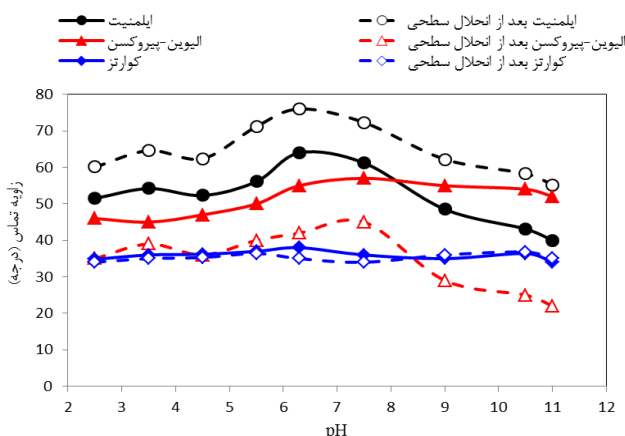
[۲] ایران نژاد، مهدی؛ سلمانی نوری، امید؛ مهدیلو، اکبر؛ «تاثیر انحلال سطحی بر قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت در حضور گانگ های مختلف»، سی و پنجمین گردهمایی ملی علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ۱۳۹۵.

[۳] حمیدی، عباس؛ خزاعلی، الهه؛ خضعلی، فریدون؛ ۱۳۹۴؛ «مطالعه ترمودینامیک و همدماهای جذب سطحی کادمیم بر روی نانو ذره‌های روی اکسید»، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۴، دوره ۳۴، ۲۳-۳۰.

[۴] رضایی، بهرام. «تکنولوژی فلوتاسیون»، انتشارات نهر دانش، تهران، ۱۳۹۴.

[۵] عبدالهی، محمود؛ «شیمی فلوتاسیون»، انتشارات جهاد دانشگاهی امیرکبیر، تهران، ۱۳۹۱.

[۶] سمساری، پریسا؛ «بررسی اثر انحلال سطحی در بهبود قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت»، دانشگاه امیر کبیر، تهران، ۱۳۹۴.



شکل ۸- زاویه تماس ایلمنیت، الیون- پیروکسن و کوارتز به عنوان تابعی از pH قبل و بعد از انحلال سطحی در حضور حضور 10^{-4} مولار سدیم اولئات

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی رفتار جذب کلکتور سدیم اولئات قبل و بعد از انحلال سطحی بر روی کانی‌های ایلمنیت کوارتز و الیون- پیروکسن پرداخته شد. همچنین پارامترهای تعادلی و سینتیکی جذب کلکتور نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج به دست آمده را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

- در شرایط یکسان، انحلال سطحی باعث افزایش جذب کلکتور بر روی ایلمنیت و کوارتز به ترتیب در حدود $17/3$ درصد و $4/72$ درصد شد در حالیکه برای کانی الیون- پیروکسن این مقدار $34/1$ درصد کاهش یافته است.

- نتایج جذب کلکتور نشان داد که در غلظت اولیه $10^{-4} \times 3/65$ مولار از کلکتور سدیم اولئات، مدت زمان 60 دقیقه برای رسیدن به حالت تعادل برای جذب کلکتور بر روی کانی‌ها مورد نیاز است.

- جذب کلکتور سدیم اولئات بر روی کانی‌های ایلمنیت و الیون- پیروکسن قبل و بعد از انحلال سطحی از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند که نشان دهنده تک لایه‌ای بودن فرآیند جذب است.

- نتایج پتانسیل زتا قبل و بعد از زتا نشان داد که بعد از انحلال سطحی پتانسیل زتای ایلمنیت منفی‌تر (افزایش جذب کلکتور) و پتانسیل زتای الیون- پیروکسن و کوارتز مثبت‌تر است (کاهش جذب کلکتور).

- با افزایش دما قابلیت جذب کلکتور بر روی کانی‌های مورد نظر قبل و بعد از انحلال سطحی افزایش می‌یابد که نشان دهنده

- and surface charge in beryl flotation”, *Inst. Min. Metall. Trans*, 74, 381.
- [19] Freundlich, H; 1906, “Over the adsorption in solution”, *J. Phys. Chem*, 57, 1100-1107.
- [20] Haghseresht, F; and G. Q. Lu; 1998, “Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents”, *Energy & Fuels*, 12(6), 1100-1107.
- [21] Ho, Yuh-Shan; 2006, “Review of second-order models for adsorption systems”, *Journal of hazardous materials*, 136(3), 681-689.
- [22] Jie, Zhang; Wang Weiqing; Liu Jing; Huang Yang; Feng Qiming; and Zhao Hong; 2014, “Fe (III) as an activator for the flotation of spodumene, albite, and quartz minerals”, *Minerals Engineering*, 61, 16-22.
- [23] Kundu, Sanghamitra; and Gupta, A. K.; 2006, “Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization”, *Chemical Engineering Journal*, 122(1), 93-106.
- [24] Kulkarni, R. D; and Somasundaran, P; 1980, “Flotation chemistry of hematite/oleate system”, *Colloids and Surfaces*, 1(3-4), 387-405.
- [25] Langmuir, Irving; 1916, “The constitution and fundamental properties of solids and liquids”. Part I. Solids, *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.
- [26] Leja, J., 1982, “Surface chemistry of froth flotation”, Springer, , pp. 1-59.
- [27] Mehdi Irannajad; Akbar Mehdilo; and, Nuri, Omid Salmani; 2014. “Influence of microwave irradiation on ilmenite flotation behavior in the presence of different gangue minerals”, *Separation and Purification Technology*, 132. 401-412.
- [28] Nuri, Omid Salmani; Akbar Mehdilo; and Mehdi Irannajad, 2014, “Influence of microwave irradiation on ilmenite surface properties”, *Applied Surface Science*, 311, 27-32.
- [29] Omar, A.M.A; and Azzam, E.M.S., 2003, “Relation between Adsorption Of Some Anionic Surfactants On Barite And Solution/Air Interfaces”, *Surface And Interface Analysis*, 35(8), 709-713.
- [30] Parapari, Parisa Semsari; Mehdi Irannajad; and Akbar Mehdilo; 2016, “Modification of ilmenite surface properties by superficial dissolution method”, *Minerals Engineering*, 92, 160-167.
- [31] Raghavan, S; Fuerstenau, DW; 1975, “The adsorption of aqueous octylhydroxamate on ferric [7] Amankonah, J. Ofori; and P. Somasundaran, 1985, “Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite”, *Colloids and Surfaces*, 15, 335-353.
- [8] Bilsing, U; “The Mutual Interaction of the Minerals during Flotation for Example the Flotation of CaF₂ and BaSO₄”, Dissertation, Bergakademie, Freiberg, 1969.
- [9] Baviere, Marc; Eliane Ruaux; and Daniel Defives; 1993, “Sulfonate retention by kaolinite at high pH-effect of inorganic anions”, *SPE reservoir engineering*, 8(02), 123-127.
- [10] Browder, James Steve; Stanley S Ballard; and Paul Klocek; 1991, “Physical properties of infrared optical materials”, Chap 4, 141-481.
- [11] Cho, Sung Yong; Sook Jin Kim; Tae Young Kim; Hee Moon; and Seung Jai Kim; 2003; “Adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dinitrophenol in a fixed bed adsorber”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(2), 365-374.
- [12] Drzymala, Jan; 2007, “Mineral processing, Foundation of Theory and Practice of Metallurgy”. Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław.
- [13] Dang, Cuong Thanh Quy; Zhangxin John Chen; Ngoc Thi Bich Nguyen; Wisup Bae; and Thuoc H. Phung; 2011, “Development of isotherm polymer/surfactant adsorption models in chemical flooding”, in: SPE Asia Pacific oil and gas conference and exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- [14] Fan, Xianfeng; Neil A. Rowson, 2000, “Fundamental investigation of microwave pretreatment on the flotation of massive ilmenite ores”, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 8(1-2), 167-182.
- [15] Fan, Xianfeng; Neil A. Rowson, 2000, “The effect of Pb (NO₃)₂ on ilmenite flotation”, *Minerals Engineering*, 13(2), 205-215.
- [16] Fan, Xianfeng; Kristian E. Waters; Neil A. Rowson; and David J. Parker; 2009, “Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment”, *Journal of colloid and interface science*, 329(1), 167-172.
- [17] Fuerstenau, M.C; Miller, J.D; and Kuhn, M.C; 1980, “Flotation Chemistry, Metal Ore Dressing Abroad”, 12 47-48.
- [18] Fuerstenau, M. C; Rice, D. A., Somasundaran, P; and Fuerstenau, D. W; 1965, “Metal ion hydrolysis

International Journal of Mineral Processing, 20(3), 253-265.

[44] Zhu, Yang-ge; Guo-fan Zhang; Qi-ming Feng; Dai-cui Yan; and Wei-qing Wang; 2011, "Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanite", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21(5), 1149-1154.

پی‌نوشت‌ها

- 1- Amankonah and Somasundaran
- 2- Sigma Aldrich
- 3- Merck
- 4- Ultra Violet-visible spectroscopy (UV-vis)
- 5- Beijing beifen-ruli
- 6- Brunauer Emmett Teller (BET)
- 7- Sessile drop
- 8- Inductively coupled plasma mass spectrometry

oxide", Journal of Colloid and Interface Science, 50(2), 319-330.

[32] Saha, Papita, and Shamik, Chowdhury; 2011, "Insight into adsorption thermodynamics", in: Thermodynamics, InTech,.

[33] Somasundaran. P., 1979, "Physicochemical Aspects of Adsorption of Surface-Active Agents on Minerals", Croatica Chemica Acta, 52(2), 67-86.

[34] Somasundaran, P; and Dianzuo Wang, "Solution Chemistry": Minerals And Reagents, Elsevier, 2006.

[35] Somasundaran, P; and L. Zhang; 2006, "Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes", Journal of Petroleum Science and Engineering, 52(1), 198-212.

[36] Somasundaran, P; and Hanna, H. S; 1979, "Adsorption of sulfonates on reservoir rocks", Society of Petroleum Engineers Journal, 19(04), 221-232.

[37] Somasundaran, P; and Hanna, H. S, 1985, "Adsorption/desorption of sulfonate by reservoir rock minerals in solutions of varying sulfonate concentrations", Society of Petroleum Engineers Journal, 25(03), 343-350.

[38] Sparks, Donald L; 1999, "Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface", Soil physical chemistry, 2 135-191.

[39] Wick, Roger; Peter Walde; and Pier Luigi Luisi; 1995, "Light microscopic investigations of the autocatalytic self-reproduction of giant vesicles", Journal of the American Chemical Society, 117(4) 1435-1436.

[40] Wills, Barry A; and James Finch; 2015, "mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery", Butterworth-Heinemann,.

[41] Young, C; 2002; "Thermodynamic evaluation of oleate chemisorption at calcium semi-soluble salt surfaces", in: ICAMMP-2002: International Conference on Advances in Materials Processing, , pp. 793-805.

[42] Zheng, Renji; Zijie Ren; Huimin Gao; and Yupeng Qian; 2017, "Flotation Behavior of Different Colored Fluorites Using Sodium Oleate as a Collector", Minerals, 7(9), 159.

[43] Zhong, Kangnien; and Lin Cui; 1987, "Influence of Fe 2+ ions of ilmenite on its flotability",