

## بررسی اثر میکروویو بر روی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سطح ایلمنیت

امید سلمانی نوری، مهدی ایران‌نژاد\*<sup>+</sup>، اکبر مهدیلو، سالار علینزاده

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی

**چکیده:** در این پژوهش از انرژی میکروویو برای اصلاح ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سطح ایلمنیت و بهبود قابلیت شناورسازی آن استفاده شد. نتیجه‌های آنالیز XPS نشان داد که پس از تابش میکروویو در اثر اکسایش  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  میزان یون‌های  $Fe^{3+}$  از ۴۸٫۵ درصد به ۶۶ درصد افزایش یافت. در اثر این فرایند، اکسایش پتانسیل زتای سطح ایلمنیت کاهش یافت؛ به طوری که نقطه ایزوالکتریک آن از  $pH=۵٫۴$  به  $pH=۳٫۰$  تغییر پیدا کرد. افزایش میزان یون‌های  $Fe^{3+}$  در سطح، باعث افزایش میزان جذب یون‌های اولئات و در نتیجه تشکیل اولئات آهن فریک پایدار می‌شد. بیشترین مقدار جذب اولئات در  $pH=۶-۷$  اتفاق افتاد که در اثر آن زاویه تماس ایلمنیت پس از تابش میکروویو از ۷۴٫۰ درجه به ۷۸٫۸ درجه افزایش می‌یافت. پس از جذب اولئات پتانسیل زتا نیز برای ایلمنیت پیش و پس از تابش به ترتیب ۶۶٫۳- و ۷۸٫۱- میلی‌ولت به دست آمد. بنابراین تغییر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی صورت گرفته پس از تابش میکروویو در سطح ایلمنیت منجر به افزایش آب‌گریزی و سرانجام افزایش قابلیت شناورسازی ایلمنیت در بازه‌ی گستره‌ای از  $pH$  شد.

**واژه‌های کلیدی:** ایلمنیت، فلوتاسیون، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، میکروویو.

**KEY WORDS:** Ilmenite, Flotation, Physicochemical properties, Microwave.

### مقدمه

امروزه با توجه به کاهش منابع روتیل، استفاده از ایلمنیت برای تولید دی‌اکسید و فلز تیتانیم اهمیت بیشتری پیدا کرده است [۵]. با توجه به ویژگی‌های بسیار کانی ایلمنیت همچون چگالی بالا، خاصیت پارامغناطیسی و هدایت الکتریکی، اغلب از روش‌های گوناگون جدایش ثقلی، مغناطیسی (شدت بالا) و الکترواستاتیکی برای جدایش آن از کانی‌های همراه و تهیه کنسانتره ایلمنیت استفاده می‌شود [۶].

در برخی از کانسنگ‌ها، ایلمنیت به صورت پراکنده در درون کانی‌های گانگ قرار گرفته است و یا عیار تیتانیم در کانسنگ پائین است.

تیتانیم از جمله عناصر به نسبت فراوان پوسته زمین است که حدود ۹۵ درصد آن به صورت رنگدانه سفید تیتانیم دی‌اکسید در صنایع رنگ، پلاستیک و کاغذ مصرف می‌شود. حدود ۵ درصد از تیتانیم فلزی نیز در صنایع هوا فضا کاربرد دارد [۱، ۲]. ایلمنیت و روتیل مهم‌ترین کانی‌های تأمین کننده تیتانیم هستند. این کانی‌ها به طور عمده از کانسارهای اولیه (سنگی) و کانسارهای ثانویه (ماسه‌ای) تهیه می‌شوند [۳]. در برخی مواقع نیز از منابع دیگری مانند رسوب‌های صنعتی کارخانه‌های تولید آلومینا (گل قرمز) برای تولید تیتانیم استفاده می‌شود [۴].

+E-mail: iranajad@aut.ac.ir

\*عهد دار مکاتبات

و تبدیل یون‌های فروس ( $Fe^{2+}$ ) به یون‌های فریک ( $Fe^{3+}$ ) شده و منجر به کاهش پتانسیل زتای سطح ایلمنیت شده است. منفی‌تر شدن پتانسیل زتا به معنی جذب بیشتر کلکتور بر سطح ایلمنیت بوده که نشان دهنده اتصال هرچه بیشتر سرقطبی کلکتور به سطح نمونه و سر غیر قطبی آن به سمت محلول و سرانجام آبران تر شدن و شناورسازی بیشتر آن شده است که سرانجام باعث افزایش بازیابی و عیار ایلمنیت شده بود. از دیگر نتیجه‌های تابش امواج، افزایش زمان اتصال ذره‌های ایلمنیت به حباب‌های هوا درون سلول فلوتاسیون بوده است که زمان اتصال از ۱۱/۵ ثانیه به ۲۹/۱ ثانیه رسیده و باعث افزایش بازیابی شده است [۸، ۱۸].

در پژوهش‌های پیشین میزان تبدیل یون‌های فروس ( $Fe^{2+}$ ) به یون‌های فریک ( $Fe^{3+}$ ) در سطح ایلمنیت، تغییرهای آبریزی سطح و نیز تغییرهای مورفولوژیکی سطح ایلمنیت در اثر تابش میکروویو مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین در این پژوهش، افزون بر بررسی تأثیر تابش امواج میکروویو بر روی قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت، ویژگی‌های سطحی و فیزیکوشیمیایی آن نیز مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور میزان تبدیل یون‌های فروس ( $Fe^{2+}$ ) به یون‌های فریک ( $Fe^{3+}$ ) در اثر اکسایش سطحی، آبریزی سطح با اندازه‌گیری زاویه تماس و تغییرهای مورفولوژیکی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد مطالعه قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد

در این پژوهش از نمونه‌ی به نسبت خالص ایلمنیت، تهیه شده از کانسنگ ایلمنیت قره‌آغاچ ارومیه استفاده شد. برای تهیه این نمونه‌ها ابتدا نمونه کانسنگ طی مرحله‌های گوناگون سنگ شکنی و آسیاکنی تا اندازه ۱۵۰ میکرون (درجه آزادی تعیین شده برای ایلمنیت) [۲۲] خرد شده و بازه اندازه‌های کوچک‌تر از ۱۵۰ و درشت‌تر از ۴۰ میکرون برای خالص‌سازی آماده شد. خالص‌سازی نمونه‌ها طی مرحله‌های جدایش ثقلی، مغناطیسی شدت پائین و شدت بالا انجام شد. نتیجه‌ی تجزیه شیمیایی (جدول ۱) و تجزیه کانی‌شناسی (شکل ۱) نمونه‌ها توسط XRF و XRD نشان می‌دهد که نمونه تهیه شده به طور عمده از ایلمنیت تشکیل شده و مقدار کانی‌های دیگر بسیار ناچیز بوده که با استفاده از XRD آشکار نشده‌اند.

در این موردها روش‌های جدایش ثقلی، مغناطیسی و حتی الکترواستاتیکی کارایی لازم را نخواهند داشت [۸، ۷]. روش جدایش مغناطیسی شدت بالا مستلزم هزینه‌های سرمایه‌گذاری بسیار بالا است و روش‌های ثقلی نیز برای ذره‌ها با اندازه‌های درشت مناسب بوده و بازیابی در اندازه‌های ریز، کم است. در این موردها فلوتاسیون مناسب‌ترین روش برای پرعیارسازی ایلمنیت خواهد بود [۹]. اساس این روش اختلاف ویژگی‌های شیمی فیزیکی سطحی کانی‌ها در یک محیط سه فازی جامد-مایع-گاز است. چنانچه سطح یک کانی آبران باشد، در اثر ورود هوا به سامانه به حباب هوای تشکیل شده چسبیده و به سطح سلول واکنش منتقل می‌شود. در بیشتر مواقع سطح کانی‌ها آبران نیستند و در نتیجه برای آبران کردن انتخابی سطح کانی مورد نظر از مواد شیمیایی به نام کلکتور استفاده می‌شود. کلکتورها معمولاً مواد آلی هستند که سر قطبی آن به صورت فیزیکی یا شیمیایی سطح کانی جذب می‌شود و سر غیرقطبی آن آزاد بوده و باعث آبرانی سطح می‌شود [۱۰]. هرچقدر جذب کلکتور در سطح کانی بیشتر و پیوند تشکیل شده محکم‌تر باشد آبرانی سطح بیشتر شده و کارایی فلوتاسیون و بازیابی کانی شناور شده بیشتر خواهد بود. از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی می‌توان به آرایش سطحی یون‌های تشکیل دهنده کانی، پتانسیل زتا، آب‌پذیری و آبرانی اشاره کرد.

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی برخی کانی‌ها در روبه‌روی شدن با انرژی‌های گوناگون دچار تغییراتی می‌شوند که موجب بهبود ویژگی مانند قابلیت خردایش، قابلیت جدایش، قابلیت انحلال و غیره می‌شوند. افزون بر فعال سازی شیمیایی [۱۱، ۶] از دیگر روش‌هایی که به تازگی به منظور اصلاح ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی کانی‌ها مورد توجه قرار گرفته، استفاده از تابش امواج میکروویو است. طبق بررسی‌های انجام شده بر روی مواد معدنی گوناگون، نتیجه‌های بسیار متفاوتی از تأثیر تابش این امواج روی ویژگی‌های سطحی به دست آمده است که از این نتیجه‌ها می‌توان به گسترش ترک‌ها در مرز بین کانی‌های تشکیل دهنده کانسنگ [۱۶ - ۱۲]؛ اکسایش سطحی [۱۹ - ۱۷، ۱۵، ۱۲]؛ تبدیل کانی‌های گوناگون به یکدیگر و تغییر فاز در متن کانسنگ [۲۱، ۲۰، ۱۸، ۱۵، ۱۲] اشاره کرد. فان و همکاران پژوهش‌هایی بر روی تأثیر تابش میکروویو در قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت انجام دادند که نتیجه‌های آن‌ها نشان دهنده تأثیر مثبت آن بر روی بازیابی فلوتاسیون بود. نتیجه‌ها نشان داد که با تابش امواج میکروویو دمای نمونه‌ها افزایش یافته است. افزایش دما باعث اکسایش سطحی ایلمنیت

جدول ۱- نتیجه‌های تجزیه شیمیایی نمونه مورد مطالعه توسط فلورسانس پرتو ایکس (XRF).

L.O.I	S	Co <sub>3</sub> O <sub>4</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 (درصد)
۰/۰	۰/۰۲۴	۰/۰۲۵	۰/۴۴	۰/۱۹	۲/۵۳	۰/۳۸	۰/۲۴	۰/۲۹	۱/۰۴	۴۸/۶	۴۶/۲	

خالص ایلمنیت تهیه شده، با استفاده از لوله هالیموند ۳۰۰ میلی‌لیتری و در شرایط نرخ جریان هوای ثابت ۵۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام گرفت. نمونه‌ها ابتدا در یک بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری به مدت ۸ دقیقه در pH های گوناگون با کلکتور آماده‌سازی شد، سپس پالپ به لوله هالیموند انتقال داده شد. در زمان هوادهی به مدت ۴ دقیقه، بخش شناور جمع‌آوری شد. سرانجام کنسانتره و باطله فلوتاسیون پس از صاف کردن و خشک کردن وزن شده و بازیابی فلوتاسیون محاسبه شد. در هر مرحله از آماده‌سازی نیز pH محلول با استفاده از محلول‌های یک مولار سولفوریک اسید (خلوص ۹۷ درصد) و سدیم هیدروکسید (خلوص ۹۸ درصد) آزمایشگاهی تنظیم شد.

#### پتانسیل زتا

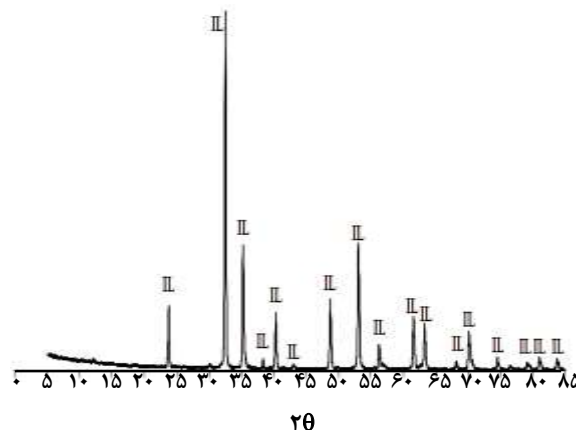
پتانسیل زتا با استفاده از دستگاه مالورن<sup>(۳)</sup> ساخت انگلیس انجام شد. بدین منظور نمونه تا اندازه‌های زیر ۱۰ میکرون پودر شد و سپس سوسپانسیون مورد نظر با افزودن ۵۰ میلی‌گرم نمونه به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر دارای یک میلی‌مول KCl تهیه شد. سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه با تنظیم و اندازه‌گیری pH مورد آماده‌سازی قرار گرفت. برای تنظیم pH از سولفوریک اسید (۱ مولار) و سدیم هیدروکسید (۱ مولار) استفاده شد. سرانجام اندازه‌گیری پتانسیل زتا انجام گرفت. به هنگام استفاده از کلکتور، زمان مربوط به آماده‌سازی آن‌ها نیز منظور شد.

#### تجزیه XPS

طیف‌های XPS توسط دستگاه طیف سنج EA 10 X-Ray Photoelectron Spectroscopy برای مطالعه‌ی توزیع چگالی و انرژی پیوندی در سطح ایلمنیت مورد استفاده قرار گرفت. این آنالیز بر روی نمونه‌ی ایلمنیت قبل و بعد از تابش میکروویو انجام شد.

#### اندازه‌گیری زاویه تماس

اندازه‌گیری‌های زاویه تماس روی سطح نمونه ایلمنیت پولیش داده شده با روش قطره چسبیده<sup>(۴)</sup> انجام شد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مورد مطالعه.

همچنین از سدیم اولئات (ساخت شرکت سیگما آلدریج<sup>(۱)</sup>) با خلوص ۹۵ درصد به عنوان کلکتور در آزمایش‌های شناورسازی استفاده شد. سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید آزمایشگاهی (شرکت مرک<sup>(۲)</sup>) نیز برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت.

#### روش‌ها

##### شناسایی نمونه

پراش اشعه ایکس نمونه توسط دستگاه XRD مدل XPert MPD شرکت فیلیپس و با استفاده از آند مس انجام شد. تجزیه شیمیایی نمونه نیز با استفاده از دستگاه XRF مدل X' Unique II شرکت فیلیپس انجام شد. برای انجام مطالعه‌های مورفولوژی نیز از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل XL30 شرکت فیلیپس استفاده شد.

##### عمل‌آوری با امواج میکروویو

برای عمل‌آوری نمونه‌ها از سامانه امواج میکروویو مولتی مد استفاده شد. این دستگاه دارای توان اسمی بیشینه ۱۰۰۰ وات در فرکانس ۲۴۵۰ مگاهرتز بود. نمونه‌ها طی زمان ۲/۵ دقیقه در بیشینه توان (۱۰۰۰ وات) درون آن میکروویو تحت تابش امواج قرار گرفت.

##### فلوتاسیون

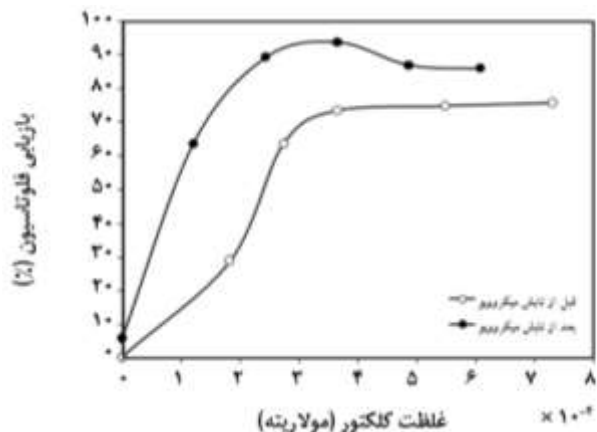
آزمایش‌های فلوتاسیون بر روی نمونه‌های ۲ گرمی از نمونه

(۱) Sigma Aldrich

(۲) Merck

(۳) Malvern

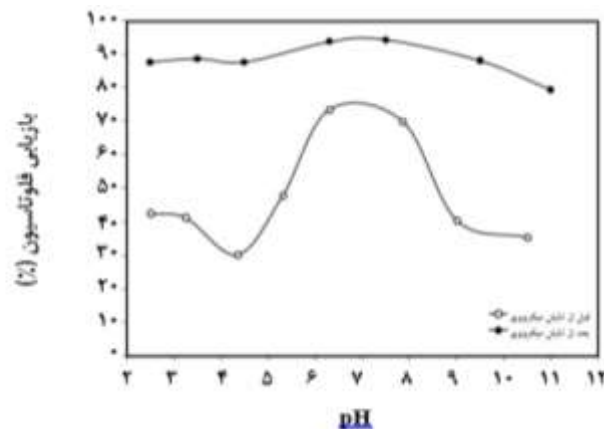
(۴) Sessile drop



شکل ۳- تغییرهای بازیابی ایلمنیت در غلظت‌های مختلف کلکتور سدیم اولنات (pH=۶٫۳).

موجود در پالپ وجود دارد. با افزایش pH محلول سایت‌های فعال در سطح ایلمنیت توسط یون‌های  $\text{OH}^-$  اشغال شده و مانع واکنش یون‌های اولنات و جذب آن در سطح ایلمنیت می‌شود و در نتیجه باعث کاهش بازیابی فلوکولاسیون می‌شود [۱۸]. در pH های اسیدی، یون‌های آهن در سطح ایلمنیت حل شده و مقدار آنها در سطح به شدت کاهش یافته و در نتیجه منجر به کاهش بازیابی فلوکولاسیون می‌شود. البته در بازه‌ی pH ۳-۲٫۵ که یون‌های نامحلول تیتانیم فعال هستند مقدار بازیابی بیشتر از موقعی است که pH محلول ۴٫۵-۳٫۵ بوده و یون‌های تیتانیم غیرفعال هستند. با توجه به شکل pH=۶٫۳ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد که در آن بازیابی فلوکولاسیون ایلمنیت ۷۳٫۵ درصد است. پس از تابش میکروویو، بازیابی ایلمنیت در تمامی بازه‌های pH افزایش یافته است و مقدار آن در pH=۶٫۳ به حدود ۹۴ درصد رسیده است.

همچنین اثر غلظت کلکتور سدیم اولنات در pH=۶٫۳ بر روی بازیابی فلوکولاسیون ایلمنیت پیش و پس از تابش میکروویو در شکل ۳ نشان داده شده است. چنانچه دیده می‌شود در مورد ایلمنیت تابش نیافته با افزایش غلظت کلکتور بازیابی افزایش یافته و در غلظت  $10^{-4} \times 3.65$  مولار به بیشترین مقدار خود (۷۳٫۵ درصد) می‌رسد. پس از این غلظت بازیابی به تقریب ثابت می‌ماند. چنانچه دیده می‌شود در غلظت‌های یکسان از کلکتور، بازیابی فلوکولاسیون ایلمنیت تابش یافته همواره بیشتر از ایلمنیت پیش از تابش میکروویو است. این نشان می‌دهد که پس از تابش میکروویو مصرف کلکتور کاهش می‌یابد. در حضور  $10^{-4} \times 2.43$  مولار کلکتور بازیابی فلوکولاسیون ایلمنیت حدود ۸۹ درصد است



شکل ۴- تغییرهای بازیابی ایلمنیت، پیش و پس و بعد از تابش میکروویو برحسب pH در حضور  $10^{-4} \times 3.65$  مولار سدیم اولنات.

در این روش مقطع مورد نظر درون ۱۲۰ میلی‌لیتر از محلول مورد نظر قرار داده شده و با افزودن کلکتور و تنظیم pH در مدت زمان ۱۵ دقیقه، تحت آماده‌سازی قرار گرفت. در این زمان سعی شد که ظرف به آرامی به هم زده 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 دستگاه که به کامپیوتر متصل است، عکس گرفته شد و زاویه تماس قطره آب روی کانی با استفاده از نرم‌افزار ImageJ اندازه‌گیری شد.

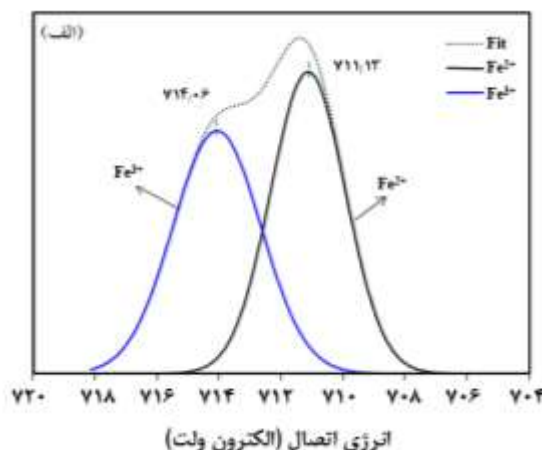
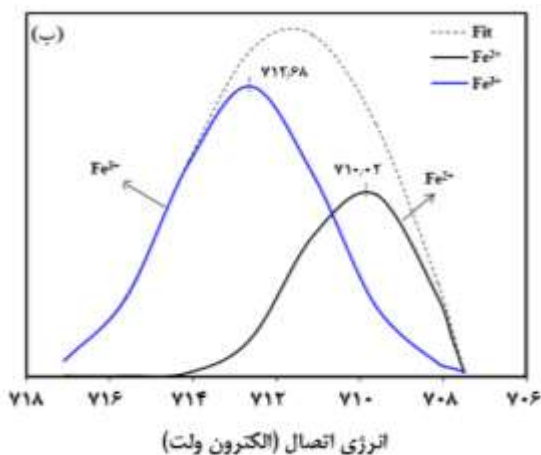
## نتیجه‌ها و بحث

### فلوکولاسیون

در شکل ۲ بازیابی فلوکولاسیون ایلمنیت، پیش و پس از تابش میکروویو نسبت به pH نشان داده شده است. با توجه به شکل در pH های ۳-۲٫۵ و ۶-۷٫۵ دو نقطه بیشینه در منحنی بازیابی ایلمنیت پیش از تابش دیده می‌شود که مطابقت خوبی با مطالعه‌های قبلی دارد [۸، ۱۸]. در pH برابر با ۳-۲٫۵ یون‌های تیتانیم به عنوان سایت‌های سطحی فعال عمل کرده و با کلکتور واکنش می‌دهند درحالی که در محلول‌های اسیدی و بازی ضعیف یون‌های آهن نقش سایت‌های فعال را دارند. بنابراین نقطه‌های بیشینه در منحنی بازیابی در بازه‌ای از pH اتفاق می‌افتد که یون‌های آهن و تیتانیم فعال هستند. در pH های بین ۲٫۵ تا ۴٫۳ و بالای ۸ بازیابی کاهش یافته است. در pH های قلیایی (بالای ۸) رقابت شدیدی در سطح ایلمنیت بین یون‌های اولنات کلکتور و یون‌های  $\text{OH}^-$

جدول ۲- تغییر میزان و نوع آهن موجود در سطح ایلمنیت پیش و پس از تابش میکروویو.

میزان آهن (درصد)		انرژی اتصال (الکترون ولت)		
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	
۴۸٫۵	۵۱٫۵	۷۱۴٫۰۶	۷۱۱٫۱۳	نمونه ایلمنیت قبل از تابش
۶۶	۳۴	۷۱۲٫۶۸	۷۱۰٫۰۲	نمونه ایلمنیت بعد از تابش



شکل ۴- منحنی آنالیز انرژی اتصال یون‌های Fe<sup>3+</sup> و Fe<sup>2+</sup> در سطح ایلمنیت الف) پیش از تابش میکروویو ب) پس از تابش میکروویو.

درحالی که بیشینه بازیابی ایلمنیت قبل از تابش میکروویو ۷۳٫۵ است که با استفاده از  $10^{-4} \times 365$  مولار کلکتور به دست آمده است. برای بعد از تابش میکروویو بیشترین مقدار بازیابی حدود ۹۴ درصد است که در غلظت  $10^{-4} \times 365$  مولار به دست آمده است. پس از آن با افزایش غلظت کلکتور بازیابی فلوتاسیون کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از غلظت زیاد کلکتور و پدیده میسلیزاسیون باشد.

در حالی که بیشینه بازیابی ایلمنیت قبل از تابش میکروویو ۷۳٫۵ است که با استفاده از  $10^{-4} \times 365$  مولار کلکتور به دست آمده است. برای بعد از تابش میکروویو بیشترین مقدار بازیابی حدود ۹۴ درصد است که در غلظت  $10^{-4} \times 365$  مولار به دست آمده است. پس از آن با افزایش غلظت کلکتور بازیابی فلوتاسیون کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از غلظت زیاد کلکتور و پدیده میسلیزاسیون باشد.

### تجزیه XPS

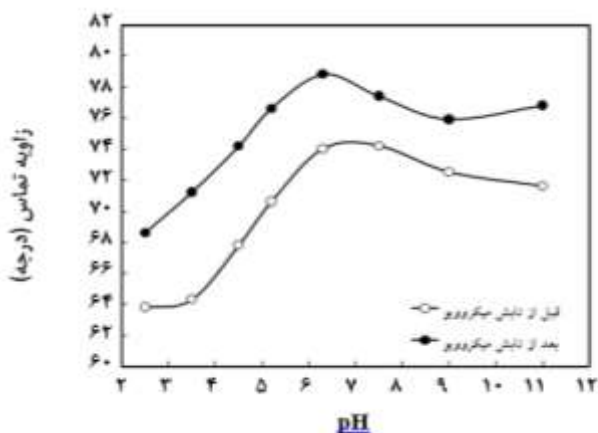
به منظور تعیین محتوی نسبی Fe<sup>2+</sup> و Fe<sup>3+</sup> به طور جداگانه، پیش و پس از تابش میکروویو، طیف سنجی توسط فتو الکترون‌های اشعه‌ی مجهول (XPS) انجام شده است که نتیجه‌های آن پس از برازش پیک‌ها و جدا کردن آنها توسط نرم‌افزار SDP v4.1<sup>(۱)</sup> در شکل ۴ و جدول ۲ آورده شده است.

در شکل ۴، زیر مساحت هر کدام از منحنی‌ها نشان دهنده‌ی مقدار نسبی Fe<sup>2+</sup> و Fe<sup>3+</sup> می‌باشد، در حالی که محل پیک‌ها نشان دهنده‌ی انرژی پیوندی آنها است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که قبل از تابش میکروویو مقدار نسبی Fe<sup>3+</sup> در سطح ایلمنیت

### اندازه‌گیری پتانسیل زتا

تغییر پتانسیل زتای ایلمنیت بر حسب pH پیش و پس از تابش میکروویو در حضور و عدم حضور کلکتور در شکل ۵ نشان داده شده است. نمودار پتانسیل زتای ایلمنیت قبل از تابش میکروویو در غیاب کلکتور نشان می‌دهد که نقطه ایزوالکتریک (IEP) آن در pH= ۵٫۴ است. پس از تابش میکروویو نقطه IEP ایلمنیت به pH= ۲٫۸ منتقل می‌شود و در بازه‌ی وسیعی از pH

(۱) XPS Databases and Spectral Data Processing Software



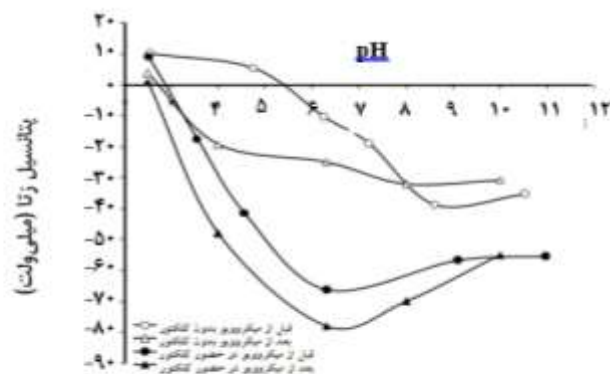
شکل ۶ - تغییرهای زاویه تماس مفتح ایلمنیت خالص در pH های گوناگون در حضور  $10^{-4} \times 3.65$  مولار سدیم اولئات.

فلوتاسیون به دست می‌آید، حدود  $78/8$  درجه است. چنانچه مشخص است زاویه تماس برای ایلمنیت تابش یافته اغلب بیشتر از ایلمنیت تابش نیافته است. این نتیجه‌ها نیز نشان‌دهنده افزایش جذب کلکتور و تشکیل لایه اولئات آهن فریک با پایداری بیشتر بر روی سطح ایلمنیت پس از تابش میکروویو است.

همان‌گونه که در شکل ۶ دیده می‌شود، زاویه تماس ایلمنیت پیش از تابش امواج میکروویو در حضور  $10^{-4} \times 3.65$  مولار کلکتور سدیم اولئات تا حدودی با نتیجه‌های به دست آمده از فلوتاسیون مطابقت داشته و در  $pH=6/3$  دارای بیشینه مقدار  $74/0$  درجه است در حالی که این مقدار در غیاب کلکتور  $50/23$  درجه است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در حضور کلکتور ذره دارای خاصیت آبرانی بیشتری است. پس از تابش میکروویو در بازه‌ی pH های گوناگون، زاویه تماس در حضور کلکتور افزایش پیدا کرده است و در  $pH=6/3$  به  $78/8$  درجه رسیده است که می‌توان افزایش بازیابی ایلمنیت در این pH را ناشی از افزایش زاویه تماس و خاصیت آبرانی آن دانست.

#### تأثیر تابش میکروویو بر مورفولوژی

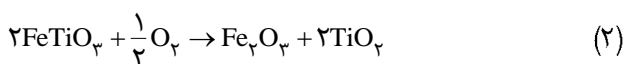
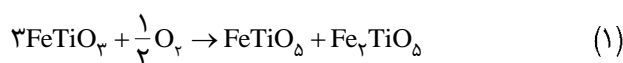
سطح دانه‌های خالص ایلمنیت پیش و پس از تابش میکروویو توسط میکروسکوب الکترونی مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. از مقایسه ایلمنت‌های تابش یافته و اولیه می‌توان دریافت که سطح ایلمنیت پیش از تابش به نسبت صاف است، ولی تابش میکروویو به مدت  $2/5$  دقیقه باعث ایجاد ریزترکهایی در دانه‌های ایلمنیت شده است. همچنین پس از تابش



شکل ۵- پتانسیل زتای ایلمنیت برحسب pH پیش و پس از تابش میکروویو و در غیاب و حضور کلکتور (غلظت کلکتور سدیم اولئات  $10^{-4} \times 3.65$  مولار).

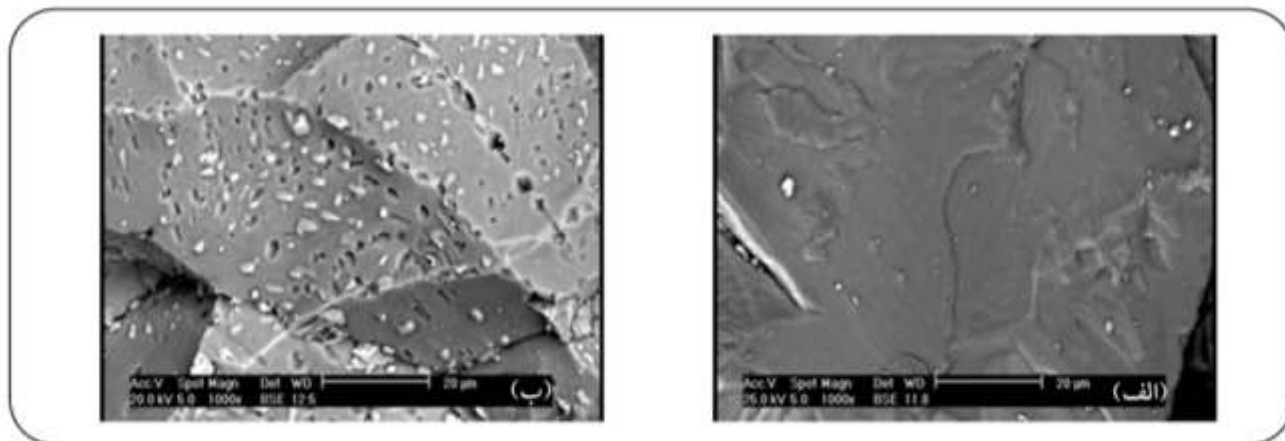
پتانسیل زتا منفی است. پیش از تابش میکروویو و در حضور کلکتور سدیم اولئات، پتانسیل زتای ایلمنیت در بازه‌ی گسترده‌ای از pH منفی است و این حاکی از جذب یون‌های اولئات در سطح ایلمنیت می‌باشد. پس از تابش میکروویو و در حضور کلکتور، پتانسیل زتا در بازه‌ی گسترده‌ای از pH منفی‌تر می‌شود. این نتیجه‌ها نشان‌دهنده جذب شدیدتر کلکتور بر روی ایلمنیت پس از تابش میکروویو است. بنابراین نتیجه‌های اندازه‌گیری پتانسیل زتا نیز نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های فلوتاسیون را تأیید می‌کنند.

فان و همکاران این تغییر در پتانسیل زتا و افزایش در جذب یون‌های اولئات را ناشی از اکسایش سطح ایلمنیت و تجزیه قسمتی از ایلمنیت به روتیل و شبه بروکیت به صورت معادله‌های زیر بیان کرده‌اند [۱۸].



#### اندازه‌گیری زاویه تماس

زاویه تماس کمی است که با اندازه‌گیری آن می‌توان به میزان آب‌گریزی و آب‌دوستی سطح پی برد. در شکل ۶ زاویه تماس برای ایلمنیت پس از جذب کلکتور، پیش و پس از تابش میکروویو در pH های گوناگون نشان داده شده است. چنانچه دیده می‌شود، بیشترین مقدار زاویه تماس، همانند نتیجه‌های فلوتاسیون (شکل ۲) در بازه‌ی  $pH=6-7$  به دست می‌آید. مقدار زاویه تماس در  $pH=6/3$  که در آن بیشترین مقدار بازیابی

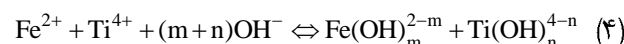
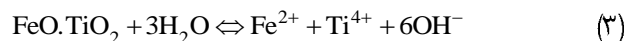


شکل ۷- سطح دانه خالص ایلمنیت (الف) پیش از تابش میکروویو (ب) پس از تابش میکروویو.

میکروویو لکه‌های روشن در سطح ایلمنیت آشکار شده‌اند که به نظر می‌رسد اکسید آهن سه ظرفیتی هستند که در اثر اکسیداسیون ایلمنیت در برابر تابش امواج میکروویو ایجاد شده‌اند.

#### بحث

شیمی سطح ایلمنیت به شدت به pH محیطی که در آن قرار دارد، وابسته است. واکنش‌های زیر نشان دهنده یون‌های گوناگون موجود در سطح ایلمنیت در pH های گوناگون هستند [۲۴].



پس از تابش امواج میکروویو، آهن دو ظرفیتی ( $\text{Fe}^{2+}$ ) موجود در سطح ایلمنیت به آهن سه ظرفیتی ( $\text{Fe}^{3+}$ ) تبدیل می‌شود. یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  در برابر انحلال پایدارتر بوده و نیز سریع‌تر از  $\text{Fe}^{2+}$  با یون‌های اولئات واکنش می‌دهند و در همان حال تجزیه‌ی آهن سه ظرفیتی اولئات بسیار سخت‌تر از اولئات آهن دو ظرفیتی است. واکنش‌های زیر جذب سدیم اولئات بر روی سطح ایلمنیت تابش یافته و بدون تابش را نشان می‌دهد. با توجه به این معادلات،  $\text{Fe}^{2+}$  به غلظت بیشتری از اولئات نیاز دارد، درحالی که غلظت اولئات مورد نیاز برای فلوتاسیون ایلمنیت تابش یافته ( $\text{Fe}^{3+}$ ) به نسبت پایین می‌باشد [۸].

$$[\text{OI}^-]_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}]^{1/2} \times 10^{-7.7} \quad (۵)$$

$$[\text{OI}^-]_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}]^{1/3} \times 10^{-11.4} \quad (۶)$$

بنابراین پس از تابش میکروویو جذب بیشتر اولئات در سطح ایلمنیت و نیز تشکیل اولئات آهن فریک پایدار موجب بهبود چشمگیر

در pH های اسیدی قوی یعنی pH های کمتر از ۳، بیشتر یون‌های فروس موجود در سطح ایلمنیت حل می‌شوند و یون‌های فلزی باقی مانده در سطح ایلمنیت به طور عمده یون‌های تیتانیم به شکل  $\text{Ti}(\text{OH})^{2+}$  و  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$  هستند. این تیتانیم هیدروکسیدها به عنوان سایت‌های فعال برای جذب یون‌های اولئات عمل می‌کنند. در  $\text{pH}=۲/۵$ ، بالا بودن بازیابی به علت تشکیل تیتانیم اولئات در سطح ایلمنیت می‌باشد. با افزایش pH پالپ تا بیشتر از ۸ یون‌های تیتانیم و آهن به شکل‌های  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ،  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  و  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  وجود دارند و سطح ایلمنیت به شدت آبدوست می‌شود که باعث کاهش بازیابی فلوتاسیون در این بازه از pH می‌شود. در محلول‌های اسیدی و یا قلیایی ضعیف ( $\text{pH}=۵-۷$ )، یون‌های تیتانیم به طور عمده به صورت  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  وجود دارند درحالی که یون‌های فروس به صورت  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{FeOH}^+$  وجود دارند. ترکیب‌های کمپلکسی تیتانیم هیدروکسید در این بازه‌ی pH

• تابش امواج میکروویو باعث ایجاد تغییرهای سطحی از جمله اکسایش سطحی ایلمنیت و تبدیل شدن سایت‌های آهن فرس به آهن فریک شده و باعث جذب بهتر یون‌های اولئات و تشکیل لایه پایدار آهن فریک اولئات می‌شود که سرانجام باعث افزایش بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت می‌شود.

• افزایش یون‌های  $Fe^{3+}$  منجر به کاهش پتانسیل زتای ایلمنیت شده و باعث منفی‌تر شدن بار سطحی در حضور کلکتور می‌شود.

• متناسب با افزایش جذب کلکتور و تشکیل آهن فریک اولئات، زاویه تماس ایلمنیت نیز افزایش یافت. مقدار آن در  $pH=6.3$  که بیشترین مقدار بازیابی فلوتاسیون به دست می‌آید، از ۷۴٪ درجه پیش از تابش به ۷۸٪ درجه پس از تابش رسیده است.

• نتیجه‌ها نشان داد به علت بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی مانند بهبود و افزایش جذب کلکتور و افزایش زاویه تماس، سرانجام قابلیت فلوتاسیون ایلمنیت افزایش یافته و بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت پس از تابش میکروویو از ۷۳٪ درجه به ۹۱ درصد رسیده است.

بازیابی فلوتاسیون می‌شود. افزایش بازیابی فلوتاسیون ایلمنیت پس از تابش در بازه‌ی گسترده‌ای از pH، حتی در pH های اسیدی، به پایداری یون‌های  $Fe^{3+}$  و کاهش چشمگیر انحلال آن در محلول‌های اسیدی است.

با افزایش مقدار آهن سه ظرفیتی در ساختار ایلمنیت، پتانسیل زتا و نقطه ایزوالکتریک (IEP) کاهش [۲۵] و قابلیت فلوتاسیون افزایش می‌یابد. در اثر تابش میکروویو با افزایش میزان آهن سه ظرفیتی، پتانسیل زتای ایلمنیت و نیز نقطه ایزوالکتریک آن کاهش یافته و به افزایش جذب کلکتور منجر می‌شود. همچنین با توجه به پایداری بیشتر آهن سه ظرفیتی اولئات، آب‌گریزی سطح ایلمنیت و در نتیجه مدت زمان اتصال حباب هوا به سطح ایلمنیت افزایش یافته و سرانجام منجر به افزایش قابلیت فلوتاسیون می‌شود.

## نتیجه‌گیری

• نتیجه‌های تجزیه XPS نشان داد که تابش امواج میکروویو باعث تبدیل یون‌های  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  و افزایش آن از ۴۸٪ درجه به ۶۶ درصد شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۷/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۳

## مراجع

- [1] Nayl A.A., Ismail I.M., Aly H.F., [Ammonium Hydroxide Decomposition of Ilmenite Slag, Hydrometallurgy](#), **98**: 196- 200 (2009).
- [2] Nayl A., Awwad N., Aly H., [Kinetics of Acid Leaching of Ilmenite Decomposed by KOH, Leaching by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Part 2, Journal of Hazardous Materials](#), **168**: 793-799 (2009).
- [3] Bulatovic S.M., "Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice, Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals", **V2**, Elsevier (2010).
- [4] اسم‌خانی، رحیم؛ قبادی، بهمن؛ امیرخانی، اکبر؛ امین‌خانی، علی؛ شناسایی نمونه گل قرمز کارخانه تولید آلومینای جاجرم و مطالعه روش های بازیابی تیتانیم دی اکسید از آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۲۷(۲)** : ۵۹ تا ۶۶ (۱۳۸۷).
- [5] Kothari N., [Recent Developments in Processing Ilmenite for Titanium.](#), *International Journal of Mineral Processing*, **1**: 287- 305 (1974).
- [6] Fan X., Rowson N., [The Effect of Pb \(NO<sub>3</sub>\)<sub>2</sub> on Ilmenite Flotation](#), *Minerals Engineering*, **13**: 205- 215 (2000).
- [7] Pryor E.J., "Mineral Processing", **E3**, 3rd ed, Amsterdam, Great Yarmouth Printed, (1965).



- [8] Fan X., Kristian E.W., Rowson N., Parkera D.J., [Modification of Ilmenite Surface Chemistry for Enhancing Surfactants Adsorption and Bubble Attachment](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **329**: 167- 172 (2009).
- [9] Song Q., Tsai S.C., [Flotation of Ilmenite Using Benzyl Arsonic Acid and Acidified Sodium Silicate](#), *International Journal of Mineral Processing*, **26**: 111- 121 (1989).
- [۱۰] رضایی، بهرام؛ "فلوتاسیون"، انتشارات دانشگاه هرمزگان، (۱۳۷۸).
- [۱۱] مالکی مقدم، مصطفی؛ سام، عباس؛ حاجی امین شیرازی، حسن؛ [بررسی فعال‌سازی سطحی و پالایش اسیدی در بازیابی کانی ایلمنیت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۱\) ۳۱: ۸۸ - ۸۱ \(۱۳۹۱\)](#).
- [12] Chen T., Dutrizac J.E., Haque K.E., Wyslouzil W., Kashyap S., [The Relative Transparency of Minerals to Microwave Radiation](#), *Canadian Metallurgical Quarterly*, **23**: 349- 351 (1984).
- [13] Meredith R.R.J., "Engineers Handbook of Industrial Microwave Heating", IET, (1998).
- [14] Kingman S., Jacksona K., Bradshaw S.M., [An Investigation Into the Influence of Microwave Treatment on Mineral ore Comminution](#), *Powder technology*, **146**: 176- 184 (2004).
- [15] George C., Rao G., Thalakola V., [Thermal Desorption of Contaminants Using Microwave Heated Rotary Mixture](#), in: "Proceedings of the 29th Microwave Power Symposium", Chicago, IL.(1994).
- [16] Kobusheshe J., "Microwave Enhanced Processing of Ores", University of Nottingham. (2010).
- [17] Metaxas A.A., Meredith R.J., "Industrial Microwave Heating", Peter Peregrinus LTD, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, (1983).
- [18] Fan X., Rowson N., [Fundamental Investigation of Microwave Pretreatment on the Flotation of Massive Ilmenite Ores](#), *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, **8**: 167- 182 (2000).
- [19] Galema S.A., [Microwave Chemistry](#), *Chem. Soc. Rev*, **26**: 233- 238 (1997).
- [20] Botsco R., Cribbs R.W., McMaster R., "Nondestructive Testing Handbook", Vol 4. E2, Editor: R.C McMaster, American Society for Nondestructive Testing, (1986)
- [21] Von Hippel A., "Dielectric Materials and Applications", Technology Press of M.I.T., John Wiley and Sons, New York, (1954).
- [۲۲] مهدیلو، اکبر؛ "مطالعات کانه‌آرایی کانسنگ تیتانیوم قره‌آغاج به روش‌های فیزیکی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیر کبیر تهران (۱۳۸۲).
- [23] Zhu Y., Zhang G.F., Feng Q.M., [Effect of Surface Dissolution on Flotation Separation of Fine Ilmenite from Titanagite](#), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, **21**: 1149- 1154 (2011).
- [24] Thostenson E., Chou T.W., [Microwave Processing Fundamentals and Applications. Composites Part A](#), *Applied Science and Manufacturing*, **30**: 1055- 1071 (1999).
- [25] Mehdilo A., Irannajad M., Rezai B., [Effect of Chemical Composition and Crystal Chemistry on the Zeta Potential of Ilmenite](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **428**: 111-119 (2013).