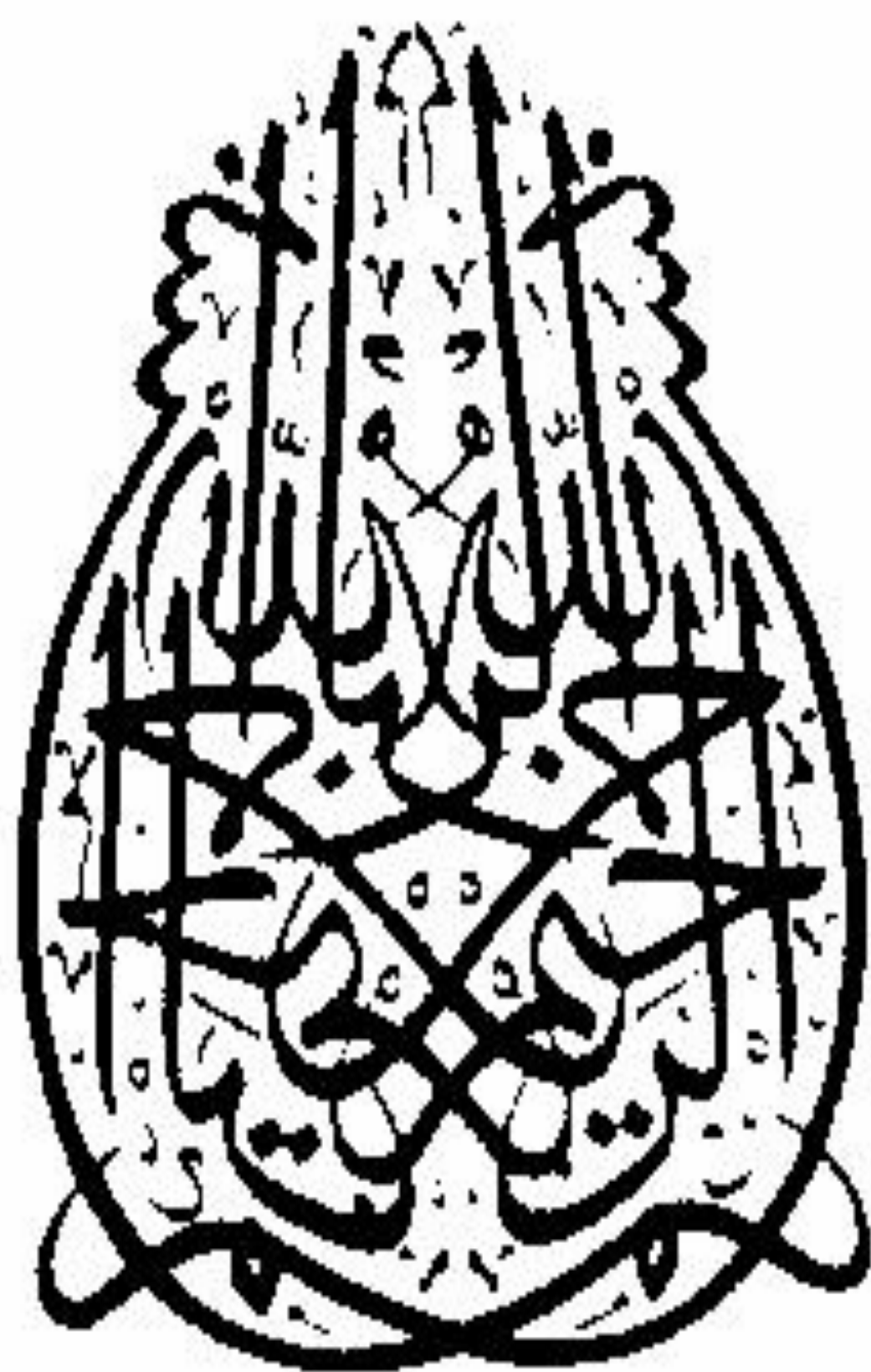






دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی معدن نفت و ژئوفیزیک

گروه استخراج

رساله دکتری

عنوان:

بازداشت کانی ها در فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ همراه با اعمال پتانسیل خارجی

(مطالعه موردی بازداشت کالکوپیریت در مدار فرآوری مولبدن)

دانشجو

خداکرم غریبی

استاد راهنما:

دکتر سید ضیاءالدین شفایی تنکابنی

استاد مشاور:

دکتر حمید رضا زارع

بهار ۹۲

تقدیم به:

روح بلند پرستوی مہاجر ہمسرم (روح و روانش شاد باد) کہ باتشویق او آغاز کردم

و

فرزدان کلم کہ بود نم را تکل کردند

و

ہمسر مہربانم کہ بیاری او بہ پایان بردم.

این تحقیق را

کہ دیچہ ای است بہ دنیای بی انتہای ناشناختہ

یزدان پاک را پس می گویم که مرا توان داد که شکر دمی کنم استاد ارجمندم را و زبان داد تا پاسکزار همه آنانی باشم که نشان را به یادمان آورد و آنانی که یادشان در خانه قلمم به یادگار باقی است.

از جناب آقای پرغور شغائی که، حسن خلقش شهره آفاق است و ذکر صفاتش نقل مجالس و کرانه دانش ناپیدا، پاسکزارم که مرا آموخت تا در راهی قدم نهم که ناشناخته هایش فراوان بود و من بید یک قدم فراتر از آنچه دیگران رفته بودند بروم.

از جناب آقای پرغور زارع پاسکزارم که ذهن مرابه دنیای زیبای الکترونیسی باز کرد و مرا آموخت آنچه را که زاد تو شه را هم بود در مسیر ناشناخته ها. از اساتیدم در دانشگاه صنعتی شاهرود آقایان دکتر جلالی، دکتر سرکشی، دکتر کاکایی و دکتر عطایی که ذهن مرابال پرواز در آسمان ندانسته ها دادند پاسکزارم. از پرسنل مهربان دانشگاه علی الخصوص آقای شاه حسینی که محبت هایشان را هرگز فراموش نخواهم کرد، پاسکزارم.

از سرکار خانم مهندس زیدآبادی ریاست قبلی و آقای مهندس یاراحمدی ریاست فعلی بخش فرآوری، همچنین سرکار خانم مهندس اسلامی، مهندس دانش پژوه، مهندس معینی ریاست بخش های آب و محیط زیست، هیدروماتولوژی و پیروماتولوژی واحد تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه پاسکزارم که امکان اجرای پروژه را فراهم نموده، باراهنایی های ارزنده خود مراد انجام پروژه یاری دادند. از آقایان مهندس پورکانی و مهندس فاضلی که از کارشناسان زنده فرآیند تغلیط در مجتمع مس سرچشمه می باشند به خاطر راهنمایی های ارزنده اشان پاسکزارم.

از تمامی کسانی که در مجتمع مس سرچشمه مراد اجرای این پروژه یاری داده اند با تمام وجود پاسکزاری می کنم. از کارکنان مهربان واحد پیلوت پلنت علی الخصوص آقایان مهندس بخت جباری و جواد کرمانیان پاسکزارم که قریب ۲ سال مراد انجام آزمایش های یاری دادند. از پرسنل آزمایشگاه مینرالوژی، علی الخصوص آقایان دکتر مرتضوی، مهندس شریفیان، سرکار خانم مهندس عادل از بابت زحمات ارزنده آنان در مطالعات کانی-

شناسی پاسکزارم

چکیده

فلوتاسیون الکتروشیمیایی روش جدیدی است که از دانش الکتروشیمی در فناوری فلوتاسیون استفاده نموده، باعث ارتقاء فلوتاسیون و رفع محدودیت‌های آن می‌شود. در این روش با کنترل پارامترهای الکتروشیمیایی، فعال‌انفعالات و واکنش‌های اکسیداسیون احیاء در محیط فلوتاسیون که باعث تغییرخواص سطحی کانی‌ها می‌گردد، به سمتی هدایت می‌شوند که بتوان کانی‌های مورد نظر را شناور یا بازداشت نمود. هدف اصلی این تحقیق امکان سنجی فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی در شناورسازی و بازداشت کانی‌های سولفیدی می‌باشد. برای کنترل نتایج حاصل، همچنین شناسایی مکانیزم‌های آبرانی و آبگریزی کانی‌های سولفیدی از روش آنالیز مینرالوژی و روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده گردید. برای انجام آزمایش‌های لازم یک سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی طراحی و ساخته شده‌است، که بتوان پارامترهای لازم را در آن کنترل نمود. سلول مورد اشاره شامل دو بخش فرآیند و بخش الکترولیت می‌باشد که به توسط یک صفحه تراوی یونی با هم در ارتباط قرار می‌گیرند. نمونه‌های مورد آزمایش از مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه گرفته شده‌است. با کاربرد این روش و در غیاب مواد شیمیایی، بازیابی مولیبدن در کنسانتره حدود ۷۳٪ و رهیافت مس در باطله حدود ۷۶٪ بوده است که بهترین نتیجه در غیاب مواد شیمیایی می‌باشد. در این شرایط مقدار پتانسیل اعمالی ۱/۵- ولت، پتانسیل پالپ ۵۶- میلی ولت و pH محیط ۱۱/۴۱ بوده است. ناگفته پیداست که این شرایط شرایط بهینه نمی‌باشد. نتایج بیانگر این است که در حضور سولفیدسديم بهترین نتیجه در شرایطی بدست می‌آید که پتانسیل اعمالی ۳- ولت باشد. در این شرایط پتانسیل پالپ ۵۷۲- میلی‌ولت، pH برابر ۱۲/۲، رهیافت مس در باطله (بازداشت مس) ۹۹٪ و بازیابی مولیبدن ۶۵٪ می‌باشد. مقایسه نتایج همچنین بیانگر این است که مقدار کمی سولفیدسديم (در حد ۲۵٪ مصرف کارخانه) باعث بهبود چشمگیر نتایج شده است. نتایج نشان می‌دهند که با تغییر شرایط آزمایش مصرف سولفیدسديم تا حدود بسیار زیادی کاهش داده شده‌است. برای مثال در یک آزمایش با مصرف ۴ گرم سولفیدسديم (برابر ۶/۵٪ مصرف مدار فرآوری) بازیابی مولیبدن حدود ۶۰٪ بوده و کانی‌های مس هم حدود ۸۵٪ بازداشت شده‌اند. در شرایطی که پتانسیل پالپ مثبت باشد (در شرایط احیائی) بیشترین بازداشت مس در پتانسیل پالپ ۲۵۷+ تا ۲۸۶+ میلی ولت اتفاق افتاده است. در شرایطی که پتانسیل اعمالی بر روی الکتروود کار ۵/۰+ ولت و در نتیجه آن پتانسیل پالپ ۲۶۳+ میلی ولت و pH پالپ برابر ۷/۴۵ می‌باشد نتیجه آزمایش بهترین است. این نتیجه با نتایج تحقیقات گذشته نیز مطابقت می‌کند.

بررسی نتایج تاثیر درصد جامد در فلوتاسیون الکتروشیمیایی، نشان دهنده این است که با کاهش درصد جامد اثر بازدارندگی پتانسیل خارجی بر بازداشت کانی‌های مس افزایش می‌یابد. دلیل اصلی آن هم این است که با-کاهش درصد جامد نفوذ جریان الکتریکی در محیط پالپ افزایش می‌یابد. هدایت الکتریکی آب مصرفی در آزمایش‌ها در حدود ۱۵۰۰ میلی‌زیمنس بر سانتیمتر بوده است. بررسی نتایج آزمایش با الکترودهای مختلف نشان می‌دهند که بازیابی مولیبدن و بازداشت مس با الکترودهای گرافیتی ارقام بالاتری را نشان می‌دهد. نتایج نشان دهنده آن است که در حضور سولفید سدیم بازیابی مولیبدن ۹۶٪ و بازداشت مس ۹۳٪ بوده که مربوط به الکتروده گرافیتی است. این در حالی است که این اعداد برای الکتروده پلاتین به ترتیب برابر ۸۰٪ و ۸۴٪ و برای الکتروده استیلی به ترتیب برابر ۷۸٪ و ۹۴٪ بوده است. ایده استفاده از بدنه سلول و رتور نیز در آزمایشگاه مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج خوبی داشته است. ارقام مربوط به بازیابی مولیبدن و بازداشت مس با این شیوه به ترتیب ۹۲/۵۸٪ و ۸۷/۳٪ بوده است. این ایده در صنعتی کردن فرضیه فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی می‌تواند مد نظر قرار گیرد. برای شناسایی مکانیزم‌های آبرانی و آبدوستی در فلوتاسیون الکتروشیمیایی مطالعات ولتامتری چرخه‌ای انجام شده است. با بررسی ولتاگرام‌های مربوطه مشخص شده است که در پتانسیل‌های ۰/۹-، ۰/۶-، ۰/۶+ و ۱/۴+ پیک‌هایی دیده می‌شود که مربوط به جذب مواد اکسیدی بر روی سطح الکتروده می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: فلوتاسیون الکتروشیمیایی، بازداشت کالکوپیریت، بازیابی مولیبدن، اعمال پتانسیل خارجی، کنترل پتانسیل پالپ

فهرست مقالات مستخرج از پایان نامه:

- ۱- فلوتاسیون الکتروشیمیایی روشی نو در فرآوری مواد معدنی- ماهنامه مهندسی، پژوهشی، اقتصادی توسعه معادن- اردیبهشت ۱۳۹۰ سال سوم -شماره ۱۶
- ۲- حذف کالکوپیریت از کنسانتره مس و مولیبدن به روش فلوتاسیون الکتروشیمیایی- نشریه علمی پژوهشی مهندسی معدن- اردیبهشت ۱۳۹۱- شماره ۱۷
- ۳- طراحی و ساخت سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی - اولین کنفرانس فناوری معدنکاری ایران- یزد-ایران- ۱۵و۱۶ شهریورماه ۱۳۹۱
- ۴- بررسی نقش الکترودها در فلوتاسیون الکتروشیمیایی- اولین کنفرانس فناوری معدنکاری ایران- یزد-ایران- ۱۵و۱۶ شهریورماه ۱۳۹۱

فهرست مطالب

فصل اول کلیات.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ فلوتاسیون الکتروشیمیایی.....	۲
۳-۱ فلوتاسیون.....	۳
۱-۳-۱ شیمی فلوتاسیون.....	۳
۲-۳-۱ دینامیک فلوتاسیون.....	۵
۳-۳-۱ مکانیزم جذب مواد در سطح کانی های فلوته شونده.....	۶
۴-۱ الکتروشیمی.....	۸
۱-۴-۱ مبانی الکتروشیمی.....	۹
۲-۴-۱ واکنش شیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی.....	۱۰
۳-۴-۱ عملکرد یک سلول الکتروشیمیایی.....	۱۱
۴-۴-۱ انرژی آزاد سلول الکتروشیمیایی.....	۱۲
۴-۴-۱-۵ پتانسیل سلول الکتروشیمیایی.....	۱۴
۴-۴-۱-۶ پتانسیل استاندارد.....	۱۴
۴-۴-۱-۷ پتانسیل آزاد و پتانسیل مخلوط.....	۱۵
۴-۴-۱-۸ الکترودها.....	۱۵
۴-۴-۱-۸-۱ انواع الکترودها.....	۱۶
۴-۴-۱-۸-۲ تقسیم بندی الکترودها بر اساس جنس آنها.....	۲۰
۴-۴-۱-۹ روشهای اندازه گیری پتانسیل الکترودها.....	۲۱
فصل دوم : مروری بر فلوتاسیون الکتروشیمیایی.....	۲۳
۱-۲ کلیاتی در باره فلوتاسیون الکتروشیمیایی.....	۲۴
۲-۲ تاریخچه فلوتاسیون الکتروشیمیایی.....	۲۴
۳-۲ روشهای فلوتاسیون الکتروشیمیایی.....	۲۷
۱-۳-۲ فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ.....	۲۷
۲-۳-۲ فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل pH.....	۳۲
۳-۳-۲ فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل غلظت مواد شیمیایی.....	۳۲
۴-۳-۲ فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون کلکتور.....	۳۴
۴-۲ کاربردهای اختصاصی فلوتاسیون خود القایی.....	۳۶
۵-۲ جمع بندی.....	۳۸
فصل سوم : فرضیات تحقیق.....	۴۱
۱-۳ مقدمه.....	۴۲

۴۲	۲-۳- کلیات
۴۳	۳-۳- فلوتاسیون الکتروشیمیایی سولفیدها
۴۶	۴-۳- فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ
۴۹	۵-۳- فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی
۵۰	۶-۳- فلوتاسیون الکتروشیمیایی کالکوپریت و کانی‌های مس
۵۳	۷-۳- جمع‌بندی
۵۴	فصل چهارم : روش تحقیق، دستورالعمل‌ها و آزمایش‌ها
۵۵	۱-۴- روش تحقیق تحقیق
۵۶	۲-۴- طراحی و ساخت سلول الکتروشیمیایی
۵۹	۳-۴- شناسایی مدار فراوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه برای انتخاب محل نمونه‌گیری
۶۱	۴-۴- تهیه نمونه برای انجام آزمایش‌ها
۶۱	۵-۴- روش انجام کار و فعالیت‌های انجام شده
۶۴	۶-۴- تجهیزات مورد استفاده
۶۵	۷-۴- جمع‌آوری اطلاعات از مدار فراوری مولیبدن
۶۵	۸-۴- نمونه‌گیری از خط تولید جهت تهیه نمونه صنعتی و آماده‌سازی نمونه‌ها
۶۵	۹-۴- مطالعات میکروسکوپی جهت شناسایی کانی‌های موجود در نمونه
۶۶	۱۰-۴- برنامه‌ریزی برای انجام آزمایش‌ها
۶۹	۱۱-۴- دستورالعمل‌های انجام آزمایش‌ها
۷۱	۱۲-۴- روش کنترل نتایج
۷۳	۱۳-۴- استفاده از بسته نرم افزاری موازن
۷۳	۱۴-۴- شرح مختصری در باره بسته نرم افزاری موازن
۷۴	۱۵-۴- فعالیت‌های قبل از انجام آزمایش‌ها
۷۵	فصل پنجم: تشریح آزمایش‌ها
۷۶	۱-۵- تشریح آزمایش‌ها
۷۷	۲-۵- تنظیم و کالیبراسیون سیستم
۷۹	۳-۵- تغییر در روند آزمایش‌ها
۸۱	۴-۵- انجام آزمایش با سلول اصلاح شده
۸۲	۵-۵- انجام آزمایش بر روی سایر نمونه‌ها
۸۲	۶-۵- آزمایش‌های ولتاژمتری چرخه‌ای
۸۴	۶-۵- ۱- نحوه ساخت الکتروود کانی
۸۶	فصل ششم : بحث و نتیجه‌گیری
۸۷	۱-۶- نتایج مطالعات تئوری و تجربی
۸۸	۲-۶- مکانیزم تغییرات سطح در فلوتاسیون الکتروشیمیایی

۹۰	۳-۶ پارامترهای مورد بررسی
۹۰	۱-۳-۶ بررسی مقدار پتانسیل خارجی بر بازداشت کانی های مس
۹۵	۲-۳-۶ بررسی اثر درصد جامد بر بازداشت کانی های مس
۹۶	۳-۳-۶ اثر غشای تراوای یونی بر بازداشت کانی های مس
۹۶	۴-۳-۶ بررسی اثر افزایش نمک بر بازداشت کانی های مس
۹۷	۵-۳-۶ بررسی اثر انواع الکترود بر بازداشت کانی های مس
۱۰۱	۶-۳-۶ بررسی مقدار سولفید سدیم بر بازداشت کانی های مس
۱۰۲	۴-۶ تفسیر منحنی های آمپرمتري
۱۰۴	۵-۶ چرایی فرآیندها و تحلیل نتایج حاصل از مطالعات تجربی و عملی
۱۱۳	۶-۶ نتایج حاصل از ولتامتری چرخه ای
۱۱۳	۱-۶-۶ نتایج ولتامتری چرخه ای بر روی الکترودهای تک کانی
۱۱۸	۲-۶-۶ نتایج ولتامتری چرخه ای بر روی الکترودهای چند کانی
۱۲۱	۷-۶ محدودیت های فلوتاسیون الکتروشیمیایی به روش کنترل پتانسیل پالپ
۱۲۲	۸-۶ نوآوری های تحقیق
۱۲۳	۹-۶ جمع بندی و نتیجه گیری
۱۲۶	۱۰-۶ پیشنهادات
۱۲۸	منابع و مآخذ
۱۳۵	پیوست ها

فهرست اشکال

۴	شکل ۱-۱- شمای فازهای سه گانه در فرآیند فلوتاسیون
۹	شکل ۲-۱- دولایه ای الکتریکی
۱۱	شکل ۳-۱- شمای سلول الکتروشیمیایی
۱۷	شکل ۴-۱- دو نوع الکترود هیدروژن
۱۹	شکل ۵-۱- دو نوع الکترود کالومل
۲۹	شکل ۱-۲- وابستگی پتانسیل-بازیابی متناظر با ایزوترم جذب برای گالن/ اتیل اگزنتات
۲۹	شکل ۲-۲- وابستگی پتانسیل-بازیابی متناظر با ایزوترم جذب برای کالکوسیت/ اتیل اگزنتات
۳۰	شکل ۳-۲- وابستگی پتانسیل-بازیابی متناظر با ایزوترم جذب برای کالکوسیت /دی تیوفسفات
۳۰	شکل ۴-۲- شناوری کالکوپریت و گالن از کوارتز به تفکیک و مخلوط
۳۰	شکل ۵-۲- شناوری کالکوسیت و گالن از کوارتز به تفکیک و مخلوط
۳۴	شکل ۶-۲- تاثیر pH و Eh بر فلوتاسیون کانی های سولفیدی سرب و روی و آهن
۳۵	شکل ۷-۲- منحنی بازیابی/عیار برای سرب تحت تاثیر تغییرات پتانسیل پالپ
۳۶	شکل ۸-۲- جریان آندی و فرآیند فلوتاسیون کالکوپریت در غیاب کلکتور

- شکل ۲-۹- پتانسیل شروع اکسیداسیون در مقایسه با پتانسیل استاندارد..... ۳۷
- شکل ۳-۱- دیاگرام Eh/pH برای سیستم آب/مس..... ۴۷
- شکل ۴-۱- نمایی از سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی مورد استفاده..... ۵۶
- شکل ۴-۲- منحنی آمپرمتري آزمایش T029..... ۵۸
- شکل ۴-۳- سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی اصلاح شده..... ۵۹
- شکل ۴-۴- فلوشیت کارخانه پرعیارکنی مولیبدن..... ۶۲
- شکل ۴-۵- نمودار عمومی منحنی های کرنوآمپرمتري..... ۷۲
- شکل ۵-۱- دیاگرام پورباکس برای سیستم مس-آب-گوگرد..... ۷۷
- شکل ۵-۲- برنامه پتانسیل زمان در ولتامتری چرخه ای..... ۸۳
- شکل ۵-۳- ولتاگرام چرخه ای برای سیستم های (الف) برگشت پذیر (ب) شبه برگشت پذیر..... ۸۳
- شکل ۶-۱- بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در پتانسیل های منفی در غیاب سولفیدسديم..... ۹۲
- شکل ۶-۲- بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در پتانسیل های منفی در حضور سولفیدسديم..... ۹۳
- شکل ۶-۳- بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در پتانسیل های مثبت در غیاب سولفیدسديم..... ۹۴
- شکل ۶-۴- تاثیر درصد جامدپالپ بر بازداشت مس و بازیابی مولیبدن..... ۹۶
- شکل ۶-۵- تاثیر مقدار نمک بر بازداشت مس و بازیابی مولیبدن..... ۹۷
- شکل ۶-۶- تاثیر نوع الکتروود بر بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در حضور سولفیدسديم..... ۹۹
- شکل ۶-۷- تاثیر نوع الکتروود بر بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در غیاب سولفیدسديم..... ۱۰۰
- شکل ۶-۸- تاثیر مقدار سولفیدسديم بر بازداشت مس و بازیابی مولیبدن..... ۱۰۱
- شکل ۶-۹- منحنی کرنوآمپرمتري در آزمایش T002..... ۱۰۳
- شکل ۶-۱۰- منحنی کرنوآمپرمتري در آزمایش T029..... ۱۰۴
- شکل ۶-۱۱- منحنی کرنوآمپرمتري در آزمایش T040..... ۱۰۴
- شکل ۶-۱۲- ولتاگرام مربوط به کالکوپریت در محلول بافر در pH=12, Eh=-255..... ۱۱۴
- شکل ۶-۱۳- ولتاگرام مربوط به کالکوسیت در محلول بافر در pH=12, Eh=-255..... ۱۱۵
- شکل ۶-۱۴- ولتاگرام مربوط به کالکوپریت در محلول بافر در pH=11, Eh=-225..... ۱۱۵
- شکل ۶-۱۵- ولتاگرام مربوط به کالکوسیت در محلول بافر در pH=11, Eh=-225..... ۱۱۶
- شکل ۶-۱۶- ولتاگرام مربوط به کالکوپریت در محیط پالپ در pH=11, Eh=-221..... ۱۱۶
- شکل ۶-۱۷- ولتاگرام مربوط به کالکوسیت در محیط پالپ در pH=11, Eh=-221..... ۱۱۷
- شکل ۶-۱۸- ولتاگرام مربوط به کالکوپریت در محیط پالپ در pH=12, Eh=-295..... ۱۱۷
- شکل ۶-۱۹- ولتاگرام مربوط به کالکوسیت در محیط پالپ در pH=12, Eh=-295..... ۱۱۷
- شکل ۶-۲۰- ولتاگرام مربوط به الکتروود پلی متال باطله با اعمال پتانسیل ۱/۵- در pH=11, Eh=-221..... ۱۱۹
- شکل ۶-۲۱- ولتاگرام مربوط به الکتروود پلی متال باطله بدون اعمال پتانسیل در pH=11, Eh=-221..... ۱۱۹
- شکل ۶-۲۲- ولتاگرام مربوط به الکتروود پلی متال خوراک با اعمال پتانسیل در pH=11, Eh=-221..... ۱۲۰
- شکل ۶-۲۳- ولتاگرام مربوط به الکتروود پلی متال خوراک با اعمال پتانسیل ۳- در pH=11, Eh=-221..... ۱۲۰

شکل ۶-۲۴-ولتاگرام مربوط به الکترو د پلی متال باطله با اعمال پتانسیل در $pH=11$, $Eh=-221$ ۱۲۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- الکترودهای مرجع رایج در محلول های آبی در دمای ۲۹۸ درجه کلوین ۱۸
- جدول ۱-۲- پتانسیل الکترودهای مختلف بر پایه الکترو د هیدروژن ۲۲
- جدول ۲-۱- کارایی فلوتاسیون قبل و بعد از استفاده از روش OPF ۳۴
- جدول ۲-۲- تاریخچه تحقیقات انجام شده در حوزه فلوتاسیون الکتروشیمیایی ۳۹
- جدول ۳-۱- پتانسیل اکسیداسیون برخی از ترکیبات ۴۸
- جدول ۴-۱- گزارش داده های آزمایش T029 ۵۷
- جدول ۴-۲- گزارش مینرالوژی از مقاطع صیقلی ۶۳
- جدول ۴-۳- تجهیزات مورد استفاده در آزمایش های فلوتاسیون الکتروشیمیایی ۶۴
- جدول ۴-۴- داده های آزمایش T003 ۶۷
- جدول ۴-۵- محاسبات متالورژیکی آزمایش T003 ۶۸
- جدول ۴-۶- جدول ثبت داده های آزمایش ۷۰
- جدول ۵-۱- مصرف مواد شیمیایی در مدار فرآوری مولیبدن ۷۹
- جدول ۵-۲- تاثیر مقدار پتانسیل خارجی منفی بر بازیابی مولیبدن و بازداشت کالکوپریت ۸۲
- جدول ۶-۱- تاثیر مقدار پتانسیل خارجی منفی بر بازداشت کانی های مس در غیاب سولفید سدیم ۹۲
- جدول ۶-۲- تاثیر مقدار پتانسیل خارجی مثبت بر بازداشت کانی های مس در حضور سولفید سدیم ۹۳
- جدول ۶-۳- تاثیر مقدار پتانسیل خارجی مثبت بر بازداشت کانی های مس در غیاب سولفید سدیم ۹۴
- جدول ۶-۴- تاثیر درصد جامد بر بازداشت کانی های مس در غیاب سولفید سدیم ۹۵
- جدول ۶-۵- تاثیر افزایش نمک طعام بر بازداشت کانی های مس در غیاب سولفید سدیم ۹۷
- جدول ۶-۶- تاثیر جنس الکترو د بر بازداشت کانی های مس در حضور سولفید سدیم ۹۹
- جدول ۶-۷- تاثیر جنس الکترو د بر بازداشت کانی های مس در غیاب سولفید سدیم ۱۰۰
- جدول ۶-۸- تاثیر مقدار سولفید سدیم بر بازداشت کانی های مس در پتانسیل های منفی ۱۰۱
- جدول ۶-۹- کانی شناسی خوراک آزمایش T012 ۱۰۸
- جدول ۶-۱۰- کانی شناسی کنسانتره آزمایش T012 ۱۰۹
- جدول ۶-۱۱- کانی شناسی باطله آزمایش T012 ۱۱۰
- جدول ۶-۱۲- محاسبات متالورژیکی مربوط به آزمایش T012 ۱۱۱
- جدول ۶-۱۳- بازداشت کالکوپریت در پتانسیل $+6\%$ ولت در غیاب سولفید سدیم ۱۱۲
- جدول ۶-۱۴- بازداشت کالکوپریت در پتانسیل $-3/0\%$ ولت در غیاب سولفید ۱۱۲
- جدول ۶-۱۵- بازداشت کالکوپریت در پتانسیل $-3/0\%$ ولت در حضور سولفید ۱۱۳

فصل اول

کلیات

فلوتاسیون تکنیکی بسیار توانمند و اقتصادی در فرآوری کانسنگ‌های مختلف بویژه کانسنگ‌های پیچیده مرکب با عیار کم می‌باشد. از محدودیت‌های این روش، نیاز به استفاده از انواع مواد شیمیایی (سطح سازها)^۱ به عنوان آماده‌ساز، تنظیم‌کننده، کلکتور، کف‌ساز و بازداشت‌کننده است. این نیاز به دو دلیل کاربرد فلوتاسیون را محدود می‌کند. اول به دلیل گرانی قیمت بودن بعضی از این مواد هزینه‌های این روش افزایش می‌یابد. دوم به دلیل سمی بودن برخی از این مواد، کاربرد این روش با مشکلات زیست محیطی همراه است. حل این مشکلات محققین و پژوهشگران را بر آن داشته است که با بررسی راه حل‌های ممکن، این محدودیت‌ها را برطرف نمایند. یکی از این راه حل‌ها، استفاده از فلوتاسیون الکتروشیمیایی برای دستیابی به فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی است. در این روش با استفاده از شبیه سازی فرآیند فلوتاسیون در سلول‌های الکتروشیمیایی و سلول‌های فلوتاسیون تلاش می‌شود قوانین حاکم بر واکنش‌های انجام پذیر در سلول‌های الکتروشیمیایی به فرآیندهای در حال انجام در سلول‌های فلوتاسیون تعمیم داده شود. هدف این فعالیت‌ها کنترل پارامترهای موثر در فرآیند برای حذف یا کاهش مواد شیمیایی فرآیند فلوتاسیون است. مهمترین این پارامترها پتانسیل پالپ (Eh) و غلظت یون هیدروژن (pH) در محیط فلوتاسیون می‌باشد. پارامترهای موثر دیگری از جمله غلظت یون‌های فعال، ترکیب آب مصرفی، غلظت اکسیژن در محیط، درجه حرارت و فشار محیط فلوتاسیون نیز بر واکنش‌های الکتروشیمیایی در محیط فلوتاسیون تاثیر گذار می‌باشند.

۱-۲- فلوتاسیون الکتروشیمیایی

در این روش، فلوتاسیون با کنترل پارامترهای الکتروشیمیایی محیط انجام می‌شود، لذا آنرا فلوتاسیون الکتروشیمیایی^۲ می‌نامند. در این روش از علوم مرتبط با فلوتاسیون و الکتروشیمی بهره گرفته می‌شود. در این تحقیق ابتداء هر بخش به طور مختصر مورد بحث و بررسی قرار گرفته، سپس اصول فلوتاسیون الکتروشیمیایی به طور کامل توضیح داده می‌شود. با توجه به اینکه این فناوری قدمت زیادی ندارد و هنوز در مقیاس صنعتی بکار گرفته نشده و بیشتر در مطالعات تحقیقاتی به اثبات رسیده است، اما روند رو به رشد آن و گزارش‌ها و مقالات منتشر شده دورنمای بسیار مثبتی را برای صنعتی شدن این یافته‌ها نشان می‌دهد. چشم‌انداز نهایی فلوتاسیون الکتروشیمیایی، حذف مواد شیمیایی از فرآیند فلوتاسیون و دستیابی به فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی^۳ است. با توجه به اینکه رویکرد اصلی در این تحقیق فلوتاسیون الکتروشیمیایی است، در ادامه این مقوله به طور مفصل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

¹ Surfactant

² Electrochemical Flotation

³ Collectorless flotation

۱-۳-فلوتاسیون

فلوتاسیون فرآیندی است مرتبط با خواص فیزیکی شیمیایی سطح که بر مبنای ترشوندگی یا آبرانی سطح کانی ها، در محیط های آبی انجام می شود. این محیط از سه فاز جامد، مایع و گاز تشکیل می شود. خاصیتی که فلوتاسیون را به عنوان روشی بسیار مهم برای جدایش کانی ها مطرح می کند انتخابی بودن آن در شرایط خاص می باشد. پارامتری که این خصوصیت بارز را به فلوتاسیون می دهد، آبران بودن یا آبدوست بودن سطح ذرات جامد در محیط فلوتاسیون است. آبران بودن که عدم میل به جذب آب بر روی سطح جامد را نشان می دهد، خاصیتی برای شناور شدن ذرات کانی ها و در نهایت جدایش آنها در محیط فلوتاسیون است. در فلوتاسیون معمولی مواد معدنی تا رسیدن به درجه آزادی لازم خرد شده، سپس کانی های مورد نظر (شناور و غوطه ور- شونده) مورد آماده سازی قرار می گیرند. پس از آن مواد شیمیایی مختلفی از جمله تنظیم کننده ها، سطح سازها و فعال کننده ها در این مرحله به محیط فلوتاسیون اضافه می شوند. در مرحله بعدی برای فلوتاسیون انتخابی کانی مورد نظر کلکتور مناسب اضافه گردیده، سپس برای پایدار سازی حباب های هوای تولید شده و ایجاد یک کف مناسب جهت حمل ذرات آبران به سطح سلول، کف ساز را به محیط فلوتاسیون اضافه می کنند. این مواد به صورت انتخابی با توجه به خواص فیزیکی شیمیایی سطح بر روی سطح کانی مورد نظر جذب می شود و سطح آن را آبران می کند. ذرات آبران چون میل به جذب آب ندارند، جذب حباب های هوا شده، شناور و از سایر کانی ها جدا می گردند. حباب های هوا توسط سیستم هوادهی به محیط فلوتاسیون وارد و توسط کف سازها پایدار می شوند. به این ترتیب کانی های مورد نظر به صورت انتخابی بر اساس خاصیت آبرانی از هم جدا می شوند.

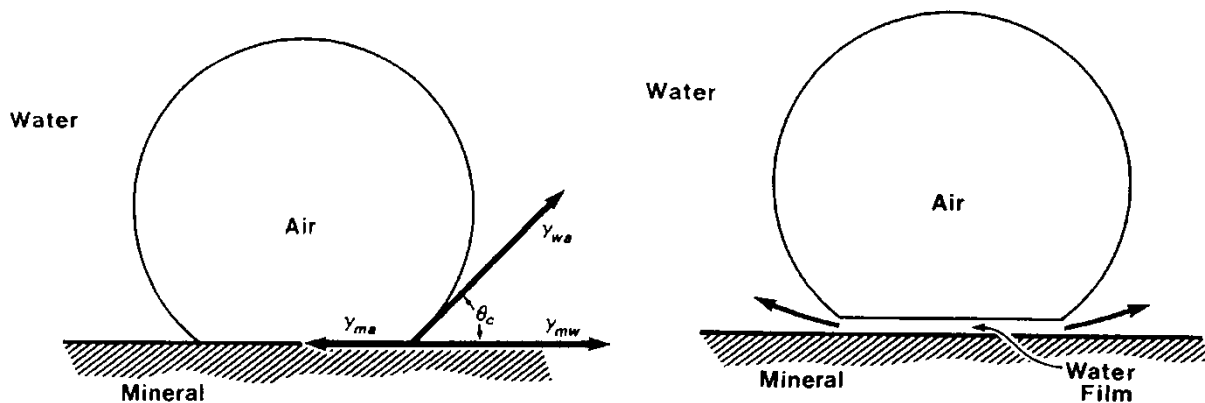
۱-۳-۱- شیمی فلوتاسیون

مهمترین عامل در فرآیند فلوتاسیون، سطح تماس ایجاد شده بین سه فاز ذره جامد و حباب هوا در درون آب است. شکل ۱-۱ این سه فاز را به صورت شماتیک نشان می دهد. میزان چسبندگی هوا به سطح دانه های جامد با میزان آبرانی سطح جامد یا هیدروفوبیسیته سطح بیان می گردد. پایداری این چسبندگی به وسیله زاویه تماس ایجاد شده بین سه فاز جامد، مایع و گاز اندازه گیری می شود. از نظر ترمودینامیکی تعادل سه فاز جامد، مایع و گاز را می توان توسط انرژی فصل مشترک های آنها و با استفاده از معادله یانگ دوپیر^۴ (رابطه ۱-۱) بیان نمود:

(نعمت الهی ۱۳۸۴)

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1-1)$$

⁴ Young Duper



شکل ۱-۱ - شمای فازهای سه گانه در فرآیند فلوتاسیون

که در آن : γ_{sg} (در شکل γ_{ma}) انرژی فصل مشترک جامد/ گاز، γ_{sl} (در شکل γ_{mw}) انرژی فصل مشترک جامد/ مایع، γ_{lg} (در شکل γ_{wa}) انرژی فصل مشترک مایع/ گاز و θ زاویه تماس می‌باشد. شرط تماس حباب هوا و ذره جامد این است که انرژی فصل مشترک جامد/ گاز بر مجموع انرژی فصل مشترک جامد/ مایع و مولفه ای از انرژی فصل مشترک گاز/ مایع غلبه نماید.

نیروی لازم برای جدا کردن فاز جامد/ گاز (مجموع حباب هوا و ذره جامد) از فاز جامد/ مایع (لایه آب چسبیده به ذره جامد) را نیروی چسبندگی می‌نامند. و آنرا با W_{sg} نشان می‌دهند. این نیرو برابر نیروی است که برای جدایش فاز جامد/ گاز لازم است و باعث جدایش فاز های گاز/ آب و گاز/ جامد می‌شود. این نیرو از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$W_{sg} = \gamma_{lg} + \gamma_{sl} - \gamma_{sg} = \gamma_{lg}(1 - \cos\theta) \quad (2-1)$$

به این ترتیب زاویه تماس کمیتی است که با اندازه‌گیری آن می‌توان وضع مایع را در مقابل دو فاز جامد و گاز تعیین نمود. رابطه (۲-۱) نشان می‌دهد که هر چه زاویه تماس بزرگتر باشد، سطح جامد خاصیت آبرانی بیشتری دارد و مقدار W_{sg} بیشتر است. میل به جذب آب در سطح ذره جامد، ناشی از سه نیروی متفاوت می‌باشد که عبارتند از:

الف) انرژی یونیزاسیون که ناشی از فرایند الکتروشیمیایی حاصل از قطبی بودن ذرات جامد و ملکول‌های آب می‌باشد. (W_i)

ب) انرژی پیوند هیدروژنی که ناشی از واکنش دو قطبی القایی در سطح جامد است. (W_h)

ج) انرژی پراکنده که ناشی از واکنش ملکول‌های قطبی آب با دو قطبی القایی در سطح جامد است. (W_d) (رضایی، بهرام ۱۳۷۵)

بنابراین انرژی لازم برای جدایش لایه آب از ذره جامد که همان کار ناشی از چسبندگی لایه آب به جامد است برابر است با :

$$W_a = W_i + W_h + W_d \quad (3-1)$$

این نیروها برای اکثر مواد، حتی پارافین که یک ماده کاملاً آبران است، وجود دارند. از مولفه‌های فوق، انرژی پراکنده فعال می‌باشد. تمام کانی‌ها را می‌توان در دو گروه قطبی و غیر قطبی دسته بندی نمود. این دسته بندی بر اساس فعالیت‌های الکتروشیمیایی در سطح آنها انجام می‌شود. در مورد کانی‌های قطبی مانند اکسیدها و سیلیکات‌ها هر سه مولفه فوق فعال هستند. لذا جدایش لایه آب از سطح آنها به راحتی انجام نمی‌شود و به صورت ذاتی آبدوست هستند. در مورد کانی‌های غیرقطبی مانند گرافیت و یا بعضی از سولفیدها، مولفه‌های W_h و W_i تقریباً برابر صفر است و آنها ماهیتی آبران دارند. به طور کلی می‌توان نوشت:

$$\text{سولفیدها } (W_i + W_h) > \text{اکسیدها } (W_i + W_h) \quad (4-1)$$

اکسایش سطح در کانی‌ها، عوامل قطبی بودن و افزایش انرژی سطح، باعث آبدوست شدن سطح می‌شود. به همین دلیل کانی‌های سولفیدی در اثر اکسید شدن خاصیت آبرانی خود را از دست می‌دهند. (رضایی، بهرام ۱۳۷۵)

۱-۳-۲- دینامیک فلوئاسیون

بر اساس قوانین دینامیکی برای اینکه حباب هوا قادر به حمل ذره جامدی به سطح مایع باشد، باید شرایط زیر برقرار باشد:

$$F = F_1 - F_2 \quad (5-1)$$

$$F_1 = V_g (d_l - d_g) \quad (6-1)$$

$$F_2 = V_s (d_s - d_l) \quad (7-1)$$

$$F = (V_g d_l - V_g d_g) - (V_s d_s - V_s d_l) = d_l(V_g + V_s) - V_g d_g - V_s d_s \quad (8-1)$$

در این روابط : F نیروی حرکت حباب و ذره به سمت بالا

F_1 نیروی حرکت حباب به سمت بالا

F_2 نیروی وزن ذره به سمت پایین

V_g و V_s حجم ذره و حجم حباب گاز

d_l و d_s و d_g به ترتیب جرم مخصوص مایع، جامد و گاز

m_s جرم جامد

$V_g d_g$ بسیار کوچک و قابل صرف نظر کردن است. V_s هم در برابر V_l قابل صرف نظر کردن است. (رضایی، بهرام ۱۳۷۵) بنابراین خواهیم داشت:

$$F = d_l V_g - V_s d_s = V_g - V_s d_s = V_g - m_s \quad (9-1)$$

در حقیقت می توان گفت، توان بالابری حباب گاز به ابعاد آن بستگی دارد. هرچه ابعاد ذره جامد کوچکتر و در نتیجه جرم آن کمتر و ابعاد حباب هوا بزرگتر باشد، توان بالابری حباب بیشتر است. البته باید به این نکته اشاره نمود که باید نقش یک نیروی بسیار موثر دیگر را در فرآیند بالابری حباب های هوا در نظر گرفت. آن نیرو یعنی نیروی مقاومت سیال (در فرآیند فلوتاسیون پالپ) را باید در صورت مغشوش بودن جریان و بالا بودن عدد بی بعد رینولدز همچنین نیروی ویسکوز ناشی از ویسکوزیته سیال در صورت آرام بودن جریان را هم در نظر گرفت. از آنجایی که با افزایش ابعاد حباب های هوا، مقدار نیروهای فوق الاشاره نیز افزایش می یابد، لذا ابعاد حباب ها دارای یک حد اپتیمم می باشند که در فرآیندهای مختلف با توجه به دانه بندی مواد شرکت کننده در فلوتاسیون همچنین جرم مخصوص کانی های شناور شونده و نیز درصد جامد پالپ باید ابعاد بهینه محاسبه گردد.

۱-۳-۳- مکانیزم جذب مواد در سطح کانی های شناور شونده

این بحث از آن جهت اهمیت دارد که با شناخت پدیده های سطح و تحلیل آنها از دیدگاه الکترو شیمیایی، می توان با کنترل پارامترهای الکتروشیمیایی روند این پدیده ها را به سمت فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی هدایت نمود. با این رویکرد می توان به اهداف اصلی تحقیق که همانا انجام فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی است، دست یافت. به طور کلی پدیده جذب مواد شیمیایی در سطح کانی ها، ناشی از تاثیر یک یا چند نیروی مختلف از جمله نیروی الکترواستاتیکی، پیوند کوالانسی، پیوند هیدروژنی، نیروهای واندروالسی، حلالیت گروه قطبی کلکتورها، حلالیت سطح کانی ها و تبادل یونی می باشد. مواد شیمیایی و ترشوندگی سطح کانی ها، در فصل مشترک کانی / آب کنترل می شود. به هنگام انتقال و تمرکز یون ها و ملکول ها در فصل مشترک آنها، فعل- انفعالات الکتروشیمیایی اتفاق می افتد که باعث تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی سطح کانی ها از جمله ایجاد بار سطحی در سطح کانی ها می شود. (رضایی ۱۳۷۵)

یکی از اصلی ترین پدیده های الکتروشیمیایی در سطح ذرات جامد، پدیده ایجاد بار الکتریکی در سطح جامدات در محیط فلوتاسیون است. این پدیده بر اثر مکانیزم های متعددی از جمله جذب شیمیایی سطحی، قابلیت تجزیه شدن ذرات جامد و جانشینی شبکه ای انجام می گیرد. مدل دولایه ای الکتریکی به خوبی ایجاد بار

سطحی در سطح ذرات جامد را توجیه می‌نماید. اولین لایه متصل به سطح کانی که صفحه استرن^۵ نام دارد، شامل یون‌های جذب شده بوده و از اهمیت خاصی برخوردار است. در حقیقت فرآیند فلوتاسیون به وقوع پدیده جذب در صفحه استرن وابسته است. از جمله عواملی که بر ایجاد و میزان بار سطح اثرگذار است فعالیت یون‌های تعیین‌کننده از جمله یون هیدروژن می‌باشد. این یون که دارای فعالیت زیادی در محیط فلوتاسیون است به یون تعیین‌کننده معروف است و نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در ایجاد بار سطحی در کانی‌ها دارد. (رضایی ۱۳۷۵). در یک pH مشخص بار سطحی کانی‌ها صفر است، که به آن نقطه بار صفر^۶ می‌گویند. برای مثال در pH=۱/۸ بار سطح کوارتز صفر است. در pH کمتر بار سطحی آن مثبت و در pH بالاتر بار سطحی آن منفی است. البته یون‌های دیگری از جمله یون $[OH]^-$ هم در ایجاد بار سطحی می‌توانند تاثیرگذار باشند. یکی دیگر از مکانیزم‌هایی که باعث ایجاد بار سطحی در کانی‌های مختلف می‌شود تجزیه ترجیحی یون‌های سطحی در سطح ذرات جامد است که در غیاب واکنش‌های سطحی به‌وجود می‌آید. اما شاید مهمترین مکانیزمی که باعث ایجاد بار سطحی در سطح کانی‌ها در محیط فلوتاسیون می‌شود، جانشینی شبکه‌ای باشد. در این زمینه مطالعات زیادی انجام شده است. انتخاب افزودنی‌هایی که در خلال فرآیند فلوتاسیون به سیستم اضافه می‌شوند عمدتاً بر مبنای جانشینی شبکه‌ای برای ایجاد بار سطحی در کانی‌های فلوت شده یا بازداشت شونده می‌باشد. سولفیدی کردن، بازداشت کردن، فعال کردن مجدد پس از بازداشت کردن در مراحل اولیه، از جمله کاربردهایی است که بر مبنای ایجاد بار سطحی در اثر جانشینی شبکه‌ای استوار است. در فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل فرایندهای اکسیداسیون احیاء در محیط فلوتاسیون موادی (یا یون‌هایی) تشکیل می‌شود که با جذب آنها بر روی سطح کانی مورد نظر می‌توان آنها را فعال یا بازداشت نمود. در بخش فلوتاسیون الکتروشیمیایی این مسئله بیشتر مورد بحث قرار خواهد گرفت. برای توجیه باردار شدن سطح ذرات، اولین بار مدل دولایه‌ای الکتریکی توسط هلمولتز^۷ (۱۸۷۹) ارائه و پس از آن توسط چاپمن و گای^۸ (۱۹۱۰-۱۹۱۳) اصلاح و در نهایت توسط استرن (۱۹۲۴)، گراهام^۹ (۱۹۴۷)، بوکریس^{۱۰}، دیواناتان^{۱۱} و مولر^{۱۲} (۱۹۶۳) و کریستوفر برهت^{۱۳} (۱۹۹۴) تکمیل شده است. این مدل به خوبی ایجاد بار سطحی در سطح کانی‌ها در محیط فلوتاسیون را توجیه می‌نماید. بر اساس این مدل لایه‌های بارداری به ضخامت کسری از نانومتر بر روی سطح کانی ظاهر می‌شود. لایه اول که لایه مقاوم هم نامیده می‌شود، لایه استرن نام داشته و بالاترین پتانسیل را دارا می‌باشد. پس از آن یک صفحه برش وجود دارد که عملاً صفحه تغییر پتانسیل است و نقطه بار صفر روی آن قرار دارد. بعد از صفحه برش لایه پراکنده واقع شده است که

^۵ Stern Plane

^۶ Zero Point of Charge

^۷ Helmholtz

^۸ Chapman and Gouy

^۹ Estern and Grahame

^{۱۰} Bockris

^{۱۱} Devanathan

^{۱۲} Muller

^{۱۳} Cheristopher M. A. Brett

ضخامت آن بیشتر از لایه استرن می‌باشد. تمام فعل‌انفعالات الکتروشیمیایی و مکانیزم‌هایی که باعث ایجاد بار سطحی در سطح کانی می‌شود در این لایه‌ها اتفاق می‌افتد. شکل ۱-۲ نمای شماتیکی از دولایه‌ای الکتریکی را نشان می‌دهد. یون‌های تعیین کننده پتانسیل که در ایجاد بار سطحی در سطح کانی موثرند شامل یون‌های زیر هستند:

- یون‌های تشکیل دهنده نمک کلکتور غیر محلول (با یون‌های سطحی کانی)

- یون‌های تشکیل دهنده ذرات جامد در محلول

- یون‌های H^+ و OH^-

- یون‌هایی که قادر به تشکیل یون‌های کمپلکس هستند

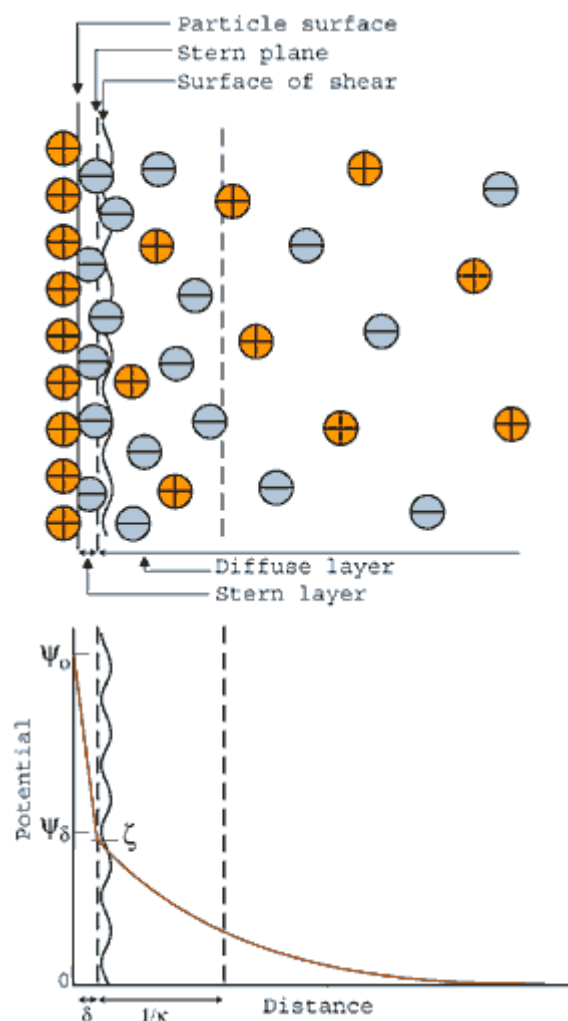
- یون‌های تشکیل دهنده فاز جامد ($Ag^+, SO_4^{2-}, Ba^{+2}, I^-$)

در واقع یون‌های مخالف یون‌هایی هستند که جهت حفظ نیروی خنثی سازی الکتریکی سیستم و با باری مخالف بار سطحی ذره، توسط نیروی‌های الکترواستاتیکی یا کولنی جذب شده‌اند و تمایل جذب خاصی به ذره ندارند. این لایه با یون‌هایی مخالف با بار سطح، در سطح کانی و با فاصله‌ای معادل ضخامت لایه استرن قرار گرفته‌اند. در اصل مطابق نظریه استرن دولایه‌ای الکتریکی توسط همین صفحه فرضی، که یون‌های مخالف در آن قرار گرفته‌اند به دو بخش لایه استرن و لایه پراکنده تقسیم می‌شود.

با توجه به ماهیت الکتروشیمیایی فرایندهایی که در سطح کانی‌ها اتفاق می‌افتد و با شناخت دقیق این فرایندها و کنترل فاکتورهای الکتروشیمیایی می‌توان به تدریج و مرحله به مرحله فلوتاسیون را در جهت حذف مواد شیمیایی هدایت نمود و به سمت فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون استفاده از مواد شیمیایی حرکت کرد.

۴-۱- الکتروشیمی

الکتروشیمی به عنوان ابزاری قدرتمند می‌تواند ارتباط فازهای موجود در محیط فلوتاسیون و پدیده‌های حادث در فصل مشترک آنها را تحلیل و کنترل نماید. الکتروشیمی شاخه‌ای از دانش وسیع شیمی است که پارامترهای الکتریکی، شیمیایی و شیمی فیزیکی محلول‌ها و نقش آنها را در فرایندهای ترمودینامیکی و شیمیایی محیط-های آبی بررسی می‌نماید. در سال‌های اخیر با شبیه‌سازی سیستم‌های فلوتاسیون و سلول‌های الکتروشیمیایی تلاش شده است که قوانین الکتروشیمیایی و ترمودینامیکی حاکم بر محلول‌ها و الکترولیت‌ها و ساختار پیل‌های ولتایی و گالوانی به محیط‌های فلوتاسیون تعمیم داده شود. همچنین با شناخت روابط حاکم بر رفتار کانی‌ها در محیط پالپ و فصل مشترک فازهای موجود در فلوتاسیون با و بدون حضور مواد شیمیایی، عملکرد این سیستم‌ها را بهبود بخشند و زمینه انجام فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی خصوصا بدون کلکتور را فراهم آورند.



شکل ۱-۲- دولا یه ای الکتریکی

۱-۴-۱- مبانی الکترو شیمی

انواع واکنش‌های شیمیایی را می‌توان با استفاده از این اصل که هر واکنش شیمیایی در مقیاس ملکولی عبارت از گرفتن، از دست دادن یا مبادله ذرات بنیادی است طبقه‌بندی کرد. این ذرات بنیادی ممکن است الکترون، اتم، ملکول خنثی یا یون و یا اجزای خود اتم (الکترون، نوترون یا پروتون) یا فوتون‌ها یعنی ذرات انرژی پرتویی باشند. این ذرات ممکن است از منابع زیر تامین شوند (کوشا کریم، ۱۳۶۹)

الف- از یک ماده شیمیایی:

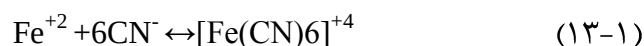
برای مثال اتم‌ها یا ملکول‌هایی که از تفکیک حرارتی حاصل می‌شود:



یا یون‌هایی که از تفکیک الکترولیتی حاصل شده‌باشند:



یا یون‌هایی که از تشکیل کمپلکس‌ها حاصل می‌شوند:



یا الکترون‌های آزادی که به وسیله ماده کاهنده یا الکترون‌های تثبیت شده به وسیله ماده اکسید کننده حاصل شده باشند:



ب- از تابش‌های ذره‌ای:

در این حالت این ذرات یون‌های مثبت (پرتو α یا پرتوهای مثبت)، الکترون‌های پرتو β و نوترون‌های حاصل از واکنش‌های هسته‌ای هستند. (مفیدی جمشید ۱۳۷۷)

ج- از پرتوهای الکترومغناطیسی

در این حالت ذرات مذکور فوتون‌های تابش‌های نور مرئی یا پرتوهای غیرمرئی مانند پرتوهای γ طبیعی یا مصنوعی و یا پرتوهای X هستند.

د- از یک الکتروود فلزی که در تماس با الکتروولیت می‌باشد.

در این حالت ذرات بنیادی الکترون‌هایی هستند که توسط الکتروود به محیط وابسته داده می‌شوند یا از محیط گرفته می‌شوند.

بنابراین بر حسب منشاء ذره بنیادی که در واکنش مبادله شده‌است می‌توان چهار دسته واکنش به شرح ذیل را از هم تفکیک کرد:

اول- واکنش‌های شیمیایی که در آن فقط مواد شیمیایی دخالت دارند.

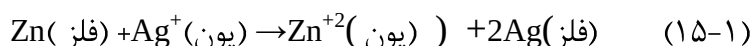
دوم - واکنش‌های رادیوشیمیایی که در آن مواد شیمیایی و پرتوهای ذره‌ای دخالت دارند.

سوم - واکنش‌های نورشیمیایی که در آنها مواد شیمیایی و پرتوهای الکترومغناطیسی دخالت دارند.

چهارم - واکنش‌های الکتروشیمیایی که در آن مواد شیمیایی و الکترون‌ها دخالت دارند.

۱-۴-۲- واکنش شیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی

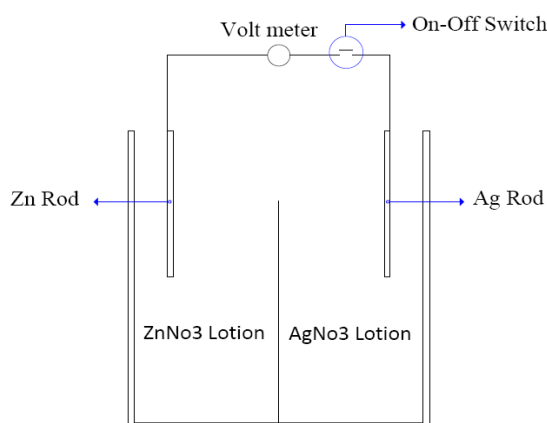
وقتی یک میله از جنس فلز روی را در محلول نیترات نقره فرو می‌بریم تغییری شیمیایی روی می‌دهد. میله روی حل می‌شود و سوزن‌های نقره‌ای درخشان فلز نقره بر سطح میله پدیدار می‌شود. تجزیه شیمیایی نشان می‌دهد که واکنش به صورت زیر است:



در عمل مانند رودخانه‌ای که بدون مانع به سمت دریا جاری است، یک تغییر خودبخودی بدون تولید کار صورت می‌گیرد. گرچه به هنگام وقوع واکنش، انرژی آزاد می‌شود اما این انرژی (گرما) فقط محلول و محیط را گرم می‌کند. در عمل می‌توان انرژی تولید شده را به صورت انرژی الکتریکی مورد استفاده قرار داد.

۱-۴-۳ - عملکرد یک سلول الکتروشیمیایی

سلول الکتروشیمیایی نقره - روی (شکل ۱-۳) را در نظر بگیرید. در نیمه سمت چپ میله روی در محلول نیترات روی یک مول فرو برده شده است. در نیمه سمت راست یک میله نقره در محلول نیترات نقره یک مول جاگذاری شده است. بین دو نیمه یک دیواره سرامیکی متخلخل تراوای یونی برای برقراری اتصال الکتریکی بین دو محلول قرار گرفته است. دو میله فلزی از خارج به یک آمپر متر متصل است که با یک کلید امکان قطع مدار وجود دارد. وقتی کلید وصل می شود جریان برقرار میگردد.



شکل ۱-۳- شمای یک سلول الکتروشیمیایی

الکترون ها میله روی را ترک کرده و پس از عبور از کلید و آمپر متر به میله نقره می رسند. در این میان تغییراتی در محلول ها بوجود می آید. در نیمه سمت چپ فلز روی حل شده و یون های Zn^{+2} تولید می شود. این منبع الکترون هایی است که از میله روی جاری می شوند.



در سمت راست فلز نقره بر میله نقره می نشیند. در این عمل هم یون های Ag^{+} الکترون هایی را که در مدار خارجی به نقره می رسند مصرف می کنند.



چون تعداد الکترون هایی که میله روی را ترک می کنند مقدار واکنش را معین می کنند پس با توجه به واکنش معلوم می شود که به ازای هر مول فلز روی حل شده دو مول نقره تولید می شود. نتیجه کلی واکنش هایی که در سلول مذکور به وقوع می پیوندد عبارت است از:



اکنون می توان این واکنش را در شرایط کنترل شده مطالعه نمود. با اندازه گیری جریان الکتریکی و عوامل کنترل کننده جریان در یک سلول الکتروشیمیایی اگر اعداد زیر بدست آمده باشد، خواهیم داشت:

۲ اهم

R مقاومت داخلی سلول

V ولتاژ اندازه گیری شده ۱/۵۶ ولت

I شدت جریان ۰/۷۸ آمپر

$$I = V/R = 0.78 \text{ آمپر}$$

یک آمپر جریان یک کولن بار در ثانیه است. پس اگر کلید به مدت ۵ دقیقه (۳۰۰ ثانیه) وصل باشد، مقدار باری که میله روی را ترک می کند و وارد میله نقره می شود عبارت خواهد بود از :

$$Q = I \times t = 0.78 \times 300 = 234 \text{ کولن}$$

چون هر مول الکترون برابر ۹۶۵۰۰ کولن می باشد بنابراین خواهیم داشت :

$$n = \frac{Q}{96500} = \frac{234}{96500} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ مول الکترون (باری که جابجا شده است)}$$

توان تولید شده بوسیله شدت جریان I در مقاومت R برابر با $I^2 \times R$ و انرژی آزاد شده مساوی است با توان ضربدر زمانی که کلید وصل بوده است. بنابراین خواهیم داشت :

$$W = I^2 \times R \times T = (0.78)^2 \times 2 \times 300 = 365 \text{ ژول}$$

$$W = 365 \times 0.239 = 87 \text{ کالری}$$

در ادامه خواهیم دید که این انرژی چگونه با فرآیندهای الکتروشیمیایی مربوط می باشد و چگونه با کنترل و اندازه گیری این انرژی می توان سمت و سوی واکنش های در حال انجام در فلوتاسیون الکتروشیمیایی را کنترل نمود.

۱-۴-۴- انرژی آزاد سلول الکتروشیمی

سلول های الکتروشیمی (علی الخصوص سلول های فلوتاسیون الکتروشیمیایی) معمولاً در ظروف سرباز و بنابراین در فشار و دمای ثابت عمل می کنند. در چنین شرایطی تغییر انرژی آزاد همراه با واکنش سلول به سادگی با کار الکتریکی که ممکن است از آن گرفته شود ارتباط پیدا می کند. انرژی آزاد یک سیستم در دمای ثابت برابر است با :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-19)$$

ΔG انرژی آزاد

ΔH تغییرات آنتالپی

T درجه حرارت

ΔS تغییر انتروپی

و تغییرات آنتالپی در فشار ثابت برابر است با :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (1-20)$$

ΔE انرژی داخلی

P فشار
 ΔV تغییر حجم
 از طرفی داریم :

$$\Delta E = Q - W \quad (21-1)$$

$$\Delta S = Q_{rev} / T \quad (22-1)$$

Q گرمای تشکیل واکنش
 Q_{rev} گرمای برگشت واکنش
 W کار واکنش
 T درجه حرارت

با جاگذاری مقادیر مشابه در روابط فوق خواهیم داشت:

$$\Delta G = Q - W + P \Delta V - Q_{rev} \quad (23-1)$$

$$\Delta G = (Q - Q_{rev}) - W + P \Delta V \quad (24-1)$$

بنابراین در سلول‌های الکتروشیمیایی دو نوع کار وجود دارد. یکی کار حاصل از انبساط که صرف عقب راندن اتمسفر در فشار ثابت است ($P\Delta V$) و دیگری کار الکتریکی سلول که آن را با W_e نشان می‌دهیم. با جا گذاری در رابطه (۶) خواهیم داشت :

$$\Delta G = (Q - Q_{rev}) - (W_e + P \Delta V) + P \Delta V \quad (25-1)$$

از آنجا خواهیم داشت :

$$\Delta G = (Q - Q_{rev}) - W_e \quad (26-1)$$

در سلول‌های الکتروشیمیایی زمانی که تخلیه سلول بی‌نهایت کند صورت گیرد، کار حاصل ماکزیمم خواهد شد. در آن شرایط Q و Q_{rev} با هم برابر خواهد شد و خواهیم داشت:

$$\Delta G = - W_{e\max} \quad (27-1)$$

بنابراین در فشار و دمای ثابت اندازه کار ماکزیمم که همان انرژی آزاد است مستقل از فشار و حجم است. بین اختلاف پتانسیل، مقاومت کل، و شدت جریان یک سلول الکتروشیمیایی روابط زیر برقرار است:

$$I = \frac{V}{R} \quad (28-1)$$

چون جریان I از تحرک N الکترون در زمان t ایجاد می‌شود، یعنی :

$$I = \frac{N_e}{t} \quad \text{و} \quad t = \frac{N_e}{I} \quad \text{و} \quad t = \frac{N_e \cdot R}{V} \quad (29-1)$$

و چون توانی که از جریان I تولید می‌شود برابر $I^2 \times R$ می‌باشد و انرژی الکتریکی حاصل ضرب توان در زمان است لذا خواهیم داشت :

$$W_{e\max} = \left(\frac{V}{R}\right)^2 \times R \times t = \frac{V^2}{R^2} \times R \times \frac{N_e \times R}{V} = N_e \times V \quad (30-1)$$

چون $N = n \times N_0$ (عدد آوگادرو) خواهیم داشت :

$$W_{e\max} = N_e \times V = (n \times N_0) \times e \times V = n \times (N_0 \times e) \times V = n \times \tau \times V \quad (31-1)$$

در رابطه فوق n تعداد مول الکترون مبادله شده و V ولتاژ جریان صفر و τ عدد ثابت می باشد. اگر کار بر حسب ژول باشد، τ برابر ۹۶۵۰۰ و اگر بر حسب کالری باشد، τ برابر ۲۳/۰۸ و اگر بر حسب الکترون ولت باشد τ برابر واحد خواهد بود چون :

$$\Delta G = -W_{e\max} \quad \text{و} \quad n \times V \times \tau = W_{e\max} \quad (32-1)$$

$$\Delta G = -n \times V \times \tau \quad (33-1)$$

لذا مشاهده می گردد که برای اندازه گیری انرژی آزاد یک سلول الکتروشیمیایی کافی است که ولتاژ جریان صفر آن را اندازه گیری نمائیم و با داشتن موازنه واکنش به راحتی آنرا محاسبه نمائیم.

۱-۴-۵- پتانسیل سلول الکتروشیمیایی

سلول های الکتروشیمیایی به دو دسته سلول های گالوانی و الکترولیتی تقسیم می شوند. در تمام سلول های الکتروشیمیایی آند، به الکترودی اطلاق می شود که در سطح آن واکنش اکسیداسیون انجام می شود و کاتد، به الکترودی گفته می شود که در سطح آن فرآیند احیاء اتفاق می افتد سلول های گالوانی مولد انرژی هستند و جریان الکتریکی در آنها بدون صرف انرژی برقرار می گردد. در این سلول ها الکترون از الکترود آند به طرف الکترود کاتد جاری می شوند. همچنین در این سلول ها آند قطب منفی و کاتد قطب مثبت سلول را بوجود می آورد. در سلول های الکترولیتی با اعمال پتانسیل (صرف انرژی الکتریکی) جریان الکتریکی در سلول ها برقرار می گردد. در این دسته از سلول ها، الکترون ها از کاتد به سمت آند جاری می شوند. همچنین آند قطب مثبت و کاتد قطب منفی می باشد. لازم به ذکر است که بیشتر روش های الکتروشیمیایی مبتنی بر استفاده از سلول های الکترولیتی می باشند. پتانسیل در هر نقطه به تنهایی قابل اندازه گیری نیست. اما پتانسیل بین دو نقطه با استفاده از ولت متر قابل اندازه گیری است و آنچه به وسیله ولت متر خوانده می شود. پتانسیل سلول نامیده می شود و با علامت E نمایش داده می شود. پتانسیل سلول تحت تاثیر عوامل چون ماهیت الکترودها و الکترولیت، غلظت یون های موجود در محیط و ملکول ها، فشار گازها و درجه حرارت قرار می گیرد.

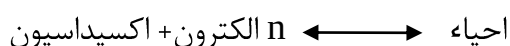
۱-۴-۶- پتانسیل استاندارد

جهت مقایسه سلول های مختلف یک حالت استاندارد برای یک سلول گالوانی تعریف می شود. بنا بر تعریف حالت استاندارد زمانی است که غلظت مواد حل شده (یون ها) یک مولار و فشار جزیی یک اتمسفر باشد. زمانی که این

شرایط برقرار باشد پتانسیل اندازه‌گیری شده پتانسیل استاندارد نامیده می‌شود و با علامت E^0 نمایش داده می‌شود.

۱-۴-۷- پتانسیل آزاد و پتانسیل مخلوط

یک فعل و انفعال الکتروشیمیایی شامل یک جفت واکنش اکسیداسون و احیاء می‌باشد که در نیم واکنش اکسیداسیون الکترون داده می‌شود و در نیم واکنش احیاء الکترون گرفته می‌شود. می‌توان این فعل و انفعال را به صورت زیر نمایش داد:



با استفاده از رابطه نرنست می‌توان پتانسیل سیستم فوق را نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) محاسبه کرد:

$$E_h = E^0 + (RT/nF) \times \ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad (۱-۳۴)$$

که در آن E^0 پتانسیل استاندارد، R ثابت گازها، T دمای مطلق، n تعداد اکی‌والان الکترون برای هر مول و F ثابت فارادی می‌باشد. a_{ox} و a_{red} به ترتیب مشخص کننده فعالیت اکسیداسیون و احیاء در محلول می‌باشد. در مقابل پتانسیل آزاد یک پتانسیل مخلوط وجود دارد که پتانسیل مدار باز هم نامیده می‌شود. هنگامی که بیشتر از یک الکتروود در محیط باشد یا بیشتر از یک واکنش در سطح انجام شود پتانسیل مخلوط ایجاد می‌شود. (مفیدی جمشید ۱۳۷۷)

۱-۴-۸- الکترودها

همانگونه که ذکر شد الکترودها به طور مستقیم در واکنش‌های الکتروشیمیایی نقش ندارند ولی اگر فرایندهای الکتروشیمیایی را یک سیستم ترمودینامیکی در نظر بگیریم الکترودها هم می‌توانند واسطه اعمال انرژی به سیستم باشند و هم می‌توانند به عنوان یک حسگر نشان دهنده وضعیت تعادل ترمودینامیکی سیستم باشند. اگر در نظر باشد که یک پتانسیل خارجی به سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی اعمال گردد، معمولاً این کار توسط الکتروود انجام می‌شود. الکترودها را از نظر جنس، ساختار، ساختمان و نقش آنها در فرآیند و کنترل و پایش پتانسیل به سه دسته الکترودهای مرجع، الکترودهای کار و الکترودهای کمکی تقسیم می‌کنند. (موسوی کوزه کنانی و گلابی، ۱۳۶۷). از نظر جنس، الکترودها شامل الکترودهای فلزات نجیب (طلا و پلاتین)، الکترودهای انتخاب یونی و الکترودهای کانی (از جنس کانی‌های شناور شونده) می‌باشند. (چاندر^{۱۴}، ۲۰۰۳) از نظر ساختار و شکل الکترودها شامل الکترودهای میله‌ای یا سوزنی، تیغه‌ای، ورقه‌ای، مارپیچی، دیسکی و دیسک

¹⁴ Chander

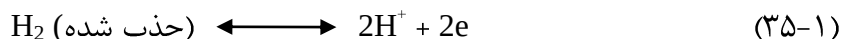
چرخان می‌باشند. محل قرارگیری، شکل و جنس الکترودها از جمله عواملی است که بر عملکرد ترمودینامیکی و الکتروشیمیایی سیستم‌های در دست مطالعه تاثیر گذار است. بنابراین پیش از آنکه به نقش الکترودها در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی بپردازیم، لازم است که به طور مختصر در خصوص انواع الکترودها، شکل آنها، عملکرد آنها و چیدمان آنها در مطالعات فلوتاسیون الکتروشیمیایی پرداخته شود.

۱-۴-۱-۱- انواع الکترودها

پیش از این عنوان گردید که الکترودها بر مبنای عملکردشان به سه دسته الکترودهای مرجع، الکترودهای کار و الکترودهای کمکی یا نشانگر تقسیم بندی می‌شوند در ادامه به بحث در باره انواع الکترودها می‌پردازیم.

الف- الکترودهای مرجع^{۱۵}

الکترودهای مرجع یا شاهد الکترودی است که پتانسیل آن در طی کار ثابت است و در نتیجه این امکان را فراهم می‌نماید تا بتوان تغییرات پتانسیل الکترود کار را در طی یک آزمایش اندازه گیری کرد. برای مثال با اندازه گیری اختلاف پتانسیل بین الکترود مرجع و الکترود کانی و اطلاع از پتانسیل الکترود مرجع پتانسیل سطح کانی را بدست آورد. الکترود مرجع معمولاً از یک جفت نیم پیل الکتروشیمیایی تشکیل شده است که در آن یک جفت واکنش اکسیداسیون احیاء اتفاق می‌افتد و معمولاً به عنوان مرجع یا شاهدی است که پتانسیل محیط پالپ یا پتانسیل سطح کانی را با آن سنجیده، اندازه‌گیری می‌کنند. نقش الکترود مرجع فراهم ساختن پتانسیل ثابتی است که در طول آزمایش یا فرآیند تغییر نکند. این پتانسیل باید مستقل از چگالی جریان محیط باشد. در بیشتر موارد لازم است که پتانسیل الکترود مرجع را با مقیاس الکترود نرمال هیدروژن که استاندارد قابل قبولی برای محاسبات ترمودینامیکی است مرتبط سازیم. (موسوی کوزه کنانی و گلابی، ۱۳۶۷). الکترود هیدروژن برای تعیین emf^{16} پیل یا اندازه‌گیری پتانسیل سایر الکترودها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در الکترود هیدروژن واکنش برگشت پذیر زیر اتفاق می‌افتد.

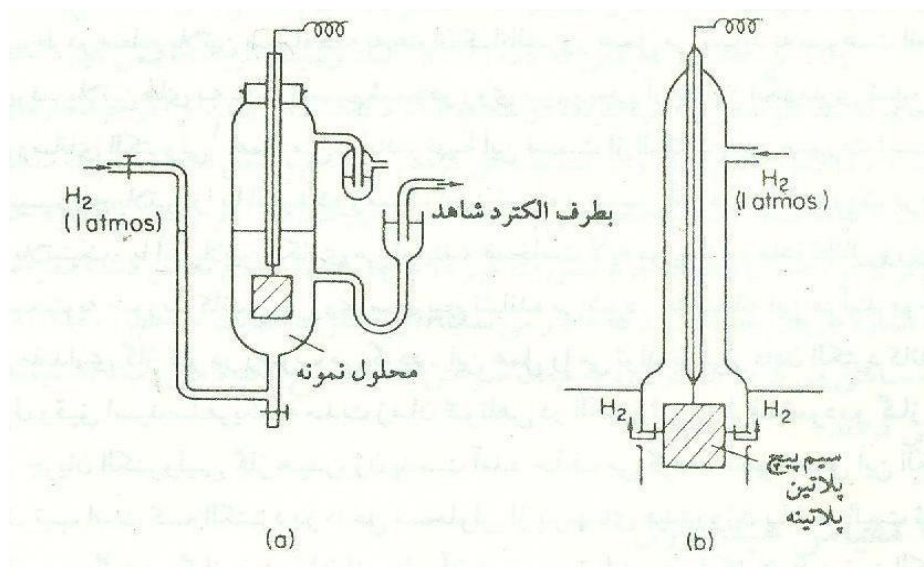


در اینجا ضرورت دارد که هیدروژن گازی و یون‌های هیدروژن در محلول به حال تعادل در بیاید. این شرط در سطح پلاتین که به عنوان کاتالیزور عمل می‌نماید به سرعت انجام می‌شود. نحوه ساخت الکترود هیدروژن به این صورت است که ابتداء سیم پیچ پلاتین را با اسید کرومیک تمیز نموده آنرا در محلول ۱٪ کلرید پلاتین با آند پلاتین آبکاری می‌کنند. لایه مورد نیاز ماده کاتالیزور به صورت کاتد بر روی سیم پیچ نشانده می‌شود. در این فرآیند مقداری کلر رسوب می‌کند که برای از بین بردن آن الکترود کاتد را برای مدت کوتاهی در محلول رقیق

¹⁵ References Electrode

¹⁶ electromotive force

اسیدسولفوریک فرو می‌برند تا گاز کلر توسط جریان الکترولیتی گاز هیدروژن به دست آمده، حذف گردد. پس از آن الکتروود را در داخل محلولی از یون‌های هیدروژن با فعالیت ثابت، که گاز هیدروژن از سطح آن عبور می‌کند غوطه‌ور می‌نمایند. ذکر این نکته لازم است که گاز هیدروژن مورد استفاده باید خالص باشد. شکل ۱-۴ دو نوع الکتروود هیدروژن را نشان می‌دهد. (زعفرانی محمد تقی، ۱۳۷۱)



شکل ۱-۴- دو نوع الکتروود هیدروژن (زعفرانی محمد تقی، ۱۳۷۱)

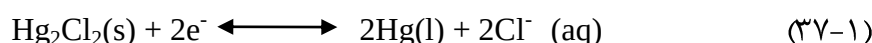
الکتروود نوع (a) دارای محلول محبوس شده‌است و از آلودگی احتمالی محافظت می‌گردد. این الکتروود برای تعیین پتانسیل الکتروود بسیار مناسب است. درحالی‌که الکتروود دیگر را می‌توان در محلولی که هدف تعیین غلظت یون هیدروژن آن محلول است غوطه‌ور نمود. این الکتروود برای بررسی تغییرات غلظت یون هیدروژن در فرآیند تیتراسیون مناسب است. همچنین برای جلوگیری از تاثیر موادی مانند جیوه و آرسنیک و به ویژه ترکیبات سولفوروی نباید از لوله و اتصالات پلاستیکی استفاده نمود. مگر اینکه قبل از استفاده، در محلول سدیم-هیدروکسید غلیظ جوشانده شود. همچنین می‌توان از لوله و اتصالات از جنس پی‌وی‌سی استفاده نمود.

قبل از استفاده از الکتروود هیدروژن برای تعیین emf یک پیل باید آن را کالیبره نمود. برای کالیبره کردن باید آنرا با یک الکتروود هیدروژن دیگر به هم وصل نمود. پتانسیل پیلی که از دو نیم پیل هیدروژن یکسان درست شده است باید صفر باشد. (زعفرانی محمد تقی، ۱۳۷۱) الکتروود استاندارد هیدروژن را به نام الکتروود نرمال هیدروژن هم می‌نامند و پتانسیل آنرا در تمام دماها در صورتیکه فعالیت H^+ در محلول دقیقاً برابر ۱ مول بر لیتر و فشار جزئی گاز هیدروژن برابر ۱ اتمسفر باشد، به طور قراردادی برابر صفر ولت در نظر می‌گیرند. با اضافه کردن ۰/۲۴۱ ولت به عدد اندازه‌گیری شده توسط الکتروود کالومل و ۰/۲۲۳ ولت به عدد اندازه‌گیری شده توسط الکتروود نقره/کلریدنقره می‌توان این اعداد را به مقیاس الکتروود هیدروژن تبدیل نمود. (مفیدی جمشید، ۱۳۷۷) معمولترین الکتروودهای مرجع شامل یک فلز و محلول اشباع نمک کم محلول فلز بعلاوه نمک به شدت یونیزه

شده اضافی با آنیون مشترک است. برای مثال می‌توان به الکتروود کالومل جیوه، نقره/ کلریدنقره یا نقره/ سولفات نقره اشاره کرد. جدول ۱-۱ الکتروودهای رایج در مطالعات الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد.

استفاده از الکتروود مرجع دیگری که پتانسیل آنها نسبت به پتانسیل هیدروژن به دقت تعیین گردیده، غالباً راحت‌تر است. در انتخاب چنین الکتروودهایی دقت زیادی بکار می‌رود تا در یک مدت طولانی بتوانند پتانسیل تکرارپذیری داشته باشند. (زعفرانی محمد تقی، ۱۳۷۱) الکتروودهای مرجع عموماً شامل الکتروودهای استاندارد هیدروژن و الکتروودهای کالومل اشباع می‌باشند. به علت دشوار بودن شرایط استفاده از الکتروودهای استاندارد هیدروژن، از این الکتروود در مقیاس صنعتی نمی‌توان استفاده کرد. بنابراین بیشتر از الکتروودهای کالومل اشباع یا از الکتروود نقره/کلریدنقره استفاده می‌کنند.

واکنش نیم پیلی و رابطه پتانسیل مربوط به الکتروود کالومل اشباع بصورت زیر است :



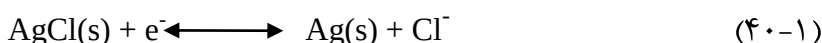
پتانسیل کالومل از یک سو تابع درجه حرارت و از سوی دیگر تابع فعالیت یا غلظت Cl^- یا KCl می‌باشد. پتانسیل این الکتروود در دماهای مختلف را با استفاده از رابطه (۳۸-۱) می‌توان به حالت استاندارد (۲۵ درجه سانتیگراد) تبدیل کرد:

جدول ۱-۱ الکتروودهای مرجع رایج و پتانسیل آنها در محلول‌های آبی در دمای ۲۹۸ درجه کلوین

نام معمول	الکتروود	پتانسیل نسبت به SHE (ولت)
SCE کالومل اشباع	$\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$	+۰/۲۴۱
کالومل	$\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl } 1 \text{ mol/dm}^3$	+۰/۲۸۰
سولفات جیوه (I)	$\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	+۰/۶۴۰
سولفات جیوه	$\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{II})$	+۰/۶۸۰
اکسید جیوه (I)	$\text{Hg/HgO } 1 \text{ mol/dm}^3 \text{NaOH}$	+۰/۰۹۸
نقره-کلریدنقره کلریدپتاسیم	$\text{Ag/AgCl } 4 \text{ mol KCl}$	+۰/۱۹۷
SHE الکتروود استاندارد هیدروژن SCE الکتروود کالومل اشباع		

$$E = ۰/۲۴۱ - ۰/۰۵۹ \times [۱۰ \times (t - ۲۵)] \quad (۳۸-۱)$$

واکنش نیم پیلی و رابطه پتانسیل مربوط به الکتروود نقره/کلریدنقره بصورت زیر است:

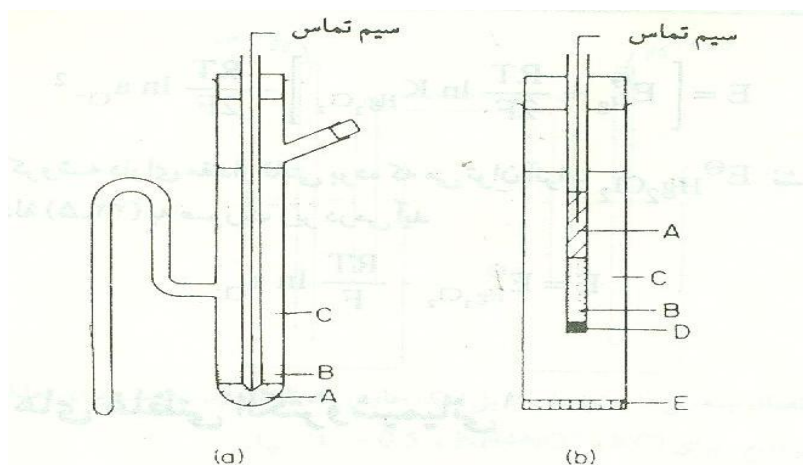


از این الکتروود غالباً به عنوان الکتروود شاهد در تهیه الکتروود انتخابی یون استفاده می‌کنند. در این صورت معمولاً مفتولی از نقره پوشیده از کلریدنقره را درون الکترولیت حاوی یون‌های کلرید و اشباع شده از کلریدنقره شناور

می‌سازند. پتانسیل هر کدام از الکترودها توسط فعالیت یون آنیون در محلول کنترل می‌شود. دو نوع الکتروده کالومل در شکل ۱-۵ نشان داده شده است.

ب- الکترودهای کار^{۱۷}

الکتروده کار الکترودی است که به طور مستقیم در داخل محیط فرآیند، برای مثال در داخل سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی قرار داده می‌شود و تغییرات ترمودینامیکی و الکتروشیمیایی محیط را نسبت به الکتروده مرجع نشان می‌دهد. در روش‌های پتانسیومتری و آمپرمتری و ولتامتری، پتانسیل خارجی بر روی الکتروده کار اعمال می‌گردد. از نظر جنس الکتروده کار شامل الکتروده فلزات نجیب (طلا و پلاتین)، الکتروده جیوه، یا ملغمه جیوه، الکترودهای جامد بی‌اثر مانند سرب، زغال، گرافیت می‌باشند. (موسوی کوزه کنانی و گلایی، ۱۳۷۶).



A جیوه، B خمیر جیوه-کالومل، C محلول کلرید پتاسیوم، D درپوش آزیست یا پشم شیشه، E شیشه متخلخل

شکل ۱-۵- دو نوع الکتروده کالومل (زعفرانی محمد تقی، ۱۳۷۱)

الکترودهای کانی (از جنس کانی‌های شناور شونده در مطالعات فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کانی‌های سولفیدی) و الکترودهای انتخاب یونی هم از گروه الکترودهای کار هستند. (چاندر ۲۰۰۳). از نظر شکل الکترودهای کار می‌تواند به صورت یک کره کوچک، قرص کوچک، میله کوتاه، ورقه‌ای، مارپیچی، فنری، دیسکی یا دیسک چرخان باشند. برای بالا بردن دقت اندازه‌گیری و تکرارپذیر بودن اندازه‌گیری‌ها ضروری است که الکترودهای کار در دوره‌های زمانی مشخص پاکسازی و احیاء شوند. چون به دلیل در تماس بودن مداوم این الکترودها با محلول یا پالپ، سطح آنها آلوده یا به اصطلاح مسموم می‌شوند. بنابراین باید به طور مرتب با روش‌های استاندارد که بعداً شرح داده می‌شوند پاکسازی شوند.

¹⁷ Working electrode

ج- الکترودهای کمکی^{۱۸}

الکترودهای کمکی از نظر جنس، شکل و ساختمان شبیه الکترودهای کار هستند ولی نقش آنها در مطالعات الکتروشیمیایی با الکترودهای کار فرق می‌کند. هدف اصلی از استفاده از الکترودهای کمکی فراهم ساختن شرایطی است که بتوان جریان جاری شده بر روی الکترودهای کار را اندازه‌گیری نمود، بدون آنکه خطایی در اندازه‌گیری پتانسیل کار وابسته به جریان حاصل شود. در حقیقت زمانی که قرار است جریانی در داخل محیط فرآیند برقرار گردد (برای مثال در مطالعات آمپرمتری) این جریان بین الکترودهای کار با الکترودهای کمکی که یک مدار بسته را می‌سازند برقرار می‌گردد بی آنکه پاسخ اندازه‌گیری شده سلول الکتروشیمیایی را دچار محدودیت نماید. فرآیند الکترودی لزوماً باید همراه با تخریب الکترولیت موجود در محیط اکسیداسیون احیاء یا یکی از اجزاء الکترولیت باشد، به طوریکه جریان بدون نیاز به پتانسیل مازاد به آسانی عبور نماید. در بعضی موارد می‌توان ترتیبی داد که واکنش الکترودی برعکس واکنش الکترودهای کار باشد به طوریکه ترکیب الکترودهای دست نخورده باقی بماند. به همین دلیل الکترودهای کمکی را الکترودهای مخالف هم می‌نامند. الکترودهای کمکی نباید هیچ تاثیری روی داد i های اندازه‌گیری شده داشته باشد. (موسوی کوزه کنانی و گلابی، ۱۳۷۶)

۱-۴-۸-۲- تقسیم‌بندی الکترودها بر اساس جنس آنها

الکترودها را بر اساس جنس آنها می‌توان به انواع الکترودهای فلزات نجیب، الکترودهای انتخاب یونی، الکترودهای تهیه شده از کانی‌های طبیعی (از جنس کانی‌های شناور شونده یا بازداشت شونده) دسته‌بندی نمود که در ادامه به شرح آنها می‌پردازیم.

الف- الکترودهای فلزات نجیب

الکترودهای فلزات نجیب عمدتاً شامل الکترودهای پلاتین و الکترودهای طلا می‌باشند. تعدادی از محققان از الکترودهای پلاتین و طلا در اندازه‌گیری و کنترل پتانسیل پالپ در مطالعات فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی‌های سولفیدی استفاده کرده‌اند. (وودز و راندر، ۱۹۸۴)، (ناتراجان و ایواساکی، ۱۹۷۴)، (چاندر و زایو، ۱۹۹۱). گمان بر این است که فلزات نجیب یا خنثی تحت تاثیر واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی قرار نمی‌گیرند. اما در عمل تعدادی از مواد آلی یا بعضی از یون‌های مخصوص ممکن است روی سطح این الکترودها رسوب کنند و در اصطلاح آنها را مسموم سازند. لذا در مطالعات دقیق ضروری است که در هر اندازه‌گیری، این الکترودها بازیابی شوند. یعنی سطح آنها فعال شود. مشخص شده‌است که خالص بودن محلول، حافظه قبلی الکترودها و حتی اتمسفر محیط اندازه‌گیری در مقادیر E_h اندازه‌گیری شده تاثیر دارد. (ناتراجان و ایواساکی، ۱۹۷۴)

¹⁸ Counter electrode

ب- الکتروکات انتخاب یونی

در الکتروکات انتخاب یونی فعالیت‌های یک یون به صورت اکسیدی یا احیائی را اندازه‌گیری می‌کنند. یک نوع از این الکتروکات، الکتروکاتی هستند که از کریستال کانی سولفیدی ساخته می‌شود و در کنترل پتانسیل در فلوتاسیون الکتروشیمیائی کانی‌های سولفیدی از آن استفاده می‌شود. مزیت این الکتروکات این است که به طور سریع مقادیری کمتر از ۱۰ تا ۲۰ مول یون آزاد را نشان می‌دهد و به راحتی می‌توان از آن در دفعات بعدی استفاده کرد. جواب این الکتروکات برای یون‌های آزاد با معادله نرنست نیز قابل محاسبه است. زایو و چاندر در ۱۹۹۱ پتانسیل الکتروکات را به صورت تابعی از یون‌های آزاد در دامنه ۷-۱۴ pH اندازه‌گیری کرده، نشان دادند که می‌توان مقدار یون‌های آزاد را با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی و یک رابطه بین پتانسیل و یون‌های آزاد توسط معادله نرنست محاسبه نمود. (زایو و چاندر، ۱۹۹۱) عیب این الکتروکات این است که فقط وقتی می‌توان از این الکتروکات استفاده کرد که pH ثابت بماند. بنابراین استفاده از این الکتروکات زمانی که یون‌ها تغییر می‌کند مجاز نمی‌باشد چون در این مورد pH تغییر می‌کند.

ج- الکتروکات تهیه شده از کانی‌های طبیعی

برای سیستم فلوتاسیون کانی‌های سولفیدی، پتانسیل برقرار شده در فصل مشترک کانی/ محلول یک فاکتور بسیار مهم است که نتیجه فلوتاسیون را تعیین می‌کند. بنابراین استفاده از الکتروکات کانی از جنس کانی‌های فلوته شونده برای اندازه‌گیری Eh بسیار جالب است. در حقیقت از الکتروکات کانی به عنوان الکتروکات کار استفاده می‌کنند. کلاهدوزان در ۱۳۸۳ گزارش کرده است که الکتروکات کانی به این صورت تهیه می‌شود که یک کریستال از کانی خالص به دقت پولیش خورده تا صیقلی می‌شود. سپس در داخل یک لوله شیشه‌ای جاگذاری می‌شود. اتصال الکتریکی توسط یک سیم مسی که به سطح کانی متصل شده است برقرار می‌شود. (کلاهدوزان و همکاران ۱۳۸۳)

۱-۴-۹- روش‌های اندازه‌گیری پتانسیل الکتروکات

منظور از پتانسیل الکتروکات M، emf پیل است که از زوج نمودن نیم پیل $M^{n+} | M + ne$ با یک نیم پیل هیدروژن (الکتروکات هیدروژن) بدست می‌آید. با توجه به اینکه پتانسیل نیم پیل هیدروژن در شرایط استاندارد صفر می‌باشد، بنابراین emf تعیین شده پتانسیل الکتروکات M یا نیم پیل $(M^{n+} | M + ne)$ را نشان می‌دهد. پیل فوق‌الذکر را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



بنابراین خواهیم داشت:

$$E_{cell} = E_{\text{پیل سمت چپ}} - E_{\text{پیل سمت راست}} \quad (42-1)$$

و چون برای الکترود هیدروژن (پیل سمت چپ) $E=0$ بنابراین پتانسیل الکترود مذکور برابر emf پیل می باشد. علامت پتانسیل الکترود از روی آزاد شدن گاز هیدروژن یا یونیزه شدن آن تعیین می گردد. اگر به هنگام بستن پیل، الکتردها به یونهای هیدروژن داده شود و باعث آزاد شدن گاز هیدروژن گردد، در این صورت هیدروژن قطب مثبت و پتانسیل الکترود مجهول منفی است. در غیراینصورت، اگر هیدروژن یونیزه شود قطب منفی را تشکیل می دهد و پتانسیل الکترود مجهول مثبت خواهد بود. می توان پتانسیل یک الکترود را با استفاده از الکترودی که پتانسیل آن با دقت نسبت به الکترود هیدروژن تعیین شده است، به دست آورد. در این صورت آن الکترود را الکترود مرجع یا کمکی می نامند. همانطور که قبلا ذکر شد، پتانسیل الکترودی کالومل اشباع و نقره-کلریدنقره کلریدپتاسیم اشباع را به ترتیب، $+0.241$ و $+0.197$ ولت مثبت تر از الکترود استاندارد هیدروژن می باشند. پتانسیل استاندارد بر پایه مقیاس الکترود هیدروژن در جدول ۱-۲ آورده شده است.

جدول ۱-۲- پتانسیل استاندارد الکترودها بر پایه مقیاس الکترود هیدروژن (زعفرانی محمد تقی، ۱۳۷۱)

الکترود	E_o	الکترود	E_o
Cu^{+2}/Cu^{+}	+0.16	Li^{+}/Li	-3.05
Bi^{+3}/Bi	+0.23	Ca^{+2}/Ca	-2.87
Cu^{+2}/Cu	+0.34	Na^{+}/Na	-2.71
O_2/OH^{-}	+0.40	Mg^{+2}/Mg	-2.37
Fe^{+3}/Fe^{+2}	+0.76	Al^{+3}/Al	-1.66
Ag^{+}/Ag	+0.80	Zn^{+2}/Zn	-0.76
Hg^{+2}/Hg	+0.80	Cd^{+2}/Cd	-0.40
Hg^{+2}/Hg_2^{+2}	+0.92	Ni^{+2}/Ni	-0.25
Cl_2/Cl^{-}	+1.36	Pb^{+2}/Pb	-0.13
Ce^{+4}/Ce^{+3}	+1.45	H^{+}/H	0.00

برای اندازه گیری پتانسیل یک زوج واکنش اکسیداسیون- احیاء موجود در یک محلول، معمولا یک الکترود بی-اثر را در محلول وارد نموده، سپس پتانسیل الکترود آنرا نسبت به الکترود مرجع اندازه گیری می نمایند. استفاده از الکترود مرجع کمکی غالبا راحتتر است. در انتخاب چنین الکترودهایی دقت زیادی می شود تا در یک مدت طولانی بتوانند پتانسیل تکرارپذیری داشته باشند برای اندازه گیری پتانسیل پالپ (پتانسیل اکسیداسیون-احیاء یا E_h) معمولا از الکترود فلزات نجیب مانند طلا یا پلاتین به عنوان الکترودهای بی اثر استفاده می کنند.

فصل دوم

مروری بر فلوتاسیون

الکتروشیمیایی

۲-۱- کلیاتی در باره فلوتاسیون الکتروشیمیایی

همانگونه که در مقدمه عنوان شد فلوتاسیون الکتروشیمیایی روش جدیدی است که از دانش الکتروشیمی در فناوری فلوتاسیون استفاده نموده، باعث ارتقاء فلوتاسیون و رفع محدودیت‌های آن می‌شود. در این روش با کنترل پارامترهای الکتروشیمیایی، فعال‌انفعالات و واکنش‌های اکسیداسیون احیاء در محیط فلوتاسیون که باعث تغییر خواص سطحی کانی‌ها می‌گردد، به سمتی هدایت می‌شوند که بتوان کانی‌های مورد نظر را شناور یا بازداشت نمود. اصلی‌ترین پارامترهای الکتروشیمیایی قابل کنترل، Eh و pH هستند. با کنترل این دو پارامتر، همچنین کنترل واکنش‌های اکسیداسیون احیاء می‌توان روند تشکیل محصولات این واکنش‌ها را که نقش اساسی در تغییر خواص سطحی یعنی آبران کردن یا آبدوست کردن کانی‌ها دارد، کنترل نمود. در ادامه به طور مفصل این روش مورد بحث قرار می‌گیرد.

۲-۲- تاریخچه فلوتاسیون الکتروشیمیایی

حدود پنج دهه است که محققان و پژوهشگران تلاش‌های زیادی برای تدوین دستورالعمل‌های لازم برای انجام آزمایش‌های فلوتاسیون الکتروشیمیایی و شناخت قوانین حاکم بر این فرآیند را بعمل آورده‌اند. هرچند بخش عمده مقالات، پایان‌نامه‌های کارشناسی‌ارشد و دکتری، گزارش‌های علمی و طرح‌های تحقیقاتی به فعالیت‌های انجام‌شده در مقیاس آزمایشگاهی اشاره دارد، اما گزارش‌های محدودی نیز به فعالیت‌های انجام شده در مقیاس صنعتی در جهت بهبود راندمان واحدهای فلوتاسیون پرداخته‌اند.

اولین بار در سال ۱۹۵۴ نیکسون^{۱۹} و همکاران فلوتاسیون بدون کلکتور با استفاده از فلوتاسیون الکتروشیمیایی را مطرح نمودند. داف فیورستانیو^{۲۰} در سال ۱۹۵۶ پیشگام مطالعات فلوتاسیون الکتروشیمیایی سولفیدها با کنترل پتانسیل پالپ شدند. اولین بررسی‌ها در زمینه برهم‌کنش کلکتورها در فلوتاسیون الکتروشیمیایی با الکتروکاتیون‌های سولفیدی توسط وودز^{۲۱} در سال ۱۹۷۱ (گالن / اتیل‌اگزنتات)، کوال و پومینسکی^{۲۲} در سال ۱۹۷۳ (کالکوسیت / اتیل‌اگزنتات) و چاندر و فیورستانیو^{۲۳} در سال ۱۹۷۴ (کالکوسیت / دی‌اتیل تیوفسفات) انجام گردید. تکنیک‌های الکتروشیمیایی تا دهه ۸۰ به‌طور خاص برای فلوتاسیون سولفیدها در مقیاس تحقیقاتی مورد استفاده قرار گرفته‌است. این مطالعات به منظور شناخت منشأ پتانسیل در آنها و با سه هدف (۱) جذب سولفیدها (۲) ترکیباتی از عناصر موجود که در سطح کانی‌ها تشکیل می‌گردد و (۳) تشکیل دی‌تیول، انجام شده‌است. سنجش^{۲۴} پتانسیل، در ارتباط با قابلیت شناوری کالکوپیریت در pH=11 به‌عنوان یک فاکتور مهم در مطالعات

¹⁹ Nixon

²⁰ Fuerstenau, D.W

²¹ Woods

²² Kowal, A., Pomianowski, A.,

²³ Chander, S., Fuerstenau, D.W.

²⁴ Comparison

فلوتاسیون الکتروشیمیایی توسط هایس و تراهار^{۲۵} در سال ۱۹۷۸، گاردنر و وودز^{۲۶} در سال ۱۹۷۹ و لوترال و یون^{۲۷} در سال ۱۹۸۴ مورد مطالعه قرار گرفته است. یافته‌های آقای چاندر و فیورستانیو^{۲۸} در سال ۱۹۸۳ نشان داد که کالکوپریت می‌تواند در یک پتانسیل خاص از مولیبدنیت جدا شود. مطالعات اخیر محققان در خصوص ارتباط پتانسیل و فلوتاسیون، آنها را به این جمع بندی هدایت کرده است که بر اساس تحقیقات انجام شده، تجربیات مدون فرآوری کانی‌های با ارزش و وابستگی پتانسیل/بازیابی، امکان توسعه فلوتاسیون الکتروشیمیایی وجود دارد. گیپهارد و ریچاردسون^{۲۹} در سال ۱۹۸۷ نشان دادند که رفتار مخلوط کانی‌ها را نمی‌توان از رفتار کانی‌های منفرد پیش‌بینی نمود.

استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی نه تنها در مرحله فلوتاسیون که در مراحل قبل از آن از جمله در مراحل آسیاکنی هم مورد توجه محققان بوده است. اهمیت تاثیر متقابل اثر گالوانیک کانی‌های سولفیدی و بار خرد-کننده در آسیا توسط آدام^{۳۰} و همکاران در سال ۱۹۸۴، مورد بررسی قرار گرفته است. این محققان با مطالعات آزمایشگاهی نشان داده‌اند که ماهیت الکتروشیمیایی در این اندرکنشها بر روی قابلیت شناوری کانی‌های سولفیدی به صورت مشهودی اثرگذار است. در تحقیقاتی که پازهیانور^{۳۱} و همکاران در سال ۱۹۹۷ در موسسه پلی تکنیک ویرجینیا در امریکا انجام دادند، توانستند با کنترل فرآیندهای الکتروشیمیایی از جمله حفاظت کاتدیک فرسایش بار خردکننده را تا حدود ۳۰ الی ۶۰ درصد کاهش دهند.

کنترل و پایش پتانسیل در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی به عنوان یک ابزار قدرتمند در جهت بهبود کارایی سیستم فلوتاسیون توسط محققان مورد بررسی قرار گرفته است. هیالی و تراهار^{۳۲} در سال ۱۹۸۹ و وودز^{۳۳} و همکاران در سال ۱۹۹۱ مکانیزم الکتروشیمیایی فلوتاسیون خودالقایی^{۳۴} در ارتباط دادن پتانسیل شروع فلوتاسیون به برگشت پذیری اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی را مورد بررسی قرار داده‌اند. فلوتاسیون خودالقایی نامی برای فلوتاسیون بدون کلکتور و مواد شیمیایی کانی‌هایی است که دارای خاصیت آبرانی خودزاد هستند. این روش برای مطالعه تعدادی از کانی‌های سولفیدی در مقیاس آزمایشگاهی ساماندهی شده‌اند. اگرچه این فرآیند هنوز کاربردهای موثری در مقیاس صنعتی پیدا نکرده است. سنیور و تراهار^{۳۵} در سال ۱۹۹۱ و گرانو^{۳۶} و همکاران در سال ۱۹۹۷ حساسیت فلوتاسیون خودالقایی را به بازداشت کانی‌های هیدروکسیدی گزارش کرده‌اند. این محققان یادآور شده‌اند که، گسترش هیدروکسیدهای فلزی مربوط به بار خردکننده آسیا، نوع کانسنگ

²⁵ Heyes, G.W., Trahar, W.J.

²⁶ Gardner, J.R., Woods, R

²⁷ Luttrell, G.H., Yoon, R.-H.,

²⁸ Chander, S., Fuerstenau, D.W.

²⁹ Gebhardt, J.E., Richardson, P.E.

³⁰ Adam, K

³¹ Pazhianur, R

³² Healy, T.W., Trahar, W.J.

³³ Woods

³⁴ Self Induce Flotation

³⁵ Senior, G.D., Trahar, W.J.

³⁶ Grano, S.R

و همچنین آب مصرفی می‌باشد. کنترل این پارامترها در مقیاس آزمایشگاهی آسان است اما در مقیاس صنعتی مشکل یا غیرممکن است. سنیور و تراهار در سال ۱۹۹۱ گزارش نمودند که اثر هیدروکسید را ممکن است با کمپلکس کردن یون‌های بازداشت‌کننده کاهش داد یا برطرف کرد اما این خیلی مطلوب نیست چون با اضافه کردن مواد شیمیایی همراه است. آربتر و گیپهارد^{۳۷} در سال ۱۹۹۲ گزارش کرده‌اند که بازیابی فلوتاسیون در غیاب کامل کلکتور (فلوتاسیون بدون کلکتور) اغلب بسیار پایین است. این محققان عملی بودن فلوتاسیون بدون کلکتور را در مقیاس صنعتی تقریباً غیرممکن دانسته‌اند. آنها با جمع بندی نتایج تحقیقات انجام شده تا آن زمان گزارش کرده‌اند که بهترین رویکرد در بهینه‌سازی فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی ترکیبی از کنترل الکتروشیمیایی و مصرف کم مواد شیمیایی است. یک روش جالب در فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون کلکتور توسط یون^{۳۸} و همکاران در سال ۱۹۹۶ در مورد حذف پیریت از ذغالسنگ ارائه گردیده‌است. فایرتورن^{۳۹} و همکاران در سال ۱۹۹۷ و فولستون^{۴۰} و همکاران در سال ۱۹۹۹ آزمایشهای فلوتاسیون الکترو شیمیایی را با کنترل پتانسیل پالپ بر روی اسفالریت انجام و گزارش کرده‌اند که فلوتاسیون بدون کلکتور کانی‌های سولفیدی با روش کنترل پتانسیل پالپ قابل دفاع است. فریتمان گرگیت^{۴۱} در سال ۲۰۰۱ انجام موفقیت‌آمیز یک سری آزمایش‌های فلوتاسیون الکتروشیمیایی با الکترودهایی از جنس کانی فلوته شونده و الکتروده فلزات نجیب را همراه با منحنی‌های Eh/pH شرایط بهینه را برای فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون کلکتور گزارش کرده‌اند. بولتون^{۴۲} در سال ۲۰۰۲، با انجام آزمایش‌هایی بر روی اسفالریت، با روش فلوتاسیون الکتروشیمیایی با فعال-سازی توسط مقدار کمی مواد شیمیایی (نیترا ت مس) اعلام نمود، که بازیابی افزایش می‌یابد. او گزارش کرده-است که بازیابی روی با کاربرد ۲۰۰ گرم بر تن نیترا ت مس در فلوتاسیون الکتروشیمیایی به شدت افزایش می-یابد. وودز در سال ۲۰۰۳ در یک مقاله مروری فلوتاسیون الکترو شیمیایی را بر پایه کنترل پتانسیل پالپ با استفاده از الکترودهایی از جنس کانی، روشی امکانپذیر اعلام نموده است. جی یون و یین^{۴۳} در سال ۲۰۰۳ با طراحی یک سلول آزمایشگاهی برای انجام فلوتاسیون الکتروشیمیایی، آزمایش‌هایی را با آن سلول با موفقیت انجام دادند. همچنین آن محققان در سال ۲۰۰۴ نتایج آزمایش‌های فلوتاسیون الکتروشیمیایی را بر روی نمونه‌های مصنوعی (سنتز شده) از آنارژیت و کالکوپیریت موفقیت‌آمیز گزارش کرده‌اند. در سال ۲۰۰۵ فورناسیرو و رالستون^{۴۴} نتایج کار خود را تحت عنوان تاثیر اکسید/هیدروکسید تولید شده در سطح اسفالریت فعال شده با مس در فلوتاسیون بدون کلکتور موفقیت‌آمیز گزارش کرده‌اند.

³⁷ Arbiter, N., Gebhardt, J.E

³⁸ Yoon, R.-H.,

³⁹ Fairthorne, G.

⁴⁰ Fullston, D.

⁴¹ Fairthorne, G

⁴² Boulton, A.

⁴³ G.Yoon and Yen

⁴⁴ Fornasiero, D., Li, F., Ralston, J.

با توجه به ضرورت کنترل پارامترهای موثر در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی استفاده از روش‌های پیشرفته آنالیز کمی و کیفی عناصر، یون‌ها و مواد حاضر در محیط فلوتاسیون بسیار اهمیت دارد. در این راستا محققان مطالعات ارزشمندی را انجام داده‌اند که ضرورتاً به برخی روش‌ها اشاره می‌شود.

روش‌های بسیار ساده کنترل pH تا کنترل کمی مواد حاضر در محیط فلوتاسیون از جمله روش‌های IC^{۴۵}، XPS^{۴۶}، TOF-SIMS^{۴۷}، توسط محققان مورد استفاده گرفته‌است. فوناسیرو^{۴۸} و همکاران در سال ۱۹۹۴، واگنر^{۴۹} در سال ۱۹۹۴، فایرتن^{۵۰} و همکاران در سال ۱۹۹۷، فولستون^{۵۱} و همکاران در سال ۱۹۹۹، خمولف^{۵۲} و همکاران در سال ۲۰۰۵، فوناسیرو و رالستون^{۵۳} در سال ۲۰۰۵ از جمله کسانی هستند که از این روش‌ها برای اندازه‌گیری و تکمیل داده‌ها در آزمایش‌های فلوتاسیون و متعاقب آن تفسیر داده‌ها استفاده کرده‌اند. نگارنده برای کنترل نتایج حاصل در تحقیقات در دست انجام از روش بسیار ارزان و قابل دسترس آنالیز مینرالوژی استفاده نموده است.

۲-۳- روش‌های فلوتاسیون الکتروشیمیایی

با توجه به پارامترهایی که در فرآیند فلوتاسیون مورد کنترل قرار می‌گیرند روش‌های مختلفی را می‌توان مورد بحث قرار داد. عمده این روش‌ها شامل فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ، فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل غلظت مواد شیمیایی، فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل pH، فلوتاسیون الکتروشیمیایی خودالقایی یا بدون کلکتور، فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی می‌باشند. روش‌های فلوتاسیون الکتروشیمیایی خود القایی یا بدون کلکتور و فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی روش‌های فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی می‌باشد.

۲-۳-۱- فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ

تئوری‌های الکتروشیمیایی، نوع سطح را که با واکنش‌های اکسیداسیون آندی تشکیل شده و باعث جذب کلکتور می‌شوند، همزمان با فرآیندهای کاتدیک که با احیاء اکسیژن همراه است مورد توجه قرار می‌دهد. بنابراین جذب کلکتور یک مرحله کلیدی شیمیایی در فرآیند فلوتاسیون است. این پدیده جوابگوی بررسی استفاده از تکنیک-های الکتروشیمیایی و ترکیبات آندی و فرآیندهای کاتدی می‌باشد، که می‌تواند در الکترودهای کانی‌های

⁴⁵ Ione Chromatography

⁴⁶ XPS

⁴⁷ Time Of Secount Fly Electron

⁴⁸ Fornasiero, D

⁴⁹ Wagner, C.D

⁵⁰ Fairthorne, G.A.

⁵¹ Fullston, D.

⁵² Khomlove

⁵³ Fornasiero, D., Ralston, J.

سولفیدی مورد مطالعه قرار گیرد. تکنیک‌های الکتروشیمیایی توسط تعدادی از محققان و پژوهشگران طی سالهای ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰، به طور خاص برای فلوتاسیون سولفیدها مورد کاربرد قرار گرفته است. این مطالعات به منظور شناسایی منشاء پتانسیل در آنها به منظور (۱) بررسی نحوه جذب سولفیدها (۲) ترکیباتی که با عناصر فلزی در کانی‌ها تشکیل می‌گردد (۳) تشکیل دی‌تیولیت انجام شده است. اولین بررسی‌ها در زمینه برهمکنش کلکتورها در فلوتاسیون با الکتروود کانی‌های سولفیدی توسط وودز^{۵۴} در ۱۹۷۱ (گالن/ اتیل‌اگزنتات)، کوال و پومینسکی^{۵۵} در ۱۹۷۳ (کالکوسیت/ اتیل‌اگزنتات) و چاندر و فورستانو^{۵۶} در ۱۹۷۴ (کالکوسیت/ دی‌اتیل‌تیوفسفات) انجام شده است.

جذب شیمیایی یک پدیده مورد توجه ترمودینامیکی است و معمولاً در پتانسیل‌های پایین‌تر از مقادیر برگشت پذیر برای تشکیل تیولیت فلز اتفاق می‌افتد. وودز در سال ۱۹۹۶ گزارش کرده است که پتانسیل وابسته به تعادل جذب شیمیایی پوشش دهنده چندین سیستم کانی/ کلکتور از واکنش هم‌دمای فرومکین^{۵۷} تبعیت می‌کند. این واکنش هم‌دمای یک معادله پدیداری بر اساس مشاهدات ماکروسکوپی است و نشان دهنده کاربرد آن در دامنه وسیعی از سیستم‌هایی است که در آن انواع جذب گاز یا محلول بر روی سطح جامد وجود دارد. ایزوترم فرومکین شرایطی از تئوری‌های ملکولی را توضیح می‌دهد که در آن انرژی گونه‌های مختلف جذب سطح محیط هتروژن و اندرکنش جذب ملکولی را پوشش می‌دهد. (رضایی بهرام، ۱۳۹۱) جذب شیمیایی موثرترین کاربرد کلکتورها را به دلیل فرم تک‌لایه‌ای‌ها قبل از هسته و رشد فاز حجمی ارائه می‌دهد. فاز تیولیت فلزی معمولاً در تک‌لایه‌ای جذب شده توسعه می‌یابد. دی‌تیولیت‌ها ممکن است علاوه بر تیولیت‌فلزی تشکیل شود و غلبه واکنش غالباً بستگی به این دارد که کدام یک از دو پتانسیل احیا به شدت منفی باشد. برای تعدادی از سیستم‌های کانی‌سولفیدی/ تیول کلکتور، وابستگی بازیابی فلوتاسیون به پتانسیل در حالیکه از الکتروود لایه‌ای استفاده شده است، یا پتانسیل پالپ با افزودن مواد شیمیایی احیا کننده کنترل گردیده معین شده است. وابستگی پتانسیل/ بازیابی فلوتاسیون برای سه سیستم کانی سولفیدی/ تیول کلکتور، متناظر با ایزوترم جذب آنها در شکل‌های ۱-۲ تا ۳-۲ با هم مقایسه شده است. همانگونه که در این شکل‌ها نشان داده شده است با افزایش پتانسیل تا یک حد مشخصی بازیابی افزایش یافته است، ولی از آن حد به بعد کاهش بازیابی رخ می‌دهد که این احتمالاً به دلیل اکسید شدن سطح کانی در پتانسیل‌های بالاتر و کاهش خاصیت آبرانی آن می‌باشد. واضح است که اگر اختلاف در پتانسیلی باشد که در آن پتانسیل، کانی‌های مختلف با کلکتور خاصی فلوته می‌شوند، پس با کنترل پتانسیل می‌توان فرآیند را به سمتی هدایت نمود که آن کلکتور بر روی سطح کانی مورد نظر جذب شده، آنرا شناور سازد. برای مثال چاندر و فورستانو در ۱۹۸۳ نشان دادند که کالکوپریت را می‌توان در یک پتانسیل خاص انتخاب شده از مولیدنیت جدا کرد. مطالعات انجام شده در خصوص ارتباط پتانسیل و

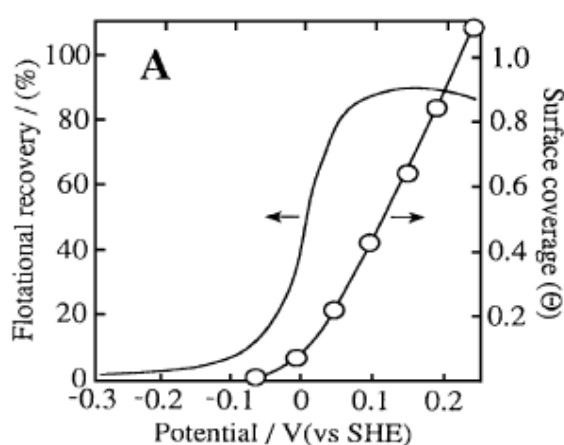
⁵⁴ Woods

⁵⁵ Cowal and Pomianoeski

⁵⁶ Chander and D.Fuerrstenau

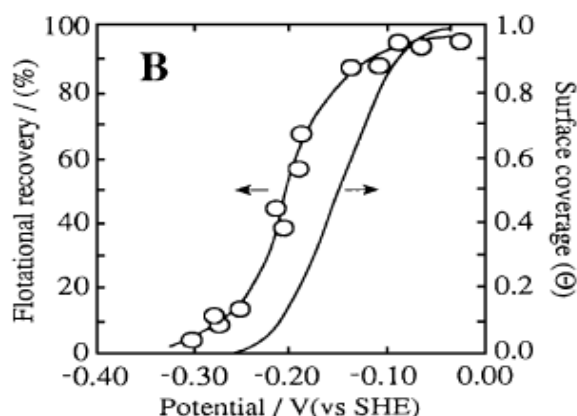
⁵⁷ Frumkin

فلوتاسیون محققان را به این جمع‌بندی هدایت کرده است که، بر اساس تفاوت بین تجربیات مدون فرآوری کانی‌های با ارزش و وابستگی پتانسیل/بازیابی، امکان توسعه جدایش مواد معدنی با فلوتاسیون الکترو شیمیایی وجود دارد. توسعه این فعالیت‌ها امری ضروری است. یافته‌های گیو و تراهار^{۵۸} در ۱۹۸۵، گبهارد^{۵۹} و همکاران در ۱۹۸۵ و گبهارد و ریچاردسون^{۶۰} در ۱۹۸۷، نشان داده است که رفتار مخلوط کانی‌ها را نمی‌توان از رفتار کانی-های منفرد پیش‌بینی نمود. رفتار یک مخلوط ساده از کانی‌ها با رفتار کانی‌های تشکیل‌دهنده این مخلوط در شکل ۲-۴ و ۵-۲ با هم مقایسه شده‌است. در شکل ۲-۴ نتیجه فلوتاسیون مخلوط گالن و کالکوپیریت که با اتیل اگزنتات فلوته شده است، با فلوتاسیون این کانی به صورت تفکیکی با هم مقایسه شده است. این کار توسط گیو و تراهار در ۱۹۸۵ گزارش شده است.



شکل ۲-۱- وابستگی پتانسیل- بازیابی متناظر با ایزوترم جذب برای گالن/ اتیل اگزنتات (وودز ۱۹۹۶)

این محققان به این نکته اشاره دارند که، از مطالعه فلوتاسیون کانی‌ها به تفکیک این امکان وجود دارد، که با کنترل پتانسیل اکسیداسیون بتوان کالکوپیریت را از گالن جدا نمود. در حالیکه فلوتاسیون معکوس گالن از کالکوپیریت در پتانسیل‌های پایین باید انجام شود.

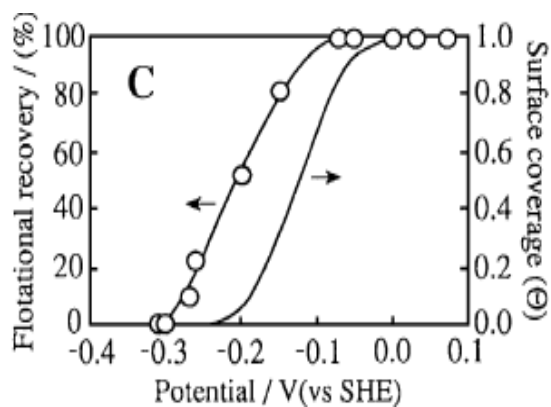


شکل ۲-۲- وابستگی پتانسیل- بازیابی متناظر با ایزوترم جذب برای کالکوسیت/ اتیل اگزنتات (وودز ۱۹۹۶)

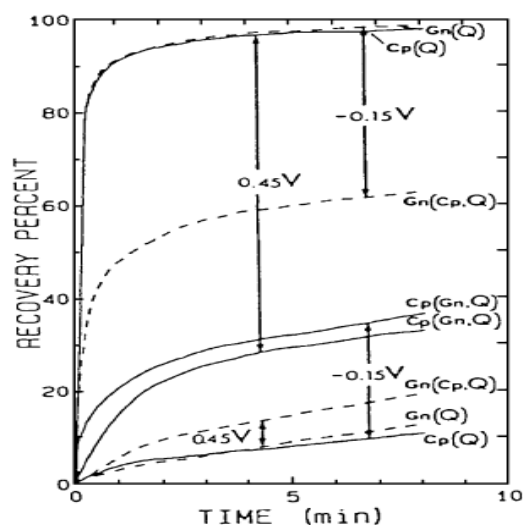
⁵⁸ Gue and Trahar

⁵⁹ Gebhardt

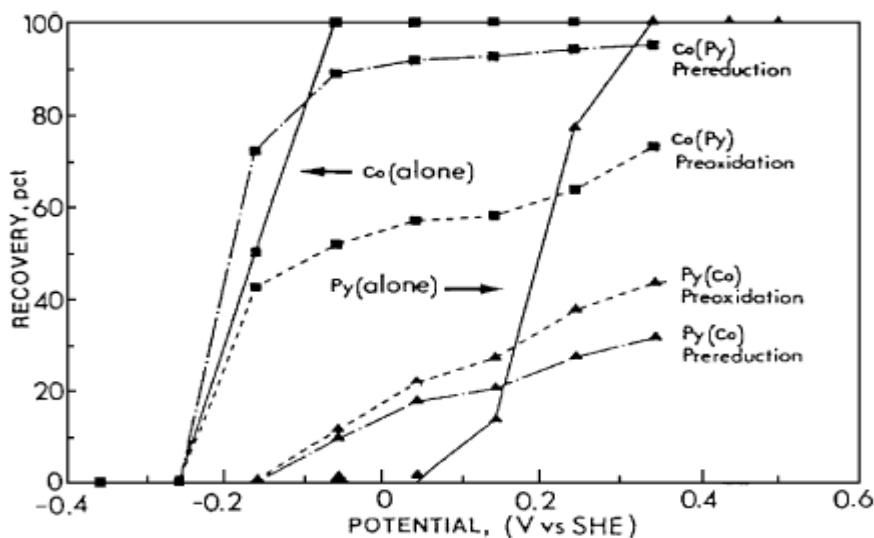
⁶⁰ Gebhardt and Richardson



شکل ۲-۳- وابستگی پتانسیل- بازیابی متناظر با ایزوترم جذب برای کالکوسیت/دی تیو فسفات (وودز ۱۹۹۶)



شکل ۲-۴- شناوری کالکوپیریت (Cp) و گالن (Gn) از کوارتز (Q) به تفکیک و مخلوط تحت شرایط اکسیداسون واحیا با کلکتور اتیل اگزنتات (گیو و تراهار ۱۹۸۵)



شکل ۲-۵- شناوری کالکوسیت (Co) و پیریت (Py) از کوارتز (Q) با کلکتور اتیل اگزنتات به تفکیک و مخلوط در حالیکه پتانسیل احیا -0.36 ولت و اکسیداسیون در مدار باز $+0.2$ ولت می باشد. (گبهارد و ریچاردسون ۱۹۸۷)

بر اساس آنچه در شکل ۲-۵ آمده است، کالکوپیریت در پتانسیل اکسیداسیون $+0/45$ ولت به طور موثری می-تواند شناور شود، ولی بازیابی گالن پایین است. برعکس در پتانسیل $-0/15$ ولت بازیابی کالکوپیریت پایین است. اگر چه می-توان مشاهده نمود که تاثیر کانی‌های با خصوصیات مشابه وقتی با هم ظاهر می-شوند بر همدیگر اثر می-گذارند. بنابراین در پتانسیل $+0/45$ ولت بازیابی کالکوپیریت در حضور گالن با ضریب ۴ کاهش می-یابد، در حالیکه بازیابی گالن در حضور کالکوپیریت تقریباً دو برابر می-شود. با کاهش پتانسیل تا $-0/15$ ولت فلوتاسیون گالن حدود ۴۰٪ کاهش می-یابد. در حالیکه بازیابی کالکوپیریت وقتی که کانی‌ها با هم حضور دارند تقریباً با ضریب ۵ افزایش می-یابد. تاثیری که هر کانی بر سایر کانی‌ها در فلوتاسیون دارد، توسط گیو و تراهار در ۱۹۸۵ توضیح داده شده است. بهبودی در فلوتاسیون گالن (که خیلی به کالکوپیریت شبیه است) با مشارکت یون‌های مس که از اکسیداسیون کالکوپیریت بدست آمده انجام شده است و فلوتاسیون کالکوپیریت با جابجایی آهن موجود در کالکوپیریت با یون سرب که از گالن آزاد می-شود بهبود می-یابد.

یک نتیجه‌گیری مشابه در انتخابی بودن مخلوط پیریت/ کالکوسیت توسط گبهارد و ریچاردسون در ۱۹۸۷ گزارش شده، که در شکل ۲-۵ نشان داده شده است. این شکل نشان می-دهد که با یک کانی منفرد، با اتیل-اگزنتات در پتانسیل بالای $-0/15$ ولت کالکوسیت با راندمان خیلی خوب شناور می-شود. در حالیکه پیریت تا پتانسیل $+0/05$ ولت نمی-تواند شروع به فلوته شدن نماید. این نشان می-دهد که در بازه پتانسیل تا $+0/2$ ولت کالکوسیت به آسانی از پیریت فلوته و جدا می-شود. این اختلاف میان پتانسیل وابسته به فلوتاسیون دو کانی سولفیدی که به طرز قابل توجهی در مخلوط کاهش پیدا کرده‌است به دلیل وابستگی جدایش مرحله اولیه فرآیند است. شکل ۲-۵ نشان می-دهد که حضور پیریت به طور موثری باعث بازداشت کالکوسیت می-شود. در حالیکه وقتی کانی‌ها در مخلوط حضور دارند، کالکوسیت پیریت را فعال می-نماید. آشکار است که در این مطالعات بازیابی فلوتاسیون کانی‌های سولفیدی در مخلوط هنوز هم تابعی از پتانسیل است، اما رفتار منفرد کانی‌ها قابل پیش‌بینی نیست. تکنیک‌های الکتروشیمیایی با ارزشی در باره مکانیزم‌ها و سینتیک فعل‌انفعالاتی که در فرآیند پدیده‌های سطح مشترک جامد/ محلول اتفاق می-افتد ارائه شده است. اما خصوصیات الکتروشیمیایی فاقد اختصاصات ملکولی مورد نیاز جهت شناخت پدیده‌های غیر قابل تغییر و متنوع تشکیل شده در سطح الکتروده‌است. به همین دلیل تعدادی اسپکتروسکوپی‌های برجا و نابرجا برای تکمیل مطالعات الکتروشیمیایی و دستیابی به اطلاعات عنصری و ملکولی ترکیب، هندسه اتمی و ساختار الکترونیکی فصل مشترک‌ها بکار گرفته شده‌است.

۲-۳-۲- فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل pH

کنترل pH یکی از روش‌های با کاربرد بسیار وسیع برای مدل کردن فلوتاسیون کانی‌هاست. در مطالعه‌ای که توسط فریهان گوکتپه^{۶۱} در سال ۲۰۰۱ انجام شده است تاثیر pH بر پتانسیل پالپ در محلول فلوتاسیون کانی-های سولفور با الکترودهای مختلف مورد بحث قرار گرفته است. الکترودهای مورد استفاده شامل پلاتین، طلا، کالکوپریت، پیریت و گالن بوده‌اند. آنها دریافتند که پتانسیل و pH دارای یک رابطه خطی با شیب‌های متفاوت برای هر الکتروود در داخل محلول بوده است. کالکوپریت، پیریت، اسفالریت و گالن کانی‌هایی بودند که آزمایش فلوتاسیون بر روی آنها در سلول کوچک فلوتاسیون^{۶۲} انجام شده است. گزینتات با کربورهای زنجر بلند به عنوان کلکتور در pH مورد استفاده قرار گرفته است. همانگونه که انتظار می‌رفت pH تاثیر معنی دار بر فلوتاسیون و پتانسیل پالپ داشته است. تاثیر pH در فلوتاسیون سولفیدها با توجه مخصوص به ارتباط آن با پتانسیل پالپ مورد آزمایش قرار گرفته است.

مطالعات اندازه‌گیری پتانسیل به عنوان تابعی از pH در یک محلول خالص توسط ناتارجان و ایواساکی، (۱۹۷۲)، گبهارد و شدد، (۱۹۸۸)، رز و وندونتر،^{۶۳} (۱۹۸۵) و احمد، (۱۹۷۸) گزارش شده است. منحنی‌های Eh/pH که از اندازه‌گیری با الکترودهای کانی و فلزات نجیب بدست می‌آید، به طور مسلم به شرایط سطحی مربوط می‌شود. فرآیند فلوتاسیون و حلالیت کانی‌های سولفیدی تحت شرایط هوادهی با مراجعه به منحنی‌های Eh/pH قابل استنباط است. اندازه‌گیری پتانسیل پالپ در ارتباط با اندازه‌گیری نسبی pH در سال‌های اخیر در مدارهای فلوتاسیون در مقیاس صنعتی به طور وسیعی فراگیر شده است. (فریهان گوکتپه^{۶۴}، ۲۰۰۱) جانسون^{۶۵} و همکاران (۱۹۸۸) گزارش کرده‌اند که، جمع‌آوری داده‌های Eh/pH اندازه‌گیری شده برای یک فرآیند عملیاتی ممکن است مواد شیمیایی اضافه شده به سیستم را کاهش دهد و اطلاعات ارزشمندی را در جهت حل مشکلات عملیاتی کارخانه فلوتاسیون در اختیار قرار دهد. اندازه‌گیری pH-Eh در ارتباط فلوتاسیون پیروتیت توسط ناتارجان و ایواساکی (۱۹۷۳) مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده، که Eh یک نشانگر خوب برای خاصیت شناورپذیری کانی‌ها می‌باشد.

۲-۳-۳- فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل غلظت مواد شیمیایی

دانشگاه صنعتی مرکزی جنوب^{۶۶} در ایالت چانگشاه^{۶۷} در کشور چین مطالعات مفیدی را در مقیاس آزمایشگاهی برای توسعه تکنولوژی فلوتاسیون با پتانسیل منشاء (OPF^{۶۸}) انجام داده است. این گروه تحقیقاتی را بر روی

⁶¹ Ferihan Goktepe

⁶² Micro flotation

⁶³ Rose and Vondevanter

⁶⁴ Ferihan Goktepe

⁶⁵ Johnson

⁶⁶ South center industrial university

⁶⁷ Changsha

فلوتاسیون الکتروشیمیایی گالن انجام داده و از این مطالعات دستورالعمل‌های پیشرفته‌ای را برای بهبود کارایی مدارهای فلوتاسیون معمولی برای کانسنگ‌های سرب و روی با استفاده از کلکتورهای متفاوت و pH مختلف در مقیاس صنعتی ارائه نموده اند. گوها^{۶۹} و همکاران در سال ۲۰۰۰ گزارش کرده‌اند که تکنولوژی OPF کاربرد موفقیت آمیزی در فلوتاسیون گالن و کمپلکس‌های سولفیدی سرب و روی و آهن در چین داشته است. فلوشیت فرآیند ساده‌تر از روش‌های سنتی و نرخ شناوری سرب بیشتر است. برای مثال در معدن سرب و روی نانجینگ^{۷۰} در استان جیانگشو^{۷۱} با استفاده از این روش، بدون آنکه سقف تولید کاهش یابد تعداد سلول‌های فلوتاسیون به نصف تقلیل یافته است. کانسنگ‌های دیگری از معدن سرب و روی فانکو و لیچانگ در استان گیانگدانگ، همچنین معدن سرب و روی بیشان در استان گانگ‌کاکس مورد بررسی قرار گرفته است. کانی‌های اصلی در کانسنگ این معادن شامل گالن، اسفالریت و پیریت با درجه اکسید شدگی متفاوت بوده است. موثرترین کلکتوری که در این مطالعات سودمند تشخیص داده‌شد، دی‌اتیل‌دی‌تیوکربومات بوده که با مقادیر زیر ۷۰ گرم بر تن مورد استفاده قرار گرفته است. آهک نیز برای تنظیم pH و E_{op} مورد استفاده قرار گرفت. هرچند کانسنگ‌ها از معادن مختلف بودند، ولی ارتباط بدست آمده بین pH و E_{op} مشابه بوده است. آنها نتیجه‌گیری کردند که به راحتی می‌توان یافته‌های آزمایشگاهی را با یک اندازه‌گیری ساده pH و E_{op} به کارخانه تعمیم داد. بهبود مستمر یافته‌ها با پذیرش استراتژی فلوتاسیون به روش OPF و دستورالعمل‌های مورد استفاده در گذشته توسط گوها و همکاران در سال ۲۰۰۰ در شکل ۲-۶ و جدول ۲-۱ گزارش شده است. محققان گزارش کرده‌اند که با تنظیم پتانسیل پالپ در محدوده ۳/۰+ ولت و با اضافه کردن گسترده هیدروژن می‌توان فلوتاسیون کالکوپیریت را از کانسنگ کمپلکس پیریتی ریزدانه انجام داد. همچنین می‌توان در فلوتاسیون گالن به بهبودهای متالورژیکی قابل ذکری دست یافت. (یوریب-سالاز^{۷۲} و همکاران در سال ۲۰۰۰) کلکتورمورد استفاده در این مطالعات مخلوطی از آئروفلوت ۴۰۴ (بوتیل‌دی‌تیوفسفات و مرکاپتوبنرنوتیازول) و آئروفین A۳۴۱۸ (دی‌ایزوبوتیل‌دی‌تیوفسفات) و امیل اگزنتات بود. از الکتروود فلز نجیب هم برای اندازه‌گیری پتانسیل پالپ استفاده شد. شکل ۲-۷ دستاوردهای این تحقیق را که با تغییر پتانسیل پالپ از مقداری که در کارخانه در شرایط برتری بوده‌است نشان می‌دهد. این محققان گزارش کرده‌اند که سیستم کنترل پالپ را برای کاربرد صنعتی متعادل کرده‌اند و نتایج خوبی گرفته‌اند. (یوریب-سالاز و همکاران در سال ۲۰۰۰)

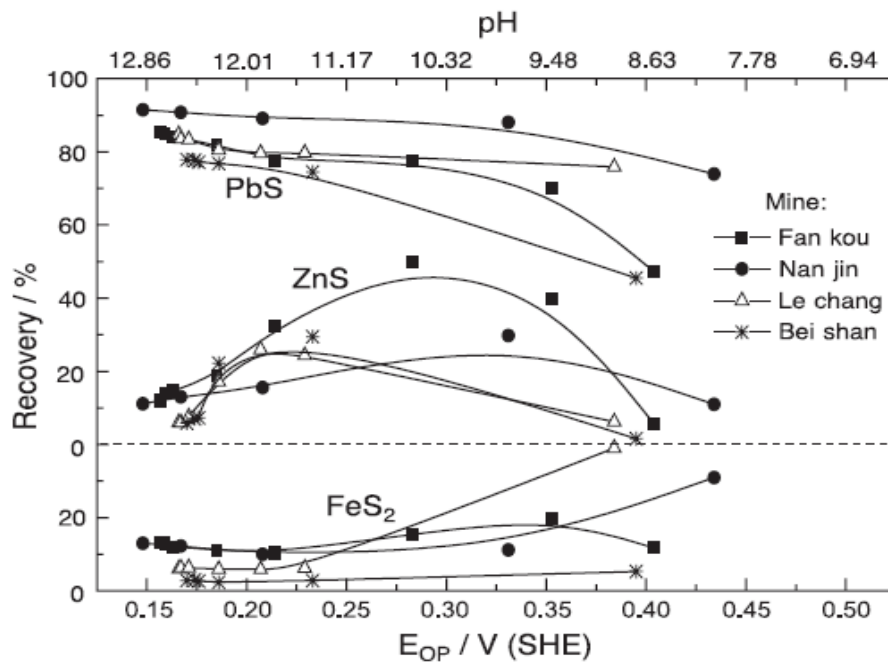
⁶⁸ Original potential flotation

⁶⁹ Guohua

⁷⁰ Nanjing

⁷¹ Jiangshu

⁷² Uribe and Salas



شکل ۲-۶- تاثیر pH و E_{OP} پالپ در فلوتاسیون کانی‌های سولفیدی سرب و روی و آهن (گوها و همکاران ۲۰۰۰)

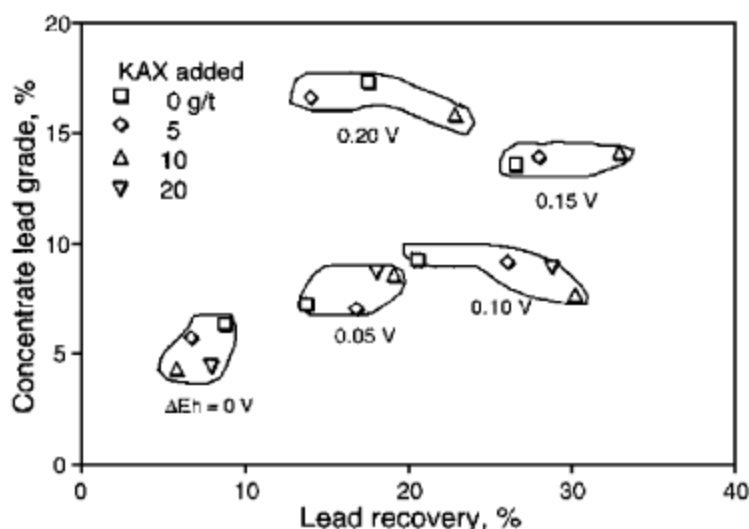
جدول ۲-۱- کارایی فلوتاسیون قبل و بعد از استفاده از روش OPF (گوها و همکاران ۲۰۰۰)

معدن	روش فلوتاسیون	کنسانتره سرب		کنسانتره روی	
		عیار %	بازیابی %	عیار %	بازیابی %
فانکو	OPF	۶۲.۶۲	۸۵.۴۰	۵۵.۱۱	۹۵.۵۱
	معمول	۵۸.۰۲	۸۲.۴۰	۵۳.۰۳	۹۲.۲۷
لیچانگ	OPF	۵۷.۲۰	۸۲.۳۵	۵۱.۰۵	۹۱.۶۵
	معمول	۵۶.۴۷	۸۰.۱۱	۵۰.۷۰	۸۷.۰۲
بیشان	OPF	۵۸.۲۸	۷۵.۱۹	۵۴.۹۱	۹۲.۸۶
	معمول	۵۵.۰۵	۷۰.۱	۵۴.۶۷	۸۸.۸۷
نانجینگ	OPF	۵۵.۴۵	۹۰.۰۶	۵۳.۶۲	۹۱.۵۲
	معمول	۵۱.۵۷	۸۶.۱۷	۵۱.۴۹	۸۷.۰۰

۲-۳-۴- فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون کلکتور

تعداد کمی از کانی‌های سولفیدی از جمله گالن به طور طبیعی قابلیت شناوری دارند. این خاصیت نتیجه کلیواژ توجیهی در امتداد سطح اتم‌های گوگرد است. سولفیدهای دیگری از جمله کالکوپیریت نیز یافت می‌شوند که در صورت اکسید شدن قابلیت شناوری، بدون کاهش آماده‌سازی خواهند داشت. در صورت انجام فلوتاسیون با اضافه کردن کلکتور، فرآیندی مانند فرآیندهای الکتروشیمیایی در طبیعت، به کانی‌ها قابلیت شناوری می‌دهد.

شکل ۲-۸ هم‌سنگی پتانسیل وابسته به قابلیت شناوری کالکوپریت را بر اساس محاسبات هایس و تراهار^{۷۳} در سال ۱۹۷۷، لوترل و یون^{۷۴} در سال ۱۹۸۴ و گاردنر و وودز در سال ۱۹۷۹، با جریان آندیک در ولتاگرام در ۱۱- pH= را که توسط گاردنر و وودز به عنوان خط جامد نامیده شده است، نشان می‌دهد. مکانیزم الکتروشیمیایی فلوتاسیون خودالقایی با مشاهدات بعمل آمده توسط وودز در سال ۱۹۹۱، در ارتباط دادن پتانسیل شروع فلوتاسیون و پتانسیل برگشت پذیری برای اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی مورد تأیید بیشتری قرار گرفته است.



شکل ۲-۷-منحنی بازبایی-عیار برای سرب تحت تاثیر تغییرات پتانسیل پالپ از مقادیر

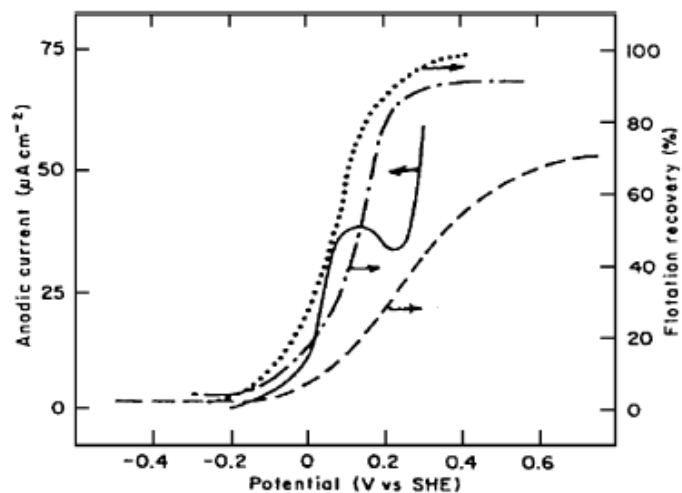
در حال کار در کارخانه و با اضافه کردن امیل‌گزنتات (یوریب و همکاران ۲۰۰۰)

هیالی^{۷۵} و تراهار در سال ۱۹۸۹، پتانسیل شروع فلوتاسیون و پتانسیل برگشت‌پذیری برای گالن را گزارش نموده‌اند. در شکل ۲-۹ نقاطی که با ۰ نشان داده شده بازبایی ۵۰٪ را نشان می‌دهد. این منحنی نسبت پتانسیل استاندارد را به پتانسیل واکنش تشکیل گوگرد عنصری (S_0) بعلاوه $M(OH)_2$ برای سولفیدهای دو ظرفیتی و گوگرد عنصری (S_0) بعلاوه $Fe(OH)_2$ بعلاوه مس یا نیکل برای سولفیدهای سه ظرفیتی نشان می‌دهد. خط جامد با زاویه ۴۵ درجه رسم شده است و همبستگی بین پارامترها را نشان می‌دهد. پتانسیل استاندارد مربوط به هر ترکیب در شرایط استاندارد می‌باشد. لذا $pH=0$ ، مربوط به زمانی است که در فعل انفعال اکسیداسیون، یون- H^+ آزاد می‌شود.

⁷³ Heyes and Trahar

⁷⁴ Luttrell and Yoon

⁷⁵ Healy



شکل ۲-۸- جریان آندی و فرآیند فلوتاسیون کالکوپریت در غیاب کلکتور (وودز ۱۹۹۶)

خطچین‌ها در شکل ۲-۹ (A) مربوط به پتانسیل برگشت پذیر در مقادیر $\text{pH}=8/5$ است، که رابطه نزدیکی با مقدار اندازه‌گیری شده در فلوتاسیون دارد. ملاحظه می‌شود که همخوانی خوبی با مشاهدات فلوتاسیون دارد. یک واکنش مهم دیگر می‌تواند تشکیل یون M^{+2} از $\text{M}(\text{OH})_2$ باشد. پتانسیل فلوتاسیون که هیالی و تراهار در شکل ۲-۹ (B) نشان داده‌اند، (خطی که از دایره‌های باز می‌گذرد) در مقابل پتانسیل استاندارد زوج MS/M^{+2} و S^0 نشان می‌دهد که فقط آهن از سولفیدهای سه ظرفیتی جدا می‌شود. پتانسیل استاندارد مربوط به 10^{-5} مول بر دسی مترمکعب یون M^{+2} برای هر کانی (خط چین) است که مقدار واقعی برای سیستم فلوتاسیون است.

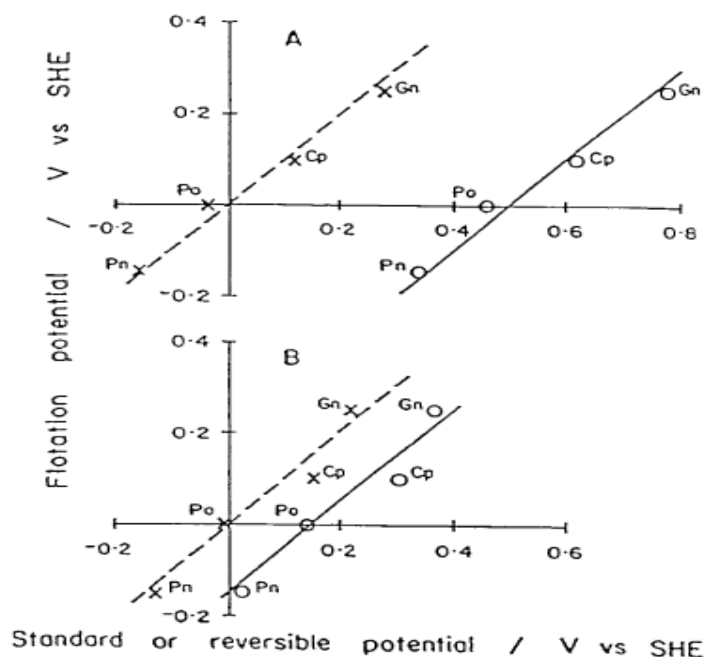
۲-۴- کاربردهای اختصاصی فلوتاسیون خودالقایی

فلوتاسیون خودالقایی تعدادی از کانی‌های سولفیدی در مطالعات آزمایشگاهی ساماندهی شده است. اگر چه این پدیده هنوز کاربردهای موثری در عمل پیدا نکرده‌اند، ولی دو مسئله وجود دارد که کار را مشکل کرده است. اول اینکه فلوتاسیون خودالقایی مرتبط با کانی‌های فلزات مشابه اختلاف فاحشی با هم دارد. برای مثال کالکوپریت به طور موثری در غیاب کلکتور فلوته می‌شود، درحالی‌که کالکوسیت در شرایط مشابه قابلیت شناوری بسیار ناچیزی دارد.

این کانی‌ها در بسیاری از کانسنگ‌ها با هم ظاهر می‌شوند و بنابراین همراهی این کانی‌ها مشکلات جدی ایجاد می‌کند. دومین مسئله این است که فلوتاسیون خودالقایی به بازداشت کانی‌های هیدروکسیدی حساسیت دارد. (سنیور^{۷۶} و تراهار، ۱۹۹۱ و گرانو^{۷۷} و همکاران، ۱۹۹۷). گسترش هیدروکسیدهای فلزی، مربوط به بار خردکننده آسیا و نوع کانسنگ‌ها همچنین آب مصرفی می‌باشد.

⁷⁶ Senior

⁷⁷ Grano



شکل ۲-۹- پتانسیل شروع فلوتاسیون در مقایسه با پتانسیل استاندارد و مقادیر برگشت پذیر (وودز ۱۹۹۱)

بازداشت با اکسیدهای فلزی در شرایط آزمایشگاهی به آسانی انجام پذیر است، اما کنترل آن در مقیاس صنعتی مشکل است. اثر هیدروکسید ممکن است با کمپلکس کردن یون های بازداشت کننده کاهش داده شده یا برطرف گردد، اما چندان مطلوب نمی باشد. از نظر اقتصادی هم قابل قبول نیست، چون با اضافه کردن کلکتور همرا است. کلکتور اضافی حتی در مقادیر کم می تواند با اثر هیدروکسید مقابله کند و یک فلوتاسیون با کارایی لازم را هدایت نماید. اغلب تعیین مقدار کلکتور برای فلوتاسیون خودالقایی با کلکتور برای مقابله با اثر هیدروکسیدها مشکل است. (سنیور و تراهار ۱۹۹۱). در سال های قبل از ۱۹۸۰ تلاش هایی توسط محققان شرکت کنترل بین الملل^{۷۸} برای استخراج اقتصادی در معادن مس ایالت ایروزنای امریکا بعمل آمده است. (آربیتز^{۷۹} و گبهارد، ۱۹۹۲) بازیابی فلوتاسیون در غیاب کامل کلکتور در اغلب مطالعات متعارف انجام پذیرفته کم بوده و این مطالعات را با شکست همراه کرده است. نتایج تحقیقات در این مطالعات به بهترین وجه ممکن توسط آربیتز و گبهارد در ۱۹۹۲، وقتی که آنها کارهای انجام شده توسط آربیتز و وارگاس^{۸۰} در معادن مس جنوب غرب امریکا را مرور می کردند، جمع آوری و ارائه گردید. "دورنمای نیاز به کلکتور با مقادیر کم و هزینه فلوتاسیون در فراوری کانسنگ های مس مورد آزمایش قرار گرفت. عملی بودن فلوتاسیون بدون کلکتور در مقیاس صنعتی مورد سوال است. براساس قیمت کلکتور به تنهایی به نظر می رسد که نمی توان به یک کنترل کارآمد از هزینه های مشابه در محدوده فلوتاسیون الکتروشیمیایی دست یافت. اگر بتوان با کنترل بهتر شرایط الکتروشیمیایی به طور وسیعی از آهک به عنوان یک تنظیم کننده در فلوتاسیون استفاده نمود، می توان با

⁷⁸ International control

⁷⁹ Arbiter

⁸⁰ Vargas

کنترل خوردگی به فرایند متالورژیکی مشابه یا بهتر دسترسی پیدا کرد و دسترسی به اهداف عملی این فرضیه نیز ممکن است.

سایر هزینه‌هایی که باید به هزینه‌های کنترل فرایند اضافه شود نیز باید مد نظر قرار گیرد. از آن جمله به هزینه‌های انتقال و تصفیه آب مصرفی، استفاده از ترکیبات کمپلکسی برای خنثی‌سازی اثر یون‌های بازداشت‌کننده (که همراه باطله به سدهای باطله وارد می‌شود) و احتمالاً هزینه تجهیزات اضافه که به این منظور مورد نیاز می‌توان اشاره کرد. ترکیب کنترل الکتروشیمیایی محیط فرایند همراه با استفاده منطقی از مواد شیمیایی ممکن است بهترین دستورالعمل در بهینه‌سازی بازیابی فلزات با کمترین هزینه باشد. (آربیتز و گبهارد، ۱۹۹۲)

اگرچه تاکنون امکان‌پذیری فلوتاسیون بدون کلکتور اثبات نشده است، ولی باید اشاره کرد که فلوتاسیون خود-القایی می‌تواند زمانی که منشاء پتانسیل ناشی از اکسیداسیون سطح باشد، اتفاق بیفتد. فلوتاسیون خود القایی به نوعی فلوتاسیون با استفاده از کنترل پتانسیل پالپ است. در این روش که بیشتر برای برخی کانی‌های سولفیدی که در آنها اکسیداسیون سطح اتفاق می‌افتد کاربرد دارد. در این روش در اثر اکسید شدن سطح کانی‌ها پتانسیل پالپ تغییر می‌کند. با پایش پتانسیل پالپ مقدار مواد شیمیایی مورد مصرف برای دسترسی به بازیابی حداکثر بهینه می‌گردد. بنابراین فلوتاسیون خودالقایی یک فعل‌انفعال تکمیلی در فلوتاسیون همراه با کلکتور است.

یک رویکرد قابل توجه در بازداشت پیریت از ذغالسنگ در فلوتاسیون بدون کلکتور توسط یون و همکاران در سال ۱۹۹۶، تنظیم و ارائه شده است. آنها نشان دادند که پیریت بازداشت شده می‌تواند پیوند گالوانیک پالپ با فلزات فعال مانند روی، منگنز، و آلومینیوم را بهبود بخشد. این فلزات فعال به عنوان آندهای فناپذیر و نگهدارنده پتانسیل پالپ در مقادیر کمتر از منشاء عمل کرده، باعث می‌شوند اکسیداسیون صوری و ظاهری پیریت اتفاق بیفتد و لایه سطح آن آبران گردد.

۲-۵- جمع‌بندی

مطالب مورد بحث در این فصل را می‌توان به صورت جدول ۲-۲ خلاصه نمود. این جدول روند تاریخی تحقیقات انجام شده در این زمینه را هم نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود در سال ۲۰۰۵ اولین مطالعه جدی بر روی فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ و با کاربرد پتانسیل خارجی انجام شده است که آنهم بر روی تک‌کانی‌ها بوده است. نکته بسیار مثبت این است که این تحقیقات چشم انداز مطالعه در این زمینه را مثبت قلمداد کرده است. در این تحقیق که توسط آقای ین و همکاران انجام شده است شناورسازی کالکوپیریت خالص طبیعی و سنتز شده از آنارزیت خالص طبیعی و سنتز شده موفقیت آمیز گزارش شده است.

جدول ۲-۲- تاریخچه تحقیقات انجام شده در حوزه فلوتاسیون الکتروشیمیایی

ردیف	محقق	سال	زمینه و نتیجه تحقیق	نقاط ضعف وقوت
۱	نیکسون	۱۹۵۴	ایده فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون کلکتور را مطرح نمودند	
۲	داف فیورستانیو	۱۹۵۶	فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی‌های سولفیدی را با کنترل پتانسیل پالپ را بررسی کردند	فقط نقش Eh را در کاهش کلکتور بررسی نمودند
۳	وودز	۱۹۷۱	فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی سولفیدی (گالن/اتیل‌اگرنات) را انجام دادند	فقط تک کانی گالن را مورد بررسی قرار داد
۴	کوال و پومینسکی	۱۹۷۲	فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی سولفیدی (کالکوسیت/اتیل‌اگرنات) را انجام دادند	فقط تک کانی کالکوسیت را مورد بررسی قرار داد
۵	چاندر و فیورستانیو	۱۹۷۴	فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی سولفیدی (کالکوسیت/دی اتیل تیوفسفات) را انجام دادند	فقط تک کانی کالکوسیت را مورد بررسی قرار داد
۶	هایس وتراهار	۱۹۷۸	مطالعات pH-Eh برای جدایش کانی‌های سولفیدی را مد نظر قرار دادند	نقش pH-Eh را در کاهش مصرف کلکتور بررسی کردند
۷	گارنر و وودز	۱۹۷۹	مطالعات pH-Eh برای جدایش کانی‌های سولفیدی را مد نظر قرار دادند	نقش pH-Eh را در کاهش مصرف کلکتور بررسی کردند
۸	چاندر و فیورستانیو	۱۹۸۳	کالکوپریت را با فلوتاسیون الکتروشیمیایی از مولیدنیت جدا کردند	فقط تک کانی کالکوپریت را مطالعه کرده‌اند
۹	لوترال و ین	۱۹۸۴	مطالعات pH-Eh برای جدایش کانی‌های سولفیدی را مد نظر قرار دادند	نقش pH-Eh را در کاهش مصرف کلکتور بررسی کردند
۱۰	آدام و همکاران	۱۹۸۴	تاثیر متقابل اثر گالوانیک در فلوتاسیون الکتروشیمیایی را بررسی کردند	تاثیر مرحله آسیا کنی را بر فلوتاسیون بررسی کردند
۱۱	گیپهارد ریچاردسون	۱۹۸۷	ادعا کردند رفتار مخلوط کانی‌ها را نمی‌توان از رفتار کانی‌های منفرد پیش‌بینی کرد.	فلوتاسیون پلی متال‌ها را ناموفق اعلام کردند
۱۲	هیالی و تراهار	۱۹۸۹	مکانیزم فلوتاسیون خودالقایی را مطرح کردند.	متفاوت بودن فلوتاسیون کانی‌های سولفیدی را مطرح نمودند
۱۳	وودز و همکاران	۱۹۹۱	مکانیزم فلوتاسیون خودالقایی را مطرح کردند.	متفاوت بودن فلوتاسیون کانی‌های سولفیدی را مطرح نمودند
۱۴	سینیور و تراهار	۱۹۹۱	فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی برای کانی‌های سولفیدی را طراحی نمودند	محدوده پتانسیل فلوتاسیون تک کانی‌ها را بررسی کردند
۱۵	آربتر و گیپهارد	۱۹۹۲	اعلام کردند که فلوتاسیون بدون کلکتور در مقیاس صنعتی امکانپذیر نیست	فلوتاسیون الکتروشیمیایی پلی متال‌ها را غیرممکن اعلام کردند

ادامه جدول ۲-۲- تاریخچه تحقیقات انجام شده در حوزه فلوتاسیون الکتروشیمیایی

ردیف	محقق	سال	زمینه و نتیجه تحقیق	نقاط ضعف وقوت
۱۶	یون و همکاران	۱۹۹۶	با استفاده از فلوتاسیون الکتروشیمیایی پیریت را از ذغالسنگ جدا نمودند	فلوتاسیون الکتروشیمیایی را مجدداً مورد مطالعه قرار دادند
۱۷	پازهیانور و همکاران	۱۹۹۷	تاثیر اثر گالوانیک بر بار خرد کننده آسیا را مورد بررسی قرار دادند	تاثیر فرایندهای الکتروشیمیایی در کاهش بار خردکننده آسیا
۱۸	فایرتورن و همکاران	۱۹۹۷	فلوتاسیون الکتروشیمیایی بر روی اسفالریت با کنترل پتانسیل پالپ	فلوتاسیون الکتروشیمیایی تک کانی سولفیدی را انجام دادند
۱۹	گرانو و همکاران	۱۹۹۷	مطالعات حساسیت فلوتاسیون خودالقایی به نقش بازداشت کنندگی هیدرواکسیدها	
۲۰	فولستون و همکاران	۱۹۹۹	اعلام نمودند که فلوتاسیون بدون کلکتور کانی-های سولفیدی امکانپذیر است	فقط تک کانی ها سولفیدی را مطالعه کردند
۲۱	بولتون	۲۰۰۲	انجام فلوتاسیون الکتروشیمیایی اسفالریت با مقدار کمی نیترات مس	فقط تک کانی اسفالریت را مطالعه کردند
۲۲	وودز	۲۰۰۳	اعلام نمود که فلوتاسیون الکتروشیمیایی بر پایه کنترل پتانسیل پالپ امکانپذیر است	امکان پذیر بودن فلوتاسیون الکتروشیمیایی
۲۳	جی یون و ین	۲۰۰۳	انجام فلوتاسیون الکتروشیمیایی بر روی نمونه های مصنوعی کالکوپیریت و انارژیت	امکان پذیر بودن فلوتاسیون الکتروشیمیایی تک کانی ها
۲۴	جی یون و ین	۲۰۰۴	انجام فلوتاسیون الکتروشیمیایی بر روی نمونه های مصنوعی کالکوپیریت و انارژیت	استفاده از پتانسیل خارجی در فلوتاسیون الکتروشیمیایی تک کانی ها
۲۵	فورناسیرو رالستون	۲۰۰۵	انجام فلوتاسیون بدون کلکتور اسفالریت فعال شده با مس	
۲۶	دوران کولباغ و تاکی گویلر	۲۰۰۷	فلوتاسیون با و بدون کلکتور کالکوپیریت و پیریت خالص را در مقیاس آزمایشگاهی انجام داده اند و نتایج را موفقیت آمیز گزارش کرده اند.	امکان پذیر بودن فلوتاسیون الکتروشیمیایی تک کانی ها
۲۷	وی لونگ چو و همکاران	۲۰۰۹	فلوتاسیون الکتروشیمیایی ایندیم را با استفاده از الکتروده آن از محلول آن را موفقیت آمیز گزارش کرده اند	امکان پذیر بودن فلوتاسیون الکتروشیمیایی تک کانی ها

فصل سوم

فرضیات تحقیق

۳-۱- مقدمه

عمده دلایل انتخاب موضوع در این تحقیق که معیارهای یک رساله دکتری را برآورده کند در ذیل ارائه شده است. این موارد عمدتاً از مراجع مورد مطالعه استخراج و خلاصه شده است. با توجه به موارد مطرح شده مشخص گردیده که فلوتاسیون الکتروشیمیایی با یا بدون کلکتور با کنترل پتانسیل پالپ و همچنین با یا بدون اعمال پتانسیل برای سیستم های چندفلزی قابل بررسی می باشد. مطالعه موردی یعنی بازداشت کالکوپریت در مدار فراوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه نیز از آن جهت که زمینه اجرایی آن کاملاً فراهم بوده است انتخاب شده است.

۳-۲- کلیات

فلوتاسیون الکتروشیمیایی یک فرآیند قابل انجام است که از قوانین الکتروشیمیایی تبعیت می کند. در فلوتاسیون برای کنترل انتخابی بودن فرآیند از افزودن مواد شیمیایی از جمله ، سطح سازها، کلکتورها، بازداشت کننده ها، فعال کننده ها استفاده می شود. در حالیکه در فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پارامترهای الکتروشیمیایی محلول (پالپ) و اجزای موجود در آن (کانی های موجود در پالپ) از جمله پتانسیل پالپ، عوامل سطحی در سطح کانی ها، کنترل فرایندهای اکسیداسیون و احیاء در محیط فرآیند، در جهت آبران کردن سطح کانی ها به صورت انتخابی استفاده می شود. کنترل پتانسیل پالپ به عنوان تابعی از pH یکی از ابزارهای توانمند در فلوتاسیون الکتروشیمیایی باشد. فلوتاسیون الکتروشیمیایی در جهت حذف مواد شیمیایی از فرآیند فلوتاسیون حرکت می کند، هرچند تاکنون توفیق صددرصد در زمینه نمونه های صنعتی و چندفلزی بدست نیامده است. در حقیقت پژوهش حاضر در راستای درک هرچه بیشتر مکانیزم های موثر در فرآیند است که بتوان از آنها در مقیاس های بزرگتر بهره گرفت و از این رهگذر امکانپذیری فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی را برای جدایش کانسنگ های چندفلزی سولفوری مورد بررسی قرار داد.

در اغلب تحقیقات انجام شده تاکنون، فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ که همراه با افزودن مواد شیمیایی برای تنظیم Eh است، مورد بررسی قرار گرفته است و مطالعات انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی بوده و تا حدود زیادی موفقیت آمیز گزارش شده اند. علاوه بر این تحقیقات انجام شده تاکنون، همگی بر نمونه های خالص، تک کانی و سنتز شده انجام شده است.

هرچند برخی از محققان فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی^{۸۱} را غیرممکن اعلام کرده اند، (آربیتور و گبهارد، ۱۹۹۲) ولی تحقیقات آزمایشگاهی بر روی کانی های خالص در سالهای اخیر نشان می دهد که هنوز نایافته های زیادی در این زمینه وجود دارد. بررسی اثر گالوانیک در مراحل قبل از فلوتاسیون (در مرحله آسیاکنی) به عنوان یک

⁸¹ Collectorless Flotation

فرآیند الکتروشیمیایی نتایج بسیار قابل قبولی هم در مقیاس آزمایشگاهی و هم در مقیاس صنعتی داشته است. این مطالعات در کارخانه های فراوری مورد استفاده قرار گرفته و باعث بهبود فرآیند و کاهش اقلام مصرفی در مرحله آسیاکنی (بار خردکننده و استر آسیا) همچنین در مرحله فلوتاسیون (کاهش مواد شیمیایی) شده است. پیش از آنکه به صنعتی شدن فرایند فلوتاسیون الکتروشیمیایی بیندیشیم ضرورت دارد که آزمایش هایی بر روی کانسنگ های طبیعی شامل کانی های مختلف انجام شود و در این رهگذر پدیده های الکتروشیمیایی و اندرکنش کانی های مختلف برهم مورد بررسی قرار گیرد. با این هدف امکان سنجی بازداشت کانی های مس علی الخصوص کالکوپیریت در مدار فراوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه موضوع اصلی این تحقیق قرار گرفته است. در این راستا اثر متقابل کانی های سولفیدی برهم (اثر گالوانیک)، تاخر و تقدم اکسید شدن این کانی ها در محیط فلوتاسیون، همچنین اثر اکسید شدن آنها بر خاصیت آبرانی یا آبگریزی مورد بررسی قرار می گیرد. همچنین مکانیزم آبرانی یا آبگریزی کانی سولفیدی و اثر یون های آزاد شده ناشی از اکسیداسیون کانی های سولفیدی مانند گوگرد و تبدیل آن به اکسیدهای دو، چهار و شش ظرفیتی مورد مطالعه قرار می گیرد.

۳-۳- فلوتاسیون الکتروشیمیایی سولفیدها

اکثر کانی های سولفیدی خاصیت شناورپذیری خودآلقای با کلکتور یا بدون کلکتور دارند. در میان کانی های سولفیدی کالکوپیریت خودشناورترین آنهاست. کالکوپیریت تازه خردشده در یک محیط اکسیدی شناورپذیری خودآلقای و در یک محیط احیایی خاصیت ترشوندگی دارد. (هایس و تراهار^{۸۲}، ۱۹۷۷) ذکر این نکته ضروری است که شناورپذیری خودآلقای با خاصیت آبرانی طبیعی فرق می کند. بعضی از کانی های سولفیدی مانند مولیبدنیت، گالن و اورپیمنت در هر شرایطی از pH و Eh و در غیاب کلکتور شناور می شوند. درحالی که شناورپذیری سایر کانی های سولفیدی بستگی به شرایط الکتروشیمیایی محیط پالپ دارد. نمونه بارز آن کانی- کالکوپیریت است که به طور طبیعی خاصیت آبرانی ندارد ولی در یک شرایط الکتروشیمیایی خاص می تواند آبران یا آبگریز گردد. (هایس و تراهار^{۸۳}، ۱۹۷۷) محققان زیادی گزارش کرده اند که پلی سولفیدهای فلزی و گوگرد- عنصری عامل اصلی شناورپذیری خودآلقای کانی های سولفیدی از جمله کالکوپیریت می باشند. (پترز^{۸۴} ۱۹۷۶، گاردنر و وودز^{۸۵}، ۱۹۷۹، لوترال و یون^{۸۶} ۱۹۸۴) عده ای دیگر سولفیدهای ناقص فلزی و سولفیدهای غنی از فلز را عامل شناوری خودآلقای کانی های سولفیدی معرفی می کنند. (باکلی و وودز^{۸۷} ۱۹۸۴) ماجیما و تاکادا

⁸² Heyes and Trahar

⁸³ Heyes and Trahar

⁸⁴ Peters

⁸⁵ Gardner and woods

⁸⁶ Lutteral and Yoon

⁸⁷ Bukly and woods

گزارش کرده‌اند که یک یا همه واکنش‌های زیر می‌تواند باعث آبدوستی و در نتیجه بازداشت کانی‌های سولفیدی شوند (ماجیما و تاکادا⁸⁸، ۱۹۶۸)

(۱) جلوگیری از احیاء کاتدی اکسیژن (۲) جلوگیری از اکسیداسیون آندی کلکتور

(۳) اکسیداسیون بیش از حد کانی (۴) تشکیل افزایش گونه‌های سطحی

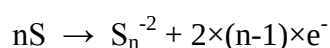
سولفیدهای فلزی معمولاً نیمه هادی هستند. بنابراین می‌تواند تا حدودی منابع الکترون باشند. این امر باعث واکنش‌هایی در سطح آنها می‌شود. این خصوصیت نقش مهمی در فلوتاسیون کانی‌های با ارزش سولفیدی ایفا می‌کند. تشکیل سطوح آبران در سطح کانی‌های سولفیدی ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی سطح آنهاست. کنترل پتانسیل پالپ کانی‌هایی که خاصیت فلوتاسیون بدون کلکتور دارند، بسیار مهم است چون می‌توان بازیابی آنها را با کنترل پتانسیل پالپ کنترل نمود.

فلوتاسیون خودالقایی مربوط به کانی‌های سولفیدی است که به طور طبیعی خاصیت آبرانی ندارند ولی در شرایط الکتروشیمیایی خاصی که قرار می‌گیرند بدون کلکتور خاصیت شناورپذیری پیدا می‌کنند. در بحث فلوتاسیون- خودالقایی دو مسئله اصلی وجود دارد که کاربرد صنعتی آنرا مشکل و محدود می‌نماید. اول اینکه فلوتاسیون- خودالقایی کانی‌های مختلف یک فلز مثلاً کالکوسیت و کالکوپیریت اختلاف فاحشی با هم دارند. مثلاً کالکوپیریت به طور موثری در غیاب کلکتور شناور می‌شود، درحالی‌که در همان شرایط کالکوسیت قابلیت شناور پذیری ناچیزی دارد و برای شناور شدن نیاز به کلکتور دارد. با توجه به اینکه در کانسنگ‌های معدنی اغلب این کانی‌ها با هم یافت می‌شوند، در عمل درمقیاس صنعتی کاربرد فلوتاسیون خودالقایی محدودیت پیدا می‌کند. مسئله دوم اینکه فلوتاسیون خودالقایی به اثر بازدارندگی ترکیبات هیدروکسیدی حساسیت دارد. گسترش هیدروکسیدهای فلزی که ناشی از فرسایش بارخردکننده در مرحله آسیاکنی و نوع کانسنگ‌ها همچنین آب مصرفی است. این هیدروکسیدهای فلزی خاصیت بازداشت‌کنندگی ایجاد می‌کنند. مقابله با این مشکل درمقیاس آزمایشگاهی امکانپذیر است ولی کنترل آن درمقیاس صنعتی بسیار سخت است. اثر هیدروکسید را ممکن است با کمپلکس- کردن با یون‌های بازداشت‌کننده کاهش داد یا برطرف نمود ولی این مطلوب نظر نیست. چون هم هزینه‌بر است و هم با اضافه کردن کلکتور همراه است که با اهداف فلوتاسیون خودالقایی سازگار نیست. (سنیور و تراهار، ۱۹۹۱، گرانو و همکاران ۱۹۹۷)

فریمان، ۲۰۰۱ گزارش کرده است که پتانسیل اندازه‌گیری شده در سیستم فلوتاسیون یک پتانسیل مخلوط است و در حدی میان پتانسیل کانی و پالپ قرار دارد. زمانی که چندین کوپل اکسیداسیون احیاء در محیط باشد، پتانسیل اندازه‌گیری شده را پتانسیل مخلوط می‌نامند. پتانسیل پالپ، پتانسیل فصل مشترک کانی با محلول است. پتانسیل کانی پتانسیل سطح کانی است که با الکتروود کانی قابل اندازه‌گیری می‌باشد. (فریمان، ۲۰۰۱) جانسون و همکاران ۱۹۸۸ گزارش کرده‌اند که pH/Eh اندازه‌گیری شده برای یک فرآیند عملیاتی ممکن است مواد

⁸⁸ Majima and Takada

شیمیایی اضافه شده به سیستم را کاهش دهد و اطلاعات ارزشمندی در جهت حل مشکلات عملیاتی کارخانه فلوتاسیون در اختیار قرار دهد. (جانسون و همکاران ۱۹۸۸). ناتاراجان و ایواساکی ۱۹۷۳ گزارش کرده اند که Eh یک نشانگر خوب برای خاصیت شناورپذیری کانی ها می باشد. کاهش شناورپذیری پیریت در محلول های با pH قلیایی ناشی از تجزیه پذیری سریع ساختار کلکتور و جلوگیری از تشکیل دی گزنتوزن و هیدروکسیدهای آبدوست در سطح پیریت است. (فیورستانی و همکاران ۱۹۶۸، گاردنر و وودز ۱۹۷۹، وایز ۱۹۸۵، هویاک و همکاران ۱۹۹۰) نتایج نشان می دهد که نتیجه فلوتاسیون الکتروشیمیایی یک کانی منفرد برای پیش بینی رفتار آن کانی در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانسنگ های مخلوط آن کانی با کانی های دیگر مفید است. (جیو و یی ۲۰۰۴) هرچند پدیده اثر گالوانیک در فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی های مخلوط را باید در نظر گرفت، اما با شناخت رفتار یک کانی و تعیین محدوده ای از پتانسیل که در آن خاصیت آبدوستی یا آبرانی دارد می توان راهنمای خوبی برای تعیین رفتار آن کانی در یک سیستم پیچیده پالپ بدست آورد. نتایج نشان داده است که اگرچه رفتار مخلوط کانی ها از رفتار کانی های منفرد قابل پیش بینی نمی باشد اما فلوتاسیون الکتروشیمیایی مخلوط کانی های سولفیدی تابعی از پتانسیل می باشد. فقط دامنه پتانسیل کنترل کننده رفتار کانی ها متفاوت می باشد. (وودز ۲۰۰۳). در اغلب مطالعات و تحقیقات انجام شده تاکنون بازیابی فلوتاسیون به روش الکتروشیمیایی در غیاب کلکتور کم بوده و این مطالعات موفقیت آمیز نبوده اند. نتایج این مطالعات به بهترین وجه ممکن توسط آربیترو و گبهارد، ۱۹۹۲ جمع آوری شده است. (وودز، ۲۰۰۳) مطالعات الکتروشیمیایی سیستم های فلوتاسیون به روشی نشان داده است که بازیابی فلوتاسیون تابع پتانسیلی است که در فصل مشترک کانی/محلول وجود دارد. این پتانسیل که معمولاً به Eh نشان داده می شود مورد توجه بسیاری از محققان در جهان بوده است. اولین بار جانز و وودکک در سال ۱۹۷۱ پیشقدم اندازه گیری Eh در یک کارخانه فلوتاسیون در استرالیا شده اند. به خوبی مشخص شده است که فلوتاسیون یا بازداشت الکتروشیمیایی کانی های سولفیدی به نسبت مواد آبران یا آبدوستی که سطح ذرات کانی را پوشش می دهند بستگی دارد. مواد آبدوست که باعث بازداشت کانی های سولفیدی می شوند عموماً شامل ذرات اکسید/هیدروکسید و سولفاکسی هستند. در حالیکه ذراتی که باعث آبرانی در غیاب کلکتور می شوند، مواد غنی از سولفور مانند پلی سولفیدها و سولفور عنصری هستند. (فیورترن و همکاران، ۱۹۹۷). در فلوتاسیون بدون کلکتور کانی های سولفیدی، با کاهش pH بازیابی افزایش می یابد. دلیل آن هم آبران بودن سطح غنی از سولفور می باشد که آن هم به دلیل پوشیده شدن سطح کانی با ذرات آبدوست هیدروکسید فلزی است که با افزایش pH افزایش می یابد. (بوکلی و همکاران، ۱۹۸۹) بعد از انحلال ترجیحی فلز در اثر اکسیداسیون کانی های سولفیدی یک سطح غنی از سولفور و عاری از فلز تشکیل می شود. این سطح بعداً بر اساس معادله زیر به پلی سولفیدها و گوگرد عنصری (که هر دو خاصیت آبرانی دارند) اکسید می شوند. (فورناسیرو و رالستون، ۲۰۰۵)



پتانسیل الکترودهای کانی‌ها از فعالیت الکتروشیمیایی آنها تبعیت می‌نمایند و از نظر مقدار به ترتیب از گالن، کالکوپیریت، پیریت، طلا و پلاتین کاهش می‌یابد. نسبت تغییرات Eh به pH خطی و شیب آن برای الکترودهای مختلف متفاوت است. برای پلاتین شیب آن برابر ۴۳/۳ و برای طلا برابر ۳۲ و برای کالکوپیریت برابر ۱۳/۸ و برای پیریت برابر ۲۶ mv/pH می‌باشد (فورناسیرو و رالستون، ۲۰۰۵) کنترل pH یکی از گسترده‌ترین روش‌های بازداشت پیریت در فلوتاسیون است. کاهش شناورپذیری پیریت در شرایط قلیایی علاوه بر تجزیه‌پذیری سریع ساختار کلکتور و جلوگیری از تشکیل دی‌گزنتوزن، به تشکیل هیدروکسیدهای آهن آب‌دوست در سطح پیریت در pH های به شدت قلیایی وابسته است. (گاردنر و وودز، ۱۹۷۹، وایز، ۱۹۸۵، هوپاک و همکاران، ۱۹۹۰، فیورستانیو و همکاران، ۱۹۹۶)

۳-۴- فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ

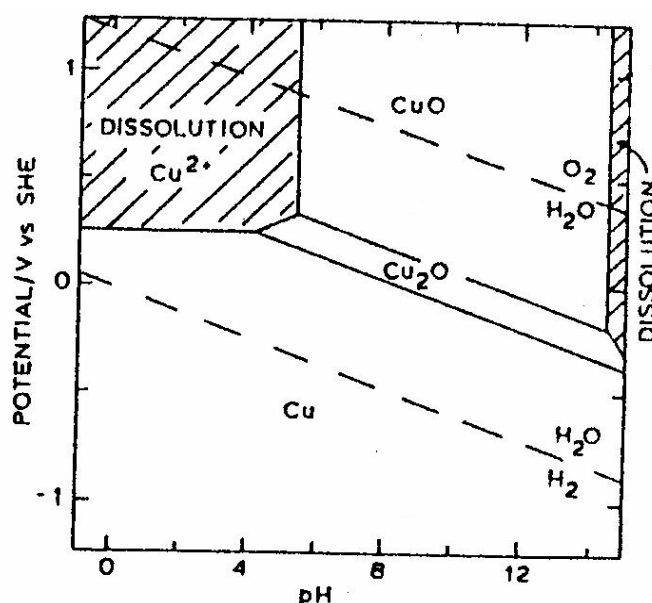
کنترل پتانسیل پالپ با دو روش کنترل شیمیایی با افزودن معرف‌های اکسیدان یا احیاء کننده و روش پتانسیواستاتیکی با استفاده از اعمال پتانسیل بر روی یک الکتروود کار در محیط فلوتاسیون امکانپذیر است. روش‌های پتانسیواستاتیکی با استفاده از اعمال پتانسیل شدیداً به تماس موثر الکتروود با ذره کانی وابسته است. همچنین این روش انعطاف‌پذیرتر از روش شیمیایی است. کنترل پتانسیل اعمالی با دستگاه پتانسیواستات با دقت بالا و خوبی امکانپذیر است، درحالی‌که کنترل میزان مصرف مواد شیمیایی کم‌دقت‌تر و مشکل‌تر است. (هایس و رالستون^{۸۹} ۱۹۸۸) لازم به توضیح است که در تمام تحقیقات انجام شده تا کنون آزمایش‌ها یا بر روی نمونه‌های تک‌کانی و یا در حضور کلکتور یا بازداشت کننده انجام شده‌است. همچنین کنترل پتانسیل پالپ به روش شیمیایی یعنی با افزودن عامل‌های اکسیدان یا احیاء کننده انجام شده‌است.

هرکانی‌سولفیدی پتانسیل استراحت متفاوتی دارد. حتی‌همان کانی در شرایط مختلف پتانسیل استراحت آن تغییر می‌کند. پتانسیل استراحت یک کانی را می‌توان با استفاده از الکتروود آن کانی و یک الکتروود مرجع مانند الکتروود نقره-کلریدنقره به دست آورد. به این ترتیب که با قرار دادن این دو الکتروود در یک محلول خاص مانند اسید سولفوریک نرمال و اتصال آنها به یک مولتی متر (ولتمتر-آمپر متر) درحالی‌که جریان عبوری برابر صفر است مقدار پتانسیل را قرائت کرد. این پتانسیل را پتانسیل استراحت یا پتانسیل جریان صفر می‌نامند. در یک سیستم پیچیده پالپ متشکل از چندین کانی، آنیون و کاتیون می‌توان توالی و روند واکنش‌های اکسیداسیون واحیاء را با توجه به پتانسیل استراحت و اکسیداسیون کانی‌های مختلف تعیین نمود. پتانسیل اکسیداسیون کانی‌های مختلف در جدول شماره ۳-۱ آورده شده است.

همانگونه که ملاحظه می‌کنید هر واکنش اکسیداسیون یا احیاء دارای یک پتانسیل مشخص است. بدیهی است این مقدار در حضور سایر کانی‌ها یا کاتیون‌ها و آنیون‌ها ممکن است تغییر کند ولی باید از یک روند مشخص

پیروی نماید. همین مسئله کمک می‌کند تا بتوان دامنه مشخصی از پتانسیل را تعیین نمود که در آن یک فرآیند مورد نظر انجام بشود یا نشود. پتانسیل سطح مشترک کانی- محلول با حضور و تشکیل گونه‌های مختلف اکسیداسیون واحیاء مشخص می‌شود. اندازه‌گیری پتانسیل با استفاده از الکتروود کمکی یا نشانگر که عموماً از جنس فلزات نجیب، طلا یا پلاتین می‌باشد برای شناسایی واکنش‌های اکسیداسیون احیاء یک روش مرسوم می‌باشد.

یکی از ابزارهایی که با استفاده از آن می‌توان در شرایط الکتروشیمیایی مختلف علی‌الخصوص با داشتن pH و Eh تشکیل و پایداری گونه‌های خاصی از یک ترکیب را پیش‌بینی نمود، دیاگرام‌های پوربه^{۹۰} است. این دیاگرام‌ها که برای اولین بار بر اساس معادلات عمومی ترمودینامیکی توسط پوربه در سال ۱۹۴۹ معرفی شده است، به صورت نمودارهای Eh/ pH می‌باشد. منحنی‌های Eh/ pH برای سیستم‌های کانی برای اولین بار توسط گارلس^{۹۱} در سال ۱۹۶۰ به کار گرفته شده است. ذکر این نکته بسیار مهم است که در شرایطی که اجزاء یک سیستم بیش از چهار یا پنج جزء باشد این نمودارها دیگر قابل استفاده نیستند. برای مثال برای سیستم آب-مس دیاگرام پوربه به صورت شکل ۳-۱ می‌باشد. واکنش‌های قابل پیش‌بینی برای رسم این منحنی بیش از ۱۲ عدد و گونه‌های شیمیایی موجود در سیستم بیش از ۷ گونه می‌باشد.



شکل ۳-۱- دیاگرام Eh-pH برای سیستم آب-مس در دمای ۲۹۸ درجه کلوین و اکتیویته 10^{-6} مول برای مس

ارتباط بسیار نزدیکی بین pH و پتانسیل پالپ وجود دارد. به طور کلی پتانسیل با افزایش pH کاهش می‌یابد. شناورپذیری کانی‌های سولفیدی به سادگی با تغییر pH تغییر می‌کند. عموماً شناورپذیری در شرایط قلیایی شدیداً کم می‌شود. این امر به دلایل زیر است:

⁹⁰ Pourbaix

⁹¹ Garels

الف- تشکیل یون هیدروکسیل یا هیدروکسیدهای فلزی که سطح کانی‌های سولفیدی را آبدوست می‌کند.
 ب- از نظر الکتروشیمیایی هنگامیکه pH قلیایی است، پتانسیل پالپ از حالت کاتدی خارج و این امر اکسیداسیون کلکتور را به دی‌گزنتوژن که آبران است کند می‌کند.
 گزارش شده‌است که با تنظیم پتانسیل پالپ در محدوده $+0.3$ ولت با اضافه کردن پراکسید هیدروژن توانسته‌اند فلوتاسیون کالکوپیریت از کانسنگ ریزدانه پیریتی همراه با گالن را انجام داده به بهبودهای قابل توجه‌ای دست پیدا نمایند. در این تحقیق از الکتروود پلاتین برای اندازه‌گیری پتانسیل پالپ استفاده شده‌است. (یوریب و همکاران، ۲۰۰۰)

جدول ۳-۱- پتانسیل اکسیداسیون. (هایس و رالستون ۱۹۸۸)^{۹۲}

پتانسیل	واکنش
+0.80	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$
+1.98	$\text{Ag}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Ag}^+$
+0.07	$\text{AgBr} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$
+0.22	$\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$
-0.15	$\text{AgCl} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^{2-}$
-1.68	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$
-0.23	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{AsH}_3$
+0.24	$\text{As}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$
+0.56	$\text{AsO}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{As}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$
+1.83	$\text{Au}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Au}$
+1.52	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$
-2.92	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ba}$
-1.97	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Be}$
+1.06	$\text{Br}_2(\text{L}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^{2-}$
+1.09	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$
+0.76	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$
+1.60	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
+1.48	$2\text{BrO}^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} \rightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
+1.85	$\text{BrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{BrO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
-0.11	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

در بحث کنترل پتانسیل پالپ ابزار اندازه‌گیری پتانسیل یعنی الکتروود از اهمیت بالایی برخوردار است. در اکثر موارد الکتروود پلاتین مناسبترین ابزار اندازه‌گیری پتانسیل بوده است. اما ادعا شده است که برای کانسنگ‌های مرکب این الکتروود کارایی لازم را ندارد. زیرا کانی‌های سولفیدی مختلف در محیط پالپ می‌توانند پتانسیل‌های متفاوتی را نشان دهند. (رونالا و همکاران، ۱۹۹۷) گزارش شده است که الکتروود پلاتین و طلا عملکردی مشابه الکتروود گالن جاگذاری شده در پالپ محتوی گالن داشته است. البته این مسئله زمانی محقق می‌شود که ارتباط مداومی بین سطح الکتروود و ذرات گالن موجود در پالپ برقرار باشد. (راندز و وودز، ۱۹۸۴)

شرکت اینترنشنال کنترل یک دستورالعمل فلوتاسیون الکتروشیمیایی برای کارخانه‌های فلوتاسیون کانی‌های سولفیدی پیشنهاد و ادعا کرده است که این دستورالعمل با استفاده از ارتباط بین کانی‌شناسی کانسنگ و متغیرهای الکتروشیمیایی تنظیم شده است. گزارش شده است که کاربرد این دستورالعمل در یک کارخانه بزرگ سرب و روی منتج به کاهش هزینه‌های بالاسری فرآیند و افزایش متالورژیکی واحد و کاهش مصرف مواد شیمیایی شده است. (سوتیل ۱۹۹۰ و هربست و همکاران ۱۹۹۴) همچنین شرکت اتوکمپو فنلاند سیستمی را تحت عنوان (OK-PCF) یا فلوتاسیون با پایش پتانسیل پیشنهاد داده است که از سال ۱۹۸۴ در معدن نیکل هیتورا، از سال ۱۹۸۸ در معدن نیکل وام‌مالو معادن سرب و روی مس و پهایتی و از سال ۱۹۹۰ در معدن سرب و روی و مس و پیریت پی‌هاسالمی پیاده‌سازی شده است. در معدن هیتورا جابجایی کنترل پتانسیل با کنترل pH باعث افزایش بازیابی نیکل تا بیش از ۲٪ بسته به نوع کانسنگ شده است. در معدن وپهایتی باعث شده است که مصرف کلکتور و آهک تا ۳۰٪ کاهش یابد و سودآوری بین ۱۰ تا ۲۰٪ افزایش یابد. (رونالا و همکاران، ۱۹۹۷)

۳-۵- فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی

مناکو و همکاران ۱۹۹۳ و ین و تجدد ۲۰۰۳ بر موفقیت آمیز بودن کاربرد پتانسیل خارجی برای کنترل پتانسیل پالپ در آزمایش با کانی‌های منفرد تاکید کرده‌اند. آنها هدف خود را مطالعات سیستماتیک آبرانی کالکوپیریت و آنارژیت تحت شرایط کنترل پتانسیل پالپ و ارزیابی تاثیر متغیرهای همچون pH، غلظت کلکتور و بازداشت کننده و تعیین محدوده پتانسیل شناورپذیری کالکوپیریت از آنارژیت اعلام داشته‌اند. (مناکو و همکاران ۱۹۹۳ و ین و تجدد ۲۰۰۳) نشانگرهای پتانسیومتریک متعددی نظیر الکتروود pH و انواع دیگر الکتروودها برای اندازه‌گیری پتانسیل پالپ در فلوتاسیون سولفیدها مورد استفاده قرار گرفته است. دارک و ککس ۱۹۳۴، نیکواسکی و همکاران ۱۹۵۶، لرد و مارکوچ ۱۹۷۰، چاندر و فیورستانیو ۱۹۷۴، جانز و وودک ۱۹۸۲، راند و وودز ۱۹۸۴، گبهارد و شدد ۱۹۸۸، لابونته و فینچ ۱۹۸۹ در تحقیقات خود از انواع الکتروود استفاده کرده‌اند.

گزارش شده است که به طور معمول از سه نوع الکتروود فلزات نجیب، الکتروود کانی و الکتروودهای یون انتخابی در اندازه‌گیری پتانسیل اکسیداسیون احیاء (ORP) استفاده می‌شود. (چاندر ۲۰۰۳) با توجه به تعداد ذرات کانی-های موجود در محیط پالپ و شانس آنها برای در تماس قرار گرفتن با سطح الکتروود به نظر می‌رسد که از نظر

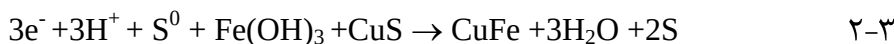
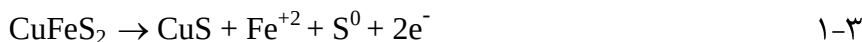
سینتیک الکتروشیمیایی انتقال بار الکتریکی به طور مستقیم بین ذرات کانی و الکتروود کاری بسیار کند و حتی غیرممکن است. درحالیکه یون‌های موجود در فاز آبی می‌توانند عمل انتقال بار الکتریکی را بسیار بهتر انجام دهند. محاسبات نشان داده است که نسبت بین احتمال برخورد یون های Cl^- در محلولی با غلظت 10^{-6} مول و ذرات کالکوپیریت در سیستم میکروفلوتاسیون ۱ به ۱۶۵ بلیون است. این به این معنی است یون Cl^- که یک بلیون بار بیشتر از ذرات کالکوپیریت شانس برخورد با الکتروود کار را دارند. (جیو و ین ۲۰۰۳)

در روش کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی باید پدیده اثر قفس فارادی را در نظر گرفت. ممکن است این اثر باعث ناکارآمدی فلوتاسیون انتخابی کالکوپیریت در روش اعمال پتانسیل گردد. (جیو و ین ۲۰۰۳)

چیدمان الکتروودها در روش اعمال پتانسیل خارجی موثر است و باید بگونه‌ای باشد که برقراری جریان بین الکتروود کار و الکتروود کمکی از لایه ذرات کانی عبور نماید. در حقیقت قرار گرفتن الکتروودها باید بگونه‌ای باشد که بین آنها اتصال کوتاه برقرار نگردد و محدوده نفوذ جریان تمام محیط پالپ را پوشش دهد. البته شکل الکتروودها نیز در این امر دخیل است. (جیو و ین ۲۰۰۴)

۳-۶- فلوتاسیون الکتروشیمیایی کالکوپیریت و کانی‌های مس

کالکوپیریت ($CuFeS_2$) گسترده‌ترین کانی مس و یکی از مهمترین منابع فلز مس می‌باشد. کالکوپیریت ممکن است از طریق واکنش‌های زیر اکسید شود:

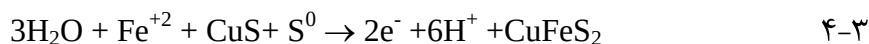


واکنش‌های فوق توسط تراهار ۱۹۸۴ پیشنهاد شده‌است. باکلی، وودز و هامیلتن^{۹۳} ۱۹۸۵ واکنش زیر را برای اکسیداسیون مس پیشنهاد داده‌اند.



لازم به توضیح است که این واکنش به صورت یک لایه سطحی روی سطح کانی انجام می‌شود.

در محیط‌های اسیدی کالکوپیریت ممکن است بر اساس واکنش زیر احیاء گردد (شیرتس^{۹۴}، ۱۹۷۴)



درتاثیر متقابل کانی-کانی، آن کانی که پتانسیل استراحت بالاتری دارد به صورت کاتد و دیگری به صورت آنود عمل می‌کند. البته در سیستم‌هایی چندتایی تاثیرات متقابل پیچیده‌تر است. برای مثال پتانسیل استراحت کالکوپیریت ۰/۱۵۶ ولت است. در حالیکه در حضور پیروتیت ۰/۱۴۶ ولت و در سیستم پیروتیت-آرسنوپیریت و کالکوپیریت ۰/۱۴۱ ولت در مقیاس هیدروژن می‌باشد. ریچاردسون و واکر بازیابی کانی‌های سولفیدی مس را

نسبت به تغییرات Eh در حضور اتیل اگزنتات بررسی کرده‌اند. بر اساس نتایج آنها کالکوپیریت در $\text{pH} = 9$ در پتانسیل آندی بازیابی خوبی نداشته و بازداشت شده است. (ریچاردسون و واکر^{۹۵}، ۱۹۸۵)

کالکوپیریت در پتانسیل‌های ملایم پالپ درغیاب کلکتور قابلیت شناوری دارد و بازیابی آن به پتانسیل پالپ، محیط خردایش و اندازه ذرات بستگی دارد. پتانسیل پالپ را می‌توان با عوامل اکسیداسیون و احیاء (موادشیمیایی) کنترل کرده، با الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی یا نشانگر آن را اندازه‌گیری کرد. تعیین شرایطی که کانی‌های سولفیدی به طور انتخابی با کنترل پتانسیل پالپ درغیاب کلکتور شناور شوند (فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون موادشیمیایی) بسیار مهم است. تشخیص و پایداری ترمودینامیکی و سینتیکی تشکیل گونه‌های آبران یا آبدوست روی کانی‌های سولفیدی برای شناوری یا بازداشت آنها هنوز جای کار دارد. (هایس و تراهار^{۹۶}، ۱۹۸۴)

ناتاراجان و ایواساکی تاثیر پتانسیل را در جدایش مولیبدنیت از کالکوپیریت (در آزمایش‌های میکروفلوتاسیون بر روی تک‌کانی) با استفاده از الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود نشانگر و الکتروود کالومل نقره اشباع به عنوان الکتروود مرجع مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان می‌دهد که در پتانسیل‌های آندی کمتر از -0.4 ولت بازیابی مولیبدن حداکثر و از آن کالکوپیریت حداقل است. در پتانسیل‌های مثبت روند تغییر کرده به گونه‌ای که در پتانسیل $+0.2$ ولت و بالاتر بازیابی کالکوپیریت حداکثر و از آن مولیبدنیت حداقل است. (ناتاراجان و ایواساکی^{۹۷}، ۱۹۷۰) سپالوودا و همکاران از الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کار و الکتروود نقره/کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع برای پایش پتانسیل پالپ در جدایش کالکوپیریت از مولیبدنیت استفاده کرده‌اند. گزارش شده است که کلیه کانی‌های مس در پتانسیل‌های کمتر از -0.3 ولت بازداشت شده‌اند. این پتانسیل به طور محسوسی پایینتر از مقادیری است که ناتاراجان و همکاران در سال ۱۹۸۳ برای بازداشت کالکوپیریت گزارش کرده‌اند. شاید بتوان تاثیر حضور سایر کانی‌های مس در کنار کالکوپیریت را علت پایین بودن داده‌های این بررسی دانست. (سپالوودا سوارز و کاسترو^{۹۸}، ۱۹۹۶)

۵۳- هایس و تراهار گزارش کرده‌اند که بازداشت کالکوپیریت در پتانسیل‌های پایینتر از -0.2 ولت اتفاق می‌افتد. آگار و همکاران اعلام کرده‌اند که بازداشت کالکوپیریت در پتانسیل‌های پایینتر از -0.26 ولت انجام می‌شود. (هایس و تراهار، ۱۹۷۹، آگار^{۹۹} و همکاران، ۱۹۸۲)

آروانابر روی جدایش مولیبدنیت از کانی‌های مس در معدن چیوکیوکارماتا^{۱۰۰} مطالعه و گزارش کرده است که مصرف هیدروسولفید سدیم (NaHS) با جایگزینی نیتروژن به جای هوا تا ۴۸٪ و با کنترل پتانسیل پالپ با

⁹⁵ Rechardson and Walker

91 Hayes and Trahar

95 Natarajan and Iwasak

96 Sepalveda-Suarres and Castro

⁹⁷ Agar

¹⁰⁰ Chuquicarmata

الکتروود پلاتین تا ۲۳٪ کاهش داده است (آروانا^{۱۰۱}، ۱۹۸۷). (آقای پورکانی درمدار فرآوری مولیبدن در مجتمع سرچشمه جایگزینی نیتروژن به جای هوا را به صورت موفقیت آمیز انجام داده است).
 آکرم و همکاران گزارش کرده‌اند که بازیابی کالکوپریت در $\text{pH} = 5$ تا ۱۰/۵ به طور پیوسته کاهش می‌یابد. در حقیقت pH مناسب برای بازداشت کالکوپریت pH قلیایی است. (آکرم و همکاران، ۱۹۸۷)
 مناکو و همکاران نشان داده‌اند که کالکوپریت در پتانسیل‌های کمتر از ۰/۵- ولت با الکتروود استاندارد کالومل بازداشت می‌شود. (مناکو و همکاران، ۱۹۹۳) کالکوپریت در $\text{pH} = 10$ در پتانسیل‌های کمتر از ۰/۲- ولت آپذیر است. سطح کالکوپریت در پتانسیل‌های بالاتر از ۰/۲- ولت شروع به آبران شدن می‌کند و تا حدود پتانسیل صفر به حداکثر خود می‌رسد. سپس شروع به کاهش کرده، مجدداً در ۰/۲+ ولت آپذیر می‌گردد. (جیو و یو^{۱۰۲}، ۲۰۰۳) یو، جیانگ و همکاران گزارش کرده‌اند که هر دو روش اکسیداسیون و احیاء یعنی ایجاد شرایط اکسیدی و احیائی برای بازداشت کالکوپریت و فلوتاسیون انتخابی مولیبدن قابل کار هستند (یو^{۱۰۳}، ۱۹۸۳، جیانگ^{۱۰۴} و همکاران، ۱۹۹۹) برای پاکسازی سطح نمونه‌ها علی‌الخصوص گوگرد عنصری از سولفید سدیم استفاده می‌کنند. به این ترتیب که نمونه‌ها را با محلول ۵٪ سولفید سدیم به طور کامل شستشو می‌دهند. (جیو و یو^{۱۰۳}، ۲۰۰۳) محققان زیادی همچون آلیسون و همکاران ۱۹۷۲، لپتین و همکاران ۱۹۸۸، کیوروز و پاگلیرو ۱۹۸۸، آبرانی سطح کالکوپریت در حضور کلکتور را به تشکیل لایه دی‌گرن‌توزن در سطح کالکوپریت نسبت می‌دهند. اما (یان و همکاران، ۲۰۰۰) آب‌گریزی کالکوپریت را ناشی از تشکیل لایه اکسیدی در سطح آن میدانند.

روش‌های کنترل پتانسیل پالپ تاثیر معناداری بر شناورپذیری کالکوپریت دارد. در صورتیکه پتانسیل پالپ با مواد شیمیایی تنظیم شده‌باشد، کالکوپریت در دامنه ۰/۲۵- تا ۰/۱۸+ ولت دارای شناورپذیری خوب می‌باشد، درحالیکه اگر پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی تنظیم شده‌باشد کالکوپریت در دامنه ۰/۵- تا ۱/۵+ ولت دارای خاصیت شناورپذیری می‌باشد. این در حالیکه که فلوتاسیون در حضور پتاسیوم اتیل اگزنتات با غلظت $10^{-5} \times 7$ مول و در $\text{pH} 10$ انجام می‌شود. (جیو و یو^{۱۰۳}، ۲۰۰۳)

زمانیکه پتانسیل پالپ از ۰/۳+ ولت تجاوز می‌کند کالکوپریت خاصیت آبرانی خود را از دست می‌دهد. این به این دلیل است که این کانی در این محدوده از پتانسیل به آسانی اکسید می‌شود. اکسیداسیون S^0 به SO_4^{2-} خاصیت آبرانی سطح را کاهش می‌دهد. علاوه بر این افزایش ذراتی مانند $\text{Fe}(\text{OH})_3$ و $\text{Cu}(\text{OH})_2$ در سطح کالکوپریت باعث کاهش خاصیت جاذبه ملکولی بین دی‌گرن‌توزن و سطح کانی شده، احتمال شناورپذیری آن را در پتانسیل‌های بالاتر از ۰/۳+ ولت کاهش می‌دهد. (جیو و یو^{۱۰۳}، ۲۰۰۴) گوگرد عنصری عاملی برای شناور شدن خوب کالکوپریت در پتانسیل‌های ۰/۱- تا ۰/۲+ ولت می‌باشد. (گاردنر و وودز ۱۹۷۹، یانگ و چاندر، ۱۹۹۰)

¹⁰¹ Aravena

¹⁰² Guo and Yen

¹⁰³ You

¹⁰⁴ Jiang

گزارش شده است که کالکوپیریت در یک پتانسیل خاص قابلیت جدایش از مولیبدنیت را دارا می باشد. (چاندر و فیورستانیو ۱۹۸۳) بازیابی کالکوپیریت با افزایش pH از ۵ تا ۱۰/۵ به طور پیوسته کاهش می یابد. این نشان می دهد که برای بازداشت کالکوپیریت شرایط قلیایی مناسبتر است. (آکرمین و همکاران ۱۹۷۸) کالکوپیریت در محدوده پتانسیل ۰/۸۷- تا ۰/۲+ ولت (در مقیاس الکتروود کالومل) و در $\text{pH} = 10$ بدون کلکتور شناور شده است. در همین شرایط و در حضور پتاسیوم امیل اگزنتات با غلظت 7×10^{-4} مول در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۲۵+ ولت شناور شده است. (جیو و ین، ۲۰۰۲)

۳-۷- جمع بندی

هدف اصلی از ارائه این بخش که منتج از نظریات محققان در ادوار گذشته بوده، ارائه چشم اندازی برای دستیابی به اهدافی است که در این رساله هدفگذاری شده است. همانگونه که از روند مطالب در این فصل نیز قابل مشاهده است هدف اصلی در این تحقیق بررسی امکانسنجی فلوتاسیون الکتروشیمیایی با روش کنترل پتانسیل با اعمال پتانسیل خارجی بر روی یک کانسنگ چندفلزی سولفیدی (نمونه صنعتی) در مقیاس آزمایشگاهی می باشد که در تحقیقات گذشته به آن پرداخته نشده است و در حقیقت نوع آوری این تحقیق می باشد. دستورالعمل های لازم برای انجام آزمایش فرضیه های مورد نظر در این تحقیق بر اساس نتایج حاصل از تحقیقات پیشین که در بندهای قبل دسته بندی شده است تهیه می گردد. فاکتورهای دخیل در آزمایش ها، تعیین دامنه پتانسیل اعمالی، pH محیط آزمایش، ساختار سلول مورد استفاده، چیدمان الکترودها، روش اعمال پتانسیل همه و همه بر این اساس تعیین می گردد.

فصل چهارم

روش تحقیق

دستورالعمل‌ها و آزمایش‌ها

۴-۱- روش تحقیق

به منظور آزمون فرضیه عملی بودن کاربرد پتانسیل خارجی در فلوتاسیون الکتروشیمیایی یا به گفته دیگر عملی بودن انجام فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی، بازداشت کالکوپیریت در فرآوری مولیبدن از کنسانتره تجمعی مس/مولیبدن در مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه به عنوان مطالعه موردی در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه اغلب تحقیقات انجام شده در این زمینه بر روی کانی‌های سولفیدی و علی‌الخصوص کانی‌های مس و بیشتر کالکوپیریت، به دلیل خواص الکتروشیمیایی و مینرالوژی آن انجام شده، این مورد انتخاب گردیده است. در تحقیقات انجام شده عمدتاً بر روی خواص آبرانی و شناورپذیری بدون مواد شیمیایی کالکوپیریت مطالعه شده، همچنین اکثر این مطالعات و تحقیقات بر روی تک-کانی کالکوپیریت و آن هم در مقیاس آزمایشگاهی بوده است. بنابراین مطالعه خواص آبدپذیری و بازداشت کالکوپیریت در یک نمونه چندفلزی آنهم در یک نمونه صنعتی همه و همه حاکی از سختی کار، نامشخص بودن نتایج تحقیق و در نوع خود تازگی موضوع داشت. یکی از اصلی‌ترین مشکلات کار، بالا بودن عیار مس (کنسانتره کالکوپیریتی) و پایین بودن عیار مولیبدن در نمونه بود. این مسئله باعث بالا رفتن مصرف سولفیدسديم می-گردد. به دلیل بالا بودن مصرف سولفیدسديم در مدار فرآوری مولیبدن در حال حاضر این مسئله یکی از مشکلات اصلی در مجتمع مس سرچشمه می‌باشد. اهم فعالیت‌های انجام شده در چهارچوب این تحقیق به شرح ذیل می‌باشد:

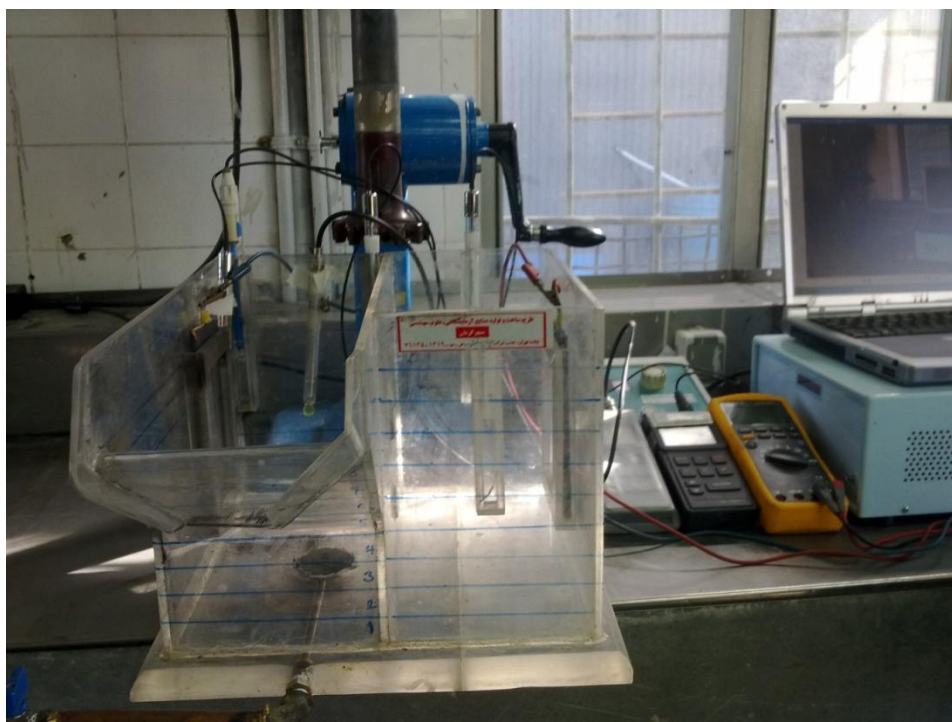
- ۱- طراحی و ساخت سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی با ساختاری که بتواند اهداف موردنظر را برآورده سازد
- ۲- طراحی مدار و چیدمان الکترودها براساس مبانی الکتروشیمی برای دستیابی به انجام آزمایش‌های مورد نظر
- ۳- شناسایی مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه برای انتخاب بهترین محل نمونه‌گیری
- ۴- نمونه‌برداری از مدار فرآوری مولیبدن
- ۵- شناسایی نمونه‌ها و آماده سازی آنها
- ۶- آنالیز آب مصرفی و تعیین کیفیت آن
- ۷- آنالیز آهک مصرفی و تعیین اکتیویته آن
- ۸- انتخاب روش‌های الکتروشیمیایی لازم برای اعمال پتانسیل و شناسایی مکانیزم‌های تغییر سطح کانی‌ها (آمپرمتري و ولتامتری چرخه‌ای)
- ۹- مطالعات عیارسنجی و مینرالوژی برای شناخت ساختار نمونه‌ها
- ۱۰- تهیه دستورالعمل‌های لازم برای انجام آزمایش‌ها

۱۱- انجام آزمایش براساس دستورالعمل‌های تهیه‌شده

۱۲- در نهایت تحلیل نتایج و نتیجه‌گیری

۴-۲- طراحی و ساخت سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی

با توجه به اینکه فرآیند فلوتاسیون در محیط آب انجام می‌شود و آب در پتانسیل‌های بالاتر از ۲۰۰۰ میلی‌ولت شروع به تجزیه شدن می‌کند، لذا امکان اعمال پتانسیل به طور مستقیم در محیط فلوتاسیون وجود ندارد. به گفته دیگر جریان آزاد الکترون به دو دلیل، مقاومت بالای پالپ و امکان الکترولیز شدن آب وجود ندارد. لذا در یک سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی باید از واسطه‌ها یا حامل‌های الکترون که همان یون‌های باردار می‌باشند، استفاده نمود. انجام فرآیند فلوتاسیون شیمیایی با اعمال پتانسیل تابع احتمال برخورد ذرات کانی با سطح الکتروود می‌باشد این برخورد برای دادن یا گرفتن الکترون از الکتروود کار باید انجام شود. بنابراین باید مکانیزمی بکارگرفته شود، که این احتمال را افزایش دهد. یکی از این راهکارها افزایش واسطه‌های تبادل الکترون یعنی یون‌های آزاد در محیط فرآیند است. به همین منظور سلولی طراحی شده که بتواند این هدف را فراهم سازد. براساس مطالعات انجام شده توسط آقای ین و همکاران در سال ۲۰۰۵ طرح اولیه سلول الکتروشیمیایی اقتباس و پس از تغییرات لازم سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی مورد نظر طراحی و ساخته شده است. سلول شامل دو بخش الکترولیتی و فرایند است. این دو بخش توسط یک دیواره تراوای یونی ازهم جدا می‌گردد. در هر بخش نگهدارنده‌هایی جهت قرار دادن الکتروود در نظر گرفته شده‌است. همچنین برای بررسی نحوه هوادهی به بخش فرآیند یک مجرای دمش هوا در بخش تحتانی آن تعبیه شده‌است. این سیستم همچنین امکان اکسیژن زدایی بخش فرآیند توسط تزریق نیتروژن به داخل سلول را فراهم کرده‌است. نمایی از این سلول را در شکل ۴-۱ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱- نمایش از سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها

سلول مورد نظر براین اساس طراحی شده است که امکان بستن مدار الکتریکی بین الکتروود کار که در بخش فرآیند قرار می‌گیرد و الکتروود کمکی که در بخش الکتروولیتی قرار می‌گیرد بسته می‌شود. با برقراری پتانسیل بر روی الکتروود کار، ذرات کانی در تماس با این الکتروود اقدام به تبادل الکترون با آن می‌نمایند. این ذرات باردار با یون‌های عبوری از صفحه تراوای یونی که از بخش الکتروولیتی وارد محیط فرآیند شده‌اند تبادل الکترون می‌نمایند و مجدداً به بخش الکتروولیتی برمی‌گردند. این فعل‌انفعالات بی‌نهایت بار و تا زمان برقراری پتانسیل ادامه می‌یابد. در این رهگذر واکنش‌های اکسیداسیون احیاء انجام و منجر به تشکیل گونه‌های آبران یا آبدوست می‌شود که با نشست آنها بر سطح کانی‌های مورد نظر، هدف نهایی که همان شناورسازی یا بازداشت انتخابی کانی‌ها می‌باشد، محقق می‌شود.

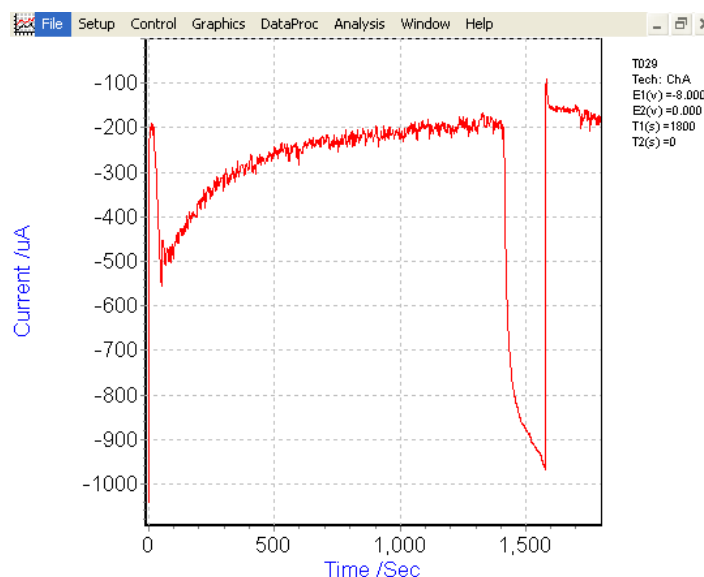
پس از انجام یک سری آزمایش با این سلول و اندازه‌گیری جریان بین الکتروود کار و کمکی، همچنین پتانسیل بین الکتروود کار و مرجع مشخص شد که مقدار جریان در محیط پالپ پایین می‌باشد. برای بررسی این موضوع یعنی پایین بودن ضریب نفوذ جریان آزمایش T029 مورد بررسی قرار می‌گیرد. داده‌های مربوط به این آزمایش در جدول ۴-۱ نشان داده شده است.

جدول ۴-۱- داده‌های آزمایش T029

مشخصات کلی آزمایش							
شماره آزمایش	تاریخ آزمایش	ساعت	مدت آزمایش	مجری	دستگاه پتانسیو استاتیک	مدل دستگاه ولت‌متر	مدل دستگاه pH متر
T029	8/9/89	9/0	۲,۵ ساعت	غریبی	SAMA500	PSP1189	WTWP323
مشخصات کلی الکتروشیمیایی آزمایش							

الکترو دکار	الکترو د مرجع	الکترو دکمکی	پتانسیل اعمالی	پتانسیل بین کار و مرجع	Eh پالپ	pH پالپ	درجه حرارت
پلاتین تیغه ای	Ag/AgCl	پلاتین تیغه ای	۸- ولت	۱۰۷- ولت	۱۸- mv	11.95	آزمایشگاه
مشخصات فیزیکی محیط فلوتاسیون							
درصد جامد پالپ	جرم مخصوص جامد gr/cm^3	جرم مخصوص پالپ gr/cm^3	دور رتور rpm	آب مصرفی	گاز مصرفی	هوا دهی	زمان کف گیری
۹،۱	۴،۰۵	1.07	1000	کارخانه	نیتروژن	کپسول	۵ دقیقه
میزان مصرف مواد شیمیایی							
کلکتور مولیبدن		تنظیم کننده			بازداشت کننده		
گازوئیل	سدیم تری فسفات	آهک	سود	نمک	NaHS	سولفید سدیم	سیانید سدیم
1.05g/l	-	3g/l	-	2g/l	-	-	-
مشخصات بار ورودی							
کانی شناسی نمونه %				عیار %			
Cu	CuO	Mo	Fe	SiO ₂	S	Hem	Mag
27.77	0.66	0.587	23.33	5.01	-	0.0	0.0
هماتیت = Hem، مگنتیت = Mag، اسفالریت = Esp، پیریت = Py، مولیبدنیت = Mol، کولیت = V، کالکوسیت = C، کالکوپیریت = Cp							

همانگونه که مشاهده می شود، هرچند پتانسیل اعمالی روی الکترو دکار ۸/۰- ولت (ماکزیمم خروجی پتانسیواستات در دسترس) می باشد، ولی پتانسیل قرائت شده بین الکترو دکار و مرجع با ولتمتر دیجیتال حداکثر ۱/۰۷- ولت است. بخشی از افت ولتاژ به دلیل مقاومت الکتریکی پالپ و بخش دیگر به دلیل کم بودن سطح دیافراگم تراوای یونی می باشد. دلیل دیگر پایین بودن مقدار جریان که نشان دهنده مقاومت الکتریکی محیط فلوتاسیون می باشد، پتانسیل بین الکترودهای کمکی و مرجع است. مقدار جریان عبوری از محیط فرآیند را می توان از روی منحنی آمپرمتری بدست آورد. این منحنی برای آزمایش T029 در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. پیک نشان داده شده مربوط به قطع ناگهانی جریان نیتروژن در محیط می باشد.



شکل ۴-۲- منحنی آمپرمتري آزمایش T029

همانگونه که در این منحنی نشان داده شده است در زمان حدود ۱۳۰۰ ثانیه تغییرات جریان نسبت به زمان ثابت شده است. این به معنی کاهش فعالیت های اکسیداسیون احیاء در محیط فرآیند است. در این لحظه مقدار جریان حدود ۲۰۰- میلی آمپر می باشد با داشتن ولتاژ بین الکتروود کار و کمکی و این عدد که نشان دهنده جریان عبوری بین این دو الکتروود می باشد می توان مقاومت پالپ را بدست آورد. در این خصوص خواهیم داشت:

$$V = -10670 \text{ mV}$$

$$I = -200 \text{ mA}$$

$$R = V/I = -10670 / -200 = 50.335 \text{ m}\Omega$$

هرچند عامل اصلی این مسئله مقاومت الکتریکی بالای محیط پالپ می باشد، ولی غشای تراوای یونی نیز می تواند یکی از عوامل پایین بودن ضریب نفوذ جریان باشد از آنجا که ارتباط الکتریکی بین دو بخش سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی از طریق همین غشای تراوای یونی برقرار می شود لذا هرچه سطح مقطع غشای تراوای یونی بزرگتر باشد، چگالی یون های عبوری بیشتر و در نتیجه ضریب نفوذ جریان در داخل محیط پالپ بیشتر خواهد بود. برای برطرف کردن این نقیصه طرح سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی مورد تجدیدنظر قرار گرفت و سلول اصلاح شده طراحی و ساخته شد. در سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی اصلاح شده به جای دریچه های تراوای یونی، یک دیواره تراوای یونی در نظر گرفته شد، تا به این وسیله ضریب نفوذ جریان به حداکثر مقدار ممکن افزایش یابد. شکل ۴-۳ نمایی از این سلول را نشان میدهد



شکل ۴-۳- سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی اصلاح شده

۴-۳- شناسایی مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه برای انتخاب محل نمونه‌گیری

در اینجا لازم است به طور مختصر مدار فرآوری مولیبدن توضیح داده شود. شمای کلی این مدار در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. کارخانه مولیبدن شامل دو مدار کلی ۲۴ ساعته و ۷ ساعته است. مدار ۲۴ ساعته شامل تیکنرهای کنسانتره تجمعی مس و مولیبدن مرحله فلوتاسیون اولیه و مراحل شستشوی اول و دوم است. کنسانتره کارخانه تغلیظ بطور مساوی وارد دو تیکنر مذکور می‌شود. این تیکنرها دارای قطر ۳۹/۶۲ متر و عمق ۲/۷۵ متر و ظرفیت ورودی ۵۹/۶ تن بر ساعت می‌باشند. سرریز این دو تیکنر به حوضچه‌های آب برگشتی انتقال داده می‌شود و ته‌ریز آنها با (۶۰-۷۰) درصد جامد به تانک‌های آماده سازی ارسال می‌گردد. پالپ مذکور در این تانک‌ها ابتدا با آب رقیق می‌شود تا درصد جامد آن به (۲۸٪-۳۰٪) برسد. سپس گازوئیل و مواد شیمیایی به آن اضافه می‌شود و بعد از طی زمان آماده سازی وارد سلول‌های فلوتاسیون اولیه می‌شود. این سلول‌ها مرکب از ۲ ردیف ۸ تایی به حجم ۲/۸ مترمکعب هستند که باطله آن‌ها بعنوان باطله نهایی کارخانه پرعیارکنی مولیبدن وارد تیکنرهای نهایی مس می‌شود و از آنجا به کارخانه ذوب ارسال می‌گردد. کنسانتره این مرحله نیز بعنوان خوراک وارد سلول‌های شستشوی اول می‌شود. این سلول‌ها در ۲ ردیف ۷ تایی به حجم ۱/۴ مترمکعب قرار گرفته‌اند. باطله مرحله شستشوی اولیه بعنوان بخشی از خوراک فلوتاسیون اولیه وارد مخزن آماده

ساز سلول‌های فلوتاسیون اولیه می‌شود و کنسانتره آن نیز وارد سلول‌های شستشوی مرحله دوم می‌شود که در ۲ ردیف ۵ تایی به حجم ۱/۴ مترمکعب قرار گرفته‌اند. ترتیب جریان متقابل در کلیه سلول‌ها رعایت شده است. بدین ترتیب کنسانتره هر بخش نیز بعنوان قسمتی از خوراک، وارد بخش بعدی می‌گردد. کنسانتره مرحله شستشوی دوم وارد تیکنری به قطر ۱۲/۲ متر واقع در شمال شرقی کارخانه می‌شود که با نام تیکنر وسطی شناخته می‌شود. ته ریز این تیکنر دارای ۶۰٪ وزنی جامد است که وارد آسیای مدار باز شده و پس از طی عملیات خردایش مجدد به تانک‌های ذخیره خوراک سلول‌های شستشوی ۳ و ۴ ریخته می‌شود. این سلول‌ها ابتدای مدار ۷ ساعته را تشکیل می‌دهند و در ۲ ردیف متشکل از ۱۱ سلول (۷ سلول اول مربوط به شستشوی ۳ و چهار سلول بعدی مربوط به شستشوی ۴) به حجم ۱/۴ مترمکعب هستند که کنسانتره آنها وارد آسیای مدار بسته می‌شود. هیدروسیکلون‌هایی که با آسیای مذکور در مدار بسته کار می‌کنند خوراک سلول‌های شستشوی ۵ و ۶ و ۷ را تشکیل می‌دهند. این مجموعه متشکل از ۲ ردیف سلول بوده که هر ردیف شامل ۴ سلول ۱/۴ مترمکعبی (سلول‌های شستشوی ۵) و ۶ سلول ۰/۷ مترمکعبی (سلول‌های شستشوی ۶ و ۷) می‌باشد. کنسانتره مرحله شستشوی ۷ بعنوان کنسانتره نهایی وارد تیکنر نهایی مولیبدن می‌شود. این تیکنر دارای قطری معادل ۱۲/۲ متر و عمق ۲/۴ متر است که ته ریز آن به ساختمان فیلتر پمپاژ می‌گردد. در این بخش کنسانتره مولیبدنیت مرحله آخر تولید را می‌گذرانند. شکل (۴-۳) فلوشیت کارخانه مولیبدن را بصورت ساده نمایش می‌دهد. (عبداللهی و همکاران، ۱۳۷۹) در حال حاضر به دلیل افزایش بار ورودی تغییراتی در مدار مورد بحث داده شده است. به این ترتیب که دیگر مدار ۷ ساعته وجود ندارد و همه بخش‌ها به صورت ۲۴ ساعته کار می‌کنند. همچنین باطله کلینر ۳ که قبلاً به خارج از مدار هدایت می‌شد هم اکنون به اول مدار هدایت می‌گردد. بنابراین مشخصات نمونه‌ها دقیقاً مشابه بار ورودی به مدار فرآوری مولیبدن و معرف آن در آن بازه زمانی می‌باشد.

توزیع و مصرف مواد شیمیایی در مدار فرآوری مولیبدن پیچیده نمی‌باشد. عمده مواد شیمیایی مصرفی سولفید سدیم است، که بصورت محلول و مایع با اکتیویته ۱۶ به مقدار ۶۴ کیلوگرم به ازن هرتن بار ورودی در سلول‌های رافر و کلینرها افزوده می‌شود. در صورت پایین بودن بازیابی مولیبدن و بالا بودن عیار مس در کنسانتره مولیبدن مقدار کمی سیانید سدیم در کلینرهای مرحله آخر اضافه می‌شود. مقدار ۷۵۰ گرم بر تن بار ورودی نیز گازوئیل به عنوان کلکتور مولیبدن به مدار اضافه می‌گردد.

نمونه‌ها به صورت پالپ بوده‌اند بنابراین پس از نمونه‌برداری نمونه‌ها به آزمایشگاه منتقل و پس از فیلتر شدن و خشک کردن از آنها یک نمونه تجمعی تهیه شده‌است. نمونه‌های روزانه و نمونه تجمعی عیارسنجی و آنالیز مینرالوژی شده‌اند تا مشخصات اصلی بار ورودی به مدار فلوتاسیون الکتروشیمیایی در سلول طراحی شده (سلول آزمایشگاهی) در دست باشد. مشخصات شیمیایی و مینرالوژیکی نمونه تجمعی در جدول ۴-۲ آورده شده است.

۴-۴- تهیه نمونه برای انجام آزمایش‌ها

در این تحقیق ابتدا از خط تولید در مدار فراوری مولیبدن نمونه‌برداری شده‌است. برای تطابق هرچه بیشتر آزمایش‌ها با فرآیند تولید در مدار فراوری مولیبدن نمونه‌ها از خوراک ورودی به مدار فراوری مولیبدن گرفته شده‌است. روش نمونه‌برداری به این صورت بوده که به مدت ۱۵ روز، هر روز به مدت یک شیفت کاری، هر نیم ساعت به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه از پالپ ورودی به فیدر باکس مدار رافر اولیه مدار ۲۴ ساعته یک نمونه ۰/۵ تا ۱ کیلوگرمی تهیه و در پایان شیفت این نمونه جمع شده و به آزمایشگاه منتقل شده‌است. نمونه برداری در فروردین و اردیبهشت ماه سال ۱۳۸۹ انجام شده است. از مجموع این نمونه‌ها یک نمونه کلی به وزن تقریبی ۱۵۰ کیلوگرم تهیه گردید. سپس این نمونه با استفاده از تقسیم کننده ریفل و تقسیمات متوالی به حدود ۱۰۰ نمونه ۱۵۰۰ گرمی تقسیم گردیده است. برای جلوگیری از اکسیداسیون، نمونه‌ها در کیسه‌های در بسته پلاستیکی نگهداری شده است. این نمونه معرف جهت مطالعات عیار سنجی و مینرالوژی به آزمایشگاه ارسال گردیده‌است. لازم به تذکر است که در هر آزمایش برای کنترل عیار و اطمینان از نتایج عیارسنجی نمونه خوراک مجدداً به آزمایشگاه ارسال شده است.

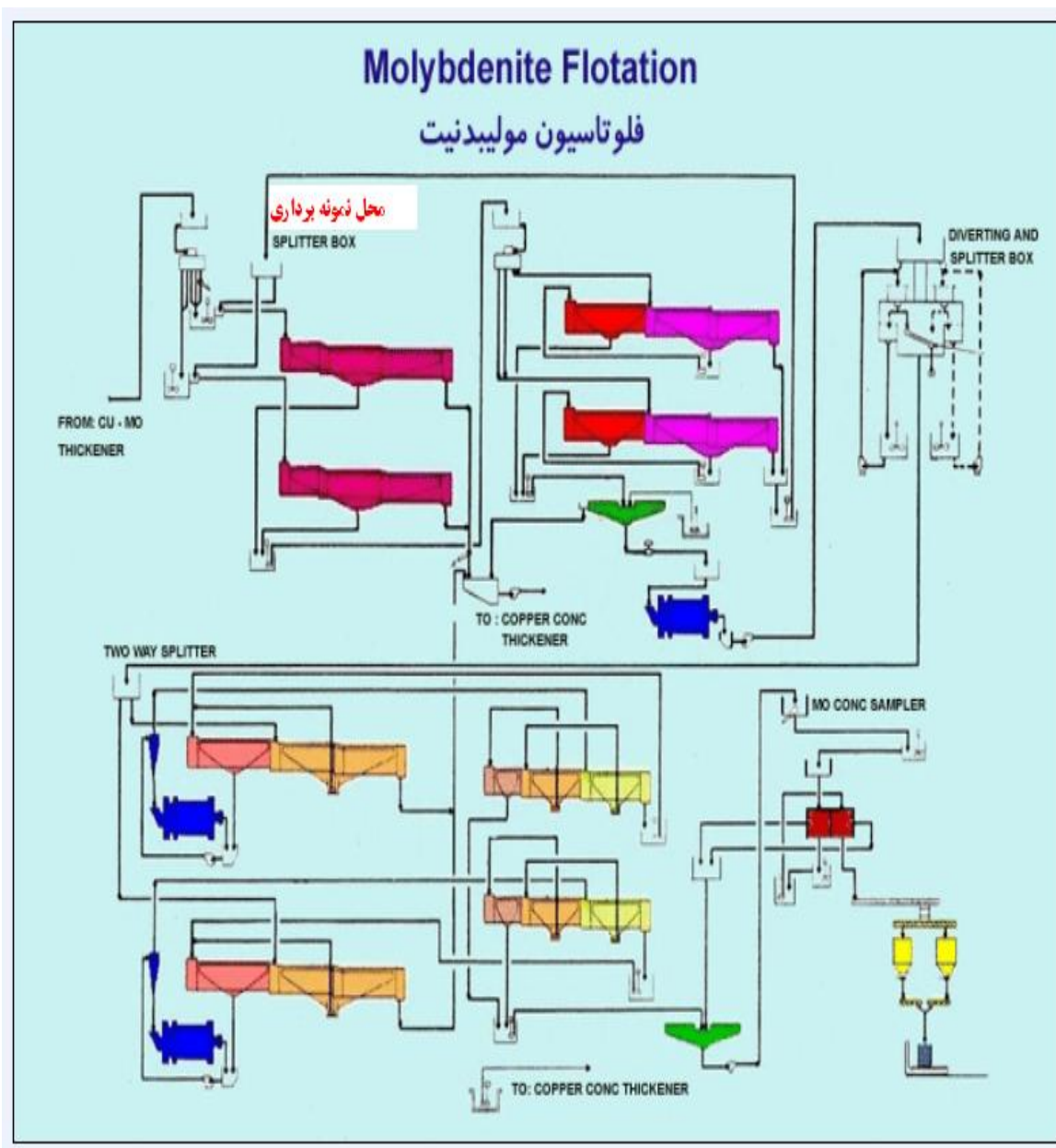
همچنین برای اطمینان از پاکسازی سطح کانی‌های مس موجود در نمونه از کلکتور (که در مدار فراوری مس برای شناور سازی کانی‌های مس به مدار اضافه می‌شود) به دو روش حرارتی و شیمیایی عمل شده است. در روش حرارتی نمونه‌ها را در حرارت بین ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲، ۳، ۴، ۶، ۸ و ۲۴ ساعت حرارت داده و با انجام آزمایش پرعیارسازی بر روی آنها از پاکسازی سطح آنها اطمینان حاصل شده است. نتایج بیانگر این است که سطح نمونه‌ها پس از ۱۲ الی ۴ ساعت کاملاً پاکسازی می‌شود. لازم به تذکر است که روش حرارتی در مقیاس صنعتی نیز اثبات شده است. به همین دلیل برای پاکسازی خوراک ورودی به مدار فراوری مولیبدن یک واحد حرارتی طراحی شده بود که متأسفانه در حاب حاضر این مدار فعال نمی‌باشد.

در روش شیمیایی نمونه مورد نظر با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر یا با محلول رقیق استون شستشو می‌شود. نتایج این روش با روش حرارتی مطابقت دارد با این تفاوت که این روش وقت گیر و هزینه بر می‌باشد. بنابر این اگر بحث زمان مطرح نباشد روش حرارتی ارجح می‌باشد.

۴-۵- روش انجام کار و فعالیت‌های انجام شده

همانگونه که پیش از این نیز عنوان شد، فلوتاسیون الکتروشیمیایی فناوری جدیدی است که از دو شاخه فلوتاسیون و الکتروشیمی بهره می‌برد. در این فناوری به جای آنکه با استفاده از سطح سازها، کانی‌های موجود در محیط فلوتاسیون را آبران یا آبدوست و در نتیجه شناور یا غوطه‌ور سازند، پارامترهای الکتروشیمیایی محیط را

کنترل نموده با استفاده از یون‌های موجود در محیط و یا با افزودن مقدار کمی مواد شیمیایی (برای ایجاد یون-های فعال در محیط) فرآیند فلوتاسیون انجام می‌گردد.



شکل ۴-۴- فلوشیت کارخانه پرعیارکنی مولیبدن

برای مثال عنصر گوگرد در حضور یا غیاب اکسیژن و در شرایط اکسیدی یا احیایی می‌تواند به صورت گوگرد عنصری، SO_2^{-2} ، SO_3^{-2} ، SO_4^{-2} یا SH_2 ظاهر شود. هرکدام از این ترکیبات خواص سطحی متفاوتی دارند. در فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی‌های سولفیدی، می‌توان با کنترل شرایط الکتروشیمیایی محیط فلوتاسیون و با رسوب دادن یکی از ترکیبات فوق روی سطح کانی مورد نظر، خواص سطحی آنرا

به دلخواه تغییر داد و آنرا آبران یا آبدوست نمود و به این ترتیب به صورت انتخابی آنرا شناور یا بازداشت کرد.

جدول ۴-۲- گزارش مینرالوژی از مقاطع صیقلی

نوع کانی	ترکیب	وضعیت	%وزنی	نوع کانی	ترکیب	وضعیت	%وزنی	
کالکوسیت CC	Cu ₂ S	CC. آزاد	6.297	پیریت	FeS ₂	PY آزاد	26.520	
		CC/CV	1.837			PY/LOCK	3.252	
		CC/CP	0.787			PY/POLY	0.375	
		CC/PY	0.350			PYکل	30.147	
	CC/G	0.000	مولیبدنیت	MoS ₂	کل	0.979		
	CCدرگیر	0.000	لیمونیت	FeO ₂ H	کل	0.271		
	CC.کل	9.270	اسفالریت	ZnS	کل	0.624		
کولیت CV	CuS	CV آزاد	5.285	هماتیت	Fe ₂ O ₃	کل	0.520	
		CV/CC	2.202			کل	0.386	
		CV/CP	0.367			جمع کل کانی های فلزی		91.295
		CV/PY	0.220			جمع کل کانی های غیر فلزی		7.547
	CV/G	0.000	جمع کل کانی های اکسیدی		1.158			
	CVدرگیر	0.000	عیار سنجی نمونه					
	CVکل	8.074	Mo%	Fe%	CuO%	Cu%		
کلکوپیریت CP	CuFeS ₂	CP,آزاد	37.190	0.587	27.23	0.66	27.77	
		CP/CC	1.574	وضعیت کانی شناسی نمونه				
		CP/CV	0.656	درصد CuO/Cu				
		CP/PY	0.590	درجه آزادی کالکوسیت				
		CP/G	0.262	درجه آزادی کولیت				
		CP/درگیر	0.262	درجه آزادی کلکوپیریت				
	CP.کل	40.535	درجه آزادی پیریت					
مس طبیعی	Cu	کل	0.000	درصد کلکوپیریت				
بورنیت	Cu ₅ FeS ₄	کل	0.487	نسبت CC/CP				

(CC کالکوسیت) (CV کولیت) (CP کلکوپیریت) (PY پیریت) (CC.FREE کالکوسیت آزاد) (CC/CV کالکوسیت درگیر با کولیت) (CC/G کالکوسیت

درگیر با گالن) (CC/POLY کالکوسیت درگیر با چند کانی) (CC.TOTAL کالکوسیت کل)

جذب یون در سطح کانی ها به دلیل بار سطحی ایجاد شده در سطح آنهاست. مدل دولایه ای الکتریکی به خوبی ایجاد بار سطحی در سطح کانی ها را توجیه می نماید. همانگونه که ذکر شد، خواص آبرانی یا آبگریزی کانی ها به نوع یون های جذب شده در سطح آنها بستگی دارد. بنابراین می توان با شناخت دقیق این مکانیزم ها، کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی و درغیاب سطح سازها، کانی های مورد نظر را به صورت انتخابی بازداشت

یا شناور نمود. این فرآیند را فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون کلکتور^{۱۰۵} می‌نامند. برای دستیابی به چنین اهدافی در قدم اول باید مکانیزهای الکتروشیمیایی را که در راستای فلوتاسیون الکتروشیمیایی موثرند مورد بررسی قرار داده شود.

۴-۶- تجهیزات مورد نیاز

با توجه به اینکه در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی، سلول فلوتاسیون مانند یک سلول الکتروشیمیایی عمل می‌کند، لذا نخست باید ابزار لازم برای ساخت چنین سلولی را فراهم کرد. بنابراین برای انجام آزمایش فرضیات مطرح شده، نخست یک سلول مناسب طراحی و ساخته شد (قبلا در خصوص این سلول توضیحات مختصری ارائه گردید). برای کنترل پارامترهای الکتروشیمیایی در محیط فلوتاسیون تجهیزات لازم از جمله پتانسیو-گالوانواستات به عنوان منبع اعمال پتانسیل، انواع الکترودهای استاندارد، کمکی و کار مورد نیاز بود که متناسب با آزمایش‌ها، این تجهیزات تهیه گردید. در جدول شماره ۴-۳ بخشی از این تجهیزات ارائه شده است.

جدول شماره ۴-۳- تجهیزات مورد نیاز آزمایشهای فلوتاسیون الکتروشیمیایی

نام تجهیزات	تعداد	نحوه ساخت	توضیحات
سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی	۱ دستگاه	ساخت داخل	توسط نگارنده طراحی و ساخته شد
پتانسیومتر با ولتاژ ۸- تا ۸+ ولت	۱ دستگاه	ساخت داخل	
الکتروود مرجع (نقره- کلرید نقره)	۲ عدد	ساخت داخل	
الکتروود کار (صفحه پلاتینی ۸×۸ میلیمتر)	۳ عدد	ساخت داخل	
الکتروود کمکی (صفحه پلاتین ۸×۸ میلیمتر)	۳ عدد	ساخت داخل	
الکتروود کار و کمکی (صفحه گرافیتی ۱۰×۵ سانتی متر)	۲ عدد	ساخت داخل	توسط نگارنده طراحی و ساخته شد
الکتروود کار و کمکی (صفحه استیل ۱۰×۵ سانتی متر)	۲ عدد	ساخت داخل	توسط نگارنده طراحی و ساخته شد
الکتروود کانی از تک کانی و کنسانتره کالکوپیریتی	۴ عدد	ساخت داخل	توسط نگارنده طراحی و ساخته شد
صفحه تراوای یونی (غشای سرامیکی)	۲ عدد	ساخت داخل	توسط نگارنده طراحی و ساخته شد
pH متر- WTW PH323	۱ دستگاه	ساخت آلمان	سال ساخت ۱۹۹۳
Eh متر- WTW PH323	۱ دستگاه	ساخت آلمان	سال ساخت ۱۹۹۳
هدایت سنج- METROHM644	۱ دستگاه	ساخت آلمان	سال ساخت ۱۹۹۳
دماسنج- جیوه ای	۱ دستگاه	ساخت داخل	
ولت متر- PSIP189	۱ دستگاه	ساخت آلمان	سال ساخت ۱۳۸۹

۴-۷- جمع آوری اطلاعات از واحد فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه

برای انجام این پروژه بر اساس نیاز اطلاعات ذیل جمع آوری گردیده است:

(الف) اطلاعات مربوط به عیارسنجی محصولات، بار اولیه، کنسانتره و باطله.

(ب) اطلاعات کانی‌شناسی محصولات سلول‌های اولیه، رمق‌گیرها و شستشوکننده‌ها

ج) اطلاعات مربوط به بازیابی مس و مولیبدن در کنسانتره و باطله.

د) پروژه‌هایی که قبلاً در واحد فرآوری مولیبدن انجام شده بود.

۴-۸- نمونه‌گیری از خط تولید جهت تهیه نمونه صنعتی و آماده سازی نمونه‌ها

با توجه به پارامترهای قابل اندازه‌گیری و کنترل (با توجه به محدودیت‌های انجام پروژه از نظر تجهیزات) پیش-بینی شد که حداکثر یکصد آزمایش انجام شود که با توجه به وزن نمونه‌ای که در هر آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد (بر اساس دستورالعمل تهیه شده و حجم سلول طراحی شده)، حداقل به یکصد کیلوگرم نمونه برای انجام آزمایش‌ها نیاز بود. با توجه به موارد پیش‌بینی نشده، همچنین تهیه نمونه‌های شاهد و غیره، این مقدار حدود ۱۵۰ کیلوگرم در نظر گرفته شد. بنابراین با هماهنگی با برنامه تولید در مدت زمان پیش‌بینی شده اقدام به انجام نمونه‌برداری از خط تولید شد. به منظور اینکه نمونه اخذ شده در حد امکان معرف باشد برنامه‌ریزی شد که هر نیم ساعت به مقدار ۰/۵ کیلوگرم از تهریز تیکتر کنسانتره تجمعی مس و مولیبدن که همان فیدرباکس سلول‌های رافر مولیبدن در مدار ۲۴ ساعته می‌باشد، نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها به صورت پالپ به آزمایشگاه منتقل و پس از فیلتر کردن و آبگیری در حرارت ۷۵ تا ۸۰ درجه خشک شده‌اند سپس هر نمونه تقسیم شده، یک بخش به صورت یک نمونه چندگرمی جهت عیارسنجی و آنالیز مینرالوژی به آزمایشگاه ارسال گردیده، و یک بخش با نمونه‌های دیگر مخلوط و یک نمونه کلی راتشکیل داده‌است. این نمونه کلی در نهایت به نمونه‌های یکسان به وزن تقریبی ۱۵۰۰ گرم تقسیم شده و آزمایش‌ها بر روی این نمونه‌ها گردید.

۴-۹- مطالعات میکروسکپی جهت شناسایی کانی‌های موجود در نمونه

مطالعات کانی‌شناسی بر روی مقاطع نازک صیقلی به منظور شناسایی کانی‌های مختلف در نمونه خوراک، در فراکسیون‌های مختلف آن انجام شد. به این ترتیب پس از انجام نمونه‌برداری و تهیه نمونه شاخص از بار ورودی به واحد مولیبدن، نمونه مذکور تقسیم بندی و به نمونه‌های یکسان و یکنواخت تفکیک شد. یکی از نمونه‌ها دانه‌بندی و از هر فراکسیون یک نمونه به منظور تهیه تیغه نازک صیقلی استخراج گردید. هدف از انجام این مطالعات شناسایی فازهای مختلف کانی‌شناسی در نمونه‌های اصلی و در فراکسیون‌های مختلف می‌باشد. به منظور شناخت تاثیر حضور کانی‌های مختلف بر خواص الکتروشیمیایی پالپ در محیط فلوئتاسیون، همچنین خواص آبرانی و آبدوستی کانی‌شاخص موجود در نمونه یعنی کالکوپیریت، تیغه‌های نازک صیقلی تهیه شده از محصولات آزمایش‌های مختلف که در شرایط معین انجام شده است، مورد مطالعه میکروسکپی قرار گرفته تا مشخص شود در پتانسیل‌های مختلف خواص سطحی کانی‌ها در حضور هم چه تغییراتی پیدا می‌کند. برای مثال اگر در نمونه اولیه کانی‌های اصلی شامل کالکوپیریت، کالکوسیت، کوولیت و مولیبدنیت باشد آزمایش‌هایی را بر اساس اعمال پتانسیل‌های مختلف و کنترل شرایط الکتروشیمیایی محیط فلوئتاسیون انجام می‌دهیم. با مطالعه

میکروسکپی بر روی تیغه‌های نازک صیقلی تهیه شده از محصولات هر آزمایش نحوه تاثیر کانی‌های مختلف بر هم در پتانسیل‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. بدیهی است از نتایج مطالعاتی که پیش از این توسط محققان مختلف بر روی تک‌کانی‌ها انجام شده است و مقایسه آن نتایج با نتایج حاصل از آزمایش‌های فوق بهره خواهیم برد.

۴-۱۰- برنامه ریزی برای انجام آزمایش‌ها

به منظور دستیابی به شرایط بهینه، انجام آزمایش فلوتاسیون معمولی در شرایط آزمایشگاهی بر روی نمونه‌ها برای مقایسه با نتایج فلوتاسیون الکتروشیمیایی ضروری است. در این خصوص نخست نمونه اخذ شده بر اساس شرایط خط تولید آماده‌سازی و پس از آن بر روی آن آزمایش فلوتاسیون معمولی انجام شده است. آزمایش T003 بر این اساس انجام شده است. داده‌های مربوط به این آزمایش در جدول ۴-۴ ارائه شده است. نتایج مربوط به این آزمایش شامل عیار سنجی محصولات و محاسبات مربوط به بازیابی در جداول ۴-۵ ارائه شده است.

نتایج این مرحله همراه با اطلاعات اخذ شده از خط تولید برای مقایسه با نتایج فلوتاسیون الکتروشیمیایی ذخیره گردید. به منظور ارزیابی فرضیه‌های در نظر گرفته شده در فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی به منظور بازداشت کانی‌های سولفیدی انجام آزمایش‌های مربوطه برنامه ریزی شده است. به برخی از این فرضیات به شرح زیر اشاره می‌شود:

- الف- با کنترل پتانسیل پالپ می‌توان فرآیندهای اکسیداسیون/ احیاء را به سمت مورد نظر هدایت نمود.
- ب- با کنترل پتانسیل پالپ می‌توان بار سطحی کانی‌ها را تغییر داده و خواص سطحی آنها را کنترل نمود.
- ج- با اعمال پتانسیل خارجی به سیستم فلوتاسیون الکتروشیمیایی (به عنوان اعمال انرژی به یک سیستم ترمودینامیکی) می‌توان واکنش‌ها را به دلخواه به سمت مورد نظر هدایت نمود.
- د- با اعمال پتانسیل خارجی همراه با کنترل پتانسیل پالپ، می‌توان کانی‌ها را به صورت انتخابی آبران یا آبدوست نمود.
- ه- با اعمال پتانسیل خارجی همراه با کنترل پتانسیل پالپ می‌توان بدون مواد شیمیایی فرآیند فلوتاسیون را انجام داد.

جدول ۴-۴- داده های مربوط به آزمایش T003

مشخصات کلی آزمایش							
شماره آزمایش	تاریخ آزمایش	ساعت	مدت آزمایش	مجری	دستگاه پتانسیواستاتیک	مدل دستگاه ولتمتر	مدل دستگاه pH متر
T003	31/5/89	10	۲,۵ ساعت	غریبی	SAMA500	PSPI189	WTWP323
مشخصات کلی الکتروشیمیایی آزمایش							

آزمایش: T003، سولفید سدیم: 12 gr، pH= 12.2 Eh= -573						
محصول	وزن گرم	Cu%	Mo%	CuO%	R.Cu%	R.Mo%
خوراک	725.0	27.32	0.576	0.60	100	100
کنسانتره	13.1	18.38	16.737	0.63	3.4	52.5
باطله	711.9	26.88	0.277	0.61	96.6	47.5

پارامترها و با توجه به عواملی که در فرآیند فلوتاسیون و واکنش‌های الکتروشیمیایی تاثیر گذار می‌باشند آزمایش‌ها بر اساس موارد زیر انجام شد:

۱- شناسایی پارامترهای موثر در فلوتاسیون الکتروشیمیایی با استفاده از اعمال پتانسیل خارجی به محیط فلوتاسیون

با استفاده از مطالعه تحقیقات گذشته و مطالعه مبانی الکتروشیمی کاربردی انجام شد. اهم این پارامترها عبارتند از:

الف- نوع الکترود ها (پلاتینی، گرافیتی، استیل)

ب- شکل الکترودها (صفحه‌ای بزرگ در حد ۷ در ۱۰ سانتیمتر، صفحه‌ای کوچک در حد ۸ در ۸ میلیمتر، میله‌ای)

ج- شدت جریان عبوری در دو دامنه کمتر از ۰/۰۱ آمپر و کمتر از ۱/۰ آمپر تا ۰/۰۱ آمپر

د- پتانسیل اعمالی (از ۸- تا ۸+ ولت)

ه- غلظت پالپ (۵، ۸/۵، ۹، ۱۰، ۱۵ درصد جامد)

و- کیفیت آب فلوتاسیون

ز- pH محیط (از ۱۱/۵ تا ۱۲/۷)

ح- کیفیت هوای فلوتاسیون (نقش اکسیژن در فرآیندهای اکسیداسیون احیاء و مقایسه اکسیژن و نیتروژن به عنوان هوای فلوتاسیون)

ط- همراهی کانی‌های مختلف در محیط فلوتاسیون (بررسی اثر گالوانیک و تاثیر متقابل کانی‌ها بر هم)

۲- پارامترهای قابل اندازه‌گیری جهت کنترل مسیر و نتایج فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی

برای کنترل نتایج فلوتاسیون الکتروشیمیایی و رسیدن به شرایط بهینه و با توجه به محدودیت‌هایی که از نظر تجهیزات و امکانات وجود داشت، پارامترهای زیر اندازه‌گیری گردید:

الف- پتانسیل پالپ

ب- شناسایی فرآیندهای اکسیداسیون احیاء در پتانسیل‌های مختلف در محیط فلوتاسیون با استفاده از منحنی-های آمپرمتری

ج- شناسایی گونه‌های سطحی با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای همانگونه که قبلاً اشاره شد، روش الکتروشیمیایی مورد استفاده برای اعمال پتانسیل روش آمپرمتری می‌باشد. در این روش با اعمال یک پتانسیل ثابت بر روی الکتروود کار، تغییرات جریان نسبت به زمان اندازه‌گیری می‌گردد. این تغییرات عملاً نشان‌دهنده واکنش‌های اکسیداسیون احیائی است که در محیط اتفاق می‌افتد. افت جریان از مقادیر مثبت نشان دهنده واکنش‌های اکسیدی و افزایش آن نشان دهنده واکنش‌های احیائی می‌باشد. منحنی-های آمپرمتری در پیوست آورده شده است.

۳- انتخاب سیستم‌های چیدمان الکتروودها برای انجام آزمایش‌ها

بر اساس مطالعات انجام شده از دو سیستم چیدمان الکتروود یعنی سیستم دو الکتروودی و سیستم سه الکتروودی می‌توان استفاده کرد. سیستم دو الکتروودی شامل یک الکتروود مرجع و یک الکتروود کار می‌باشد. الکتروود مرجع می‌تواند برای مثال یک الکتروود $Ag/AgCl$ باشد. سیستم سه الکتروودی شامل یک الکتروود مرجع، یک الکتروود نشانگر و یک الکتروود کار می‌باشد. الکتروود مرجع می‌تواند یک الکتروود $Ag/AgCl$ ، الکتروود نشانگر می‌تواند یک الکتروود صفحه‌ای یا توری از جنس پلاتین یا الکتروود کانی و الکتروود کار نیز می‌تواند یک الکتروود فناپذیر از جنس پلاتین باشد. الکتروود نشانگر یا کمکی که برای بستن مدار و برقراری جریان مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌تواند شامل یک الکتروود پلاتینی (تیغه پلاتینی) باشد. برای افزایش ضریب نفوذپذیری جریان از صفحات سرامیکی به ابعاد 10×10 یا 15×15 سانتیمتر به عنوان غشای تراوی یونی استفاده شده است. الکتروود کار روی دیواره سلول در بخش فلوتاسیون و الکتروود نشانگر روی دیواره سلول در بخش الکتروولیت نصب می‌گردد. بنا به توصیه آقای گرمی‌هایس^{۱۰۶} (کارشناس ارشد موسسه تحقیقاتی CSIRO استرالیا و طرف قرارداد شرکت مس که در زمان انجام آزمایش‌ها در محل آزمایشگاه حضور داشتند و نگارنده از راهنمایی‌های ایشان بهره‌مند بودم)، در یک سری از آزمایش‌ها جای الکتروود کار و کمکی عوض شد.

۴-۱۱- دستورالعمل‌های انجام آزمایش‌ها

به منظور ثبت نتایج و تکرارپذیری آزمایش‌ها دستورالعملی تهیه شده است که در زیر شرح آن آمده است. همچنین جدول ثبت نتایج نیز در جدول ۴-۶ نشان داده شده است.

الف- براساس حجم سلول و درصد جامد مورد نظر وزن نمونه مورد نیاز را محاسبه شده است. نمونه‌هایی که نیاز به آسیاکنی دارند باید بر اساس زمان محاسبه شده برای رسیدن به درجه آزادی لازم مورد خردایش قرار گیرند.
ب- بخش الکتروولیتی را به اندازه‌ای که سطوح الکتروود (درمورد الکتروودهای صفحه‌ای) را به اندازه لازم پوشش دهد، از محلول نرمال کلروپتاسیم پر می‌شود.

ج- بخش فلوتاسیون را تا اندازه یک اینچ زیر لبه کف ریز از آب فرآیند پر کرده، دور رتور را روی عدد مورد نظر تنظیم و سلول روشن میشود.

د- پارامترهای الکتروشیمیایی آب از جمله Eh، pH و EC، همچنین درجه حرارت اندازه گیری کرده در جدول مربوطه یادداشت می شود.

ه- الکترودها بر اساس چیدمان طراحی شده، در محل های مربوطه جاگذاری می شود.

و- دستگاه پتانسیواستات که از طریق کامپیوتر فرمان می گیرد روشن نموده روی پتانسیل مورد نظر تنظیم می شود.

ز- برای کنترل صحت عملکرد دستگاه Eh متر با استفاده از ولت متر دیجیتال پتانسیل بین الکترودها و مرجع اندازه گیری می شود این اعداد با پتانسیلی که با دستگاه Eh متر نشان می دهد باید برابر باشد.

ح- در صورت نیاز به اکسیژن زدایی آب قبل از انجام آزمایش شیر ورود نیتروژن را باز کرده و به مدت مورد نیاز آب نیتروژن دهی می شود.

جدول ۴-۶- جدول ثبت داده های آزمایش ها

مشخصات کلی آزمایش													
شماره آزمایش	تاریخ آزمایش	ساعت	مدت آزمایش	مجری	دستگاه پتانسیواستاتیک	مدل دستگاه ولتمتر	مدل دستگاه pHمتر						
T029	8/9/89	9/0	۲,۵ ساعت	غریبی	SAMA500	PSPI189	WTWP323						
مشخصات کلی الکتروشیمیایی آزمایش													
الکترو دکار	الکترو د مرجع	الکترو دکمی	پتانسیل اعمالی	پتانسیل بین کار و مرجع	Eh پالپ	pH پالپ	درجه حرارت						
پلاتین تیغه ای	Ag/AgCl	پلاتین تیغه ای	۸- ولت	۱۰۷- ولت	۱۸- mv	11.95	آزمایشگاه						
مشخصات فیزیکی محیط فلوتاسیون													
درصد جامد پالپ	جرم مخصوص جامد gr/cm^3	جرم مخصوص پالپ gr/cm^3	دور رتور rpm	آب مصرفی	گاز مصرفی	هوا دهی	زمان آماده سازی	زمان اعمال پتانسیل	زمان کف گیری				
۹,۱	۴,۰۵	1.07	1000	کارخانه	نیتروژن	کپسول	۵دقیقه	۵دقیقه	۶۰ثانیه				
میزان مصرف مواد شیمیایی													
کلکتور مولیبدن		تنظیم کننده			بازداشت کننده			کفساز					
گازوئیل	سدیم تری فسفات	آهک	سود	نمک	NaHS	سولفید سدیم	سیانید سدیم	سیانور سدیم	MIBC	A65	A70		
مشخصات بار ورودی													
کانی شناسی نمونه %						عیار %							
Cu	CuO	Mo	Fe	SiO ₂	S	Hem	Mag	Esp	Py	Mol	Cp	Cc	Cp
27.77	0.66	0,587	23.33	5.01	-	0.0	0.0	0.0	23.4	0,95	4,7	5.9	52.7
هماتیت =Hemمگنتیت =Magاسفالریت =Espپیریت =Pyمولیبدنیت =Molکولیت =Cvکالکوسیت =Ccکالکوپیریت =Cp													

ط- سپس نمونه را به سلول اضافه نموده، مجدداً پس از یکنواخت شدن محیط پالپ پارامترهای الکتروشیمیایی اندازه‌گیری می‌شود. سپس مواد شیمیایی مورد نیاز را به سلول اضافه کرده پس از زمان آماده سازی مجدداً این پارامترها اندازه‌گیری می‌شود.

ی- با استفاده از نرم‌افزار مربوطه پس از انتخاب روش الکتروشیمیایی موردنظر (در اینجا آمپرمتری) و تنظیم پارامترهای مربوطه از جمله پتانسیل اعمالی، دامنه شدت جریان موردنیاز و زمان اعمال پتانسیل، روش الکتروشیمیایی اجرا می‌شود.

ک- سپس ضمن اندازه‌گیری پارامترهای الکتروشیمیایی، با استفاده از ولتمتر دیجیتال، پتانسیل بین الکترودهای کار، کمکی و مرجع اندازه‌گیری می‌شود.

ل- پس از رسیدن پتانسیل پالپ به محدوده مورد نظر (که در حقیقت بیانگر آماده‌سازی کامل پالپ می‌باشد) بر اساس دستورالعمل طراحی شده اقدام به کفگیری از سلول می‌شود.

م- در پایان کفگیری مجدد پارامترهای الکتروشیمیایی کنترل و یادداشت می‌شود.

ن- محصولات آزمایش پس از آبگیری و خشک کردن، توزین شده و برای عیارسنجی به آزمایشگاه ارسال می‌گردد.

۴-۱۲- روش کنترل نتایج

با توجه به ضرورت کنترل پارامترهای موثر در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی و تشریح مکانیزم های آبران یا آبدوست شدن ذرات کانی، استفاده از روش‌های پیشرفته آنالیز کمی و کیفی عناصر، یونها و مواد حاضر در محیط فلوتاسیون بسیار اهمیت دارد. روش‌های بسیار ساده کنترل PH تا کنترل کمی مواد حاضر در محیط فلوتاسیون از جمله روش‌های IC^{۱۰۷}، XPS^{۱۰۸}، TOF-SIMS^{۱۰۹}، همچنین روش های الکتروشیمیایی مانند روش ولتامتری چرخه ای توسط محققان مورد استفاده گرفته‌است. در این تحقیق برای کنترل نتایج حاصل در تحقیقات در دست انجام از روش قابل دسترس آنالیز مینرالوژی و روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده گردید. به این ترتیب پس از انجام هر آزمایش محصولات آن پس از خشک کردن و آماده سازی جهت عیارسنجی و مطالعات میکروسکوپی به آزمایشگاه مرکزی ارسال گردید. در آزمایشگاه پس از عیار سنجی، از نمونه ها مقطع صیقلی تهیه می‌گردد. این مقاطع توسط متخصصین مینرالوژی مورد مطالعه قرار گرفته و بر اساس دستورالعمل استاندارد که در آزمایشگاه موجود است، مشخصات مینرالوژیکی نمونه، ازجمله درجه آزادی، درصد هریک از- کانی‌های تشکیل دهنده نمونه و درصد اکسیدشدگی تعیین می‌گردد. با مقایسه درصد کانی کالکوپیریت در نمونه خوراک و محصولات آزمایش میزان موفقیت آن آزمایش در بازداشت کالکوپیریت در روش فلوتاسیون

¹⁰⁷ Ione Chromatography

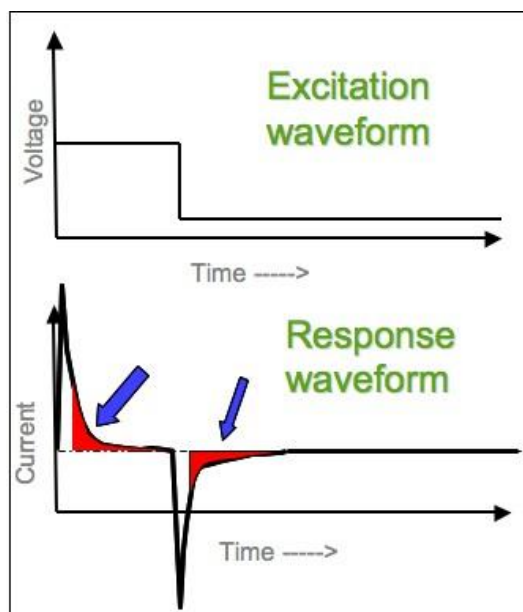
¹⁰⁸ XPS

¹⁰⁹ Time Of Secount Fly Electron

الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی مشخص می‌گردد. این روش در کنار روش رسم منحنی‌های بازبایی-پتانسیل می‌تواند محقق را در پاسخگویی به این سوال که روش فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی برای نمونه‌های صنعتی و چندفلزی تا چه حد موفقیت آمیز است، کمک کند. در روش ولتامتری چرخه-ای نیز با ساخت الکترودهایی از جنس کانی‌های بازداشت شونده و انجام آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای بر روی آنها در شرایط آزمایش مواد رسوب کرده بر سطح آنها در شرایط مورد نظر مورد بررسی قرار گرفته است که در بخش نتایج به آنها اشاره خواهد شد. در اینجا لازم است اشاره مختصری به روش های کرونوآمپرمتری و ولتامتری چرخه‌ای بشود

۴-۱۲-۱- روش کرونوآمپرمتری

کرونوآمپرمتری عبارت از تکنیکی است که الکترولیز را، تحت پتانسیل کنترل شده ثابتی عملی می‌سازد ضمن اینکه الکترولیز توسط یک الکتروود ساکن و در یک محلول آرام (کاملاً بی‌حرکت) صورت می‌گیرد. برای آنکه محلول تحت هیچ‌گونه ارتعاشی قرار نگیرد بهتر است تا توسط پایه‌ای که مانع از ایجاد ارتعاشات می‌شود، نگهداری گردد. الکتروود معرف بکار رفته می‌تواند از هر نوعی باشد به شرط اینکه در مدت اجرای کرونوآمپرمتری کاملاً ساکن باقی بماند. بر روی الکتروود به‌طور سریع پتانسیل دلخواه اعمال می‌گردد و همزمان اندازه‌گیری مقدار جریان نسبت به زمان را عملی می‌سازند. انتقال مواد (در اینجا نشستن گونه‌های آبران یا آبدوست بر روی کانی-های شناور شونده یا بازداشت‌شونده) تنها از طریق پخش صورت می‌گیرد. نمودار عمومی منحنی‌های کرونوآمپرمتری بر وفق شکل ۴-۵ می‌باشد. هرگاه پتانسیل اعمالی E_{app} قادر به اجرای الکترولیز باشد، مقدار جریان نیز ناگهانی تغییر می‌کند و از جریان صفر به I_0 می‌رسد که بعداً به‌مرور زمان و با مصرف جسم الکترواکتیو در سطح الکتروود، جریان الکترولیز نقصان می‌یابد. (مفیدی جمشید، ۱۳۷۷)



شکل ۴-۵- نمودار عمومی منحنی‌های کرنوآمپرمتری

۴-۱۲-۲- روش ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری با روبش خطی توسعه یافته است که در این روش، ابتدا پتانسیل الکتروود کار در یک جهت روبیده می‌شود و سپس در جهت عکس جاروب می‌گردد. در این روش که عمدتاً برای مطالعه مکانیسم واکنش‌ها و تبیین حدود برگشت پذیری فرآیندهای الکتروودی بکار می‌رود، سرعت روبش پتانسیل را در دو مرحله رفت و برگشت معمولاً یکسان انتخاب می‌کنند. در این صورت نمودار پتانسیل-زمان، شکل مثلث متساوی الساقین یا دندان‌اره ای متقارن را به خود می‌گیرد. در ولتامتری چرخه‌ای نیز همانند ولتامتری با روبش خطی پتانسیل، جریان پیک‌ها با غلظت گونه‌های الکتروفعال متناسب است و هماهنگ با جذر سرعت روبش تغییر می‌کند. از روی میزان جدایی پیک‌ها، که برای فرآیندهای برگشت‌پذیر یا نرنستی برابر با $59/n$ میلی ولت است، به حدود برگشت‌پذیری واکنش الکتروودی پی می‌برند. بعلاوه در مورد واکنش‌های الکتروودی ساده و برگشت‌پذیر (بدون مداخله واکنش‌های شیمیایی مقدم یا مؤخر بر مرحله انتقال بار) نسبت جریان پیک-ها، معمولاً برابر با یک می‌باشد.

۴-۱۳- استفاده از بسته نرم‌افزاری موازن

با استفاده از بسته نرم‌افزاری موازن نتایج حاصل از آزمایش‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. به این ترتیب که داده‌های دریافتی از آزمایشگاه با استفاده از این بسته نرم‌افزاری تحلیل و میزان بازیابی مس و مولیبدن در محصولات هر آزمایش محاسبه شد. این نتایج با نتایج حاصل از آنالیزهای مینرالوژی مطابقت داده‌شده، از روی آن کانی‌های بازداشت شده و آنهایی که بازداشت نشده و وارد محصول پر عیار مولیبدن شده‌است، شناسایی می‌شدند. همانگونه که در نمودارها و جداول مربوطه مشاهده می‌شود در اکثر آزمایش‌ها کانی کالکوپیریت بازداشت شده‌است و مس موجود در محصول آراسته مولیبدن عمدتاً کانی‌های غیر کالکوپیریتی است.

۴-۱۴- شرح مختصر در باره نرم‌افزار موازن

نرم افزار موازن برای طراحی کارخانه های فرآوری، کنترل و بهینه سازی عملیات بکار گرفته می شود. این نرم افزار دارای قابلیت هایی مانند محاسبه دقیق شاخص های عملیاتی، طراحی شمای عملیات جدید و تصحیح داده های آزمایشگاه، قبل از بکارگیری آنها در مدل سازی است. در محیط ترسیمی موازن، با انتخاب واحدهای از پیش ساخته، نظیر سلول فلوتاسیون، آسیا و سرند شمای عملیات به راحتی رسم می شود و می توان به کمک سیستم خطا یاب از وجود خطا های احتمالی در نمودار جریان رسم شده آگاه شد. با سیستم ساده ورود اطلاعات در موازن، می توان نحوه ورود داده ها را مشخص کرد و داده های در اختیار (عیار، تجزیه سرنندی، دبی جامد، دبی پالپ، درصد جامد، عیار طبقات و غیره) را به آسانی وارد کرد. با توجه به شمای ترسیمی و داده های وارد شده، معادلات بقای جرم به طور اتوماتیک ساخته شده و دبی جریان و درصد جامدهای اندازه گیری نشده در صورت

نیاز محاسبه می شود. خطای اندازه گیری در داده های وارد شده تصحیح می شود و با انجام آنالیز حساسیت، میزان اعتبار هر یک از مقادیر تصحیح شده مشخص می گردد. در تعدیل داده ها با در نظر گرفتن اصل موازنه جرم، داده هایی بیشتر تعدیل می شوند که توسط کاربر خطای بالاتری برای آنها وارد شده است. (بنیسی صمد، یاراحمدی محمدرضا، ۱۳۸۸)

۴-۱۵- فعالیت های قبل از انجام آزمایش ها

قبل از انجام آزمایش ها فعالیت های ذیل انجام شده است

الف- تست دستگاه پتانسیواستات

ب- کالیبراسیون تمام الکترودها

ج- کالیبراسیون دستگاه های E_c متر، pH متر و E_h متر

د- تعیین اکتیویته آهک مورد مصرف در آزمایش ها

ه- آنالیز آب مورد مصرف در آزمایش ها

فصل پنجم

تشریح آزمایش‌ها

۵-۱- تشریح آزمایش‌ها

پیش از شروع آزمایش‌ها براساس مطالعات کتابخانه‌ای همچنین پارامترهای قابل کنترل (متغیرها) و پارامترهای هدف طرح اولیه آزمایش‌ها ریخته شد و بر مبنای آن فرم ثبت داده‌ها طراحی گردید. بر روی این فرم در طی مراحل آزمایش تغییراتی انجام شد فرم ثبت داده‌های آزمایش برای تمام آزمایش‌ها تکمیل شده است که پیوست گزارش نهایی می باشد. به موازات آن فرم ارسال نمونه به آزمایشگاه حاوی اطلاعات مربوط به محصولات هر آزمایش با شماره مخصوص که به راحتی در مراحل مختلف قابل پیگیری باشد طراحی گردید و براساس آن نمونه‌ها جهت مطالعات عیاری و مینرالوژی به آزمایشگاه ارسال شده است. این فرم‌ها نیز پیوست گزارش می-باشد.

آزمایش‌های انجام شده بر مبنای تغییر در پارامترهای عملیاتی از جمله مقدار پتانسیل اعمالی بر روی الکتروود کار، تغییر نوع الکتروودهای کار و کمکی، جابجایی الکتروود از سلول الکتروولیت به سلول فرآیند، تغییر درصد جامد پالپ (به منظور افزایش ضریب نفوذ جریان و بالا بردن احتمال برخورد ذرات کانی با سطح الکتروود کار)، تغییر در دور رتور (به منظور کاهش اغتشاش در محیط سلول)، استفاده از نیتروژن به جای هوا، تغییر در مقدار گازوئیل (به-عنوان کلکتور مولیبدن) و استفاده از سولفید سدیم برای پاکسازی سطح کانی‌های مس که در مرحله قبل هیدروفوب شده‌اند انجام شده است. پاره ای از عوامل دخیل در آزمایش‌ها به شرح ذیل می باشد:

الف- نوع الکتروودها (پلاتینی، گرافیتی، استیل)

الکتروودهای گرافیتی با استفاده از میله‌های گرافیتی به قطر ۶ میلیمتر ساخته شده است. به این ترتیب که با چیدن میله‌های گرافیتی در کنار هم و چسباندن آنها به هم یک صفحه مسطح به ابعاد تقریبی ۷×۱۰ سانتیمتر درست شده است سپس با ایجاد یک شکاف باریک در یک انتهای این صفحه و عبور یک سیم مسی در داخل این شکاف و اتصال قسمت میانی این سیم به یک گیره امکان اتصال آن به کابل فرستنده پتانسیل فراهم شده است.

ب- شکل الکتروودها (صفحه‌ای بزرگ در حد ۷ در ۱۰ سانتیمتر، صفحه‌ای کوچک در حد ۸ در ۸ میلیمتر و ، میله‌ای)

ج- شدت جریان عبوری در دو محدوده کمتر از ۰/۰۱ آمپر و کمتر از ۱/۰ آمپر تا ۰/۰۱ آمپر

د- پتانسیل اعمالی (از ۸- تا ۸+ ولت)

ه- غلظت پالپ (۵، ۵/۵، ۸، ۹، ۱۰، ۱۵ درصد جامد)

و- کیفیت آب فلوتاسیون

ز- pH محیط (از ۱/۵ تا ۱۲/۷)

ح- کیفیت هوای فلوتاسیون (نقش اکسیژن در فرآیندهای اکسیداسیون و احیاء و مقایسه اکسیژن و نیتروژن به عنوان هوای فلوتاسیون)

ط- همراهی کانی‌های مختلف در محیط فلوتاسیون

برای کنترل نتایج فلوتاسیون الکتروشیمیایی و رسیدن به شرایط بهینه و با توجه به محدودیت‌هایی که از نظر تجهیزات و امکانات وجود داشته‌است، پارامترهای زیر اندازه‌گیری شده‌است:

الف- پتانسیل پالپ

ب- شناسایی فرآیندهای اکسیداسیون احیاء در پتانسیل‌های مختلف در محیط فلوتاسیون با استفاده از منحنی‌های آمپرمتری و ولتامتری چرخه ای

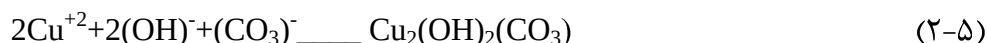
ج- عیارسنجی و تعیین درصد کانی‌ها با استفاده از مطالعات مینرالوژی

همانگونه که قبلاً اشاره شد، روش الکتروشیمیایی مورد استفاده برای اعمال پتانسیل روش آمپرمتری می‌باشد. در این روش با اعمال یک پتانسیل ثابت بر روی الکترود کار، تغییرات جریان نسبت به زمان اندازه‌گیری می‌گردد. این تغییرات عملاً نشان‌دهنده واکنش‌های اکسیداسیون احیائی است که در محیط اتفاق می‌افتد. افت جریان از مقادیر مثبت نشان‌دهنده واکنش‌های اکسیدی و افزایش آن نشان‌دهنده واکنش‌های احیائی می‌باشد. منحنی-های آمپرمتری در پیوست آورده شده است.

۵-۲- تنظیم و کالیبره کردن سیستم

با توجه به اینکه فرضیه اصلی در این تحقیق انجام فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی بر روی یک کانسنگ پلی متال سولفیدی می‌باشد، بنابراین لازم بود سیستم و تجهیزات آزمایشگاه برای این هدف تنظیم و کالیبره می‌شد. موارد مطرح شده در ادامه به این مهم اشاره دارد.

۱- در پتانسیل‌های مثبت برای رسیدن به pH مناسب در حد ۱۲ تا ۱۲/۵ مصرف آهک زیاد می‌شود. دلیل این امر انجام فعل‌انفعالاتی است که محصولات آنها به صورت هیدروکسید یا هیدروکسیدکربنات است. (ابراموف و همکاران ۲۰۰۳) مهمترین این واکنش‌ها به صورت زیر می‌باشد:



لذا پتانسیل پالپ در اکثر آزمایش‌ها در محدوده منفی تنظیم شد. دلیل دیگر این امر این بود که مدار فرآوری مولیبدن نیز در حال حاضر در این محدوده پتانسیل (یعنی پتانسیل منفی) کار می‌کند.

۲- در پتانسیل‌های شدیداً منفی (۳- تا ۸- ولت) عیار مولیبدن در کنسانتره افزایش می‌یابد. اما به دلیل مغشوش بودن محیط سلول به دلیل بالا بودن درصد جامد پالپ و بالا بودن دور رتور، تمرکزکانی‌های مس در داخل کف و سطح سلول زیاد بوده و همراه کف به کنسانتره راه می‌یابند و باعث می‌شود که عیار مس در کنسانتره زیاد شود. ۳- پتانسیل مناسب برای بازداشت کانی‌های مس علی‌الخصوص کالکوپیریت در این فرآیند ۳/۰- تا ۰/۰- می‌باشد. البته برای افزایش مقدار جریان و بالا بردن احتمال برخورد ذرات کانی با سطح الکترود کار استفاده از الکترود-های صفحه‌ای ضروری می‌باشد. این موضوع با قوانین الکتروشیمیایی مطابقت دارد.

۴- با بررسی منحنی‌های پوربه برای سیستم آب-مس-گوگرد و با توجه به اینکه ذرات کانی‌های مس در شرایط اکسیدی خاصیت آبرانی خود را از دست می‌دهند و راحت‌تر بازداشت می‌شوند، Eh و pH مناسب را می‌توان از روی این منحنی‌ها تا حدودی بدست آورد. البته باید اثر متقابل کانی‌های سولفیدی برهم را در این فرآیند در نظر گرفت. (شکل ۵-۱)

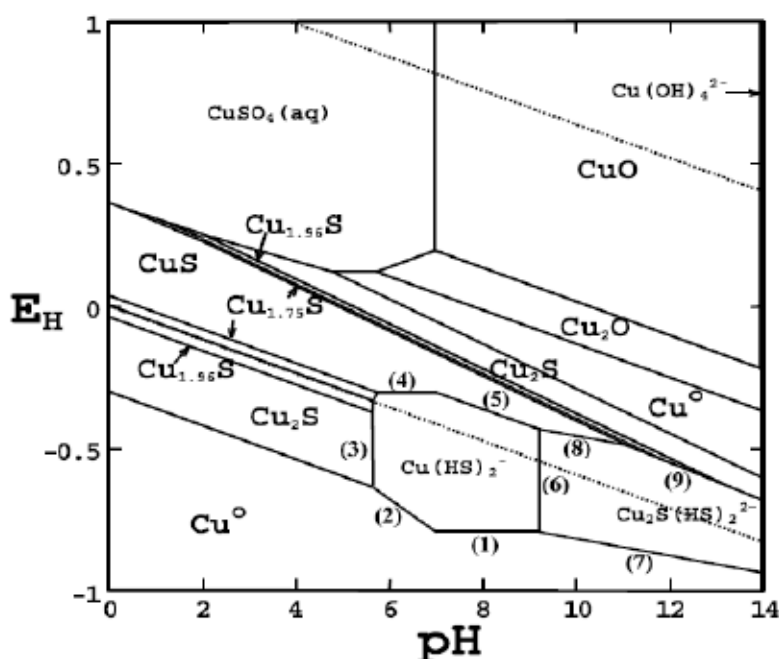
۵- با توجه به اینکه در پتانسیل‌های مثبت با مقدار متعارف آهک نمی‌توان به pH مورد نظر رسید، از سود (NaOH) برای تنظیم pH استفاده شد. با توجه به اکتیویته بالای سدیم شاید یون Na^+ بتواند در فرآیند تاثیر گذار باشد. اما استفاده از سود به دلیل آزادسازی یون OH^- ، اکسیدی شدن محیط را کاهش داده و باعث افزایش Eh محیط می‌گردد. بنابراین در ادامه آزمایش‌ها از آهک برای تنظیم pH استفاده گردید.

۶- زمان اعمال پتانسیل نیز به عنوان یک عامل تاثیر گذار باید مد نظر قرار گرفت. زمان اعمال پتانسیل در حقیقت همان زمان آماده‌سازی الکتروشیمیایی است. هرچقدر زمان آماده‌سازی الکتروشیمیایی بیشتر باشد احتمال برخورد ذرات کانی با سطح الکترود بیشتر و در نتیجه فعل انفعالات پیش بینی شده بیشتر انجام و فرآیند بازداشت کانی‌های مس علی‌الخصوص کالکوپیریت بیشتر می‌شود. زمان اعمال پتانسیل در آزمایش‌های اولیه ۶۰۰، ۹۰۰، ۱۲۰۰، ۱۸۰۰ ثانیه بوده است. در آزمایش‌های بعدی زمان آماده‌سازی را افزایش و اثر آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

۷- در سری دوم از آزمایش‌ها درصد جامد تا حد ۵٪ کاهش یافت. از صفحات استیل و گرافیتی با ابعاد ۵×۱۰ سانتیمتر به جای الکترودهای کاروکمکی استفاده شد. زمان اعمال پتانسیل تا ۲۴۰۰ ثانیه افزایش یافت. در بعضی از آزمایش‌ها از مقدار کمی مواد شیمیایی احیاء کننده از جمله سولفید سدیم استفاده شد.

آزمایش‌هایی بر مبنای استفاده از سود (NaOH) برای تنظیم pH انجام گردید. آزمایش‌ها نشان دادند که سود جانشین مناسبی برای آهک نمی‌باشد. برای مثال در آزمایش T019 برای بالا بردن تنظیم pH در مقادیر بالای ۱۲ به جای آهک از سود استفاده شد. با اضافه کردن سود مقدار pH به صورت ناگهانی افزایش یافت ولی پس از چند دقیقه روند کاهشی پیدا کرد، چنانکه با اضافه کردن بیشتر حداکثر به ۱۰ رسید. در نتیجه برای رساندن pH به عدد ۱۲، از آهک به مقدار ۳ گرم استفاده شد. احتمالاً دلیل آن این است که یون OH^- وارد فعل‌انفعالاتی

می‌گردد که محصولات آن عمدتاً به صورت هیدروکسید و هیدروکسید کربنات است، و این باعث می‌شود که برای رسیدن به pH مورد نظر مصرف سود زیاد گردد.



شکل ۵-۱- دیاگرام پوربه برای سیستم مس-آب-گوگرد (A. R. Burkin, 2001)

۸- زمان اعمال پتانسیل یک پارامتر تاثیرگذار می‌باشد. زیرا احتمال برخورد ذرات کانی با صفحات الکتروود بالا می‌رود. این مطلب در آزمایش‌هایی که با اعمال پتانسیل در زمان‌های بالاتر انجام شده است نتایج بهتری داشته است.

۹- کاهش غلظت پالپ نیز یک پارامتر تاثیرگذار در افزایش مقدار جریان می‌باشد. لذا آزمایش‌هایی که با درصد جامد کمتر انجام شده است نتایج بهتری داشته است.

۵-۳- تغییر در روند انجام آزمایش‌ها

پس از انجام آزمایش‌های مرحله اول (آزمایش‌های اول تا T022) و اعلام نتایج از طرف آزمایشگاه و مشخص شدن اینکه از نظر عیار مس و مولیبدن در محصولات آزمایش (عیار مولیبدن در حد کنسانتره رافر مدار مولیبدن و عیار مس در باطله در حد باطله سلول‌های رافر در مدار) به نتایج قابل قبول دست نیافته است، روند انجام آزمایش‌ها تغییر داده شد. به این ترتیب که نخست یک آزمایش بر مبنای جریان مواد در مدار فرآوری کارخانه مولیبدن با شرایط مندرج در جدول ۵-۱ و بدون اعمال پتانسیل انجام گردید.

جدول ۵-۱- مصرف مواد شیمیایی در مدار فرآوری مولیبدن

هدف	تنظیم pH	بازداشت مس	کلکتور مولیبدن	کف ساز
-----	----------	------------	----------------	--------

ماده شیمیایی	آهک	سولفید سدیم مایع	گازوئیل	MIBC
مقدار	۵ گرم	۱۶ کیلوگرم بر تن	۷۰۰ گرم بر تن	۱۵ گرم بر تن

پس از آن با همین شرایط ولی با اعمال پتانسیل بر روی الکتروود کار به مقدار ۱/۵- ولت انجام گردید. آزمایش- های ۲۲ به بعد با این شرایط انجام شده است. البته در آزمایش های مختلف مقدار پتانسیل تغییر و روند تغییرات مورد مطالعه قرار گرفت. در حقیقت با هدف تاثیر اعمال پتانسیل خارجی بر مصرف مواد شیمیایی انجام آزمایش- هایی با و بدون اعمال پتانسیل طراحی گردید. از آزمایش T029 به منظور افزایش ضریب نفوذ جریان مقداری نمک (کلرید سدیم) به پالپ اضافه گردید. یون های کلرید حاصل از انحلال نمک باعث انتقال بهتر جریان در محیط پالپ خواهد شد. نتایج حاصل در آزمایش با نمک بسیار رضایتبخش بود. تاثیر نمک که موجب بهبود فرآیند می شود باید مورد مطالعه بیشتر قرار گیرد که در این تحقیق اینکار انجام نشده است. در آزمایش های T029 تا T035 کاربرد نمک، مواد شیمیایی و اعمال پتانسیل با هم مورد آزمایش قرار گرفته است.

با اضافه کردن نمونه به سلول مقادیر زیادی از مولیبدن به سرعت شناور می شوند ولی با گذشت زمان همراهی کانی های مس باعث آغشته شدن کف حاوی مولیبدن می گردد. این نشان دهنده خاصیت آبرانی کانی های مولیبدن می باشد. اگر بتوان از ورود کانی های مس به کف جلوگیری نمود می توان جدایش موثری بین مولیبدن و کانی های مس انجام داد.

عیارسنجی محصولات آزمایش های انجام شده حاکی از این است که در پتانسیل های به شدت مثبت بعضی از کانی های مس شناور می شوند. در مجموع پتانسیل های آندی نتایج بهتری در بازداشت کانی های مس دارند. نتایج آزمایش T029 و آنالیز محصولات این آزمایش (کنسانتره ای با عیار ۶/۰۴ درصد مولیبدن و وزن ۱۵/۲ گرم از خوراکی با عیار ۰/۵۵۸ درصد مولیبدن و وزن ۷۵۰ گرم) حاکی از بازیابی ۳۰ درصدی مولیبدن برای مرحله رافر می باشد.

آزمایش T036 در حضور پروفسور Heyes از موسسه CSIRO استرالیا انجام شده است. هرچند برخی از اظهار نظرهای ایشان با کارشناسان ارشد شاغل در واحد پایلوت هماهنگی نداشت، اما تلاش شده است تا حداکثر استفاده از دانش و تجربیات ایشان به عمل آید. در این آزمایش از ۱۰ گرم سولفید سدیم برای پاکسازی سطح ذرات کانی های مس از مواد شیمیایی مورد مصرف در مرحله فرآوری مس در مرحله فرآوری مولیبدن استفاده شد. ایشان پیشنهاد کردند که برای جلوگیری از دنباله روی کانی های مس از مولیبدن، پتانسیل محیط پالپ باید حداقل ۴۵۰- میلی ولت باشد. برای دستیابی به چنین پتانسیلی در روش اعمال پتانسیل خارجی می توان جای الکتروودها را عوض کرد. یعنی الکتروود کار را در محیط الکتروولیت والکتروود کمکی را در محیط فلوتاسیون قرار می دهیم. لازم به تذکر است، چون جنس الکتروودهای کار و کمکی یکسان است این جابجایی به صورت تعویض نوع پتانسیل بوده است یعنی به جای اعمال پتانسیل منفی بر روی الکتروود کار، پتانسیل مثبت اعمال شده است. آزمایش های T037 تا T040 بر مبنای شرایط جدید انجام شده است. در این آزمایش ها هرچند بازیابی مس در

باطله بالا بوده است ولی عیار مولیبدن در محصول آراسته پایین است. در حقیقت فرآیند از نظر بازداشت مس و ارسال آن به بخش باطله موفق بوده است ولی از نظر بازیابی مولیبدن و ارسال آن به بخش پر عیار خیلی موفق نبوده است.

۵-۴- انجام آزمایش با سلول اصلاح شده

پس از تحلیل اولیه نتایج آزمایش‌های انجام‌شده با سلول اول با استفاده از بسته نرم افزاری موازن و مشخص شدن شرایط مناسب برای انجام آزمایش برای رسیدن به شرایط ایده‌آل سری بعدی آزمایش‌ها با سلول اصلاح شده برنامه‌ریزی و انجام شد. در اینجا ضروری است شرایط مطلوب و نتایج مناسب که به عنوان هدف در آزمایش‌ها تعیین شده است اشاره مختصری شود. با توجه به اینکه هدف اصلی در این آزمایش‌ها رسیدن به محصولاتی با شرایط بهتر یا حداقل شرایط مساوی با محصولاتی است که در حال حاضر در مدار فرآوری مولیبدن بدست می‌آید. بنابراین وقتی صحبت از رسیدن به شرایط مطلوب در آزمایش‌ها می‌گردد هدف رسیدن به این شرایط می‌باشد در این سری از آزمایش‌ها، درآزمایش‌های T041 تا T044 به منظور تاثیر همزمانی پتانسیل خارجی و سولفیدسديم با ثابت نگه داشتن تمام شرایط پتانسیل ۶/۰- ولت روی الکتروود کار اعمال و مقدار سولفیدسديم مصرفی از ۲۵٪ مصرف کارخانه تا ۷۵٪ مصرف کارخانه تغییر داده شد. درآزمایش‌های T045 تا T048 بدون افزودن سولفیدسديم پتانسیل از ۶/۰- ولت تا ۵/۰- ولت تغییر داده شد. درآزمایش‌های T049 تا T052 شرایط آزمایش ماندسری قبل بود با این تفاوت که مقداری سولفیدسديم به عنوان پاکسازی سطح کانی‌های مس از کلکتور در هر آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. در حقیقت در آزمایش‌های سری قبل تاثیر تغییرات پتانسیل بدون حضور سولفیدسديم و در این سری تغییرات پتانسیل در حضور سولفیدسديم مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش‌های T053 تا T056 با تغییر درصد جامد پالپ از مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد، این عامل مورد آزمایش قرار گرفته است. به دلیل اینکه هرچه رقت پالپ بیشتر باشد مقاومت پالپ کمتر و در نتیجه مقدار جریان بیشتر است، برای دسترسی به مناسبترین درصد جامد، این آزمایش‌ها انجام گردید. در آزمایش‌های بعدی تاثیر اثر حرارت، اثر زمان بر نگهداری کنسانتره (همانگونه که ذکر شد بار ورودی به مدار فرآوری مولیبدن کنسانتره تجمعی مس مولیبدن است که محصول نهایی واحد فرآوری مس می‌باشد. در نتیجه این محصول آغشته به مواد شیمیایی از جمله کلکتور، کفساز و سایر مواد شیمیایی است که در مرحله قبل به مدار فرآوری اضافه شده است. برای پاکسازی این مواد از سطح کانی‌های موجود در بار ورودی یا باید آنها را حرارت داد و یا باید در اثر گذر زمان این مواد از سطح این کانی‌ها پاک شوند) اثر حرارت دادن بار اولیه مورد بررسی قرار گرفت. مجموعه آزمایش‌هایی هم بر روی نمونه اولیه ورودی به واحد فرآوری مس مولیبدن انجام شد.

۵-۵- انجام آزمایش بر روی سایر نمونه‌ها

به منظور بررسی تاثیر فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی بر روی بازیابی و بازداشت کانی های مس در سایر نمونه های اخذ شده از مدار فرآوری، چندین آزمایش بر روی نمونه های خوراک ورودی به مدار فرآوری مس (واحد تغلیظ مس)، همچنین محصول کلینرهای ۱ و ۲ و ۳ مدار فرآوری مولیبدن انجام شده است. این آزمایش مطالعات به منظور امکان سنجی فلوتاسیون شیمیایی برای بازیابی مس در مرحله رافر در مدار تغلیظ و بازداشت مس در مدار مولیبدن انجام شد. نتایج این آزمایش ها در جدول ۵-۲ درج شده است.

جدول ۵-۲- تاثیر پتانسیل خارجی بر بازیابی مولیبدن و باز

داشت کالکوپریت

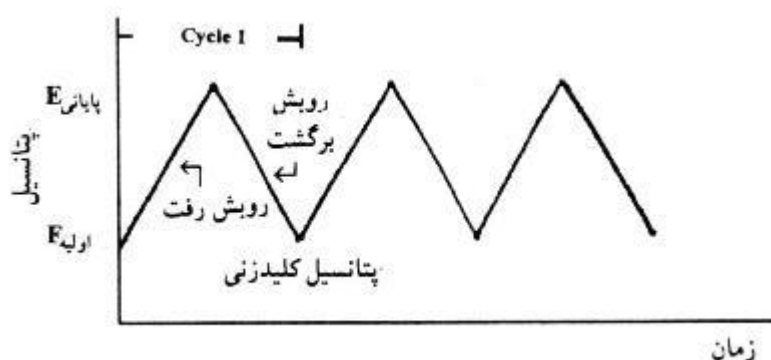
بازیابی %			عیار %			وزن (گرم)	محصول	شرایط آزمایش	پتانسیل اعمالی	شماره آزمایش
Cu	Mo	CP	Cu	Mo	CP					
100	100	100	1.43	0.052	-	1160.	F 6295	خوراک اولیه تغلیظ بدون مواد شیمیایی	-3.0v	T073 Eh= -70 pH=11.24
26	40.0	-	8.47	0.481	-	50.8	C 6296			
74	60.0	-	1.08	0.029	-	1109.	T 6397			
100	100	100	1.45	0.053	-	850.0	F 6298	خوراک اولیه تغلیظ بدون مواد شیمیایی	-2.0v	T074 Eh= -200 pH=13.95
28	59.0	-	18.33	1.468	-	19.0	C 6299			
72	41.0	-	1.08	0.021	-	831.0	T 6300			
100	100	100	11.80	28.25	25.97	600.0	F 6301	پرعیار کلینر بدون مواد شیمیایی	-3.0v	T075 Eh= -123 pH=11.47
67	70.0	65	12.07	27.01	27.72	402.0	C6302			
33	30.0	35	13.10	24.26	31.59	188.0	T6303			
100	100	100	1.43	0.064	39.84	850.0	F 6305	خوراک تغلیظ بدون مواد شیمیایی	بدون پتانسیل	T076 Eh= - pH=11.64
44	55.0	5	21.41	1.95	60.72	24.8	C 6306			
56	45.0	95	0.83	0.030	22.2	825.2	T 6307			
100	100	100	7.20	14.22	9.978	850.0	F 6308	پرعیار کلینر بدون مواد شیمیایی درصد جامد ۲۰ %	-3.0v	T077* Eh= -120 pH=12.21
-	-	-	11.00	40.70	21.15	693.5	C 6309			
-	-	-	11.50	3.201	27.77	156.5	T6010			
100	100	100	7.20	14.22	9.978	450.0	F 6011	پرعیار کلینر بدون مواد شیمیایی درصد جامد ۱۰ %	-3.0v	T078* Eh= -132 pH=11.57
-	-	-	9.70	41.06	18.87	270.0	C 6312			
-	-	-	12.10	3.236	29.58	180.0	T 6313			
100	100	100	1.46	0.074	3.970	850.0	F 6314	خوراک اولیه تغلیظ بدون مواد شیمیایی درصد جامد ۲۰ %	-3.0v	T079 Eh= -120 pH=11.70
18	64.0	28	7.97	1.250	18.29	32.2	C 6315			
82	36.0	72	1.26	0.028	2.980	816.8	T 6316			

*این دو آزمایش به دلیل دقیق نبودن جواب آنالیزها موازنه نشده اند

نتایج مندرج در جدول ۵-۲ نشان دهنده این است که در شرایط کنترل شده، نتایج فلوتاسیون الکتروشیمیایی به روش کنترل پتانسیل پالپ و با اعمال پتانسیل خارجی بر روی یک نمونه چندفلزی سولفیدی رضایت بخش است.

۵-۶- آزمایش های ولتامتری چرخه ای

ولتامتری چرخه ای، ولتامتری با روبش خطی توسعه یافته است که در این روش، ابتدا پتانسیل الکتروود کار در یک جهت روبیده می شود و سپس در جهت عکس جاروب می گردد. در این روش که عمدتاً برای مطالعه مکانیسم واکنش ها و تبیین حدود برگشت پذیری فرآیندهای الکتروودی بکار می رود، سرعت روبش پتانسیل را در دو مرحله رفت و برگشت معمولاً یکسان انتخاب می کنند. در این صورت نمودار پتانسیل- زمان، شکل مثلث متساوی الساقین یا دنداناره ای متقارن را به خود می گیرد (شکل ۵-۲).

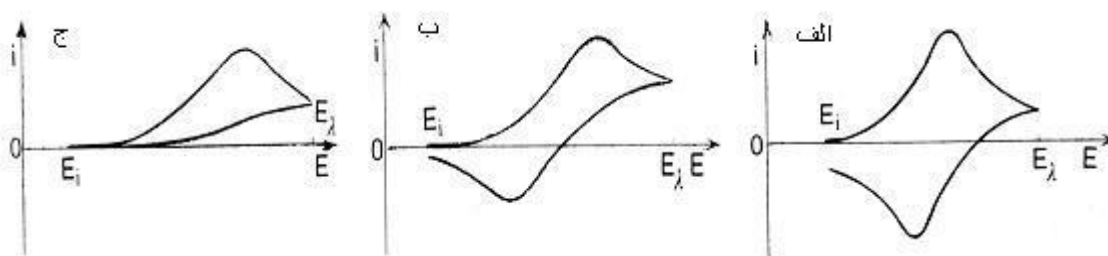


شکل ۵-۲- برنامه پتانسیل- زمان در ولتامتری چرخه ای

در ولتامتری چرخه ای نیز همانند ولتامتری با روبش خطی پتانسیل، جریان پیک ها با غلظت گونه های الکتروفعال متناسب است و هماهنگ با جذر سرعت روبش تغییر می کند. از روی میزان جدایی پیک ها، که برای فرآیندهای برگشت پذیر یا نرنستی برابر با $59/n$ میلی ولت است، به حدود برگشت پذیری واکنش الکتروودی پی می برند.

$$\Delta E = |E_{p,c} - E_{p,a}|$$

به علاوه در مورد واکنش های الکتروودی ساده و برگشت پذیر (بدون مداخله واکنش های شیمیایی مقدم یا مؤخر بر مرحله انتقال بار) نسبت جریان پیک ها، معمولاً برابر با یک می باشد و ولتاموگرام چرخه ای فرآیندهای برگشت پذیر، برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر در شکل ۵-۳ نشان داده شده است.



شکل ۵-۳- ولتاموگرام چرخه ای برای سیستم های (الف) برگشت پذیر (ب) شبه برگشت پذیر (ج) برگشت ناپذیر

در ولتامتری چرخه ای نیز از انواع مختلف الکتروودهای جامد و یا قطره جیوه آویزان به عنوان الکتروود کار استفاده می شود. اما در این روش، برای تبیین مکانیسم واکنش ها، محدوده روبش پتانسیل و نیز جهت و سرعت

آن را تغییر می‌دهند و از روی تأثیر آن بر شکل ولتاموگرام و پارامترهای وابسته به آن، به مکانیسم فرآیند الکترودی پی می‌برند. در ولتامتری چرخه‌ای معمولاً افزایش جریان در سیکل‌های متوالی نشان‌دهنده جذب سطحی می‌باشد. برای فرآیند های برگشت ناپذیر (واکنش هایی با مبادله الکترون کند)، اندازه پیک های انفرادی کاهش یافته، به مقدار زیاد از هم جدا می شوند. سیستم های کاملاً برگشت ناپذیر، با جابجایی پتانسیل پیک متناسب با سرعت روبش مشخص می شوند:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0.78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT} \right) \right]^{1/2}$$

که در آن α ضریب انتقال و n_α تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله انتقال بار است. بنابر این، E_p در پتانسیل های بزرگتر از E^0 ، با پتانسیل اضافی وابسته به k^0 ثابت سرعت استاندارد برای یک زوج انتقال الکترون) و α ظاهر می شود. مستقل از مقدار k^0 ، اینچنین جابجایی پیک می تواند با تعویض مناسب سرعت روبش جبران شود. پتانسیل پیک و پتانسیل نیمه پیک (در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد) به اندازه 48/cm از هم متفاوت خواهند بود. در نتیجه، ولتاموگرام با افزایش αn ، کشیده تر می شود. جریان پیک ارائه شده با رابطه زیر مشخص می شود.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_\alpha)^{1/2} ACD^{1/2} v^{1/2}$$

۵-۶-۱- نحوه ساخت الکترود کانی از محصولات فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی

به منظور بررسی اندرکنش کانی‌های مختلف برهم در یک محیط چندکانی، نخست الکترودهایی از محصولات بدست آمده از فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی (خوراک ورودی، کنسانتره و باطله) ساخته شد. نحوه ساخت این الکترودها در ادامه آمده است.

مقدار ۴ گرم گرافیت با خلوص ۹۹/۹۹^{۱۱۰} را همراه با ۱ گرم نمونه مورد نظر در پودرکننده سرامیکی تا حد زیر میکرون خرد می‌کنند. پودر حاصل را با ۴ میلی لیتر روغن سیلکون^{۱۱۱} مخلوط نموده به صورت یک صمغ هموژن در می‌آوریم. این صمغ را در داخل یک لوله پلاستیکی با طول ۷ و قطر ۴/ سانتیمتر جاگذاری و با استفاده از یک پیستون آنرا فشرده می‌کنند تا تخلخل آن از بین برود و در نهایت به قرصی با قطر ۵/۰ سانتیمتر برسد. سپس سطح آنرا با اسپاتل شیشه‌ای صاف و تراز می‌کنند. به این ترتیب سطح آن می‌تواند برای هر آزمایشی مجدداً احیاء گردد. برای اتصال الکتریکی سیم پلاتین- نقره متصل به قرص را به یک تکه سیم مسی لحیم می‌کنند. (آلسا و گونزالس^{۱۱۲}، ۲۰۰۲)

این آزمایش‌ها برای بررسی و مطالعه مکانیزم‌های آبرانی و آبدوستی ذرات کانی در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی در غیاب مواد شیمیایی انجام شده‌است. در حقیقت با انجام این

¹¹⁰ تولید Aldrich

¹¹¹ تولید Aldrich

¹¹² Elsa M. Arce and ArceIgnacio González2002

آزمایش‌ها مواد تشکیل‌شده در شرایط الکتروشیمیایی حاکم در سلول فلوتاسیون که بر روی سطح کانی‌های شناورشونده یا بازداشت‌کننده رسوب می‌کنند و باعث آبرانی یا آبدوستی کانی‌ها می‌گردد شناسایی می‌شوند. برای انجام این آزمایش‌ها نخست الکترودهایی از محصولات آزمایش و کانی غالب در آن یعنی کالکوپیریت تهیه گردید. سپس شرایط الکتروشیمیایی انجام آزمایش فلوتاسیون را (با همان پتانسیل اعمالی، پتانسیل پالپ، pH و درصد جامد) را فراهم و آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای در آن شرایط انجام شد. ولتاگرام‌های بدست آمده در پیوست گزارش آمده است.

فصل ششم

بحث و نتیجه گیری

۶-۱- نتایج مطالعات تئوری و تجربی

آنچه پیش از ورود به بحث اصلی لازم است مورد اشاره قرار گیرد، این است که در این تحقیق امکان سنجی فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی‌های سولفیدی با کنترل پتانسیل پالپ و با اعمال پتانسیل خارجی بر روی یک نمونه چندفلزی در شرایط صنعتی و مقیاس آزمایشگاهی (بر روی یک نمونه صنعتی) مورد بررسی قرار گرفته است. این خود فرضیه‌ای بوده که بر مبنای تحقیقات گذشته، که همگی بر روی نمونه‌های تک‌کانی و در مقیاس میکرو انجام شده بود وضع شده است. در این تحقیق عملاً درستی این فرضیه مورد بررسی قرار گرفته است. در حقیقت نوآوری این تحقیق بررسی امکان‌سنجی فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی‌های سولفیدی در یک نمونه پلی متال با اعمال پتانسیل خارجی می باشد. روند ورود به بحث در نمودار زیر نشان داده شده است.

فلوتاسیون الکتروشیمیایی



فلوتاسیون الکتروشیمیایی سولفیدها



فلوتاسیون الکتروشیمیایی سولفیدها با کنترل پتانسیل پالپ



فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی



فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی در فلوتاسیون کانی‌های

سولفیدی مس علی‌الخصوص کالکوپیریت



بازداشت کانی‌ها در فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی

(مطالعه موردی بازداشت کالکوپیریت در مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه)

مرحله آخر در نمودار فوق فرضیه اصلی را تشکیل می‌دهد که تاکنون مورد تحقیق قرار نگرفته است و نوآوری این تحقیق را نشان می‌دهد. در ادامه ضمن تحلیل نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها نسبت به مستندسازی و تطبیق آنها با نتایج محقین پیشین اقدام شده است. به همین دلیل در ادامه هر جا که لازم بوده به منابع مورد استفاده ارجاع داده شده است. نخست مبانی تئوریک مربوط به چرایی و مکانیزم‌های مربوط به آبران و آبگریز

شدن کانی‌های سولفیدی در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی پرداخته شده است، پس از آن پارامترهای مورد اشاره مورد مطالعه قرار گرفته، سپس به نتیجه‌گیری و تحلیل نتایج پرداخته، در پایان هم جنبه‌های نوآوری تحقیق مورد بحث قرار گرفته است. در اینجا ذکر این نکته ضروری است که برای تفسیر مکانیزم‌های تغییر سطح کانی‌های سولفیدی در فرآیندهای الکتروشیمیایی که ناشی از رسوب ترکیبات سطحی در سطح این کانی هاست می‌توان از روش‌های اسپکتروسکوپی (مطالعه مستقیم مکانیزم‌ها) استفاده نمود، یا با استفاده از موازنه متالورژیکی و مطالعات مینرالوژی (مطالعه غیرمستقیم مکانیزم‌ها) استفاده نمود. همچنین با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی مانند روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و تفسیر منحنی‌های مربوطه می‌توان این مهم را انجام داد. در اغلب تحقیقات گذشته از روش مستقیم مکانیزم‌ها یعنی روش‌های اسپکتروسکوپی استفاده شده است. در این تحقیق به عنوان یک ابتکار و نوآوری از روش غیرمستقیم یعنی موازنه متالورژیکی و مطالعات مینرالوژی و تطبیق نتایج با تحقیقات گذشته برای اثبات و صحت آنها استفاده شده است. روش ولتامتری چرخه‌ای نیز به عنوان روش تکمیلی مورد مطالعه قرار گرفته است. پس از انجام هر آزمایش از محصولات آنها نمونه‌برداری شده و این نمونه‌ها جهت عیارسنجی و مطالعات مینرالوژی به آزمایشگاه ارسال گردیده‌است. پس از عیارسنجی و مشخص شدن نتایج، محاسبات متالورژیکی انجام شده است. با توجه به نتایج محاسبات متالورژیکی و مطالعات مینرالوژی موفق بودن فرآیند مورد ارزیابی قرار گرفته است. سپس با توجه شناخت مکانیزم‌ها که از تحقیقات گذشته بدست آمده این مکانیزم‌ها به نتایج حاصل از تحقیق تعمیم داده شده است. با توجه به اینکه آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق در شرایط صنعتی انجام شده و امکان استفاده از مطالعات اسپکتروسکوپی برجا فراهم نبوده است روش غیر مستقیم شناسایی و مطالعات ولتامتری مورد استفاده قرار گرفته است. البته روش ولتامتری نیز به صورت نابرجا بر روی الکترودهای تک کانی و چندفلزی در شرایط بازسازی شده انجام شده‌است که تا حدود زیادی مکانیزم‌های شناخته شده را تایید می‌نماید. در اینجا لازم است اشاره مختصری به روش‌های الکتروشیمیایی مورد نظر بشود تا به اختلاف شرایط صنعتی که آزمایش‌ها در آن انجام شده‌است و شرایط آزمایشگاهی که این روش‌ها در آن انجام می‌شود، مشخص گردد. به‌طور عموم روش‌های الکتروشیمیایی در محیط‌های آرام و بی‌حرکت، بر روی الکترودهای با سطح مقطع کم، با جریان‌های بسیار پایین در حد میلی آمپر و محیط بسیار رقیق با غلظت میلی‌گرم برلیتر انجام می‌شود. در این شرایط برای رفع آلودگی‌های الکتریکی محیط در برخی آزمایش‌ها از قفس فارادی استفاده می‌شود. بنابراین این آزمایش‌ها در شرایط انجام آزمایش‌های صنعتی و بصورت برجا خیلی دقیق نیستند.

۶-۲- مکانیزم تغییرات سطح سولفیدهای مس در فلوتاسیون الکتروشیمیایی

سولفیدهای مس فاقد خاصیت شناورپذیری طبیعی هستند هرچند به واسطه اینکه سطح تازه آنها دارای پیوند-های ضعیف یونی همراه با غلظت وزنی بالاتری از پیوندهای کولانسی مخلوط با پیوندهای فلزی بعضاً دارای

خاصیت آبرانی هستند. (کوکاباگ^{۱۱۳} و همکاران ۱۹۹۹a و شفاف^{۱۱۴} ۱۹۶۲). این امکان برای کالکوپیریت و سایر کانی‌های سولفیدی مس وجود دارد که در دامنه وسیعی از pH (از ۴ تا ۱۲) شناور شوند (کیرجاوانین^{۱۱۵} و همکاران ۱۹۸۹) که همسنجی خوبی با نتایج سایر بررسی‌ها دارد. (هایس^{۱۱۶} و تراهار^{۱۱۷} ۱۹۹۹، سان^{۱۱۸} و همکاران ۱۹۹۲، ۱۹۹۰، ۱۹۹۳a).

فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی سولفیدها در شرایط مقایسه‌ای توسط درزیمالا^{۱۱۹} و شانون^{۱۲۰} و تراهار^{۱۲۱} در ۱۹۸۶ گزارش شده است. حذف ترکیبات اکسیدی تشکیل شده از سطح کانی‌های سولفیدی با استفاده از مواد شیمیایی (برای مثال استفاده از EDTA)، خواص فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی آنها را کاهش می‌دهد (وانگ و فورسبرگ^{۱۹۸۹b} و ۱۹۹۱a). اما افزایش بیش از حد سولفیدسدیم یا EDTA درجه آبرانی کانی‌های سولفیدی را در اثر افزایش پلاریزاسیون سطح کانی‌های سولفیدی که تحت تاثیر دوباره فعالیت یون‌های سولفیدی است کاهش می‌دهد. این نیز تعیین کننده بار صفر سطح کانی‌های سولفیدی است و کارایی فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی را که وابسته مقدار پتانسیل اکسیداسیون آنها است، باعث می‌شود. این مقادیر برای کانی‌های مختلف متفاوت است و دلیل بر این است که فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی بسیار موثر هر کانی سولفیدی را می‌توان با برآورد مقدار پتانسیل فصل مشترک کانی/محلول برآورد نمود. (هایس^{۱۲۲} و رالستون^{۱۲۳} ۱۹۸۸، لروکس^{۱۲۴} ۱۹۹۴، سابرامانیام^{۱۲۵} و فورسبرگ ۱۹۹۳ و ۱۹۹۴). بنابراین فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی‌های مس بر اساس مقادیر پتانسیل اکسیداسیون/احیاء شروع اکسیداسیون آنها امکانپذیر است. مسئله مهمی که باید در نظر گرفته شود، تاثیر برهمکنش سولفیدهای مس برهم و با سایر کانی‌های سولفیدی در محیط فلوتاسیون است. مقدار پتانسیل شروع اکسیداسیون سطح تازه کانی‌ها در زمان آسیا کردن در اکسیداسیون متناظر با مقدار پتانسیل تبدیل سولفید به محصولات نهایی حاصل از اکسیداسیون را می‌توان با استفاده از معادله مربوط به فعل انفال محاسبه نمود (آبراموف ۱۹۷۷ و ۱۹۷۸). نتیجه این محاسبات در اکسیداسیون گوگرد کانی به یونهای نظیر SO_4^{-2} و $S_2O_3^{-2}$ و گوگرد عنصری است. بر اساس کاهش احتمال اکسیداسیون مس، آهن و سایر کانی‌های سولفیدی می‌توان آنها را به صورت خطی مرتب نمود. آهن، پیروتیت (پنتلاندیت، هیزلواریت)، میلریت، مارکازیت، پیریت، اسفالریت، گالن، کالکوپیریت، کولیت، برنیت، کالکوسیت و مس در این رده بندی به ترتیب

¹¹¹Kocabag

¹¹⁴Shafeev

¹¹⁵Kirjavainen

¹¹⁶hayes

¹¹⁷Trahar

¹¹⁸Sun

¹¹⁹Drzymala

¹²⁰Shannon

¹²¹Trahar

¹²²Hayes

¹²³Ralston

¹²⁴Leroux

¹²⁵Subrahmanyam

جای می‌گیرند. این مرتب‌سازی که براساس نتایج مطالعات بوچروف^{۱۲۶} و ریسکین^{۱۲۷} در ۱۹۹۳ بدست آمده است نشان می‌دهد که نرخ اکسیداسیون آهن سایش یافته در آسیا خیلی زیاد و بیشتر از پیریت و در نقطه مقابل کانی‌های ثانویه مس، کالکوسیت و برنیت کمتر از پیریت می‌باشد.

۶-۳- پارامترهای مورد بررسی

پارامترهای مورد مطالعه در این تحقیق را می‌توان به دو دسته قابل کنترل و غیرقابل کنترل دسته بندی نمود. زیرا بخشی از این پارامترها قابل تغییر بوده و اثر متقابل آنها در فرآیند مورد بررسی قرار گرفته است. برخی دیگر قابل تغییر نبوده و فقط اثر وجود آن پارامتر در فرآیند مورد مطالعه قرار گرفته است. مهمترین این پارامترها به شرح ذیل می‌باشد:

۱- مقدار پتانسیل خارجی

۲- زمان اعمال پتانسیل خارجی

۳- درصد جامد پالپ

۴- دور رتور

۵- درجه حرارت پالپ

۶- زمان ماند نمونه قبل از آزمایش

۷- مدت زمان حرارت دادن نمونه قبل از انجام آزمایش

۸- مقادیر مواد شیمیایی مورد مصرف در هر آزمایش

۹- نوع و چیدمان الکترودها

۱۰- تاثیر نیتروژن به عنوان هوای فلوتاسیون

پارامترهای پتانسیل پالپ (Eh)، نوع و مقدار کانی‌های همراه، عیار عناصر موجود در نمونه، ضریب نفوذ و مقدار جریان، مقاومت الکتریکی پالپ نیز پارامترهایی بوده‌اند که اثر آنها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۶-۳-۱- بررسی مقدار پتانسیل خارجی بر بازداشت کانی های مس

با توجه به اینکه موضوع اصلی تحقیق امکان سنجی فلوتاسیون الکتروشیمیایی به روش کنترل پتانسیل پالپ و با اعمال پتانسیل خارجی بوده است، آزمایش‌های زیادی در این زمینه انجام شد. در حقیقت در تمام آزمایش‌ها زمینه اصلی انجام فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی بوده است، که اثر سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به اینکه این تحقیق به صورت موردی بر روی نمونه‌های اخذ شده از مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه انجام گردیده، تلاش شده تا آزمایش‌ها براساس شرایط کارخانه

¹²⁶ Bocherov

¹²⁷ Riskin

فرآوری مولیبدن تنظیم گردد. با توجه به اینکه در این واحد بازداشت کانی‌های مس با استفاده از سولفور سدیم به عنوان بازداشت‌کننده انجام می‌شود، بنابراین اثر پتانسیل خارجی در حضور و غیاب سولفور سدیم مورد بررسی قرار گرفته است تا مشخص گردد که آیا از این روش می‌توان سولفیدسدیم را به‌عنوان بازداشت‌کننده کانی‌های مس علی‌الخصوص کالکوپیریت (با توجه به اینکه کنسانتره تولیدی در واحد فرآوری مس در مجتمع سرچشمه یک کنسانتره کالکوپیریتی می‌باشد) از مدار فرآوری حذف نمود. نتایج بررسی تاثیر پتانسیل خارجی منفی و مثبت در حضور و غیاب سولفور سدیم در جداول ۱-۶ و ۲-۶ و ۳-۶ اشکال ۱-۶ و ۲-۶ و ۳-۶ ارائه شده است.

لازم به ذکر است که مقدار pH تابع مقدار آهک اضافه شده به محیط، و مقدار Eh تابع پتانسیل اعمالی بر روی الکترود کار است که در محیط پالپ قرار دارد. البته در شرایط ثابت مقدار Eh بر اثر افزایش مقدار pH کاهش می‌یابد. با تغییر مقدار Eh خاصیت آبرانی یا آبدوستی کانی‌های سولفیدی مس علی‌الخصوص کالکوپیریت تغییر می‌کند. به گونه‌ایکه در محدوده پتانسیل پالپ $+0.25$ تا -0.86 ولت درمقیاس الکترود کالومل اشباع در پالپی متشکل از تک کانی کالکوپیریت، این کانی خاصیت آبرانی دارد. ولی در این آزمایش‌ها، در خارج از این محدوده علی‌الخصوص در پتانسیل‌های شدیداً منفی کمتر از -0.25 خاصیت آبرانی خود را از دست می‌دهد و بنابراین بازداشت شده و وارد باطله می‌گردد. با بررسی نتایج حاصل در شکل‌ها و جداول ۱-۶، ۲-۶، ۳-۶ و مقایسه آنها با هم می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در اینجا به دلیل حضور همزمان کانی‌های مختلف سولفیدی در محیط، دامنه پتانسیل آبرانی یا آبدوستی کانی‌های مس تغییر کرده است. لازم به ذکر است که برخی از پارامترهای عملیاتی از جمله خصوصیات بار ورودی، درصد جامد پالپ و دور رتور، چون ثابت بوده است در آزمایش‌ها ذکر نشده‌اند. همچنین در تمام جداول در ستون مربوط به محصول F به معنی خوراک یا بار ورودی، C به معنی کنسانتره و T به معنی باطله آزمایش می‌باشد. شماره ذکر شده در کنار هر محصول نیز شماره نمونه ارسالی به آزمایشگاه می‌باشد. در ستون مربوط به سولفیدسدیم مصرفی، ۲۵٪ مصرف مدار به این معنی است که مقدار سولفید سدیم مصرفی در این آزمایش ۲۵٪ مصرف مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه می‌باشد

ذکر موارد ذیل در خصوص داده‌های مندرج در جداول و منحنی‌های ارائه شده ضروری می‌باشد. ذکر بعضی از اطلاعات مندرج در جداول ممکن است تکراری باشد. این به خاطر یکنواخت و همشکل بودن جداول می‌باشد. همچنین منحنی‌های رسم شده روند تغییرات را نشان می‌دهد و ممکن است دقیقاً بر داده‌های مندرج در جداول منطبق نباشند. در خصوص اینکه موضوع بحث بازداشت کانی‌های مس می‌باشد درحالیکه در جداول مقدار بازیابی آورده شده است، نیز لازم به توضیح است که در تمام جداول مقدار رهیافت مس به باطله که همان بازیابی مس در باطله می‌باشد به عنوان شاخص بازداشت در نظر گرفته شده است.

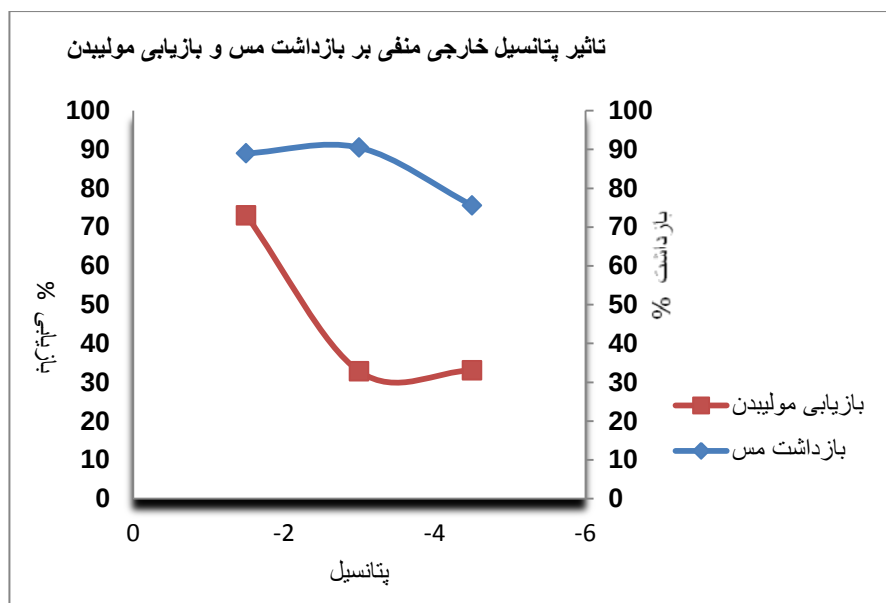
همانگونه که در جدول و شکل ۱-۶ نشان داده شده است، در بعضی از آزمایش‌ها با اینکه مقدار بازداشت مس بالاست ولی به دلیل رهیافت مولیبدن به باطله نتایج مطلوب نبوده است. بهترین نتایج در آزمایش T048 بدست

آمده است. چون بازیابی مولیبدن در کنسانتره حدود ۷۳٪ و رهیافت مس در باطله حدود ۷۶٪ می باشد. در این آزمایش مقدار پتانسیل اعمالی ۱/۵- ولت می باشد. پتانسیل پالپ در این آزمایش ۵۶- میلی ولت و pH محیط ۱۱/۴۱ بوده است. ناگفته پیداست که این شرایط شرایط بهینه نمی باشد. نتایج مندرج در جدول و شکل ۶-۲ بیانگر این است که در حضور سولفیدسديم بهترین نتیجه در شرایطی بدست می آید که پتانسیل اعمالی ۳- ولت باشد. در این شرایط پتانسیل پالپ ۵۷۲- میلی ولت و pH برابر ۱۲/۲ بوده است. رهیافت مس در باطله (بازداشت مس) ۹۹٪ و بازیابی مولیبدن ۶۵٪ می باشد.

جدول ۶-۱- تاثیر مقدار پتانسیل خارجی (پتانسیل منفی) بر بازداشت کانی های مس و بازیابی مولیبدن در غیاب سولفیدسديم

بازیابی٪		عیار٪				وزن (گرم)	محصول	الکتروود مورد استفاده	پتانسیل اعمالی	شماره آزمایش
Cu	Mo	Cu	Mo	CuO	Fe					
100.0	100.00	28.63	0.609	-	26.78	750.0	F 6213	الکتروود کار گرافیتی الکتروود کمکی	-4.5v	T045 Eh= -72 pH=11.68
13.02	33.07	33.27	1.798	0.73	24.19	84.0	C 6214			
86.98	66.93	27.96	0.459	0.62	26.93	666.0	T 6215			
100.0	100.00	28.63	0.609	-	26.78	750.0	F	الکتروود مرجع Ag/AgCl	-3.0v	T046 Eh= -70 pH=11.98
9.55	32.81	33.17	2.425	0.68	22.28	61.8	C 6216			
90.45	67.19	28.15	0.446	0.61	26.72	688.2	T 6217			
100.0	100.00	28.30	0.593	0.57	26.32	750.0	F 6218		-3.0v	T047 Eh= -80 pH=12.04
26.50	50.32	32.21	1.282	0.65	24.65	174.6	C 6219			
73.50	49.68	27.02	0.384	0.51	27.03	575.4	T 6220		-1.5v	T048 Eh= -56 pH=11.41
100.0	100.00	27.39	0.568	0.56	26.80	750.0	F 6221			
24.36	72.99	28.70	1.785	0.78	23.25	174.2	C 6222			
75.54	27.01	26.95	0.200	0.55	27.55	575.8	T 6223			

درصد جامد = ۲۰- دور رتور = ۱۰۰۰ RPM - کف ساز = ۱۵ گرم بر تن MIBC - کلکتور مولیبدن = ۳۰ گرم بر تن گازوئیل - درجه حرارت پالپ = ۲۳°C - هوای مصرفی = نیتروژن - آهک = ۴ کیلوگرم بر تن



شکل ۶-۱- بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در پتانسیل‌های منفی در غیاب سولفیدسديم

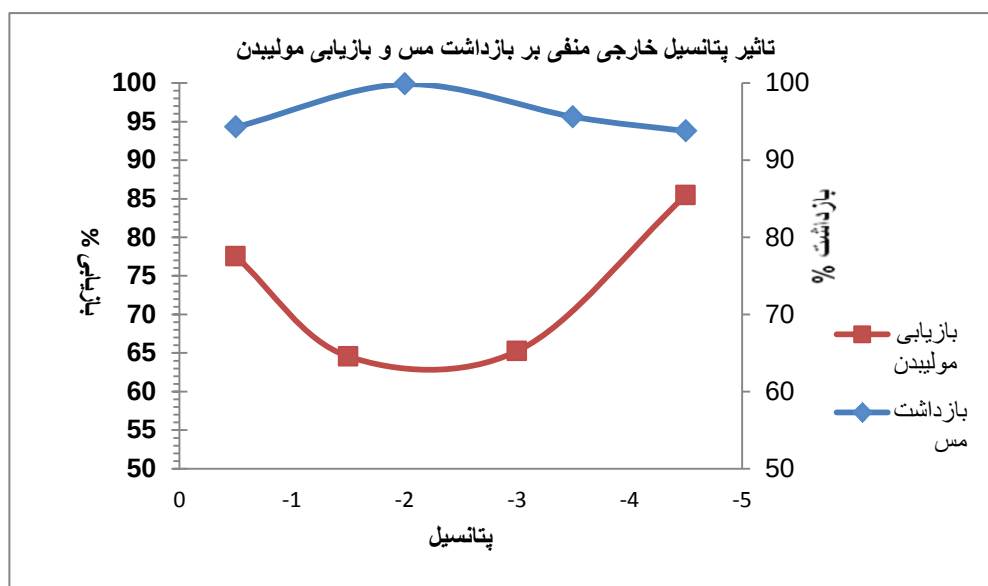
در این سری از آزمایش‌ها همزمان با اعمال پتانسیل خارجی از مقدار کمی سولفیدسديم (۲۵٪ مقدار مورد مصرف در مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع سرچشمه) به عنوان خنثی کننده کلکتور جذب شده در مرحله فرآوری تجمعی کنسانتره مس مولیبدن استفاده شده است.

جدول ۶-۲- تأثیر مقدار پتانسیل خارجی (پتانسیل منفی) بر بازداشت کانی‌های مس و بازیابی مولیبدن در حضور سولفیدسديم

بازیابی %		عیار %				وزن (گرم)	محصول	سولفیدسديم مصرفی	پتانسیل اعمالی	شماره آزمایش
Cu	Mo	Cu	Mo	CuO	Fe					
100.00	100.00	27.77	0.577	0.63	26.70	750.0	F 6224	12gr	-1.5v	T049
4.38	64.56	27.31	8.365	0.83	21.62	33.4	C 6225	(۲۵٪ مصرف مدار)		Eh= -370 pH=11.75
95.62	35.44	27.79	0.214	0.56	26.77	716.6	T 6226			
100.00	100.00	26.38	0.564	0.51	25.66	750	F 6227	12gr	-3.0v	T050
10.63	65.24	24.14	6.65	0.94	21.30	41.5	C 6228	(۲۵٪ مصرف مدار)		Eh=-572 pH=12.12
89.37	34.76	27.88	0.325	0.54	26.95	708.5	T 6229			
100.00	100.00	28.04	0.582	0.50	26.76	750.0	F 6230	12gr	-4.5v	T051
5.71	85.44	23.18	7.20	0.91	21.74	51.8	C 6231	(۲۵٪ مصرف مدار)		Eh=-564 pH=11.76
94.29	14.56	28.40	0.091	0.56	26.72	698.2	T 6232			
100.00	100.00	28.71	0.613	0.53	26.78	750.0	F 6233	۱۲gr	-0.5v	T052
6.23	77.53	24.62	6.54	0.80	20.83	54.5	C 6234	(۲۵٪ مصرف مدار)		Eh=-565 pH=11.64
93.77	22.47	28.62	0.146	0.52	27.26	705.5	T 6235			

درصد جامد=۲۰- دور رتور=۱۰۰۰ RPM- کف ساز=۱۵° گرم بر تن MIBC- کلکتور مولیبدن =۳۰ گرم بر تن گازوئیل- درجه حرارت پالپ=۲۳°C- هوای مصرفی= نیتروژن- آهک=۴ کیلوگرم بر تن

ذکر این نکته لازم است که در اینجا منظور از مس همان کالکوپیریت است، چون در نمونه‌های مورد آزمایش بیش از ۹۰٪ کانی‌ها مس کالکوپیریت می‌باشد. به همین دلیل منظور از ، بازداشت مس کالکوپیریت می‌باشد. مقایسه نتایج همچنین بیانگر این است که مقدار کمی سولفیدسديم (در حد ۲۵٪ مصرف کارخانه) باعث بهبود چشمگیر نتایج شده است.



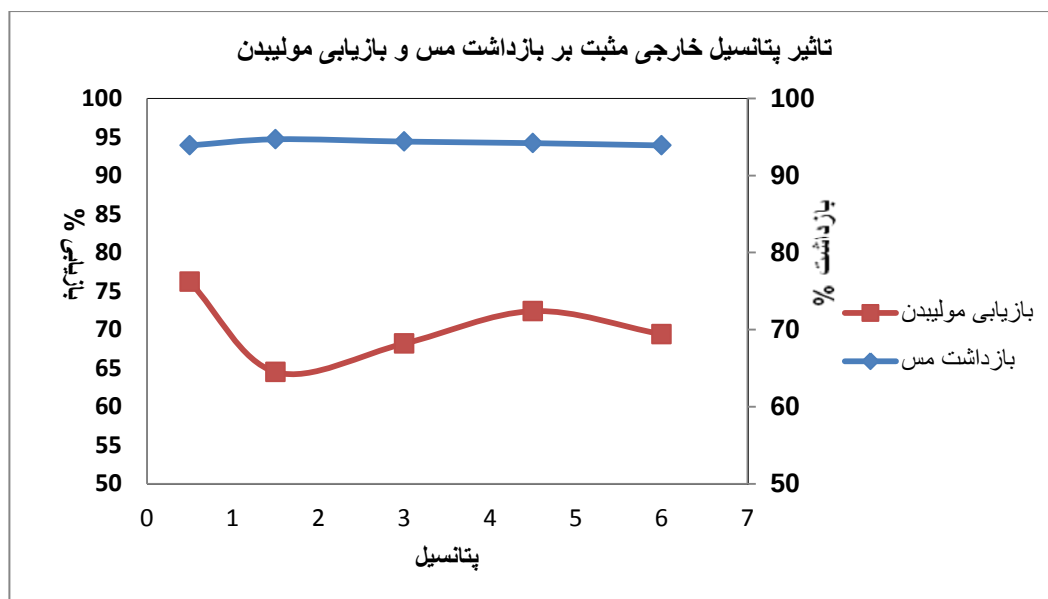
شکل ۶-۲- بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در پتانسیل های منفی در حضور سولفیدسديم

همانگونه که ملاحظه می گردد هرچند نتایج اعمال پتانسیل در حضور سولفیدسديم رضایت بخش تر است، اما آزمایش ها در غیاب سولفیدسديم با تنظیم پتانسیل پالپ با استفاده از اعمال پتانسیل خارجی نیز به نتایج قابل قبولی رسیده است. برای مثال در آزمایش T046 بدون استفاده از سولفید سديم بیش از ۹۰٪ کانی های مس بازداشت شده اند. این نتایج نشان دهنده این واقعیت است که با بهینه سازی پارامترهای موثر در مقیاس آزمایشگاهی می توان به امکانسنجی فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی امیدوار بود و پس از آن با به مقیاس رسانی نتایج برای استفاده در مقیاس صنعتی تلاش نمود.

جدول ۶-۳- تاثیر مقدار پتانسیل خارجی مثبت بر بازداشت کانی های مس و بازیابی مولیبدن در غیاب سولفیدسديم

شماره آزمایش	پتانسیل اعمالی	الکتروود مورد استفاده	محصول	وزن (گرم)	عیار. %					بازیابی. %	
					Cu	Mo	CuO	Fe		Cu	Mo
T068	+6.0v	صفحه گرافیتی	F 6280	750.0	28.22	0.616	0.60	26.76	100.0	100.0	
Eh=+277			C 6281	46.3	27.80	6.925	1.26	19.55	6.1	69.4	
pH=7.17			T 6282	703.7	28.24	0.201	0.57	27.32	93.9	30.6	
T069	+4.5v	صفحه گرافیتی	F 6283	750.0	27.65	0.582	0.63	26.66	100.0	100.0	
Eh=+276			C 6284	44.3	27.22	7.13	1.42	19.43	5.8	72.4	
pH=7.54			T 6285	705.7	27.68	0.171	0.60	27.05	94.2	27.6	
T070	+3.0v	صفحه گرافیتی	F 6286	750.0	27.85	0.592	0.62	26.71	100.0	100.0	
Eh=+257			C 6287	44.8	26.26	6.76	1.41	19.80	5.6	68.2	
pH=7.33			T 6288	705.2	27.96	0.200	0.61	25.58	94.4	31.8	
T071	+1.5v	صفحه گرافیتی	F 6289	750.0	27.77	0.583	0.63	26.80	100.0	100.0	
Eh=+286			C 6290	39.8	27.92	7.09	1.42	19.52	5.3	64.5	
pH=7.73			T 6291	710.2	27.77	0.246	0.58	25.55	94.7	5.5	
T072	+0.5v	صفحه گرافیتی	F 6292	750.0	27.66	0.581	0.66	26.83	100.0	100.0	
Eh=+263			C 6293	46.2	27.40	7.19	1.40	19.46	6.1	76.2	
pH=7.54			T 6294	703.8	27.67	0.147	1.42	27.24	93.9	23.8	

درصد جامد = ۲۰- دور رتور = ۱۰۰۰ RPM- کف ساز = ۱۵ گرم بر تن MIBC- کلکتور مولیبدن = ۳۰ گرم بر تن گازوئیل- درجه حرارت پالپ = ۲۳°C- هوای مصرفی= نیتروژن- آهک = ۴ کیلوگرم بر تن



شکل ۳-۶- بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در پتانسیل‌های مثبت در غیاب سولفیدسديم

چنانچه ملاحظه می گردد بیشترین بازداشت مس در این سری از آزمایش ها یعنی T068 تا T072 در پتانسیل ۲۵۷+ تا ۲۸۶+ میلی‌ولت اتفاق افتاده است. اما در یک فرآیند موفق باید بازیابی مولیبدن در کنسانتره را هم در نظر گرفت. بنابراین از این نقطه نظر بهترین شرایط زمانی است که بازیابی مولیبدن در کنسانتره و بازیابی مس در باطله بیشترین مقدار باشد. لذا در شرایطی که پتانسیل اعمالی بر روی الکترود کار ۰/۵ ولت و در نتیجه آن پتانسیل پالپ ۲۶۳+ میلی ولت و pH پالپ برابر ۷/۴۵ می‌باشد نتیجه آزمایش بهترین است. این نتیجه با نتایج تحقیقات گذشته نیز مطابقت می‌کند.

۲-۳-۶- بررسی اثر درصد جامد بر بازداشت کانی های مس

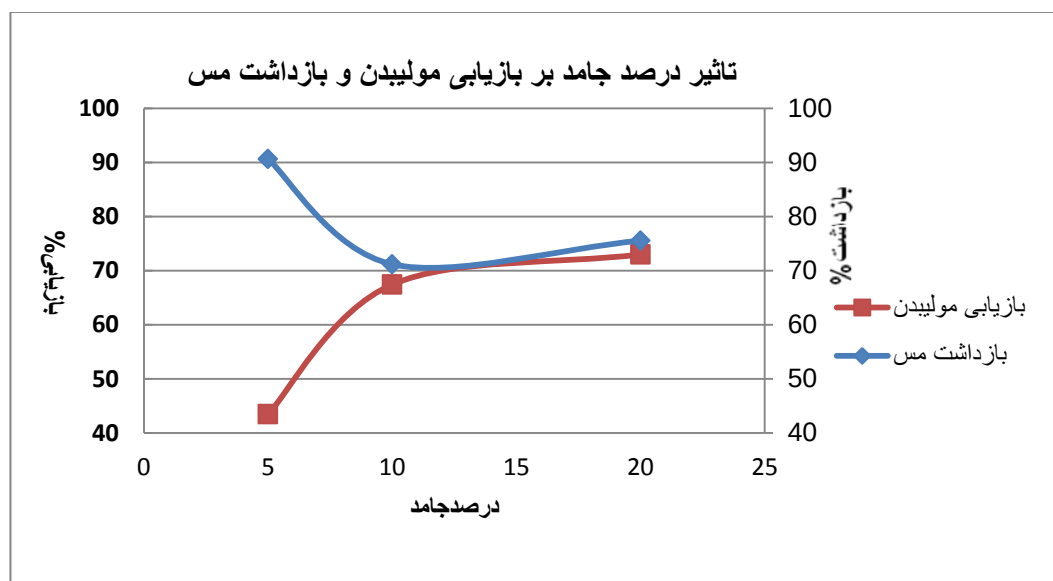
موفقیت فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی به مقدار زیادی تابع مقدار جریان در داخل محیط پالپ می‌باشد. تمام عواملی که برای پارامتر اثر مثبت داشته باشد می‌تواند بر نتایج فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی نیز نتیجه مثبت داشته‌باشد. یکی از این عوامل درصد جامد پالپ می‌باشد. نتایج بررسی اثر درصد جامد بر فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی در جدول ۴-۶ و شکل ۴-۶ درج شده است. این نتایج نشان دهنده این است که با کاهش درصد جامد اثر بازدارندگی پتانسیل خارجی بر بازداشت کانی های مس افزایش می‌یابد. دلیل اصلی آن هم این است که با کاهش درصد جامد ضریب نفوذ جریان الکتریکی در محیط پالپ افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش درصد جامد در پالپ بازیابی مولیبدن کاهش می‌یابد. دلیل اصلی این مسئله نیز خاصیت آبرانی طبیعی مولیبدن می‌باشد.

جدول ۴-۶- تأثیر درصد جامد بر بازداشت کانی های مس و بازیابی مولیبدن در غیاب سولفور سدیم

شماره آزمایش	پتانسیل اعمالی	سولفیدسديم مصرفی	محصول	وزن (گرم)	عیار %			بازیابی %	
					CuO	Mo	Cu	Mo	Cu

100.00	100.00	28.51	0.616	-	26.62	200.0	F 6236	بدون سولفور P.D.*=5%	-1.5v	T053 Eh= -63 pH=11.67
9.39	43.43	30.60	3.057	-	20.42	17.5	C 6237			
90.61	56.57	28.30	0.382	0.54	26.66	182.5	T 6238			
100.00	100.00	28.55	0.607	0.56	26.85	400.0	F 6239	بدون سولفور P.D.=10%	-1.5v	T054 Eh= -64 pH=11.45
28.84	67.43	27.02	1.352	0.65	24.52	121.1	C 6240			
71.16	32.57	29.14	0.286	0.51	27.18	278.9	T 6241			
100.00	100.00	28.47	0.598	0.58	26.86	550.0	F 6242	بدون سولفور P.D.=15%	-1.5v	T055 Eh= -54 pH=11.75
16.15	50.27	26.95	1.746	0.68	24.01	94.7	C 6243			
83.25	49.73	29.11	0.359	0.52	27.62	455.3	T 6244			
100.00	100.00	27.39	0.568	0.36	26.80	750.0	F 6221	بدون سولفور P.D.=20%	-1.5v	T048 Eh= -56 pH=11.41
24.36	72.99	28.70	1.785	0.53	23.25	174.2	C 6222			
75.54	27.01	26.95	0.200	0.36	27.55	575.8	T 6223			

*PD=Pulp Density د درصد جامد=۲۰ دور رتور=۱۰۰۰ RPM-کفساز=۱۵ گرم بر تن MIBC-کلکتور مولیبدن =۳۰ گرم بر تن گاز ویل -آهک=۴ کیلوگرم بر تن



شکل ۶-۴- تاثیر درصد جامد بر بازداشت و بازیابی مولیبدن

۶-۳-۳- اثر غشای تراوای یونی بر بازداشت کانی های مس

در سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی طراحی شده ارتباط بخش الکترولیتی و فلوتاسیون به توسط غشای تراوای یونی انجام می شود. در این تحقیق از صفحات سرامیکی به عنوان غشای تراوای یونی استفاده شد. در سلول اولیه این غشا به صورت دريچه‌هایی به قطر ۳ سانتیمتر در نظر گرفته شده بود. بر اساس بررسی‌های به عمل آمده و

براساس نتایج آزمایش‌ها مشخص شد که این دريچه‌ها کارایی لازم را نداشته و مقدار جریان مابین بخش الکترولیتی و فلوتاسیون کم می‌باشد. بنابراین در سلول جدید این دريچه‌ها با یک صفحه کامل تعویض گردید. برای بررسی اثر این غشا بر جریان، آزمایش ساده‌ای ترتیب داده‌شد. به‌این صورت که پس از آماده‌سازی سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی و اعمال پتانسیل روی الکتروود کار و برقراری جریان، الکتروود Eh در داخل‌بخش فلوتاسیون حرکت داده‌شد. زمانی‌که الکتروود به غشای تراوای یونی نزدیک می‌شد پتانسیل به مقادیر پیش‌بینی‌شده نزدیک می‌گردید و زمانی‌که از این غشا دور می‌شد پتانسیل به‌طور ناگهانی افزایش می‌یافت (آزمایش‌ها در پتانسیل‌های منفی انجام می‌شد). این آزمایش در هر دو حالت یعنی در سلول با غشای به قطر ۳ سانتیمتر و در سلول با صفحه جداکننده سرامیکی انجام گردید. در سلول با غشای به قطر ۳ سانتیمتر نوسانات بسیار شدید بود، درحالی‌که در سلول با دیواره سرامیکی (به عنوان غشای تراوای یونی) این نوسانات بسیار کم بود.

۶-۳-۴- بررسی اثر افزایش نمک بر بازداشت کانی‌های مس

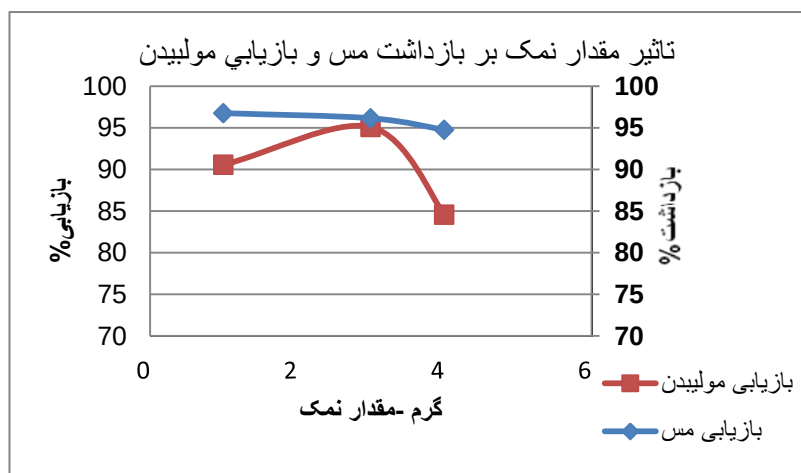
هدایت الکتریکی آب مصرفی در مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه در حدود ۱۵۰۰ میلی‌زیمنس بر سانتیمتر می‌باشد. افزایش ۱ تا ۴ گرم نمک طعم (NaCl) هدایت الکتریکی آب را تا حدود چهاربرابر افزایش می‌دهد. این درحالیست که افزایش نمک هیچ اثر منفی هم بر سایر پارامترهای الکتروشیمیایی پالپ نمی‌گذارد. هرچند افزایش نمک در حضور سولفیدسديم تاثیر معناداری بر افزایش بازداشت کالکوپیریت و کانی‌های مس نمی‌گذارد ولی در غیاب سولفید سديم افزایش نمک تاثیر گذارتر است. نتایج افزایش نمک بر نتایج فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی در جدول ۵-۶ و شکل ۵-۶ درج شده است.

جدول ۵-۶- تاثیر افزایش نمک بر بازداشت کانی‌های مس و بازیابی مولیبدن در حضور سولفید سديم

بازیابی %		عیار %				وزن (گرم)	محصول	نمک مصرفی	پتانسیل اعمالی	شماره آزمایش
Cu	Mo	Cu	Mo	CuO	Fe					
100.00	100.00	30.10	0.578	0.36	26.66	750.0	F 6245	1grNaCl	-1.5v	T056 Eh= -552 pH=12.05
3.22	90.58	24.63	13.31	0.52	16.63	29.5	C 6246			
96.78	9.42	30.32	0.058	0.36	27.14	720.5	T 6247			
100.00	100.00	30.10	0.578	0.36	26.66	750.0	F 6248	2grNaCl	-1.5v	T057 Eh= -500 pH=12.05
3.70	86.83	29.50	13.30	0.53	18.16	28.3	C 6249			
96.30	13.17	30.12	0.079	0.36	27.12	721.7	T 6250			
100.00	100.00	30.10	0.601	0.33	26.79	750.0	F 6251	3grNaCl	-1.5v	T058 Eh= -520 pH=12.07
3.83	95.11	26.53	13.15	0.53	19.41	32.6	C 6252			
96.17	4.89	30.26	0.031	0.33	26.73	717.4	T			

							6253			
100.00	100.00	30.10	0.601	0.33	26.79	750.0	F	4grNaCl	-1.5v	T059
5.24	84.58	21.67	6.980	0.98	18.67	54.6	C			Eh= -544
							6254			pH=12.21
94.76	11.42					695.4	T			
		27.40	0.074	0.50	30.81		6255			

درصد جامد=۲۰- دور رتور=۱۰۰۰RPM- کف ساز=۱۵ گرم بر تن MIBC- کلکتور مولیبدن =۳۰ گرم بر تن گازوئیل- درجه حرارت پالپ=۲۳°C- هوای مصرفی= نیتروژن- آهک=۴ کیلوگرم بر تن



شکل ۵-۶- تأثیر مقدار نمک بر بازداشت مس و بازیابی مولیبدن

۵-۳-۶- بررسی اثر نوع الکتروود بر بازداشت کانی های مس

الکترودها به طور مستقیم در واکنش های الکتروشیمیایی نقش ندارند ولی اگر فرآیندهای الکتروشیمیایی را یک سیستم ترمودینامیکی در نظر بگیریم، الکترودها هم می توانند واسطه اعمال انرژی به سیستم و هم به عنوان یک حسگر نشان دهنده وضعیت تعادل ترمودینامیکی سیستم باشند. اگر در نظر باشد که یک پتانسیل خارجی به سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی اعمال گردد، معمولاً این کار توسط الکتروود انجام می شود. محل قرارگیری، شکل و جنس الکترودها از جمله عواملی است که بر عملکرد ترمودینامیکی والکتروشیمیایی سیستم های در دست مطالعه تاثیرگذار است. شکل الکترودها یک عامل بسیار مهم در اندازه گیری Eh می باشد. بر اساس شکل الکترودها مقادیر اندازه گیری شده و پتانسیل اکسیداسیون احیاء محلول (پالپ در فلوتاسیون الکتروشیمیایی) به سطح ذرات شناور نسبت داده می شود. زمانی که واسطه پایش محلول باشد تاثیر شکل الکتروود بر مقادیر Eh اندازه گیری شده ناچیز است. ناتراجان و ایواساکی^{۱۲۸} در سال ۱۹۷۰ گزارش کرده اند که شکل الکتروود بر مقادیر پتانسیل اکسیداسیون احیاء اندازه گیری شده در محلول تاثیر ندارد. نتایج مربوط به مطالعات با هر سه نوع الکتروود دیسکی، سوزنی و کروی مشابه و یکسان بوده است. زمانی که واسطه پایش پالپ باشد، مقادیر Eh اندازه گیری شده از شکل الکتروود تاثیر می پذیرد. چاندر در سال ۲۰۰۰ گزارش کرده است که الکتروودی که احتمال برخورد ذرات با آن بیشتر است مقادیر پتانسیل نزدیکتری را به پتانسیل سطح ذره نشان می دهد. در

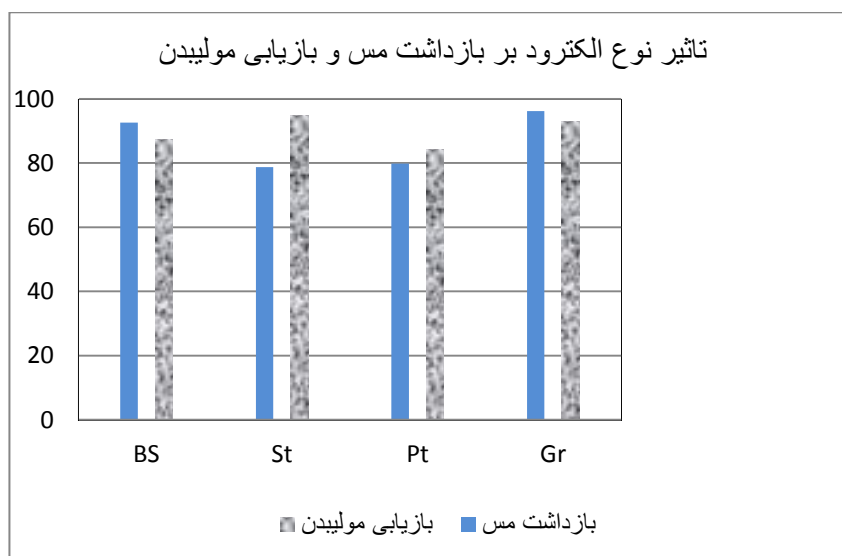
مطالعات ولتاژمتری و آمپرمتري شکل الکترودها تاثیر بسیار زیادی بر نتایج دارد. زیرا مقدار جریان علی‌الخصوص در مطالعات فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی تابع سطح مقطع الکتروده می‌باشد. در این تحقیق درآزمایش‌های فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی در مجتمع مس سرچشمه این مسئله مورد بررسی قرار گرفته و اثبات شده است. اساساً دو روش عمده برای تنظیم و کنترل پتانسیل پالپ در سیستم‌های فلوتاسیون الکتروشیمیایی وجود دارد. در روش اول تنظیم پتانسیل پالپ با اضافه کردن مواد شیمیایی انجام می‌شود. مثال بارز این روش تنظیم پتانسیل پالپ در خط فرآوری مولیبدنیت برای بازداشت کانی‌های مس و دستیابی به محصول پرعیار مولیبدن می‌باشد. اینکار هم اکنون در مجتمع مس سرچشمه با اضافه کردن سولفور سدیم و یک سری مواد شیمیایی دیگر در واحد مولیبدن آن مجتمع انجام می‌شود. در حقیقت با کنترل پتانسیل پالپ می‌توان مصرف مواد شیمیایی را برای رسیدن به بهترین عیار با بالاترین بازیابی بهینه نمود. در روش دوم برای تنظیم پتانسیل پالپ از اعمال پتانسیل خارجی استفاده می‌شود. درمقیاس آزمایشگاهی این کار با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات انجام می‌شود. روش اعمال پتانسیل خارجی هرچند هنوز کاربرد صنعتی پیدا نکرده است ولی به طور گسترده در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت تحقیقاتی در دست بررسی می‌باشد. در تحقیق حاضر این روش در مجتمع مس سرچشمه برای بازداشت کانی‌های مس در کنسانتره تجمعی مس مولیبدن به روش فلوتاسیون الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. در روش کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی فعل‌انفعالات و واکنش‌های اکسیداسیون احیاء در محیط پالپ کنترل به سمت دلخواه یعنی به سمت تشکیل مواد آبدوست یا آبران هدایت می‌گردد تا با رسوب این مواد بر روی سطح کانی‌های مورد نظر آنها را بازداشت یا شناور نمایند. (در حقیقت این مواد نقش کلکتور را به عهده می‌گیرند). کنترل پتانسیل در این روش با استفاده از الکترودهای کار و کمکی انجام می‌شود. خصوصیات الکترودهای کار که معمولاً پتانسیل روی آنها اعمال می‌گردد باید به گونه‌ای باشد که امکان نفوذ و گسترش جریان و در نتیجه پتانسیل در سراسر محیط پالپ فراهم گردد. مناسبترین الکترودها برای این کار از نظر جنس، الکترودهای فلزات نجیب و علی‌الخصوص پلاتین می‌باشد البته از الکترودهای گرافیتی هم می‌توان استفاده کرد. علی‌الخصوص اگر ملاحظات اقتصادی را در نظر بگیریم برای کار در مقیاس صنعتی الکترودهای گرافیتی ارجح‌ترند. برای افزایش مقدار جریان، شکل الکترودها باید صفحه‌ای باشد تا احتمال برخورد ذرات کانی با آن به حداکثر ممکن برسد. در این پژوهش از الکترودهای پلاتین و صفحات استیل و صفحات گرافیتی استفاده شده است. نتایج حاصل از آزمایش با هر یک از این الکترودها در جدول ۶-۶ و ۷-۶ و اشکال ۶-۶ و ۷-۶ درج شده است.

جدول ۶-۶- تاثیر جنس الکتروده بر بازداشت کانی‌های مس و بازیابی مولیبدن در حضور سولفید سدیم

شماره آزمایش	پتانسیل اعمالی	سولفید سدیم مصرفی نوع الکتروده	محصول	وزن (گرم)	عیار %					بازیابی %	
					Cu	Mo	CuO	Fe	Cu	Mo	
T060	-3.0v	6gr	F 6256	750.0	26.39	0.58	0.585	27.09	100.0	100.0	
			C 6257	64.9	20.74	0.78	6.50	21.98	96.15	7.02	

92.98	3.85	27.57	0.025	0.44	26.59	685.1	T 6258	صفحه گرافیتی		Eh= -452 pH=11.67
100.0	100.0	27.35	0.589	0.60	26.43	750.0	F 6259	6gr پلاتین تیغه ای	-3.0v	T061 Eh= -458 pH=11.45
15.87	79.80	27.61	2.99	0.74	25.42	117.9	C 6260			
84.13	20.20	27.30	0.141	0.48	26.93	632.1	T 6261			
100.0	100.0	27.37	0.574	0.53	26.60	750.0	F 6262	6gr صفحه استیل	-3.0v	T062 Eh= -512 pH=11.75
5.12	78.73	22.97	7.400	0.81	21.35	45.8	C 6263			
94.88	21.27	27.66	0.130	0.45	26.64	704.2	T 6264			
100.0	100.0	27.85	0.607	0.50	26.61	750.0	F 6265	6gr بدنه سلول رتور استاتور	-3.0v	T063 Eh= -572 pH=11.41
12.70	92.58	23.64	3.75	0.75	23.60	112.4	C 6266			
87.3	7.42	28.60	0.203	0.45	26.77	637.6	T 6267			

درصد جامد = ۲۰ - دور رتور = ۱۰۰۰ RPM - کف ساز = ۱۵ گرم بر تن MIBC - کلکتور مولیبدن = ۳۰ گرم بر تن گاز ویل - درجه حرارت پالپ = ۲۳°C - هوای مصرفی = نیتروژن - آهک = ۴ کیلوگرم بر تن



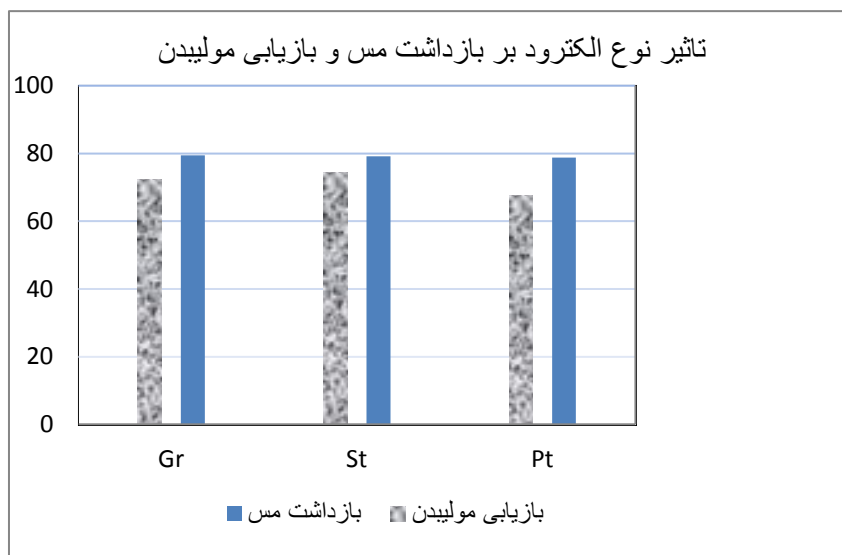
Gr=گرافیت، Pt=پلاتین، St=استیل، BS=رتور استاتور و بدنه سلول

شکل ۶-۶- تاثیر نوع الکترود بر بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در حضور سولفید سدیم

جدول ۶-۷- تاثیر جنس الکترود بر بازداشت کانی های مس و بازیابی مولیبدن در غیاب سولفید سدیم

شماره آزمایش	پتانسیل اعمالی	جنس و نوع الکترود	محصول	وزن (گرم)	عیار %				بازیابی %	
					Cu	Mo	CuO	Fe	Cu	Mo
T064 Eh= -55 pH=11.91	-3.0v	پلاتین تیغه ای	F 6268	750.0	26.67	0.623	0.52	28.12	100.0	100.0
			C 6269	170.8	24.84	1.850	0.58	27.19	21.21	67.63
			T 6270	579.2	27.01	0.261	0.56	26.97	78.79	32.37
T065 Eh= -46 pH=11.70	-3.0v	صفحه استیل	F 6271	750.0	26.82	0.575	0.52	27.42	100.0	100.0
			C 6272	188.8	22.28	1.70	0.59	24.78	20.91	74.42
			T 6273	561.2	27.01	0.196	0.57	26.47	79.09	25.58
T066 Eh= -75 pH=11.75	-3.0v	صفحه گرافیتی	F 6274	750.0	26.53	0.584	0.54	27.29	100.0	100.0
			C 6275	168.5	24.34	1.881	0.75	28.03	20.61	72.36
			T 6276	581.5	27.32	0.178	0.56	26.07	79.39	23.64

درصد جامد = ۲۰ - دور رتور = ۱۰۰۰ RPM - کف ساز = ۱۵ گرم بر تن MIBC - کلکتور مولیبدن = ۳۰ گرم بر تن گاز ویل - درجه حرارت پالپ = ۲۳°C - هوای مصرفی = نیتروژن - آهک = ۴ کیلوگرم بر تن



گرافیت=Gr، پلاتین=Pt، استیل=St

شکل ۶-۷- تأثیر نوع الکترود بر بازداشت مس و بازیابی مولیبدن در غیاب سولفید سدیم

نتایج مندرج در جداول ۶-۶ و ۶-۷ نشان می‌دهند که بازیابی مولیبدن و بازداشت مس با الکترودهای گرافیتی ارقام بالاتری را نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، در حضور سولفید سدیم بالاترین راندمان مربوط به الکترود گرافیتی است که در آزمایش با آن بازیابی مولیبدن ۹۶٪ و بازداشت مس ۹۳٪ بوده است. این اعداد برای الکترود پلاتین به ترتیب برابر ۸۰٪ و ۸۴٪ و برای الکترود استیلی به ترتیب برابر ۷۸٪ و ۹۴٪ بوده است. ذکر این نکته لازم است که پایین بودن راندمان الکترود پلاتین شاید به ابعاد آن مربوط باشد. چرا که ابعاد الکترود گرافیتی ۸×۱۰ سانتیمتر بوده و لی ابعاد الکترود پلاتین ۸×۸ میلیمتر بوده است. هرچند ممکن است استفاده از الکترودهای پلاتینی نتایج بهتر و قابل قبول‌تری را ارائه کنند ولی اگر ملاحظات اقتصادی را در نظر بگیریم الکترودهای گرافیتی با توجه به کارایی و قیمت نسبت به الکترودهای پلاتینی مناسبتر است. ایده استفاده از بدنه سلول و رتور نیز در آزمایشگاه مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج خوبی داشته است. ارقام مربوط به بازیابی مولیبدن و بازداشت مس با این شیوه به ترتیب ۹۲/۵۸٪ و ۸۷/۳٪ بوده است. این ایده در صنعتی کردن فرضیه فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی می‌تواند مد نظر قرار گیرد. در غیاب سولفید سدیم نتایج اندکی متفاوت است. اما باز هم راندمان الکترودهای گرافیتی بالاتر می‌باشد

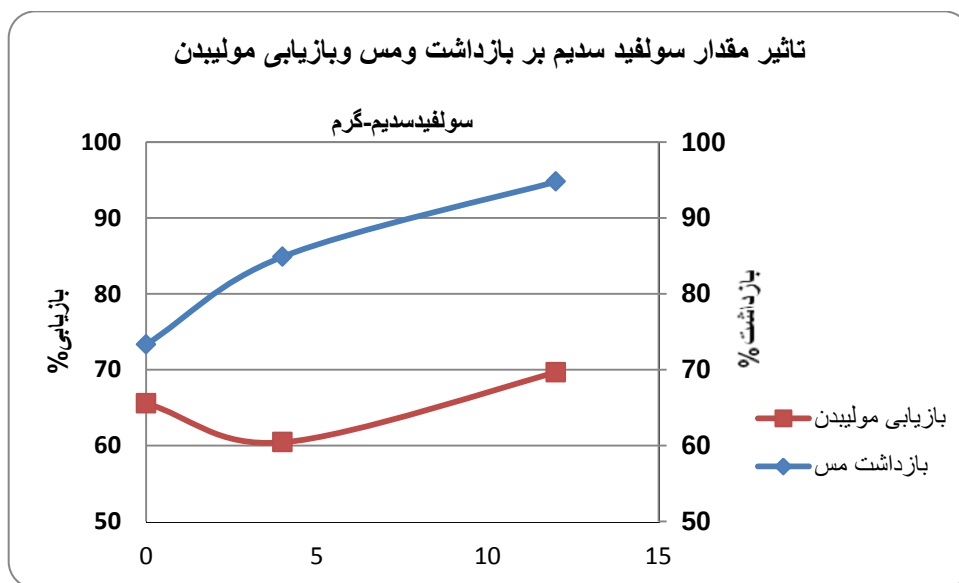
۶-۳-۶- بررسی اثر مقدار سولفید سدیم بر بازداشت کانی‌های مس

همانگونه که پیش از این عنوان گردید بازداشت کانی های مس در مدار فراوری مولیبدن در مجتمع سرچشمه به طور معمول با استفاده از سولفیدسديم انجام می شود. مصرف سولفید سديم در حال حاضر ۶۴ کیلوگرم (۶۴ سولفید سديم مایع با اکتیویته ۱۶ که برابر ۱۶ کیلوگرم سولفید سديم جامد با اکتیویته ۶۴ است) به ازاء هرتن خوراک ورودی می باشد. اعمال پتانسیل خارجی تاثیر بسیار زیادی بر مصرف سولفیدسديم داشته است. نتایج بررسی تاثیر پتانسیل خارجی بر مصرف سولفیدسديم در جدول ۸-۶ و شکل ۸-۶ درج شده است.

جدول ۸-۶- تاثیر حضور سولفیدسديم بر بازداشت کانی های مس و بازيابی مولیبدن

شماره آزمایش	پتانسیل اعمالی	سولفیدسديم مصرفی	محصول	وزن (گرم)	عیار %					بازيابی %	
					Cu	Mo	CuO	Fe		Cu	Mo
T041	-6.0v	بدون سولفید	F 6201	1000.0	28.71	0.622		26.78		100.0	100.0
Eh= -115			C 6202	239.46	31.98	1.703	0.65	24.61		26.67	65.56
pH=12.49			T 6203	760.54	27.67	0.282	0.67	26.90		73.33	34.44
T042	-6.0v	بدون سولفید	F 6204	1000.0	28.24	0.594	-	26.61		100.0	100.0
Eh= -95			C 6205	341.2	31.70	1.255	0.58	25.56		38.30	72.09
pH=12.00			T 6206	658.8	26.39	0.252	0.64	26.96		61.70	27.91
T043	-6.0v	12gr	F 6207	1000.0	28.57	0.601	-	26.59		100.0	100.0
Eh= -534			C 6208	60.0	29.57	6.93	0.72	21.80		6.27	69.66
pH=12.19			T 6209	940.0	28.49	0.194	0.63	27.07		93.73	30.34
T044	-6.0v	4gr	F 6210	1000.0	28.25	0.576	-	26.79		100.0	100.0
Eh= -327			C 6211	150.0	29.10	2.321	0.67	25.55		15.09	60.44
pH=11.87			T 6212	850.0	28.22	0.268	0.54	26.48		84.91	39.56

درصد جامد = ۲۰- دور رتور = ۱۰۰۰ RPM - کف ساز = ۱۵ گرم بر تن MIBC - کلکتور مولیبدن = ۳۰ گرم بر تن گاز ویل - درجه حرارت پالپ = ۲۲°C - هوای مصرفی = نیتروژن - آهک = ۴ کیلوگرم بر تن



شکل ۸-۶- تاثیر مقدار سولفید سديم بر بازداشت مس و بازيابی مولیبدن

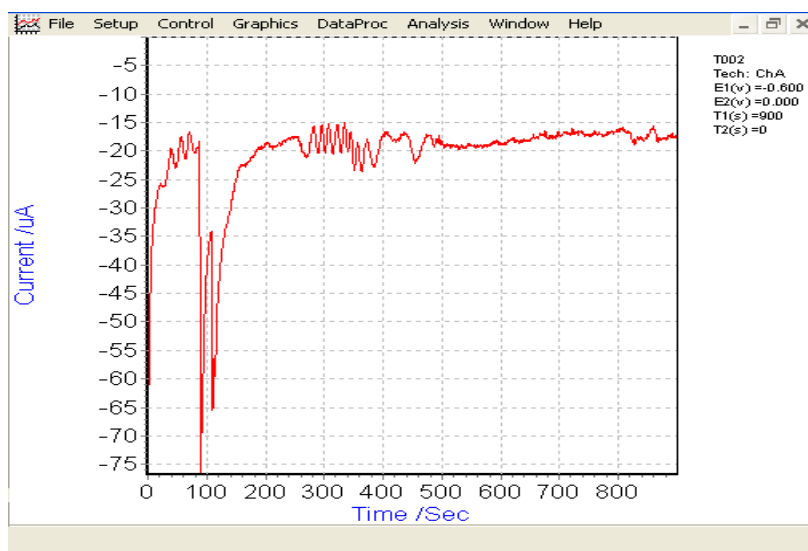
همانگونه که مشاهده می گردد با اعمال پتانسیل ۶/۰- ولت بر روی الکترود کار در حضور سولفیدسديم با مقدار ۲۵٪ مصرف کارخانه به نتایج رضایت بخشی منجر شده است. در حقیقت با اعمال پتانسیل خارجی مصرف سولفیدسديم تا ۲۵٪ مصرف کارخانه کاهش داده شده است. البته لازم به توضیح است که این نتایج اولیه و در

مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد. برای بهینه کردن نتایج و به مقیاس رسانی در مقیاس صنعتی نیاز به مطالعات بیشتر دارد. همانگونه که ملاحظه می‌گردد هرچند در آزمایش T041 با اعمال پتانسیل ۶/۰- ولت بر روی الکتروود- کار بدون حضور سولفیدسديم بازيايی موليبدن در کنسانتره بالای ۶۵٪ بوده و کانی‌های مس تا حدود ۷۴٪ بازداشت شده‌اند ولی با اضافه کردن مقدار کمی سولفیدسديم (تأحد کمتر از ۲۵٪ مصرف مدار فرآوری) نتایج تغییر کرده و بازيايی موليبدن به حدود ۷۰٪ رسیده و کانی‌های مس هم تا حد ۹۵٪ بازداشت شده‌اند. البته این به این معنا نیست که امکان حذف ۱۰۰٪ موادشیمیایی وجود ندارد چون در آزمایش‌های بعدی با تغییر شرایط آزمایش مصرف سولفیدسديم تا حدود بسیار زیادی کاهش داده شده است. برای مثال در آزمایش T044 با مصرف ۴ گرم سولفیدسديم (برابر ۶/۵٪ مصرف مدار فرآوری) بازيايی موليبدن حدود ۶۰٪ بوده و کانی‌های مس هم حدود ۸۵٪ بازداشت شده‌اند.

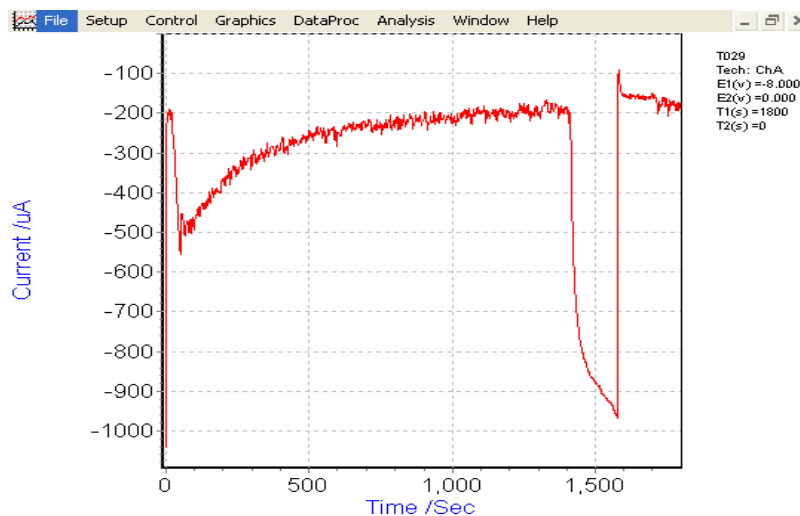
۴-۶- تفسیر منحنی‌های آمپرمتري

همانگونه که پیش از این عنوان شد، در این تحقیق برای بازداشت کانی‌های مس از کنسانتره تجمعی مس موليبدن از فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با روش اعمال پتانسیل خارجی استفاده گردیده است. برای آنکه مقدار پتانسیل در طول آزمایش ثابت بماند، از روش آمپرمتري استفاده شده است. در این روش یک پتانسیل ثابت بر روی الکتروود کار که با الکتروود کمکی یا نشانگر یک مدار بسته را تشکیل می‌دهند، اعمال می‌گردد. با این کار، روند و نوع واکنش‌ها در جهت تشکیل موادی هدایت می‌شوند، که با نشستن بر روی سطح کانی‌های مس باعث آبرانی و نهایتاً بازداشت آنها در سلول فلوتاسیون الکتروشیمیایی می‌گردد. با توجه به اینکه پتانسیل اعمالی دارای یک مقدار ثابت می‌باشد با تغییر مقاومت الکتریکی محیط پالپ، (برای مثال با افزایش مقداری نمک به محیط پالپ) جریان تغییر می‌کند. بنابراین تغییرات جریان نسبت به زمان می‌تواند نشانگر نوع واکنش‌های اکسیداسیون احیایی باشد که در محیط پالپ اتفاق می‌افتد. در طی آزمایش-های انجام شده منحنی‌های تغییرات جریان نسبت به زمان ترسیم شده است. (این کار به صورت خودکار توسط نرم افزار انجام می‌شود). اشکال ۶-۹ تا ۶-۱۱ تعدادی از این نمودارها را نشان می‌دهد. همانگونه که در این منحنی‌ها مشاهده می‌شود روند نزولی و پیک‌های جریان بیانگر واکنش‌های اکسیدی یا احیایی می‌باشد در زمان‌هایی که تغییرات جریان نسبت به زمان ثابت است و منحنی به صورت یک خط صاف می‌باشد، نشان-دهنده تعادل الکتروشیمیایی در محیط پالپ است. برای نمونه منحنی آمپرمتري مربوط به آزمایش T029 که در شکل ۶-۱۰ نشان داده شده است، مورد تفسیر و بررسی قرار می‌گیرد. همانگونه که در این منحنی مشاهده می‌گردد، پس از اعمال پتانسیل بر روی الکتروود کار و برقراری جریان در مدار یک پیک افزایشی جریان مشاهده می‌شود که نشان دهنده این است که در این لحظه تبادل الکترون بین سطح الکتروود با محیط فرآیند دارای نرخ بسیار بالایی می‌باشد. در حقیقت مثل روشن شدن یک موتور الکتریکی است که در لحظه راه

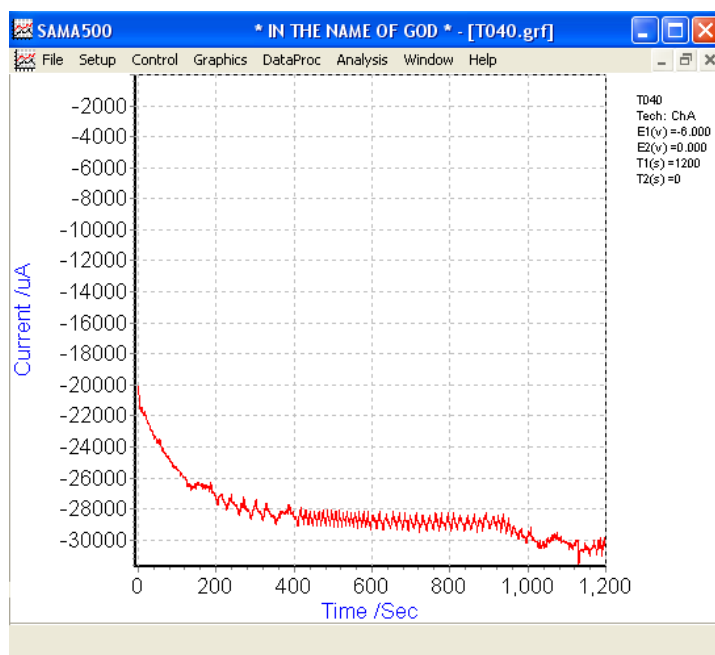
اندازی بیشترین جریان را از مدار می‌گیرد. این پیک و افزایش ناگهانی تا رسیدن جریان به سطح حدود ۲۰۰- میلی‌آمپر ادامه می‌یابد. بخش اعظم کانی‌هایی که باید اکسید شوند در این مرحله اکسید می‌شوند. پس از آن یک کاهش تا سطح ۵۰۰- میلی‌آمپر مشاهده می‌شود که مربوط به افزایش مواد شیمیایی به محیط فرآیند می‌باشد. سپس جریان به آرامی افزایش می‌یابد تا به یک سطح ثابت می‌رسد. در این حالت می‌توان گفت سیستم به یک تعادل الکتروشیمیایی رسیده است. پیک‌های جزئی مربوط به برخورد مداوم ذرات با سطح الکتروود می‌باشد. پیک ناگهانی که در زمان حدود ۱۳۰۰ ثانیه مشاهده می‌شود مربوط به قطع ناگهانی نیتروژن و برهم خوردن تعادل الکتروشیمیایی محیط فرآیند می‌باشد. (مجموعه این منحنی‌ها در پیوست گزارش آورده شده است).



شکل ۶-۹- منحنی آمپرمتری آزمایش T002



شکل ۶-۱۰- منحنی آمپرمتری آزمایش T029



شکل ۶-۱۱- منحنی آمپرمتري آزمایش T040

۶-۵- چرایی فرآیندها و تحلیل نتایج حاصل از مطالعات تجربی و عملی

چنانچه ملاحظه می‌گردد یک سیستم فلوتاسیون الکتروشیمیایی بسیار حساس است و از عوامل بیرونی و داخلی تاثیر می‌پذیرد. این حساسیت و تاثیرپذیری زمانی که نمونه مورد مطالعه یک کانسنگ چندفلزی می‌باشد بیشتر بوده و کنترل فرآیند را بسیار پیچیده تر می‌نماید. پارامترهایی که در یک سیستم فلوتاسیون معمولی مورد توجه نبوده یا کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد، ممکن است در یک سیستم فلوتاسیون الکتروشیمیایی بسیار تاثیر گذار باشد. چرایی آبران شدن یا آبگریز شدن کانی‌های سولفیدی علی‌الخصوص کانی‌های مس (موضوع مطالعه کاربردی این تحقیق) در تحقیقات و مطالعات پژوهشگران منعکس شده‌است. برای مثال محققان زیادی گزارش کرده‌اند که پلی‌سولفیدهای فلزی و گوگرد عنصری عامل اصلی شناور پذیری خودالقای کانی‌های سولفیدی از جمله کالکوپیریت می‌باشند. (پترز^{۱۲۹}، ۱۹۷۶، گاردنر و وودز^{۱۳۰}، ۱۹۷۹، لوترال و یون^{۱۳۱} ۱۹۸۴) عده‌ای دیگر سولفیدهای ناقص فلزی و سولفیدهای غنی از فلز را عامل شناوری خودالقای کانی‌های سولفیدی معرفی می‌کنند. (باکلی و وودز^{۱۳۲}، ۱۹۸۴). ماجیما و تاکادا گزارش کرده‌اند که یک یا همه واکنش‌های زیر می‌تواند باعث آبدوستی و در نتیجه بازداشت کانی‌های سولفیدی شوند (ماجیما و تاکادا^{۱۳۳}، ۱۹۶۸)

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| (۱) جلوگیری از احیاء کاتدی اکسیژن | (۲) جلوگیری از اکسیداسیون آندی کلکتور |
| (۳) اکسیداسیون بیش از حد کانی | (۴) تشکیل افزایش گونه‌های سطحی |

¹²⁹ Peters

¹³⁰ Gardner and woods

¹³¹ Lutteral and Yoon

¹³² Bukly and woods

¹³³ Majima and Takada

نتایج حاصل از مطالعات تجربی و عملی، همچنین چرایی فرآیندها و تحلیل نتایج به‌طور خلاصه در زیر آورده شده است.

۱- کانی‌های سولفیدی عموماً نیمه هادی هستند، به همین دلیل در محیط فلوتاسیون هم به عنوان الکترون-دهنده و به عنوان الکترون‌گیرنده وارد واکنش می‌شوند. این کانی‌ها به صورت انفرادی در محیط دارای رفتاری قابل پیش‌بینی هستند. یعنی می‌توان با توجه به شرایط الکتروشیمیایی محیط فلوتاسیون پیش‌بینی کرد که آن کانی در چه وضعیتی قرار دارد. در حال اکسیدشدن است یا دارد احیاء می‌شود. با ورود حتی یک کانی سولفیدی دیگر این شرایط دیگر برقرار نخواهد بود. پتانسیل استراحت، پتانسیل شروع اکسیداسیون و رفتار الکتروشیمیایی هر دو کانی موجود در محیط تغییر خواهد کرد. بنابراین درشرایطی که چندین کانی سولفیدی همراه با کانی‌های اکسیدی محلول و غیرمحلول در محیط فلوتاسیون وجود دارند، شرایط و واکنش‌های در حال انجام به مراتب پیچیده تر خواهد بود.

۲- فلوتاسیون بدون مواد شیمیایی کانی‌های مس بر اساس مقادیر پتانسیل اکسیداسیون/احیاء شروع اکسیداسیون آنها امکانپذیر است. اگر چه استفاده از نتایج حاصل از آزمایش با کانی‌های خالص برای فلوتاسیون کانی‌های مخلوط در مقیاس صنعتی به دلایل زیر بسیار مشکل است:

(الف) اثر گالوانیک ذرات کانی‌های مختلف بر هم در محیط پالپ

(ب) اثر گالوانیک ذرات کانیها با بار خرد کننده در آسیا

(ج) فعل انفعال دوگانه اثر آهن

(د) تاثیر سایر یون‌های فلزی که در اثر فرسایش بار خرد کننده ایجاد می‌شود

(ه) اکسیداسیون و حلالیت کانی‌های سولفیدی و غیر سولفیدی

۳- مقدار پتانسیل شروع اکسیداسیون سطح تازه کانی‌ها در زمان آسیا کردن در اکسیداسیون متناظر با مقدار پتانسیل تبدیل سولفید به محصولات نهایی حاصل از اکسیداسیون را می‌توان با استفاده از معادله مربوط به فعل انفعال محاسبه نمود (آبراموف، ۲۰۰۵). نتیجه این محاسبات، اکسیداسیون گوگرد کانی به یونهای نظیر SO_4^{2-} و $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ و گوگرد عنصری می‌باشد

۴- در مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه کانی‌های مولیبدن از کانی‌های عمدتاً سولفیدی مس جدا می‌گردد. در این مدار کانی‌های مس بازداشت و مولیبدن شناور می‌شود. اندرکنش کانی‌های سولفیدی بر هم در فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این روش اعمال پتانسیل خارجی بر روی الکتروودکار که در داخل پالپ قرار گرفته است اعمال می‌گردد. الکتروود کار با الکتروود کمکی که در داخل ظرف الکتروولیت قرار دارد، همراه با دستگاه پتانسیواستات یک مدار بسته را می‌سازند. فضای بین الکتروود کار و الکتروود کمکی را دو محیط پالپ و الکتروولیت تشکیل می‌دهد که توسط یک غشای تراوای یونی به هم ارتباط پیدا می‌کنند. مقاومت الکتریکی محیط پالپ باعث کاهش ضریب نفوذ جریان

می‌شود. این مسئله خود باعث می‌شود که پتانسیل محیط پالپ کمتر از پتانسیل اعمال شده بر روی الکتروودکار باشد. برای مثال در پالپی با غلظت ۲۰٪ جامد (نمونه اخذ شده از بار ورودی به مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه) در pH نسبتاً قلیایی (بین ۱۰ تا ۱۲) پتانسیل پالپ حاصل از اعمال ۳/۰- ولت بر روی الکتروودکار حدود ۱۰۰- میلی‌ولت می‌باشد. البته این پتانسیل برای انجام یک فرآیند فلوتاسیون بدون کلکتور (در این مطالعات بدون بازداشت کننده) موفق بر روی نمونه مورد مطالعه مناسب می‌باشد و باعث بازداشت کانی‌های مس علی‌الخصوص کالکوپیریت می‌گردد. در نهایت می‌توان امیدوار بود، با توجه به وابستگی مستقیم پتانسیل پالپ به pH با کنترل ترکیبی پتانسیل خارجی (یا پتانسیل پالپ) و pH بتوان فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون مواد شیمیایی را انجام داد. جابجایی پتانسیل پالپ از حدود ۲۵۰- میلی‌ولت در حالتیکه فقط کانی کالکوپیریت در محیط فلوتاسیون وجود دارد، به عدد ۵۵۰- تا ۶۵۰- میلی‌ولت یکی از اثرات بسیار مهم وجود سایر کانی‌های سولفیدی مس در فرآیند بازداشت کالکوپیریت در مدار فرآوری مولیبدن می‌باشد. (این مطلب بر اساس مطالعات میدانی نگارنده در مدار فرآوری مولیبدن یعنی اندازه‌گیری پتانسیل پالپ در بخش‌های مختلف مدار و مقایسه این اندازه‌گیری‌ها با مقادیر موجود در مقالات و گزارش‌ها بدست آمده است.) در شرایطی که فقط تک-کانی کالکوپیریت در محیط فلوتاسیون حضور دارد، در pH‌های قلیایی، کالکوپیریت به عنوان آند عمل کرده به محیط الکترون می‌دهد و اکسید می‌شود. در حالیکه در همین شرایط چنانچه کالکوسیت در محیط حضور داشته باشد، کالکوپیریت به عنوان کاتد عمل کرده باعث اکسید شدن کالکوسیت می‌شود. در همین حالت چنانچه پیریت هم در محیط حضور داشته باشد. سیستم کاملاً تغییر خواهد کرد. بر اساس کاهش احتمال اکسیداسیون مس، آهن و سایر کانی‌های سولفیدی می‌توان آنها را به صورت خطی مرتب نمود. آهن، پیروتیت (پنتلاندیت، هیزلواریت)، میلریت، مارکازیت، پیریت، اسفالریت، گالن، کالکوپیریت، کولیت، برنیت، کالکوسیت و مس در این رده‌بندی به ترتیب جای می‌گیرند. این مرتب‌سازی که براساس نتایج مطالعات بوچروف^{۱۳۴} و ریسکین^{۱۳۵} در ۱۹۹۳ بدست آمده است نشان می‌دهد که نرخ اکسیداسیون آهن سایش یافته در آسیا خیلی زیاد و بیشتر از پیریت و در نقطه مقابل کانی‌های ثانویه مس، کالکوسیت و برنیت کمتر از پیریت می‌باشد.

مطالعات کانی‌شناسی محصولات آزمایش بر روی نمونه‌های چندفلزی حاوی کانی‌های مس اخذ شده از مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه نشان دهنده این است که در پتانسیل‌های شدت منفی، کالکوپیریت بازداشت می‌شود ولی دیگر کانی‌های مس از مولیبدن دنباله‌روی داشته و وارد کنسانتره مولیبدن می‌گردد. این به این معنی است که در این محدوده پتانسیل با آنکه کانی کالکوپیریت اکسید و بازداشت شده است ولی سایر کانی‌های مس اکسید نشده و به صورت سولفور باقی مانده و همراه با مولیبدنیت شناور شده‌اند. به همین دلیل با آنکه در بعضی از آزمایش‌ها بازیابی کالکوپیریت در باطله فلوتاسیون الکتروشیمیایی بالاتر از ۹۴٪ می‌باشد، ولی عیار مس در-

¹³⁴ Bocherov

¹³⁵ Riskin

کنسانتره مولیبدن بالا است. در حقیقت در این شرایط کانی کالکوپیریت به عنوان کاتد عمل کرده الکترون گرفته احیاء شده است و سایر کانی های مس به عنوان منبع الکترون، نقش آند را به عهده گرفته اند. لازم به تذکر است که درصد کانی های تشکیل دهنده از روی مطالعات کانی شناسی و درصد عنصر مس از روی آنالیز شیمیایی بدست آمده است. یک آزمایش ایده آل، آزمایش T012 می باشد. در این آزمایش که بدون مواد شیمیایی (یعنی سولفید سدیم) انجام شده است در محیطی با پتانسیل پالپ ۷۹- میلی ولت و pH ۱۱/۹۷ انجام شده است. در این آزمایش پتانسیل اعمالی روی الکتروود کار ۵/۰- ولت بوده است. بدنه سلول به عنوان الکتروود کار و استاتور هم به عنوان الکتروود کمکی در نظر گرفته شده بود.

جدول ۶-۹- کانی شناسی خوراک آزمایش T012

نوع کانی	ترکیب	وضعیت	% وزنی	نوع کانی	ترکیب	وضعیت	% وزنی
کالکوسیت CC	Cu ₂ S	CC/آزاد	3,788	پیریت	FeS ₂	PY/آزاد	17.974
		CC/CV	0,978			PY/LOCK	2.719
		CC/CP	0,367			PY/POLY	1.464
		CC/PY	0.244			PY/کل	22.167
	CC/درگیر	CC/G	0,000	مولیبدنیت	MoS ₂	کل	0.946
		CC/درگیر	0,489			کل	0.000
		CC.کل	5,865			کل	0.000
کولیت CV	CuS	CV.آزاد	1,231	هماتیت	Fe ₂ O ₃	کل	0.000
		CV/CC	0,820	مگنتیت	Fe ₃ O ₄	کل	0.000
		CV/CP	2.871	جمع کل کانی های فلزی			85.262
		CV/PY	0.000	جمع کل کانی های غیر فلزی			13,528
		CV/G	0,000	جمع کل کانی های اکسیدی			1.211
		CV/درگیر	0.513	عیار سنجی نمونه			
		CV.کل	5.435	Cu%	CuO%	Fe%	Mo%
کلکوپیریت CP	CuFeS ₂	CP,آزاد	42.247	26.98	0.69	25.38	0.567
		CP/CC	0.916	وضعیت کانی شناسی نمونه			
		CP/CV	2.658	درصد CuO/Cu			2.56
		CP/PY	0.000	درجه آزادی کالکوسیت			87.50
		CP/G	0.550	درجه آزادی کولیت			90.57
		CP/درگیر	3.116	درجه آزادی کلکوپیریت			92.59
		CP.کل	49.487	درجه آزادی پیریت			81.13
مس طبیعی	Cu	کل	0.000	درصد کلکوپیریت			79.63
بورنیت	Cu ₅ FeS ₄	کل	1.362	نسبت CC/CP			0.12

همانگونه که در جداول ذیل مشاهده می شود، در این آزمایش بازیابی مس در باطله بالای ۹۴٪ است. در حقیقت ۹۴/۱۲٪ از کانی‌های مس بازداشت شده و وارد کنسانتره نشده‌اند. از این مقدار ۵۲/۴۲٪ کالکوپیریت می‌باشد. این در حالی است که کل کانی‌های مس در باطله مجموعاً ۶۲/۹۱ می‌باشد. به این ترتیب ۸۳/۳۲ کانی‌های مس موجود در باطله کالکوپیریت می‌باشد. جداول ۶-۹ تا ۶-۱۲ مربوط به این آزمایش می‌باشد جداول ۶-۱۳ تا ۶-۱۵ محاسبات مربوط به بازیابی مولیبدنیت، مس و همچنین کالکوپیریت را در برخی از آزمایش‌ها نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان‌دهنده این است که در اغلب موارد بخش اعظم کالکوپیریت موجود در نمونه بازداشت شده و راهی باطله شده‌است.

جدول ۶-۱۰- کانی شناسی کنسانتره آزمایش T012

نوع کانی	ترکیب	وضعیت	% وزنی	نوع کانی	ترکیب	وضعیت	% وزنی
کالکوسیت CC	Cu ₂ S	CC. آزاد	5.071	پیریت	FeS ₂	PY آزاد	13.329
		CC/CV	2.909			PY/LOCK	2.753
		CC/CP	0.746			PY/POLY	2.003
		CC/PY	0.298			PY کل	18.085
		CC/G	0.000			کل	3.301
کولیت CV	CuS	CC/درگیر	1.342	لیمونیت	FeO ₂ H	کل	0.000
		CC. کل	10.367	اسفالریت	ZnS	کل	0.000
		CV. آزاد	1.690	هماتیت	Fe ₂ O ₃	کل	0.000
		CV/CC	3.380	مگنتیت	Fe ₃ O ₄	کل	0.000
		CV/CP	0.626	جمع کل کانی های فلزی			84.674
		CV/PY	0.188	جمع کل کانی های غیر فلزی			14.046
		CV/G	0.000	جمع کل کانی های اکسیدی			1.281
		CV/درگیر	0.563	عیار سنجی نمونه			
		CV. کل	6.447	Cu %	CuO %	Fe %	Mo %
		CP, آزاد	41.839	0.73	29.62	1.979	22.31
کلکوپیریت CP	CuFeS ₂	CP/CC	0.895	وضعیت کانی شناسی نمونه			
		CP/CV	0.895	درصد CuO/Cu			2.46
		CP/PY	0.168	درجه آزادی کالکوسیت			84.17
		CP/G	0.671	درجه آزادی کولیت			88.35
		CP/درگیر	1.175	درجه آزادی کلکوپیریت			95.59
		CP. کل	45.643	درجه آزادی پیریت			73.70
مس طبیعی	Cu	کل	0.000	درصد کلکوپیریت			72.12
بورنیت	Cu ₅ FeS ₄	کل	0.831	نسبت CC/CP			0.23

جدول ۶-۱۱- کانی شناسی باطله آزمایش T012

نوع کانی	ترکیب	وضعیت	% وزنی	نوع کانی	ترکیب	وضعیت	% وزنی
کالکوسیت CC	Cu ₂ S	CC. آزاد	۱.۲۴۶	پیریت	FeS ₂	PY آزاد	۱۷.۵۶۷
		CC/CV	۱.۹۳۷			PY/LOCK	۳.۷۳۸
		CC/CP	۱.۱۰۷			PY/POLY	۰.۰۰۰
		CC/PY	۰.۰۰۰			کل PY	۲۱.۳۰۴
		CC/G	۰.۰۰۰	مولیبدنیت	MoS ₂	کل	۰.۶۱۱
کولیت CV	CuS	CC/درگیر	۰.۰۰۰	لیمونیت	FeO ₂ H	کل	۰.۰۰۰
		CC. کل	۴.۲۹۰	اسفالریت	ZnS	کل	۰.۰۰۰
		CV. آزاد	۲.۰۹۱	هماتیت	Fe ₂ O ₃	کل	۰.۰۰۰
		CV/CC	۰.۹۲۹	مگنتیت	Fe ₃ O ₄	کل	۰.۰۰۰
		CV/CP	۲.۶۷۱	جمع کل کانی های فلزی			۸۴.۸۲۶
		CV/PY	۰.۰۰۰	جمع کل کانی های غیر فلزی			۱۳.۸۵۸
		CV/G	۰.۰۰۰	جمع کل کانی های اکسیدی			۱.۳۱۶
		CV/درگیر	۰.۰۰۰	عیار سنجی نمونه			
		CV. کل	۵.۶۹۱	Mo %	Fe %	CuO %	Cu %
			۴۶.۰۸۵	۰.۳۶۶	۲۵.۸۷	۰.۷۵	۲۶.۴۳
کلکوپیریت CP	CuFeS ₂	CP, آزاد	۰.۲۰۸	وضعیت کانی شناسی نمونه			
		CP/CC	۱.۳۴۹	درصد CuO/Cu			۲.۸۴
		CP/CV	۲.۲۸۳	درجه آزادی کالکوسیت			۱۰۰.۰۰
		CP/PY	۲.۴۹۱	درجه آزادی کولیت			۱۰۰.۰۰
		CP/G	۰.۰۰۰	درجه آزادی کلکوپیریت			۹۰.۸۹
		CP/درگیر	۵۲.۴۱۶	درجه آزادی پیریت			۸۲.۴۶
		CP. کل	۰.۰۰۰	درصد کلکوپیریت			۸۳.۳۲
مس طبیعی	Cu	کل	۰.۰۰۰				

آزمایش T012 پتانسیل اعمالی: 5.0v- سولفید سدیم: 12 gr pH= 11.97 Eh= -79

بورنیت	Cu ₅ FeS ₄	کل	۰.۵۱۴	نسبت CC/CP	۰.۰۸
--------	----------------------------------	----	-------	------------	------

جدول
۱۲-

محصولات	وزن گرم	Cu%	Mo%	CP	%R.Cu	%R.Mo	%R.CP
خوراک	1500.0	26.98	0.567	49.478	100.0	100.0	100.0
کنسانتره	181.4	29.92	1.731	48.733	14.0	37.0	10.0
باطله	1318.6	26.55	0.402	52.499	86.0	63.0	90.0

۶-

محاسبات متالورژیکی مربوط به آزمایش T012

جدول ۶-۱۳- بازداشت کالکوپیریت در پتانسیل ۶/۰+ ولت در غیاب سولفید

موازنه متالورژیکی آزمایش T068 با استفاده از نرم افزار موازن					
جریان	اندازه گیری شده	محاسبه شده	درصد خطا	تصحیح پیشنهادی	بازیابی
Cu% (مس)					
خوراک	28.22	۲۸.۰۷	۰.۰۰۰۱	۰.۱۵	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	27.80	۲۷.۸۱	۰.۰۰۰۱	-۰.۰۱	۶.۲۴
باطله	27.95	۲۸.۰۹	۰.۰۰۰۱	-۰.۱۴	۹۳.۷۶
Mo% (مولیبدن)					
خوراک	0.618	۰.۶۲	۰.۰۰۰۱	۰.۰۰	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	6.84	۶.۸۲	۰.۰۰۰۱	۰.۰۲	۶۹.۵۶
باطله	0.201	۰.۲۰	۰.۰۰۰۱	۰.۰۰	۳۰.۴۴
CP% (کالکوپیریت)					
خوراک	۵۵.۳۹	۵۹.۰۷	۰.۰۰۰۱	-۳.۶۸	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	۳۱.۲۶	۳۱.۱۹	۰.۰۰۰۱	۰.۰۷	۳.۳۳
باطله	۶۵.۸۱	۶۰.۹۴	۰.۰۰۰۱	۸۷.۰۴	۹۶.۶۷

جدول ۶-۱۴- بازداشت کالکوپیریت در پتانسیل ۳/۰- ولت در غیاب سولفید

موازنه متالورژیکی آزمایش T06 با استفاده از نرم افزار موازن					
جریان	اندازه گیری شده	محاسبه شده	درصد خطا	تصحیح پیشنهادی	بازیابی
Cu% (مس)					

خوراک	۲۷.۲۹	۲۶.۷۷	۰.۰۰۰۱	۰.۵۲	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	۲۸.۰۳	۲۸.۱۳	۰.۰۰۰۱	-۰.۱۰	۲۰.۰۱
باطله	۲۶.۷	۲۶.۴۵	۰.۰۰۰۱	-۰.۳۸	۷۹.۹۹
Mo% (مولیبیدن)					
خوراک	۰.۵۸۴	۰.۵۹	۰.۰۰۰۱	-۰.۰۱	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	۱.۸۸۱	۱.۸۸	۰.۰۰۰۱	۰.۰۰	۶۱.۰۵
باطله	۰.۲۸۲	۰.۲۸	۰.۰۰۰۱	۰.۰۰	۳۸.۹۵
CP% (کالکوپیریت)					
خوراک	۵۰.۵۷	۵۲.۷۶	۰.۰۰۰۱	-۲.۱۹	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	۴۷.۲۱	۴۶.۹۶	۰.۰۰۰۱	۰.۳۸	۱۶.۹۰
باطله	۵۶.۳۶	۵۴.۱۵	۰.۰۰۰۱	۲.۲۱	۸۳.۱۰

جدول ۶-۱۵- بازداشت کالکوپیریت در پتانسیل ۳/۰- ولت در حضور سولفید

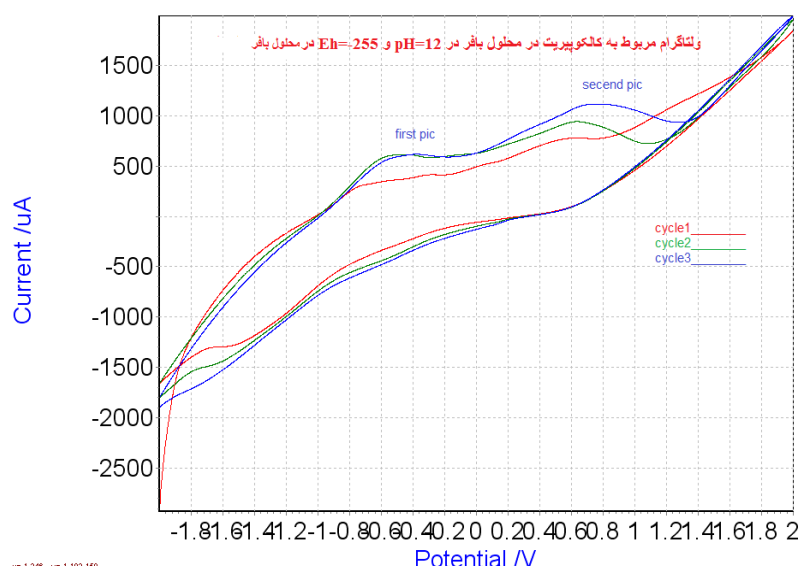
موازنه متالوژیکی آزمایش T06 با استفاده از نرم افزار موازن					
جریان	اندازه گیری شده	محاسبه شده	درصد خطا	تصحیح پیشنهادی	بازیابی
Cu% (مس)					
خوراک	۲۷.۰۹	۲۶.۹۳	۰.۰۰۰۱	۰.۱۶	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	۲۱.۹۸	۲۱.۹۹	۰.۰۰۰۱	-۰.۰۱	۵.۴۰
باطله	۲۷.۱۳	۲۷.۲۶	۰.۰۰۰۱	-۰.۱۵	۹۴.۶۰
Mo% (مولیبیدن)					
خوراک	۰.۵۹۵	۰.۵۹	۰.۰۰۰۱	-۰.۰۱	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	۶.۵۰	۶.۴۹	۰.۰۰۰۱	۰.۰۱	۷۳.۳۸
باطله	۰.۱۶۷	۰.۱۷	۰.۰۰۰۱	۰.۰۰	۲۶.۶۲
CP% (کالکوپیریت)					
خوراک	۴۹.۶۷	۵۱.۸۵	۰.۰۰۰۱	-۲.۱۸	۱۰۰.۰۰
کنسانتره	۳۸.۵۴	۳۸.۴۵	۰.۰۰۰۱	۰.۰۹	۴.۹۱
باطله	۵۵.۳۲	۵۲.۸۰	۰.۰۰۰۱	۲.۵۲	۹۵.۰۹

۶-۶- نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای

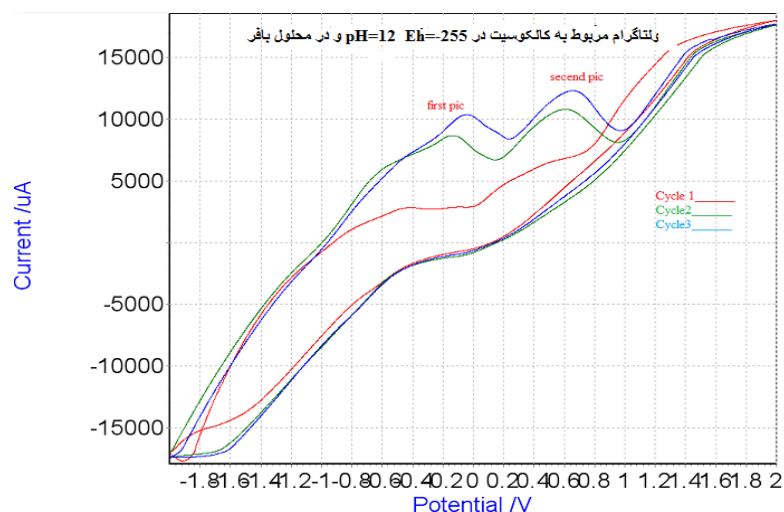
۶-۶-۱- نتایج آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای بر روی تک‌کانی‌ها

قبل از انجام آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای لازم بود که الکترودهایی از جنس کانی‌ها و نمونه‌های مورد نظر تهیه گردد. برای این منظور با استفاده از تک کانی‌های کالکوپریت و کالکوسیت، همچنین از محصولات فرایند فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی که نتایج بهتری داشته است، با استفاده پودر کربنی الکترودهایی تهیه شده است. آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای در آزمایشگاه الکتروشیمی دانشکده شیمی دانشگاه یزد انجام شده است.

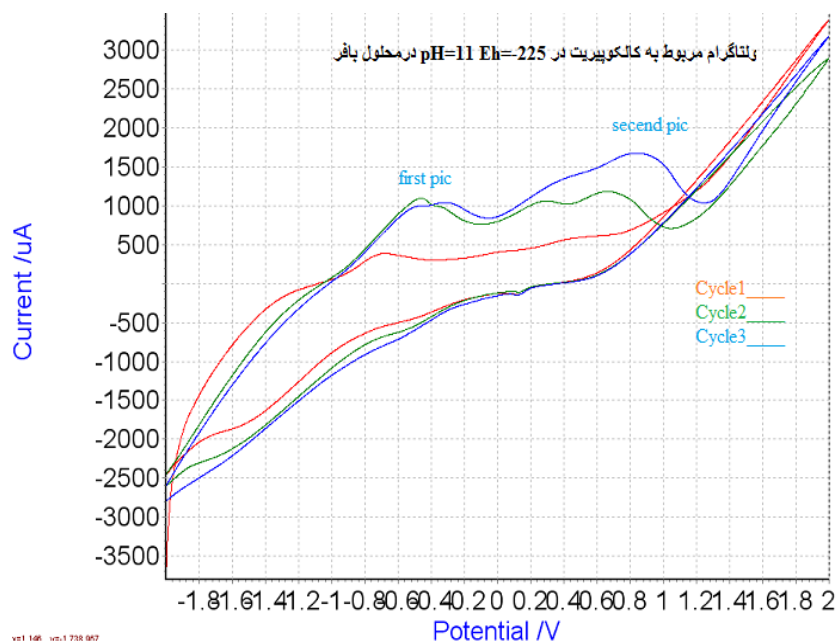
برای انجام آزمایش نخست شرایط آزمایش فلوتاسیون الکتروشیمیایی بازسازی شده است. سپس با سیستم سه الکترودی متشکل از یک الکتروود مرجع (Ag/AgCl)، یک الکتروود کمکی از جنس گرافیت و یک الکتروود کار از جنس کانی، آزمایش‌ها انجام گردید. آزمایش‌ها در دو حالت یکی در محیط محلول بافر و یکی در محیط پالپ انجام شده، ولتاگرام‌های مربوطه با هم مقایسه شده است. آزمایش‌ها در دامنه پتانسیل اعمالی -2 تا $+2$ ولت و دامنه روبش 100 میلی‌ولت بر ثانیه و تعداد 3 سیکل در هر آزمایش انجام شده است. در هر حالت آزمایش‌ها در دو شرایط انجام شده است. در سری اول، محیطی با $\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-255$ میلی‌ولت آماده گردید. سری دوم آزمایش‌ها در $\text{pH}=11$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-225$ میلی‌ولت انجام شد. ولتاگرام‌های مربوطه در شکل‌های $6-12$ تا $6-18$ آورده شده است. ولتاگرام نشان داده شده در شکل $6-12$ مربوط به کالکوپریت خالص می‌باشد. سیکل اول در این ولتاگرام مربوط به سطح کانی است و چون هنوز لایه انتشار به حدی نرسیده است که منجر به پیک شود، سطح آن نسبتاً صاف است. بخش بالایی یعنی منحنی رفت مربوط به شرایط اکسیدی و بخش پایینی یعنی منحنی برگشت مربوط به شرایط احیایی می‌باشد سیکل دوم اختلاف جریان قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با سیکل اول نشان می‌دهد افزایش جریان در ولتامتری چرخه‌ای معمولاً نشان دهنده جذب سطحی است بنابراین این سیکل مربوط به زمانی است که مواد حاصل از اکسیداسیون بر روی سطح کانی رسوب کرده است. ولتاگرام‌ها همچنین نشان دهنده برگشت ناپذیر بودن واکنش‌های اکسیدی می‌باشند. این مواد اکسیدی هستند چون در بخش اکسیدی ولتاگرام واقع شده است. در بخش زیرین ولتاگرام که مربوط به شرایط احیایی است هیچ‌گونه پیکی دیده نمی‌شود. این به این معنی است که مواد نشسته بر سطح کانی همه اکسیدی هستند و در شرایط احیائی، احیاء نمی‌شوند یعنی واکنش‌ها برگشت ناپذیرند. با توجه به شرایط الکتروشیمیایی محیط آزمایش ($\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-255$ میلی‌ولت) و اینکه براساس مطالعات محققین گذشته مواد حاصل از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی عمدتاً اکسیدهای گوگرد و هیدروکسیدهای آهن می‌باشند، مشخص می‌شود که مواد نشسته بر سطح کانی عمدتاً همین مواد می‌باشند همانگونه که مشاهده می‌شود سیکل سوم اختلاف چندانی با سیکل دوم نمی‌کند. این به این معنی است که بعد از تشکیل ذرات اکسیدی بر روی سطح کانی با گذشت زمان، تغییر چندانی در سطح آن به وجود نیامده است. بنابراین سیکل دوم و سوم تقریباً بر هم منطبق هستند.



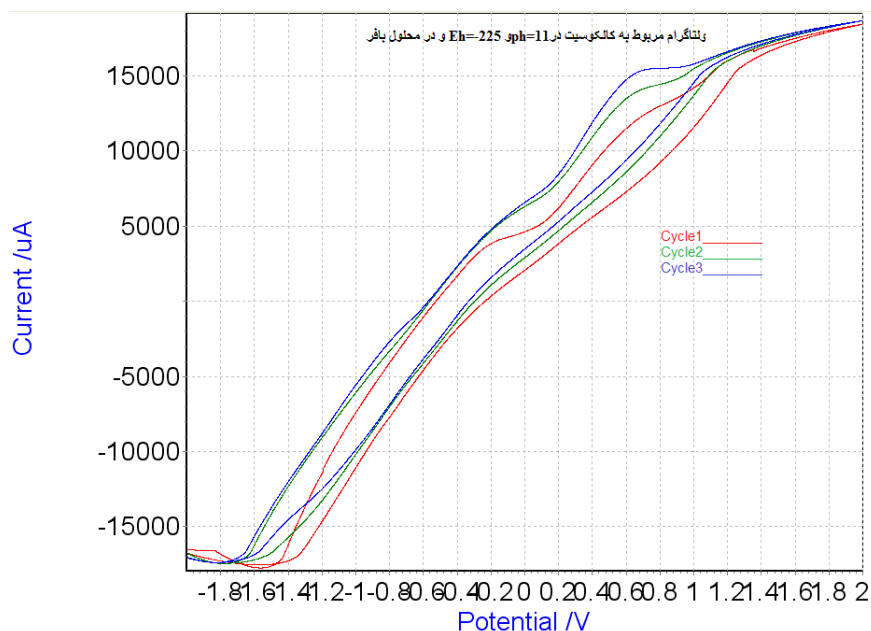
شکل ۶-۱۲- ولتاگرام مربوط به کالکوپریت در $\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-255$ میلی ولت در محلول بافر



شکل ۶-۱۳- ولتاگرام مربوط به کالکوسیت در $\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-255$ میلی ولت در محلول بافر چنانچه در ولتاگرام مربوط به کالکوسیت نشان داده شده در شکل ۶-۱۳ مشاهده می‌شود، در شرایط مشابه ($\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-255$ میلی‌ولت) این وضعیت برای کالکوسیت نیز برقرار است با این تفاوت که پتانسیل اکسایش برای کالکوسیت اندکی جابجا شده است. با تغییر وضعیت، در شرایطی که $\text{pH}=11$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-225$ میلی‌ولت می‌باشد، نتیجه ولتاگرام‌ها برای کالکوسیت و کالکوپریت متفاوت می‌باشد. چنانکه در شکل ۶-۱۴ و ۶-۱۵ ملاحظه می‌شود، با اینکه در این شرایط ولتاگرام‌ها نشان دهنده جذب مواد اکسیدی بر روی سطح کالکوپریت می‌باشد، ولی صاف بودن منحنی و عدم مشاهده یک پیک شاخص نشان دهنده این است که سطح کالکوسیت کمتر تغییر کرده‌است.

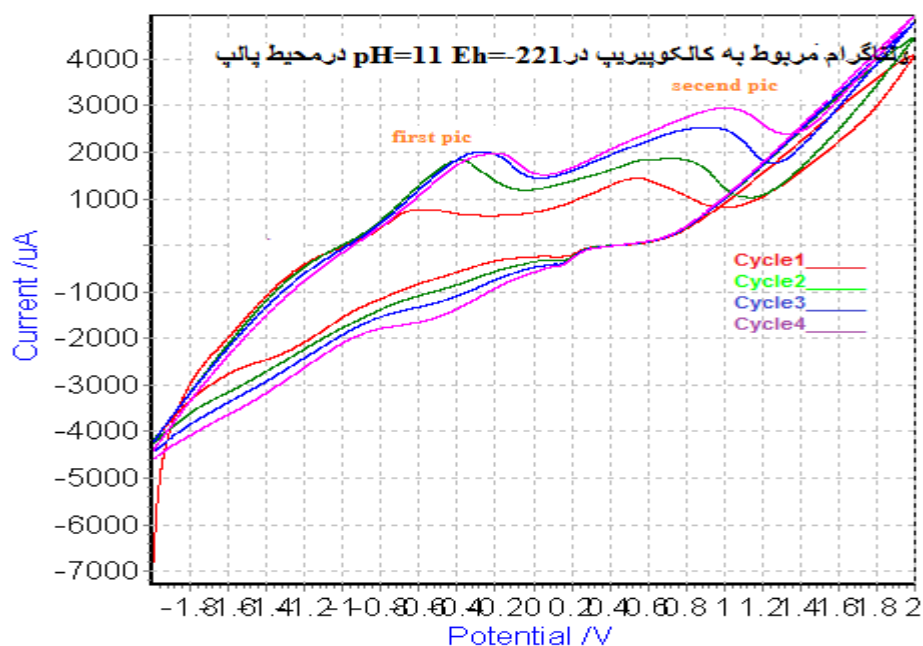


شکل ۶-۱۴- ولتاگرام مربوط به کالکوپیریت در $\text{pH}=11$ و پتانسیل پالپ $E_h=-225$ میلی ولت در محلول بافر

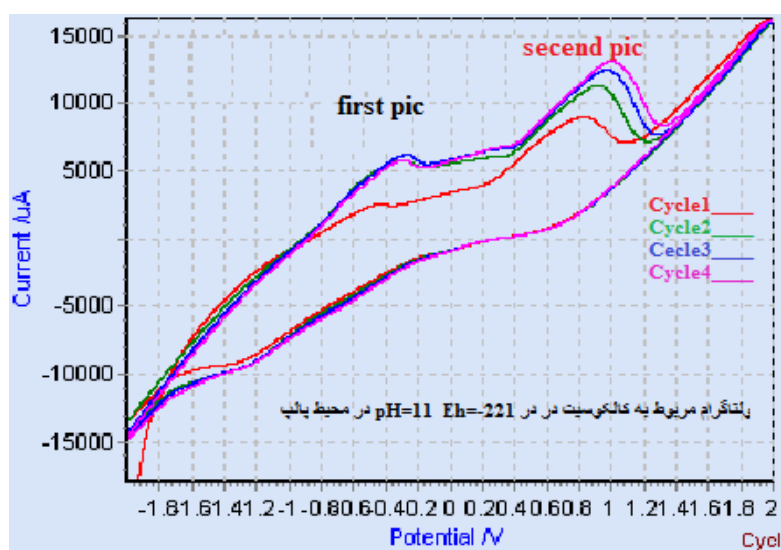


شکل ۶-۱۵- ولتاگرام مربوط به کالکوسیت در $\text{pH}=11$ و پتانسیل پالپ $E_h=-225$ میلی ولت در محلول بافر

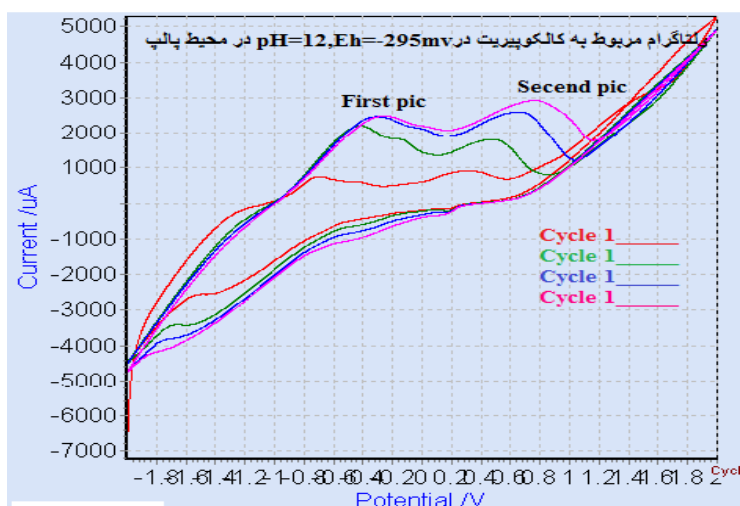
این موضوع با نتایج مطالعات کانی‌شناسی نیز مطابقت می‌کند، چرا که مطالعات کانی‌شناسی حاکی از درصد کمتری از کالکوسیت در باطله حاصل از فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی می‌باشد. سری دوم آزمایش‌ها در شرایطی انجام شد که الکتروودکانی در محیط پالپ قرار داده شد. در این حالت نیز ولتاگرام‌ها در دو وضعیت $\text{pH}=12$, $E_h=-295\text{mV}$ و $\text{pH}=11$, $E_h=-221\text{mV}$ رسم شده است. ولتاگرام‌های مربوط به این سری از آزمایش‌ها در شکل‌های ۶-۱۶ تا ۶-۱۹ نشان داده شده‌است.



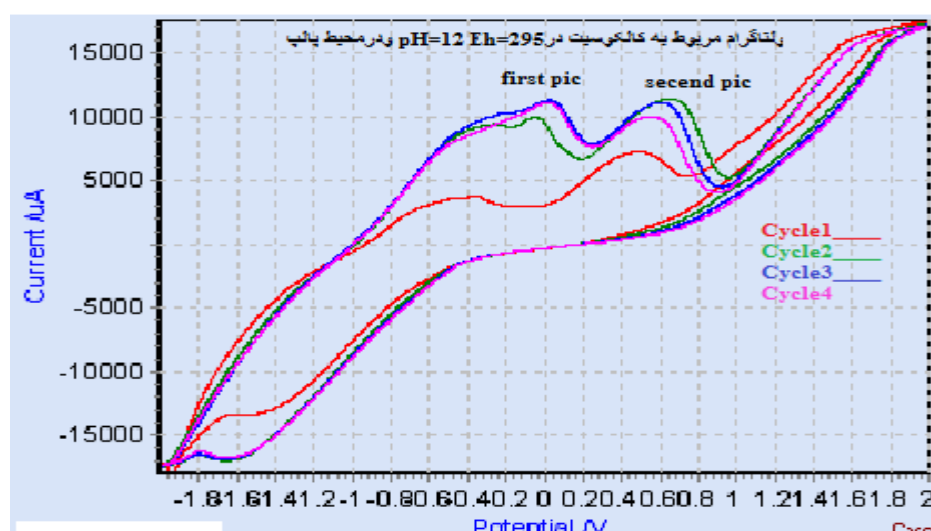
شکل ۶-۱۶- ولتاگرام مربوط به کالکوپریت در $\text{pH}=11$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-221$ میلی ولت در محیط پالپ



شکل ۶-۱۷- ولتاگرام مربوط به کالکوسیت در $\text{pH}=11$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-221$ میلی ولت در محیط پالپ



شکل ۶-۱۸- ولتاگرام مربوط به کالکوپریت در $\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-295$ میلی ولت در محیط پالپ



شکل ۶-۱۹- ولتاگرام مربوط به کالکوسیت در $\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-295$ میلی ولت در محیط پالپ
ولتاگرام‌های مربوط به این سری از آزمایش‌ها بیانگر این است که واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام‌شده در حضور سایر کانی‌ها تقریباً مشابه با حالتی است که این کانی‌ها وجود ندارند و در حقیقت حضور سایر کانی‌ها یا به گفته دیگر اندرکنش این کانی‌ها فقط باعث جابجایی پتانسیل اکسایش شده است و واکنش‌ها تقریباً همان است و گونه‌های اکسیدی تشکیل‌شده نیز همان‌ها هستند. به این ترتیب برخلاف نظر محققین پیشین از رفتار تک-کانی‌ها می‌توان رفتار کانی‌ها را در یک محیط چندفلزی پیش‌بینی نمود.

۶-۶-۲- نتایج آزمایش ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکترودهای چندکانی

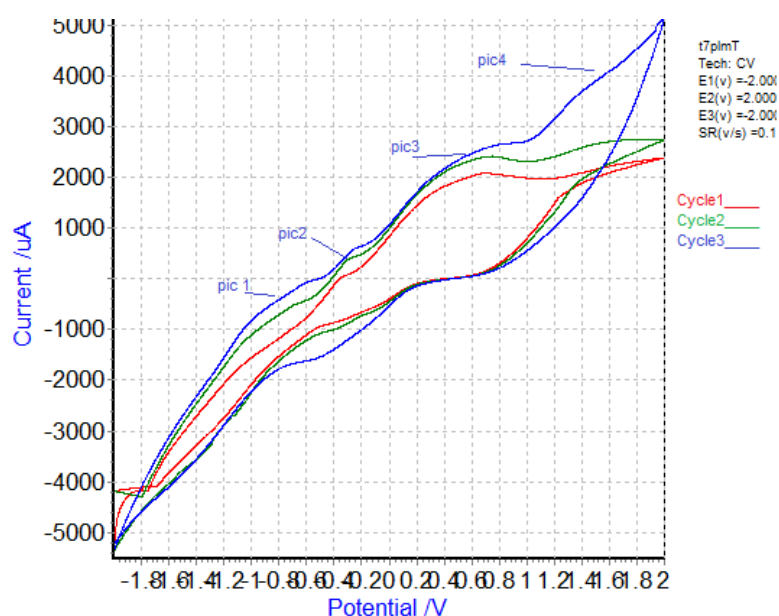
با بازسازی محیط فرآیند آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکترودهای چندکانی انجام شد. آزمایش‌ها با دو دستگاه پتانسیواستات و ۵ الکتروود انجام شد. آماده سازی محیط آزمایش (سلول الکتروشیمیایی) با افزودن

۱ گرم نمونه چندفلزی (نمونه خوراک ورودی به مدار مولیبدن که قبلا مورد آزمایش قرار گرفته است) به محلول بافر با $\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-275$ میلی ولت انجام شد.

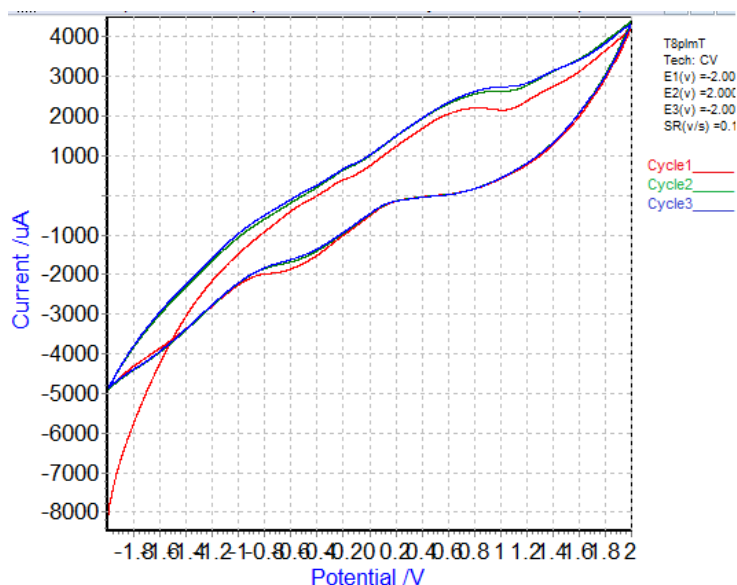
پس از آن با اعمال پتانسیل خارجی بر روی الکتروود کاری که به پتانسیواستات اول متصل شده بود و با یک الکتروود کمکی یک مدار بسته را ایجاد می کرد پتانسیل لازم به محیط اعمال گردید. در این مدت محیط سلول توسط یک مگنت پلنت هم زده می شد پس از زمان آماده سازی مگنت را قطع و ولتاژتری چرخه ای توسط یک دستگاه پتانسیواستات دیگر و یک سیستم سه الکتروودی متشکل از یک الکتروود کار (الکتروود کانی از جنس نمونه مورد آزمایش) و یک الکتروود کمکی از جنس گرافیت و یک الکتروود مرجع کالومل انجام گردید. همین آزمایش بر روی یک نمونه بدون اعمال پتانسیل نیز انجام شد. نتایج را می توان بر روی ولتاگرام نشان داده شده در شکل-های ۶-۲۰ و ۶-۲۴ ملاحظه نمود.

چنانچه ملاحظه می شود در ولتاگرام نشان داده شده در شکل ۶-۲۰ در پتانسیل های -0.9 ، -0.6 ، $+0.6$ و $+1.4$ در سیکل چهارم پیک هایی دیده می شود که مربوط به جذب مواد اکسیدی بر روی سطح الکتروود می باشد. در حالیکه این پیک ها در ولتاگرام نشان داده شده در شکل ۶-۲۱ دیده نمی شود. در حقیقت در این شرایط ذرات اکسیدی تشکیل نشده است.

آزمایش های بعدی بر روی نمونه های از خوراک ورودی انجام شد. این آزمایش ها به ترتیب بر روی نمونه قبل از اعمال پتانسیل، بعد از اعمال پتانسیل و قبل از چرخش و بعد از اعمال پتانسیل و بعد از چرخش انجام شده است. ولتاگرام های مربوط به این آزمایش ها در شکل های ۶-۲۲، ۶-۲۳، ۶-۲۴ دیده می شود.

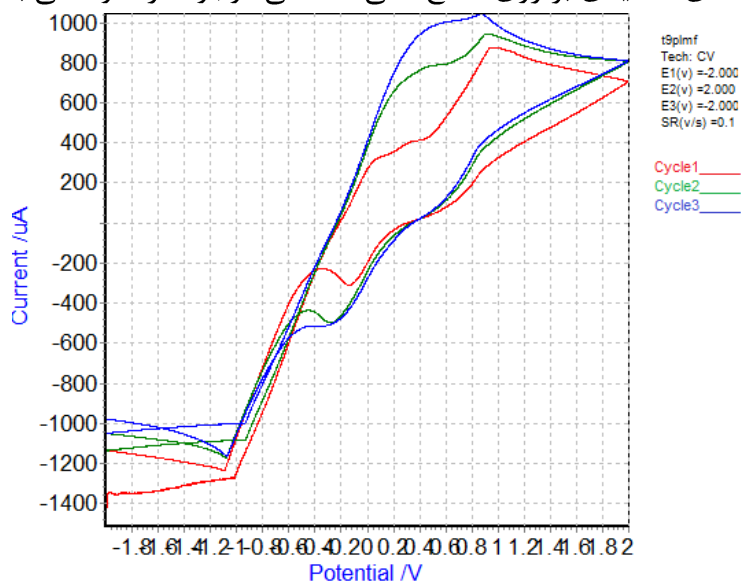


شکل ۶-۲۰- ولتاگرام مربوط به الکتروود پلی متال باطله با اعمال پتانسیل در محیط پالپ ($\text{pH}=12$ و پتانسیل پالپ $\text{Eh}=-275$ میلی ولت)

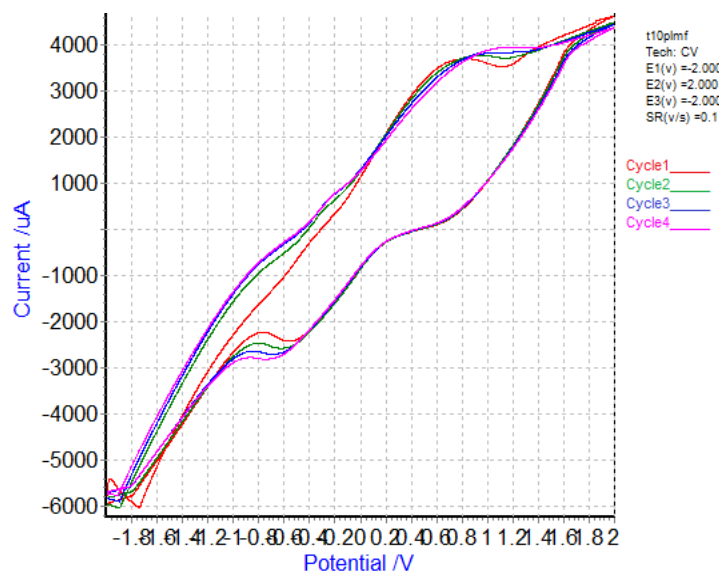


شکل ۶-۲۱- ولتاگرام مربوط به الکتروکود چندفلزی باطله بدون اعمال پتانسیل در محیط پالپ (pH=۱۲) و پتانسیل پالپ $E_h = -275$ میلی ولت

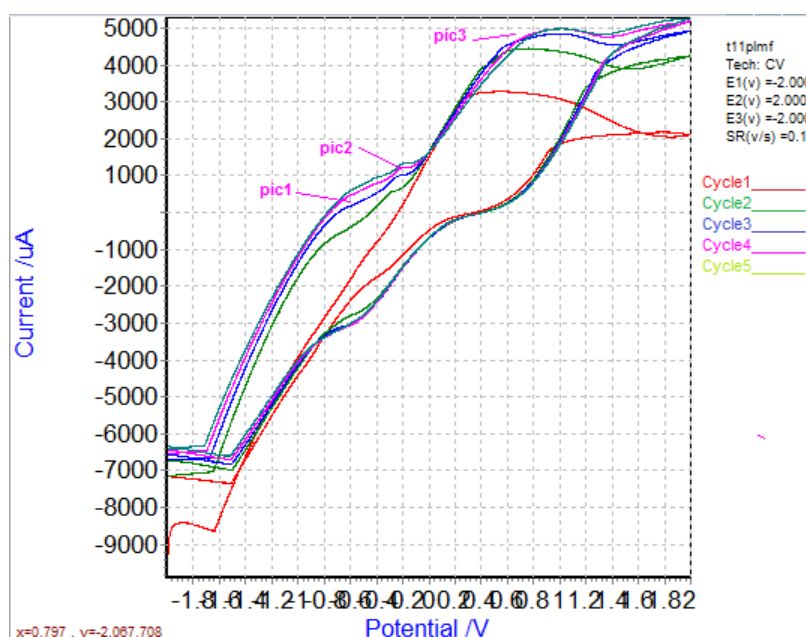
ولتاگرام دیده شده در شکل ۶-۲۲ مربوط به اعمال پتانسیل ۳- ولت روی الکتروکود کار است. در این پتانسیل پیک‌های شدیدی که دیده می‌شود مربوط به اکسایش آب می‌باشد. بنابراین به جزء این پیک که کاملاً شاخص است در تمام سیکل‌ها پیک شاخصی دیده نمی‌شود. در آزمایش‌های بعدی دامنه ولتاژ اعمالی به ۱/۵- ولت افزایش داده شد. در این شرایط چنانچه محیط پالپ در زمان اعمال پتانسیل بهم زده شود و پس از آن ولتاژ را انجام شود. نتایج کاملاً با شرایطی که در زمان اعمال پتانسیل محیط آرام باشد متفاوت می‌باشد این مطلب را در مقایسه ولتاگرام‌های نشان داده شده در شکل ۶-۲۳ و ۶-۲۴ می‌توان دید. چنانچه ملاحظه می‌شود در شکل ۶-۲۳ در تمام سیکل‌ها تقریباً پیک شاخصی دیده نمی‌شود ولی در شکل ۶-۲۴ حداقل ۲ پیک دیده می‌شود که مربوط به جذب گونه‌های اکسیدی بر روی سطح کانی‌ها اصلی موجود در نمونه می‌باشد.



شکل ۶-۲۲- ولتاگرام مربوط به الکتروکود چندفلزی خوراک با اعمال پتانسیل ۳- ولت در محیط پالپ (pH=۱۲) و پتانسیل پالپ $E_h = -275$ میلی ولت



شکل ۶-۲۳- ولتاگرام مربوط به الکتروود چندفلزی خوراک با اعمال پتانسیل ۱/۵- ولت در محیط پالپ قبل از چرخش (pH=۱۲ و پتانسیل پالپ $E_h = -275$ میلی ولت)



شکل ۶-۲۴- ولتاگرام مربوط به الکتروود چندفلزی خوراک با اعمال پتانسیل ۱/۵- در محیط پالپ بعد از چرخش (pH=۱۲ و پتانسیل پالپ $E_h = -275$ میلی ولت)

۶-۷- محدودیت‌های انجام فلوتاسیون الکتروشیمیایی به روش کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل

با توجه به پیچیدگی فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی و دشواری‌هایی که در کنترل پارامترها و واکنش‌هایی که در آن فرایند اتفاق می‌افتد، این روش با محدودیت‌هایی همراه می‌باشد، که در اینجا به مهمترین آنها اشاره می‌گردد.

۱-مهمترین محدودیت این روش این است که فلوتاسیون الکتروشیمیایی برای کانی‌های سولفیدی قابل انجام است. درحقیقت این روش برای کانی‌هایی می‌تواند موثر باشد که دارای خاصیت هدایت الکتریکی باشند. (تمام کانی‌های سولفیدی تقریباً نیمه هادی هستند).

۲-در روش کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی باید پدیده اثر قفس فارادی را در نظر گرفت. ممکن است این اثر باعث ناکارآمدی فلوتاسیون الکتروشیمیایی در روش اعمال پتانسیل خارجی گردد. (جیو وین ۲۰۰۳)

۳-چیدمان الکترودها در روش اعمال پتانسیل خارجی موثر است و باید بگونه‌ای باشد که برقراری جریان بین الکتروود کار و الکتروود کمکی از لایه ذرات کانی عبور نماید. در حقیقت قرار گرفتن الکترودها باید بگونه‌ای باشد که بین آنها اتصال کوتاه برقرار نگردد و محدوده نفوذ جریان تمام محیط پالپ را پوشش دهد. البته شکل الکترودها نیز در این امر دخیل است. (جیو وین ۲۰۰۴) بنابراین کم بودن ضریب نفوذ جریان با بالا رفتن درصد جامد یکی از محدودیت‌های فلوتاسیون الکتروشیمیایی می‌باشد.

۴-فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون مواد شیمیایی (خودالقایی) مربوط به کانی‌های سولفیدی است که به طور طبیعی خاصیت آبرانی ندارند ولی در شرایط الکتروشیمیایی خاصی که قرار می‌گیرند بدون کلکتور خاصیت شناورپذیری پیدا می‌کنند. در بحث فلوتاسیون خودالقایی دو مسئله اصلی وجود دارد که کاربرد صنعتی آنرا مشکل و محدود می‌نماید. اول اینکه فلوتاسیون خودالقایی کانی‌های مختلف یک فلز مثلاً کالکوسیت و کالکوپیریت اختلاف فاحشی با هم دارند. مثلاً کالکوپیریت به طور موثری در غیاب کلکتور شناور می‌شود، درحالی‌که در همان شرایط کالکوسیت شناور پذیر ناچیزی دارد و برای شناور شدن نیاز به کلکتور دارد. با توجه به اینکه در کانسنگ‌های معدنی اغلب این کانی‌ها با هم یافت می‌شوند، در عمل درمقیاس صنعتی کاربرد فلوتاسیون خودالقایی محدودیت پیدا می‌کند. مسئله دوم اینکه فلوتاسیون خودالقایی به اثر بازدارندگی ترکیبات هیدروکسیدی حساسیت دارد. گسترش هیدروکسیدهای فلزی که ناشی از فرسایش بارخوردکننده در مرحله آسیاکنی و نوع کانسنگ‌ها همچنین آب مصرفی است. این هیدروکسیدهای فلزی خاصیت بازداشت‌کنندگی ایجاد می‌کنند. مقابله با این مشکل درمقیاس آزمایشگاهی امکانپذیر است ولی کنترل آن درمقیاس صنعتی بسیار سخت است. اثر هیدروکسید را ممکن است با کمپلکس کردن با یون‌های بازداشت‌کننده کاهش داد یا برطرف نمود ولی این مطلوب نظر نیست. چون هم هزینه‌بر است و هم با اضافه کردن کلکتور همراه است که با اهداف فلوتاسیون خودالقایی سازگار نیست. (سنیور و تراهار، ۱۹۹۱، گرانو و همکاران ۱۹۹۷)

۵- با توجه به تعداد ذرات کانی‌های موجود در محیط پالپ و شانس آنها برای در تماس قرار گرفتن با سطح الکتروود به نظر می‌رسد که از نظر سینتیک الکتروشیمیایی انتقال بار الکتریکی به‌طور مستقیم بین ذرات کانی و الکتروود کاری بسیار کند و حتی غیرممکن است. درحالی‌که یون‌های موجود در فاز آبی می‌توانند عمل انتقال بار الکتریکی را بسیار بهتر انجام دهند. محاسبات نشان داده است که نسبت بین احتمال برخورد یون های Cl^- در محلولی با غلظت 10^{-6} مول و ذرات کالکوپیریت در سیستم میکروفلوتاسیون ۱ به ۱۶۵ بیلیون است. این به این

معنی است یون Cl^- که یک بلیون بار بیشتر از ذرات کالکوپیریت شانس برخورد با الکتروود کار رادارند. (جیو و ین ۲۰۰۳) همین مسئله کاربرد صنعتی فلوتاسیون الکتروشیمیایی را با محدودیت همراه کرده است. البته ساخت سلولی با مشخصات الکتروشیمیایی سلول آزمایشگاهی می تواند این محدودیت را برطرف نماید.

۶-۸- نوآوری های تحقیق

لازم به ذکر است که نوآوری این تحقیق نسبت به تحقیقات قبلی در این زمینه، این است که پیش از این عمده تحقیقات بر روی تک کانی ها، آنهم در مقیاس آزمایشگاهی بدون در نظر گرفتن اثر متقابل کانی ها بر هم انجام شده است. در حالیکه در این تحقیق امکان سنجی فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی بر روی یک نمونه صنعتی حاوی چندین کانی فلزی و غیرفلزی سولفور و اکسید به منظور حذف مواد شیمیایی از مدار فلوتاسیون (حذف سولفیدسديم به عنوان بازداشت کننده سولفورهای مس از کنسانتره تجمعی مس مولیدن به- منظور دستیابی به یک کنسانتره مولیدنیتی با عیار مجاز مس) مورد بررسی قرار گرفته است. شاخصه اصلی و متمایز این تحقیق این بوده که نمونه های مورد مطالعه یک نمونه پلی متال سولفیدی متشکل از چندین کانی بوده در حالیکه در تحقیقات گذشته آزمایش ها بر روی تک کانی انجام شده است. همچنین در این تحقیق آزمایش ها در شرایط صنعتی و براساس پارامترهای صنعتی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. در حالیکه در اغلب تحقیقات گذشته آزمایش ها با استفاده از میکروسول (برای مثال سلول هالیموند) انجام شده است. نکته دیگر این که در تحقیقات گذشته مطالعات فلوتاسیون با کنترل پتانسیل پالپ بر روی تک کانی ها به منظور شناخت رفتار آن کانی در فلوتاسیون الکتروشیمیایی انجام شده است در حالیکه در این تحقیق امکان سنجی فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی بر روی نمونه های چندکانی به منظور دستیابی به فلوتاسیون الکتروشیمیایی بدون مواد شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۶-۹- جمع بندی و نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق را بر اساس آنچه از آزمایش های انجام شده بر روی نمونه پلی متال سولفیدی متشکل از کانی های مس و مولیدن اخذ شده از مدار فرآوری مولیدن در مجتمع سرچشمه اخذ شده است را می توان به شرح زیر خلاصه و دسته بندی نمود.

الف- فلوتاسیون الکتروشیمیایی با کنترل پتانسیل پالپ با اعمال پتانسیل خارجی بر روی کانسنگ های پلی متال در شرایط خاصی امکانپذیر است. از جمله شرایط لازم برای اینکار ساخت راکتوری است که بتوان شرایط لازم برای اعمال پتانسیل خارجی و بستن مدار که جریان الکتریکی ناشی از این پتانسیل در آن به جریان افتد را در آن فراهم نمود. این راکتور باید شامل دو بخش الکترولیتی و فرآیند بوده و بتوان الکترودهای مورد نیاز را در آن جاگذاری نمود.

ب- با توجه به تعداد ذرات کانی‌های موجود در محیط پالپ و شانس آنها برای در تماس قرار گرفتن با سطح الکتروود به نظر می‌رسد که از نظر سینتیک الکتروشیمیایی انتقال بار الکتریکی به‌طور مستقیم بین ذرات کانی و الکتروود کاری بسیار کند و حتی غیرممکن است. درحالی‌که یون‌های موجود در فاز آبی می‌توانند عمل انتقال بار الکتریکی را بسیار بهتر انجام دهند. به همین دلیل بخش الکترولیتی به سلول اضافه شده است تا بتوان به این مهم دست یافت.

ج- چیدمان الکتروودها در روش اعمال پتانسیل خارجی موثر است و باید بگونه‌ای باشد که برقراری جریان بین الکتروود کار و الکتروود کمکی از لایه ذرات کانی عبور نماید. در حقیقت قرارگرفتن الکتروودها باید بگونه‌ای باشد که بین آنها اتصال کوتاه برقرار نگردد و محدوده نفوذ جریان تمام محیط پالپ را پوشش دهد. البته شکل الکتروودها نیز در این امر دخیل است و الکتروودهای صفحه‌ای با سطح مقطع بزرگ مناسب‌تر هستند.

د- سطح الکتروودهای مورد استفاده در این راکتور باید تا حد ممکن بزرگ باشد تا احتمال برخورد ذرات کانی با آنها در مورد الکتروود کار که در محیط پالپ قرار دارد به حد اکثر مقدار ممکن برسد. همچنین دیواره جداکننده دو بخش الکترولیت و فرآیند که همان غشای تراوی یونی را تشکیل می‌دهد باید به اندازه کافی بزرگ باشد تا ضریب نفوذ جریان ماکزیمم باشد.

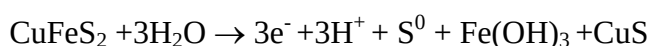
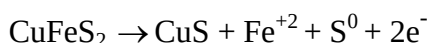
ه- هرچند با شناخت رفتار یک کانی و تعیین محدوده‌ای از پتانسیل که در آن خاصیت آبدوستی یا آبرانی دارد نمی‌توان در خصوص رفتار آن کانی در یک سیستم پیچیده پالپ اظهار نظر نمود، اما با در نظر گرفتن پدیده اثر گالوانیک می‌توان در فلوتاسیون الکتروشیمیایی کانی‌های مخلوط، اطلاعات مربوط به آنها را در نظر گرفت.

و- مکانیزم آبران شدن در مورد کانی‌های شناور شونده و آبدوستی در مورد کانی‌های بازداشت شونده در غیاب کلکتور بسیار پیچیده و تابع واکنش‌های اکسیداسیون احیاء انجام شده در محیط پالپ است. علی‌الخصوص زمانی که یک نمونه پلی متال متشکل از چندین کانی سولفیدی و غیر سولفیدی در محیط وجود دارد. اکسید شدن یا احیاء شدن یک کانی تابع پتانسیل اکسیداسیون و استراحت آن کانی است. پتانسیل اکسیداسیون پتانسیلی است که کانی شروع به اکسید شدن می‌کند. پتانسیل استراحت، پتانسیلی است که در آن کانی مورد نظر هیچگونه واکنشی با محیط اطراف ندارد و از نظر الکتروشیمیایی در حال تعادل می‌باشد. پتانسیل استراحت خود تابع محیط فرآیند و حضور کانی‌های مختلف است. برای مثال پتانسیل استراحت کالکوپیریت به تنهایی ۰/۱۵۶ ولت است در حالیکه در حضور پیروتیت این مقدار به ۰/۱۴۶ ولت کاهش می‌یابد. (شیرتس ۱۹۷۴) به طور کلی در تاثیر متقابل کانی- کانی آن کانی که پتانسیل بالاتری دارد به صورت کاتد و دیگری به صورت آند وارد واکنش الکتروشیمیایی می‌شوند

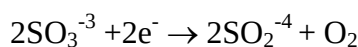
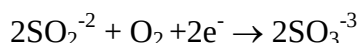
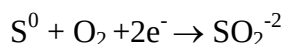
بر اساس کاهش احتمال اکسیداسیون مس، آهن و سایر کانی‌های سولفیدی می‌توان آنها را به صورت خطی مرتب نمود آهن، پیروتیت (پنتلاندیت، هیزلواریت)، میلریت، مارکازیت، پیریت، اسفالریت، گالن، کالکوپیریت، کولیت، برنیت، کالکوسیت و مس به ترتیب در این رده بندی جای می‌گیرند. این مرتب سازی که بر اساس نتایج

مطالعات بوچروف^{۱۳۶} و ریسکین^{۱۳۷} در ۱۹۹۳ بدست آمده است نشان می دهد که نرخ اکسیداسیون آهن سایش یافته در آسیا خیلی زیاد و بیشتر از پیریت و در نقطه مقابل کانی های ثانویه مس، کالکوسیت و برنیت کمتر از پیریت می باشد. حال در محیطی که همه یا تعدادی از این کانی ها حضور داشته باشد برای اکسیداسیون یا احیاء یکی یا تعدادی از این کانی ها باید با اعمال پتانسیل خارجی پتانسیل محیط پالپ در محدوده مورد نظر تنظیم گردد.

اکسید شدن قدم اول در مکانیزم آبگریزی یا آبدوستی یک کانی است. برای مثال کالکوپیریت را به عنوان اصلی ترین کانی در نمونه مورد مطالعه در نظر می گیریم. اکسیداسیون سطح کالکوپیریت باعث آبدوست شدن آن می شود. کالکوپیریت بر اساس واکنش های زیر اکسید می شود:



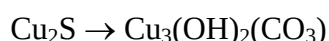
گوگرد آزاد شده با توجه به پتانسیل و سایر شرایط شیمیایی و الکتروشیمیایی محیط ممکن است به صورت های زیر تبدیل گردد:



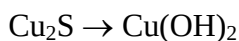
کالکوسیت از نظر فراوانی در مرتبه بعد از کالکوپیریت قرار می گیرد. اکسیداسیون این کانی در شرایط مختلف Eh و pH به شرح زیر است:



درشرایطی که: $\text{pH} < 5.5, \text{Eh} > 0$



درشرایطی که: $\text{pH} > 5.5, -0.086 < \text{Eh} = 0$



درشرایطی که: $\text{pH} > 9.0, \text{Eh} < -0.25$

گوگرد عنصری یا اکسید شده و هیدروکسید آهن تولید شده در غیاب کلکتور می تواند به صورت یک لایه نازک بر روی سطح کانی های سولفیدی مس جذب شده و آنرا آبران یا آبدوست نماید.

نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان می دهد که در پتانسیل های آندی کمتر از ۰/۴- ولت (پتانسیل اعمالی ۳/۰- تا ۴/۵- ولت) بازیابی مولیبدن و از آن کالکوپیریت در باطله حداکثر است. در پتانسیل های مثبت روند تغییر می کند ولی به دلیل دنباله روی ذرات کانی های مس عیار مس در کنسانتره مولیبدن افزایش یافته، از بازیابی کانی های مس در باطله همچنین بازیابی مولیبدنیت در کنسانتره کاسته می شود. (جدول ۳-۶ و شکل ۳-۶)

¹³⁶ Bocherov

¹³⁷ Riskin

ز- یکی از ابزارهایی که با استفاده از آن می‌توان در شرایط الکتروشیمیایی مختلف علی‌الخصوص با داشتن pH و Eh تشکیل و پایداری گونه‌های خاصی از یک ترکیب را پیش بینی نمود، دیاگرام های پوربه^{۳۸} است که به صورت نمودارهای Eh/ pH می‌باشد. در سیستم مس-آهن-آب دامنه پایداری ترکیبات مختلف مس و آهن‌دار از نظر pH/Eh مشخص شده است.

ح- آنچه لازم است برآن تاکید شود مکانیزم‌های آبرانی و آبدوستی کانی‌ها در روش فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی می‌باشد. با توجه به اینکه استفاده برجا از روش‌های اسپکتروسکوپی (مانند روش XPS, IC و ToF.SIM) برای شناسایی مواد جذب شده بر سطح کانی‌ها که باعث خواص آبرانی یا آبدوستی کانی‌های سولفیدی می‌شوند، امکانپذیر نبوده از روش غیرمستقیم مبتنی بر مستندات تحقیقات گذشته همراه با داده‌های اخذ شده از آزمایش‌های انجام شده، از جمله مطالعات ولتامتری چرخه‌ای، برای شرح مکانیزم‌های آبرانی و آبدوستی کانی‌های سولفیدی مس استفاده شده است. به این ترتیب که محصولات آزمایش مورد مطالعه کانی-شناسی و آنالیز شیمیایی قرار گرفته است و براساس نتایج حاصل، عیار و بازیابی مس (کانی‌های مس) در محصولات آزمایش مشخص شده و در نهایت موفقیت‌آمیز بودن فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی برروی چندفلزی‌های سولفیدی مس اثبات شده است. حال با تطبیق نتایج آزمایش‌ها با نتایج تحقیقات گذشته که در آنها مکانیزم آبرانی و آبدوستی سطح کانی‌ها مشخص شده است. همراه با تحقیقات انجام شده توسط آقای آبراموف که ترتیب اکسیداسیون و پتانسیل شروع اکسیدشدن کانی‌های سولفیدی را در یک محیط چندفلزی با در نظر گرفتن اندرکنش آنها برهم، همچنین محصولات حاصل از اکسیداسیون آنها و محصولاتی که بالقوه می‌توانند باعث شناورپذیری خودالقایی کانی‌های سولفیدی شوند را مشخص کرده است، به عنوان مکانیزم تغییر سطح کانی‌های سولفیدی مس در فرآیند فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل-خارجی معرفی شده است.

۶-۱۰-پیشنهادهات

همانگونه که دربحث مربوط به محدودیت‌ها عنوان گردید تا صنعتی شدن فلوتاسیون الکتروشیمیایی راه درازی در پیش است. بنابراین آنچه در ادامه این تحقیق قابل انجام است را می‌توان به عنوان پیشنهادات اصلی مطرح نمود. برای صنعتی شدن فلوتاسیون الکتروشیمیایی یعنی اهدافی که این تحقیق دنبال کرده و به نتایج قابل قبولی هم دست یافته است، موارد زیر باید به طور دقیقتر مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد.

۱- پارامترهای دخیل در فرآیند مجدداً مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته، تاثیر متقابل آنها برهم و بر فرآیند شناسایی گردد. هرچند به صورت تئوریک در این تحقیق اینکار انجام شده است ولی آنچه بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است نتیجه این تاثیرات و چگونگی و مکانیزم‌های این تاثیرات بوده است بنابراین پیشنهاد می‌گردد با استفاده از روشهای بنیادی مانند روشهای پیشرفته اسپکتروسکوپی چرایی و مکانیزم‌ها همچنین تقدم و تاخر این پدیده‌ها که اساس روش فلوتاسیون الکتروشیمیایی می‌باشد مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد.

۲- ایده‌هایی در ذهن نگارنده برای انجام آزمایش‌های نیمه صنعتی بوده است که به دلیل محدودیت زمانی و مالی انجام آنها امکانپذیر نگردیده است که در ادامه و در قالب یک برنامه زمانبندی جدید و تامین منابع جدید قابل انجام می‌باشد. از جمله می‌توان به ساخت سلولی دو جداره با مخزن محلول الکترولیت جهت اعمال پتانسیل خارجی اشاره نمود.

۳- تمرکز مطالعه موردی در این تحقیق بر روی بازداشت کانی‌های مس علی‌الخصوص کالکوپیریت با استفاده از اعمال پتانسیل خارجی و حذف مواد شیمیایی از فرآیند درحد امکان بوده است. این مطالعات می‌تواند در مسیر عکس یعنی شناورسازی کالکوپیریت در یک نمونه صنعتی با استفاده از اعمال پتانسیل خارجی برای حذف کلکتور از مسیر فرآیند انجام شود. یکی از مواردی که در مراحل انجام آزمایش برای بازداشت کالکوپیریت در مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه وجود داشت این بود که نمونه مورد آزمایش از کنسانتره نهایی مس مولیبدن در مدار فرآوری مس گرفته می‌شد و این نمونه حاوی عیار بالایی از مس بود، که در مرحله مطالعاتی برای بازداشت کالکوپیریت به روش فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی ایجاد اشکال می‌نمود. بنابراین به نظرمی‌رسد فلوتاسیون الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل خارجی برای شناورسازی کالکوپیریت در یک نمونه کم‌عیار راحتتر انجام خواهد شد.

۴- فرآیند بازداشت کالکوپیریت و کانی‌های مس در مدار فرآوری مولیبدن در مجتمع مس سرچشمه در محیط‌های قلیایی انجام می‌شود. مولیبدن در این شرایط به‌طور طبیعی آبران است و کانی‌های مس با استفاده از مقدار زیادی سولفیدسديم بازداشت می‌شود. بخشی از این سولفیدسديم برای پاکسازی سطح کانی‌های مس از کلکتور و مواد شیمیایی مورد مصرف در مرحله قبلی (فلوتاسیون تجمعی مس مولیبدن) مورد استفاده قرار می‌گیرد. لذا پیشنهاد می‌شود در چهارچوب یک پروژه تحقیقاتی اثر اعمال پتانسیل خارجی بر شناورسازی کانی‌های مس و علی‌الخصوص کالکوپیریت در محیطی عاری از مواد شیمیایی مورد مطالعه قرار گیرد

۵- در بحث مربوط به نوع الکترودها انجام آزمایش با الکترودهای صفحه‌ای پلاتین به دلیل محدودیت منابع مالی امکان پذیر نگردید. هرچند در مقیاس نیمه‌صنعتی و صنعتی استفاده از الکترودهای گرافیتی توجیه-

پذیرتر می‌باشد ولی به دلیل پایداری و مقاومت در برابر مسمومیت انجام آزمایش درمقیاس آزمایشگاهی برای شناخت اثر نوع الکترودها بر فرآیند ضروری به نظر می‌رسد.

۶- یکی از مشکلات اصلی در مطالعات آزمایشگاهی بر روی نمونه‌های صنعتی (از جمله در آزمایشگاه واحد پایلوپلنت مجتمع سرچشمه) آلودگی تجهیزات از جمله الکترودها، سلول، محلول‌ها و از تنظیم درآمدن دستگاه‌ها از جمله pH متر و Eh متر به دلیل استفاده مکرر و عمومی است. این مسئله باعث تکرار ناپذیری، نایک‌نواختی و عدم دقت نتایج آزمایش‌ها خواهد شد. پیشنهاد می‌شود پس از تجهیز و مرتب کردن یک مجموعه برای انجام یک تحقیق، تا پایان آزمایش‌های مربوط به این تحقیق تجهیزات فقط در اختیار آن تحقیق باشد تا از آلودگی و ایجاد خطای اضافی در نتایج آزمایش‌ها پیشگیری گردد

الف- منابع و مآخذ فارسی

اسلامی اندارگلی محمد باقر، طراحی و ساخت سلول الکتروشیمیایی و کاربرد آن در فلوتاسیون، پایان‌نامه ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۷۸

بنیسی صمد، یاراحمدی محمدرضا، "راهنمای کاربران موازن"، ویرایش اول، زمستان ۱۳۸۸
پورکانی موسی، "استفاده از گاز نیتروژن در فلوتاسیون مولیبدنیت از کنسانتره مس سرچشمه" پایان نامه ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، آذرماه ۱۳۷۷

حسن پور مسعود، ترجمه (جان اچ ناکس جان وایلی و پسران ۱۹۷۸)، ترمودینامیک ملکولی ۱۳۷۴
رضایی بهرام، فلوتاسیون، انتشارات دانشگاه هرمزگان، ۱۳۷۵
رضایی بهرام، پدیده‌های اندرکنش در فرآوری مواد معدنی، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۹۱

زعفرانی محمدتقی و ابطحی زاده میرهاشم، ترجمه (د.آر.کراو) اصول و کاربردهای الکتروشیمی، انتشارات دانشگاه تبریز، ۱۳۷۱

عبداللهی محمود، "مطالعه و بررسی جانشینی برای سولفید سدیم در مدار فراوری مولیبدن"، گزارش فنی، مجتمع مس سرچشمه، ۱۳۸۷

کوشا کریم، ترجمه، (ژان بسون)، الکتروشیمی، انتشارات تهران، ۱۳۶۹

مفیدی جمشید، الکتروشیمی تجزیه ای، (الکتروشیمی ۲)، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۷۷

مفیدی جمشید، الکتروشیمی صنعتی، (الکتروشیمی ۳)، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۷۷

مفیدی جمشید، اصول الکتروشیمی، (الکتروشیمی ۱)، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۷۷

میرفرخالدینی، فهیمه السادات، بررسی پارامترهای تاثیرگذار بر فلوتاسیون الکتروشیمیایی، سمینار کارشناسی ارشد، دانشگاه یزد، ۱۳۸۷

نعمت اللهی حسین، کانه آرایی (جلد ۲) انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۱

نوری حسن، اندازه گیری و تعیین مقدار بهینه پتانسیل اکسیداسیون واحیاء (ORP) در مدار فلوتاسیون مولیبدنیت سرچشمه، پایان نامه ارشد، دانشگاه یزد، ۱۳۸۳

نوری حسن، نقش الکتروشیمی در فلوتاسیون، سمینار کارشناسی ارشد، دانشگاه یزد، ۱۳۸۳

ب- منابع انگلیسی

Ackerman P.K., Harris G.H., Klimper R.R. and Aplan F.F., "Evaluation of Flotation Collectors for Copper Sulphides and Pyrite, I. Common sulphhydryl Collectors", International Journal of Mineral Processing, 21, 105-127, 1987a.

Ackerman P.K., Harris G.H., Klimper R.R. and Aplan F.F., "Evaluation of Flotation Collectors for Copper Sulphides and Pyrite, III. Effect of Xanthate Chain Length and Branching", International Journal of Mineral Processing, 21, 141-156, 1987b.

Adam, K., Natarajan, K.A., Iwasaki, I., 1984. Grinding media wear and its effect on the flotation of sulfide minerals. Int. J. Miner.Process. 12, 39– 54.

Ahmed S.M., "Electrochemical Studies of Sulphides I. The Electrocatalytic Activity of Galena, Pyrite and Cobalt Sulphide for Oxygen Reduction in Relation to Xanthate Adsorption and Flotation", International Journal of Mineral Processing, 5, 163-174, 1978.

Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, ELECTROCHEMICAL METHODS, Fundamentals and Application, John Wiley & Sons. Inc., 2001

Allen, P., Jackman, R., Peck, R., 1993. Lead-zinc concentrator practice by Pasminco Limited, Elura mine, Cobar, New South Wales, The Sir Maurice Mawby Memorial Volume, Second edition. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Parkville, pp. 516–518.

Allison, S.A., Harris, P.J., Marsicano, F., 1975. The depression and deactivation of Sphalerite. J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 76, 123–124.

Aravena, J.J., 1987. Column flotation applications at Chuquicamata's molybdenite flotation plant. In: Mular, A., Gonzalez, G., and Metal Processing II. Electrochem. Soc., Pennington, NJ, pp. 131–149. PV 88-21

Arbiter, N., Gebhardt, J.E., 1992. Requirements for industrial collectorless flotation of sulfide minerals. In: Barahona, C. (Eds.), Mineral Processing and Process Control. Copper 87, vol. 2. Universidad de Chile, Santiago, pp. 155–169.

A. R. Burkin, 2001, Chemical Hydrometallurgy, Theory and Principles, (Imperial College, UK)

Boulton, A., Fornasiero, D., Ralston, J., 2005. Effect of iron content in Sphalerite on flotation. Min. Eng. 18, 1120 – 1122.

Boulton, A.B., 2002. Improving sulphide mineral flotation selectivity against iron sulphide gangue, PHD thesis, University of South Australia.

Buckley, A.N., Hope, G.A., Woods, R., 2002. Metals from sulfide minerals: the role of adsorption of organic reagents in processing technologies. In:

Buckley, A.N., Walker, G.W., 1988. Sulfur enrichment at sulfide mineral surfaces. In: Forssberg, E. (Ed.), XVI Int. Min. Proc. Congress. Elsevier, Amsterdam, pp. 589–599.

Buckley, A.N., Woods, R., 1984. An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopyrite. Aust. J. Chem. 37, 2403–2413.

Buckley, A.N., Woods, R., Wouterlood, H.J., 1989. An XPS Investigation of the surface of natural Sphalerites under flotation-related conditions. International Journal of Mineral Processing 26, 29–49.

Buckley, A.N., Woods, R., Wouterlood, H.J., 1989. An XPS investigation of the surface of natural Sphalerites under flotation-related conditions. Int. J. Miner. Process. 26, 29–49.

Chander, S., Fuerstenau, D.W., 1974. The effect of potassium iethyldithiopHospHate on the electrochemical properties of platinum, copper and copper sulfide in aqueous lutions. J. Electroanal. Chem. 56, 217–247.

Chander, S., Fuerstenau, D.W., 1983. Electrochemical flotation separation of chalcocite from molybdenite. Int. J. Miner. Process. 10, 89–94.

ChristopHer M. A. Brett and Ana M. O. Brett, 1993, Electrochemistry Principal, Methods and Application, pp44-52, Oxford University press Inc, New York

Clarke, P., Fornasiero, D., Ralston, J., Smart, R.St.C., 1995. A study of the removal of oxidation products from sulphide mineral surfaces. Minerals Engineering 8 (11), 1347–1357.

Elsa M. Arce, ArceIgnacio González, 2002, "A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution", International Journal of Mineral Processing, volumn 67, pag. 17-28

Fairthorne, G., Fornasiero, D., Ralston, J., 1997. Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process.* 49, 31– 48.

Fairthorne, G.A., Fornasiero, D., Ralston, J., 1997. Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing* 49, 31–48.

Finch J.A. and Labonte G., "Verification of Electrodes for Pulp Potential Measurements", *Minerals Engineering*, 2, 4, 557-564, 1989.

Fornasiero, D., Fullston, D., Li, C., Ralston, J., 2001. Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution. *International Journal of Mineral Processing* 61, 109–119.

Fornasiero, D., Li, F., Ralston, J., Smart, R.St., 1994. Oxidation of galena surfaces: I. X-ray photoelectron spectroscopic and dissolution kinetics studies. *J. Colloid Interface Sci.* 164, 333–344.

Fuerstenau M.C., Clifford K.L. and Kuhn M.C., "The Role of Zinc-anthate recipitation in Sphalerite Flotation", *International Journal of Mineral Processing*, 1, 307-318, 1974.

Fuerstenau M.C., Kuhn M.C. and Elgillani D.A., "The Role of ixanthogen in Xanthate Flotation of Pyrite", *AIME, Society of Mining Eng., Transactions*, 241, 148-156, 1968.

Fuerstenau, D.W., 1982. Activation in the flotation of sulfide minerals. In: King, R.P. (Ed.), *The Principles of Flotation*. IMM, Johannesburg, pp. 183– 199.

Fuerstenau, D.W., 1982. Activation in the flotation of sulphide minerals. In: King, R.P. (Ed.), *Principles of Flotation*. South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, pp. 183–199.

Fullston, D., Fornasiero, D., Ralston, J., 1999. Oxidation of synthetic and natural samples of enargite and tennantite: II. X-ray photoelectron spectroscopic study. *Langmuir* 15, 4530–4536.

Göktepe F. and Williams K., "Electrochemical Effects in Flotation of a Turkish Complex Ore", *Minerals Engineering*, 8, 9, 1035-1048, 1995.

Gardner, J.R., Woods, R., 1979. An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process.* 6, 1 – 16.

Gebhardt J.E. and Shedd K.B., "Effect of Solution Composition on Redox Potentials of Pt and Sulphide Mineral Electrodes", *Proceedings of the International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing II*, (eds. Richardson P.E. and Woods R.), *Electrochemical Society*, 84-100, 1988.

Gebhardt, J.E., Richardson, P.E., 1987. Differential flotation of a chalcocite–pyrite particle bed by electrochemical control. *Miner. Metall. Process.* 4, 140– 145.

Grano, S.R., 1997. Mechanisms for the action of sulphite and carbonate ions in the flotation of the Hilton ore of Mount Isa Mines limited, PHD thesis, University of South Australia.

Grano, S.R., Sollaart, M., Skinner, W., Prestidge, C.A., Ralston, J., 1997. Surface modifications in the chalcopryite – sulphite ion system: 1. Collectorless flotation, XPS and dissolution study. *Int. J. Miner. Process.* 50, 1 – 26.

Guo, H., 2003, Electrochemistry and flotation of enargite and chalcopryite. PH.D. Thesis, Queen's University at Kingston, Kingston, Ontario, Canada.

Guo, H., 2003. Electrochemical selective flotation of enargite and chalcopryite. PHD thesis, in edition.

Guo, H., Yen, W.T., 2003. Effect of cell design and electrode configuration on the efficiency

Guo, H., Yen, W.T., 2003. Pulp potential and floatability of chalcopryite., *Minerals Engineering* 16 (3), 247–256.

Guohua, G., Yuehua, H., Guanzhou, Q., Dianzuo, W., 2000. Potential control flotation of galena and its industrial application. In: Woods, R., Doyle, F.M. (Eds.), *Proc. Int. Symp. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V.* Electrochem.Soc., Pennington, NJ, pp. 131– 149. PV 2000-14.

Guy, P.J., Trahar, W.J., 1985. The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation. In: Forssberg, K.S.E.(Ed.), *Flotation of Sulphide Minerals.* Elsevier, The Netherlands, pp. 91– 110.

Hancock, B., Pon, M. (Eds.), *Proc. Int. Conf. Copper 99-Cobre 99*, vol. 2. TMS, Warrendale, PA, pp. 83– 94.

Healy, T.W., Moignard, M.S., 1976. A review of electrokinetic studies of metal sulphides. In: Fuerstenau, M.C. *Flotation*, vol. 1. A.M.

Healy, T.W., Trahar, W.J., 1989. In: Sastry, K.V.S., Fuerstenau, M.C. (Eds.), *Challenges in Mineral Processing.* SME/AIME, Littleton, CO, pp. 3 – 14.

Herbst, J.A., Lee, K.Y., Gebhardt, J.E., 1994. The importance of controlling the chemical environment in flotation circuits. In: Mulukutla, P. (Ed.), *Reagents for Better Metallurgy.* SME/AIME, Littleton, CO, pp. 3 – 12.

Heyes, G.W., Trahar, W.J., 1977. The natural flotability of chalcopryite. *Int. J. Miner. Process.* 4, 317– 344.

Hu, W.B., 1982. *Flotation.* Metallurgical Industry Publishing House, Beijing China, pp. 249–259.

Hu, Y.H., Qiu, G.H., Sun, S.Y., Wang, D.Z., 2000. Recent development in researches of electrochemistry of sulfide flotation at Central South University of Technology. In: Qiu,

Jiang, Y.R., Zhou, L.H., Xue, Y.L., Zhang, Q.X., 1999, Electrochemical flotation separation of chalcopryite from molybdenite by CM Eh control. In: *Proceedings of an International Workshop on Electrochemistry of Flotation of Sulfide Minerals*, Changsha, China, pp. 110–113.

Johnson N.W. and Munro P.D., "Eh-pH Measurements for Problem Solving in a Zinc Reverse Flotation Process", *The Aus IMM Bulletin and Proceedings*, 293, 3, 53-58, 1988.

Johnson, N.W., 1988. Application of electrochemical concepts to four sulfide flotation separations. In: The Aus IMM Bulletin and Proceedings, 293, 3, 53-58, 1988.

Jones, M.H., 1991. Some recent developments in the measurement and control of xanthate, perxanthate, sulphide, and redox potential in flotation. *Int. J. Miner. Process.* 33, 193– 205.

Jones, M.H., Woodcock, J.T., 1971. Some possible methods for control of chemical environment in flotation plants. *Proc.Symp. Automatic Control Systems in Mineral Processing Plants*, Brisbane, Australia. Aust. IMM, Parkville, Australia, pp. 253– 272.

Jones, M.H., Woodcock, J.T., 1978. Evaluation of ion-selective electrode for control of sodium sulfide additions during laboratory flotation of oxidized ores. *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C87*, 99– 105.

Jones, M.H., Woodcock, J.T. (Eds.), *Principles of Mineral Flotation—The Wark Symposium*. Aust. IMM, Parkville, Australia, pp. 285– 300.

Kowal, A., Pomianowski, A., 1973. Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode. *J. Electroanal. Chem.* 46, 411 – 420.

Luttrell, G.H., Yoon, R.-H., 1984. Surface studies of the collectorless flotation of chalcopyrite. *Colloids Surf.* 12, 239–254.

Luttrell, G.H., Yoon, R.-H., 1984. The Collectorless flotation of chalcopyrite ores using sodium sulfide. *International Journal of Mineral Processing* 13, 271–283.

Natarajan K.A. and Iwasaki I., "Behaviour of Platinum Electrodes as Redox Potential Indicators in Some Systems of Metallurgical Interest", *AIME, Transactions*, 247, 317-324, 1970.

Natarajan K.A. and Iwasaki I., "Eh/pH Response of Noble Metal and Sulphide Mineral Electrode", *AIME, Transactions*, 252, 437-439, 1972.

Panayotov, V., Kivacher, K., Oonals, G., Dogan, Z., Dincer, H., Bulut, G., Panayotova, M., Ninova, V., 2000. Technology for copper–zinc flotation by electrochemical treatment. *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress*, vol. B8b, pp. 103-108

Pang, J., Chander, S., 1990. Oxidation and wetting behavior of chalcopyrite in the absence and presence of xanthates. *Minerals & Metallurgical Processing* 7 (3), 149–155.

Pang, J., Chander, S., 1992. The effect of EDTA on collectorless flotation of pyrite. In: Richardson, P.E., Woods, R. (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing-III*, The Electrochemistry Society, vol. 92–17. pp. 221– 231.

Pazhianur, R., Adel, G.T., Yoon, R.-H., Richardson, P.E., 1997. Cathodic protection to minimize corrosive wear in ball mills. *Miner. Metall. Process.* 14 (4), 1 – 7.

Pozzo, R.L., Iwasaki, I., 1989. Pyrite– pyrrhotite grinding media interactions and their effects on media wear and flotation. *J. Electrochem. Soc.* 136, 1734–1740.

Prestidge, C.A., Skinner, W.M., Ralston, J., Smart, R.St.C., 1997. Copper (II) activation and cyanide deactivation of zinc sulphide under mildly alkaline conditions. *Applied Surface Science* 27, 437– 452.

Qin, W.Q., Qiu, G.Z., Xu, J., 2000. Electrodeposition of dixanthogen on surface of pyrrhotite electrode. In: Qiu, G.Z., Hu, Y.H., Qin, W.Q. (Eds.), *Proceedings of an International Workshop on Electrochemistry of Flotation of Sulfide Minerals*, Changsha, China. *Transaction of Metal Society of China* 10, 61–63 (Special issue).

Ralston, J., 1991. Eh and its consequences in sulphide mineral flotation. *Miner. Eng.* 4, 859–878.

Ralston, J., Alabaster, P., Healy, T.W., 1981. Activation of zinc sulfide with Cu(II), Cd(II) and Pb(II): III. The mass spectrometric determination of elemental sulfur. *Int. J. Miner. Process.* 7, 279– 310.

Ralston, J., Healy, T.W., 1980. Activation of zinc sulphide with Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} : II. Activation in natural and weakly alkaline media. *International Journal of Mineral Processing* 7, 203–217.

Ralston, J., Healy, T.W., 1980a. Activation of zinc sulfide with Cu(II), Cd(II) and Pb(II): I. Activation in weakly acidic media. *Int. J. Miner. Process.* 7, 175– 201.

Ralston, J., Healy, T.W., 1980b. Activation of zinc sulfide with Cu(II), Cd(II) and Pb(II): II. Activation in neutral and weakly alkaline media. *Int. J. Miner. Process.* 7, 203– 217.

Rand D.A.J., and Woods R., "Eh Measurements in Sulphide Mineral Slurries", *International Journal of Mineral Processing*, 81, 29-42, 1983.

Rand, D.A.J., Woods, R., 1984. Eh measurements in sulphide mineral slurries. *Int. J. Miner. Process.* 13, 29– 42.

Rao, S.R., Finch, J.A., 1988. Galvanic interactions studies on sulfide minerals. *Canadian Metallurgy Quarterly* 27 (4), 253– 259.

Ross V.E. and Van Deventer J.S.J., "The Interactive Effects of the SulpHite Ion, pH and Dissolved Oxygen on the Flotation of Chalcopyrite and Galena from Black Mountain Ore", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 85, 1, 13-21, 1985.

Rounala, M., Heimala, S., Jounela, S., 1997. Different aspects of using electrochemical potential measurements in mineral processing. *Int. J. Miner. Process.* 51, 97–110.

Senior, G.D., Trahar, W.J., 1991. The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process.* 33, 321– 341.

Sepalveda-Suarez, C., Castreo, S.H., 1996, The effect of redox potential on the selective flotation of molybdenite by using Anomal-D as copper depressant. In: Woods, R., Doyel, F.M., Richardson, P. (Eds.), *Proceeding International Symposium on electrochemistry in Mineral and Metal processing*, vol. 96-6, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, pp. 98-107

Suttill, K.R., 1990. Why are we content with ninety percent? Eng.Min. J., 26– 29 (November).Symmons,

T.N. Khmeleva et al. / Int. J. Miner. Process. 76 (2005) 43–53 Laskowski, J.S., Liu, Q., Zhan, Y., 1997. Sphalerite activation:flotation and electrokinetic studies. Minerals Engineering 10 (8),787–802.

Trahar, W.J., Senior, G.D., Shannon, L.K., 1994. Interactions between sulfide minerals—the collectorless flotation of pyrite. International Journal of Mineral Processing 40, 287–321.

Trahar, W.J., Senior, G.D., Shannon, L.K., 1994. Interactions between sulphide minerals—the collectorless flotation of pyrite. Int. J.Minor. Process. 40, 287– 321.

Uribe-Salas, A., Martí'nez-Cavazos, T.E., Nava-Alonso, F.C., Me'ndez-Nonell, J., Lara-Valenzuela, C., 2000a. Metallurgical improvement of a lead/copper flotation stage by pulp potential control. Int. J. Miner. Process. 59, 69–83.

Uribe-Salas, A., Nava-Alonso, F., Martí'nez-Cavazos, T.E., Pe'rez-Garibay, R., 2000b. The effect of pulp potential on the metallurgical performance of a lead/copper bulk flotation stage. In:

Wagner, C.D., 1994. Photoelectron and Auger energies and the Auger parameter: a data set. In: Briggs, D., Seah, M.P. (Eds.), Practical Surface Analysis, vol. 1. John Wiley, Chichester,England, pp. 595– 634.

Wang, X., Forssberg, E., 1989. A study of the natural and induced hydrophobicity of some sulphide minerals by collectorless flotation.In: Dobby, G.S., Rao, S.R. (Eds.), Processing of Complex Ores. Pergamon, Elmsford, NY, pp. 3– 19.

Woodcock, J.T., Hamilton, J.K. (Eds.), 1993. Australasian Mining and Metallurgy. The Sir Maurice Mawby Memorial Volume,vol. 1. AusIMM, Parkville, Victoria.

Woods R. \Electrochemistry of Sulphide Flotation"Flotation, (ed. Fuerstenau M.C.), AIME, New York,1, 1976.

Woods, R. / Int. J. Miner. Process. 72 (2003) 151–162 161flotation of cerussite and galena. Int. J. Miner. Process. 55,157– 170.

Woods, R., 1971. The oxidation of ethyl xanthate on platinum,gold, copper, and galena electrodes: relation to the mechanism of mineral flotation. J. PHys. Chem. 75, 354– 362.

Woods, R., 1991. Electrochemistry of sulfide minerals—Stokes medal address. Chem. Aust. 58, 392– 395.

Woods, R., 1996. Chemisorption of thiols on metal and metal sulfides.In: Bockris, 51-J.O.'M., Conway, B.E., White, R.E. (Eds.),Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 29. Plenum, New York, pp. 401– 453.

Woods, R., 2000. Recent advances in electrochemistry of sulfide mineral flotation. In: Qiu, G.Z., Hu, Y.H., Qin, W.Q. (Eds.), Proceedings of an International Workshop on Electrochemistry of Flotation of Sulfide Minerals, Changsha, China. Transaction of Metal Society of China 10, 26–29 (Special issue).

Woods, R., Richardson, P.E. (Eds.), Proc. Int. Symp. 5-5- Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. Electrochem. Soc., Pennington, NJ, pp. 1 – 13. PV 92-17.

Woods, R., Richardson, P.E. (Eds.), Proc. Int. Symp. Electrochemistry in Mineral

Woods, R., Doyle, F.M. (Eds.), Proc. Int. Symp. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V. Electrochem. Soc., Pennington, NJ, pp. 167–178. PV 2000-14

Yen, W.T., Tajadod, J., 2000. Selective flotation of enargite and chalcopyrite. Proceeding of the XX IMPC B 8A, 49–55

Yoon, R.-H., Tao, D.P., Lu, M.X., Richardson, P.E., Luttrell, G.H., 1996. Improving pyrite rejection by galvanic control. In:

Zhang, Q., Rao, S.R., Finch, J.A., 1992. Flotation of Sphalerite in the presence of iron ions. Colloids Surf. 66, 81– 89.

Abstract

Electrochemical flotation has emerged as a new method that employs electrochemistry in flotation technology to increase its efficiency. Electrochemical parameters are applied to control the oxidation and reduction reactions in flotation environment, in order to change the surface characteristics of the selected minerals. In this research, by applying the external potential in flotation and depression of sulfide minerals, the electrochemical flotation of chalcopyrite and molybdenite is investigated. The main objective of this research was to maximize the recovery of molybdenite in the concentrate while maximizing the recovery of copper in the tailings.

By employing this method, in the absence of reagents and by controlling oxidation conditions, 73% recovery of molybdenite to concentrate and 76% recovery of copper to tailings was observed. In the situation the external potential was -1.5 volts, pulp potential was -56 millivolts and the pulp pH was 11.41. In the presence of sodium sulfide, 65% recovery of molybdenite in the concentrate and 99% recovery of copper in the tailings was observed. In this case, the external potential was -3 volts, pulp potential was -57.2 millivolts and the pulp pH was 12.2. These results show that by using about 25% of the current plant consumption of sodium sulfide, the recovery could be dramatically improved.

In the situations where the pulp potential is positive (reduction conditions), the maximum depression of chalcopyrite occurs in the pulp potential of 256 to 286 millivolts. The best results were obtained in conditions where the applied potential was +0.5 volts, the pulp potential was +263 millivolts and pH was 7.45.

The effect of pulp density in the electrochemical flotation was experimentally examined. The results showed that, by decreasing pulp density, the effect of external potential on the depression of copper minerals was increased. The main reason is that by decreasing the pulp density, penetration of electrical current increases.

Among various types of electrodes (such as graphite, stainless steel and platinum electrodes) the graphitic electrode was showed better results. In the presence of sodium sulphide, the molybdenite recovery was 96% and copper depression was 93%, with graphitic electrode. Using of rotor and stator as the working and counter electrodes, the molybdenite recovery was 92.5% and copper depression was 87.3%. These results can be considered as a means to scale up the experimental results to industrial application.

Cyclic voltmetric potential methods were used in the electrochemical flotation process to identify the hydrophilic and hydrophobic mechanisms of minerals surfaces. Considering the voltgrams, it was observed that the peaks occurred at -0.9, -0.6, +0.6 and +1.4 potentials, which are related to the oxides species absorbed on the electrode surface. The electrodes, in this case, were made of mineral samples such as chalcopyrite crystal, chalcocite crystal and bulk samples.

Keywords: Electrochemical flotation, Chalcopyrite, molybdenite, External potential, Pulp potential control, Depressing mineral



Shahrood University of Technology

Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics

Exploitation department

PhD Thesis

Depressing Minerals in Electrochemical Flotation by Pulp Potential Control with Applying External Potential (Case study: Chalcopyrite Depressing in Molybdenite Concentration Circuit in Sarcheshmeh Processing Plant)

Khodakaram Gharibi

Supervisor:

Prof. Sayed Ziaedin Shafaie Tonkaboni

Advisor:

Prof. Hamid Reza Zare

June 2013