

## بررسی جدایش پیرولوئیت از کلسیت به روش فلوتاسیون آنیونی

اکبر مهدیلو<sup>۱</sup>، مهدی ایران‌نژاد<sup>۲\*</sup>، بهروز بازدید<sup>۳</sup>

۵. دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی (amehdilo@aut.ac.ir)

۶. دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی (iranajad@aut.ac.ir)

۷. دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی (behrouz\_652000@yahoo.com)

### چکیده

در تحقیقات قبلی قابلیت فلوتاسیون پیرولوئیت با استفاده از کلکتورهای مختلف مطالعه شده ولی امکان جدایش آن از کانی‌های گانگ مورد توجه قرار نگرفته است. در تحقیق حاضر فلوتاسیون پیرولوئیت و کلسیت و امکان جدایش آنها از یکدیگر با استفاده از کلکتور اسید اولئیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بازیابی فلوتاسیون پیرولوئیت دارای دو مقدار ماکزیمم در pHهای ۵ و ۹ است که اولی در اثر جذب فیزیکی کلکتور و دومی در اثر جذب شیمیایی آن اتفاق می‌افتد. در حضور اسید اولئیک  $10^{-4}$  مولار، حداکثر بازیابی فلوتاسیون پیرولوئیت ۳۰/۸ درصد بوده و در pH=۹ حاصل می‌شود. بازیابی کلسیت در این شرایط ۶۸ درصد است. با بررسی اثر ترکیبات مختلف در فلوتاسیون پیرولوئیت مشخص شد که سولفات مس مناسب‌ترین ترکیب برای فعال‌سازی سطح پیرولوئیت و بازداشت کلسیت است. با استفاده از اسید اولئیک  $10^{-4}$  مولار و مصرف ۱۰۰۰ ppm سولفات مس بیشترین مقدار بازیابی فلوتاسیون پیرولوئیت به ۸۳/۶ درصد در pH=۸ افزایش می‌یابد. در حالیکه در این شرایط بازیابی کلسیت به حدود ۳۸ درصد می‌رسد. اندازه‌گیری پتانسیل زتا نشان داد که سولفات مس با افزایش پتانسیل زتای پیرولوئیت و کاهش نیروهای دافعه الکترواستاتیکی موجب تشدید جذب اسید اولئیک و افزایش بازیابی فلوتاسیون می‌شود. در فلوتاسیون نمونه کانسنگ در حضور سولفات مس، عیار MnO در کانسنگ از ۱۹/۱ به ۲۲/۷ درصد و بازیابی آن از ۴۰/۵ به ۶۶/۸ درصد افزایش یافت.

### مشخصات مقاله

#### تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۷ بهمن ۹۱

دریافت پس از اصلاح: ۹ شهریور ۹۲

پذیرش نهایی: ۱۰ شهریور ۹۲

#### کلمات کلیدی:

منگنز

پیرولوئیت

فلوتاسیون

اسید اولئیک

سولفات مس

## ۱- مقدمه

منگنز به دلایل اقتصادی و داشتن خصوصیات فیزیکی- شیمیایی خاص به عنوان یکی از فلزات استراتژیک در صنایع فولاد است. حدود ۹۰ درصد منگنز تولیدی جهان در صنایع متالورژیکی مانند تولید فولاد و آلیاژهای غیرآهنی مصرف می‌شود. از دیگر مصارف منگنز می‌توان به کاربردهای آن در باتری‌سازی و صنایع شیمیایی اشاره کرد که به ترتیب حدود ۶ و ۴ درصد را شامل می‌شوند. از کانی‌های منگنز می‌توان به پیرولوئیت  $(\text{MnO}_2)$ ، پسیلوملان  $((\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10})$ ، هاسمانتیت  $(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ ، مانگانیت  $(\text{MnO}(\text{OH}))$ ، رودوکروزیت  $(\text{MnCO}_3)$ ، رودونیت  $(\text{MnSiO}_3)$  و آلاباندیت  $(\text{MnS})$  اشاره کرد [۱، ۲]. کانی پیرولوئیت با دارا بودن حدود ۶۳/۲٪ منگنز از جمله فراوان‌ترین و اقتصادی‌ترین آنهاست [۳].

با توجه به روند رو به رشد صنایع فولاد در کشور و بالطبع افزایش میزان تقاضا برای فلز منگنز از یک طرف و محدود بودن ذخایر پرعیار منگنز در کشور از طرف دیگر، ضرورت شناسایی و بهره‌برداری از ذخایر و پتانسیل‌های موجود در کشور مشخص می‌شود. از جمله این پتانسیل‌ها کانسار چراگاه امیر است که در ۸۲ کیلومتری شمال غربی تبریز واقع شده است. بررسی‌های اولیه نشان می‌دهد که این کانسار با عیار متوسط ۱۳/۸ درصد MnO جزو ذخایر کم‌عیار منگنز محسوب می‌شود. مطالعات کانی‌شناسی نیز حاکی از آن است که کانسنگ مربوطه عمدتاً از کانی‌های کلسیت (۷۸ درصد)، پیرولوئیت (حدود ۱۷ درصد) و کوارتز (۳-۴ درصد) تشکیل شده است. مطالعات میکروسکوپ الکترونی نشان داده است که پیرولوئیت موجود در این کانسنگ از نظر بافت و ابعاد بر دو نوع است (شکل ۱). نوع اول پیرولوئیت‌های دانه درشت که درجه آزادی آنها با استفاده از تصاویر BSE<sup>۱</sup> از فراکسیون‌های ابعادی مختلف و بکارگیری نرم‌افزار جی میکرو ویژن<sup>۲</sup>، ۱۸۰ میکرون تعیین گردید. در حالیکه پیرولوئیت‌های دانه ریز در داخل کانی‌های گانگ پخش شده و در ابعاد زیر ۲۰ میکرون آزاد می‌شوند [۴].

پرعیارسازی کانسنگ‌های منگنز براساس شرایط کانی- شناسی آنها از جمله عیار منگنز، درجه آزادی، نوع و میزان کانی‌های باطله توسط روش‌های مختلف مانند سنگ‌جوری، جدایش ثقلی، جدایش مغناطیسی، فلوتاسیون، پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی انجام می‌شود [۱]. هرچند روش‌های ثقلی رایج-ترین روش پرعیارسازی کانسنگ‌های منگنز است ولی با توجه

به درجه آزادی پائین پیرولوئیت در کانسنگ چراگاه و حضور پیرولوئیت‌های دانه ریز توزیع شده در زمینه کانی‌های گانگ، امکان پرعیارسازی به روش‌های ثقلی با بازیابی مطلوب وجود نخواهد داشت. به نظر می‌رسد، با توجه به ابعاد ریز پیرولوئیت در این کانسنگ روش فلوتاسیون و یا ترکیب آن با روش‌های ثقلی برای تهیه کنسانتره پیرولوئیت مناسب باشد. بررسی سوابق تحقیق نشان می‌دهد که مطالعات بسیار اندکی در زمینه فلوتاسیون پیرولوئیت انجام شده است. در سال ۱۹۷۲ ابیدو<sup>۳</sup> خواص سطحی و قابلیت فلوتاسیون کانی‌های منگنز را با کلکتور اسید اولئیک مورد بررسی قرار داد که بیشترین بازیابی فلوتاسیون پیرولوئیت در محدوده  $\text{pH}=6-8$  به دست آمد و پس از فعال‌سازی با یون‌های مس بازیابی حدود ۵ درصد بهبود یافت [۵]. فرستینا<sup>۴</sup> و همکاران نیز قابلیت فلوتاسیون پیرولوئیت خالص را با استفاده از کلکتورهای سدیم اولئات، سدیم دودسیل سولفونات و آمونیم دودسیل کلراید مورد مطالعه قرار دادند که حداکثر بازیابی فلوتاسیون در حضور سدیم دودسیل سولفونات و آمونیم دودسیل کلراید به ترتیب در  $\text{pH}=7/4$  و  $\text{pH}=7/4-11$  و در اثر جذب فیزیکی کلکتور به دست آمد. با استفاده از سدیم اولئات، دو نقطه ماکزیمم در منحنی بازیابی فلوتاسیون در  $\text{pH}$ های ۴ و ۸/۵ مشاهده شد [۶، ۷].

چنانچه ملاحظه می‌شود، تحقیقات انجام گرفته در مورد فلوتاسیون پیرولوئیت بسیار محدود بوده و بطور عمده نیز بر روی کانی خالص آن متمرکز شده است. بنابراین در تحقیق حاضر به منظور بررسی امکان جدایش پیرولوئیت به روش فلوتاسیون، رفتار پیرولوئیت و کلسیت (به عنوان گانگ اصلی در کانسنگ مورد نظر) در فرآیند فلوتاسیون با کلکتور آنیونیک اسید اولئیک مورد بررسی قرار می‌گیرد.

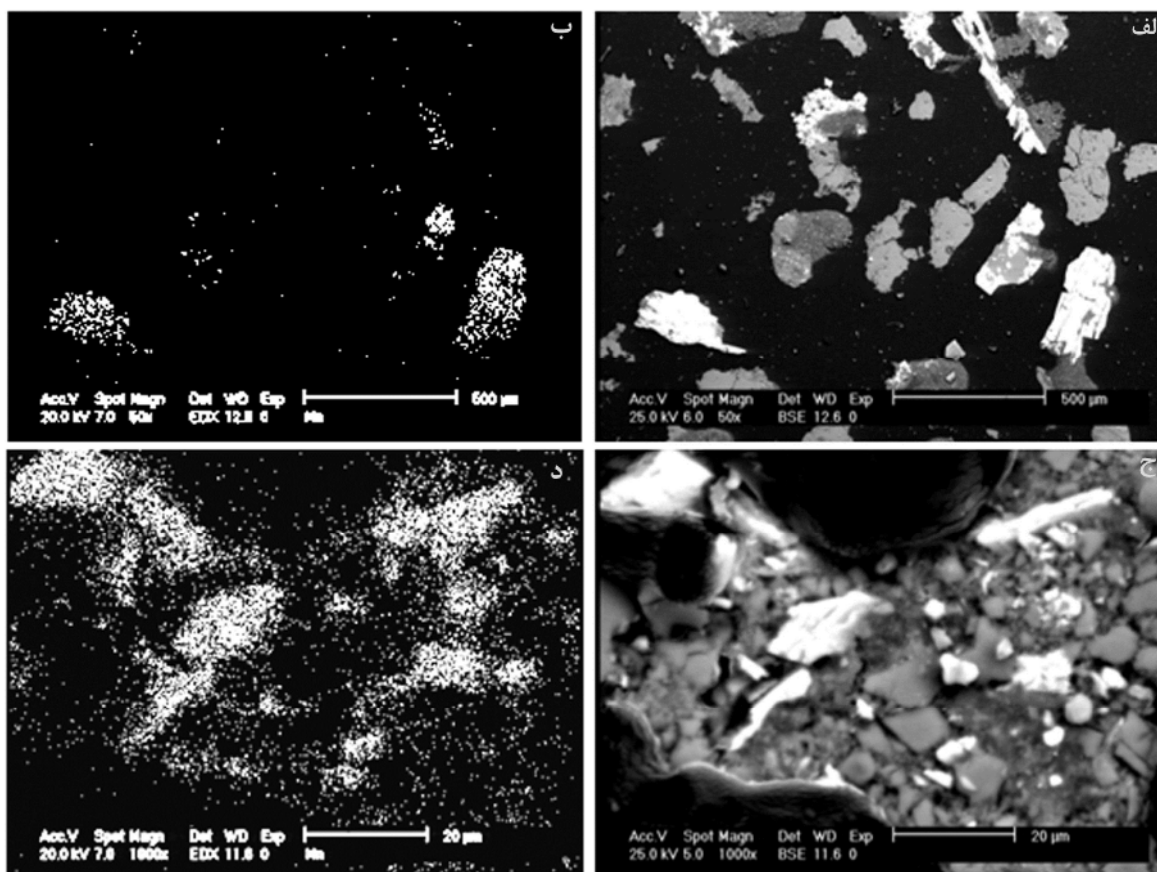
## ۲- مواد و روش تحقیق

## ۱-۲- مواد

در این تحقیق از نمونه نسبتاً خالص پیرولوئیت که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده، استفاده گردید. این نمونه با محدوده ابعادی  $30+180$  میکرون با استفاده از میز لرزان آزمایشگاهی طی جدایش در مراحل متعدد به دست آمد. نمونه کلسیت نیز با ابعاد مذکور از نمونه‌های دستی برداشت شده از منطقه با خلوص بالای ۹۸ درصد تهیه گردید. در آزمایش‌های

<sup>3</sup> Abeidu<sup>4</sup> Fuerstenau<sup>1</sup> Back Scattered Electron<sup>2</sup> JMicro Vision

بررسی جدایش پیرولوژیت از کلسیت به روش فلوتاسیون آنیونی



شکل ۱: انواع پیرولوژیت‌های موجود در کانسنگ براساس بافت و ابعاد  
 الف: پیرولوژیت‌های دانه درشت و درگیری آن با کانی‌های گانگ، ب: نقشه توزیع منگنر در تصویر الف، ج: توزیع پیرولوژیت‌های ریزدانه در زمینه کانی‌های گانگ، د: نقشه توزیع منگنر در تصویر ج

جدول ۱: آنالیز شیمیایی نمونه نسبتاً خالص پیرولوژیت

L.O.I	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CuO	MgO	BaO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	ترکیب (%) نمونه
۱۳/۱۹	۱/۴۷	۰/۵۹	۰/۳۳	۰/۳۱	۳/۱۸	۰/۵۸	-	-	۲/۶۲	۷۶/۶	پیرولوژیت
۳۴/۵۷	۰/۶۵	۰/۲۸	-	۰/۵۶	۰/۳۱	۰/۲۱	۰/۷۸	۳/۵	۴۴/۷	۱۳/۶	نمونه معرف کانسار

جدول ۲: مشخصات سایر مواد شیمیایی مورد استفاده

نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	نوع	نقش و کاربرد	سازنده
اسید اولئیک	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	آلی	کلکتور آنیونیک	مرک (Merck)
سود	NaOH	غیرآلی	تنظیم کننده pH	مرک (Merck)
اسید کلریدریک	HCl	غیرآلی	تنظیم کننده pH	مرک (Merck)
سولفات مس	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	غیرآلی	فعال کننده و بازداشت کننده	مرک (Merck)
کلرید کلسیم	CaCl <sub>2</sub>	غیرآلی	فعال کننده و بازداشت کننده	مرک (Merck)
کلرید آهن	FeCl <sub>3</sub>	غیرآلی	فعال کننده و بازداشت کننده	مرک (Merck)
سولفات منگنز	MnSO <sub>4</sub>	غیرآلی	فعال کننده	مرک (Merck)
سیلیکات سدیم	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	غیرآلی	بازداشت کننده	مرک (Merck)

شرکت نیکولت<sup>۶</sup> استفاده شد. بدین منظور نمونه تا ابعاد زیر ۵ میکرون پودر شد و در pHهای مختلف به مدت ۱۵ دقیقه با کلکتور مورد آماده‌سازی قرار گرفت. نمونه پس از فیلتر و خشک شدن در شرایط محیط، مورد آزمایش FTIR قرار گرفت. به هنگام استفاده از فعال کننده سولفات مس، قبل از افزودن اسید اولئیک ۵ دقیقه نیز برای آماده‌سازی آن منظور گردید.

### اندازه‌گیری پتانسیل زتا

پتانسیل زتا با استفاده از دستگاه مالورن<sup>۷</sup> ساخت انگلیس انجام شد. بدین منظور نمونه تا ابعاد زیر ۱۰ میکرون پودر شد و سپس سوسپانسیون مورد نظر با افزودن ۵۰ میلی‌گرم نمونه به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حاوی 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 اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد. در نهایت اندازه‌گیری پتانسیل زتا مطابق دستورالعمل دستگاه انجام گرفت. به هنگام استفاده از فعال کننده و کلکتور، زمان مربوط به آماده‌سازی آنها نیز منظور گردید.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمایش‌های فلوتاسیون

##### ۳-۱-۱- تاثیر pH

در شکل ۲ بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیست و کلسیت بر حسب pH نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود بازیابی پیرولوژیست توسط اسید اولئیک دارای دو ماکزیمم در pHهای ۵ و ۹ است. میزان بازیابی در pHهای ۵ و ۹ به ترتیب حدود ۱۶ و ۳۰/۸ درصد به دست آمد. هر چند وجود دو نقطه ماکزیمم در منحنی، با مطالعات فرستینا [۶، ۷، ۸، ۹] مطابقت دارد ولی در تحقیقات آنها این نقاط ماکزیمم در pHهای ۴ و ۸ اتفاق افتاده و مقدار بازیابی در حضور سدیم اولئات<sup>۸</sup> ۱۰<sup>-۴</sup> مولار به ترتیب ۵۷ و ۹۷ درصد است [۶، ۷]. این نتایج حاکی از آن است که سدیم اولئات نسبت به اسید اولئیک کلکتور قوی‌تری بوده و از عملکرد بهتری برخوردار است. در حالیکه در مطالعات ایدو تنها یک نقطه ماکزیمم در pH=۸ مشاهده شده است [۵]. با توجه به شکل ۲، بازیابی کلسیت (PZC=۱۰/۸)<sup>۸</sup> بین pHهای ۳ تا ۱۰ تقریباً ثابت و حدود ۶۵ تا ۷۰ درصد است.

فلوتاسیون مکانیکی نمونه معرف کانسار چراگاه با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایش‌های فلوتاسیون از اسید اولئیک به عنوان کلکتور استفاده شد که مشخصات آن به همراه سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است.

### ۲-۲- روش کار

#### میکروفلوتاسیون

آزمایش‌های میکروفلوتاسیون بر روی نمونه‌های ۲ گرمی از کانی‌های خالص فوق و با استفاده از لوله هالی‌موند<sup>۵</sup> ۳۰۰ میلی‌لیتری تحت جریان هوای ثابت انجام شد. نمونه‌ها ابتدا در یک بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری به مدت ۵ دقیقه با کلکتور آماده سازی گردید و سپس پالپ به لوله هالی‌موند منتقل شد. پس از هوادهی به مدت ۴ دقیقه، اقدام به جمع‌آوری بخش شناور گردید. کنسانتره و باطله فلوتاسیون پس از فیلتر و خشک کردن، وزن شده و بازیابی فلوتاسیون محاسبه شد. به هنگام استفاده از فعال کننده یا بازداشت کننده، آماده‌سازی هر یک از آنها نیز به مدت ۵ دقیقه و قبل از افزودن کلکتور انجام شد.

#### فلوتاسیون مکانیکی

نمونه‌ها پس از سنگ‌شکنی طی چند مرحله در نهایت با استفاده از آسیای میله‌ای تا درجه آزادی تعیین شده ( $d_{80}=180$  میکرون) خرد شده و پس از نرمه‌گیری (حذف مواد زیر ۲۰ میکرون) به نمونه‌های ۳۰۰ گرمی برای انجام آزمایش‌ها تقسیم شدند. آزمایش‌ها در سلول فلوتاسیون ۱ لیتری با ۲۵ درصد جامد انجام شد. در حین عمل همزنی، مواد شیمیایی شامل کلکتور، بازداشت کننده و تنظیم کننده pH به داخل پالپ موجود در سلول افزوده شد. در آزمایش‌های مختلف پس از طی زمان عملیات آماده‌سازی، کف‌ساز اضافه گردیده و سپس اقدام به هوادهی شد. پس از هوادهی، جمع‌آوری کف (کنسانتره) به مدت ۲ دقیقه انجام گردید. کنسانتره و باطله به دست آمده پس از خشک شدن و توزین، توسط XRF آنالیز شدند.

#### آنالیز FTIR

برای بررسی مکانیزم جذب کلکتور اسید اولئیک در سطح پیرولوژیست از دستگاه FTIR با مدل NEXUS 670 ساخت

<sup>6</sup> Nicolet

<sup>7</sup> Malvern

<sup>8</sup> Point of zero charge

<sup>5</sup> Hallimond Tube

### بررسی جدایش پیرولوزیت از کلسیت به روش فلوتاسیون آنیونی

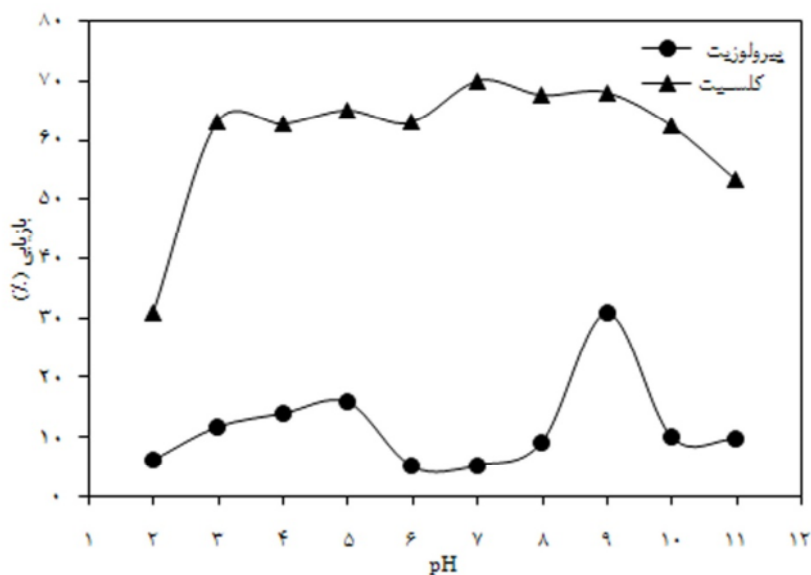
$7 \times 10^{-4}$  مولار از اسید اولئیک به دست می‌آید و در این غلظت حدود ۹۶ درصد از کلسیت شناور می‌شود. در مطالعه ابیدو ماکزیمم بازیابی پیرولوزیت و کلسیت در حضور  $4 \times 10^{-4}$  مولار اسید اولئیک به ترتیب ۸۸ و ۹۵ درصد به دست آمده و با نتایج تحقیق حاضر مطابقت خوبی دارد [۵]. حال آنکه در مطالعات فرستینا بیشترین مقدار بازیابی پیرولوزیت در حضور سدیم اولئات  $10^{-4}$  مولار، حدود ۹۷ درصد حاصل شده است [۶، ۷].

بر اساس نتایج شکل ۳، برای جدایش پیرولوزیت از کانسنگ مورد مطالعه، استفاده از فعال‌کننده مناسب برای پیرولوزیت و بازداشت‌کننده مناسب برای کلسیت ضروری است.

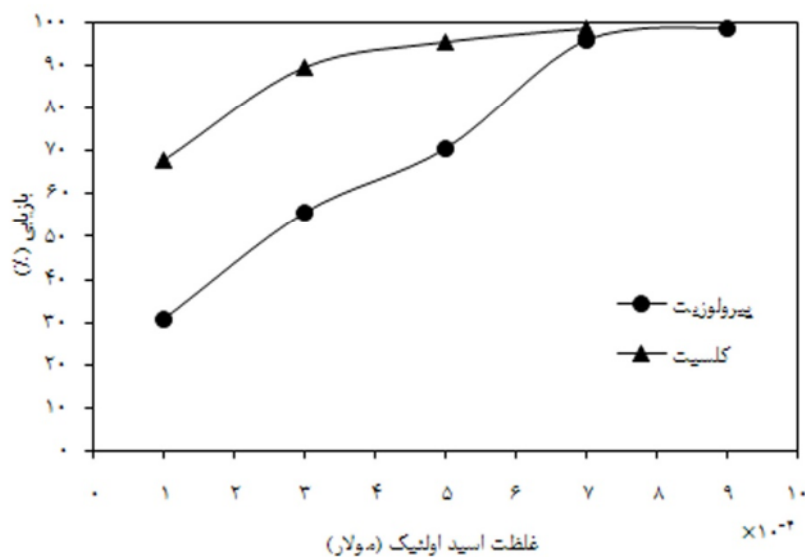
نکته حائز اهمیت آن است که میزان بازیابی کلسیت بطور قابل توجهی بیشتر از پیرولوزیت است. بنابراین برای دستیابی به یک جدایش مطلوب لازم است که از فعال‌کننده پیرولوزیت و بازداشت‌کننده کلسیت استفاده شود.

#### ۳-۱-۲- تاثیر غلظت کلکتور

اثر غلظت کلکتور بر روی بازیابی فلوتاسیون کانی‌های پیرولوزیت و کلسیت در  $pH=9$  در شکل ۳ نشان داده شده است. بطوریکه ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت کلکتور میزان بازیابی هر دو کانی افزایش می‌یابد. در غلظت یکسان از کلکتور، بازیابی فلوتاسیون کلسیت بیشتر از پیرولوزیت است. بازیابی بهینه فلوتاسیون پیرولوزیت ۹۲ درصد است که در غلظت



شکل ۲: تاثیر pH بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت در حضور اسید اولئیک  $10^{-4}$  مولار



شکل ۳: تاثیر غلظت اسید اولئیک بر فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت در  $pH=9$

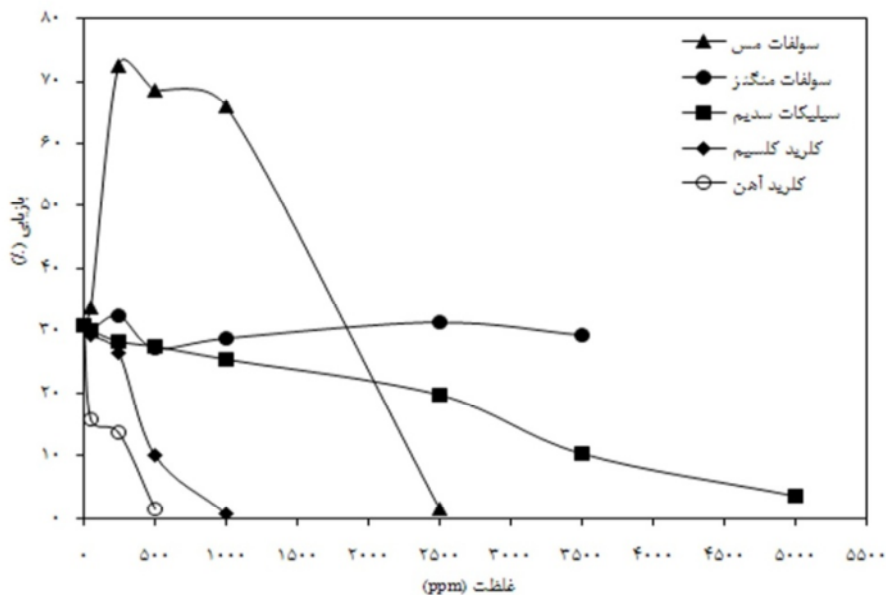
## ۳-۱-۳- تاثیر یون‌های مختلف

گانگ کلسیت خواهد بود. بنابراین لازم است که رفتار یون کلسیم در فرآیند فلوتاسیون پیرولوژیت و یا به عبارت دیگر اثر یون کلسیم بر روی رفتار پیرولوژیت در فلوتاسیون مورد بررسی قرار گیرد. تاثیر غلظت یون کلسیم (بصور کلرید کلسیم) بر روی بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت در شکل ۵ نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود حضور یون کلسیم و افزایش غلظت آن به شدت موجب بازداشت پیرولوژیت می‌شود. در غلظت ۱۰۰۰ ppm از کلرید کلسیم، فلوتاسیون پیرولوژیت کاملاً متوقف می‌شود. به نظر می‌رسد که یون‌های کلسیم سریع‌تر از منگنز با یون اولئات واکنش داده و مانع تشکیل اولئات منگنز می‌شوند و در نهایت باعث کاهش بازیابی پیرولوژیت می‌گردند. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از یک فعال کننده پیرولوژیت که واکنش‌پذیری آن با یون‌های اولئات بیشتر از کلسیم باشد، می‌تواند از بازداشت پیرولوژیت جلوگیری کند. بنابراین جلوگیری از جذب یون‌های کلسیم در سطح پیرولوژیت در مقایسه با بازداشت کلسیت از اهمیت بیشتری برخوردار است.

حضور یون‌های مختلف در سیستم فلوتاسیون می‌تواند قابلیت فلوتاسیون و یا بازداشت کانی‌ها را تحت تاثیر قرار دهند [۱۰]. در تحقیق حاضر تاثیر ترکیبات حاوی یون‌های  $Si^{+}$  و  $Mn^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Fe^{3+}$  بر فلوتاسیون پیرولوژیت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود در محدوده غلظت ۰ تا ۱۰۰۰ ppm سولفات مس به عنوان فعال کننده و کلریدهای آهن و کلسیم به عنوان بازداشت کننده عمل می‌کنند. سیلیکات سدیم نیز به در محدوده وسیعی از غلظت به عنوان بازداشت کننده عمل می‌کند ولی قدرت بازداشت‌کنندگی آن کمتر از دو مورد قبلی است. سولفات منگنز تاثیر قابل توجهی بر روی فلوتاسیون پیرولوژیت ندارد. بنابراین در ادامه اثر سولفات مس، کلرید کلسیم و سیلیکات سدیم بر روی قابلیت فلوتاسیون پیرولوژیت و کلسیت بیشتر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

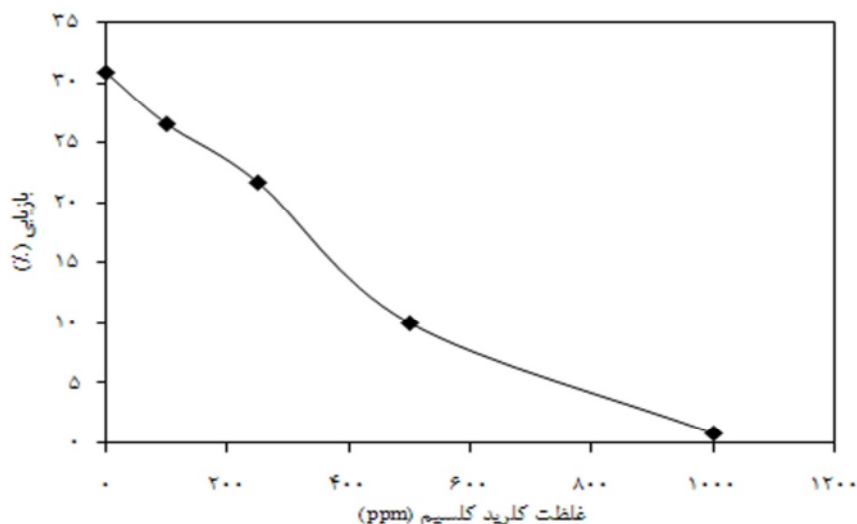
## کلرید کلسیم

به دلیل قابلیت انحلال بالای کلسیت در آب، یون کلسیم فراوان‌ترین یون در سیستم فلوتاسیون پیرولوژیت در حضور



شکل ۴: تاثیر یون‌های مختلف بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت

## بررسی جدایش پیرولوزیت از کلسیت به روش فلوتاسیون آنیونی

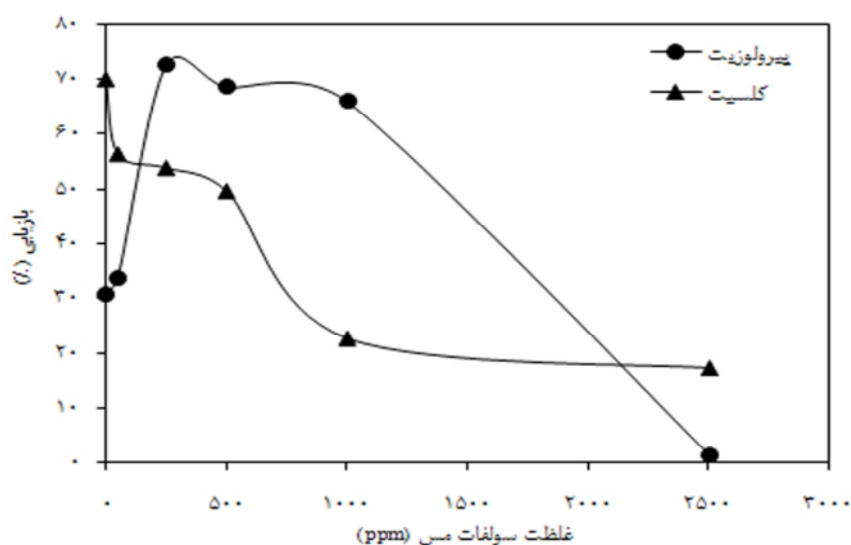


شکل ۵: تاثیر غلظت کلرید کلسیم (یون کلسیم) بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت

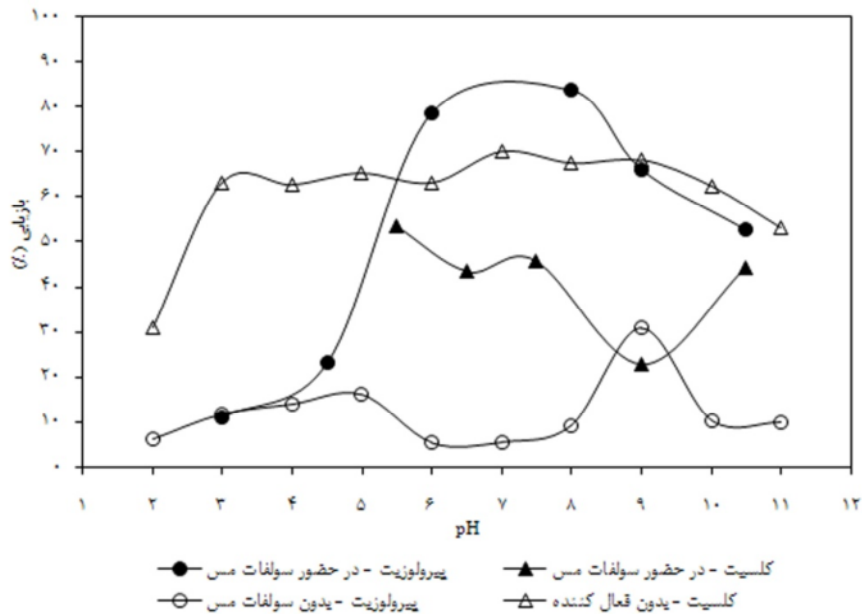
### سولفات مس

تاثیر سولفات مس و نیز غلظت آن بر روی بازیابی فلوتاسیون کانی‌های پیرولوزیت و کلسیت در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش غلظت سولفات مس تا ۲۵۰ ppm، بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت از ۳۰/۸ درصد تا ۷۲/۵ درصد افزایش می‌یابد در حالیکه بازیابی فلوتاسیون کلسیت از حدود ۷۰ درصد به حدود ۵۳ درصد کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت سولفات مس تا ۱۰۰۰ ppm بازیابی فلوتاسیون هر دو کانی کاهش می‌یابد ولی شیب منحنی مربوط به پیرولوزیت کمتر از کلسیت است. پس از غلظت ۱۰۰۰ ppm روند معکوس شده و بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت در مقایسه با کلسیت با شیب بیشتری کاهش می‌یابد. بیشترین اختلاف بازیابی فلوتاسیون دو

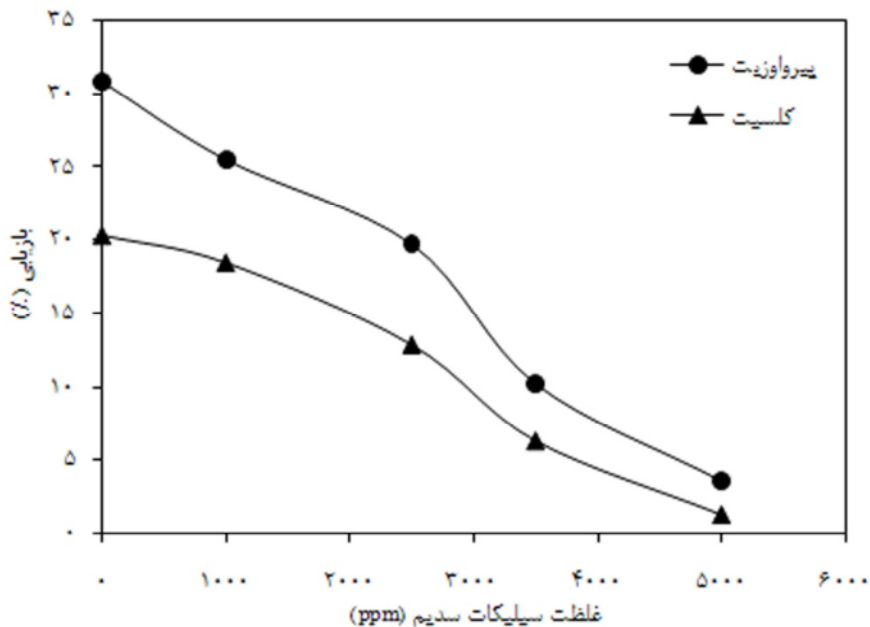
کانی نیز در غلظت ۱۰۰۰ ppm اتفاق می‌افتد که در آن بازیابی پیرولوزیت و کلسیت به ترتیب ۶۶ و ۲۲/۷ درصد است. در شکل ۷ نیز بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت در حضور و عدم حضور سولفات مس در pHهای مختلف مقایسه شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود، در محدوده pH=۶-۸ سولفات مس و یا به عبارت دیگر یون مس بیشترین اثر فعال‌کنندگی را بر روی پیرولوزیت دارد. در حالیکه در pH=۸-۱۰ بیشترین اثر بازداشت‌کنندگی را بر روی کلسیت ایفا می‌کند. بنابراین در حضور ۱۰۰۰ ppm سولفات مس، محدوده بهینه pH برای فلوتاسیون پیرولوزیت از کلسیت ۸ تا ۹ است که در آن اختلاف بازیابی دو کانی به حدود ۴۵ درصد می‌رسد.



شکل ۶: تاثیر غلظت سولفات مس بر بازیابی پیرولوزیت و کلسیت در غلظت  $10^{-4}$  مولار اسید اولئیک و pH=۹



شکل ۷: تاثیر یون مس بر بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت (۱۰۰۰ ppm سولفات مس، اسید اولئیک با غلظت  $10^{-4}$  مولار)



شکل ۸: بازیابی فلوتاسیون پیرولوزیت و کلسیت برحسب غلظت سیلیکات سدیم (غلظت  $10^{-4}$  مولار اسید اولئیک)

### ۲-۳- آنالیز FTIR

نتایج بررسی جذب اسید اولئیک بر روی پیرولوزیت (PZC=7/4) در pH های ۵ و ۹ در شکل ۹ و نیز طیف FTIR پیرولوزیت خالص و جذب اسید اولئیک در حضور فعال کننده سولفات مس در شکل ۱۰ نشان داده شده است. باندهای  $723$ ،  $554$  و  $501$  مربوط به اکسید منگنز هستند [۱۱]. پیک  $cm^{-1}$   $3490$  مربوط به ارتعاش کششی OH— است و پیکهای  $1654$ ،  $1410$  و  $1130$  مربوط به ارتعاشهای کششی OH— است که با اتمهای Mn ترکیب شده اند [۱۱، ۱۲]. طیف FTIR

### سیلیکات سدیم

سیلیکات سدیم از مهم ترین بازداشت کننده های کلسیت محسوب می شود. در شکل ۸ اثر آن بر روی بازیابی فلوتاسیون کلسیت و پیرولوزیت نشان داده شده است. هرچند که سیلیکات سدیم کلسیت را بازداشت کرده ولی موجب بازداشت پیرولوزیت نیز شده است. بنابراین با استفاده از سیلیکات سدیم نمی توان به جدایش مطلوبی دست یافت.



مس ( $\text{Cu}^{2+}$ ) دارای خاصیت بازی ضعیفی بوده و به صورت زیر یونیزه می‌شود [۵]:

$$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++} = \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ \quad \text{pH} = 5/3 \quad (7)$$

$$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ = \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2 + \text{H}^+ \quad \text{pH} = 9 \quad (8)$$

بعد از مرحله یونیزاسیون مس، عملیات فعال‌سازی سطح پیرولوژیت و جذب به صورت زیر انجام می‌شود (علامت > نماینده سطح کانی است) [۵]:

$$> \text{MnO}^- + \text{CuOH}^+ \Rightarrow \text{MnO} \dots \text{HOCu} \quad \text{pH} = 9 \quad (9)$$

بنابراین جذب یون‌های مس در سطح پیرولوژیت به صورت فیزیکی بوده و پیوند آن با کلکتور نیز از نوع فیزیکی است.

### ۳-۳- اندازه‌گیری پتانسیل زتا

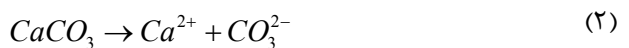
پتانسیل زتای پیرولوژیت در شرایط مختلف شامل پیرولوژیت خالص، پیرولوژیت در حضور ۱۰۰۰ ppm سولفات مس، پیرولوژیت در حضور  $5 \times 10^{-4}$  مولار اسید اولئیک و پیرولوژیت در حضور ۱۰۰۰ ppm سولفات مس و  $5 \times 10^{-4}$  مولار اسید اولئیک اندازه‌گیری شد که نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده است. افزایش سولفات مس باعث افزایش پتانسیل زتا و یا به عبارتی باعث کاهش بار منفی سطح پیرولوژیت شده است. اسید اولئیک در حضور سولفات مس در مقایسه با عدم حضور آن موجب منفی‌تر شدن بار سطحی پیرولوژیت گردیده است. بنابراین می‌توان گفت که سولفات مس دارای دو نقش اساسی است که باعث افزایش فلوتاسیون پیرولوژیت در  $\text{pH} = 6-8/5$  شده است. اولاً، با کاهش بار منفی سطح، موجب کاهش نیروهای دافعه الکترواستاتیکی در سطح پیرولوژیت دارای بارهای منفی می‌شود؛ ثانیاً، یون‌های مس باعث ایجاد سایت‌های فعال در سطح کانی شده و منجر به جذب اسید اولئیک مطابق معادله ۹ می‌گردد. بنابراین در  $\text{pH}$  مذکور علاوه بر جذب شیمیایی کلکتور اسید اولئیک، جذب فیزیکی نیز وجود خواهد داشت.

### ۳-۴- فلوتاسیون مکانیکی

نتایج به دست آمده از آزمایش‌های فلوتاسیون بر روی نمونه معرف کانستگ، با استفاده از اسید اولئیک در حضور و عدم حضور فعال کننده سولفات مس در جدول ۳ ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود در حضور فعال کننده عیار MnO در کنسانتره ۳/۶ درصد افزایش یافته و به ۲۲/۷ درصد رسیده ولی بازیابی آن از ۴۰/۵ تا ۶۶/۸ درصد افزایش یافته است. این بهبود در عیار و بازیابی به افزایش جذب کلکتور در

مربوط به  $\text{pH} = 9$  نشان می‌دهد که پیوند جدیدی در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۳۳ تشکیل شده که مربوط به اولئات منگنز است [۱۲] و این نشان دهنده مکانیزم جذب شیمیایی اسید اولئیک در سطح پیرولوژیت است. از آنجا که پیک مربوط به این پیوند در طیف FTIR مربوط به  $\text{pH} = 5$  مشاهده نمی‌شود، لذا مکانیزم جذب در این  $\text{pH} = 9$  بصورت فیزیکی است. بالا بودن میزان بازیابی در  $\text{pH} = 9$  در مقایسه با  $\text{pH} = 5$  نیز به شیمیایی بودن مکانیزم جذب کلکتور نسبت داده می‌شود. در مورد کلسیت، جذب اسید اولئیک طبق مطالعات اسپکتروسکوپی مادون قرمز به صورت شیمیایی است و جذب فیزیکی گزارش نشده است [۷، ۸، ۹].

جذب شیمیایی کلکتور در سطح اکسیدها و سیلیکات‌ها هنگامی اتفاق می‌افتد که یون‌های فلزی (کاتیون‌ها) تشکیل دهنده سطح کانی، پس از انحلال هیدرولیز شده و کمپلکس‌های هیدروکسی را تشکیل دهند. این کمپلکس‌ها مجدداً در سطح کانی جذب می‌شوند و سطح کانی را فعال می‌کنند (فعال سازی خود به خودی) [۷، ۹]. در  $\text{pH} = 9$  با جذب کمپلکس  $\text{MnOH}^+$  در سطح کانی شرایط جذب کلکتور فراهم می‌شود. مکانیزم فعال‌سازی خود به خودی پیرولوژیت و تفکیک اسید اولئیک و اتصال یون اولئات بر سطح کلسیت و پیرولوژیت در واکنش‌های ۱ تا ۶ نشان داده شده است [۵]:

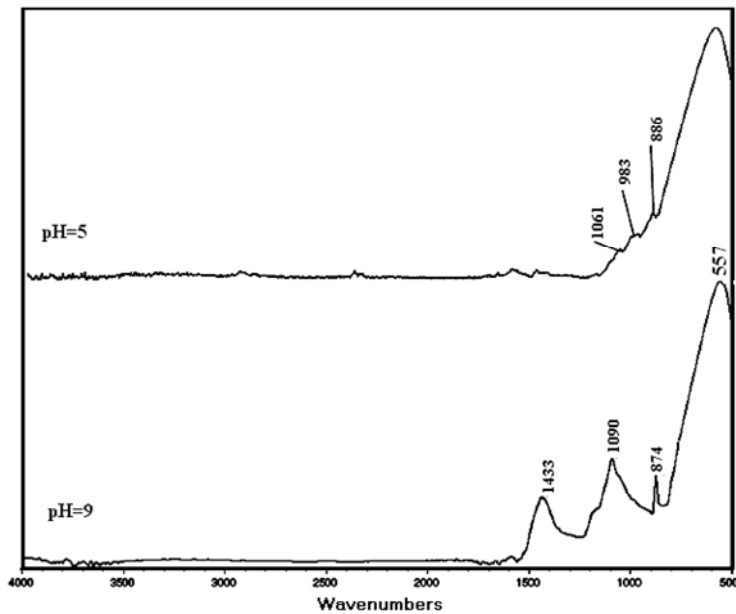


با توجه به شکل ۱۰، باندهای جذبی که در  $592 \text{cm}^{-1}$  و  $1633 \text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند مربوط به پیرولوژیت و یون‌های کربوکسیلات هستند [۱۳]. پیک موجود در  $3428 \text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی OH— است، که به صورت  $\text{OH}^-$  جذب سطح پیرولوژیت شده است [۱۴]. پیوندی که در  $1427 \text{cm}^{-1}$  تشکیل شده مربوط به اولئات منگنز است و این نشان دهنده مکانیزم جذب شیمیایی اسید اولئیک در سطح پیرولوژیت است. چنانچه مشاهده می‌شود هیچ آثاری از پیوند یون‌های مس با اسید اولئیک وجود ندارد.

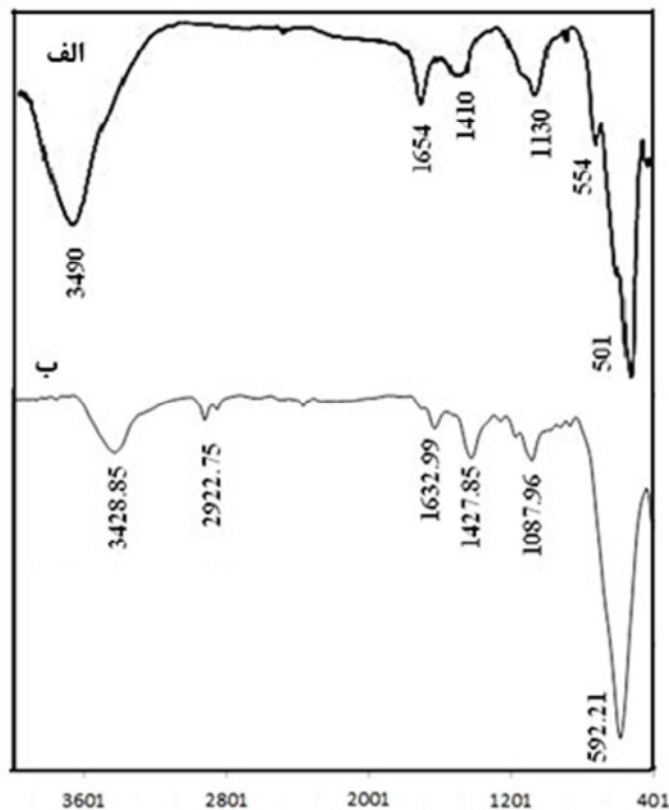
<sup>9</sup> Auto activation

روش های ثقیلی با بازیابی بالا و انجام فلوتاسیون بر روی آن بتوان به کنسانتره مناسبی از پیرولوویت دست پیدا کرد.

حضور فعال کننده مربوط می شود. هر چند کنسانتره به دست آمده با این عیار، کنسانتره مطلوبی نیست ولی پیش بینی می شود با خردایش مجدد کنسانتره اولیه به دست آمده از



شکل ۹: مکانیزم جذب اسید اولئیک در سطح پیرولوویت در pH=۵ و pH=۹



شکل ۱۰: آنالیز FTIR پیرولوویت.

(الف) پیرولوویت خالص . (ب) آنالیز FTIR پیرولوویت در حضور ۱۰۰۰ ppm سولفات مس و  $5 \times 10^{-4}$  مولار اسید اولئیک در pH=۹.

## بررسی جدایش پیرولوژیت از کلسیت به روش فلوتاسیون آنیونی



شکل ۱۱: نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا در شرایط مختلف در pH=9

جدول ۳: نتایج آزمایش‌های فلوتاسیون بر روی نمونه معرف کانسنگ در حضور و عدم حضور فعال کننده سولفات مس

غلظت اسید اولئیک (گرم بر تن)	غلظت سولفات مس (گرم بر تن)	نوع محصول	وزن (%)	درصد MnO (%)	بازیابی MnO (%)
۱۵۰۰	۰	کنسانتره	۳۷/۶	۱۹/۱	۴۰/۵
		باطله	۶۲/۴	۱۰/۸	۵۹/۵
		خوراک محاسباتی	۱۰۰	۱۴	۱۰۰
۱۵۰۰	۱۰۰۰	کنسانتره	۴۱/۲	۲۲/۷	۶۶/۸
		باطله	۵۸/۸	۸/۰	۳۳/۲
		خوراک محاسباتی	۱۰۰	۱۴/۰	۱۰۰

ثقلی با بازیابی بالا و انجام فلوتاسیون بر روی آن بتوان به

کنسانتره مناسبی از پیرولوژیت دست پیدا کرد

### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ضمن بررسی خواص سطحی پیرولوژیت در فرآیند فلوتاسیون آنیونی با اسید اولئیک، رفتار کانی کلسیت نیز به عنوان کانی گانگ بطور جداگانه (میکروفلوتاسیون) و توام (فلوتاسیون نمونه معرف کانسار) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج زیر به دست آمد:

- بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت با استفاده از اسید اولئیک دارای دو نقطه ماکزیمم در pHهای ۵ و ۹ است. مکانیزم جذب در pH=۵ بصورت فیزیکی و در pH=۹ شیمیایی و در

### ۳-۴- فلوتاسیون مکانیکی

نتایج به دست آمده از آزمایش‌های فلوتاسیون بر روی نمونه معرف کانسنگ، با استفاده از اسید اولئیک در حضور و عدم حضور فعال کننده سولفات مس در جدول ۳ ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود در حضور فعال کننده عیار MnO در کنسانتره ۳/۶ درصد افزایش یافته و به ۲۲/۷ درصد رسیده ولی بازیابی آن از ۴۰/۵ تا ۶۶/۸ درصد افزایش یافته است. این بهبود در عیار و بازیابی به افزایش جذب کلکتور در حضور فعال کننده مربوط می‌شود. هر چند کنسانتره به دست آمده با این عیار، کنسانتره مطلوبی نیست ولی پیش‌بینی می‌شود با خریداری مجدد کنسانتره اولیه به دست آمده از روش‌های

- [2] L. A. Crothers, J. F. Macramé (2006) "Manganese", in *Industrial Minerals and Rocks*, pp. 631-637.
- [3] Z. Wensheng, Y. C. Chu (2007) "Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide", *Hydrometallurgy*, 89, 137-159.
- [4] M. R. Hojjati-rad, M. Irannajad, A. Mehdilo (2010) "Process Mineralogical Studies of Charagah Manganese ore"; *The 14th Symposium of Geological Society of Iran and 28th Symposium on Geosciences of Geological Survey of Iran*, 16-18 September, Urmia University, Iran.
- [5] A. M. Abeidu (1972) "the Feasibility of Activation of Manganese Minerals Flotation", *Trans. JIM*, 14, 45-49.
- [6] M. C. Fuerstenau, K. N. Han, J. D. Miller (1986) "Flotation Behavior of Chromium and Manganese Minerals", In *Proceedings of the Arbitrator Symposium, Advances in Mineral Processing*, March. SME/AIME, 289-307.
- [7] D.W. Fuerstenau, J. Shibata, (1999) "On using electrokinetics to interpret the flotation and interfacial behavior of manganese dioxide", *Int. J. Miner. Process.* 57 205-217.
- [8] [۸] عبداللهی محمود (مترجم)؛ (۱۳۸۲)؛ "شیمی فلوتاسیون"؛ چاپ اول؛ جهاد دانشگاهی واحد تربیت مدرس (مولفین: موریس فورستینو، جان میلر، مارتین کان)
- [9] [۹] رضایی بهرام، (۱۳۸۷)، "فلوتاسیون"، انتشارات دانشگاه هرمزگان.
- [10] D.W. Fuerstenau, Pradip (2005) "Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals"; *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115, 9-26.
- [11] T. Yousefi, A. Nozad Golikand, M. H. Mashhadizadeh, M. Aghazadeh (2012) "Template-free synthesis of MnO<sub>2</sub> nanowires with secondary flower like structure: Characterization and supercapacitor behavior studies", *Current Applied Physics*, 12, 193-198.
- [12] N. Yanderapalli, K. S. Rajan (2012) "One-pot synthesis of oil dispersible ultra fine Manganese (II) oxide nanoparticles", *Asian Journal of Scientific Research*, 5, 228-237.
- [13] V. Daniels (2000) "Analyses of copper and beeswax-containing green paint on Egyptian antiquities, Department of Conservation", *The British Museum, Report*, No. 2000/2.
- [14] J. Sun, S. Zhou, P. Hou, Y. Yang, J. Weng, X. Li, M. Li (2007) "Synthesis and characterization of biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", *J Biomed Mater Res A.*, 80 (2), 333-41.

اثر تشکیل اولئات منگنز است. بازیابی حداکثر در این pH نیز ناشی از جذب شیمیایی است.

- یون کلسیم سریع‌تر از یون منگنز با اسید اولئیک واکنش داده و در نتیجه با کاهش مقدار یون‌های اولئات در محلول، مانع فلوتاسیون پیرولوویت می‌شود. به همین دلیل در فلوتاسیون پیرولوویت در حضور کلسیت، جلوگیری از واکنش کلسیم با اسید اولئیک و نیز فعال‌سازی سطح پیرولوویت از اهمیت زیادی برخوردار است.
- غلظت بهینه سولفات مس نقش فعال‌کنندگی پیرولوویت و بازداشت‌کنندگی کلسیت را ایفا می‌کند. با استفاده از اسید اولئیک ۱۰<sup>-۴</sup> مولار، بازیابی‌های بهینه کانی‌های پیرولوویت و کلسیت به ترتیب ۸۳/۶ و ۳۸ درصد بوده و در حضور ۱۰۰۰ ppm سولفات مس و در pH حدود ۸ حاصل می‌شود.
- در حضور سولفات مس، یون‌های مس ضمن کاهش نیروهای دافعه الکترواستاتیکی در سطح کانی پیرولوویت و بهبود جذب شیمیایی یون‌های اولئات در سطح منگنز، خود نیز به عنوان سایت فعال عمل کرده و منجر به جذب فیزیکی کلکتور می‌شود.
- از آنجا که سیلیکات سدیم موجب بازداشت پیرولوویت نیز می‌شود، لذا با استفاده از آن به عنوان بازداشت‌کننده کلسیت نمی‌توان به یک جدایش مطلوب دست یافت.
- در آزمایش فلوتاسیون بر روی نمونه کانسنگ، در حضور ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفات مس در مقایسه با عدم حضور آن عیار MnO در کنسانتره از ۱۹/۱ به ۲۲/۷ درصد و بازیابی آن از ۴۰/۵ به ۶۶/۸ درصد افزایش یافت.
- هرچند با استفاده از مواد شیمیایی مختلف می‌توان قابلیت فلوتاسیون پیرولوویت را بهبود بخشید ولی جدایش آن از کلسیت با روش فلوتاسیون به دلیل اندرکنش‌های ناشی از حضور یون‌های مختلف بسیار مشکل است. با این حال به نظر می‌رسد با انجام فلوتاسیون بر روی کنسانتره اولیه حاصل از روش‌های ثقیلی بتوان به یک کنسانتره نهایی منگنز دست یافت.

## مراجع

- [1] D. Fan, P. Yang (1999) "Introduction to and classification of manganese deposits of China", *Ore Geology Reviews*, 15, 1-13.

## Separation of pyrolusite from calcite by anionic flotation method

Akbar Mehdilo<sup>1</sup>, Mehdi Irannajad<sup>2\*</sup>, Behrouz Bazdid<sup>3</sup>

1. Department of Mining and Metallurgical Eng., Amirkabir University of Technology;  
Email: amehdilo@aut.ac.ir
2. Department of Mining and Metallurgical Eng., Amirkabir University of Technology;  
Email: iranajad@aut.ac.ir
3. Department of Mining and Metallurgical Eng., Amirkabir University of Technology;  
Email: behrouz\_652000@yahoo.com

---

### ABSTRACT

In the previous works, the floatability of pyrolusite has been studied using different collectors but the capability of its separation from gangue minerals has not been considered significantly. In this research the flotation behavior of pyrolusite and calcite and their separation from each other using oleic acid as an anionic collector were investigated. The results showed that the pyrolusite flotation recovery contains two peaks at pHs 5 and 9 occurred due to oleate ions physisorption and chemisorptions mechanisms, respectively. Using  $10^{-4}$  M oleic acid, the maximum flotation recovery of pyrolusite was obtained 30.8% at pH=9. At this condition, flotation recovery of calcite was 68%. It was found that copper sulfate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) acts as pyrolusite activator and calcite depressant agent in a dosage range of 250 to 1250 g/t. It depresses both minerals at high dosages. The best results were obtained using 1000 g/t copper sulfate in the presence of  $10^{-4}$  M oleic acid at pH=8. At these condition the flotation recovery of pyrolusite and calcite are 83.6% and 38%, respectively. Copper sulfate increases the pyrolusite surface zeta potential and decreases the electrostatic repulsion forces; and results in the increase in oleate adsorption and flotation recovery. In the ore sample flotation tests, using copper sulfate the MnO grade of the concentrate was increased from 19.1 to 22.7% while the recovery was improved from 40.5 to 66.8%.

---

### ARTICLE INFO

Article history:  
Received: 5 Feb 2013  
Revised: 31 Aug 2013  
Accepted: 1 Sep 2013

---

Key words:  
Manganese  
Pyrolusite  
Flotation  
Oleic acid  
Copper sulfate

---

All right reserved.

---

\* Corresponding author