

انتخاب مواد شیمیایی فلوتاسیون برای جدایش پیرولوزیت از کلسیت

شیمیا رحیمی، مهدی ایران‌نژاد*، اکبر مهدیلو

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی

چکیده: در این پژوهش، فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت و امکان جدایش آن‌ها از یکدیگر با کلکتورهای کاتیونی و آنیونی مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که بیش‌ترین بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت با کلکتور آنیونی اولئیک اسید در $pH=9$ و بیش‌ترین بازیابی در فلوتاسیون کاتیونی توسط دودسیل آمین در $pH=8$ به دست می‌آید. آنالیز FT-IR نشان داد که در این شرایط جذب اولئیک اسید و دودسیل آمین در سطح پیرولوزیت به ترتیب از نوع شیمیایی و فیزیکی است. با بررسی مواد شیمیایی گوناگون مشخص شد که در فلوتاسیون آنیونی، مس سولفات مناسب‌ترین ترکیب برای فعال‌سازی سطح پیرولوزیت و بازداشت کلسیت است. با استفاده از اولئیک اسید 10^{-4} مولار و مصرف 1000 ppm مس سولفات بیش‌ترین مقدار بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت در $pH=9$ حدود ۸۴ درصد به دست آمد. در این شرایط بازیابی کلسیت به حدود ۳۸ درصد رسید. در فلوتاسیون کاتیونی، سدیم کربنات و کلسیم کلرید نقش مؤثری در بازداشت کلسیت بازی کردند. در حضور 10^{-4} مولار سدیم کربنات و در $pH=7.5$ بازیابی کلسیت تا ۱۳۷٪ کاهش می‌یافت، در حالی که در این شرایط بازیابی پیرولوزیت ۹۰٫۵٪ بود. همچنین در $pH=7.5$ با مصرف 5×10^{-4} مولار کلسیم کلرید بازیابی کلسیت به ۱۰٫۸٪ کاهش یافته ولی بازیابی پیرولوزیت نیز اندکی کاهش یافته و به حدود ۷۶٫۱ درصد رسید. بنابراین فلوتاسیون کاتیونی با استفاده از بازداشت‌کننده‌ی سدیم کربنات برای جدایش پیرولوزیت از کلسیت مناسب‌تر است.

واژه‌های کلیدی: پیرولوزیت؛ کلسیت؛ فلوتاسیون؛ مواد شیمیایی فلوتاسیون.

KEY WORDS: Pyrolusite; Calcite; Flotation; Flotation reagents.

مقدمه

با توجه به روند رو به رشد صنایع فولاد در کشور از یک سو و محدود بودن ذخیره‌های پر عیار منگنز در کشور از سوی دیگر، ضرورت شناسایی و بهره‌برداری از ذخیره‌ها و پتانسیل‌های موجود در کشور از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. از جمله این پتانسیل‌ها در کشور، کانسار چراگاه امیر واقع در ۸۲ کیلومتری تبریز است. بررسی‌های اولیه نشان می‌دهد که این کانسار با عیار متوسط ۱۳٫۸٪ MnO در زمره‌ی ذخایر کم عیار منگنز به حساب می‌آید [۱].

منگنز به دلایل اقتصادی و داشتن ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی ویژه به عنوان یکی از فلزهای راهبردی مورد استفاده در صنایع فولاد و ذوب آهن، تولید فروآلیاژ، باتری سازی و غیره مطرح شده است. پیرولوزیت (MnO_2)، پسیلوملان ($(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$)، هاسمانیت (Mn_3O_4)، مانگانیت ($MnO(OH)$)، رودوکروزیت ($MnCO_3$) و رودونیت ($MnSiO_3$) از کانی‌های مهم منگنز محسوب می‌شوند. کانی پیرولوزیت با دارا بودن ۶۳٫۲٪ منگنز از جمله فراوان‌ترین و اقتصادی‌ترین کانی‌های منگنز است.

*عهده دار مکاتبات

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

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه‌های خالص و نمونه‌ی اصلی مورد استفاده.

L.O.I	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CuO	MgO	BaO	As ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	ترکیب (%) نمونه
۱۳,۱۹	۱,۴۷	۰,۵۹	۰,۳۳	۰,۳۱	۳,۱۸	۰,۵۸	-	-	۲,۶۲	۷۶,۶	پیرولوویت
۳۶,۶۲	۰,۶۲	۰,۰۷۲	-	۰,۹۲	۰,۰۱۸	۰,۱۲	۰,۷۴	۶,۶	۵,۰۶	۳,۰۲	کلسیت
۳۴,۵۷	۰,۶۵	۰,۲۸	-	۰,۵۶	۰,۳۱	-	۰,۷۸	۳,۵	۴۴,۷	۱۳,۸	نمونه اصلی

بنابراین پژوهش حاضر با هدف انتخاب مواد شیمیایی مناسب و تعیین شرایط بهینه فلوتاسیون برای جدایش پیرولوویت از کلسیت انجام شد.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش از نمونه‌های به نسبت خالص پیرولوویت و کلسیت تهیه شده از نمونه کانسنگ امیر چراگاه استفاده شد. نتیجه‌های آنالیز XRF نمونه‌های خالص و نمونه‌ی اصلی پیش از خالص سازی در جدول ۱ و آنالیز کانی شناسی با XRD نمونه‌های خالص در شکل ۱ داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که خلوص هر یک از کانی‌های پیرولوویت و کلسیت در نمونه‌های مربوطه بیش از ۹۰ درصد است. این نمونه‌ها در بازه‌ی اندازه‌ای ۱۵۰+۴۵- میکرون بوده و خالص‌سازی آنها با میز لرزان آزمایشگاهی و طی مرحله‌های بسیار انجام شده است. کلکتورهای مورد استفاده در آزمایش‌های فلوتاسیون دودسیل‌آمین $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2)$ و اولئیک اسید $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH})$ بود که به ترتیب در فلوتاسیون کاتیونی و آنیونی دو کانی مورد استفاده قرار گرفتند. از سود سوزآور، هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید به عنوان تنظیم کننده‌ی pH استفاده شد. سدیم کربنات، کلسیم کلرید، سدیم سولفید، سدیم سیلیکات، مس سولفات، منگنز سولفات و آهن کلرید دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش بودند. کلیه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده از نوع آزمایشگاهی و ساخت شرکت مرک (Merk) بودند.

روش‌ها

شناسایی نمونه

تجزیه شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از فلورسانس پرتو ایکس (XRF) ساخت شرکت فیلیپس مدل X Unique II انجام شد. تجزیه کانی‌شناسی

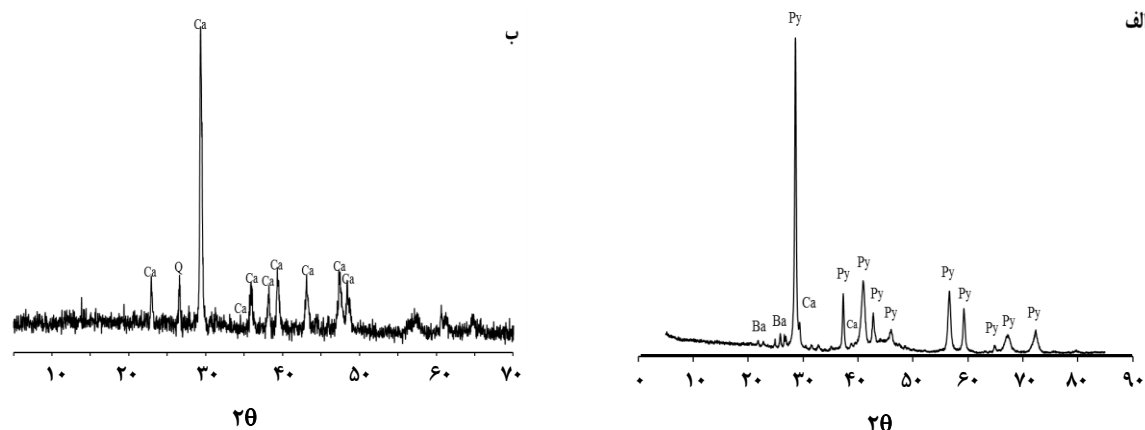
روش‌های جدایش وزنی و مغناطیسی شدت بالا از روش‌های رایج برای فرآوری کانی‌های منگنز و تهیه‌ی کنسانتره مناسب برای فرایندهای هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی منگنز هستند. در برخی موردها مانند کانسنگ امیر چراگاه به دلیل پایین بودن درجه‌ی آزادی پیرولوویت و نیز توزیع آن در اندازه‌های ریز در داخل کانی‌های گانگ، روش‌های فیزیکی (ثقلی و مغناطیسی) از کارایی مناسبی برخوردار نیستند. در این موردها به نظر می‌رسد که روش فلوتاسیون و یا ترکیب آن با روش‌های فیزیکی، روش مناسبی برای دستیابی به کنسانتره‌ی پیرولوویت باشد [۱، ۲].

تاکنون مطالعه‌های کمی در زمینه‌ی فلوتاسیون پیرولوویت و سایر کانی‌های منگنز انجام شده است. در سال ۱۹۷۲ میلادی / ایدو^(۱) ویژگی‌های سطحی و قابلیت فلوتاسیون کانی‌های منگنز با کلکتور اولئیک اسید مورد بررسی قرار داد که بیش‌ترین بازیابی فلوتاسیون پیرولوویت در بازه $\text{pH}=6-8$ به دست آمد و پس از فعال‌سازی با یون‌های مس بازیابی حدود ۵ درصد بهبود یافت [۳]. فرستینا^(۲) و همکاران نیز قابلیت فلوتاسیون پیرولوویت ویژه را با استفاده از کلکتورهای سدیم اولئات، سدیم دودسیل سولفونات و آمونیم دودسیل کلرید مورد مطالعه قرار دادند که بیش‌ترین بازیابی فلوتاسیون در حضور سدیم دودسیل سولفونات و آمونیم دودسیل کلرید به ترتیب در $\text{pH}=7,4$ و $\text{pH}=7,4-11$ و در اثر جذب فیزیکی کلکتور به دست آمد [۴، ۵]. اگرچه در این مطالعه‌ها رفتار فلوتاسیون پیرولوویت مورد بررسی قرار گرفته، اما جداسازی آن از کلسیت مطالعه نشده بود.

کلسیت کانی گانگ اصلی در کانسنگ چراگاه (حدود ۷۸٪) است. این کانی به دلیل قابلیت انحلال بالا و اندرکنش یون‌های موجود در محلول و نیز همانندی ویژگی‌های سطحی با سایر کانی‌های اکسیدی باعث پیچیدگی سامانه فلوتاسیون می‌شود. برای کنترل این شرایط، انتخاب مواد شیمیایی مناسب می‌تواند نقش مهمی را در جدایش به روش فلوتاسیون بازی کند.

(۱) Abeidu

(۲) Fuerstenau



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (الف- پیرولوئیت، ب- کلسیت).

اندازه‌گیری پتانسیل زتا

اندازه‌گیری پتانسیل زتا با استفاده از دستگاه مالورن^(۲) ساخت انگلیس انجام شد. بدین منظور نمونه تا اندازه زیر ۱۰ میکرون پودر شد و سپس سوسپانسیون مورد نظر با افزودن ۵۰ میلی‌گرم نمونه به ۹۶/۳ میلی‌لیتر آب مقطر دارای ۱ 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 و سدیم هیدروکسید استفاده شد. سرانجام اندازه‌گیری پتانسیل زتا مطابق شیوه‌نامه استفاده از دستگاه انجام گرفت. به هنگام استفاده از کلکتور، بازداشت کننده و فعال کننده، زمان مربوط به آماده‌سازی آنها نیز منظور شد.

نتیجه‌ها و بحث

آزمایش‌های فلوتاسیون

فلوتاسیون کاتیونی

اثر pH

در شکل ۲ بازیابی فلوتاسیون پیرولوئیت و کلسیت بر حسب pH، توسط کلکتور دودسیل آمین نشان داده شده است. چنانچه دیده می‌شود، با افزایش pH بازیابی پیرولوئیت افزایش یافته و در pH=۸ به بیشینه مقدار خود می‌رسد. در مورد کلسیت، بیشینه مقدار بازیابی فلوتاسیون در pH=۱۰ به دست می‌آید. بیش‌ترین اختلاف بازیابی دو کانی حدود ۲۰ درصد بوده و در pH ۷ تا ۷/۵ به دست آمد. بنابراین pH=۷/۵ به عنوان pH بهینه برای مرحله‌های بعدی آزمایش‌ها در نظر گرفته شد. بازیابی فلوتاسیون کلسیت

یا فازی نمونه‌ها نیز توسط XRD مدل XPert MPD ساخت شرکت فیلیپس و با استفاده از لامپ مس انجام شد.

فلوتاسیون

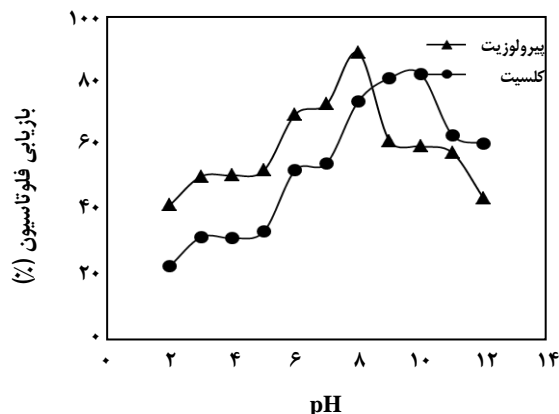
آزمایش‌های فلوتاسیون بر روی ۲ گرم از نمونه‌های خالص پیرولوئیت و کلسیت و با استفاده از لوله‌ی هالیموند ۳۰۰ میلی‌لیتری انجام شد. ابتدا نمونه‌ها در یک بشر به مدت ۲ دقیقه با آب مقطر و سپس ظرف مدت ۴ دقیقه و در حضور کلکتور آماده‌سازی شدند. در صورت استفاده از فعال کننده یا بازداشت کننده، آماده‌سازی با هر یک از آنها به مدت ۴ دقیقه و پیش از افزودن کلکتور انجام شد. سپس پالپ آماده شده به لوله‌ی هالیموند انتقال داده شده و با نرخ هوادهی ثابت و به مدت ۳ دقیقه، اقدام به کف‌گیری شد. کنسانتره و باطله‌ی به دست آمده از فلوتاسیون پس از صاف کردن و خشک شدن، وزن شده و بازیابی وزنی محاسبه شد. در مورد استفاده از کلکتورهای آنیونی، زمان آماده‌سازی با کلکتور بیش‌تر (۵ دقیقه) بوده است.

آنالیز FT-IR

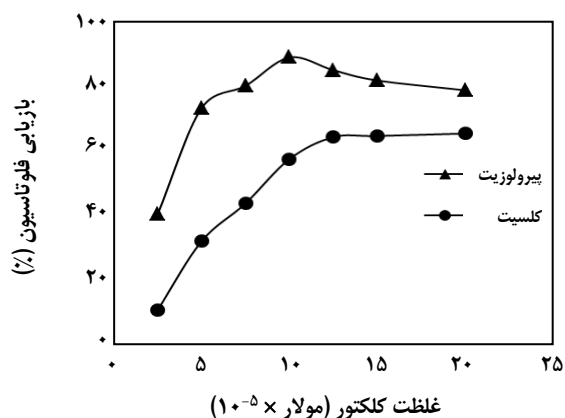
برای بررسی بیشینه جذب کلکتور در سطح پیرولوئیت و کلسیت از دستگاه FTIR با مدل NEXUS 670 ساخت شرکت نیکولت^(۱) استفاده شد. بدین منظور نمونه تا اندازه زیر ۲۰ میکرون پودر شده، در pHهای مختلف و به مدت ۱۵ دقیقه با کلکتور مورد آماده‌سازی قرار گرفت. نمونه پس از صاف و خشک شدن در شرایط محیطی، مورد آزمایش FT-IR قرار گرفت.

(۱) Nicolet

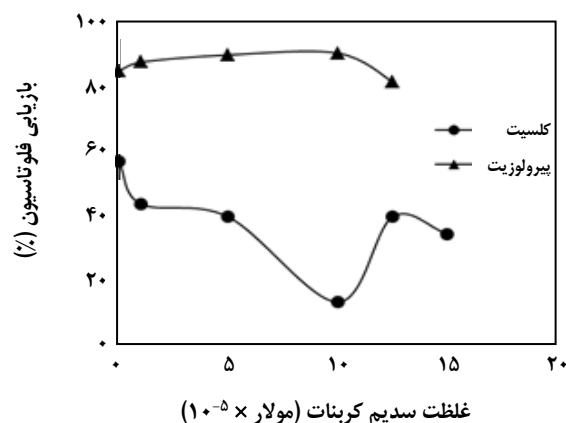
(۲) Malvern



شکل ۲- اثر pH بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت در حضور 10^{-4} مولار کلکتور دودسیل آمین.



شکل ۳- اثر غلظت کلکتور دودسیل آمین بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت در $pH=7.5$.



شکل ۴- اثر غلظت سدیم کربنات بر بازیابی فلوتاسیون کلسیت و پیرولوزیت (غلظت دودسیل آمین 10^{-4} مولار و $pH=7.5$).

در این pH حدود ۵۰ درصد است و این نشان می‌دهد که استفاده از بازداشت کننده برای آن لازم است. در مطالعه‌های زانگ یینگ^(۱) نیز که بر روی جدایش شلتیت از فلوتوریت و کلسیت با استفاده از کلکتورهای کاتیونی انجام شده بیشترین اختلاف بازیابی فلوتاسیون در بازه $pH=7-8$ به دست آمده است [۶].

اثر غلظت کلکتور

اثر غلظت کلکتور دودسیل آمین بر بازیابی فلوتاسیون کانی‌های پیرولوزیت و کلسیت در $pH=7.5$ در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که دیده می‌شود، با افزایش غلظت کلکتور میزان بازیابی افزایش می‌یابد، اما در غلظت‌های بیش‌تر از 10^{-4} مولار به تقریب ثابت است و افزایش چشمگیری دیده نمی‌شود. جذب کلکتورهای کاتیونی در غلظت‌های پایین تنها با اندرکنش‌های الکترواستاتیک صورت می‌گیرد و با افزایش غلظت کلکتور به دلیل اندرکنش میان بخش‌های آب دوست مربوط به کلکتور، میزان جذب ثابت می‌ماند [۷]. بنابراین غلظت 10^{-4} مولار، به عنوان غلظت بهینه‌ی کلکتور انتخاب شد.

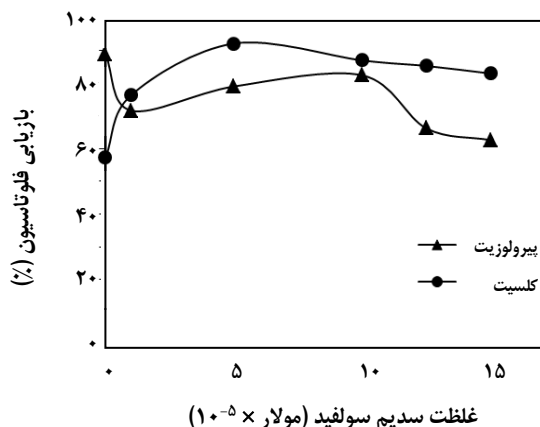
اثر یون‌های گوناگون

یون‌های گوناگون در سامانه فلوتاسیون می‌توانند به عنوان بازداشت کننده و یا فعال کننده‌ی یک کانی خاص عمل کنند [۸]. با توجه به اینکه کانی کلسیت حلالیت به نسبت بالایی داشته و دارای یون‌های Ca^{2+} و CO_3^{2-} است، در نتیجه اثر این یون‌ها بر فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت بررسی شده است. همچنین اثر فعال کنندگی Na_2S بر بازیابی پیرولوزیت نیز بررسی شد.

سدیم کربنات

سدیم کربنات دارای یون CO_3^{2-} است که این یون می‌تواند رقیب سختی برای جذب سایر عنصرها در سطح کانی کلسیت بوده و منجر به واکنش‌های تبادل یونی بین آنها شوند [۹]. اثر سدیم کربنات بر فلوتاسیون کلسیت و پیرولوزیت در غلظت‌های گوناگون و در $pH=7.5$ بررسی شد که نتیجه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش غلظت کربنات سدیم بازیابی فلوتاسیون کلسیت کاهش می‌یابد ولی یک افزایش اندک در بازیابی پیرولوزیت دیده می‌شود. سدیم کربنات و کلسیم کلرید شامل یون‌های شبکه کلسیت یعنی Ca^{2+} و CO_3^{2-} هستند. این یون‌ها در فصل مشترک

(۱) Zang Ying

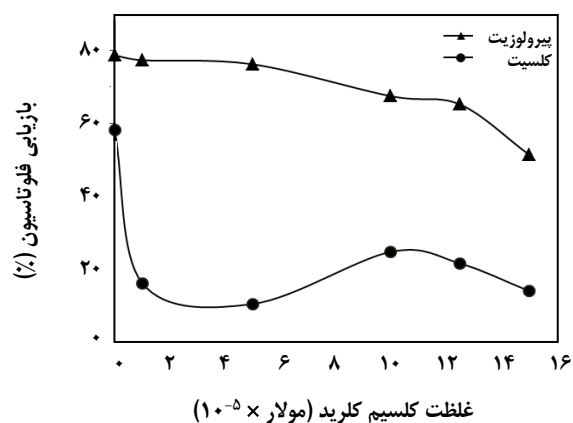


شکل ۶ - اثر غلظت سدیم سولفید بر بازیابی فلوتاسیون کلسیت و پیرولوژیت (غلظت دودسیل آمین 3×10^{-4} مولار و $\text{pH}=7.5$).

به ۱۰/۸۱ درصد رسیده است. در این غلظت بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت تغییر چندانی نکرده است. بنابراین کلسیم کلرید نقش بازداشت کنندگی کلسیت را به خوبی بازی می‌کند. بازداشت کلسیت توسط سدیم کربنات و کلسیم کلرید با مطالعات پیشین [۱۰] که اثر بازداشت کنندگی یون‌های Ca^{2+} و CO_3^{2-} بر روی کلسیت را نشان داده اند، مطابقت دارد.

سدیم سولفید

در برخی مواقع در فلوتاسیون کاتیونی از فرایند سولفیداسیون برای فعال سازی سطح کانی‌های اکسیدی مانند اسمیت‌زونیت استفاده شده است [۱۱]. در اینجا اثر سدیم سولفید به عنوان عامل سولفیداسیون در فلوتاسیون کاتیونی پیرولوژیت و کلسیت مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش غلظت سدیم سولفید بازیابی فلوتاسیون کلسیت نه تنها کاهش نیافته بلکه همواره بیشتر از پیرولوژیت افزایش یافته است. به عبارت دیگر سدیم سولفید نمی‌تواند در جدایش پیرولوژیت از کلسیت اثر مثبتی داشته باشد. بر اثر هیدرولیز شدن سدیم سولفید، یون‌های OH^- ، S^{2-} و HS^- در محیط به وجود می‌آیند [۸]، این یون‌ها با یون‌های موجود در سطح پیرولوژیت و کلسیت واکنش داده و موجب افزایش بار منفی در سطح آنها می‌شوند که باعث افزایش جذب فیزیکی کلکتور کاتیونی دودسیل آمین در سطح و در نتیجه بازیابی فلوتاسیون می‌شوند. کاهش بازیابی فلوتاسیون در غلظت‌های بالای سدیم سولفید، می‌تواند ناشی از نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های OH^- ، S^{2-} و HS^- باشد که مانع جذب آنها در سطح کانی می‌شوند.

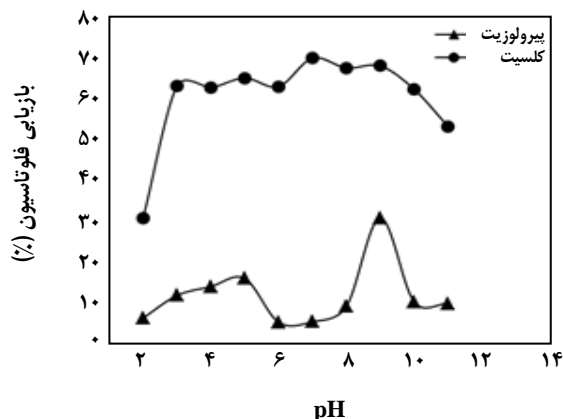


شکل ۵ - اثر غلظت کلسیم کلرید بر روی بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت و کلسیت (غلظت دودسیل آمین 3×10^{-4} مولار و $\text{pH}=7.5$).

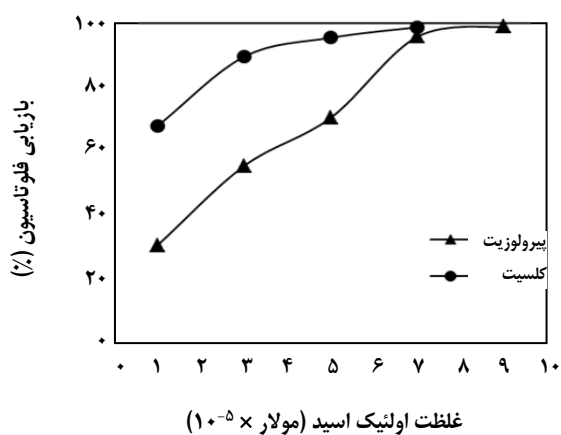
کلسیت با آب رسوب کرده و یا جذب می‌شوند. همچنین این یون‌ها می‌توانند با تشکیل یون‌ها یا ترکیب‌های کمپلکس روی سطح کلسیت، مانع از واکنش سطح سازها با کلسیت می‌شوند و به این ترتیب موجب کاهش بازیابی فلوتاسیون آن می‌شوند. کم‌ترین بازیابی کلسیت در غلظت 10^{-4} مولار از سدیم کربنات به دست آمد که در این شرایط بازیابی کلسیت از ۵۷/۲٪ به ۱۳/۷٪ کاهش یافته است. بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت در همین شرایط از ۷۷/۸٪ به ۹۰/۵٪ رسیده است. بنابراین می‌توان گفت که در جدایش پیرولوژیت از کلسیت، سدیم کربنات نقش بازداشت کننده‌ی کلسیت و فعال کننده‌ی پیرولوژیت را بازی می‌کند. جذب یون‌های Ca^{2+} و CO_3^{2-} بر سطح کانی کلسیت، پتانسیل سطح کانی را تغییر می‌دهد. همچنین این یون‌ها می‌توانند یون‌ها و ترکیبات پیچیده‌ای را در پالپ تولید کرده و با تشکیل رسوبات سطحی در سطح کلسیت، اندرکنش بین سطح‌ساز و کلسیت را محدود کنند که این مسئله منجر به توقف فلوتاسیون کلسیت می‌شود [۱۰].

کلسیم کلرید

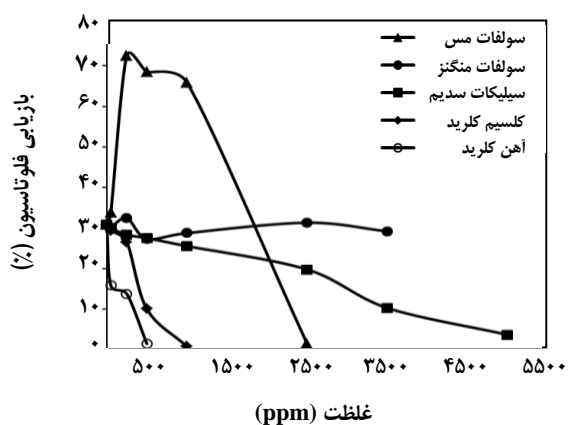
در شکل ۵ اثر کلسیم کلرید و غلظت آن بر بازیابی فلوتاسیون کانی‌های پیرولوژیت و کلسیت نشان داده شده است. طبق این شکل بازیابی فلوتاسیون هر دو کانی با افزایش غلظت کاهش می‌یابد ولی این کاهش در مورد کلسیت خیلی بیش‌تر از پیرولوژیت است. بیشترین مقدار کاهش فلوتاسیون کلسیت در غلظت 5×10^{-4} مولار از کلسیم کلرید اتفاق افتاده که بازیابی فلوتاسیون از ۵۷/۲٪



شکل ۷- اثر pH بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت در حضور اولئیک اسید 10^{-4} مولار.



شکل ۸- اثر غلظت کلکتور آنیونی اسید اولئیک بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت در $pH=9$.



شکل ۹- اثر غلظت یون‌های گوناگون بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت (غلظت اولئیک اسید 10^{-4} مولار و $pH=9$).

فلوتاسیون آنیونی

اثر pH

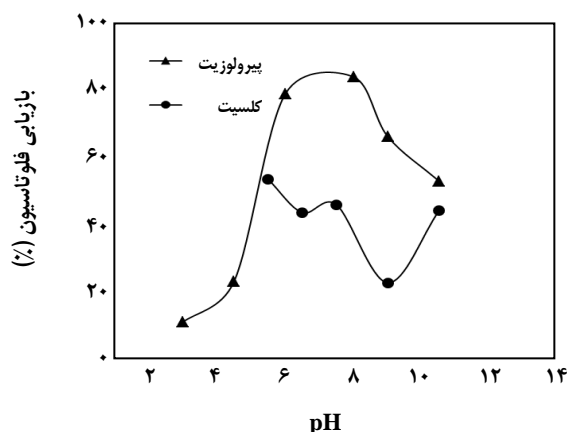
در شکل ۷ بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت با کلکتور اولئیک اسید، بر حسب pH نشان داده شده است. چنانچه در شکل دیده می‌شود، بازیابی پیرولوزیت در pH های ۵ و ۹ بیشینه بوده و برابر ۱۶٪ و ۳۰/۸٪ است. بازیابی فلوتاسیون کلسیت نیز در pH های ۳ تا ۱۰ به تقریب ثابت بوده و حدود ۶۵٪ تا ۷۰٪ است. نکته‌ی مهم آن است که در فلوتاسیون آنیونی، میزان بازیابی کلسیت به‌طور چشمگیری بیشتر از پیرولوزیت است در حالی که در فلوتاسیون کاتیونی بازیابی پیرولوزیت بیشتر است. وجود دو نقطه بیشینه در منحنی، با مطالعات فرستینا [۱۲، ۸، ۵، ۴] مطابقت دارد هر چند که در پژوهش‌های آن‌ها این نقاط بیشینه در pH های ۴ و ۸ و در حضور سدیم اولئات 10^{-4} مولار به دست آمده است [۵، ۴]. البته در مطالعات انجام شده توسط بیدو تنها یک نقطه بیشینه در $pH=8$ دیده شده است [۳].

اثر غلظت کلکتور

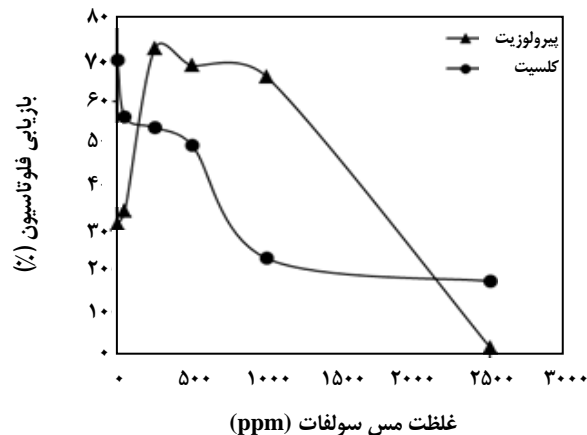
با توجه به بازیابی پیرولوزیت که در $pH=9$ به بیشینه مقدار خود می‌رسد، اثر غلظت کلکتور اولئیک اسید بر بازیابی فلوتاسیون کانی‌های پیرولوزیت و کلسیت در این pH بررسی شده که نتیجه‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. چنانچه دیده می‌شود با افزایش غلظت کلکتور میزان بازیابی هر دو کانی افزایش یافته و در غلظت 10^{-3} مولار به حدود ۱۰۰ درصد می‌رسد. در غلظت یکسان از کلکتور همواره بازیابی فلوتاسیون کلسیت از پیرولوزیت بیشتر است. در مطالعه بیدو بیش‌ترین بازیابی پیرولوزیت و کلسیت در حضور 4×10^{-4} مولار اولئیک اسید به ترتیب ۸۸ و ۹۵ درصد به دست آمده و با نتیجه‌های پژوهش حاضر مطابقت خوبی دارد [۳].

اثر یون‌های گوناگون

در اینجا ابتدا اثر یون‌های Ca^{2+} ، Cu^{2+} ، Fe^{3+} ، Mn^{2+} و Si^+ بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۹ نشان داده شده است، مس سولفات به عنوان فعال کننده و کلسیم کلرید و سدیم سیلیکات به عنوان بازداشت کننده عمل می‌کنند بنابراین در ادامه اثر این مواد بر روی قابلیت فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱۱ - اثر تغییر pH بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت و کلسیت در غلظت مس سولفات ۱۰۰۰ ppm و اولئیک اسید 10^{-4} مولار.



شکل ۱۰ - اثر غلظت مس سولفات بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت و کلسیت (غلظت اولئیک اسید 10^{-4} مولار و در $pH=9$).

کلرید کلسیم

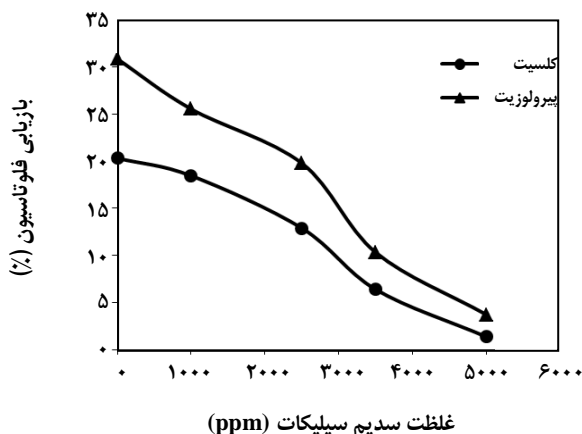
و در بازه‌ی pH ۸ تا ۹، اختلاف بازیابی دو کانی به حدود ۴۵٪ می‌رسد. بنابراین مس سولفات می‌تواند فعال کننده مناسبی برای جدایش دلخواه پیرولوژیت از کلسیت در فلوتاسیون آنیونی محسوب شود. به علت وجود بار منفی در سطح پیرولوژیت در $pH = 9$ ، یون‌های Cu^{2+} به عنوان یک فعال کننده، عمل می‌کنند و موجب کاهش دافعه‌ی بین سطح پیرولوژیت و کلکتور آنیونی اولئات می‌شود. این امر موجب جذب بیشتر کلکتور در سطح کانی پیرولوژیت و افزایش بازیابی فلوتاسیون آن می‌شود. در واقع در حضور مس سولفات، یون‌های مس ضمن کاهش نیروهای دافعه الکترواستاتیکی در سطح کانی پیرولوژیت و بهبود جذب شیمیایی یون‌های اولئات در سطح منگنز، خود نیز ممکن است به عنوان سایت فعال عمل کرده و منجر به جذب فیزیکی کلکتور شود.

مطابق آنچه در شکل ۹ نشان داده شده، حضور یون کلسیم و افزایش آن موجب بازداشت پیرولوژیت می‌شود، به طوری که در غلظت ۱۰۰۰ ppm کلرید کلسیم، فلوتاسیون پیرولوژیت به طور کامل متوقف می‌شود. به نظر می‌رسد که یون‌های کلسیم سریع‌تر از منگنز با یون‌های اولئات واکنش داده و مانع از تشکیل اولئات منگنز شده و سرانجام باعث کاهش بازیابی پیرولوژیت می‌شوند. در مورد فلوتاسیون کاتیونی این اثر بازداشت‌کنندگی بر روی پیرولوژیت کمتر بود و در مورد کلسیت اثر دلخواهی داشت. بنابراین می‌توان گفت که استفاده از کلسیم کلرید به عنوان بازداشت‌کننده‌ی کلسیت در فلوتاسیون کاتیونی آن نتیجه‌های بهتری را به دنبال دارد.

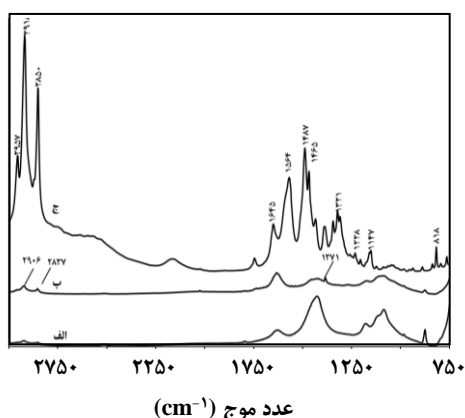
مس سولفات

شکل ۱۲ اثر غلظت سدیم سیلیکات بر بازیابی فلوتاسیون کلسیت و پیرولوژیت را نشان می‌دهد. هر چند سدیم سیلیکات، کلسیت را بازداشت کرده ولی موجب بازداشت پیرولوژیت نیز شده است. بنابراین با استفاده از سدیم سیلیکات نمی‌توان به جدایش دلخواه دست یافت. بازداشت این کانی‌ها در pH مورد مطالعه شاید به دلیل جذب سدیم سیلیکات قبل از جذب کلکتور در سطح کانی به صورت $SiO(OH)_3^-$ می‌باشد. که موجب کاهش جذب کلکتور در سطح کانی و سرانجام کاهش بازیابی فلوتاسیون آن‌ها می‌شود.

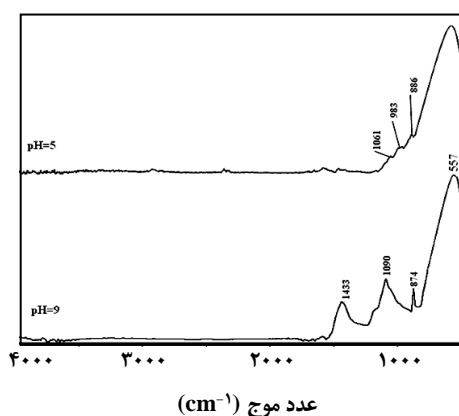
اثر غلظت مس سولفات بر فلوتاسیون کانی‌های پیرولوژیت و کلسیت در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتیجه‌ها بیانگر آن است که مس سولفات باعث افزایش بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت و همچنین کاهش بازیابی کلسیت می‌شود. در غلظت ۱۰۰۰ ppm از مس سولفات اختلاف بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت و کلسیت به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. در شکل ۱۱ بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت و کلسیت بر حسب pH مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. همان‌گونه که از شکل پیداست، در بازه‌ی pH برابر ۶ تا ۸، سولفات مس بیش‌ترین اثر فعال‌کنندگی را بر روی پیرولوژیت دارد. در حالی که در pH ۸ تا ۱۰ بیش‌ترین اثر بازداشت‌کنندگی را بر روی کلسیت بازی می‌کند. در حضور ۱۰۰۰ ppm مس سولفات



شکل ۱۲- اثر غلظت سدیم سیلیکات بر بازیابی فلواتاسیون پیرولوزیت و کلسیت (غلظت اولئیک اسید 10^{-4} مولار و $\text{pH}=9$).



شکل ۱۳- پرتوی FT-IR مربوط به پیرولوزیت (الف)، پیرولوزیت در حضور 10^{-4} مولار دودسیل آمین در $\text{pH}=7.5$ (ب) و دودسیل آمین (ج).



شکل ۱۴ - بیشینه جذب اولئیک اسید در سطح پیرولوزیت در $\text{pH}=5$ و $\text{pH}=9$.

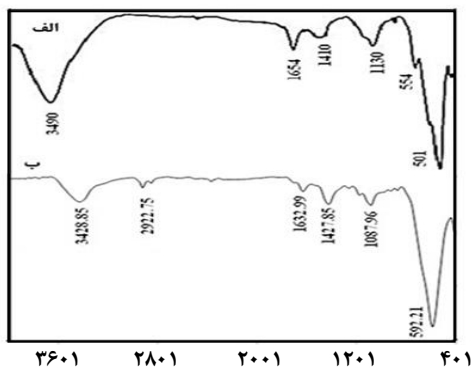
آنالیز FTIR

نتیجه‌های آنالیز FT-IR پیرولوزیت، کلکتور دودسیل آمین و پیرولوزیت در حضور دودسیل آمین در $\text{pH}=7.5$ در شکل ۱۳ نشان داده شده است. در پرتوی مربوط به دودسیل آمین، باندهای ۸۱۸ و ۱۵۶۴ مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه‌ای N-H است. پیک‌های ۱۱۴۷، ۱۲۲۸، ۱۳۲۱ و ۱۳۲۷ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N هستند. باند ظاهر شده در ۱۳۷۱ به ارتعاش خمشی CH_3 مربوط است [۱۳]. در بازه عدد موجی 2500 تا 3000 cm^{-1} ، باندهای ظاهر شده در 2923 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} به باند کششی CH_2 از رادیکال هیدروکربن نسبت داده می‌شود [۱۵، ۱۴]. همچنین پیک ظاهر شده در هر سه پرتو، در بازه 1645 – 1635 cm^{-1} به باند خمشی OH مربوط به آب جذب شده در نمونه‌ها نسبت داده می‌شود [۱۶]. در پرتو مربوط به پیرولوزیت در حضور دودسیل آمین (ب)، پیک‌هایی در 1371 cm^{-1} ، 2852 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. این نشان می‌دهد که کلکتور دودسیل آمین در سطح پیرولوزیت جذب شده است. با توجه به اینکه پیوند جدیدی در این پرتو دیده نمی‌شود، به نظر می‌رسد که جذب کلکتور دودسیل آمین تنها به صورت فیزیکی بوده است.

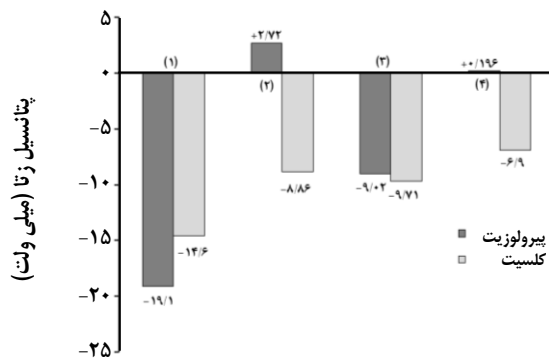
نتیجه‌های بررسی جذب اولئیک اسید بر روی پیرولوزیت در pHهای ۵ و ۹ در شکل ۱۴ و نیز پرتوی FT-IR پیرولوزیت خالص و جذب اولئیک اسید در حضور فعال کننده مس سولفات در شکل ۱۵ نشان داده شده است. باندهای ۷۲۳، ۵۵۴ و ۵۰۱ مربوط به منگنز اکسید هستند [۱۴]. پیک 3490 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی —OH است و پیک‌های ۱۶۵۴، ۱۴۱۰ و ۱۱۳۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی —OH است که با اتم‌های Mn ترکیب شده‌اند [۱۸، ۱۷]. پرتوی FT-IR مربوط به $\text{pH}=9$ نشان می‌دهد که پیوند جدیدی در 1433 cm^{-1} تشکیل شده که مربوط به منگنز اولئات است [۱۸] و این نشان دهنده مکانیسم جذب شیمیایی اسید اولئیک در سطح پیرولوزیت است. از آنجا که پیک مربوط به این پیوند در پرتو FT-IR مربوط به $\text{pH}=5$ دیده نمی‌شود، در نتیجه مکانیسم جذب در این pH به صورت فیزیکی است. بالا بودن میزان بازیابی در $\text{pH}=9$ در مقایسه با $\text{pH}=5$ نیز به شیمیایی بودن بیشینه جذب کلکتور نسبت داده می‌شود.

اندازه گیری پتانسیل زتا

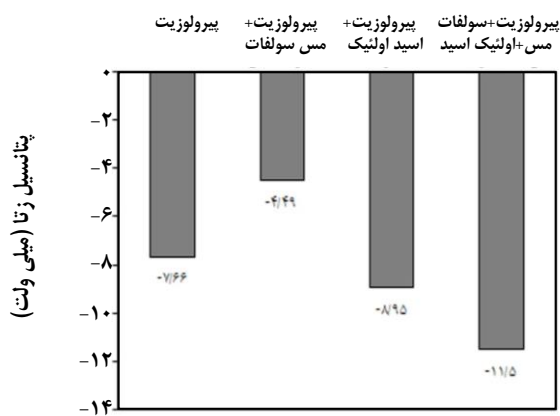
پتانسیل زتای پیرولوزیت و کلسیت در شرایط گوناگون شامل



شکل ۱۵- آنالیز FT-IR پیرولوئیت. الف) پیرولوئیت خالص. ب) آنالیز FT-IR پیرولوئیت در حضور ۱۰۰۰ ppm مس سولفات و $10^{-4} \times 5$ مولار اولئیک اسید در $pH=9$.



شکل ۱۶- نتیجه‌های اندازه‌گیری پتانسیل زتا در شرایط مختلف در $pH=7.5$. ۱) کانی خالص. ۲) کانی خالص + دودسیل آمین. ۳) کانی خالص + سدیم کربنات. ۴) کانی خالص + سدیم کربنات + دودسیل آمین.



شکل ۱۷ - نتیجه‌های اندازه‌گیری پتانسیل زتا پیرولوئیت در شرایط گوناگون در $pH=9$.

پیرولوئیت و کلسیت در حضور 10^{-4} مولار دودسیل آمین، پیرولوئیت و کلسیت در حضور 10^{-4} مولار سدیم کربنات و پیرولوئیت و کلسیت در حضور 10^{-4} مولار دودسیل آمین و 10^{-4} مولار سدیم کربنات اندازه‌گیری شد که نتیجه‌ها در شکل ۱۶ نشان داده شده است. در $pH=7.5$ ، پتانسیل زتای پیرولوئیت و کلسیت به ترتیب -19 و -14 میلی‌ولت است و این نشان می‌دهد که در این pH بار منفی در سطح پیرولوئیت بیش‌تر از کلسیت است. در حضور کلکتور دودسیل آمین پتانسیل زتای پیرولوئیت از -19 به $+2.72$ میلی‌ولت افزایش یافته است، در حالی که پتانسیل زتای کلسیت تنها 4.29 میلی‌ولت افزایش از -14 به -8.71 میلی‌ولت رسیده است. این نشان می‌دهد که جذب فیزیکی کلکتور در سطح پیرولوئیت با بار منفی بیشتر، شدیدتر از کلسیت است و این با نتیجه‌های فلوتاسیون نیز مطابقت خوبی دارد.

با افزایش سدیم کربنات به عنوان بازده‌دهنده، بار سطحی هر دو کانی تا حدود -9 میلی‌ولت افزایش یافته است. وقتی کلکتور افزوده شد، پتانسیل زتای پیرولوئیت مثبت شده است ولی پتانسیل زتای کلسیت تنها 2 میلی‌ولت افزایش یافته و به -6.9 میلی‌ولت رسیده است. بنابراین می‌توان گفت که در مورد کلسیت به دلیل قابلیت انحلال بالای آن، یون‌های کلسیم (Ca^{2+}) و یون‌های CO_3^{2-} ناشی از سدیم کربنات، موجب تشکیل رسوب در سطح کانی کلسیت شده و از جذب کلکتور در سطح کانی جلوگیری می‌کند که منجر به بازده‌دهندگی کلسیت می‌شود. همچنین انحلال Ca^{2+} از سطح کلسیت باعث ناپایداری جذب شیمیایی یون‌های کربنات در سطح کلسیت و در نتیجه عدم جذب کلکتور در سطح کلسیت می‌شود.

در مورد فلوتاسیون آنیونی نیز پتانسیل زتای پیرولوئیت در شرایط گوناگون شامل پیرولوئیت خالص، پیرولوئیت در حضور 1000 ppm مس سولفات، پیرولوئیت در حضور 5×10^{-4} مولار اولئیک اسید و پیرولوئیت در حضور 1000 ppm مس سولفات و 5×10^{-4} مولار اولئیک اسید اندازه‌گیری شد که نتیجه‌ها در شکل ۱۷ نشان داده شده است. افزایش مس سولفات باعث افزایش پتانسیل زتا و یا به عبارتی موجب کاهش بار منفی سطح پیرولوئیت شده است. اولئیک اسید در حضور مس سولفات در مقایسه با نبود آن موجب منفی‌تر شدن بار سطحی پیرولوئیت شده است.

بنابراین می‌توان گفت که مس سولفات با کاهش بار منفی سطح، موجب کاهش نیروهای دافعه الکترواستاتیکی در سطح پیرولوئیت شده و باعث افزایش فلوتاسیون پیرولوئیت در $pH=6.8$ می‌شود.

نتیجه گیری

بنابراین فلوتاسیون کاتیونی برای جدایش پیرولویت از کلسیت مناسب‌تر از فلوتاسیون آنیونی است.

• در فلوتاسیون آنیونی، سدیم سیلیکات، کلسیم کلرید، نقش بازداشت‌کنندگی کلسیت، ولی مس سولفات نقش فعال‌کنندگی پیرولویت و بازداشت‌کنندگی کلسیت را بازی می‌کند. بنابراین، با استفاده از مس سولفات امکان دستیابی به فلوتاسیون انتخابی وجود دارد.

• در فلوتاسیون کاتیونی، سدیم کربنات و کلسیم کلرید باعث بازداشت کلسیت می‌شوند درحالی که تأثیر چندانی بر بازیابی پیرولویت ندارند. بنابراین این مواد در فلوتاسیون انتخابی پیرولویت از کلسیت بازداشت‌کننده‌های مناسبی هستند.

• در فلوتاسیون کاتیونی، سولفیداسیون باعث بهبود فلوتاسیون پیرولویت نشد.

• بازیابی فلوتاسیون پیرولویت در فلوتاسیون آنیونی و با استفاده از اولئیک اسید دارای دو نقطه بیشینه در pHهای ۵ و ۹ است. مکانیسم جذب در pH=۵ به صورت فیزیکی و در pH=۹ شیمیایی و در اثر تشکیل مگنز اولئات است. بازیابی بیشینه در این pH نیز ناشی از جذب شیمیایی است. در فلوتاسیون کاتیونی، بیش‌ترین بازیابی فلوتاسیون پیرولویت در pH=۷-۸ به دست می‌آید که در این بازه از pH جذب کلکتور دودسیل آمین ناشی از نیروهای الکترواستاتیک و به صورت فیزیکی است.

• در غلظت‌های یکسان از کلکتور دودسیل آمین، در بازه‌ی گسترده‌ای از pH بازیابی فلوتاسیون پیرولویت همواره بیش‌تر از کلسیت است، درحالی‌که در فلوتاسیون آنیونی بازیابی فلوتاسیون کلسیت همواره به مقدار چشمگیری بیش‌تر از پیرولویت است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۳/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۱۲

مراجع

- [۱] مهدیلو، اکبر؛ مهدی ایران‌نژاد، مهدی؛ بازدید، بهروز؛ بررسی جدایش پیرولویت از کلسیت به روش فلوتاسیون آنیونی، نشریه علوم مهندسی و جداسازی، (۵) ۱: ۸۱-۶۹ (۱۳۹۲).
- [۲] سلمانی‌نوری، امید؛ ایران‌نژاد، مهدی؛ مهدیلو، اکبر؛ بررسی اثر میکروویو بر روی خواص فیزیکوشیمیایی سطح ایلمنیت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۳: ۱۱-۱۹ (۱۳۹۳).
- [3] Abeidu A.M., *The Feasibility of Activation of Manganese Minerals Flotation*, *Trans. JIM*, **14**: 45-49 (1972).
- [4] Fuerstenau M.C., Han K.N., Miller J.D., *Flotation Behavior of Chromium and Manganese Minerals*, In: "Proceedings of the Arbiter Symposium, Advances in Mineral Processing", SME/AIME: 289-307(1986).
- [5] Fuerstenau D.W., Shibata J., *On Using Electrokinetics to Interpret the Flotation and Interfacial Behavior of Manganese Dioxide*, *Int. J. Miner. Process*, **57**: 205-217 (1999).
- [6] Ying Z., Yuhua W., Shiliang L., *Flotation Separation of Calcareous Minerals Using Didodecyltrimethylammonium Chloride as A Collector*, *International Journal of Mining Science and Technology*, **22**: 285-288(2012).
- [7] Hao J., Long-hua X., Yue-hua H., Dian-zuo W., Chang-kai L., Wei M., Xing-jie W., *Flotation and Adsorption of Quaternary Ammonium Cationic Collectors on Diaspore and Kaolinite*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **21**: 2528-2534 (2011).

- [۸] رضائی، ب؛ "فلوتاسیون"، انتشارات دانشگاه هرمزگان، ص. ۸۴-۸۵ (۱۳۷۵).
- [9] Shi Q., Zhang G., Feng Q., Ou L., Lu Y., [Effect of the Lattice Ions on the Calcite Flotation in Presence of Zn\(II\)](#), *Minerals Engineering*, **40**: 24-29 (2013).
- [10] Shi Q., Feng Q., Zhang G., Deng H., [A Novel Method to Improve Depressants Actions on Calcite Flotation](#), *Minerals Engineering*, **55**: 186-189 (2014).
- [11] Mehdilo A., Zarei H., Irannajad M., Arjmandfar H., [Flotation of Zinc Oxide Ores by Cationic and Mixed Collectors](#), *Minerals Engineering*, **36-38**: 331-334 (2012).
- [۱۲] عبداللهی، م (مترجم)؛ "شیمی فلوتاسیون"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تربیت مدرس، ص. ۱۰۴-۱۰۶ (۱۳۸۲) (نویسندگان: موریس فورستینو، جان میلر، مارتین کان).
- [13] Pavia D., Lampman G., Kriz G., Vyvyan J., ["Introduction to Spectroscopy"](#), Department of Chemistry, Western Washington University (2009).
- [14] Thistlethwaite P. J., Hook M. S., [Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Study of the Adsorption of Oleate/Oleic Acid onto Titania](#), *Langmuir*, **16**: 4993-4998 (2000).
- [15] Peck A. S., Raby L. H., Wadsworth M. E., [An Infrared Study of the Flotation of Hematite with Oleic Acid and Sodium Oleate](#), *Transactions of the American Institute of Mining*, **235**: 301-307 (1966).
- [16] Prakash S., Das B., Mohanty J. K., Venugopal R., [The Recovery of Fine Mineral from Quartz and Corundum Mixtures Using Selective Magnetic Coating](#), *International Journal of Mineral Processing*, **57**: 87-103 (1999).
- [17] Yousefi T., Nozad Golikand A., Mashhadizadeh M.H., Aghazadeh M., [Template-Free Synthesis of MnO₂ Nanowires with Secondary Flower Like Structure: Characterization and Supercapacitor Behavior Studies](#), *Current Applied Physics*, **12**: 193-198 (2012).
- [18] Yanderapalli N., Rajan K. S., [One-Pot Synthesis of Oil Dispersible Ultra Fine Manganese \(II\) Oxidnanoparticles](#), *Asian Journal of Scientific Research*, **5**: 228-237 (2012).