

بررسی اندرکنش‌های الکتروشیمیایی در جداسازی پیروتیت از منیتیت در حضور پیریت و یون فرو

علی رجبی خانقاهی^۱، شاهین مصراوغلی^{۱*}، معصومه کردپر بجائی^۱، سید ضیاءالدین شفائی تنکابنی^۲

۱- گروه مهندسی معدن، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۲- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده

همراهی پیروتیت و پیریت در کنسانتره سنگ آهن منیتیتی و جداسازی همزمان آنها به روش فلوتاسیون معکوس جهت کاهش گوگرد به زیر ۰/۱ درصد وزنی در کنسانتره، مشکلی است که با توجه به سولفیدی بودن این کانی‌ها، نیاز به بررسی‌های الکتروشیمیایی دارد. در این تحقیق، ابتدا مطالعات ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی اندرکنش‌های الکتروشیمیایی بین دو کانی پیروتیت و منیتیت در حضور پیریت، یون فرو و سدیم ایزوپروپیل گزنتات (SIPX) صورت گرفته است. بر اساس نتایج این مطالعات، عدم تشکیل دی‌گزنتوزن به میزان مطلوب بر روی الکتروود پیروتیت، شناورسازی نامناسب پیروتیت در شرایط فلوتاسیون سنتی (pH نزدیک به ۷ و پتانسیل آزاد پالپ) را توجیه نموده است. کنترل پتانسیل اکسیداسیون-احیای (Eh) پالپ، جهت دستیابی به بهترین میزان کاهش گوگرد، مورد استفاده قرار گرفته است. با انجام آزمایش‌های فلوتاسیون در پتانسیل‌های اکسیداسیون-کاهش مختلف پالپ و pH نزدیک به شرایط خنثی، بهترین نتیجه در کاهش درصد گوگرد کل، یعنی بالاترین میزان شناوری همزمان پیروتیت و پیریت در پالپی با پتانسیل ۲۵۰ تا ۳۲۰ میلی‌ولت در مقیاس (Ag-AgCl)، عدم حضور یون فرو، اندازه ذرات منیتیت با ۸۰ درصد عبوری زیر ۷۴ میکرون، ۱/۵ گرم بر لیتر کلکتور گزنتات، زمان آماده‌سازی ۷ دقیقه‌ای و pH برابر ۶ بدست آمده است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۸ مرداد ۱۴۰۲

دریافت پس از اصلاح: ۲۵ بهمن ۱۴۰۲

پذیرش نهایی: ۱۲۵ اسفند ۱۴۰۲

کلمات کلیدی:

اندرکنش الکتروشیمیایی

پیروتیت

منیتیت

پیریت

فلوتاسیون

پتانسیل اکسیداسیون-احیاء

* عهده دار مکاتبات

s.mesroghli@srbiau.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

چسبیده و تا سلول فلوتاسیون، منیتیت را همراهی می‌کنند، در حالیکه پیروتیت‌های هگزاگونال غیر مغناطیسی هستند و در مراحل اولیه از کنسانتره جدا می‌شوند [۹]. پیروتیت برخلاف بسیاری از سولفیدهای دیگر مثل پیریت، کالکوپیریت یا گالن که نیمه‌رسانا هستند یک رسانای فلزی است و به عنوان یک کانی فعال شناخته شده است و به شدت مستعد اکسیداسیون است که می‌تواند برای فلوتاسیون مضر باشد [۱۰].

به طور کلی، پیروتیت به راحتی در فرآیند استخراج، خردایش، آسیا و فلوتاسیون تا حدی اکسید می‌شود. بنابراین بازیابی پیروتیت با استفاده از کلکتورهای گزینش به آسانی صورت نمی‌گیرد [۱۱].

به دلیل استفاده از جداکننده‌های مغناطیسی شدت پایین تر^۶ در چند مرحله در کارخانه، در عمل پیروتیت منوکلینیک (مغناطیسی) مانند منیتیت، جذب دستگاه جداکننده مغناطیسی شده و تا مرحله فلوتاسیون نیز آن را همراهی می‌کند. بنابراین در تحقیق پیش رو از این نوع پیروتیت استفاده شده است.

هنگامی که ذرات پیروتیت در طی فلوتاسیون در تماس یا مرتبط با ذرات پیریت هستند، بازیابی پیروتیت بهبود می‌یابد. این پدیده به تغییر در احیای اکسیژن از محل‌های روی پیروتیت به پیریت نسبت داده می‌شود که در نتیجه باعث کاهش هیدروکسید آهن تشکیل شده روی پیروتیت و ارتقای قابلیت شناورسازی آن می‌گردد. برعکس، تغییر مکان‌های کاهش اکسیژن باعث ایجاد اثرات نامطلوب بر روی شناورپذیری پیریتی می‌شود [۱۲].

در تحقیقی که توسط (مسلمی و همکاران، ۲۰۱۲) صورت گرفت، با بررسی اثر pH روی پتانسیل مدار باز و انجام آزمایش‌ها در pH های مختلف مشخص شد که با افزایش pH، پتانسیل مدار باز^۷ پیریت و پیروتیت کاهش می‌یابد. کاهش پتانسیل مدار باز پیریت و پیروتیت در اثر افزایش pH موجب تشکیل پوشش سطحی اکسیدها و یا هیدروکسیدها و همچنین جلوگیری از تبدیل گزینش به دی‌گزینش و در نتیجه کاهش قابلیت شناوری آنها در فرآیند فلوتاسیون می‌شود [۱۲].

کانی منیتیت^۱ به عنوان یکی از مهمترین منابع تامین کنسانتره سنگ آهن و در نهایت تولید فولاد خام^۲ همیشه مورد توجه بوده است [۱]. گوگرد به عنوان عنصر مزاحم در تمام طول زنجیره تولید فولاد به حساب می‌آید و منشاء این عنصر نیز همراهی کانی‌های سولفیدی به خصوص پیریت و پیروتیت با منیتیت است که با تولید گاز SO₂، موجب آلودگی محیط زیست و پایین آمدن کیفیت محصول می‌شود [۳،۲]. گوگردزایی منیتیت با گوگرد بالا دشوار است و به طور عمده در حذف پیروتیت مشکل وجود دارد [۵،۴]. اما همراهی منیتیت با پیروتیت^۳ و پیریت کار را بسیار دشوارتر هم می‌کند. فلوتاسیون معکوس، مهمترین روش جدایش کانی‌های سولفیدی از منیتیت و هماتیت به عنوان اصلی‌ترین کانی‌های آهن‌دار به شمار می‌آید [۶]. به دلیل خواص نیمه‌رسانایی کانی‌های سولفیدی، فرآیند جذب کلکتور بر روی این کانی‌ها از طریق الکتروشیمی و انتقال الکترون از کلکتور به کانی و در نهایت احیای اکسیژن صورت می‌پذیرد [۷]. مهمترین اندرکنش در فلوتاسیون کانی‌های سولفیدی اندرکنش گالوانیکی بین کانی و کلکتور گزینش است. بطوریکه کلکتور در نقش آند، اکسید شده و تبدیل به دی‌گزینش می‌شود و کانی سولفیدی در نقش کاتالیزور الکتروشیمیایی، الکترون را از کلکتور گرفته و به اکسیژن محلول در پالپ انتقال داده و اکسیژن در نقش کاتد، احیا شده و یون هیدروکسید تولید می‌کند [۸]. مشکل زمانی ایجاد می‌شود که دو یا چند کانی سولفیدی در پالپ وجود داشته باشد و به صورت انتخابی از همدیگر جدا شوند. حال اگر خواسته شود دو کانی سولفیدی مانند پیریت و پیروتیت همزمان شناور شده و از منیتیت جدا گردند، موضوع پیچیده‌تر می‌شود.

پیروتیت دارای ترکیبی غیر استوکیومتری است و می‌توان به صورت کلی Fe_{1-x}S نشان داد که میزان کمبود آهن (x) از صفر تا ۰/۲ در نمونه‌های طبیعی تغییر می‌کند. پیروتیت‌ها با کمبود آهن به شدت فری مغناطیس^۴ هستند. بنابراین پیروتیت‌ها با ساختار بلورین منوکلینیک مانند منیتیت به راحتی به جداکننده‌های مغناطیسی شدت پایین^۵ (LIMS)

¹- Magnetite

²-Pig Iron

³-Pyrrhotite

⁴-Ferrimagnetic

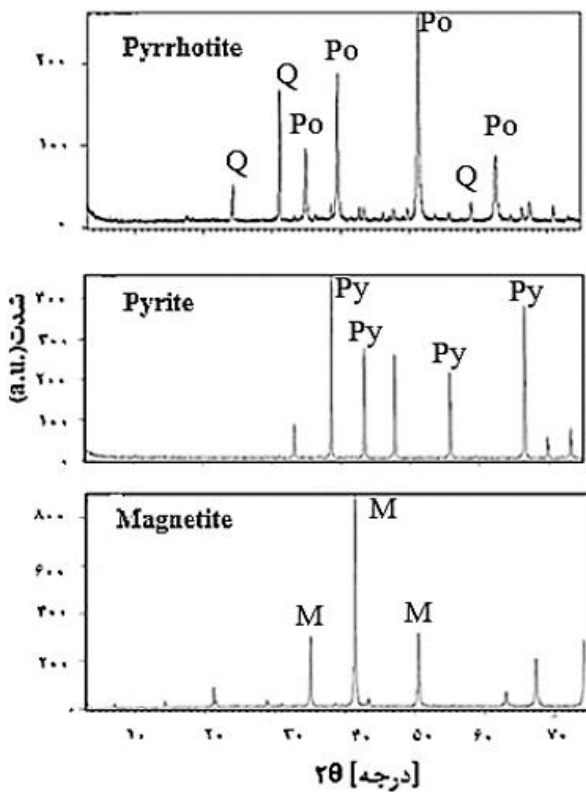
⁵-Low-Intensity Magnetic Separator

⁶- Wet LIMS

⁷- Open Circuit Potential(OCP)

مینی بر جدایش همزمان پیروتیت و پیریت از منیتیت آنهم در شرایط pH طبیعی، صورت نپذیرفته است.

به طور خلاصه سیستم فلوتاسیون پیروتیت بسیار پیچیده است که ناشی از تنوع در ترکیب و ساختار پیروتیت، اکسیداسیون، pH، Eh، کانی‌های در تماس یا مرتبط با آن و واکنش‌های فعال‌سازی می‌تواند باشد [۲۲]. شناخت الکتروشیمیایی اندرکنش‌های^{۱۱} بین کانی‌های سولفید آهن (پیریت و پیروتیت) با منیتیت و تاثیر آن بر شناورسازی همزمان پیروتیت و پیریت هدف این پژوهش است.



شکل ۱- گراف‌های مربوط به XRD سه نمونه پیروتیت، پیریت و منیتیت، وجود ناخالصی کوارتز (Q) همراه پیروتیت مشهود است.

۲- مواد و روشها

۲-۱- کانی‌ها

برای انجام تحقیق پیش رو، ابتدا نمونه‌های خالص از کانی‌های پیریت، پیروتیت (منوکلینیک) و منیتیت از آزمایشگاه کانی‌شناسی دانشگاه تهران تهیه شده است و سپس در

منیتیت از ساختار اسپینل معکوس با فرمول شیمیایی $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ پیروی می‌کند که در آن یون‌های آهن فرو^۸، نیمی از مکان‌های^۹ شبکه هشت وجهی را اشغال و یون‌های آهنفریک، نیمی دیگر از مکان‌های شبکه هشت وجهی و تمام مکان‌های شبکه چهار وجهی را اشغال می‌کنند [۱۳]. منیتیت دارای رسانایی الکتریکی بالای $1/\pi \times 10^4 \times 2/5$ و فاصله باند نسبتاً کم 0.1 الکترون ولت است، که نشان می‌دهد، منیتیت مانند یک فلز رفتار می‌کند. یعنی می‌توان یک سلول گالوانیکی بین سطح فلزی در معرض فولاد کربن و منیتیت تشکیل داد [۱۴]. حتی یک سلول گالوانیکی می‌تواند در تماس با کانی‌های سولفیدی با خواص نیمه‌رسانا تشکیل شود. از آنجایی که منیتیت را می‌توان با ساختار پایدار و مغناطیس قوی بازیافت کرد، بنابراین یک ماده کاندید ایده‌آل است که می‌تواند برای تقویت گالوانیکی لیچینگ آرسنوپیریت استفاده شود. برهمکنش گالوانیکی بین منیتیت و کالکوپیریت نیز تایید شده است [۱۵].

بر پایه مطالعات انجام شده در ارتباط با اندرکنش گالوانیک بینمنیتیت و کانی‌های سولفیدی، غالباً در محیط اسیدی و لیچینگ کانی‌هایی مانند کالکوپیریت و آرسنوپیریت صورت گرفته است و مطالعه بر روی اندرکنش گالوانیکی بین منیتیت و پیروتیت یا پیریت در محیط خنثی، جهت گوگردزایی از کنسانتره سنگ آهن منیتیتی انجام نشده است. از آنجایی که چگالی و خواص مغناطیسی پیروتیت و منیتیت منوکلینیک مشابه است، جداسازی آنها با رویکردهای فیزیکی مانند استفاده از جداکننده‌های مغناطیسی شدت پایین‌دشواری است [۱۶].

در مطالعات متعددی که در زمینه جدایش پیریت از منیتیت صورت گرفته، روش متعارف^{۱۰} فلوتاسیون، یعنی استفاده از یک نوع کلکتور گزنتات و کف‌ساز مرسوم با موفقیت انجام شده است [۱۸، ۱۷]. حتی مطالعات زیادی در مورد جدایش پیروتیت از منیتیت خواه بر اساس هم‌افزایی گزنتات با دی گزنتوزن [۱۹] یا هم‌افزایی بنزو هیدروکسامید اسید و سدیم بوتیل گزنتات جهت استفاده در شناورسازی پیروتیت نیمه اکسیده [۲۰]، استفاده از کلکتور مایع یونی حاوی گوگرد (SCIL) در جدایش پیروتیت از منیتیت [۲۱] صورت گرفته و ادعا شده که نتایج مطلوب بوده است. اما در عمل تحقیقی

^۸-Ferrous

^۹- Sites

^{۱۰}-Traditional

^{۱۱} - Electrochemical Interactions

برای انجام مطالعات الکتروشیمیایی به روش ولتامتری چرخه‌ای، از یک دستگاه پتانسیوستات واکنش اکسیداسیون گزینات کم بوده و لذا مقدار بسیار کمی از دیگزنتوزن به گزینات تبدیل شده است. مدل (Solartron SI 1287) متصل به کامپیوتر و به همراه نرم‌افزار مربوط (و با استفاده از یک سل سه الکترودی شامل الکترود کانی پیروتیت به عنوان الکترود کار، الکترود پلاتین بعنوان الکترود شمارنده^{۱۵} و الکترود کالومل اشباع بعنوان الکترود مرجع^{۱۶}، استفاده شده است. برای اجرای آزمایش‌های ولتامتری الکترود پیروتیت در پالپی با درصد جامد ۳۰ درصدی با مخلوطی از پودر میکرونیزه منیتیت و پیریت با نسبت ۴ گرم پودر منیتیت در مقابل ۰/۳۵ گرم پودر پیریت (نسبت‌ها بر اساس خوراک گوگرد بالای کارخانه سنگان^{۱۷} انتخاب گردیدند) اجرا شده‌اند. در ادامه به مقدار تقریبی ۴-۱۰ مول از یون فرو که از یونیزه شدن سولفات آهن دو ظرفیتی بدست آمده به محلول اضافه شده است. در نهایت یک گرم بر لیتر کلکتور SIPX به محلول اضافه گردید، تا تأثیر هر یک از عوامل به صورت شبیه‌سازی پالپ کارخانه کنسانتره منیتیت بر روی الکترود کانی پیروتیت مشاهده شود.

۲-۲-۳- آزمایش فلوتاسیون

برای آزمایش فلوتاسیون، از دستگاه فلوتاسیون آزمایشگاهی برند اف ال اسمیت^{۱۸} مدل Essa FTM101 موجود در آزمایشگاه شرکت اپال پارسیان سنگان^{۱۹} استفاده شد. همچنین برای کنترل پتانسیل پالپ از دستگاه پتانسیومتر با الکترود مرجع Ag/AgCl برند ازدو^{۲۰} به همراه pH متر استفاده شد. بنابراین تمام پتانسیل‌های اندازه‌گیری شده در آزمایش‌های فلوتاسیون با این الکترود مرجع سنجیده شده‌اند. در این مطالعه، برای کنترل پتانسیل الکتروشیمیایی، پراکسید هیدروژن (H₂O₂) بعنوان اکسنده و سولفید سدیم (Na₂S) به عنوان کاهنده، مورد استفاده قرار گرفتند.

آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران، با آسیای گلوله‌ای مدل FRITSCH ساخت کشور آلمان و به اندازه ۸۰ درصد زیر ۲۵ میکرون رسانده شده است.

از نمونه‌های XRD مشخص شده است که کانی‌های منیتیت و پیریت دارای خلوص بالای ۹۵ درصد می‌باشند، اما کانی پیروتیت مقداری ناخالصی کوارتز به همراه داشته که با روش جدایش مغناطیسی توسط یک دستگاه دیویس تیوب^{۱۲} پرعیارسازی شد و درصد خلوص پودر کانی جهت ساخت الکترود کار، به بالای ۹۵ درصد، رسید. نمودارهای XRD در شکل (۱) آورده شده است.

۲- آزمایش‌های الکتروشیمیایی

۲-۲-۱- آماده‌سازی الکترود کار

الکترودهای خمیر کربن^{۱۳} از سه کانی مجزا با مخلوط کردن ۰/۷۵ گرم از پودر زیر ۲۵ میکرون کانی‌های پیریت، پیروتیت و منیتیت به همراه ۱/۲۵ گرم گرافیت و ۰/۵ گرم روغن سیلیکون (ویسکوزیته ۱۰۰ kcSt) تهیه شده است. گرافیت برای اتصال جریان بین ذرات ماده معدنی و روغن سیلیکون به عنوان چسب بین ذرات مورد استفاده قرار گرفت. پالپ همگن بدست آمده برای هر یک از کانی‌های نام برده در بالا در یک سرنگ مجزای پلاستیکی ۳ میلی لیتری قرار گرفتند و یک سیم مسی درون پالپ برای اتصال الکتریکی الکترود به پتانسیو استات وارد شد [۲۳].

۲-۲-۲- اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

در اولین گام پس از ساخت الکترود کار از کانی‌ها، آزمایش پتانسیل آزاد^{۱۴} یا پتانسیل مدار باز گرفته شد. برای سه کانی پیریت، پیروتیت و منیتیت در مقیاس الکترود مرجع کالومل به ترتیب اعداد ۱۳۰، ۵۰ و صفر میلی ولت بدست آمد که برای تبدیل به مقیاس پتانسیل استاندارد هیدروژن باید با عدد ۲۴۲ جمع شود.

¹⁵ -Counter Electrode

¹⁶ -Reference Electrode

¹⁷ - Sangan

¹⁸ - F L Smith

¹⁹ - Opal Parsian Sangan

²⁰ -EZDO

¹² -Davis Tube

¹³ -Carbon Paste Electrode

¹⁴ - Rest potential

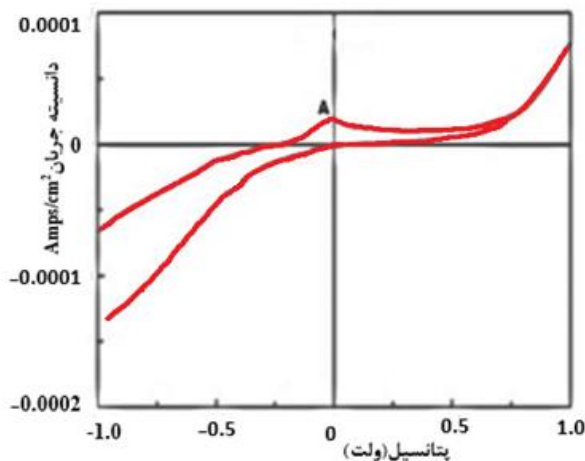
۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

۳-۱- پتانسیل آزاد یا پتانسیل مدار باز

در این مطالعه سعی شده است که پتانسیل مدار باز الکترودهای کانی نسبت به الکتروود مرجع، در pH خنثی و در الکتروولیت آب مقطر اندازه‌گیری شود. اندازه‌گیری پتانسیل‌های مدار باز، نشانه قابلیت خورده شدن نمونه‌ای که در معرض محیط است را فراهم می‌کند.

بر اساس مطالعات بسیاری که بر روی الکترودهای پیریت و پیروتیت صورت گرفته، قابل پیش‌بینی بود که پتانسیل آزاد پیریت از پیروتیت بیشتر باشد و در این آزمایش به ترتیب ۱۳۰ و ۲۰ میلی‌ولت در مقیاس الکتروود کالومل اشباع بدست آمده است و با تبدیل آن به مقیاس استاندارد هیدروژن، اعداد بترتیب به ۳۷۲ و ۲۶۲ میلی‌ولت تغییر کرده‌اند، که با اعداد بدست آمده از آزمایش‌های محققین دیگر همخوانی دارد. در مورد پتانسیل آزاد منیتیت هم پیش‌بینی می‌شد که از دو کانی سولفیدی نجیب‌تر باشد. اما در این آزمایش میزان پتانسیل آزاد الکتروود منیتیت از منهای ۵۰ میلی‌ولت شروع و تقریباً در صفر در مقیاس کالومل اشباع ثابت ماند، پس عدد ۲۴۲ در مقیاس استاندارد برای آن در نظر گرفته شد. پتانسیل مدار باز منیتیت بسته به تغییرات استوکیومتری و ناخالصی‌های موجود در آن در تحقیق‌های قبل از ۲۵۳+ تا ۲۶۷- برای نمونه‌های مختلف اندازه‌گیری شده است [۲۴].

ابتدا به مقدار ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر درون ظرف شیشه‌ای ریخته و پودر منیتیت و پیریت به آن اضافه شده است. پس از مقداری هم زدن و تشکیل پالپ، الکتروود کار پیروتیت، الکتروود مرجع کالومل اشباع و الکتروود شمارنده پلاتین، درون آن قرار گرفت و با اتصال به دستگاه پتانسیومتر و نرم‌افزار مربوط، pH محلول نیز روی ۷ تنظیم شد. با اضافه کردن 10^{-2} مول یون فرو به محلول، آزمایش ولتامتری اجرا شد که در شکل (۲) نمایش داده شد. پیک اکسیدی A در محدوده پتانسیل ۲۵- میلی‌ولت در مقیاس (SCE) مشاهده می‌شود. بر اساس نمودار پوربه سیستم $Fe-S-H_2O$ پیروتیت تنها در محدوده پتانسیل (۴۵۰- تا ۶۵۰-) و شرایط قلیایی با pH ۸ الی ۱۱ پایدار می‌باشد [۲۵]. بنابراین بر اساس این نمودار در پتانسیل ۲۱۵ و pH برابر ۷، پیک (A) نشان از اکسیداسیون سطح پیروتیت و تولید هیدروکسید آهن دارد.



شکل ۲- نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکتروود پیروتیت در حضور پودر منیتیت، پیریت و یون Fe^{2+} در pH طبیعی

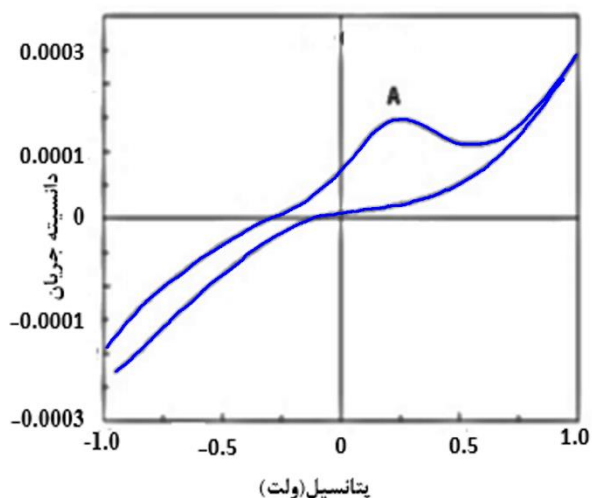
با اضافه کردن کلکتور سدیم ایزو پروپیل گزنتات، بدون اضافه کردن یون فرو، شکل (۳)، پیک آندی A در پتانسیل ۵۰۰- میلی‌ولت ظاهر شده است که بر اساس نمودار پوربه پیروتیت، تشکیل گوگرد عنصری و ترکیب FeS_2 به صورت جامد در سطح آن محتمل است [۲۵].

۳-۲- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای

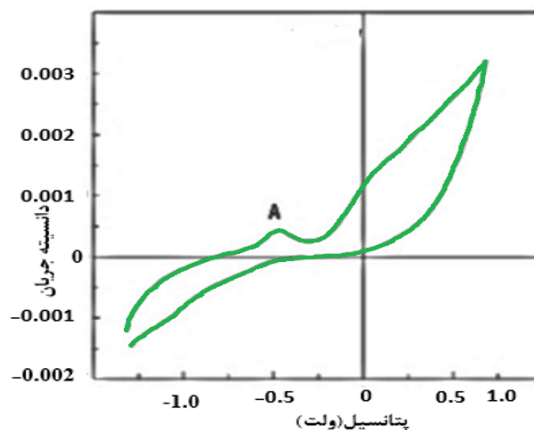
فلوتاسیون در شرایط اسیدی، به دلیل خوردگی تجهیزات و قلیایی با pH بالای ۹، به این دلیل که تشکیل دی‌گزنتوژن به شدت افت می‌کند و هم به دلیل احتمال بازداشت کانی‌های سولفیدی آهن، به هیچ عنوان مطلوب نیست و در صنعت، فلوتاسیون معکوس منیتیت در حضور کانی‌های سولفیدی آهن در شرایط pH ۷ تا ۸/۲ اجرا می‌شود. بنابراین آزمایش‌ها نزدیک به این محدوده از pH اجرا شده‌اند.

در همه آزمایش‌های ولتامتری در این تحقیق، روبش از ۱۰۰۰- تا ۱۰۰۰+ در جهت جریان آندیک و سپس روبش عکس در جهت جریان کاتدیک و با نرخ ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه، اعمال شده است.

بررسی اندرکنش‌های الکتروشیمیایی در جداسازی پیروتیت از منیتیت در حضور پیریت و یون فرو



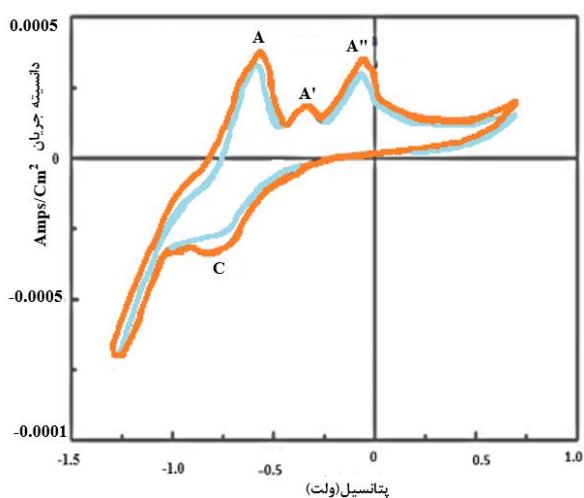
شکل ۳- نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکتروود پیروتیت در مقیاس SCE در حضور پودر منیتیت، پیریت، یک گرم بر لیتر کلکتور ایزوپروپیل گزنتات (SIPX) در محلول آب مقطر و pH خنثی اما شرایط شبیه‌سازی شده از پالپ کارخانه در آزمایشی با حضور همزمان پودر منیتیت و پیریت، یون فرو بهمیزان بسیار ناچیز 10^{-4} مول و یک گرم بر لیتر، کلکتور اجرا شده است. یک پیک نسبتاً بزرگ و با بازه زیاد در محدوده ۲۵۰ میلی ولت در مقیاس (SCE) و ۴۹۴ میلی ولت در مقیاس SHE بدست آمده است، شکل (۴). این پیک آندی در واقع با اکسیداسیون کلکتور گزنتات به دی‌گزنتوزن بر روی الکتروود مطابقت دارد. بنابراین با شرایط شبیه‌سازی شده کارخانه می‌توان به این نتیجه رسید که در پالپی با پتانسیل بالاتر از پتانسیل برگشت‌پذیری دی‌گزنتوزن به گزنتات، اکسیداسیون آندی گزنتات و کاهش اکسیژن صورت می‌گیرد. علت عدم تشکیل پیک احیای دی‌گزنتوزن به گزنتات به این خاطر است که برگشت‌پذیری واکنش اکسیداسیون گزنتات کمبود هولد مقدار بسیار کمی از دی‌گزنتوزن به گزنتات احیای می‌شود [۲۶]. عریض بودن پیک آندی نشان می‌دهد که احتمالاً تشکیل دی‌گزنتوزن از پتانسیل صفر شروع تا پتانسیل ۴۰۰ ادامه دارد، یا اینکه جدا از دی‌گزنتوزن، گزنتات فلزی حاصل از واکنش یون فرو و یون گزنتات به‌طور همزمان در حال شکل گرفتن است.



شکل ۴- ولتامتری چرخه‌ای الکتروود پیروتیت در حضور پودر منیتیت، پیریت، یک گرم بر لیتر کلکتور ایزوپروپیل گزنتات (SIPX) در محلول آب مقطر و pH خنثی

اما شرایط شبیه‌سازی شده از پالپ کارخانه در آزمایشی با حضور همزمان پودر منیتیت و پیریت، یون فرو بهمیزان بسیار ناچیز 10^{-4} مول و یک گرم بر لیتر، کلکتور اجرا شده است. یک پیک نسبتاً بزرگ و با بازه زیاد در محدوده ۲۵۰ میلی ولت در مقیاس (SCE) و ۴۹۴ میلی ولت در مقیاس SHE بدست آمده است، شکل (۴). این پیک آندی در واقع با اکسیداسیون کلکتور گزنتات به دی‌گزنتوزن بر روی الکتروود مطابقت دارد. بنابراین با شرایط شبیه‌سازی شده کارخانه می‌توان به این نتیجه رسید که در پالپی با پتانسیل بالاتر از پتانسیل برگشت‌پذیری دی‌گزنتوزن به گزنتات، اکسیداسیون آندی گزنتات و کاهش اکسیژن صورت می‌گیرد. علت عدم تشکیل پیک احیای دی‌گزنتوزن به گزنتات به این خاطر است که برگشت‌پذیری واکنش اکسیداسیون گزنتات کمبود هولد مقدار بسیار کمی از دی‌گزنتوزن به گزنتات احیای می‌شود [۲۶]. عریض بودن پیک آندی نشان می‌دهد که احتمالاً تشکیل دی‌گزنتوزن از پتانسیل صفر شروع تا پتانسیل ۴۰۰ ادامه دارد، یا اینکه جدا از دی‌گزنتوزن، گزنتات فلزی حاصل از واکنش یون فرو و یون گزنتات به‌طور همزمان در حال شکل گرفتن است.

شکل ۵- ولتامتری چرخه‌ای الکتروود پیروتیت، در پالپی با حضور منیتیت، پیریت، یون فرو و کلکتور گزنتات در pH خنثی



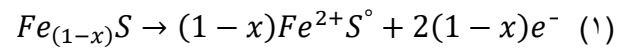
شکل ۵- ولتامتری چرخه‌ای الکتروود پیروتیت، در پالپی با حضور منیتیت، پیریت، یون فرو و کلکتور گزنتات در pH خنثی

رسوب کرده و سطح پیرویت را آبدوست می‌کند و باعث بازیابی فلوتاسیون پایین آن می‌شود، حتی اگر جذب گزنتات‌ها و تشکیل دی‌گزن‌توژن رخ دهد. به منظور اطمینان از تشکیل دی‌گزن‌توژن، اولاً باید پتانسیل اکسیداسیون در آسیای گلوله‌ای کنترل شود تا یون‌های آهن کمتری وارد سلول فلوتاسیون گردد و ثانیاً پتانسیل اکسیداسیون نسبتاً بالایی (صفر تا ۰/۲ ولت) در مقیاس SHE باید در طول یک مرحله آماده‌سازی^{۲۲} کوتاه، قبل از شناورسازی حفظ شود [۲۲].

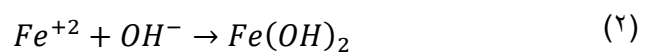
۳-۳- آزمایش‌های فلوتاسیون

در کارخانه‌های فرآوری کنسانتره سنگ آهن منیتهیتی مانند کارخانه کنسانتره سنگان، از چندین مرحله آسیا و جداکننده‌های مغناطیسی شدت پایین استفاده می‌شود. بنابراین خوراک پرگوگرد ورودی به کارخانه (مثلاً ۲/۸ درصد وزنی گوگرد) تا قبل از سلول فلوتاسیون به حدود ۰/۸ درصد می‌رسد. سلول‌های فلوتاسیون برای رساندن این عیار به زیر ۰/۱ درصد طراحی می‌شوند. در مرحله فلوتاسیون هم چندین سلول رافر، اسکونجر (رمقگیر) و کلیئر مورد استفاده قرار می‌گیرد تا در نهایت محصول نهایی با درصد گوگرد مطلوب به دست آید. بنابراین درصد گوگرد مورد محاسبه در آزمایش‌ها صرفاً جهت مقایسه آزمایش‌ها نسبت به هم است. جدول (۱) میزان پارامترهای مورد نیاز در آزمایش اول را به نمایش می‌گذارد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های ولتامتری، یک سری آزمایش‌های فلوتاسیون در ظرف نیم لیتری اجرا شده‌اند. با همان مقیاس که پودر منیتهیت، پیریت و کلکتور به ظرف ولتامتری افزوده شده، در سلول فلوتاسیون نیز اضافه گردید و تغییر پتانسیل پالپ به مقدار مورد نظر، با اضافه کردن پراکسید هیدروژن و سولفید سدیم به پالپ، انجام شد. در جدول (۲) آزمایش‌های مختلف اجرا شده در پتانسیل اکسیداسیون- احیای متفاوت پالپ آمده است. نتیجه هر آزمایش در بخش ملاحظات توضیح داده شد.

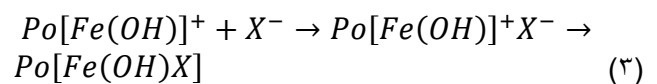
همانطور که از شکل (۵) پیداست، سه پیک آندی و یک پیک کاتدی ظاهر شده است. جدا از حساسیت بالای پیرویت به اکسید شدن، اندرکنش گالوانیکی نیز به سرعت آن دامن می‌زند. بنابراین پیک اکسیدی A در پتانسیل ۶۰۰- (۳۵۸- در مقیاس SHE) ظاهر می‌شود که احتمالاً مربوط به تشکیل گوگرد عنصری و یون فرو در سطح پیرویت است رابطه (۱) [۲۷].



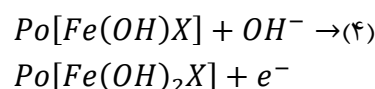
یون فرو با یون هیدروکسیل تشکیل شده از احیای اکسیژن تشکیل هیدروکسید آهن می‌دهد رابطه (۲).



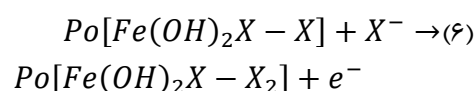
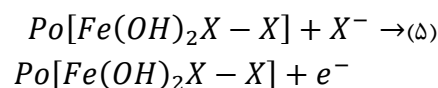
در پتانسیل حدود ۳۱۰- میلی ولت، پیک A' ظاهر شده، مربوط به پیوند هیدروکسید فرو با یون گزنتات است که در سطح پیرویت نشسته است، رابطه (۳) [۲۲].



این گونه‌ی در نظر گرفته شده که غیر پایدار است و سطح آگریزی پایینی دارد، اما مکان مناسبی برای قرار دادن گزنتات یا دی‌گزن‌توژن بیشتر در نظر گرفته می‌شود که ترکیبات آهن پایدارتر می‌توانند به دنبال داشته باشند. رابطه (۴) این موضوع را به نمایش می‌گذارد [۲۲]:



جذب بیشتر گزنتات می‌تواند منجر به تشکیل دی‌گزن‌توژن شود رابطه (۵) و (۶) [۲۱].



اگر فرآیند فلوتاسیون تحت شرایط متعارف^{۲۱} (فشار یک اتمسفر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH برابر ۷ تا ۹) انجام شود، به‌طور غیرقابل اجتناب، محصول حاصل از اکسیداسیون پیرویت، هیدروکسید یا اکسید آهن است که در سطوح ذرات

²²- Conditioning

²¹- Conventional

بررسی اندرکنش‌های الکتروشیمیایی در جداسازی پیروتیت از منیتیت در حضور پیریت و یون فرو

جدول ۱- پارامترهای اولیه در اجرای آزمایش‌های فلوتاسیون

نوع پارامتر	واحد	مقدار
درصد جامد	درصد	۲۷
حجم سلول	لیتر	۰/۵
منیتیت	گرم	۵۰
پیروتیت	گرم	۳
پیریت	گرم	۳
کلکتور	قطره	۷
کف ساز	قطره	۷
دور موتور	RPM	۴۰۰-۶۰۰
هوادهی	بار	۱۵

در این مرحله برای اثبات این ادعا که ذرات منیتیت اثر نرمه‌پوشی روی پیروتیت دارند، این کانی از پالپ حذف شد و مقدار مساوی پیریت و پیروتیت هرکدام ۱۰ گرم به محلول آب مقطر اضافه شده، مقدار pH برابر ۷ و پتانسیل در حدود ۳۰۰ تنظیم شده است. در این حالت ۷ گرم از مواد شناور شده‌اند. با استفاده از دیویس تیوب پیروتیت از پیریت جدا شده که از نظر وزنی تقریباً به اندازه مساوی شناور شده‌اند. در ادامه، در یکسری آزمایش مجزا تمام شرایط، خواه از لحاظ میزان اختلاط کانی‌ها، pH، بدون حضور یون فرو، یک گرم بر لیتر کلکتور و تنها با تغییر پتانسیل پالپ (Eh)، میزان درصد گوگرد کنسانتره اندازه‌گیری شده است. نتایج در شکل (۶) آمده است. از پتانسیل ۲۰۰ تا ۳۲۰ کمترین میزان درصد گوگرد در کنسانتره بدست آمده است.

۳-۴- آزمایش فلوتاسیون بدون حضور منیتیت

جدول ۲- آزمایش‌های فلوتاسیون اجرا شده در شرایط Eh-pH متفاوت بر اساس نتایج ولتامتری چرخه‌ای

شماره آزمایش	پتانسیل پالپ	pH	درصد گوگرد کنسانتره	ملاحظات
۱	۲۵۲	۷	۰/۳۵	شرایط پالپ کارخانه شبیه‌سازی شد و پتانسیل اندازه‌گیری شده بسیار نزدیک به پتانسیل پالپ کارخانه بود.
۲	۳۲۰	۷/۸	۰/۲۵	با استفاده از پراکسید هیدروژن، پتانسیل پالپ افزایش داده شد پس از افزودن کلکتور، پتانسیل پالپ ۲۰- میلی ولت شد که نشان از اکسید شدن کلکتور دارد.
۳	۴۷۰	۶/۸	۰/۴۳	بعد از اضافه کردن کلکتور پتانسیل پالپ به ۴۴۰ کاهش یافت که نشان از عدم اکسیداسیون کلکتور و احیای اکسیژن دارد.
۴	۱۸۰	۷	۰/۴۷	اضافه کردن ۱۰ ^{-۲} مول یون فرو به پالپ و سپس افزودن کلکتور باعث کاهش چشمگیر بازیابی گوگرد و افزایش درصد گوگرد در کنسانتره شد.
۵	۲۰۰	۷	۰/۲۳	افزایش اندازه ذرات منیتیت از ۴۰ میکرون به ۷۴ میکرون و حضور پیریت و پیروتیت تنها، بدون حضور یون فرو باعث کاهش درصد گوگرد در کنسانتره شد.
۶	۳۰۰	۶	۰/۱۸	افزایش اندازه ذرات منیتیت، بدون حضور یون فرو، افزایش کلکتور به ۱۵ قطره و زمان آماده‌سازی ۷ دقیقه
۷	۲۰۰	۷	۰/۳۱	حذف پیریت از پالپ و عدم حضور یون فرو، با کاهش شناورسازی پیروتیت همراه بود.
۸	۲۲۰	۷/۸	۰/۱۷	حذف پیروتیت از پالپ و عدم حضور یون فرو جهت جدایش پیریت از منیتیت.

اندازه ذرات منیتیت از ۴۰ میکرون به ۷۴ میکرون (آزمایش شماره ۵) کاهش درصد گوگرد در کنسانتره چشمگیر بود.

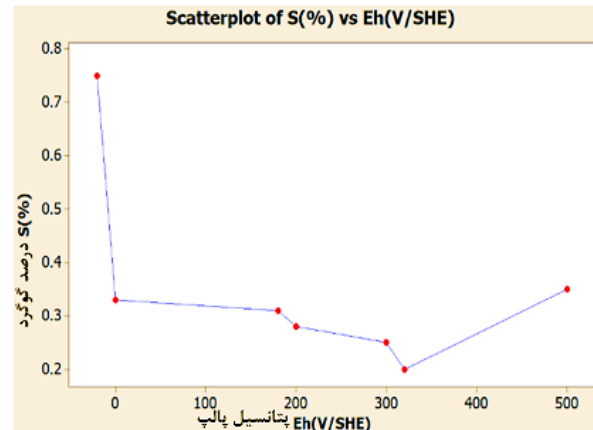
- با افزایش مقدار یون‌های فرو در پالپ تغییرات در سطح الکتروود در پتانسیل‌های آندی شروع می‌شود که نشان از تاثیرپذیری بالای سطح پیروتیت دارد. در صورت جذب دی‌گزن‌توزن در مناسب‌ترین حالت از نظر شرایط Eh پالپ در pH خنثی با استفاده از کلکتور SIPX نمی‌توان به درصد گوگرد زیر ۰/۱ درصد دست یافت. چون هدف اصلی تحقیق، حذف همزمان پیروتیت و پیریت از منیتیت است، به نظر می‌رسد کلکتور سدیم ایزوپروپیل گزن‌تات توانایی شناوری همزمان دو کانی را نداشته باشد. بنابراین پیشنهاد می‌گردد کلکتورهای گزن‌تات KEX یا SIBX که در بیشتر تحقیقات جهت شناورسازی پیروتیت مورد استفاده قرار گرفته می‌شوند، به‌طور همزمان در تانک آماده‌ساز یا در مرحله کلیئر به سلول‌ها اضافه شوند.

تشکر و قدردانی

نگارندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از حمایت‌های مالی و آزمایشگاهی شرکت اپال پارسیان سنگان، بویژه آقایان مهندس عسگری و مهندس سببانی، اعلام می‌دارند.

مراجع

- [1] G. Yao, Y. Li, Q. Guo, and T. Qi, Z. Guo (2021) "Preparation of reduced iron powder for powder metallurgy from magnetite concentrate by direct reduction and wet magnetic separation". *Powder Technol.* 392. 344-355.
- [2] N.Y. Liu, H.B. Deng, H. Wang (2009) "Progress of separating pyrrhotite from magnetite with high-Sulphur-content". *Non-Ferr Min Metal in Chinese.* 25(5). 17-20
- [3] R. Sehati, M.R. Samadzadeh Yazdi, A. Hajizadeh Omran (2023) "Assessment of the effect of iron magnetic concentrate desulfurization by flotation method on the quality of green and cooked pellets: A laboratory and pilot-scale study". *Minerals Engineering.* 202. 2-10
- [4] Z. Yongqiang, Z. Wen-tao, S. Tichang, A. Ahmadzai (2022) "Study on recovery of iron and sulfur from high-sulfur magnetite ore". *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* 58 (4). 1-12
- [5] a. Xiaoqin Tang, Ye Chen (2022) "A review of flotation and selective separation of pyrrhotite". A perspective from crystal structures. *International Journal of Mining Science and Technology.* 32. 847-863



شکل ۶- نمودار تغییرات درصد گوگرد نسبت به تغییرات پتانسیل

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با مطالعات الکتروشیمیایی بر روی الکتروود پیروتیت در پالپی با حضور ذرات منیتیت، پیریت و یون فرو و انجام آزمایش‌های متنوع فلوتاسیون در پتانسیل‌های متفاوت پالپ، سعی شده دلایل گوگردزدایی نامطلوب از منیتیت، در محیط خنثی مورد بررسی قرار گیرد. مهم‌ترین نتایج بدست آمده به شرح زیر می‌باشد:

- منیتیت به عنوان یک کانی اکسیدی شناخته می‌شود، اما به دلیل حضور یون‌های فرو و فریک در ساختمان بلوری خود، توانایی انتقال الکترون را دارد. انتقال الکترون در شرایط اسیدی و قلیایی بالا به راحتی صورت می‌گیرد و در شرایط pH خنثی، اندرکنش بین منیتیت و کانی‌های سولفیدی بسیار ضعیف است. شاید، نزدیکی پتانسیل آزاد منیتیت و پیروتیت در شرایط خنثی، دلیل اندرکنش بسیار ضعیف بین دو کانی باشد.

- با مطالعه ولتامتری الکتروود پیروتیت در پالپی با pH برابر ۷، حضور پودر منیتیت، پیریت و یون فرو به مقدار ناچیز، تشکیل دی‌گزن‌توزن در سطح پیروتیت در پتانسیل ۲۵۰ میلی‌ولت در مقیاس SCE به بالاترین میزان می‌رسد (بیشترین جریان تولید شده). بنابراین شرایط برای جذب کلکتور بروی پیروتیت در محدوده این مقدار پتانسیل پالپ مهیا است.

- در حضور منیتیت، فلوتاسیون پیروتیت نسبت به حالتی که پیریت و پیروتیت تنها در پالپ حضور دارند ضعیف‌تر است. این مساله مربوط به نرمه پوشی ذرات منیتیت است و ارتباطی به اندرکنش گالوانیکی بین منیتیت و پیروتیت ندارد. با افزایش

- [6] F. Nakhaei, M. Irannajad, S. Mohammadnejad, A. Hajizadeh Omran (2019) "Sulfur content reduction of iron concentrate by reverse flotation". *Energy sources Part A, Recovery Utilize. Environm. Effects*. 45(4). 1–17
- [7] S. Kelebek, C. Tukul (2018) "Separation of nickeliferous hexagonal pyrrhotite from pentlandite in Ni-Cu sulfide ores recovery by size performance". *Miner. Eng.* 125. 223–230
- [8] M. C. Fuerstenau, J. D. Miller, and M. C. Kuhn (1985) *Chemistry of Flotation*. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers
- [9] E.T. Mansur, S.J. Barnes, C.J. Duran (2021) "An overview of chalcophile element contents of pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, and pyrite from magmatic Ni-Cu -PGE sulfide deposits". *Miner. Deposita*. 56 (1). 179–204
- [10] H. Rezvanipour, A. Mostafavi, A. Ahmadi, M., Karimimobarakabadi, M. Khezri (2018) " Desulfurization of Iron Ores: Processes and Challenges". *Steel Res. Int.* 89 (7). 1700568.
- [11] S.A. Allison, C.T O'Connor (2011) "An investigation into the flotation behavior of pyrrhotite" *Int. J. Miner. Process* 98 (3–4). 202–207
- [12] H. Moslemi, P. Shamsi, M. Alimohammadi (2012) "Electrochemical properties of pyrite, pyrrhotite and steel effects on grinding and flotation". *Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 112(10). 883-890
- [13] S. Deng, G. H. Gu, T. Long, W. Xiao, Wei Yang (2022) "Galvanic effect of magnetite on the electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic culture medium". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 32. 3744–3752
- [14] G.D. Song, S. A. Jeon, Y. H. Son, J. G. Kim, D. H. Hor (2018) " Galvanic effect of magnetite on the corrosion behavior of carbon steel in deaerated alkaline solutions under flowing conditions ". *Corrosion Science*. 131. 71–80.
- [15] A. Saavedra, J. Viridiana García-Meza, E. Cortón, I. González (2018) "Understanding galvanic interactions between chalcopyrite and magnetite in an acid medium to improve copper (Bio)Leaching", *Electrochimica Acta, journal of the international society of electrochemistry, The Research on Desulphurization of an Iron Concentrate* DAI Jianqing. 265. 569-576
- [16] B. Arvidson, M. Klemeti, T. Knuutinen, M. Kuusisto, Y.T. Man, C. Hughes-Narborough (2013) " Flotation of pyrrhotite to product magnetite concentrates with a Sulphur level below 0/05 % w/w" *Mineral Engineering Journal*. 50-51. 4-12
- [17] A. Saravari, A. Sam, S. Shayanfar (2021) "Desulfurization of iron ore concentrate using a combination of magnetic separation and reverse flotation". *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 56. 1002-1110
- [18] B. Rezaee, A. Sarvi, A. Eslamian, S.M. Jebraeli, and A. Zabihi (2017) " Reduction in Sangan iron ore by flotation" *The 18th Mineral Engineering Conference MEC2017*
- [19] J. Yu, Y. Ge and X. Cai, (2016) "The Desulfurization of Magnetite Ore by Flotation with a Mixture of Xanthate and Dixanthogen". *Minerals*. 6(3). 1-13
- [20] Q. Yuan, G. Mei, C. Liu, Q. Cheng, S. Yang (2022) "The utilization of BHA and SBX collector mixture for the flotation of moderately oxidized pyrrhotite". *Minerals Engineering Journal*. 189. 107890
- [21] Q. Yuan, G. Mei, C. Liu, Q. Cheng, S. Yang (2022) "A novel sulfur-containing ionic liquid collector for the reverse flotation separation of pyrrhotite from magnetite". *Separation and Purification Technology*. 303. 122-189
- [22] J.D. Miller, J. Li, J.C. Davidtz, F. Vos (2005) "A review of pyrrhotite flotation chemistry in the processing of PGM ores". *Minerals Engineering*. 18. 855–865
- [23] C. Almeida, B.F. Giannetti (2002) "A new and practical carbon paste electrode for insoluble and ground samples". *Electrochem. Commun.* 4. 985–988.
- [24] M. J. Bradley (2020) "*Electrochemical Characterization of Iron Minerals*", Oregon Health & Science University, MSc Degree
- [25] R.S. Multani (2018) "*The Flotation Characteristics of Magnetic /4C (Fe₇S₈) and Non-magnetic /5C(Fe₉S₁₀) Pyrrhotite superstructures*". Department of Mining and Materials Engineering McGill University Montreal, Quebec, Canada, Ph.D Dissertation.
- [26] C.L. Jiang, X.H. Wang, B.K. Parekh, J.W. Leonard, (1998) " The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions". *Journal of Colloids and surface A: Physicochemical and Enginiering Aspect*. 136. 51-62
- [27] C. M.V.B. Almeida, B. F. Giannetti (2003) "The electrochemical behavior of pyrite/pyrrhotite mixtures". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 553. 27_3

Investigation of the electrochemical interactions in separating pyrrhotite from magnetite in the presence of pyrite and ferrous ions

Ali Rajabi Khangahi¹, Shahin Mesroghli^{*1}, Masuomeh Kordparijaei¹, Seid Ziaedin Shafaei Tonkaboni²

1. Department of Mining Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Unit, Tehran, Iran

2. Department of Mining Engineering, University of Tehran, Teheran, Iran

ABSTRACT

The study examined the separation of pyrrhotite from magnetite in the presence of pyrite and ferrous ions. Electrochemical investigations were employed due to the semiconducting properties of iron sulfides. Cyclic voltammetry experiments were initially performed to explore the electrochemical interactions between pyrrhotite and magnetite, considering the presence of pyrite, ferrous ions, and sodium isopropyl xanthate (SIPX). Based on these investigations, the undesirable formation of dixanthogen on the pyrrhotite electrode has explained the ineffective flotation of pyrrhotite under conventional flotation conditions (with a pH close to 7 and at the pulp rest potential). Redox potential manipulation has been employed to achieve the desired rate of sulfur reduction. Flotation experiments have been conducted under varying pulp potentials and near-neutral pH conditions. The optimal conditions for reducing total sulfur include an oxidation-reduction potential (Eh) ranging from 250 to 320 mV vs Ag/AgCl, the absence of ferrous ions, magnetite particles with a size at d_{80} of 74 microns, a xanthate collector concentration of 1.5 g/liter, a preparation time of 7 minutes, and a pH of 6.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: July 3, 2023

Received in revised form: February 14, 2024

Accepted: March 15, 2023

Key words:

Electrochemical Interactions

Magnetite

Pyrrhotite

Pyrite

Flotation

Oxidation-Reduction Potential

* Corresponding author

s.mesroghli@srbiau.ac.ir
