Archive of SID

نشریه علمی-پژوهشی "مهندسی معدن"

Iranian Journal of Mining Engineering

(IRJME)

دوره یازدهم،شماره۲۹، زمستان۱۳۹۴، صفحه۱۹ تا ۲۹

Vol. 10, No. 29, 2016, pp.19-29

مطالعه اندرکنش گالوانیکی گالن – بار خردکننده در محیط آسیا و گالن-پیریت در محیط فلوتاسیون به روش استخراج EDTA

ابراهیم اله کرمی[۱]، عبدالرضا زارع پور[۲] و بهرام رضایی[*۳]

۱. دانشجوی دکتری فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، Ebrahim.allahkarami@yahoo.com

۲. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، Abdorezazare@yahoo.com

۳. استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، Brezai1@yahoo.com

(دریافت ۱۰ مهر ۱۳۹۲،پذیرش۴ آذر ۱۳۹۴)

چکیده

این مطالعه به منظور تعیین اندرکنش گالوانیکی بین گالن – بار خردکننده (فولاد نرم، چدن، ۱۰٪ کروم، ۲۰٪ کروم و سرامیکی) در محیط آسیا و گالن – پیریت در محیط فلوتاسیون انجام شد. با توجه به اینکه روش استخراج EDTA قادر به استخراج گونه‌های اکسیدی می‌باشد، مقدار گونه-های اکسیدی آهن ناشی از جریان گالوانیکی بین گالن – پیریت و همچنین مقدار این گونه‌ها ناشی از خوردگی گلوله‌ها، با استفاده از روش استخراج EDTA اندازه‌گیری شد. مشخص شد که هرچه مقدار پیریت بیشتری در مخلوطی از دو کانی گالن و پیریت موجود باشد، به دلیل پتانسیل آزاد بالاتر پیریت نسبت به گالن، پیریت نقش کاتد را ایفا کرده و سبب خوردگی گالن شده و میزان اندرکنش گالوانیکی بین دو کانی بیشتر می‌شود. مطالعه استخراج EDTA برای اندرگنش گالوانیکی بین گالن – بار خرد کننده نشان داد که گلوله سرامیکی به علت عدم ایجاد جریان گالوانیکی با گالن هیچ‌گونه اکسید آهنی را تولید نمی‌کند و گلوله کروم‌دار به‌علت جریان گالوانیکی ضعیف با گالن دارای کمترین خوردگی و گلوله فولادی نرم به دلیل جریان گالوانیکی شدید با گالن دارای بیشترین خوردگی می‌باشد. مقدار گونه‌های اکسیدی آهن ناشی از خوردگی گلوله‌ها توسط روش استخراج EDTA اندازه گیری شد که میزان خوردگی گلوله‌ها به ترتیب فولاد نرم > چدن > ۱۰ درصد کروم > ۲۰ درصد کروم > سرامیکی مشخص شد که با نتایج بدست آمده از آنالیز XPS منطبق می باشد. شناورسازی گالن در صورت عدم حضور پیریت دارای بیشترین بازیابی ۸۰/۱۱ ٪ و شناورسازی آن با حضور پیریت (نسبت گالن به پیریت ۴:۱) دارای کمترین بازیابی ۶۴/۹ ٪ بود. این آزمایشات نشان داد که شیمی شناورسازی و بازیابی گالن تحت تأثیر توزیع پیریت موجود قرار دارد، به این ترتیب که بازیابی‌های بدست آمده برای گالن با حضور درصدهای مختلفی از پیریت و گالن به صورت: گالن > نسبت گالن و پیریت ۱:۴ > نسبت گالن به پیریت ۱:۱ > نسبت گالن به پیریت ۴:۱ می‌باشد.

کلمات کلیدی

استخراج EDTA، اندرکنش گالوانیکی، بار خرد کننده، پیریت، گالن

* نویسنده مسئول مکاتبات

www.SID.ir

Archive of SID

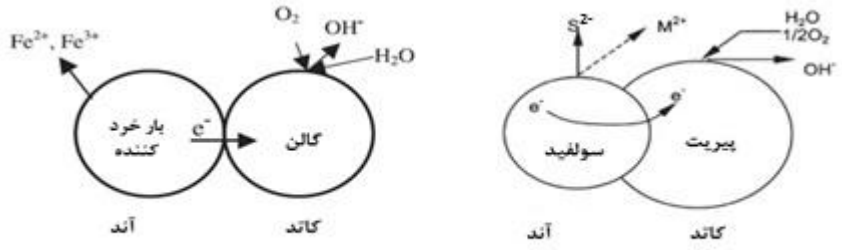
۱- مقدمه

یکی از مهمترین و اساسی ترین عامل در کلیه فرآیندهای شیمیایی، متالورژی و بخصوص فرآوری مواد معدنی پدیده‌های اندرکنش می‌باشد. این پدیده‌ها در کلیه فرآیندهای فرآوری از جمله سنگ‌شکنی، آسیاها، روش‌های ثقلی، فلوتاسیون، فلوکولاسیون و بسیاری دیگر شناخته شده و با کنترل آنها می‌توان هم‌افزایی‌ها در خروجی را افزایش و یا با جلوگیری از آنها تأثیر منفی آنها را کاهش داد [۱]. در مدارهای فرآوری کانی‌های موجود در کانسنگ و نیز بار خرد کننده در تماس بوده و در اثر تماس بخصوص کانی‌های سولفیدی در یک محیط پالپ امکان تشکیل سلول‌های گالوانیکی مختلف وجود دارد. که این تماس‌ها منجر به تشکیل سلول گالوانیکی بین کانی – بار خرد کننده، کانی – کانی و کانی – کانی – بار خرد کننده می‌شود. بنابراین کانی یا اجزایی که پتانسیل آزاد کمتری دارند به عنوان آند عمل کرده و واکنش اکسیداسیون در آنها صورت می‌گیرد [۲]. و با توجه به اینکه بار خرد کننده فولادی کمترین پتانسیل آزاد را دارد همواره در حال اکسیداسیون و خوردگی است (معادله ۱). از طرفی کانی که پتانسیل آزاد بیشتری دارد نقش کاتد را داشته و واکنش احیای اکسیژن در آن صورت می‌گیرد (معادله ۲). در جدول ۱ پتانسیل آزاد برخی کانی‌های سولفیدی نشان داده شده است.

$$Fe = Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (۱)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} = 4OH^{-} \quad (۲)$$

مدل گالوانیکی حاصل از این تماس‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.



الف- تماس گالوانیکی کانی – بار خردکننده

ب- تماس گالوانیکی کانی – کانی

شکل ۱: مدل گالوانیکی حاصل از تماس بین کانی – کانی و کانی – بار خردکننده [۳]

جدول۱: پتانسیل آزاد برخی کانی‌های سولفیدی و بار خرد کننده در حضور آب مقطر و گازهای مختلف در pH خنثی [۱]

کانی / بار خردکننده	پتانسیل آزاد (V, SHE)		
	نیتروژن	هوا	اکسیژن
پیریت	۰/۳۸۹	۰/۳۹۲	۰/۳۹۵
کالکوپیریت	۰/۲۹۰	۰/۳۵۵	۰/۳۷۱
آرسنوپیریت	۰/۲۷۷	۰/۳۰۳	۰/۳۲۳
گالن	۰/۱۴۲	۰/۱۷۲	۰/۲۱۸
فولاد نرم	- ۰/۵۱۵	- ۰/۳۳۵	- ۰/۱۷۵

بار خرد کننده مورد استفاده در آسیا به تدریج در اثر کارکرد شکل، ساختار و ابعاد اولیه و در نتیجه کارایی خود را از دست داده و به عبارتی فرسوده می‌شود. فرسایش گلوله‌ها در عملیات آسیا به روش تر، عمدتاً شامل سه مکانیزم سایش، خوردگی و ضربه است که در آسیا کردن به روش خشک مکانیزم خوردگی وجود ندارد. خوردگی و افت وزنی بار خرد کننده در اثر

www.SID.ir

Archive of SID

مکانیزم‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی در یک محیط فعال مانند پالپ در داخل آسیا می‌باشد. از جمله تجهیزات و روش-هایی که برای مطالعه اندرکنش گالوانیکی می‌توان استفاده کرد عبارتند از: پتانسیل الکتروشیمیایی تعادلی، جریان گالوانیکی که نرخ خوردگی را تعیین می‌کند، رسم منحنی پلاریزاسیون، اندازه‌گیری pH، اندازه‌گیری اکسیژن محلول، تعیین میزان آهن در بار خروجی آسیا (روش استخراج EDTA) و آسیای ماگوتیوکس که در آن امکان کنترل پارامترهای مختلفی مانند pH، Eh، دما و اکسیژن محلول بصورت مستقیم وجود دارد [۴].

روش استخراج EDTA به منظور تعیین مقادیر گونه‌های هیدروکسید آهن ناشی از کانی یا بار خرد کننده، استفاده می-شود که مقدار اکسیداسیون این گونه‌ها را تعیین می‌کند. در این روش کانی‌ها پس از آماده‌سازی، توسط محلول EDTA لیچ شده و یون‌های فلزی از سطح کانی سولفیدی استخراج شده و مقدار آنها اندازه‌گیری می‌شود.

فلوتاسیون گالن و جدایش آن از پیریت به شدت وابسته به گونه‌های اکسیدی فلز در سطح گالن و پیریت تحت شرایط نرم‌کنی با گلوله‌های مختلف بوده است. گونه های سطحی و غلظت اتمی آنها در سطح گالن توسط آنالیز XPS بررسی شد. فلوتاسیون نمونه های نرم شده توسط گلوله فولاد نرم با داشتن بیشترین غلظت اتمی آهن در سطح، دارای کمترین بازیابی بوده است. اندرکنش‌های گالوانیکی موجود در آسیا منجر به تشکیل هیدروکسید آهن روی سطح کانی شده و قابلیت شناور شدن آن را کاهش می‌دهد که این نتیجه منطبق بر نتایج آنالیزهای XPS و استخراج EDTA می‌باشد [۵].

تأثیر شرایط آسیاکنی بر فلوتاسیون کانسنگ‌های سولفیدی سرب – روی مطالعه شده که قابلیت شناورسازی اسفالریت با استفاده از گلوله‌های فولادی تغییر کرد [۶]. گلوله‌های فولاد نرم نسبت به فولاد ضد زنگ به علت تشکیل هیدروکسید آهن بر سطح ماده معدنی پیروتیت قابلیت شناور شدن آن را کاهش می‌دهد که منطبق بر نتایج آنالیز XPS می‌باشد [۷]. نامناسب‌تر شدن شناورسازی اسفالریت در اثر جابجایی Fe^{2+} به جای Zn^{2+} در عملیات خردایش ناشی از ترکیبات متشکل از آهن در سطح گالن و اسفالریت بوده که به وسیله XPS شناسایی شد. مشخص است که عملیات خردایش، پتانسیل الکترود را تغییر می‌دهد و بر رفتار شناورسازی سولفیدها مؤثر است [۸].

قابلیت شناور شدن پیریت به جریان گالوانیکی بین فولاد نرم و پیریت در طی عملیات آسیاکنی وابسته است، زیرا این جریان به مقدار گونه‌های اکسیدی آهن قابل استخراج توسط روش EDTA و سرعت احیای پیریت مرتبط است [۹]. در مطالعه تأثیر شرایط خردایش بر فعالسازی پیریت به‌وسیله Cu^{2+} و Pb^{2+} نشان داده شد که احیای مس(II) به مس(I) و تشکیل فاز جدید سولفید مس عامل فعالسازی پیریت به وسیله Cu^{2+} و جذب هیدروکسید سرب بر سطح پیریت عامل اصلی فعالسازی پیریت به وسیله یون Pb^{2+} می‌باشد. فعالسازی پیریت متأثر از پتانسیل پالپ و اکسایش ذرات آهن ناشی از بار خردکننده می‌باشد. ذرات آهن اکسید شده از لحاظ الکترواستاتیکی جذب پیریت‌های فعال‌شده به وسیله سرب می‌شوند و در نتیجه فعالسازی پیریت و شناورسازی آن را در حضور یون Pb^{2+} کم می‌کنند [۱۰].

آلودگی آهن ناشی از بار خردکننده نقش مهمی در بازداشت گالن و کالکوپیریت در امر شناورسازی دارد. مشاهده شد که ذرات ریز گالن و کالکوپیریت (ابعاد کوچکتر از ۱۰ میکرون) نسبت به ذراتی با محدوده ابعادی ۵۳-۱۰ میکرون بیشتر تحت تأثیر گونه‌های اکسیدی آهن ناشی از بار خردکننده می‌باشد و شرایط نرم‌کنی تأثیر بارزی بر شناورسازی گالن نسبت به شناورسازی کالکوپیریت دارد [۱۱]. اندرکنش گالوانیکی بین موادمعدنی سولفیدی و بار خردکننده فولادی منجر به افزایش غلظت آهن، کاهش غلظت اکسیژن محلول و تشکیل هیدروکسیدهای آهن در سطح ماده معدنی می‌شود که این تغییرات برای شناورشدن ماده‌معدنی مضر است. گلوله‌های کروم‌دار به علت محدودکردن تشکیل هیدروکسیدهای موجود در پالپ عملکرد شناورسازی را بهبود می‌بخشد. استفاده از آسیای خودشکن برای نرم‌کنی سولفیدمس بجای آسیاهای معمول (بارخردکننده‌ی گلوله‌ای و میله‌ای)، منجر به بهبود بازیابی در شناورسازی شده است [۱۲]. پیریت در شرایط نرم‌کنی تر با بارخردکننده، منجر به تولید H_2O_2 می‌شود که این عامل شیمیایی باعث کاهش بازیابی شناورسازی می‌شود.

www.SID.ir

Archive of SID

بارخردکننده فولاد نرم نسبت به فولاد ضدزنگ مقدار بیشتری H_2O_2 تولید می‌کند [۱۳].

۲-مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد معدنی

نمونه گالن و پیریت به ترتیب از معدن نخلک نایین، و قلعه زری بیرجند تهیه شده است که به وسیله دستگاه XRF آنالیز شده و ترکیب آنها در جدول ۲ آمده است. بر روی نمونه‌ها هیچ‌گونه عملیات پرعیارسازی انجام نگرفته است. این نمونه‌ها توسط سنگ شکن غلطکی خرد شده و با آنالیز سرندی محدوده ابعادی ۳/۲- ۰/۶+ میلی‌متر جمع آوری شد. نمونه‌های خرد شده در کیسه‌های پلی‌اتیلن بسته‌بندی شد.

به منظور تعیین اندرکنش گالوانیکی بین بار خرد کننده و گالن در محیط آسیا از پنج نوع گلوله جهت آسیا کردن گالن استفاده شد که شامل فولاد نرم، چدن، کروم ۱۰٪، کروم ۲۰٪ و سرامیکی می‌باشد که آنالیز شیمیایی این گلوله‌ها در جدول ۳ آمده است.

برای تعیین اندرکنش گالوانیکی بین دو کانی گالن و پیریت در محیط فلوتاسیون از بار خرد کننده سرامیکی استفاده شد. علت انتخاب گلوله سرامیکی برای آسیاکنی عدم ایجاد جریان گالوانیکی بین این نوع بار خرد کننده و کانی‌های گالن و پیریت می‌باشد.

از محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) برای تنظیم pH و محلول اتیلن دی‌آمین ترا استیک اسید (EDTA) برای استخراج EDTA استفاده شد. در تمامی آزمایشات از آب مقطر استفاده گردید.

جدول ۲: ترکیب شیمیایی نمونه‌های گالن و پیریت

کانی	MgO	SiO_2	S	CaO	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Al_2O_3	BaO
گالن	۲/۰۶	۸/۴	۲۲/۶	۱/۵۸	۰/۰۳	۰/۳۵	۰/۰۳	۰/۴۲	۵۶/۸	۰/۸۵	۶/۸۸
پیریت	۱/۴۶	۱۵/۳	۴۰/۹	۱/۴۵	۰/۱۰	۳۵/۸	۱/۵	-	-	۳/۴۹	-

جدول ۳: آنالیز شیمیایی ترکیب بار خردکننده

نوع بار خرد کننده	کروم (٪)	سیلیس (٪)	منگنز (٪)	کربن (٪)	آهن (٪)	آلومینیوم (٪)	سدیم (٪)
فولاد نرم	۱	۱/۱	۰/۸	۳/۵	۹۳/۶	-	-
چدن	-	۰/۸	۲/۲	۴	۹۳	-	-
۱۰ درصد کروم	۱۰	۱/۱	۰/۸	۲/۵	۸۵/۶	-	-
۲۰ درصد کروم	۲۰	۱/۱	۰/۸	۲/۵	۷۵/۶	-	-
سرامیکی	-	۳/۵	-	-	-	۹۶/۴	۰/۱

www.SID.ir

Archive of SID

۲-۲- آسیاکنی

۲-۲-۱- اندرکنش گالوانیکی بین گالن – بار خرد کننده

۳۰۰ گرم از نمونه گالن را با ۱ لیتر آب مخلوط کرده و با ۳ کیلوگرم گلوله (فولاد نرم، چدن، ۱۰٪ کروم، ۲۰٪ کروم و سرامیکی) در آسیا (دنور) به مدت ۱۵ دقیقه آسیا شد. ۹۰٪ ابعاد ذرات به زیر ۱۰۰ میکرون رسید. در حین آسیا کردن pH پالپ با افزودن محلول هیدروکسید سدیم در ۹ تنظیم شد. دلیل این امر، ایجاد محیط قلیایی و کاهش شرایط اکسیداسیون در محیط آسیا بود. پس از اتمام آسیا کردن، نمونه‌هایی از آسیا برای انجام آزمایش استخراج EDTA جمع آوری شد.

۲-۲-۲- اندرکنش گالوانیکی بین گالن – پیریت

۳۰۰ گرم از نمونه گالن و پیریت را به صورت جداگانه با ۱ لیتر آب مخلوط کرده و با ۳ کیلوگرم گلوله سرامیکی در آسیای سرامیکی به مدت ۱۵ دقیقه آسیا شد. نمونه‌های خرد شده آنالیز سرندی شده و ذرات ریزتر از ۱۰۰ میکرون جمع آوری شدند. در حین آسیا کردن pH پالپ با افزودن محلول هیدروکسید سدیم در ۹ تنظیم شد. پس از اتمام آسیا کردن، نمونه‌هایی برای انجام آزمایشات شناورسازی، آماده‌سازی شدند.

۲-۳- طیف نگاری فوتوالکترونی پرتو X (XPS)

طیف نگاری فتوالکترونی اشعه X برای تعیین ترکیب شیمیایی و حالت پیوند در لایه‌های نزدیک یک سطح نمونه، کاملاً مناسب است. سیستم XPS مورد استفاده در این مطالعه که در دانشگاه صنعتی شریف موجود می‌باشد، متشکل از یک منبع پرتو X با هدف Al با انرژی ۱۴۸۶/۶ الکترون‌ولت و Mg با انرژی ۱۲۵۳/۶ الکترون‌ولت است.

۲-۴- روش استخراج EDTA

۲-۴-۱- استخراج گونه‌های اکسیدی آهن از نمونه خروجی آسیا

روش استخراج EDTA برای تعیین مقدار گونه‌های اکسیدی آهن ناشی از بار خرد کننده و کانی‌ها بکار برده شد. pH محلول ۰/۱ مولار نمک دی‌سدیم اتیلن دی‌آمین ترا استیک اسید (EDTA) با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم در مقدار ۷/۵ تنظیم شد. دلیل آن ایجاد محیطی خنثی در حین آزمایش بود. به منظور آماده‌سازی محلول EDTA این محلول به صورت پیوسته بیش از دو ساعت با گاز نیتروژن هوادهی شد تا اکسیژن موجود در محلول از بین برود.

نمونه وزن شده از پالپ خروجی آسیا (حدود ۱۰ سی‌سی) به مدت ۱۰ دقیقه توسط نیتروژن هوادهی شد. سپس توسط فیلتر با منافذ ۰/۴۵ میکرون فیلتر شد. پس از آن کیک فیلتر را به بیش از ۱۰۰ سی‌سی از محلول آماده شده EDTA اضافه شد، در حالی‌که گاز نیتروژن در ظرفی که این محلول به صورت مغناطیسی همزده می‌شد، دمیده شد. سپس این کیک فیلتر به مدت ۱۰ دقیقه در حالی‌که نیتروژن به طور مداوم در آن دمیده می‌شود، توسط محلول EDTA لیچ شد. در نهایت پالپ استخراج شده توسط EDTA با فیلتر ۰/۴۵ میکرونی فیلتر شد. این دو محلول فیلتر شده توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) آنالیز شد.

مقدار کلی یون فلزی قابل استخراج توسط EDTA از قبیل آهن برابر با مقدار یون فلزی آزاد در فاز آبی به همراه مقدار یون فلزی قابل استخراج توسط EDTA در فاز جامد می‌باشد[۵].

۲-۴-۲- استخراج گونه‌های سرب و آهن از سطح پیریت و گالن

به منظور بررسی اندرکنش بین گالن و پیریت در سلول فلوتاسیون از روش استخراج EDTA استفاده شد. به این منظور پالپ درون سلول با نسبت‌های مختلف گالن و پیریت به مدت ۱۰ دقیقه با اتمسفرهای هوا و نیتروژن آماده‌سازی شده و سپس استخراج یون‌های آهن و سرب از سطح کانی‌های گالن و پیریت انجام گرفت. برای این منظور از دو فراکسیون مختلف ابعادی استفاده شد تا به راحتی و به روش فیزیکی بتوان نمونه‌های گالن و پیریت را پس از آماده‌سازی جهت انجام آزمایشات، از یکدیگر جداسازی کرد. لذا از فراکسیون ابعادی ۷۵+ تا ۱۵۰- میکرون پیریت و ۴۴+ تا ۷۵- میکرون گالن استفاده شد.

www.SID.ir

Archive of SID

نسبت‌های مختلف گالن و پیریت استفاده شده شامل گالن به تنهایی، پیریت به تنهایی، مخلوط ۲۰٪ گالن و ۸۰٪ پیریت (نسبت گالن و پیریت ۴:۱)، مخلوط ۵۰٪ گالن و ۵۰٪ پیریت (نسبت گالن و پیریت ۱:۱) و مخلوط ۸۰٪ گالن و ۲۰٪ پیریت (نسبت گالن و پیریت ۱:۴) بود. پس از عملیات آماده‌سازی، گالن و پیریت از یکدیگر جدا شده و توسط محلول EDTA عملیات استخراج یون‌های آهن و سرب مشابه استخراج یون آهن از پالپ خروجی آسیا، از سطح آنها انجام گرفت.

۲-۵- شناورسازی

در آزمایش شناورسازی سدیم ایزوپروپیل گزنتات (SIPX) و متیل ایزوبوتیل کربونیل (MIBC) AR grade به عنوان کلکتور و کفساز در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت و برای تنظیم pH از محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) استفاده شد. در تمامی آزمایشات از آب مقطر استفاده گردید. مخلوط گالن و پیریت نرم شده به سلول فلوتاسیون (دنور) ۱ لیتری منتقل شده و با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید در pH برابر با ۹ تنظیم و کلکتور و کفساز (به ترتیب ۲۰۰ و ۱۰ گرم بر تن) در مدت ۴ دقیقه آماده سازی اضافه شد. پس از زمان-های تجمعی ۰/۵، ۲، ۴ و ۸ دقیقه با نرخ هوادهی ۴ لیتر بر دقیقه، کنسانتره‌ها جمع آوری گردید. کف حاصل از شناورسازی هر ۱۰ ثانیه جمع‌آوری شد.

۳- نتایج

۳-۱- نتایج اندرکنش بین گالن – بار خردکننده

۳-۱-۱- نتایج اندرکنش بین گالن – بار خرد کننده به روش استخراج EDTA

در اندرکنش گالوانیکی بین بار خردکننده و گالن، بار خردکننده که دارای پتانسیل آزاد کمتری می‌باشد، به عنوان آند عمل کرده و واکنش اکسیداسیون (انحلال سطحی) در سطح آن صورت می‌گیرد. از طرفی کانی گالن که دارای پتانسیل آزاد بیشتری دارد، نقش کاتد را داشته و واکنش احیای اکسیژن در سطح آن صورت می‌گیرد. اندرکنش گالوانیکی منجر به تولید اکسید و هیدروکسیدهای آهن در سطح کانی گالن خواهد شد که بسیار آب‌پذیرند و مشکلاتی برای مراحل بعدی فرایند به همراه خواهد داشت.

اکسیداسیون بار خردکننده فولادی در اندرکنش گالوانیکی مانع خوداکسایی سولفیدها می‌شود و در نهایت، با تشکیل هیدروکسید آهن در سطح کانی سولفیدی تأثیر منفی بر شناورسازی آن دارد.

جدول ۴، تأثیر شرایط آسیاکنی با گلوله‌های مختلف بر مقدار آهن موجود در سطح نمونه گالن که توسط EDTA استخراج شده است را نشان می‌دهد. قبل از آزمایش استخراج EDTA هیچ‌گونه آهنی در محلول مشاهده نشد، ولی پس از استخراج EDTA مقادیری از آهن در محلول مشاهده شد که به اکسیدهای آهن موجود در سطح گالن ناشی از نرم‌کنی وابسته است. همان‌طور که نشان داده شده است، گلوله فولادی نرم دارای بیشترین مقدار آهن استخراج شده و در نتیجه خوردگی مربوط به آن بیشترین مقدار است و گلوله سرامیکی دارای کمترین مقدار آهن استخراج شده بوده و در نتیجه خوردگی مربوط به آن دارای کمترین مقدار است.

جدول (۴): تأثیر نوع بار خرد کننده بر مقدار آهن استخراج شده به روش EDTA

نوع بار خرد کننده	مقدار آهن استخراج شده (ppm)
فولاد نرم	۵
چدن	۲/۴
۱۰ درصد کروم	۱
۲۰ درصد کروم	۰/۵
سرامیکی	۰

۳-۱-۲- نتایج اندرکنش بین گالن – بارخردکننده به روش XPS

نمونه‌های خروجی از آسیا برای تعیین گونه‌های موجود بر سطح گالن و غلظت اتمی آنها توسط XPS آنالیز شد (جدول ۵). طیف‌های O1s، Fe2p، S2p و Pb4f آنالیز XPS برای سطح گالن پس از عملیات نرم‌کنی با گلوله‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به این طیف‌ها غلظت اتمی عناصر را می‌توان بدست آورد. موقعیت پیک‌های ۷۱۲ و ۷۲۶ الکترون‌ولت که

www.SID.ir

Archive of SID

برای Fe2p نشان داده شده است، مشخصه‌ی وجود هیدورکسید آهن(III) در سطح گالن می‌باشد. در طیف S2p پیک ۱۶۰/۵ الکترون‌ولت به سولفید سرب (گالن) ارتباط دارد و پیک‌های ۱۶۴/۲ و ۱۶۸/۸ الکترون‌ولت به ترتیب به حضور گوگرد عنصری و سولفات دلالت دارند. در طیف Pb4f انرژی پیوند ۱۳۷/۴ الکترون‌ولت مربوط به سولفید سرب است. پیک ۱۳۸/۶ به هیدروکسید سرب یا سولفات سرب نسبت داده شد. در pH برابر با ۹ به علت قابلیت انحلال کمتر گالن، هیدروکسید گالن به گونه‌های اکسیداسیون سرب موجود در سطح گالن وابسته است. در طیف O1s در پیک ۵۳۱/۵ الکترون‌ولت ترکیبی مشاهده شد که به ترکیب‌های هیدروکسیدی نسبت داده شد.

همانطور که در جدول ۵ نشان داده شده است، اختلاف قابل توجهی در غلظت آهن در شرایط مختلف وجود دارد و مقدار آن از ۱۲,۱ درصد برای بار خردکننده فولاد نرم تا ۶,۶ درصد برای گلوله‌های ۲۰ درصد کروم کاهش یافته است. این داده ها مبین آن است که آهن موجود در سطح، به صورت گونه‌های اکسی‌هیدروکسید بوده و با تغییر نوع بارخردکننده از فولاد نرم تا ۲۰ درصد کروم، غلظت سطحی این گونه ها کاهش یافته و سطح در معرض سولفید سرب را افزایش می‌دهد. این یافته ها با داده های حاصل از روش استخراج EDTA (جدول ۴) مطابقت دارد.

گلوله‌های فولادی به‌دلیل خوردگی مقداری آهن تولید می‌کنند. سلول گالوانیک شامل کاهش اکسیژن در سطح گالن می‌باشد و در نهایت یون هیدروکسید ایجاد شده با یون‌های آهن حاصل از خوردگی فولاد واکنش داده و یک لایه هیدروکسید آهن تشکیل می‌دهند و همچنین این یون‌های آهن با سولفور گالن که به‌دلیل فعل و انفعال‌های شیمیایی به سولفات تبدیل شده است، که این سولفات در طیف‌های XPS مشاهده شده است، با آهن و هیدروکسید موجود در محیط واکنش داده و یک لایه سولفات هیدروکسید آهن در سطح گالن تشکیل می‌دهد [14]. برخی از محققین، وجود این ترکیبات سطحی (گونه هیدروکسیدی) را در سطح نمونه ماده معدنی را پس از اندرکنش گالوانیکی بین بار خردکننده و ماده معدنی تأیید کرده‌اند و این ترکیبات منجر به کاهش سطح در معرض ماده معدنی سولفیدی شده است [۵، ۱۵، ۱۶].

$$PbS \rightarrow Pb^{2+} + S \quad (۳)$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (۴)$$

$$Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \ , \ Fe(OH)SO_4 \quad (۵)$$

۳-۲- نتایج اندرکنش بین گالن – پیریت به روش استخراج EDTA

جدول ۶، تأثیر شرایط آماده‌سازی با نسبت‌های مختلف گالن و پیریت را بر مقدار آهن و سرب استخراج شده از سطح گالن و پیریت، نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، با افزایش مقدار پیریت، جریان گالوانیکی بین گالن و پیریت افزایش یافته و میزان آهن استخراج شده از سطح گالن افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش درصد گالن موجود در مخلوط دو کانی، میزان یون سرب استخراج شده از سطح پیریت افزایش پیدا می‌کند (شکل ۲).

همانطور که در جدول ۶ نشان داده شده است، در نتیجه تماس پیریت با گالن، غلظت گونه‌های سرب در سطح پیریت افزایش می‌یابد. در اتمسفر هوا، سرب استخراج شده از پیریت (برای مخلوط پیریت و ۲۰ درصد گالن) (ppm) ۱۰ بوده که کمتر از مقادیر بدست آمده برای مخلوط گالن و پیریت در اتمسفر نیتروژن (ppm ۱۸) است. بنابراین تماس گالوانیکی در حضور اکسیژن محلول اجازه فعالسازی به پیریت را نمی‌دهد و وقتی در حضور نیتروژن، تماس ضعیف شود (تخلیه کاتدیک اکسیژن حذف می‌شود)، غلظت سرب در سطح پیریت افزایش می‌یابد. با استفاده از نیتروژن، تماس گالوانیکی تضعیف می‌شود، پیریت در اثر تماس با گالن مشابه پیریت تنها رفتار و کمپلکس کمپلکس هیدروکسیدی سرب در سطح آن جذب می‌شود.

اکسیژن محلول پارامتری است که بر روی خاصیت انتخابی و بازیابی مؤثر بوده و کاهش غلظت اکسیژن محلول با استفاده از اتمسفر نیتروژن، اندرکنش گالوانیکی بین گالن و پیریت را کاهش می‌دهد. در حضور اکسیژن تماس گالوانیکی گالن-پیریت اکسیداسیون گالن را تقویت کرده و منجر به آزاد شدن

www.SID.ir

Archive of SID

یون‌های سرب در محلول و نهایتاً جذب آن بصورت گونه‌های هیدرولیز سرب در سطح پیریت می‌شود [۱۷].

در محدوده ابعاد ذرات ۷۵- تا ۴۴+ میکرون مشاهده شد با افزایش مقدار پیریت در مخلوط دو کانی گالن و پیریت، مقدار گونه‌های هیدروکسیدی آهن در سطح گالن افزایش یافته و در نهایت مقدار آهن قابل استخراج توسط EDTA افزایش یافته است. همچنین در حضور اتمسفر نیتروژن بدلیل کاهش اکسیژن محلول در پالپ مقدار این گونه‌های آهن کاهش یافته است.

جدول ۵: گونه‌های سطحی و غلظت اتمی آنها (٪) در سطح گالن که توسط آنالیز XPS اندازه‌گیری شده است.

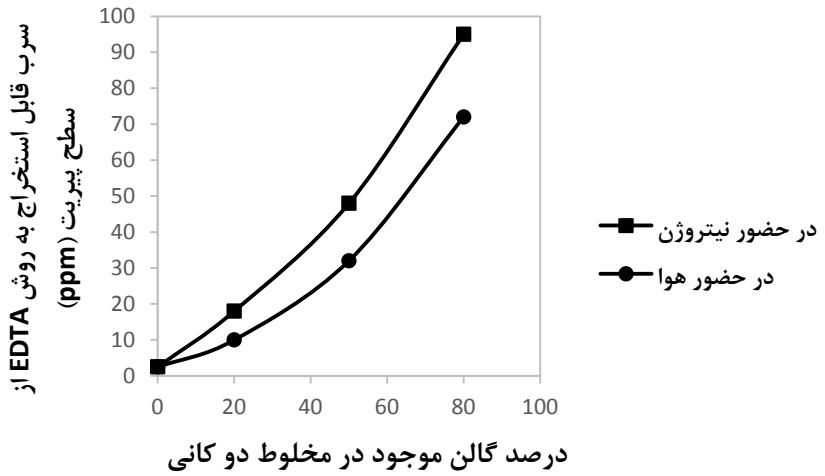
گونه‌های موجود بر روی سطح گالن	انرژی پیوند (eV)	غلظت اتمی عناصر (٪)			
		فولاد نرم	چدن	۱۰٪ کروم	۲۰٪ کروم
Fe2p	۷۱۲، ۷۲۶	۱۲/۱	۸/۱	۷/۳	۶/۹
S2p	۱۶۰/۵، ۱۶۴/۲ و ۱۶۸/۸	۱۱/۷	۲۰/۴	۲۲/۷	۲۴/۱
Pb4f	۱۳۷/۴ و ۱۳۸/۶	۷/۲	۱۱/۴	۱۰/۲	۱۳/۶
O1s	۵۳۱/۵	۶۹	۶۰/۱	۵۹/۸	۵۵/۴

جدول ۶: یون‌های سرب و آهن استخراج شده از سطح گالن و پیریت به وسیله استخراج EDTA

کانی	شرایط	یون‌های استخراج شده به روش EDTA (ppm)			
		Fe		Pb	
		هوا	نیتروژن	هوا	نیتروژن
پیریت (۱۵۰- تا ۷۵+ میکرون)	پیریت تنها	۵	۵	۲/۵	۲/۵
	پیریت و ۲۰ درصد گالن	۴/۲	۴	۱۰	۱۸
	پیریت و ۵۰ درصد گالن	۳/۵	۲/۵	۳۲	۴۸
	پیریت و ۸۰ درصد گالن	۱/۶	۱	۷۲	۹۵
گالن (۷۵- تا ۴۴+ میکرون)	گالن تنها	<۰/۵	<۰/۵	۲۰۷/۵	۲۱۶
	گالن و ۲۰ درصد پیریت	۰/۵	<۰/۵	۱۸۱/۲	۲۰۵/۵
	گالن و ۵۰ درصد پیریت	۰/۸	۰/۷	۱۵۰	۱۷۰
	گالن و ۸۰ درصد پیریت	۰/۹	۰/۶	۱۱۰	۱۲۰/۵

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲: میزان سرب قابل استخراج از سطح پیریت در تماس با گالن از طریق آزمایش استخراج EDTA

۳-۳- بررسی تأثیر حضور پیریت در شناورسازی گالن

نتایج شناورسازی گالن در مخلوطی از دو کانی با نسبت‌های مختلف گالن و پیریت (۱:۴، ۱:۱ و ۴:۱) و در حضور اتمسفر هوا، در شکل ۳ نشان داده شده است. تماس بین یک سطح کاتدیک (گیرنده الکترون) و یک سطح آندیک (دهنده الکترون) منجر به ایجاد یک سلول گالوانیکی می‌شود. پالپ معدنی محتوی دو کانی گالن و پیریت می‌باشد که هر یک دارای فعالیت الکتروشیمیایی متفاوتی می‌باشند. در ترکیب دو کانی سولفیدی، آنکه دارای پتانسیل آزاد بیشتری است، به عنوان کاتد و کانی با پتانسیل آزاد کمتر کانی فعال بوده و به عنوان آند عمل می‌کند. لذا در نیم واکنش آندی اکسیداسیون کانی با پتانسیل کمتر انجام می‌شود (واکنش (۶)) و احیای اکسیژن نیز توسط نیم واکنش کاتدی در سطح کانی با پتانسیل بیشتر اتفاق می‌افتد (واکنش (۷)) [۱۷].

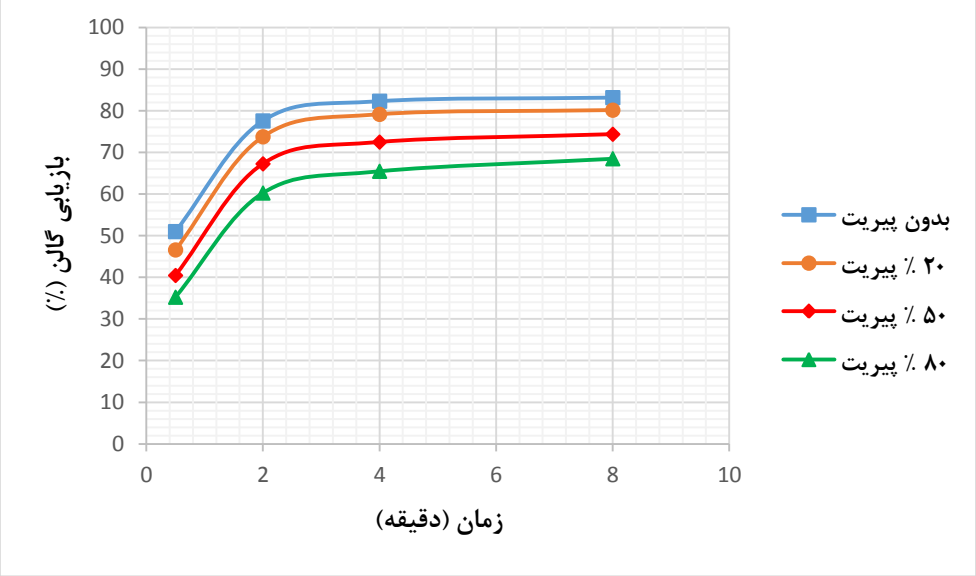
$$MeS = Me^{2+} + S^0 + 2e^- \quad (6)$$

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- = 2OH^- \quad (7)$$

در نتیجه تماس پیریت، قابلیت شناورسازی گالن در مقایسه با وقتی گالن تنها باشد، کمی کاهش می یابد. کاهش قابلیت شناورسازی کانی فعال گالن در حضور کانی نجیب یا غیر فعال‌تر پیریت به اندرکنش گالوانیکی ناشی از تماس بین دو کانی نسبت داده می‌شود. تأثیر تماس گالوانیکی به افزایش انحلال کانی فعال مربوط بوده و از طرفی هیدرولیز یون‌های فلزی با تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسیدی ترسیب یافته، در سطح کانی جذب شده و سطح را آب‌پذیر می‌سازد. همانطور که مشخص است با افزایش درصد پیریت در مخلوط دو کانی به دلیل پتانسیل آزاد بالاتر پیریت نسبت به گالن، اندرکنش گالوانیکی قوی‌تر ایجاد شده و بازیابی گالن را کاهش می‌دهد که با نتایج بدست آمده از استخراج EDTA (جدول ۶) نیز مطابقت دارد. نتایج استخراج EDTA، افزایش غلظت گونه‌های آهن در سطح گالن در نتیجه تماس گالوانیکی با گالن را نشان می‌دهد. گونه‌های آهن جذب شده در سطح گالن در اتصال کلکتور به کانی گالن اختلال ایجاد می‌کند و بازیابی شناورسازی را کاهش می‌دهد. اندرکنش گالوانیکی بین این دو کانی منجر به انحلال آندی و اکسیداسیون گالن (بدلیل پتانسیل آزاد کمتر نسبت به پیریت) می‌گردد و با افزایش درصد پیریت اندرکنش گالوانیکی قوی‌تر شده و بازیابی گالن کاهش پیدا می‌کند.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳: نمودار بازیابی مربوط به شناورسازی گالن مخلوط با پیریت

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه بررسی اندرکنش گالوانیکی بین گالن – بار خرد کننده در محیط آسیا و گالن – پیریت در محیط شناورسازی مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج نشان داد (جدول‌های ۴ و ۵) که محیط آسیا تأثیر مهمی در میزان گونه‌های اکسید آهن ناشی از خوردگی گلوله‌ها دارد. بار خردکننده فولادی در ارتباط با گالن به دلیل پتانسیل آزاد بیشتر به صورت آند عمل می کنند و هنگام تماس، الکترون ها از فولاد به گالن منتقل می شوند. در نتیجه، بار خردکننده به سرعت خورده می شود و الکترون های اضافی منجر به کاهش اکسیژن محلول در فصل مشترک آب و گالن شده و پس از واکنش با آب، یون های هیدروکسیل را تولید می کند. حضور یون های هیدروکسیل نزدیک به سطح گالن منجر به تسریع تفکیک سطح گالن شده و پوشش پایداری از هیدروکسید فلزی را در سطح تشکیل خواهد داد. گلوله فولاد نرم بیشترین گونه اکسیدی آهن را تولید می‌کند، در حالی‌که گلوله کروم‌دار به علت خوردگی کمتر، گونه‌های اکسیدی آهن کمتری را تولید کرده و گلوله سرامیکی به علت عدم ایجاد جریان گالوانیکی بین کانی و بار خرد کننده هیچ‌گونه اکسید آهنی را تولید نمی‌کند. با بررسی گونه‌های سطحی و غلظت اتمی عناصر در سطح گالن که توسط آنالیز XPS بدست آمد، مقدار هیدروکسید آهن در سطح گالن برای نمونه نرم شده توسط گلوله فولاد نرم و گلوله ۲۰٪ کروم به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقدار بوده است که این نتایج با نتایج بدست آمده از استخراج EDTA مطابقت دارد. همچنین این لایه هیدروکسید آهن با سولفور گالن که به دلیل فعل و انفعال‌های شیمیایی به سولفات تبدیل شده است، واکنش داده و یک لایه سولفات هیدروکسید آهن در سطح گالن در سطح گالن تشکیل می دهد.

در مورد اندرکنش بین دو کانی گالن و پیریت، با توجه به واکنش‌های اکسایش – کاهش، گالن به علت پتانسیل آزاد کمتر آند و واکنش اکسایش روی سطح آن اتفاق می‌افتد و پیریت به علت پتانسیل آزاد بیشتر کاتد و واکنش احیای اکسیژن روی سطح پیریت انجام می‌شود و در نهایت منجر به تشکیل هیدروکسید سرب روی سطح پیریت و فعال‌سازی آن می‌شود. مشاهده شد، زمانی‌که مقدار بیشتری پیریت در مخلوطی از دو کانی وجود داشته باشد، میزان اندرکنش گالوانیکی بین پیریت و گالن افزایش یافته و مقدار اکسید آهن بیشتری را می‌توان توسط EDTA از سطح گالن استخراج کرد. همچنین با افزایش درصد گالن موجود در مخلوط دو کانی،

www.SID.ir

Archive of SID

درصد سرب جذب شده در سطح پیریت افزایش یافت (شکل ۲).

بازیابی گالن در حضور پیریت به دلیل اندرکنش گالوانیکی بین این دو کانی کاهش پیدا می‌کند که پتانسیل آزاد کمتر گالن نسبت به پیریت سبب انحلال آندی و اکسیداسیون گالن می-گردد و با افزایش درصد پیریت این کاهش بازیابی افزایش پیدا می‌کند.

مراجع

[۱] رضایی، بهرام؛ ۱۳۹۱؛ **پدیده‌های اندرکنش در فرآوری مواد معدنی**؛ جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیر کبیر، تهران، ص ۱ .

[۲] Subrahmaniam, T.V; Forssberg, K.S.E; 1993 "*Mineral solution-interface chemistry in minerals engineering*", minerals Engineering, Vol. 6, p.p. 439-454.

[۳] Ng' andu; D.E.; 2001 "*The effect of underground mine water on performance of the Mufulira flotation process*", The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, p.p. 367-380.

[۴] Gouzhi Huang; Steohen Grano; 2006 "*Galvanic interaction between grinding media and arsenopirite and its effect on flotation, Part I. Quantifying galvanic interaction during grinding*", Int. J. Miner. Processing, Vol. 78, p.p. 182-197.

[۵] Peng, Y; Grano, S; Fornasiero, D; Ralston, J; 2003 "*Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite*", Int. J. Miner. Process, Vol. ۷۰, p.p. ۶۷-۸۲.

[۶] Gu Guo-hua; DAI jing-ping; WANG Hui; QIU Guan-Zhou; 2004 "*Galvanic coupling and its effect on origin potentiall flotation system of sulifide minerals*", j. cent. South univ. Technol., Vol. 11, p.p. 275-279.

[۷] Nakazawa, H. & Iwasaki, I.; 1985; "*Effect of Pyrite-pyrrhotite contact on their floatabilities*", Minerals and Metallurgical Processing, 2, 206.

[۸] P.l. Harris; 1988 "Reagents in Mineral Technology"(Eds. P. Somasundaran and B. M. Moudgil). Marcel Dekker: New York. Ch11, p. p. 371–384.

[9] Gouzhi Huang, Steohen Grano, 2005 "*Galvanic interaction of grinding media with pyrite and its effect on flotation*", Minerals Engineering, Vol. 18, p.p. 1152-1163.

[۱۰] Y. Peng; S. Grano; 2010, "Effect of grinding media on the activation of pyrite flotation", *Mineral Engineering 23*, p. p. 600-605.

[۱۱] Y. Peng; S. Grano; 2010 "Effect of iron contamination from grinding media on the flotation of sulphide minerals of different particle size", *Int. J. Miner. Process. 97*, p. p. 1-6.

[۱۲] W. J. Bruckard; G. J. Sparrow; J. T. Woodcock; 2011 "A review of the grinding environment on the flotation of copper sulphides", Int. J. Miner. Procss. 100, p.p. 1-13.

[۱۳] A. J. Nooshabadi, Anna-Carin Larsson, Hanumantha Rao Kota ; 2013 ''Formation of hydrogen peroxide by pyrite and its influence on flotation'',Mineral Engineering 49, p.p. 128-134.

[۱۴] Y. Hu, W. Sun, D. Wang: 2009 : "Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals" , springer, p.p. 16-20.

[15] Peng, Y; Grano, S; Fornasiero, D; Ralston, J; 2003 "Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite", Int. J. Miner. Process, Vol. 69, p.p. 87-100.

[16] C. J. Greet, 2008, "The The significance of grinding environment on the flotation of UG2 ores", Third International Platinum Conference 'Platinum in Transformation', The Southern Aferican Institue of Mining and Metallurgy, p.p. 1-8.

[17] E. T. Pecina-Trevino, A. Uribe-Salas, F. Nava-Alonso; 2003, "Effect of dissolved oxygen and galvanic contact on the floatability of galena and pyrite with Aerophine 3418A", Minerals Engineering 16 (2003) 359–367.

www.SID.ir