



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

# بررسی رفتار الکتروشیمیایی کالکوپیریت مجتمع مس سونگون در مدار فلوتاسیون

فاطمه احمدپور

استاد راهنما :

دکتر محمد کاراموزیان

بهمن ۱۳۹۰





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

گروه مهندسی معدن

## بررسی رفتار الکتروشیمیایی کالکوپیریت مجتمع مس سونگون در مدار فلوتاسیون

دانشجو: فاطمه احمدپور

استاد راهنما:

دکتر محمد کاراموزیان

اساتید مشاور:

دکتر زفیر اکمچی

مهندس عطاله بهرامی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۰

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

گروه: استخراج معدن

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم فاطمه احمدپور

تحت عنوان: بررسی رفتار الکتروشیمیایی کالکوپیریت مجتمع مس سونگون در مدار

فلوتاسیون

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۲ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه ..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	پروفسور زفیر اکمچی		دکتر محمد کاراموزیان
	مهندس عطاله بهرامی		

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر محمد عطایی		دکتر فرهنگ سرشکی
			دکتر حسین نیکوفرد

تقدیم به:

**پدر و مادرم**

## تقدیر و تشکر

بر خود لازم می دانم از تمامی کسانی که برای به انجام رسیدن این تحقیق یاری کردند قدردانی نمایم. از راهنمایی های اساتید بزرگوار جناب دکتر کارآموزیان و پروفسور اکمچی سپاسگذاری می کنم. همچنین از جناب مهندس بهرامی به جهت راهنمایی های ایشان و این که امکان انجام این تحقیق را فراهم نمودند؛ از حمایت های بی دریغ کارشناس ارشد واحد متالورژی تغلیظ مجتمع مس سونگون، جناب مهندس باقریان؛ مسئولین و کارشناسان آزمایشگاه متالورژی مجتمع مس سونگون جناب آقای مهندس علیزاده و همکاران، امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه آقایان مهندس یاراحمدی و حسینی و مسئول آزمایشگاه فراوری دانشگاه شاهرود جناب مهندس نادری قدردانی می شود. همچنین از کمکها و راهنمایی های سرکار خانم دکتر اسرا باغچی در آزمایشگاه الکتروشیمی دانشگاه حاجت تپه آنکارا کمال تشکر را دارم.

اینجانب فاطمه احمدپور تأیید می نمایم که مطالب مندرج در این پایان نامه نتیجه تحقیقات خودم می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر شده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد .

بهمن ۱۳۹۰

## چکیده:

فلوتاسیون متداولترین روش فرآوری کانیهای سولفیدی مس است. هر کدام از کانیهای موجود در فرآیند فلوتاسیون، رفتار الکتروشیمیایی خاصی را از خود نشان می دهند. ترکیب کانیهای مختلف و مقدار آنها و همچنین موادشیمیایی موجود در فرآیند مانند کلکتورها عامل ایجاد شرایط ویژه الکتروشیمیایی برای مناطق مختلف است. به طوری که نمی توان خصوصیات الکتروشیمی یک منطقه را به سایر مناطق تعمیم داد.

در این تحقیق رفتار الکتروشیمیایی کانی کالکوپیریت در مجتمع مس سونگون مورد بررسی قرار گرفت. در فرآیند فلوتاسیون سونگون، از کلکتورهای مختلف برای آبران کردن ذرات با ارزش استفاده می شود. در مطالعه حاضر، چگونگی جذب همزمان کلکتورهای A343 (گزنات سدیم) و AP407 (مخلوط دی تیوفسفات و مرکابتوبنزوتیازول) در صورتی که با نسبتهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند و به طور همزمان یا به ترتیب افزوده شوند، از دیدگاه الکتروشیمی بررسی شد.

نتایج آزمایشهای فلوتاسیون نشان داد که در شرایطی که هر دو کلکتور به صورت همزمان افزوده شوند اگر نسبت AP407:A343 برابر ۵۰:۵۰ باشد بیشترین بازیابی حاصل می شود که این بازیابی برابر ۷۳/۳۷ درصد می باشد. در آزمونهای الکتروشیمی که به روش ولتامتر چرخه ایبروی بلور خالص کالکوپیریت انجام شد، در صورتی که کلکتورها همزمان افزوده شوند، بهترین نتیجه در نسبت ۷۵:۲۵ رخ می دهد. همچنین در آزمونهای الکتروشیمی در مقایسه شرایطی که نسبت دو کلکتور ۵۰:۵۰ بوده و ترتیب افزودن آنها متغیر باشد بهترین نتیجه مربوط به زمانی است که کلکتور AP407 ابتدا افزوده شود.

ملاحظه شد که نتایج حاصل از فلوتاسیون بر روی کانسنگ معدن مس سونگون مشابه نتایج حاصل از آزمونهای الکتروشیمی بر روی کانی کالکوپیریت نیست. این مساله به تاثیر گالوانیک کانیها



بر روی یکدیگر نسبت داده می‌شود. به دلیل اینکه کانسنگ مس علاوه بر کالکوپیریت حاوی کانی‌های دیگری از جمله کالکوسیت و پیریت می‌باشد.

واژه های کلیدی: فلوتاسیون، کلکتور، الکتروشیمی، مس.

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

- ۱- احمدپور ف.، کاراموزیان م.، اکمچی ز. و باقریان ا.، (۱۳۹۰) "تعیین نسبت بهینه دو کلکتور در فلوتاسیون کانی کالکوپیریت و ترتیب افزودن آنها با استفاده از روشهای الکتروشیمیایی"، اولین کنگره جهانی مس، تهران، ایران.

## فهرست مطالب

۱	فصل یک- کلیات
۲	۱-۱- مقدمه
۵	۱-۲- تاریخچه
۸	فصل دو- الکتروشیمی در فلوتاسیون کانیهای سولفیدی
۹	۱-۲- فلوتاسیون
۱۰	۲-۲- کانسنگ‌های سولفیدی مس
۱۰	۳-۲- خواص فلوتاسیون کانیهای مس و سولفیدهای همراه
۱۳	۴-۲- مفاهیم پایه شیمی محلول و الکتروشیمی
۱۶	۵-۲- ساخت نمودارهای Eh-pH
۲۱	۶-۲- روشهای اندازه گیری الکتروشیمی و مفاهیم آن
۲۱	۱-۶-۲- پتانسیل الکتروشیمیایی
۲۱	۲-۶-۲- مفهوم پتانسیل چندگانه
۲۳	۳-۶-۲- روشهای اندازه گیری پتانسیل
۲۵	۷-۲- تشخیص واکنشهای انجام شده در سطح کانیهای سولفیدی
۲۵	۱-۷-۲- اندازه گیری پتانسیل ساکن
۲۷	۲-۷-۲- ولتامتر چرخه ای
۳۰	۸-۲- فلوتاسیون بدون کلکتور
۳۱	۹-۲- واکنش گالوانیک
۳۲	۱-۹-۲- سیستم کانی/کانی
۳۵	۲-۹-۲- سیستم کانی/ذرات جدا شده از آسیا
۳۶	۳-۹-۲- سیستم کانی/کانی/ذرات جدا شده از آسیا
۳۶	۱۰-۲- جمع بندی
۳۸	فصل سوم- آشنایی با کارخانه تغلیظ مس سونگون
۳۹	۱-۳- معرفی معدن مس سونگون
۳۹	۲-۳- زمین شناسی معدن مس سونگون
۴۰	۳-۳- کارخانه تغلیظ مس سونگون
۴۴	۴-۳- وضعیت طراحی اولیه و فعلی کارخانه پرعیارکنی مس سونگون
۴۵	فصل چهارم- شرح آزمایشهای انجام شده و نتایج حاصل
۴۶	۱-۴- انواع آزمایش های انجام شده
۴۶	۲-۴- آزمایش‌های ولتامتر چرخه‌ای بر روی کالکوپیریت
۴۹	۱-۲-۴- بحث
۵۴	۲-۲-۴- نتایج
۵۴	۳-۴- آزمونهای فلوتاسیون خوراک کارخانه

۵۴	۱-۳-۴- نمونه برداری و آماده سازی نمونه ها
۵۶	۲-۳-۴- خردایش
۵۶	۳-۳-۴- شرایط انجام آزمایشها
۵۷	۴-۳-۴- نتایج
۵۷	۱-۴-۳-۴- مشخصات نمونه و نتایج آنالیز سرنندی و شیمیایی
۵۸	۲-۴-۳-۴- محاسبه زمان شناوری
۵۹	۳-۴-۳-۴- طراحی آزمایشها
۶۰	۴-۴-۳-۴- تجزیه و تحلیل نتایج فلوتاسیون
۶۲	الف - آنالیز واریانس
۶۳	ب- آنالیز خطاهای درصد بازیابی
۶۴	فصل پنجم- نتیجه گیری و پیشنهادات
۶۴	۱-۵- نتیجه گیری
۶۷	۲-۵- پیشنهادات
۶۸	فهرست منابع
۷۱	پیوست ها

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- منحنی بازیابی\_عیار ۹
- شکل ۲-۲- نمودار پایداری آب ۱۷
- شکل ۳-۲- نمودار Eh-pH برای سیستم S-H<sub>2</sub>O ۱۸
- شکل ۴-۲- نمودار Eh-pH کانی کالکوپیریت ۱۹
- شکل ۵-۲- نمودار Eh-pH برای DTP (دی اتیل دی تیو فسفات) و کالکوسیت (Cu<sub>2</sub>S) ۲۰
- شکل ۶-۲- نمودار شماتیک یک سیستم پتانسیل چندگانه ۲۲
- شکل ۷-۲- نمودار پتانسیل چندگانه برای O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O و Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ۲۲
- شکل ۸-۲- نمودار شماتیک A: الکتروود ORP و B: الکتروود کانی ۲۴
- شکل ۹-۲- تصویر شماتیک اندازه گیری پتانسیل ساکن توسط الکتروود کانی ۲۶
- شکل ۱۰-۲- سلول الکتروشیمیایی سه الکتروودی (WE: الکتروود کاری، CE: الکتروود شمارنده، RE: الکتروود مرجع) ۲۷
- شکل ۱۱-۲- ولتاموگرام پیریت (pH 9.3; 100 mV/sec) ۲۸
- شکل ۱۲-۲- ولتامتر چرخه ای برای واکنش a: برگشت پذیر b: برگشت ناپذیر ۲۹
- شکل ۱۳-۲- نمودار شماتیک سیستم کانی/کانی ۳۳
- شکل ۱۴-۲- تاثیر واکنش گالوانیک بر روی فلوتاسیون کالکوسیت و پیریت (pH 9.2 ; Xanthate) ۳۴
- شکل ۱۵-۲- نمودار شماتیک سیستم کانی/آسیا ۳۵
- شکل ۱۶-۲- نمودار شماتیک سیستم کانی/کانی/آسیا ۳۶
- شکل ۱-۳- موقعیت راههای دسترسی به معدن مس سونگون ۳۹
- شکل ۲-۳- شمای کلی از کارخانه تغلیظ مس سونگون ۴۳
- شکل ۳-۳- فلوشیت فرآیند فلوتاسیون مس سونگون ۴۳
- شکل ۱-۴- ولتاموگرام کالکوپیریت در صورت عدم حضور کلکتور و حضور کلکتورهای A343 و AP407 ۵۰
- شکل ۲-۴- ولتاموگرام کالکوپیریت در صورت عدم حضور کلکتور و حضور کلکتورهای A343 و AP407 در فاصله صفر تا ۵۰۰ میلی ولت ۵۰
- شکل ۳-۴- نمودار ولتاموگرام کالکوپیریت در حالتی که نسبت A343:AP407 برابر ۲۵:۷۵ باشد. ۵۲
- شکل ۴-۴- نمودار ولتاموگرام کالکوپیریت در حالتی که نسبت A343:AP407 برابر ۵۰:۵۰ باشد. ۵۳
- شکل ۵-۴- نمودار ولتاموگرام کالکوپیریت در حالتی که نسبت A343:AP407 برابر ۷۵:۲۵ باشد. ۵۳
- شکل ۶-۴- نمودار ولتاموگرام کالکوپیریت در حالتی که کلکتورها با نسبتهای مختلف و به طور همزمان افزوده شوند. ۵۴
- شکل ۷-۴- توزیع ابعادی خوراک مورد استفاده در آزمایشها. ۵۷
- شکل ۸-۴- منحنی تغییرات بازیابی با زمان ۵۸
- شکل ۹-۴- نمودار توزیع نرمال باقیمانده ها برای بازیابی ۶۱
- شکل ۱۰-۴- نمودار تغییرات باقیمانده ها در مقابل توالی انجام آزمایشها مربوط به درصد بازیابی ۶۳

## فهرست جداول

۱۰	جدول ۱-۲: کانیهای سولفیدی مس با مقدار اقتصادی
۳۲	جدول ۲-۲- پتانسیل ساکن کانیهای سولفیدی
۴۴	جدول ۱-۳- میزان متوسط مصرف و توزیع مواد شیمیایی در مدار فلوتاسیون مجتمع مس سونگون
۶۰	جدول ۱-۴- طراحی آزمایشها ونتایج آن به صورت بازیابی
۶۲	جدول ۲-۴- آنالیز واریانس مربوط به درصد بازیابی

فصل یک

# کلیات

## ۱- مقدمه

مفاهیم و روشهای الکتروشیمی کاربرد بسیار زیادی در فرآیند فلوتاسیون دارند. روشهای فلوتاسیون با در نظر گرفتن پتانسیل الکتروشیمیایی، به عنوان یکی از پارامترهای موثر نظارتی و کنترلی بهبود می‌یابند. به وسیله این روشها می‌توان با کاهش مصرف مواد شیمیایی در فلوتاسیون، باعث کاهش هزینه‌ها و آلودگی محیط زیست و همچنین افزایش بازیابی گردید.

با وجود این که تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گرفته ولی تاکنون چگونگی و مکانیزم جذب مخلوط کلکتورها بر سطح کانی‌های مختلف به درستی شناخته نشده است. همچنین حضور همزمان کانی‌های مختلف در پالپ فلوتاسیون و تاثیر آنها بر یکدیگر و بر روی روند جذب کلکتورها به طور کامل شناسایی نشده است. چگونگی جذب کلکتورها بر روی کانی‌ها از خواص الکتروشیمیایی آنها تاثیر می‌پذیرد. کانی‌های مختلف خواص الکتروشیمیایی مختلفی از خود بروز می‌دهند، به گونه‌ای که حتی یک کانی خاص مانند کالکوپیریت در شرایطی که از مناطق مختلف زمین شناسی به دست آمده و تحت شرایط متفاوت تشکیل شده باشد، ویژگی‌های الکتروشیمیایی متفاوتی از خود بروز می‌دهد. این در حالی است که قرار گرفتن یک کانی در کنار کانی‌های دیگر در کانسنگ باعث بروز رفتارهای الکتروشیمیایی ویژه‌ای می‌شود که با عنوان تاثیر گالوانیک کانی‌ها بر روی یکدیگر شناخته می‌شود.

امروزه بر اساس تجربه‌های حاصل از عملیات فلوتاسیون، به خوبی روشن شده است که استفاده از مخلوط کلکتورهای مختلف نسبت به استفاده از هر یک از آنها به تنهایی اغلب تاثیر بیشتری دارد. از این پدیده نه تنها به صورت استفاده همزمان کلکتورها بهره برده می‌شود، بلکه از آن جهت تولید تجاری کلکتورهایی که در واقع یک کلکتور خود ترکیبی از چند کلکتور می‌باشد، نیز استفاده می‌شود [۱].



ترکیبهای مختلف کلکتورها (یونی/غیریونی، آنیونی/کاتیونی، آنیونی/آنیونی) از سالها قبل در کارخانه های فلوتاسیون مورد استفاده قرار می گیرند. مخلوط کلکتورهای کاتیونی/آنیونی بیشتر برای جدا کردن فلدسپار از کوارتز استفاده می شود [۳ و ۲] و مخلوط کلکتورهای آنیونی/غیریونی در فلوتاسیون کانیهای اکسیدی به کار می رود [۵ و ۴]. مخلوط کلکتورهای آنیونی/آنیونی عموماً برای فلوتاسیون کانیهای سولفیدی به کار می رود. تاثیر همزمان مخلوط دی تیوکربومات هایی با گروههای رادیکال متفاوت و مخلوط دی تیو کربوماتها با گزنتاتها بر روی فلوتاسیون پیریت نیز بررسی شده است [۶]. فلوتاسیون بوسیله مخلوط کلکتورها منجر به بازیابی و عیار بیشتر نسبت به حالتی می شود که تنها از یک کلکتور استفاده شود. بهترین نتیجه زمانی حاصل می شود که از ترکیب ۹۰:۱۰ درصد مولی n-بوتیل گزنتات و سیکلو هگزیل دی تیوکربومات استفاده شود [۷].

حداکثر تاثیر متقابل حضور همزمان کلکتورها در فلوتاسیون کانیهای سولفیدی مختلف، با توجه

به ماهیت کانیها و کلکتورها و خواص شیمیایی و الکتروشیمیایی پالپ به دست می آید [۸] با افزایش روزافزون کاربرد خواص الکتروشیمیایی در فلوتاسیون کانیهای سولفیدی از جمله کانیهای مس، این روش در معادنی مثل Northparkes و Mt. Isa در استرالیا، Cliff North در کانادا، Bor در صربستان، Kure در ترکیه مورد بررسی قرار گرفته و می تواند منجر به افزایش بازیابی و کاهش نیاز به مصرف داروهای شیمیایی (کلکتور) در مدار فلوتاسیون و در نتیجه کاهش اثرات مخرب زیست محیطی آن گردد. [۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲] کاربرد خواص الکتروشیمیایی مواد معدنی در فلوتاسیون از روشهای نوین و پرکاربرد دنیا می باشد که متأسفانه تاکنون در ایران به طور صنعتی اجرا نشده است. لذا در این تحقیق رفتار الکتروشیمیایی کالکوپیریت مجتمع مس سونگون جهت اعمال در مدار فلوتاسیون آن مورد بررسی قرار گرفت.

در این تحقیق هدف بررسی تاثیر نوع کلکتور و ترکیب آنها با نسبتهای مختلف بر روی بازیابی مس در مدار فلوتاسیون از طریق روشهای الکتروشیمیایی است. مطالعه بهینه سازی مواد شیمیایی برای شناخت تاثیر هر یک از مواد شیمیایی مصرفی و اثر متقابل بین آنها از هدر رفت مس بخصوص

در مرحله پرعیارسازی اولیه که باطله آن به عنوان باطله نهایی محسوب می شود، ضروری می باشد. به این منظور عنوان این پروژه "بررسی رفتار الکتروشیمیایی کالکوپیریت معدن مس سونگون در مدار فلوتاسیون" انتخاب شده است. در این مطالعه ابتدا مقادیر متوسط مواد شیمیایی مصرفی برای کارخانه فرآوری در یک بازه زمانی مشخص شده و سپس با در نظر گرفتن نسبتهای مختلف ترکیب کلکتورها و همچنین تفاوت در ترتیب افزودن آنها، بازیابی مس و چگونگی جذب آنها بر روی کانیها مورد مطالعه قرار گرفت تا بهترین گزینه از بین گزینه های مختلف انتخاب شود. در ادامه با بکارگیری روش ولتامتر چرخه ای در الکتروشیمی، ابتدا جذب همزمان کلکتورهای A343 (گزنات سدیم) و AP407 (مخلوط دی تیوفسفات و مرکابتوبنزوتیازول) در صورتی که با نسبتهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند و به طور همزمان یا به ترتیب افزوده شوند، بر روی کالکوپیریت مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار ترکیب مختلف کلکتورها به صورت نسبتهای مختلف آنها و تغییر در ترتیب افزودن، آزمایش شد. سپس این سری آزمایشها به صورت آزمون های فلوتاسیون بر روی خوراک کارخانه مس سونگون تکرار و نتیجه آن با نتایج حاصل از آزمون های ولتامتر چرخه ای مورد مقایسه قرار گرفت. تحلیل نتایج حاصل از فلوتاسیون به وسیله نرم افزار DX7 انجام گرفت.

در این گزارش در فصل دوم ابتدا به بررسی مفاهیم پایه الکتروشیمی پرداخته شده و روشهای اندازه گیری پتانسیل الکتروشیمیایی و مفاهیم آن شرح داده شده است. در فصل سوم به معرفی اجمالی مجتمع مس سونگون پرداخته شده است. در فصل چهارم شرح آزمایشها انجام شده و نتایج حاصل از آنها درج شده است و فصل آخر به تحلیل این نتایج، نتیجه گیری و ارایه پیشنهادها اختصاص داده شده است.

کانیهای سولفیدی منبع مهمی برای فلزات غیر آهنی می باشند. این فلزات کاربردهای فراوانی دارند و در بسیاری زمینه ها مانند الکترونیک، مهندسی شیمی، هوانوردی، حمل و نقل، ساخت و ساز، متالورژی و غیره مصرف می شوند. فناوری فلوتاسیون از قرن نوزدهم تاکنون، مهمترین روش برای فراوری کانیهای سولفیدی و به دست آوردن کنسانتره فلزات غیر آهنی می باشد. از دهه ۱۹۳۰ الی ۱۹۵۰ تحقیقات بنیادی فراوانی بر روی فلوتاسیون کانیهای سولفیدی بر اساس رطوبت پذیری، الکتروسینتیک و فعل و انفعال شیمیایی صورت پذیرفت. فرضیه "واکنش شیمیایی" بر اساس محصول انحلال پذیر ایجاد شده به صورت نمک فلز-کلکتور و رقابت برای جذب شدن بر روی سولفیدها بر اساس فعل و انفعال کلکتورهای تیول و یونهای هیدروکسید پیشنهاد شد تا مکانیزم فلوتاسیون کانیهای سولفیدی را شرح دهد. مدل پتانسیل چند گانه در این سالها ارائه شد. در این مدل پتانسیلی وجود دارد که در آن واکنش آندی گزنتات و تشکیل گزنتات فلز یا دی تیولیت اتفاق می افتد و کاهش کاتدی اکسیژن با نرخ مشخص رخ می دهد. این مدل پایه مطالعات مکانیزم فعل و انفعال بین کلکتورهای تیول و کانیهای سولفیدی در سالهای دهه ۱۹۵۰ را تشکیل می دهد. از آن تاریخ تا کنون، به اثبات رسیده است که الکتروشیمی در فلوتاسیون بسیار مهم می باشد چرا که در اکسیداسیون و انحلال ذرات کانی در پالپ، تعادل الکتروشیمیایی مواد شیمیایی مورد مصرف در فلوتاسیون، فعل و انفعال الکتروشیمیایی بین این مواد با مواد محلول و یا سطح کانیها و واکنشهای گالوانیک بین ذرات جدا شده از گلوله های آسیا، کانی و مواد شیمیایی بسیار نقش بسیار مهمی دارد. کارایی فلوتاسیون و جدایش کانیهای سولفیدی و مصرف مواد شیمیایی در فلوتاسیون توسط الکتروشیمی پالپ جدا می شود. فناوری کنترل فلوتاسیون بوسیله پتانسیل توسعه پیدا کرده است.

تاریخ صدساله فلوتاسیون را می توان به سه دوره تقسیم کرد. اولین دوره از اواخر قرن نوزدهم تا اوایل قرن بیستم می باشد. کانیهای سولفیدی که به صورت طبیعی آبران هستند را می توان با استفاده از روغن، شناور نمود. فلوتاسیون عملا از سال ۱۹۰۹ و با استفاده از روغن کاج<sup>۱</sup> به وجود آمد. ماشین مکانیکی فلوتاسیون در سال ۱۹۱۲ و استفاده از گزنتات و ایروفلوت در سال ۱۹۲۴ الی ۱۹۲۵ ابداع شدند. [۱۴ و ۱۵]

در دوره دوم که از دهه ۱۹۳۰ شروع شده و تا دهه ۱۹۵۰ ادامه دارد، تحقیقات پایه بر روی فلوتاسیون به صورت وسیعی برای درک مبانی فلوتاسیون انجام شد. تاگارت و همکاران (۱۹۳۰، ۱۹۴۵) فرضیه "واکنش شیمیایی" بر اساس محصول انحلال پذیر ایجاد شده به صورت نمک فلز-کلکتور را ارائه دادند. [۱۶ و ۱۷]

در این دوران قابلیت فلوتاسیون بدون کلکتور کانیهای سولفیدی با عنوان قابلیت فلوتاسیون طبیعی نامیده می شد و برخی از محققین تصور می کردند که قابلیت فلوتاسیون طبیعی از ویژگیهای طبیعی کانیهای سولفیدی می باشد. [۱۸] برخی دیگر از محققین نشان دادند که کانیهای سولفیدی به صورت طبیعی شناور نمی شوند و این قابلیت فلوتاسیون طبیعی احتمالا به سبب وجود ناخالصی ها بروز می کند. [۱۹] در همان زمان، اهمیت وجود اکسیژن برای فلوتاسیون کانیهای سولفیدی توسط کلکتورهای گزنتاتی برای اولین بار توسط سلامی و نیکسون (۱۹۵۳، ۱۹۵۴) مطرح شد. [۲۰ و ۲۱] آنها نظریه ای ارائه دادند که در آن فعل و انفعال بین کلکتور و اکسیژن در سطح کانی طی واکنشهایی مجزای الکتروشیمیایی ولی به طور همزمان اتفاق می افتند. واکنش اکسایش آندی باعث انتقال الکترون از کلکتور به کانی می شود و واکنش احیای کاتدی اکسیژن منجر به برگشتن این الکترون ها به درون فاز محلول می شود. در نهایت نیکسون (۱۹۵۷) متوجه شد که تئوری فلوتاسیون را می توان با تئوریهای الکتروشیمیایی تطبیق داد. [۲۲]

---

<sup>1</sup>Pine Oil

از سالهای دهه ۱۹۶۰ روشهای مختلف الکتروشیمیایی مانند ولتامتری پتانسیل خطی، ولتامتری چرخه‌ای و غیره و تجهیزات مختلف آنالیز سطح مانند اسپکترومتری مادون قرمز، اسپکتروسکوپی فتوالکترون اشعه ایکس و غیره توسعه پیدا کردند تا بتوان مکانیزم واکنش الکتروشیمیایی را در فلوتاسیون کانیهای سولفیدی مورد مطالعه قرار داد.

"تئوری فلوتاسیون با کنترل پتانسیل" چه در فلوتاسیون با کلکتور و چه در فلوتاسیون بدون کلکتور به تدریج بنا نهاده شده و مورد قبول قرار گرفت. بر اساس این تئوری، فلوتاسیون کانیهای سولفیدی فقط در یک پتانسیل اکسایش-کاهش خاصی می تواند اتفاق بیافتد و جدایش کانیهای سولفیدی پلی متال را می توان با کنترل  $E_h$  انجام داد. فلوتاسیون کانیهای سولفیدی با کنترل  $E_h$  بوسیله روشهای مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است. از جمله این روشها می توان تستهای فلوتاسیون، اندازه گیریهای الکتروشیمیایی، محاسبات تعادل الکتروشیمیایی، آنالیزهای مختلف سطح، تئوری مولکولی اربیتالی و شیمی بلور را نام برد که در نهایت منجر به اثبات این موضوع شده است که این تئوری قابل استفاده در صنعت می باشد. [۳۱ و ۳۲]

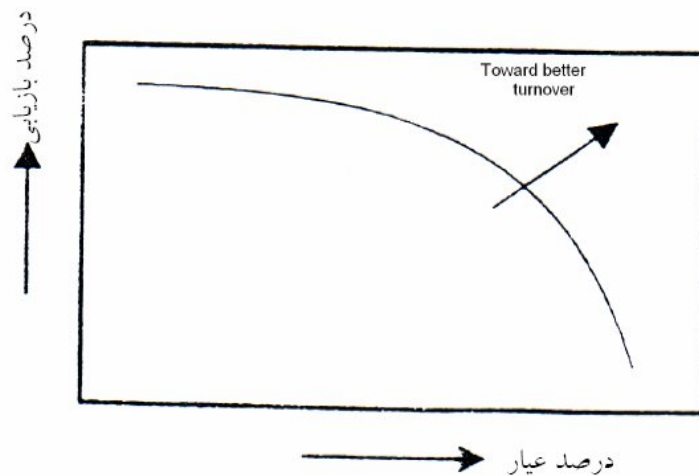
در این تحقیق هدف استفاده کاربردی از روشهای الکتروشیمیایی برای تعیین ترکیب و نسبت بهینه کلکتورها می باشد.

## فصل دو

الکتروشیمی در فلوتاسیون کانیهای سولفیدی

## ۱-۲- فلوتاسیون

فلوتاسیون فرآیند جداسازی است که با استفاده از آن می توان کانی مورد نظر را از سایر کانیها بوسیله اتصال به حبابها و انتقال آنها به سطح سلول جدا کرد. در فرآیند فلوتاسیون، برای فراهم نمودن شرایط مناسب برای شناور شدن کانیهای بارزش از کلکتور و کفساز استفاده می شود. این مواد شیمیایی در یک ردیف سلول فلوتاسیون توزیع شده و یا به یک نقطه در بالای ردیف اضافه می شود [۹]. جهت ارزیابی کارایی عملیات جدایش در فلوتاسیون می توان از منحنی بازیابی-عیار استفاده نمود که به آسانی با استفاده از آزمونهای آزمایشگاهی یا نمونه گیری از سلولهای صنعتی قابل تهیه است (شکل ۱-۲). همانطور که ملاحظه می شود رابطه بازیابی و عیار عکس هم بوده و هر تغییری در عملیات فلوتاسیون نظیر تغییر مقدار مصرف مواد شیمیایی که منحنی بازیابی - عیار را به سمت راست و بالا میل دهد نشان از مفید بودن آن برای کل عملیات دارد.



شکل ۱-۲- منحنی بازیابی - عیار [۳۳]

## ۲-۲- کانسنگ های سولفیدی مس:

بیش از ۱۷۰ کانی مس در طبیعت وجود دارد که تنها ۱۰ تا ۱۵ کانی دارای ارزش اقتصادی است. مهمترین کانیهای اقتصادی مس شامل کالکوپیریت، کالکوسیت، کوولیت و بورنیت می باشد. در جدول (۱-۲) لیست کانیهای اقتصادی مس ارائه شده است.

جدول ۱-۲: کانیهای سولفیدی مس با مقدار اقتصادی [۳۴]

کانی	فرمول شیمیایی	درصد مس محتوا	وزن مخصوص (g/cm <sup>3</sup> )
مس خالص	Cu	۱۰۰/۰	۸/۸
بورنیت	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	۶۳/۳	۵/۰
کالکوسیت	Cu <sub>2</sub> S	۷۹/۸	۵/۷
کالکوپیریت	CuFeS <sub>2</sub>	۳۴/۶	۴/۲
کوولیت	CuS	۶۶/۴	۴/۶
دیاژنت	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>	۷۹/۸	۵/۷
آناژزیت	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	۴۸/۳	۴/۴
تناتیت	3Cu <sub>2</sub> .As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	۵۷/۵	۴/۴
تتراهیدریت	3Cu <sub>2</sub> S.Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	۵۲/۱	۴/۸

کانسنگهای مس پورفیری که از مهمترین کانسنگ های مس می باشد، بیش از ۶۰ درصد مس تولیدی در جهان را تامین می کند. این کانسنگ اغلب شامل مولیبدن می باشد که به عنوان محصول جانبی بازیابی می شود [۳۴].

## ۲-۳- خواص فلوتاسیونی کانیهای مس و سولفیدهای همراه

خواص فلوتاسیونی کانی های مس و سولفیدهای همراه با توجه به طبیعت کانسنگ تفاوت های مهمی دارد. مینرالوژی ناخالصی همراه کانی، تغییرات در ساختمان کریستالی، دیگر کانی های گانگ



مزاحم و درجه آزادی از جمله فاکتورهایی هستند که در ویژگی و رفتار کانیهای مس در فرآیند فلوتاسیون تاثیرگذار است.

کالکوپیریت با ترکیب شیمیایی  $\text{CuFeS}_2$  حاوی ۳۴/۵۶ درصد Cu؛ ۳۰/۵۲ درصد Fe و ۳۴/۹۲ درصد S می باشد. سختی آن ۳ تا ۴ و دارای وزن مخصوص ۴/۲ گرم بر سانتیمتر مکعب است. کالکوپیریت با اضافه کالکوسیتاز مهمترین کانی های حاوی مس بشمار می روند. در ذخایر سولفیدی مس، کالکوپیریت از نخستین کانیهای مس به شمار می رود. کالکوپیریت موجود در کانسنگ های سولفیدی به آسانی با کلکتور گزنتات در یک pH رنج ۵ تا ۱۱/۵ فارغ از کانیهای دیگر شناور می شود. کالکوپیریت بدون حضور ناخالصی در ساختمان کریستالی آن به عنوان یک کانی پایدار به شمار می رود و به آسانی اکسید نمی شود.

کالکوپیریت می تواند در اسیدهای ضعیف (pH=۶) اکسید شود و ممکن است در طول اکسیداسیون، هیدرواکسید آهن تشکیل کانی سطحی بدهد [۳۴].

رفتار فلوتاسیونی کالکوپیریت در کانسنگ های ماسیو<sup>۲</sup> متفاوت می باشد. شناورسازی کالکوپیریت بسیار به حضور اکسیژن در پالپ، pH پالپ و نوع کلکتور وابسته است. این نوع کانسنگ ها با کلکتورهای دی تیوفسفات و تیونوکربامات سپس با گزنتات ها بهتر شناور می شود.

کولیت با ترکیب شیمیایی CuS حاوی ۶۴/۴۴ درصد Cu و ۳۵/۵۶ درصد S می باشد. سختی آن ۱ تا ۲ و دارای وزن مخصوص ۴/۵ گرم بر سانتیمتر مکعب است. کولیت به عنوان کانی ثانویه مس اغلب در کانسارهای پورفیری نوع مس-طلا، اسکارن مس و کانسنگ های مس ماسیو که به صورت ولکانیکی تشکیل شده اند وجود دارد. کولیت یک کانی ترد می باشد و در طول عملیات خردایش تمایل به تولید نرمه دارد. در صورتی که در سولفیدهای ماسیو قرار گرفته باشد جدایش آن

---

<sup>2</sup>-Massive

مشکل تر است. تیونوکربامات‌ها در ترکیب با گزنتات، کولیت را در pH قلیایی (بیشتر از ۱۱) شناور می‌کند. کریزول ممکن است برای شناورسازی کولیت اقتصادی باشد. افزودن مقدار کمی از سولفید سدیم (۲۰۰ تا ۴۰۰ گرم در تن) شناورسازی کولیت را بهبود می‌بخشد.

پیریت با ترکیب شیمیایی  $\text{FeS}_2$  حاوی ۴۶/۶ درصد Fe و ۵۳/۴ درصد S می‌باشد. سختی آن ۶ و دارای وزن مخصوص ۵ گرم بر سانتیمتر مکعب است. کانی بسیار فراوانی که در انواع کانسنگ‌ها موجود می‌باشد. پیریت به عنوان یک کانی مزاحم نه فقط در فلوتاسیون کانسارهای مس بلکه در فلوتاسیون همه کانسارهای سولفیدی هم صادق است. پیریت در کانسارها به حالت‌های مختلفی بصورت پیریت کریستالین، پیریت ایزومورف، دگرگون شده، اکسیده و از پیش فعال شده و غیره وجود دارد. با توجه به بلورشناسی پیریت و ساختمان بلوری آن، پیریت به آسانی اکسید می‌شود. یون‌های سولفور معمولاً در ساختار پیریت سنگفرش شده اند و به فرم  $[\text{S}_2]$  می‌باشد و با فاصله زیاد در مقایسه با کاتیون‌های آهنی قرار دارند. بنابراین در اغلب موارد ممکن است پیریت حاوی سولفور عنصری در سطح باشد که فرم تشکیل آن مطابق واکنش زیر است:



سولفور عنصری در سطح پیریت، آنرا بسیار قابل شناور می‌کند [۳۴].

پیریت به گروه با قابلیت شناوری بالا تعلق دارد. قابلیت شناوری پیریت به دمایی که تحت آن تشکیل شده است، بسیار وابسته است. به عنوان مثال پیریت‌هایی که در دمای پایین تشکیل شده‌اند قابلیت شناوری کمتری نسبت به پیریت‌هایی که در دمای بالا تشکیل شده‌اند دارند. پیریت در pH قلیایی (بالا) به خوبی بازداشت می‌شود و در pH اسیدی قابلیت شناورسازی پیریت به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. در pH قلیایی بازداشت کننده‌های ثانویه همچون ترکیبات آلی، سولفات‌ها و سیانید نسبتاً موثر هستند. بازداشت موفق پیریت بسیار وابسته به توانایی پیریت در

سرعت اکسیداسیون می باشد. در نتیجه اکسیداسیون، هیدرواکسید آهن در سطح پیریت تشکیل می شود.

کالکوسیت با ترکیب شیمیایی  $Cu_2S$  حاوی ۷۹/۸۳ درصد Cu و ۲۰/۱۷ درصد S می باشد. سختی آن ۲ تا ۳ و دارای وزن مخصوص ۵/۵ گرم بر سانتیمتر مکعب است. در بسیاری از کانسارهای مس پورفیری و مس-مولیبدن، کالکوسیت به عنوان نخستین کانی مطرح است. کالکوپیریت، بورنیت و کوولیت در این نوع ذخایر به عنوان کانی ثانویه مس مطرح هستند. کالکوسیت ممکن است تا اندازه‌ای یا کاملا به مالاکیت، آزوریت، کالکوسیت و غیره تبدیل شود؛ بنابراین در بسیاری از ذخایر پورفیری در زون اکسیده حضور دارد. کالکوسیت نیز مانند کوولیت در طول خردایش تمایل به تولید نرمه دارد که این مساله به عنوان یکی از مشکلات اصلی در کانسنگهایی می باشد که حاوی کالکوسیت به عنوان کانی اولیه می باشد. کالکوسیت به خوبی با کلکتورهای گزنتات، در تیوفسفات یا تیوکربامات به عنوان کلکتور ثانویه شناور می شود. تقریبا در تمام کانسارهای پورفیری حاوی کالکوسیت از کلکتورهای ثانویه همراه گزنتات استفاده می شود [۳۴].

## ۲-۴- مفاهیم پایه شیمی محلول و الکتروشیمی

کانیهای سولفیدی به وفور در طبیعت یافت می شوند و از منابع اصلی به دست آوردن فلزات می باشند. در طول سالیان گذشته، فلوتاسیون مهمترین روش استحصال فلز از کانیهای سولفیدی بوده است. به علاوه لیچینگ و بیولیچینگ کانیهای سولفیدی به عنوان یک روش جایگزین برای کانیهای سولفیدی با محتوای فلزی اندک و مینرالوژی پیچیده در حال توسعه می باشد.

کانیهای سولفیدی، کانیهای نیمه رسانا با ویژگیهای متنوع الکتروشیمیایی می باشند. بنابراین تغییرات سطحی و جذب مواد شیمیایی و یونها اغلب از طریق پدیده های الکتروشیمیایی رخ

می‌دهد. به عنوان مثال، جذب اکسیژن محلول، کلکتورها یا واکنش با میکروارگانیزمها در بیولیچینگ شامل واکنش های الکتروشیمیایی نیز می باشد. از این رو در این فصل مفاهیم پایه الکتروشیمی مرور شده و نحوه تشکیل نمودارهای Eh-pH شرح داده شده است.

اگر واکنش زیر در نظر گرفته شود:



نیروی پیش برنده واکنش شیمیایی به سمت راست یا چپ، تحت تاثیر غلظت مواد اولیه و غلظت محصولات می باشد. در سیستمی که در حال تعادل است نرخ این نیروها با یکدیگر برابر هستند. این حالت تعادل توسط ثابت تعادل ترمودینامیکی K نشان داده می شود [۳۵].

$$K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \quad (2-2)$$

$\alpha$ : فعالیت ماده شرکت کننده در واکنش

اگر یک سیستم در حال تعادل نباشد، خود به خود در مسیری پیش می رود که انرژی آزاد شود.

برای سیستم در حال تعادل:

$$\sum \text{انرژی آزاد مواد اولیه} - \sum \text{انرژی آزاد محصولات واکنش} = 0 \quad (3-2)$$

تغییر انرژی آزاد یک واکنش برابر است با:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_{(products)} - \sum \Delta H^0_{(reactants)} \quad (4-2)$$

انرژی آزاد استاندارد طبق فرمول زیر با ثابت تعادل استاندارد در ارتباط می باشد:

$$\Delta H^0 = -RT \ln K^0 \quad (5-2)$$

R: ثابت جهانی گازها که برابر است با ۱/۹۸ cal/mol.K

T: دمای مطلق

در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه کلوین با جاگذاری مقادیر در فرمول بالا تغییرات انرژی آزاد عبارتست

از:

$$\Delta H^0 (\text{kcal}) = -0.001987 \text{ kcal/K} \times 298.15 \times 2.303 \log K \quad (6-2)$$

$$\Delta H^0 = -1.364 \log K \quad (7-2)$$

انرژی آزاد یک واکنش در حالت غیر استاندارد برابر است با:

$$\Delta H = \Delta H^0 + RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \quad (8-2)$$

ولتاژ به وسیله فرمول زیر با انرژی آزاد واکنش در ارتباط می باشد:

$$\Delta H^0 = nE^0 F \quad (9-2)$$

$E^0$  ولتاژ واکنش در شرایطی است که غلظت کل مواد شرکت کننده برابر یک باشد.

n تعداد الکترونها در واکنش

F ثابت فارادی (۲۳/۰۶ kcal/volt-gram)

بنابراین ولتاژ برابر خواهد بود با:

$$E^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K \quad (10-2)$$

انرژی استاندارد نیمه واکنش هیدروژن برابر صفر است لذا به عنوان الکترود مرجع صفر به کار

می رود.



$$\frac{1}{2}\Delta H_{H_2}^0 - \Delta H_{H^+}^0 = \Delta H^0 \quad (12-2)$$

$$0 - 0 = 0$$

از آنجایی که پتانسیل بر روی سطح یک الکتروود در محلول را نمی توان به تنهایی اندازه گیری کرد، لذا از الکتروود استاندارد هیدروژن SHE به عنوان یک الکتروود مرجع صفر استفاده می شود. سیستمهای اکسایشی کاهشی در صورتی که بتوانند  $H_2$  را به  $H^+$  اکسید کنند دارای پتانسیل مثبت، و در صورتی که  $H^+$  را به  $H_2$  احیا کنند دارای پتانسیل منفی می باشند [۳۵].

## ۲-۵- ساخت نمودارهای Eh-pH

اولین نمودارهای گرافیکی نشان دهنده نقش پتانسیل به عنوان تابعی از pH بر اساس مبانی ترمودینامیک توسط آقای پوربایکس در سال ۱۹۴۹ ارائه شد. امروزه این نمودارها روش استاندارد نشان دادن روابط تعادل بین ذرات حل شده و معلق می باشد.

برای کلیه واکنشهای اکسیداسیون-احیا می توان نیمه واکنش زیر را نوشت:



همانطور که در پیوست یک توضیح داده شده است از این رابطه برای ساخت نمودارهای Eh-pH

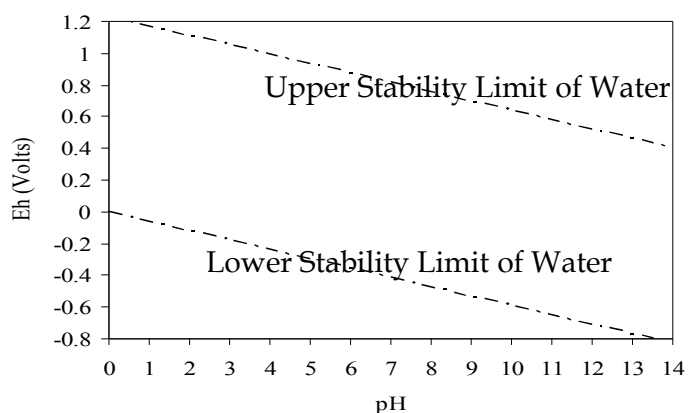
استفاده می شود [۳۵].

بررسی پایداری آب در دامنه های مختلف Eh و pH از اهمیت ویژه ای برخوردار است. چرا که تنظیماتی که برای فلوتاسیون بهتر کانیهای سولفیدی انجام می گیرد، بایستی در داخل دامنه پایداری آب صورت پذیرد.

واکنش تجزیه آب طبق فرمول زیر انجام می گیرد:



از رابطه ۱۴-۲ و با استفاده از روابط ترمودینامیک برای رسم منحنی پایداری آب استفاده می شود (پیوست یک). نمودار پایداری آب در شکل ۲-۲ ارائه شده است.



شکل ۲-۲- نمودار پایداری آب [۳۵]

اکسیداسیون سطحی کانیهای سولفیدی در حضور اکسیژن هوا یا اکسیژن محلول رخ می دهد. سولفور عنصر موجود در کانیهای سولفیدی است. بنابراین مطالعه رفتار اکسایشی-کاهشی سولفور در محلولهای آبی ضروری است تا بتوان شیمی سطح کانی های سولفیدی را مورد مطالعه قرار داد.

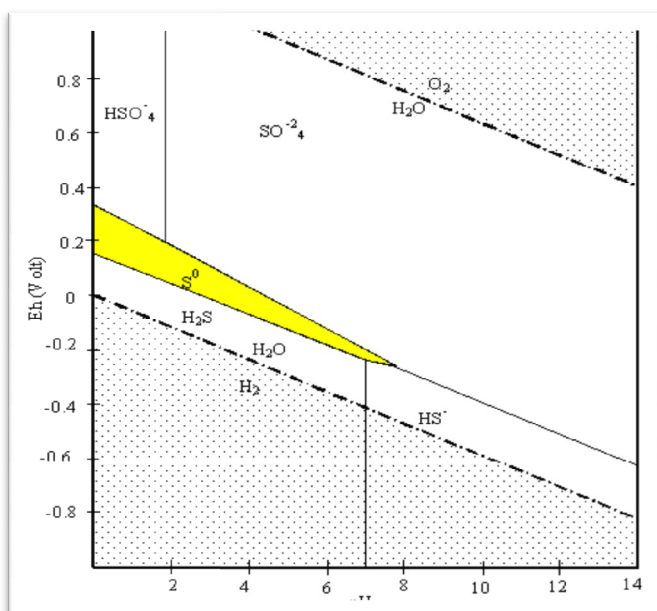
ترکیبات حاوی سولفور که از نظر ترمودینامیکی پایدار هستند عبارت هستند از:



برای رسم نمودار Eh-pH سیستم S-H<sub>2</sub>O لازم است که معادله ی خطوط مرز بین دو به دوی

این حالات پایدار به دست آید. نمودار Eh-pH برای سیستم S-H<sub>2</sub>O را می توان مطابق شکل ۳-۲

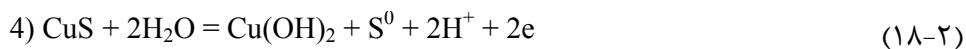
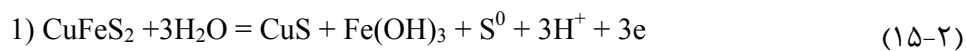
رسم نمود.



شکل ۳-۲- نمودار Eh-pH برای سیستم S-H<sub>2</sub>O [۳۶].

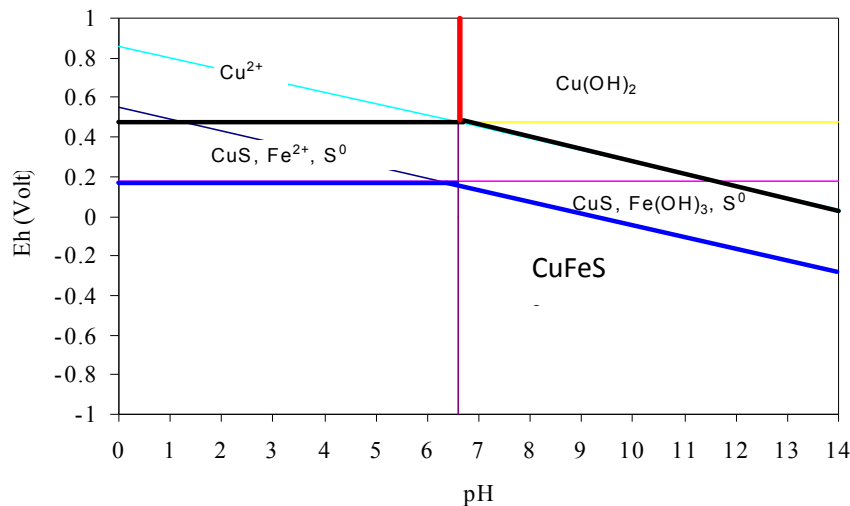
برای رسم نمودار Eh-pH حالات محتمل برای اکسیداسیون-احیا کانی کالکوپیریت و مرز بین

آنها به شرح ذیل می باشد:





بر اساس این معادلات و روابط ترمودینامیک نمودار Eh-pH کانی کالکوپیریت مطابق شکل ۴-۲ به دست می‌آید.

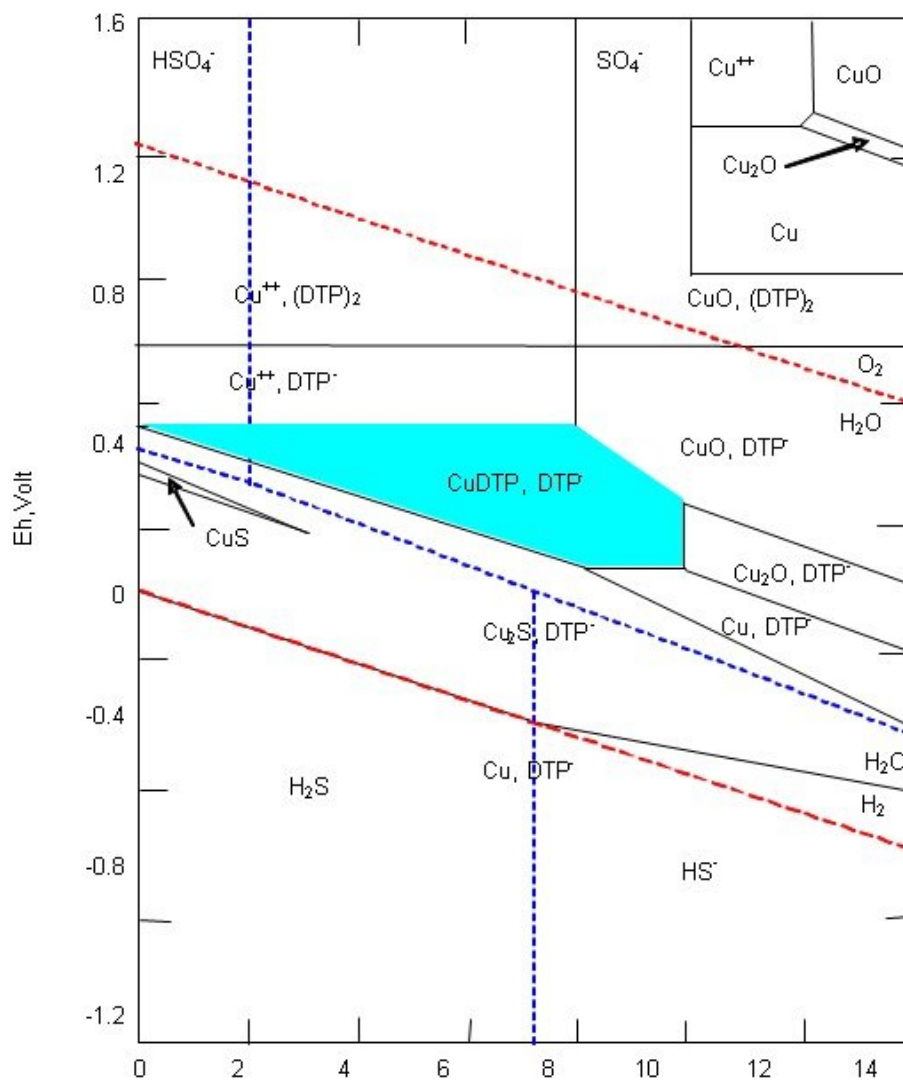


شکل ۴-۲- نمودار Eh-pH کانی کالکوپیریت [۱۳]

غلظت یون فلزی در محلول بستگی به ویژگی های اکسایشی کانی و اندازه pH دارد. لذا بسیار مفید خواهد بود که اطلاعات ترمودینامیکی کانی به شکل نمودار Eh-pH رسم شود. این نمودار نشان دهنده محدوده‌ی پایداری ذرات مختلف بوده و می‌توان از روی آن محدوده‌هایی از Eh و pH را که ذرات آبران می‌توانند در آن محدوده تشکیل شوند، شناسایی کرد [۱۳].

همانطور که می‌توان از شکل ملاحظه نمود، ذرات CuS آبران که می‌توانند موجب شناوری بدون کلکتور کالکوپیریت شوند، در محدوده خاصی از نمودار قرار می‌گیرند. لذا در صورتی که بنا باشد از روش فلوتاسیون بدون کلکتور برای شناور سازی کالکوپیریت استفاده شود، بایستی پتانسیل و pH در این محدوده تنظیم شود.

علاوه بر محدوده های پایداری اتمهای تشکیل دهنده کانیهای سولفیدی، کلکتورها و محصولات ناشی از واکنشهای آنها را نیز می توان با نمودارهای Eh-pH نشان داد. شکل ۲-۵ محدوده های پایداری سیستم دی اتیل دی تیو فسفات/کالکوسیت را نشان می دهد. دی تیو فسفات مس، ذرات آبران و عامل فلوتاسیون می باشند و ناحیه ای که در این شکل به صورت رنگی می باشد، ناحیه مساعد برای فلوتاسیون کالکوسیت را نشان می دهد. خارج از این ناحیه دی تیو فسفات مس پایدار نبوده و لذا فلوتاسیون انجام نمی شود.



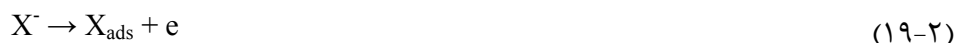
شکل ۲-۵- نمودار Eh-pH برای DTP (دی اتیل دی تیو فسفات) و کالکوسیت (Cu<sub>2</sub>S) [۳۷]

## ۲-۶- روشهای اندازه گیری الکتروشیمی و مفاهیم آن

### ۲-۶-۱- پتانسیل الکتروشیمیایی

واکنش بین ذرات کلکتور با سطح کانی را می توان به صورت جفت واکنش زیر در نظر گرفت.

۱- اکسایش آندی کلکتور و تشکیل ذرات آبران



۲- کاهش کاتدی اکسیژن



وقوع این واکنشها در پالپ باعث ایجاد پتانسیل می شود. اختلاف پتانسیل در سطح محلول/کانی عامل مهمی در تخمین نرخ واکنش ها بوده و این مساله در ارتباط مستقیم با رفتار کانی در فلوتاسیون می باشد.

برای نشان دادن ویژگیهای اکسایشی-کاهشی، پتانسیل یک الکتروود شاخص در محلول اندازه-گیری می شود. فلزات نجیب (پلاتین و طلا) معمولا برای اندازه گیری ویژگیهای اکسایشی-کاهشی محلول به کار می روند. زیرا مقاومت بالایی در خوردگی دارند.

### ۲-۶-۲- مفهوم پتانسیل چندگانه

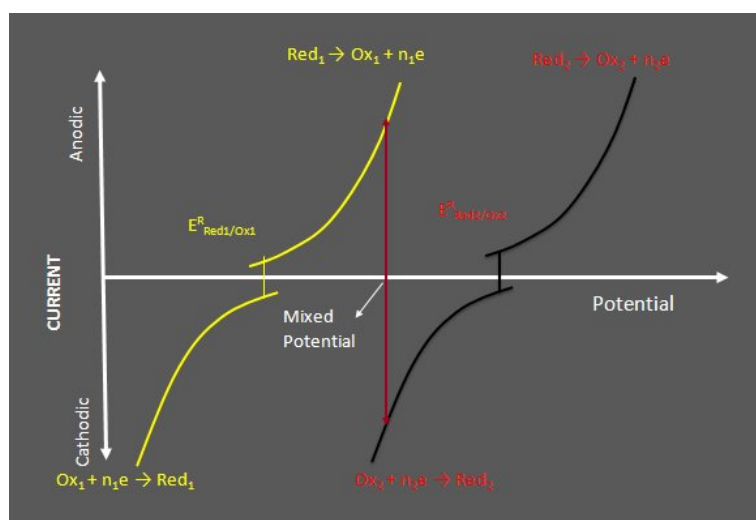
پتانسیل چندگانه یک اصطلاح برای بیان پتانسیل اندازه گیری شده در سیستم های مرکب از چند جزء می باشد. پتانسیل چندگانه هنگامی ایجاد می شود که دو یا چند جفت واکنش اکسایش-

کاهش به طور همزمان در یک سیستم رخ دهد، در حالی که هیچ یک در تعادل نباشند. در این حالت مقدار پتانسیل ایجاد شده در اثر هر یک از این جفت واکنشها با دیگری متفاوت خواهد بود.

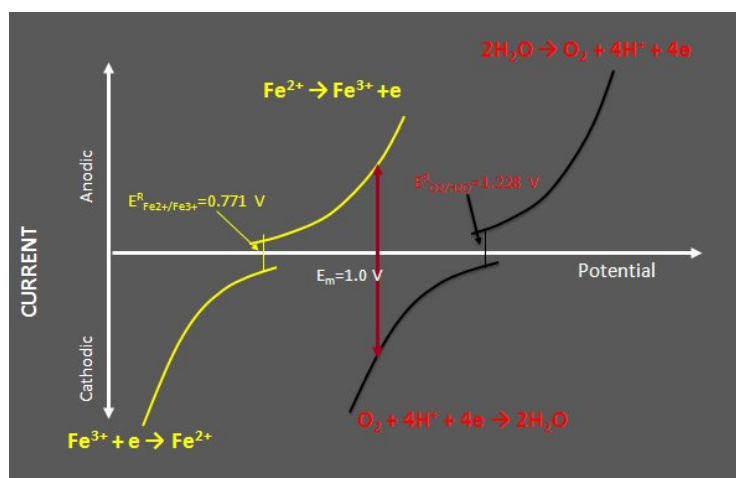
$$E_{Red_1/Ox_1}^0 + \frac{RT}{n_1F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \neq E_{Red_2/Ox_2}^0 + \frac{RT}{n_2F} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

نمودار شماتیک یک سیستم پتانسیل چندگانه در شکل ۶-۲ نشان داده شده است. نمودار

شکل ۷-۲ نیز نمودار پتانسیل چندگانه برای  $O_2/H_2O/Fe^{2+}/Fe^{3+}$  را به عنوان مثال نشان می‌دهد.



شکل ۶-۲- نمودار شماتیک یک سیستم پتانسیل چندگانه [۳۸]



شکل ۷-۲- نمودار پتانسیل چندگانه برای  $O_2/H_2O/Fe^{2+}/Fe^{3+}$  [۳۸]

همان طور که از شکل ۲-۷ می توان مشاهده نمود پتانسیل ایجاد شده توسط واکنش اکسایش-کاهش  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  برابر ۰/۷۷۱ ولت و پتانسیل ایجاد شده توسط واکنش اکسایش-کاهش  $O_2/H_2O$  برابر ۱/۲۲۳ ولت می باشد. پتانسیلی که با اندازه گیری از پالپ به دست می آید برابر ۱/۰ ولت خواهد بود.

## ۲-۶-۳- روشهای اندازه گیری پتانسیل

اندازه گیری پتانسیل اکسیداسیون-احیاء در فلوتاسیون کانیهای سولفیدی برای بررسی تغییرات در سطح کانی/محللول و یا در فاز مایع مفید می باشد. برای اندازه گیری پتانسیل از یک الکتروود اندازه-گیری (نشانگر یا حسگر) در مقابل یک الکتروود مرجع استفاده می شود. سه نوع الکتروود اندازه-گیری معمولاً برای این کار استفاده می شود:

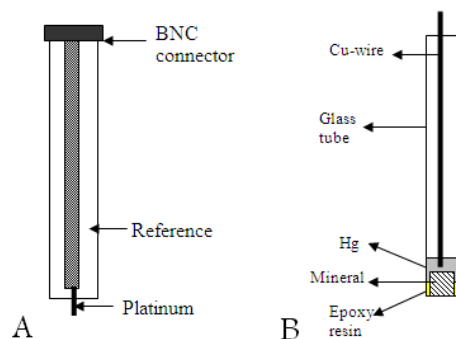
- الکتروود فلزات نجیب
- الکتروود کانی
- الکتروود یون انتخابی

اندازه گیری پتانسیل اکسیداسیون-احیاء معمولاً بوسیله قرار دادن یک الکتروود فلز نجیب (پلاتین یا طلا) و یک الکتروود مرجع غیر پلاریزه در محللول انجام می شود.

الکتروودهای مرجع نیز شامل انواع زیر می باشد:

- الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)
- الکتروود استاندارد کالومل (SCE)
- الکتروود نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl)

شکل ۲-۸ نمودار شماتیک یک الکتروود کانی و یک الکتروود ORP<sup>۳</sup> را نشان می‌دهد. الکتروودهای ORP از ترکیب الکتروود اندازه‌گیری و الکتروود مرجع در یک الکتروود واحد، ساخته می‌شوند.



شکل ۲-۸ نمودار شماتیک A: الکتروود ORP و B: الکتروود کانی [۳۹]

روشهای اندازه‌گیری را می‌توان به صورت زیر تقسیم بندی کرد:

۱. نمونه‌گیری از پالپ و اندازه‌گیری Off-Line

۲. اندازه‌گیری مستقیم پالپ

۱. اندازه‌گیری مستقیم پالپ به صورت ناپیوسته In-Pulp

۱۱. اندازه‌گیری مستقیم پالپ به صورت پیوسته On-Line

در نمونه‌گیری از پالپ و اندازه‌گیری Off-Line، زمان سپری شده از نمونه‌گیری تا اندازه‌گیری بسیار حایز اهمیت می‌باشد، چرا که pH، Eh و میزان اکسیژن محلول به سرعت تغییر می‌کند. pH اندازه‌گیری شده بیشتر از pH پالپ در مدار و Eh و اکسیژن محلول اندازه‌گیری شده، کمتر از میزان آن در پالپ خواهد بود.

<sup>۳</sup>Oxidation Reduction Potential

برای اندازه گیری مستقیم پالپ به صورت ناپیوسته In-Pulp، یک وسیله قابل حمل مانند TPS متر نیاز است تا بتواند Eh، اکسیژن محلول و pH پالپ را اندازه گرفته و داده ها را در حافظه خود ثبت نماید. الکترودها بایستی درون پالپ قرار گرفته و در کف شناور نشوند. قبل از هر اندازه-گیری، الکترودها بایستی به طور کامل پاک شده و کالیبره شوند.

اندازه گیری مستقیم پالپ به صورت پیوسته On-Line به مانیتورینگ و کنترل طولانی مدت پتانسیل الکتروشیمیایی اطلاق می شود. تلاشهایی که در این راستا صورت گرفته منجر به تولید محصولات ذیل شده است.

- **E-CON (Control International Cmpny)**
- **OK-PCF (Outkumpu Oy Company)**
- **PIRANA (BRGM Company)**

علی رغم کسب تجربه های فراوان طی سالهای طولانی، این محصولات کاربرد وسیع پیدا نکردند و هر کدام به صورت موردی مورد استفاده قرار می گیرند.

## ۷-۲- تشخیص واکنشهای انجام شده در سطح کانی های سولفیدی

### ۷-۲-۱- اندازه گیری پتانسیل ساکن

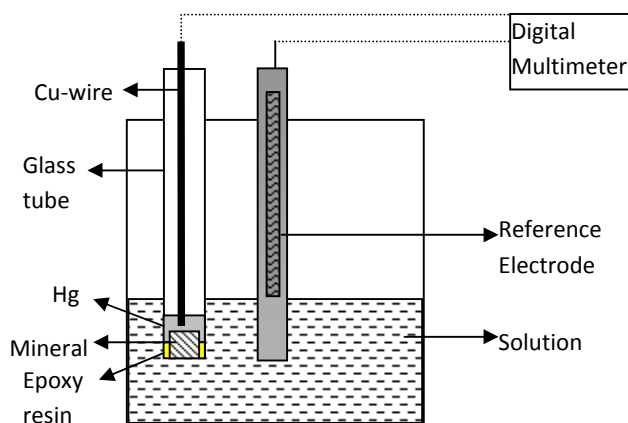
متداولترین روش برای مطالعه ویژگیهای الکتروشیمیایی کانیهای سولفیدی، ساختن الکترودهای کانی می باشد که معمولاً "الکترودهای کاری"<sup>۴</sup> نامیده می شود. الکترودهای کانی بایستی از نمونههای بلوری خالص کانسنگ ساخته شوند. نمونه های بلوری به صورت مقطع بریده شده و در درون یک لوله شیشه ای حاوی رزین اپوکسی قرار داده می شود. پتانسیل الکترودهای کانی در مقابل یک الکتروده

<sup>4</sup>-Working Electrode

مرجع اندازه گیری می شود. اگر از الکترودهای  $Ag/AgCl$  یا  $Hg/HgCl$  استفاده شود از روابط زیر برای تبدیل مقادیر اندازه گیری شده به الکتروده استاندارد هیدروژن استفاده می شود.

$$E_h = E_{SCE} + 0.245 \text{ V} \quad (23-2)$$

$$E_h = E_{Ag/AgCl} + 0.207 \text{ V} \quad (24-2)$$



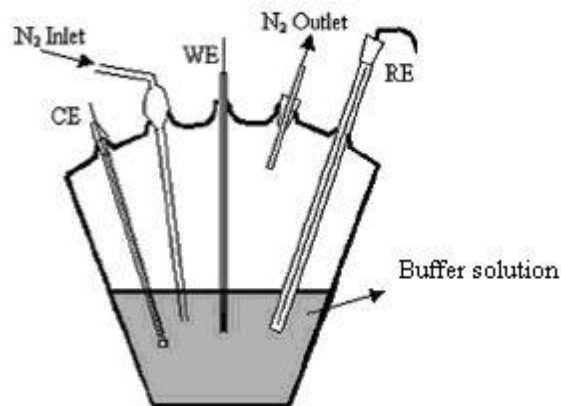
شکل ۹-۲ تصویر شماتیک اندازه گیری پتانسیل ساکن توسط الکتروده کانی [۳۹]

پتانسیل ساکن بدون عبور جریان از درون الکتروده اندازه گیری می شود. پتانسیل ساکن اندازه گیری شده با پتانسیل تعادل واکنشهای مختلفی که احتمال بروز آنها در سیستم وجود دارد و با استفاده از داده های ترمودینامیکی به دست می آید، مقایسه می شود. اگر پتانسیل اندازه گیری شده بیشتر از پتانسیل تعادل واکنش باشد، یک واکنش آندی اتفاق افتاده است. در حالت عکس آن، واکنش اتفاق افتاده، کاتدی می باشد. البته اطلاعات ترمودینامیکی تغییرات در نرخ واکنش را نشان نمی دهند. این احتمال وجود دارد که واکنشی به علت نرخ سریع آن و نه به علت وجود پتانسیل تعادل مناسب، اتفاق بیفتد [۳۹].



## ۲-۷-۲- ولتامتر چرخه ای

واکنشهای الکتروشیمیایی انجام شده بر روی سطح کانی سولفیدی، هنگامی که مقدار خاصی جریان کاتدی یا آندی از سیستم عبور می کند، به وفور مورد مطالعه قرار گرفته است. پتانسیل یک کانی همواره در تعادل نمی باشد و دلیل آن واکنش با مواد شیمیایی با نرخهای متفاوت می باشد. برای مطالعه چنین وضعیتی پویایی نیاز است که تغییرات ایجاد شده، در صورتی که پتانسیل الکتروود متغیر باشد، مورد مطالعه قرار گیرد. این امر با اعمال پتانسیل خارجی ممکن خواهد بود. در چنین حالتی از الکتروود سوم که جریان از درون آن عبور می کند استفاده می شود. این الکتروود به نام الکتروود شمارنده<sup>۵</sup> یا الکتروود کمکی<sup>۶</sup> نامیده می شود. در این حالت نیز پتانسیل الکتروود کانی نسبت به الکتروود مرجع اندازه گیری می شود. این نوع سلولهای سه الکتروودی روش عمومی برای مطالعه پدیده های الکتروشیمیایی در روی سطح کانیهای سولفیدی می باشد [۳۹].



شکل ۲-۱۰- سلول الکتروشیمیایی سه الکتروودی (WE: الکتروود کاری، CE: الکتروود شمارنده، RE: الکتروود

مرجع) [۸]

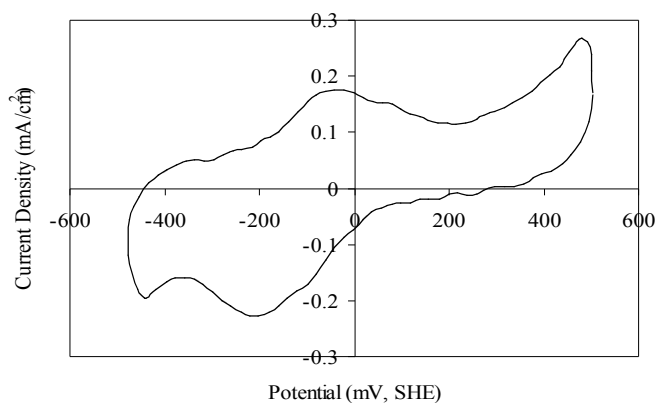
<sup>۵</sup> -Counter Electrode

<sup>۶</sup> -Axillary Electrode

در روش ولتامتر چرخه ای با اسکن پتانسیل، پتانسیل با یک نرخ دلخواه و به صورت خطی توسط یک پتانسیواستات تغییر داده می شود. پتانسیلی که در آن یک حداکثر جریان مشاهده می شود به عنوان ویژگی ذراتی که در واکنش شرکت می کنند شناخته می شود. شکل ۲-۱۱ ولتاموگرام پیریت می باشد که در آن نقاط حداکثر اکسیدی و احیایی پیریت در محلول بافر pH=9.3 نشان داده شده است. پتانسیل واکنش برگشت برای این واکنش که در pH مربوط به این محلول محاسبه شده است بایستی برابر و یا نزدیک به پتانسیلی باشد که در پیک مربوطه مشاهده می شود. به طور مثال Eh محاسبه شده برای اکسیداسیون پیریت برابر ۲۷۹- می باشد که بسیار نزدیک به نقطه شروع پیک آندی در شکل است.



$$\text{Eh} = 0.270 - 0.059\text{pH} \quad (2-26)$$



شکل ۲-۱۱- ولتاموگرام پیریت (pH 9.3; 100 mV/sec) [۱۳].

نتایجی که می توان از روش ولتامتری چرخه ای استخراج نمود عبارت هستند از:

➤ برگشت پذیر بودن یا برگشت پذیر نبودن واکنش

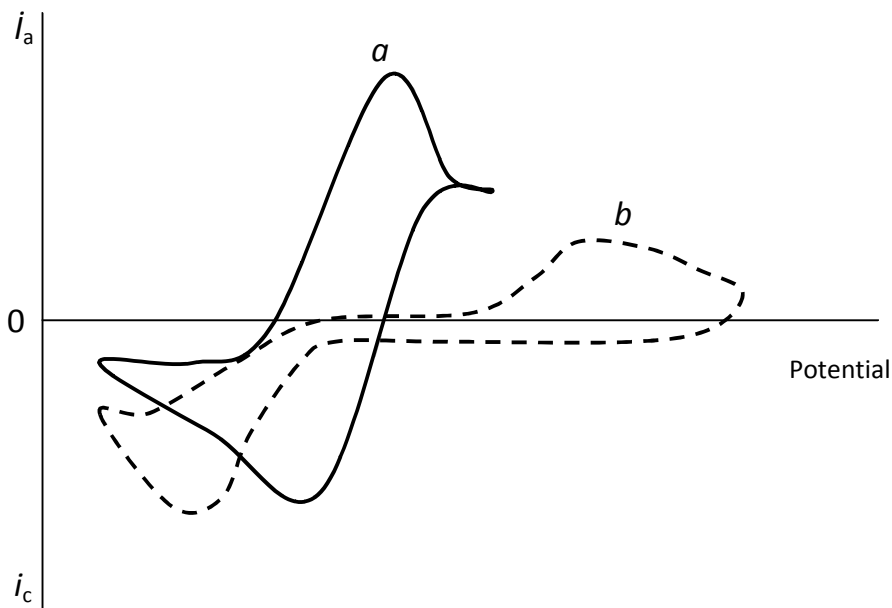
➤ تعداد الکترونها منتقل شده

➤ تشخیص واکنشها

➤ درجه پوشش الکتروود یا میزان محصولات تولید شده

نتایج به دست آمده از این ولتاموگرام ها بایستی توسط روشهای دیگر مانند آزمایشهای

میکروفلوئاسیون، اندازه گیری زاویه تماس و آنالیز محصولات کنترل شود.



شکل ۲-۱۲- ولتامتر چرخه ای برای واکنش a: برگشت پذیر b: برگشت ناپذیر [۴۰]

برای سیستم برگشت پذیر،  $E_{Pa} - E_{Pc} \approx 0.059/n$  و برای سیستم برگشت ناپذیر،

$E_{Pa} - E_{Pc} \gg 0.059/n$  می باشد که در آن n تعداد الکترون ها را نشان می دهد.

## ۸-۲ - فلوتاسیون بدون کلکتور:

مولیدنیت تنها کانی سولفیدی است که در هر شرایطی به طور طبیعی شناور می شود. برای بسیاری از کانیهای سولفیدی، فلوتاسیون بدون کلکتور در شرایطی که محیط اندکی اکسیدکننده باشد امکان پذیر می باشد. فلوتاسیون طبیعی بر اساس هیدراتاسیون ضعیف یونهای شبکه بلور کانی می باشد. کانیهای سولفیدی از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند و در محیطی که اندکی اکسید کننده باشد، عنصر گوگرد (به شکل اتمی  $S^0$  یا  $S_8$ )، پلی سولفیدها و یا سطوح سولفوری با کمبود فلز تشکیل خواهند شد. این ترکیبها موجب فلوتاسیون بدون کلکتور کانی های سولفیدی می شود. دلیل قابلیت شناوری کانیهای سولفیدی بدون استفاده از کلکتور در هر کانی متفاوت می باشد. در بسیاری موارد رفتار کانی در فلوتاسیون به ویژگیهای سطح کانی بستگی دارد که این ویژگیها به سرعت تحت تاثیر خواص الکتروشیمیایی قرار می گیرند. [۴۱ و ۴۲] بررسی ویژگیهای شناورسازی بدون کلکتور در پیوست ۲ آمده است.

عوامل موثر بر فلوتاسیون بدون کلکتور عبارت هستند از:

- ویژگیهای کانی: فعالیت الکتروشیمیایی کانی یا به عبارت دیگر حساسیت کانی به اکسیژن، بعد از خردایش و قبل از فلوتاسیون بسیار مهم می باشد. این مساله که به صورت نرخ اکسایش اتمهای سطحی  $S^{2-}$  به اتم  $S^0$  نمود پیدا می کند، متاثر از کاتیونهای کانی، ساختار بلور و پتانسیل ساکن می باشد.
- ویژگیهای معدن: تشکیل یونهای فلزات سنگین قابل انحلال یا تا حدودی قابل انحلال مانند  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  و غیره که می تواند مانع از فلوتاسیون بدون کلکتور شود و یا آن را به تاخیر بیاورد. خصوصیات کانسنگ، به خصوص بافت کانی سولفیدی، حضور ذرات سولفیدی مختلف می تواند فلوتاسیون در محلول آبی را از طریق واکنشهای گالوانیک تحت تاثیر بگذارد.

- شرایط آسیا: تاثیر جنس آسیا و روش آسیا کردن که با جدایش ذرات از گلوله های فلزی و وارد شدن آنها در پالپ از طریق واکنش گالوانیک بر فلوتاسیون تاثیر می گذارد. همچنین ورود اکسیژن در اثر فرآیند خردایش بر روی فلوتاسیون تاثیر گذار می باشد.
- هیدروسیکلون: موجب افزایش غلظت اکسیژن محلول در پالپ می شود.
- محیط فلوتاسیون: عملکرد سلولهای فلوتاسیون در هوادهی و افزایش اکسیداسیون سطحی حایز اهمیت می باشد [۱۳].

## ۲-۹- واکنش گالوانیک

رسانایی الکتریکی کانیهای سولفیدی باعث می شود که انتقال الکترون نه تنها بین سطح کانی و یونهای محلول در پالپ صورت بگیرد، بلکه این انتقال الکترون بین کانیهای سولفیدی مختلف درون پالپ که با یکدیگر در تماس باشند نیز صورت می گیرد. واکنش بین دو یا چند کانی سولفیدی که به صورت الکتروشیمیایی فعال هستند واکنش گالوانیک نامیده می شود. کانیهایی که در تماس با یکدیگر هستند باید دارای پتانسیل ساکن متفاوتی باشند تا واکنش گالوانیک رخ دهد. [۴۳] پتانسیل ساکن برخی کانی ها در جدول ۲-۲ جهت مقایسه درج شده است.

نقش یک کانی سولفیدی (نقش آندی یا کاتدی در سلول گالوانیک) به وسیله پتانسیل ساکن آن تعیین می شود. هر چه پتانسیل ساکن بیشتر باشد، کانی از لحاظ الکتروشیمیایی غیر فعال تر خواهد بود.

واکنش گالوانیک به صورتهای مختلف از جمله سیستم کانی/کانی و سیستم کانی/کانی/آسیا اتفاق می افتد.

جدول ۲-۲- پتانسیل ساکن کانیهای سولفیدی [۴۳]

Mineral	Rest Potential (V vs. SHE)
Pyrite	0.66
Marcasite	0.63
Chalcopyrite	0.56
Sphalerite	0.46
Covellite	0.45
Bornite	0.42
Galena	0.40
Argentite	0.28
Stibnite	0.12
Molybdenite	0.11

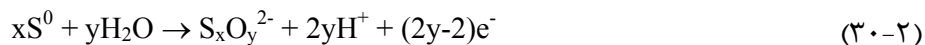
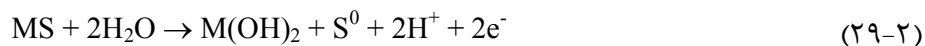
### ۲-۹-۱- سیستم کانی/کانی

وقتی دو کانی سولفیدی در یک محلول با یکدیگر در تماس باشند، تشکیل یک سلول گالوانیک را می‌دهند که در آن کانی دارای پتانسیل ساکن بالاتر، الکترونها را کانی دارای پتانسیل کمتر را جذب می‌کند (شکل ۲-۱۳). لذا کانی دارای پتانسیل ساکن بالاتر (کانی کاتدی یا کانی غیرفعال) احیا شده و کانی دارای پتانسیل ساکن کمتر (کانی آندی یا کانی فعال) اکسید می‌شود. واکنش احیا شدن کاتدی را می‌توان توسط واکنش احیا شدن اکسیژن در سطح کانی نشان داد:

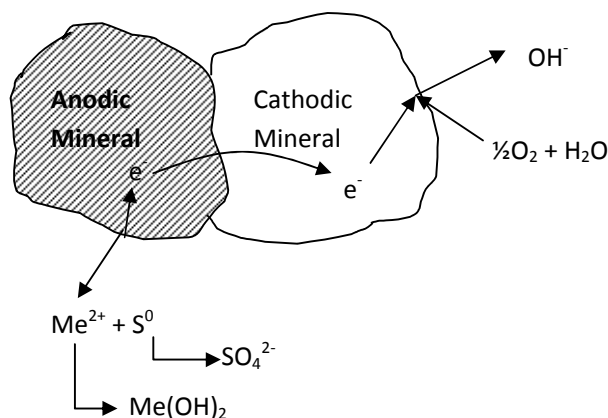
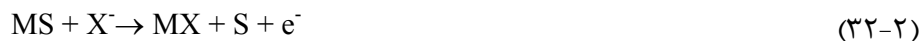


واکنش اکسایش آندی کانی سولفیدی دارای پتانسیل ساکن کمتر در صورت عدم حضور کلکتور توسط واکنشهای زیر صورت می‌گیرد:





در صورت وجود کلکتور طبق واکنشهای زیر خواهد بود:



شکل ۲-۱۳ نمودار شماتیک سیستم کانی/کانی [۳۹]

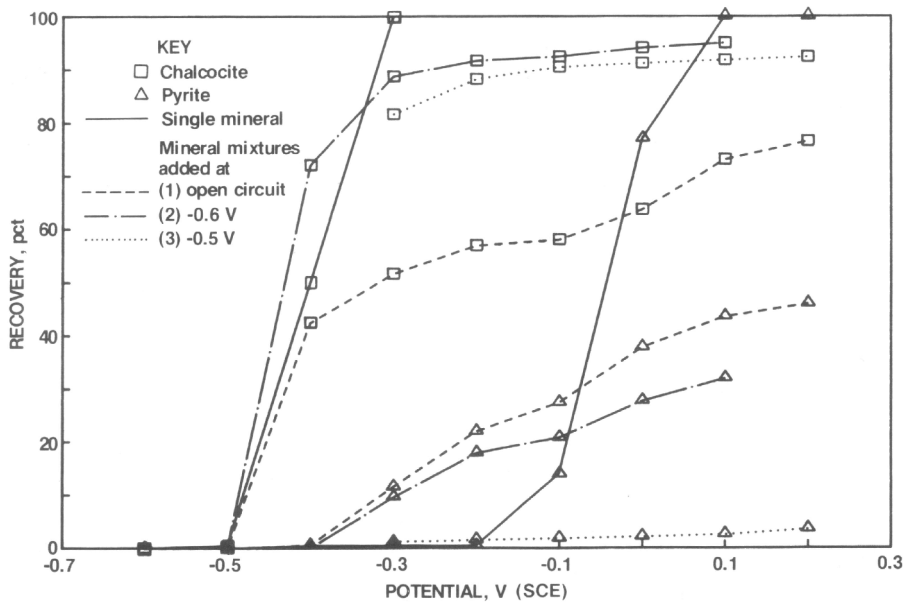
تحقیقاتی که بر روی تاثیر واکنشهای گالوانیک بر روی فلوتاسیون انجام شده است نشان می دهد

که:

- هر چه تفاوت بین پتانسیل ساکن کانیهای سولفیدی که در تماس با هم هستند بیشتر باشد، کانی سولفیدی دارای پتانسیل ساکن کمتر، با سرعت بیشتری اکسید شده و در محلول حل می شود.
- نسبت مقادیر کانیهای کاتدی و آندی در کانسنگ بر واکنش گالوانیک تاثیر گذار می باشد.
- هر چه چگالی پالپ بیشتر باشد، شدت واکنش گالوانیک بیشتر خواهد بود.
- ذرات ففل شده مثل ذرات میانی (Middling) بیشتر از ذرات مستقل، ویژگی های مکانیزم گالوانیک را از خود بروز می دهند.

➤ محصولات واکنش الکتروشیمیایی حاصل از اکسیداسیون که بر روی سطح ذرات کانی رسوب

کرده و نیمه رسانا یا نارسانا می باشند، می توانند باعث توقف واکنش گالوانیک شوند. [۴۴ و ۴۵]



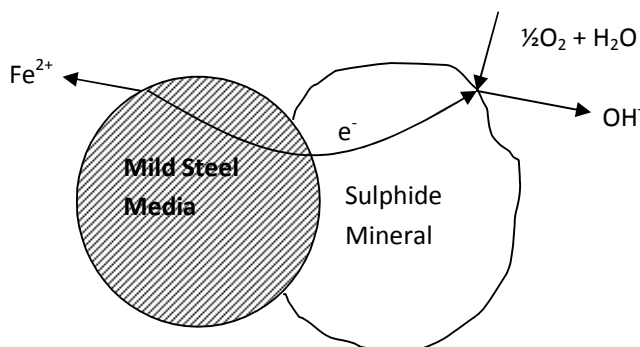
شکل ۲-۱۴ تاثیر واکنش گالوانیک بر روی فلوتاسیون کالکوسیت و پیریت (Xanthate; pH 9.2) [۴۶]

گابهارت و ریچاردسون (۱۹۸۷) تاثیر واکنش گالوانیک را بر روی فلوتاسیون انتخابی کالکوسیت از پیریت با اعمال پتانسیل خارجی مورد مطالعه قرار داده اند. آنها دریافتند که نحوه فلوتاسیون مخلوط این دو کانی مشابه رفتار فلوتاسیون پیش بینی شده از طریق اندازه گیری های فلوتاسیون تک تک کانیها نمی باشد (شکل ۲-۱۴). این مساله به واکنش گالوانیک بین کانیها نسبت داده می شود [۴۶].

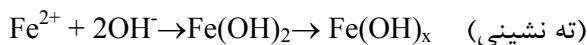


## ۲-۹-۲- سیستم کانی/ذرات جدا شده از آسیا

آسیای دارای سیستم خردایش ساخته شده از فولاد ریخته گری شده یا فولاد ضد زنگ (میله یا گلوله) عموماً در خردایش کانسنگهای سولفیدی برای رسیدن به سایز درجه آزادی استفاده می‌شود. در حین خردایش بین ذرات کانی ها درون کانسنگ و بین کانی ها و آسیا (میله یا گلوله) تماس ایجاد می‌شود. مکانیزم واکنش گالوانیک بین یک کانی سولفیدی و آسیای از جنس فولاد ریخته گری شده در شکل ۱۵-۲ نشان داده شده است.

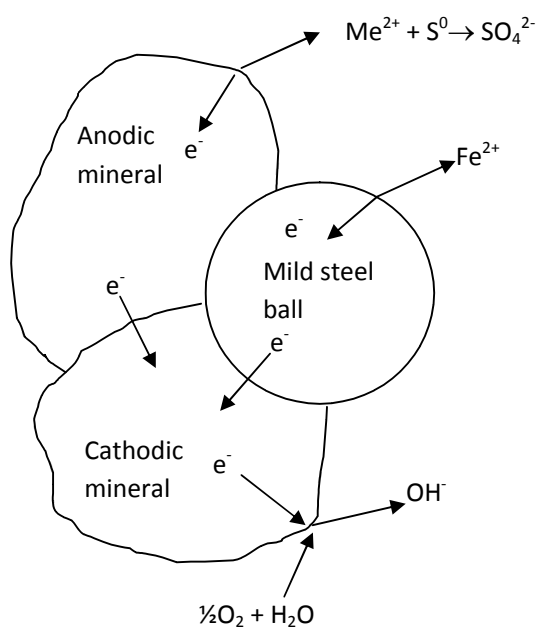


شکل ۱۵-۲ نمودار شماتیک سیستم کانی/آسیا [۳۹]



آسیا از جنس فولاد ریخته گری شده نسبت به تمام کانیهای سولفیدی، آندی می‌باشد و لذا الکترونها از آسیا به طرف کانی جریان می‌یابد. بنابراین آسیا به سرعت فرسایش یافته و الکترونهای بیشتر باعث احیا شدن اکسیژن محلول در سطح کانی شده و با واکنش با آب تشکیل یون هیدروکسیل می‌دهد. یون هیدروکسیل با یونهای آهن محلول واکنش داده و این ذرات هیدروکسید آهن می‌توانند بر روی سطح کانی رسوب نمایند.

## ۲-۹-۳- سیستم کانی/کانی/ذرات جدا شده از آسیا



شکل ۲-۱۶- نمودار شماتیک سیستم کانی/کانی/آسیا [۴۷]

گلوله های ساخته شده از آهن ریخته گری شده باعث کاهش فلوتاسیون کلیه کانیها می شود. ولی در سیستم کانی A/کانی B/گلوله MS که در آن  $E_A > E_B > E_{MS}$  بازیابی فلوتاسیون کانی A به میزان قابل توجهی کاهش یافته و بازیابی فلوتاسیون کانی B اندکی کاهش می یابد. [۴۸]

## ۲-۱۰- جمع بندی

کانیهای سولفیدی، کانیهای نیمه رسانا با ویژگیهای متنوع الکتروشیمیایی می باشند. لذا، تغییرات سطحی و جذب مواد شیمیایی و یونها اغلب از طریق پدیده های الکتروشیمیایی رخ می دهد. به عنوان مثال، جذب اکسیژن محلول، کلکتورها یا واکنش با میکروارگانیزمها در بیولیچینگ شامل واکنش های الکتروشیمیایی نیز می باشد. لذا در این فصل مفاهیم پایه

الکتروشیمی مرور شد و نحوه تشکیل نمودارهای Eh-pH شرح داده شد. همان طور که در بخش ۱-۱ ذکر شد در این تحقیق هدف بررسی تاثیر نوع کلکتور و ترکیب آنها با نسبت‌های مختلف بر روی بازیابی مس در مدار فلوتاسیون از طریق روش الکتروشیمیایی ولتامتر چرخه ای می باشد.

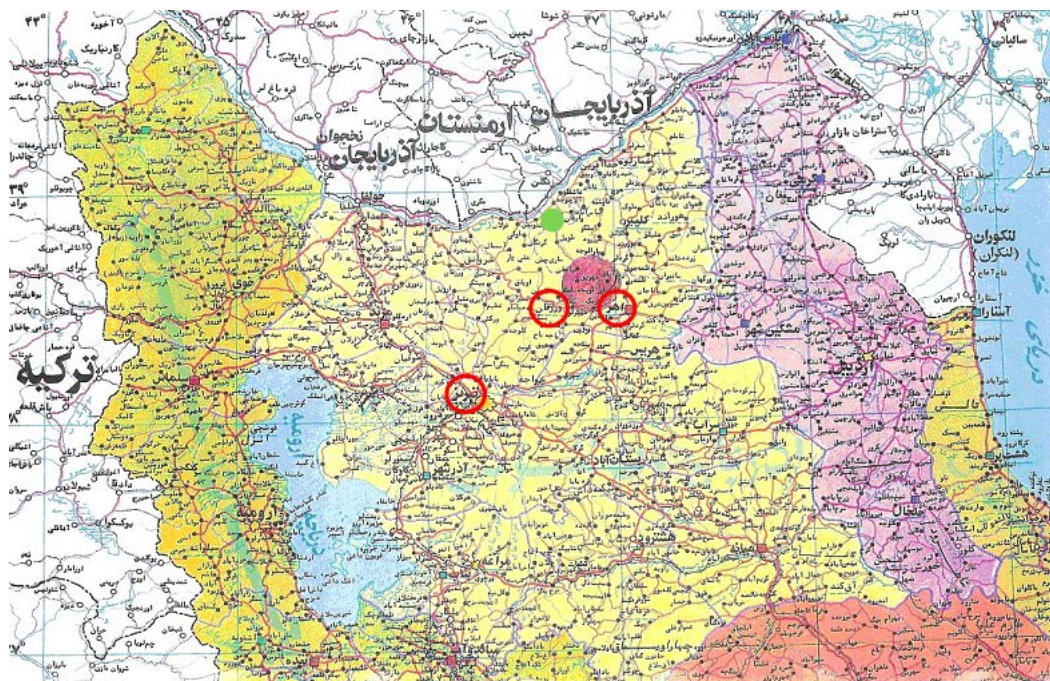
فصل سوم

مجتمع مس سونگون

### ۳-۱- معرفی معدن مس سونگون

معدن مس سونگون در استان آذربایجان شرقی، ۱۳۰ کیلومتری شمال شرقی تبریز و ۳۰

کیلومتری شمال ورزقان در همسایگی جمهوری های آذربایجان و ارمنستان واقع شده است.



شکل ۳-۱- موقعیت راههای دسترسی به معدن مس سونگون

### ۳-۲- زمین شناسی کانسار مس سونگون

به طور کلی کانسار مس سونگون در زون آتشفشانی ارومیه\_دختر که بخشی از کمربند

متالورژی آلپ-همیالیا است قرار دارد. این کانسار از کانسارهای پورفیری نوع مونزونیتی است که در

یک کمربند تکتونیکی زون فرورانش حاشیه قاره ای به سن ترشیاری قرار گرفته است. سطح توده

کانسار در شبکه اکتشافات تفصیلی حدود یک کیلومتر مربع می باشد [۴۹].

این کانسار از نوع نهشته های پورفیری مس بوده و رگچه های درهم پریار در توده نیمه عمیق مونزونیت پورفیری متمرکز شده اند. سنگ های درونگیر این توده مونزونیتی را واحدهای آهکی کرتاسه بالا و سری های ولکانیکی آندزیتی\_لاتیتی تشکیل داده اند.

در طی فرآیند کانی زایی انواع کانی های سولفیدی، فلزات اصلی و اکسیدها به وجود آمده اند. کانیهای سولفیدی موجود شامل پیریت، مولیبدنیت، گالن، اسفالریت، مارکازیت، پیروتیت و سولفیدهای مس (کالکوپیریت، بورنیت، کالکوسیت و کوولیت) می باشند. فلزات اصلی شامل طلا و نقره و اکسیدها شامل ایلمنیت، روتیل، مگنتیت و گوتیت می باشند. همانند سایر معادن پورفیری سه زون فروشست، سوپرژن و هیپوژن در معدن مس سونگون قابل رویت می باشد [۴۹].

ضخامت زون فروشست از ۲۰ تا ۱۵۰ متر در نوسان بوده و زون سوپرژن دارای ضخامت متغیر از صفر تا ۲۰۰ متر می باشد. ضخامت بخش هیپوژن تا حدود ۶۰۰ متر برآورده شده است که کانی زایی سولفور به دو بخش سوپرژن و هیپوژن محدود می باشد. به دلیل توپوگرافی خشن موجود در منطقه و ارتباط تنگاتنگ سطح فوقانی زون سوپرژن با سطح آب زیرزمینی، کمر بالای زون سوپرژن در منطقه، سطحی بسیار ناهموار دارد.

از زونهای دگرسانی موجود در کانسار سونگون می توان به زون پتاسیک، پروپلیتیک، کوارتز، سریسیت، و آرژیلیک اشاره نمود. دگرسانی غالب در توده معدنی کوارتز-سریسیتی است و بعد از آن آلتراسیون آرژیلیتی عمدتاً در قسمتهای بالای مواد معدنی و حواشی توده کانسار مشاهده شده است [۴۹].

### ۳-۳- کارخانه تغلیظ مس سونگون

کارخانه تغلیظ مس سونگون برای دو فاز ۶ و ۲۵ ساله طراحی شده است. فاز اول با ظرفیت ۷ میلیون تن خوراک در سال باید ۱۵۰ هزار تن کنسانتره مس با عیار ۳۰ درصد در سال تولید نماید.

در فاز دوم ظرفیت خوراک به ۱۴ میلیون تن در سال افزایش خواهد یافت. در فرایند تغلیظ مس در مجتمع مس سونگون، سنگ معدن پس از خردایش اولیه در سنگ شکن ژیراتوری، در انبار مواد دانه درشت ذخیره شده و از آنجا با تناژ ۹۰۰ تن در ساعت وارد کارخانه تغلیظ شده و پس از طی فرآیند خردایش ثانویه، عملیات پرعیار سازی در سلولهای فلوتاسیون انجام و در نهایت کنسانتره مس با عیار حدود ۳۰ درصد به عنوان محصول نهایی به انبار کنسانتره ارسال می‌گردد. باطله نیز پس از آبگیری در تیکنر باطله به سد باطله منتقل می‌شود.

در مدار فلوتاسیون مس سونگون، خوراک ورودی به کارخانه تغلیظ پس از خردایش در آسیای نیمه خودشکن و آسیای گلوله ای اولیه وارد خوشه های سیکلون اولیه می‌گردد. سرریز سیکلون- های اولیه در اثر نیروی ثقل به داخل مخزن آماده سازی اولیه منتقل می‌شود. سپس پالپ به داخل ۱۲ عدد سلول فلوتاسیون اولیه (رافر) از نوع آر سی اس<sup>۷</sup> ۱۳۰ جریان می‌یابد. در این سلول ها سطح پالپ و میزان هوادهی به صورت اتوماتیک کنترل می‌گردد، باطله خروجی از آخرین سلول پرعیار کننده اولیه، مستقیماً به تیکنر باطله جریان پیدا می‌کند و کنسانتره سلول های پرعیار کننده اولیه جهت خردایش مجدد وارد یک مسیر بسته سیکلون ثانویه و آسیای گلوله ای ثانویه می‌شود و سرریز آن به سمت دو سلول فوتاسیون شستشوی اولیه (کلینر) که از نوع ستونی هستند، جریان می‌یابد. باطله ستون های شستشوی اولیه جهت رمق گیری به چهار سلول فلوتاسیون رمق‌گیر (اسکاونجر) از نوع آر سی اس ۵۰ هدایت می‌گردد، که باطله سلول های رمق‌گیر به همراه باطله سلول های پرعیار کننده اولیه، باطله نهایی را تشکیل داده و به سمت تیکنر باطله انتقال داده می‌شود و کنسانتره سلول های رمق‌گیر به طرف سیکلون ثانویه انتقال می‌یابد. کنسانتره حاصل از دو ستون شستشوی اولیه، جهت شستشوی مجدد و تولید محصول نهایی به داخل ستون فلوتاسیون شستشوی ثانویه جریان می‌یابد. باطله ستون شستشوی ثانویه به داخل مخزن آماده سازی ماقبل

---

<sup>7</sup>-RCS: Reactor Cell System

ستون های شستشوی اولیه برگشت داده می شود و کنسانتره آن نیز به عنوان کنسانتره نهایی به داخل تیکنر کنسانتره جریان می یابد [۴۹].

شمای کلی عملیات انجام شده در کارخانه مس سونگون در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.

شکل (۳-۳) نیز فلوشیت فرایند فلوتاسیون مس را در این کارخانه نشان می دهد [۴۹].

پارامترهای طراحی کارخانه تغلیظ مس سونگون به شرح زیر است:

- خوراک سالانه در فاز اول: ۷ میلیون تن
- ظرفیت اسمی کارخانه در فاز اول: ۹۰۰ تن در ساعت جامد خشک
- دانسیته متوسط سنگ معدن (درجا): ۲/۶ تن بر مترمکعب
- عیار کنسانتره: ۳۰ درصد
- رطوبت کنسانتره: ۹ درصد
- درصد جامد در سلولهای پر عیار کننده اولیه: ۳۴ درصد
- زمان ماند در سلولهای پرعیار کننده اولیه: ۳۳ دقیقه
- درصد جامد در آسیای گلوله ای اولیه: ۶۷/۷ درصد







## فصل چهارم

شرح آزمایشهای انجام شده و نتایج حاصل

#### ۴-۱- آزمایش های انجام شده

در این تحقیق دو سری آزمایش انجام گرفت. سری اول شامل آزمایشها تعیین نسبت و ترتیب بهینه کلکتورها برای کانی کالکوپیریت می باشد که از طریق آزمایشها ولتامتر چرخه ای به انجام رسید. این آزمایشات در آزمایشگاه شیمی سطح دانشکده معدن بخش فراوری دانشگاه حاجت تپه آنکارا در کشور ترکیه انجام گرفت.

سری دوم آزمایشها شامل آزمایش فلوتاسیون می باشد که بر روی خوراک کارخانه مس سونگون انجام شد تا با نتایج حاصل از آزمایشها سری اول مقایسه شود. پس از نمونه برداری از خوراک کارخانه، خردایش و آسیا در آزمایشگاه مجتمع مس سونگون و آزمایشات فلوتاسیون در آزمایشگاه دانشگاه شاهرود انجام پذیرفت.

#### ۴-۲- آزمایشهای ولتامتر چرخه ای بر روی کالکوپیریت

آزمونهای ولتامتری چرخه ای برای بررسی واکنشهای احتمالی الکتروشیمیایی و تاثیر حضور همزمان کلکتورها بر روی مکانیزم الکتروشیمیایی انجام شد. این آزمونها به وسیله یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی که در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده است انجام گرفت. الکترو کالومل، الکترو گرافیت و الکترو کانی کالکوپیریت به ترتیب به عنوان الکترودهای مرجع، شمارنده و کاری در این آزمونها مورد استفاده قرار گرفتند.

برای ساختن کانی کالکوپیریت، بلور کانی را با چسب رسانا به یک صفحه گرد مسی متصل به سیم مسی چسبانده شد. سپس این کانی به همراه صفحه و سیم داخل لوله شیشه ای قرار داده شده و بوسیله رزین اپوکسی که در اطراف آن و در درون لوله ریخته شد، همه اطراف کانی، صفحه مسی

و سیم مسی عایق کاری شد. پس از خشک شدن رزین اپوکسی سطح کانی با ساب تمیز شده و الکتروود برای آزمونها آماده شد.

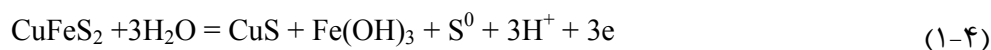
در کلیه آزمونها از محلول بافر pH=10 که از ترکیب بوراکس و هیدروکسید سدیم به دست می‌آید، استفاده شد. قبل از هر آزمایش سطح الکتروود کانی به وسیله سایش بر روی سطح سیلیکون کاربید ۵۰۰ گریت تمیز شده و بلافاصله در محلول قرار می‌گرفت. تمام ارقام مربوط به پتانسیل که در این گزارش ذکر شده، با افزودن ۲۴۵ میلی ولت از قرائت الکتروود استاندارد کالومل (SCE) به قرائت الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) تبدیل شده است.

غلظت اولیه کلکتورها برای کلیه آزمونها هم در شرایطی که از یک کلکتور استفاده شده و هم در شرایطی که از دو کلکتور استفاده شده است، برابر با  $1 \times 10^{-4}$  مولار می‌باشد. محلول استوک هر یک از این دو کلکتور برای استفاده در آزمایشها به صورت روزانه تهیه می‌شد. کانی کالکوپیریت مورد استفاده برای ساخت الکتروود از معدن مس مزرعه تهیه شد. در هر آزمون الکتروود درون محلول قبل از اعمال پتانسیل و ثبت داده‌ها به مدت ده دقیقه در حضور کلکتورها آماده سازی شد. اکسیژن داخل سلول به وسیله عبور نیتروژن به مدت ۵ دقیقه قبل از هر آزمون انجام شد.

اندازه سطح الکتروود ساخته شده اندازه گیری شد و برابر ۰/۲۵۵ سانتی متر مربع می‌باشد. تعیین سطح واقعی الکتروود کار در آزمایش‌های ولتامتری یکی از پارامترهایی است که بطور مستقیم روی جریان حاصل از یک واکنش الکتروودی اثر می‌گذارد. سطح مؤثر الکتروود را می‌توان با استفاده از فرایند اکسایش و کاهش یک سیستم برگشت‌پذیر تعیین نمود.

واکنش اکسید و احیا سطح کالکوپیریت، به صورت زیر انجام می‌پذیرد: این مطلب در تحقیقات

گذشته نیز تایید شده است [۵۱، ۵۲ و ۵۳].



در سیستم‌های برگشت‌پذیر، جریان پیک آندی از معادله زیر بدست می‌آید:

$$I_{pa} = (2.687 \times 10^{-5}) n^{\frac{3}{2}} A D_R^{\frac{1}{2}} C_R \nu^{\frac{1}{2}} \quad (4-4)$$

در اینجا  $n$  تعداد الکترون،  $A$  مساحت سطح الکتروود،  $D_R$  ضریب نفوذ،  $C_R$  غلظت ماده و  $\nu$  سرعت اسکن است. [۵۴]

از آنجایی که ضریب نفوذ برای کانی کالکوپیریت برابر  $10^{-15}$  الی  $10^{-14}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  می‌باشد [۵۵] با جایگزینی  $D_R = 0.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ ، و به کمک نتایج حاصل از آزمایشات در سرعت اسکن ۲۰ میلی ولت بر ثانیه برای غلظت  $1 \times 10^{-4}$  مولار مساحت سطح الکتروود را می‌توان بدست آورد.

از آنجایی که  $i_{pa}$  برای آزمون ولتامتر چرخه ای بدون کلکتور برابر  $10^{-6} \times 26/84$  آمپر می‌باشد (شکل ۲-۴) لذا با جایگذاری در معادله (۴-۴) خواهیم داشت:

$$26.84 \times 10^{-6} = (2.687 \times 10^{-5}) \times 3^{\frac{3}{2}} \times A \times (0.5 \times 10^{-15})^{\frac{1}{2}} (1 \times 10^{-4}) \times (20 \times 10^{-3})^{\frac{1}{2}}$$

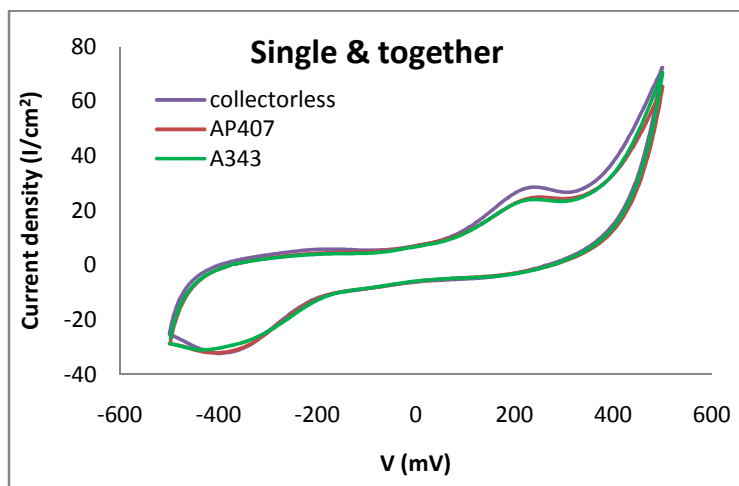
از آنجایی که الکتروود استفاده شده در کلیه آزمایشات یکسان بوده و نتایج به صورت مقایسه‌ای تحلیل می‌شود و نمودارهای ولتاموگرام حاصل از آزمایشات توسط نرم افزار Gamry Echem Analyst و به صورت آنلاین رسم شده، سطح اندازه گیری شده الکتروود به کار رفت. این امر تفاوتی در تحلیل و نتیجه گیری ایجاد نمی‌کند.

کلکتورهای A343 و AP407 شرکت Cytec به عنوان کلکتورهایی که در این آزمون مورد استفاده قرار گرفته اند، انتخاب شدند. کلکتور A343 بر پایه سدیم ایزوپروپیل گزنات می باشد و AP407 ترکیبی از سدیم دی ایزوبوتیل و سدیم مرکاپتوبنزوتیازول می باشد.

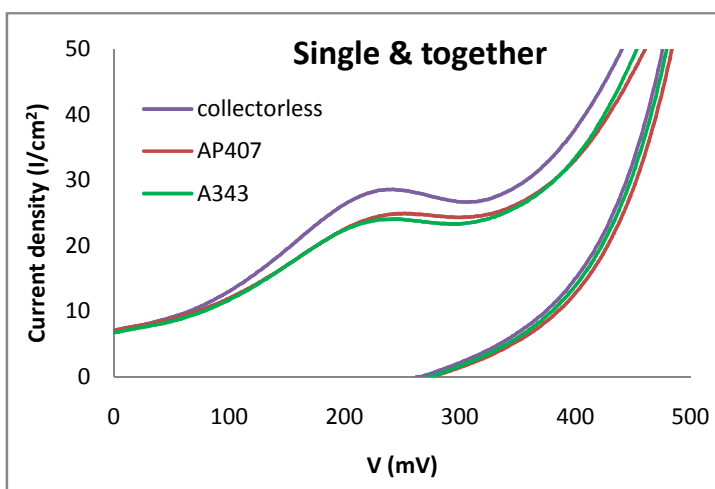
#### ۴-۲-۱ - بحث

در فلوتاسیون کانی های مس، اغلب از کلکتورهای انتخابی یون مس برای جدایش کالکوپیریت و یا سایر کانیهای سولفیدی مس از پیریت استفاده می شود. بنابراین از الکتروکالکوپیریت برای بررسی عملکرد کلکتورهای A343 و AP407 به صورت کلکتور منفرد یا مخلوط دو کلکتور استفاده شد.

در حالتی که محلول بافر فاقد کلکتور می باشد ولتاموگرام مشخصه کالکوپیریت در  $\text{pH}=10$  رسم شد که در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. همچنین برای حالتی که از هر کدام از این دو کلکتور به تنهایی استفاده شود نیز ولتاموگرام ها به دست آمد که در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. برای مقایسه بهتر، این ولتاموگرامها در مقادیر بین صفر تا ۵۰۰ میلی ولت در شکل ۴-۲ نشان داده شده اند.



شکل ۴-۱- ولتاموگرام کالکوپیریت در صورت عدم حضور کلکتور و حضور کلکتورهای A343 و AP407



شکل ۴-۲- ولتاموگرام کالکوپیریت در صورت عدم حضور کلکتور و حضور کلکتورهای A343 و AP407 در فاصله صفر تا ۵۰۰ میلی ولت.

در صورت عدم وجود کلکتور یک پیک آندی از حدود ۱۰۰ میلی ولت شروع شده و تا حدود ۲۵۰ میلی ولت ادامه می یابد. همانطور که در بخش ۴-۲ مطرح شد این پیک مربوط به اکسید شدن سطح کالکوپیریت طبق واکنش ۴-۱ می باشد.

در ناحیه آندی یک پیک دیگر در حدود تقریباً ۴۰۰ میلی ولت مشاهده می شود. این پیک به واکنش ۴-۵ نسبت داده می شود.





ولتاموگرام چرخه ای کالکوپیریت در حضور  $1 \times 10^{-4}$  مول A343 نیز در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. با اضافه نمودن این کلکتور، پیک آندی بازداشت شده و مقدار جریان عبوری از سطح کانی کاهش می‌یابد که این امر نشان دهنده جذب کلکتور بر روی سطح الکتروود کانی کالکوپیریت و تشکیل  $\text{CuX}$  می‌باشد.

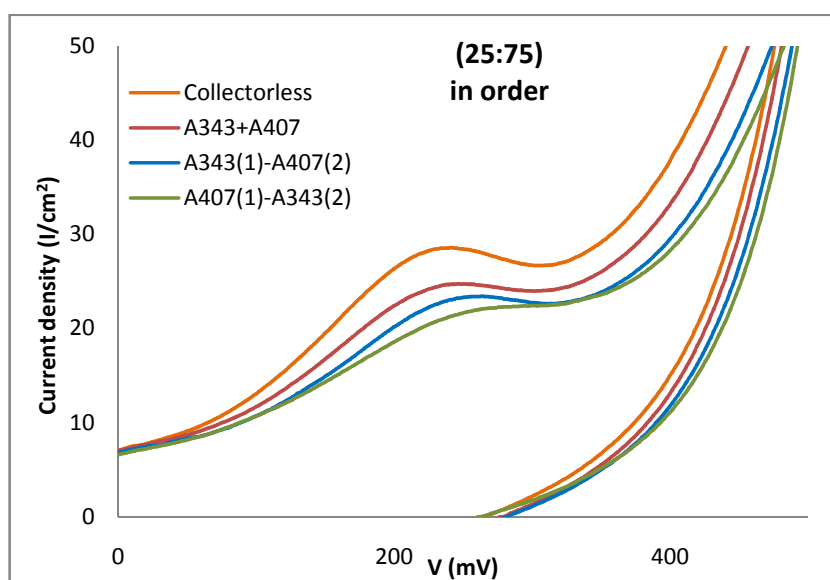
همان طور که در شکل ۲-۴ نشان داده شده است، در صورت استفاده از کلکتور AP407 از میزان شدت جریان عبوری کاسته می‌شود.

چگونگی رفتار مخلوط دو کلکتور A343 و AP407 نیز به روش ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایشها در شرایطی انجام شد که غلظت کل کلکتورها برابر  $1 \times 10^{-4}$  مول باشد و با نسبتهای مختلف A343:AP407 برابر ۲۵:۷۵، ۵۰:۵۰ و ۷۵:۲۵ تکرار شد.

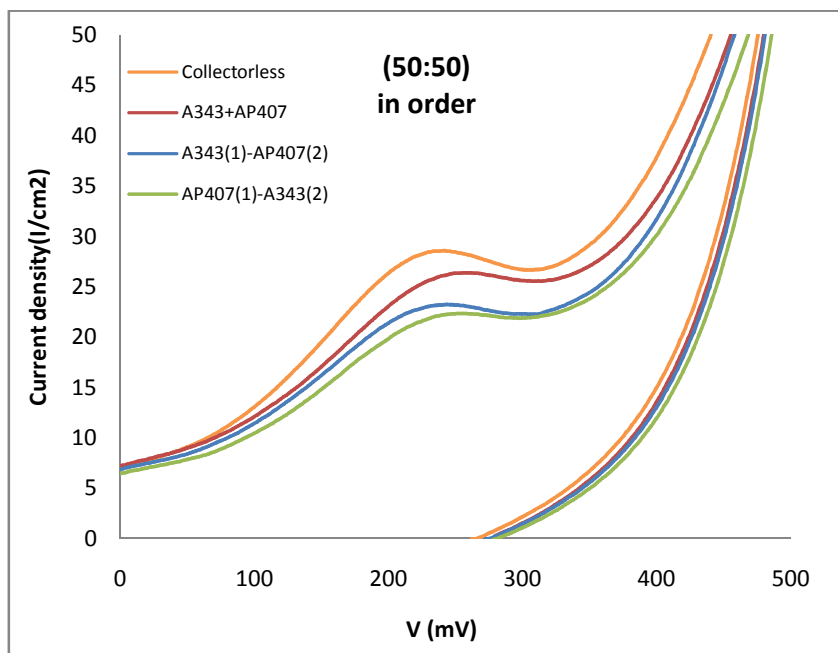
ترتیب اضافه نمودن کلکتورها نیز مورد آزمایش قرار گرفت. به این مفهوم که هر کدام از نسبتهای مذکور در سه مرحله آزمایش شد. در مرحله اول هر دو کلکتور همزمان افزوده شد و قبل از اعمال پتانسیل و ثبت نمودار CV به مدت ۱۰ دقیقه محلول هم زده و آماده سازی گردید. در مرحله بعدی ابتدا کلکتور A343 افزوده شد و بعد از ۵ دقیقه آماده سازی کلکتور AP407 افزوده شد و به مدت ۵ دقیقه دیگر آماده سازی شد. در مرحله سوم ابتدا کلکتور AP407 و سپس کلکتور A343 افزوده شد.

همان طور که در نمودار شکل ۳-۴ نشان داده شده است در حالتی که نسبت A343:AP407 برابر ۲۵:۷۵ باشد، بیشترین جذب کلکتور بر روی سطح کانی زمانی اتفاق می‌آید که AP407 ابتدا افزوده شود.

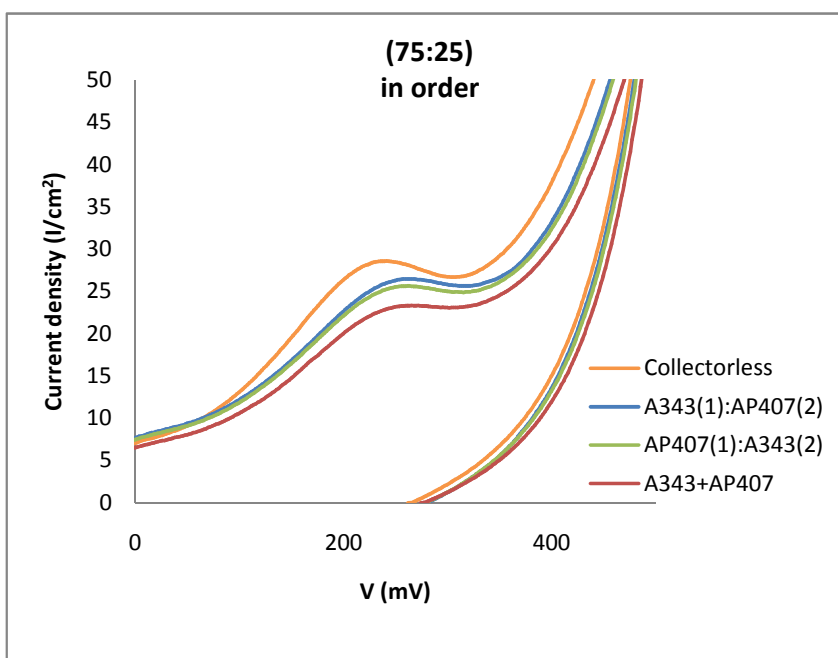
در حالتی که نسبت کلکتورها برابر ۵۰:۵۰ باشد، مطابق نمودار شکل ۴-۴ بیشترین جذب کلکتور بر روی سطح الکتروود مربوط به حالتی است که AP407 ابتدا افزوده شود. این روند در حالتی که نسبت A343:AP407 برابر ۷۵:۲۵ باشد تغییر کرده و بیشترین جذب کلکتور زمانی حاصل می‌شود که هر دو کلکتور به صورت همزمان افزوده شوند (شکل ۴-۵).



شکل ۴-۳- نمودار ولتاموگرام کالکوپیریت در حالتی که نسبت A343:AP407 برابر ۲۵:۷۵ باشد.



شکل ۴-۴- نمودار ولتاموگرام کالکوپیریت در حالتی که نسبت A343:AP407 برابر ۵۰:۵۰ باشد.

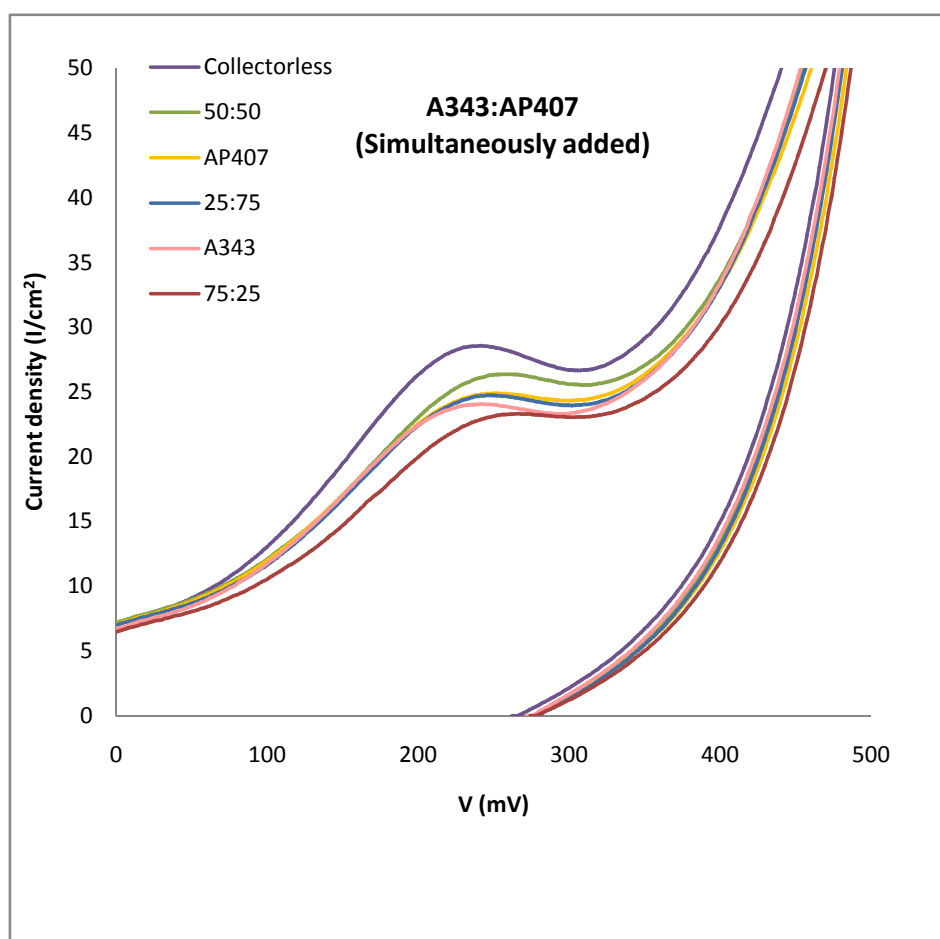


شکل ۴-۵- نمودار ولتاموگرام کالکوپیریت در حالتی که نسبت A343:AP407 برابر ۷۵:۲۵ باشد.

در حالتی که کلکتورها با نسبت‌های مختلف و به طور همزمان افزوده شوند، نتایج مطابق شکل

۴-۶ خواهد بود. همانطور که از این شکل می‌توان ملاحظه نمود، اگر از ترکیب A343:AP407 برابر

۷۵:۲۵ استفاده شود بیشترین جذب الکتروشیمیایی کلکتور بر روی سطح الکتروود کانی صورت گرفته و کمترین عبور جریان اتفاق خواهد افتاد. بنابراین بهترین گزینه در حالتی که کلکتورها به صورت همزمان افزوده شوند نسبت ۷۵:۲۵ خواهد بود. در حالتی که ترکیب کلکتورها با نسبت ۲۵:۷۵ باشد نتیجه‌ای بسیار نزدیک به عملکرد AP407 به تنهایی دارد. در حالی که کمترین جذب کلکتور بر روی سطح الکتروود کالکوپیریت زمانی اتفاق می‌افتد که این دو کلکتور با نسبت ۵۰:۵۰ مورد استفاده قرار گیرند.



شکل ۴-۶- نمودار ولتاموگرام کالکوپیریت در حالتی که کلکتورها با نسبت‌های مختلف و به طور همزمان افزوده شوند

#### ۴-۲-۲- نتایج

از نظر چگونگی جذب کلکتورها بر روی سطح کانی کالکوپیریت، ترتیب افزودن آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در هر دو حالتی که نسبت کلکتورهای A343:AP407 برابر ۵۰:۵۰ و یا ۲۵:۷۵ باشد، اگر AP407 ابتدا افزوده شود کلکتور بیشتری بر روی سطح کانی جذب خواهد شد و در حالتی که این نسبت برابر ۷۵:۲۵ باشد بهترین عملکرد زمانی خواهد بود که هر دو کلکتور همزمان اضافه شوند.

این نتایج نشان می‌دهند که ماکزیمم تاثیر متقابل و مثبت دو کلکتور A343 و AP407 به شدت تحت تاثیر نسبت ترکیب این دو کلکتور و ترتیب افزودن آنها می‌باشد.

#### ۴-۳-آزمونهای فلوتاسیون خوراک کارخانه

آزمایش‌ها شامل آماده سازی نمونه‌ها، آنالیز سرندي، تست سینتیک و آزمونهای فلوتاسیون، آنالیز شیمیایی خوراک و محصولات فلوتاسیون می‌باشد.

#### ۴-۳-۱ نمونه برداری و آماده سازی نمونه‌ها

ابتدا نمونه‌ها هر روز به طور منظم به مدت ۲۰ روز از ورودی آسیای نیمه خودشکن برداشته شد. علت نمونه برداری از این محل به این دلیل بود که آهک و کلکتور به داخل آسیای نیمه خودشکن افزوده می‌شود و به این دلیل امکان نمونه برداری بعد از این مرحله وجود ندارد. نمونه‌های برداشته شده توسط سنگ‌شکن ژیراتوری آزمایشگاهی تا حد زیر ۶ مش خرد شد. از نمونه آماده شده مقدار ۱۵ کیلوگرم برای آسیا کردن جدا شد.

#### ۲-۳-۴ خردایش

نمونه ها در قسمت‌های یک کیلویی در آسیای میله‌ای آزمایشگاهی به مدت ۳۰ دقیقه خرد شده و از سرند ۳۰۰ میکرون گذرانده شده و مقدار باقیمانده در سرند به داخل آسیا برگردانده شد. این عمل تا خردایش کامل نمونه تا ابعاد زیر ۳۰۰ میکرون ادامه یافت. مقدار ۵۲۲ گرم نمونه به وسیله تقسیم کننده مجرایبی جدا شده و آنالیز ابعادی انجام شد.

#### ۳-۳-۴ شرایط انجام آزمایشها

در انجام آزمون های آزمایشگاهی فلوتاسیون سعی شد پارامترها با توجه به شرایط فعلی کارخانه پرعیارکنی انتخاب شوند [۱۴]. لذا شرایط انجام آزمایشها به صورت زیر در نظر گرفته شده است.

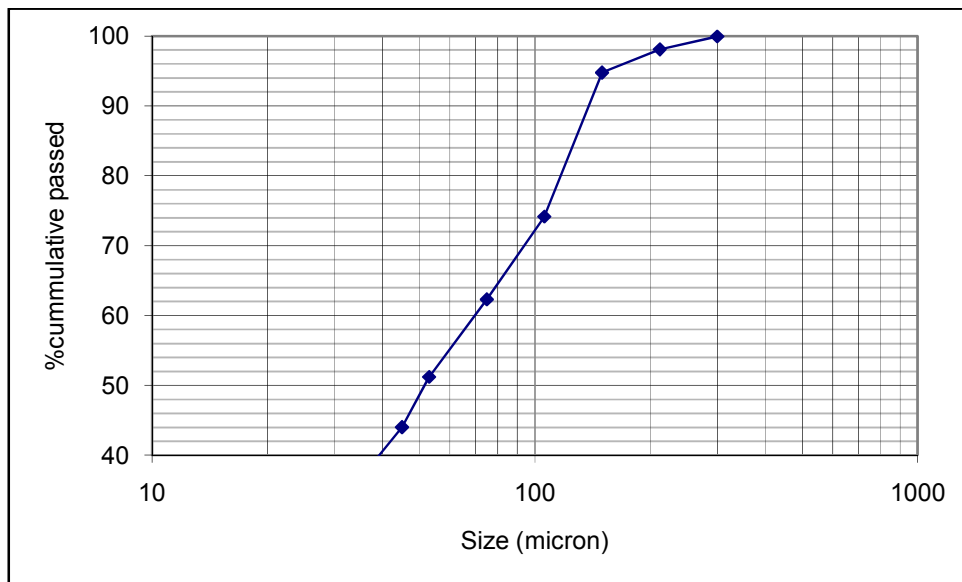
- درصد جامد داخل سلول فلوتاسیون آزمایشگاهی: ۳۰ درصد جامد
- pH پالپ: ۱۰/۷ (متوسط pH تانک رافر)
- مواد شیمیایی: کلکتورهای A343 (سدیم ایزوپروپیل گزنتات) و آئروپروموتور ۴۰۷ (سدیم دی ایزوبوتیل دی تیوفسفات و مرکاپتوبنزوتیازول) و همچنین کف سازهای آئروفراث ۷۰ (متیل ایزوبوتیل کاربینول) و آئرو فراث ۶۵ (پلی پروپیلن گلیکول)
- دور روتور: ۱۰۰۰ دور در دقیقه

همچنین میزان مصرف کلکتورها معادل میزان مصرف آنها در کارخانه در نظر گرفته شد. این میزان در جدول ۱-۳ آورده شده است. نتایج حاصل از این سری آزمایشات مربوط به شرایط و مشخصات فوق الذکر می باشد و در صورت تغییر شرایط، تغییر نتایج قابل انتظار خواهد بود.

#### ۴-۳-۴ نتایج

#### ۴-۳-۴-۱- مشخصات نمونه و نتایج آنالیز سرندي و شيميائي

آناليز شيميائي نمونه خوراک مورد آزمايش نشان مي دهد که نمونه دارای ۰/۶۵ درصد مس و ۴/۲ درصد آهن می باشد. همچنين نتايج آناليز سرندي نمونه معرف تهيه شده در نمودار ۴-۷ ارايه شده است.

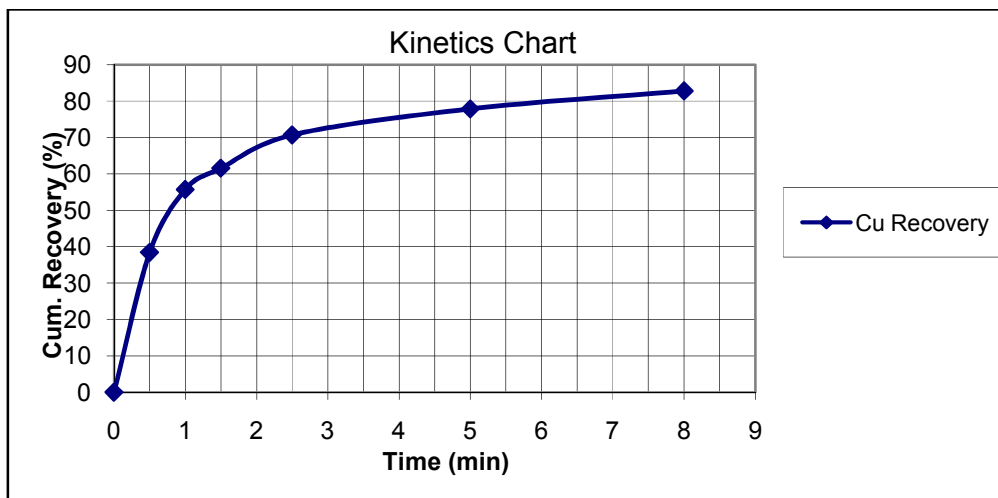


شکل ۴-۷- توزيع ابعادی خوراک مورد استفاده در آزمايشها

مطالعه کانی شناسی انجام شده نشان می دهد که کانیهای سولفید مس در نمونه معرف شامل ۰/۴۷ درصد کالکوسیت، ۰/۰۹۴ درصد کوولیت، ۰/۴۲۵ درصد کالکوپیریت و ۶/۸۰۵ درصد پیریت می باشد.

#### ۴-۳-۲- محاسبه زمان شناوری

برای تعیین زمان شناوری، تست سینتیک با نمونه معرف تهیه شده صورت گرفت. برای این تست نسبت کلکتورها ۵۰:۵۰ در نظر گرفته شد و کلکتورها به طور همزمان افزوده شدند. آماده‌سازی به مدت ۴ دقیقه انجام شد. سپس کف ساز A65 و A70 اضافه شد. ۶۰ ثانیه پس از افزودن کف‌سازها، عملیات کف‌گیری شروع شد و در زمانهای ۳۰ ثانیه، ۱، ۱:۳۰، ۲:۳۰، ۵ و ۸ دقیقه کف‌گیری انجام شد. نتایج در نمودار ۴-۸ نشان داده شده است. بر اساس نمودار ۴-۸ زمان شناوری برابر ۴ دقیقه انتخاب شد.



شکل ۴-۹- منحنی تغییرات بازیابی با زمان



#### ۴-۳-۴-۳ - طراحی آزمایشها

چگونگی رفتار مخلوط دو کلکتور A343 و AP407 در فلوتاسیون مس سونگون مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایشها در شرایطی انجام شد کلکتورها با نسبتهای مختلف AP407:A343 برابر ۷۵:۲۵، ۵۰:۵۰ و ۷۵:۲۵ افزوده شوند. طراحی این آزمایشها مشابه آزمایشها انجام شده بر روی الکتروود کالکوپیریت انجام شد.

ترتیب اضافه نمودن کلکتورها نیز مورد آزمایش قرار گرفت. به این مفهوم که هر کدام از نسبتهای مذکور به سه روش مختلف آزمایش شد. در روش اول هر دو کلکتور همزمان افزوده شد و به مدت ۴ دقیقه آماده سازی گردید. در روش بعدی ابتدا کلکتور A343 افزوده شد و بعد از ۲ دقیقه آماده سازی کلکتور AP407 افزوده شد و به مدت ۲ دقیقه دیگر آماده سازی شد. در روش سوم ابتدا کلکتور AP407 و سپس کلکتور A343 افزوده شد. همچنین آزمونهای فلوتاسیون برای هر کدام از کلکتورها به تنهایی نیز انجام شد. برای بررسی دقت آزمایشها برخی از آزمونها تکرار شد. طراحی آزمایشها و نتایج آن به صورت بازیابی در جدول ۴-۱ آورده شده است.

جدول ۴-۱- طراحی آزمایشها و نتایج آن به صورت بازیابی

شماره آزمون	نسبت کلکتورها	ترتیب افزودن کلکتورها	بازیابی حاصل از سری اول آزمایشها (%)	بازیابی حاصل از سری دوم آزمایشها (%)
۱	۵۰:۵۰	همزمان	۷۵/۰۰	۷۱/۷۴
۲	۵۰:۵۰	A343(1)-AP407(2)	۵۳/۰۵	----
۳	۵۰:۵۰	AP407(1)-A343(2)	۵۹/۲۱	۶۲/۵۵
۴	۲۵:۷۵	همزمان	ابطال شد	۶۸/۵۷
۵	۲۵:۷۵	A343(1)-AP407(2)	۵۷/۸۴	۵۸/۶۱
۶	۲۵:۷۵	AP407(1)-A343(2)	۶۳/۶۵	۶۸/۹۰
۷	۷۵:۲۵	همزمان	۵۹/۹۳	۵۹/۱۹
۸	۷۵:۲۵	A343(1)-AP407(2)	۵۳/۱۰	۵۹/۸۸
۹	۷۵:۲۵	AP407(1)-A343(2)	۵۴/۱۲	----
۱۰	A343	----	۵۹/۳۲	۶۳/۵۴
۱۱	AP407	----	۵۷/۰۵	----

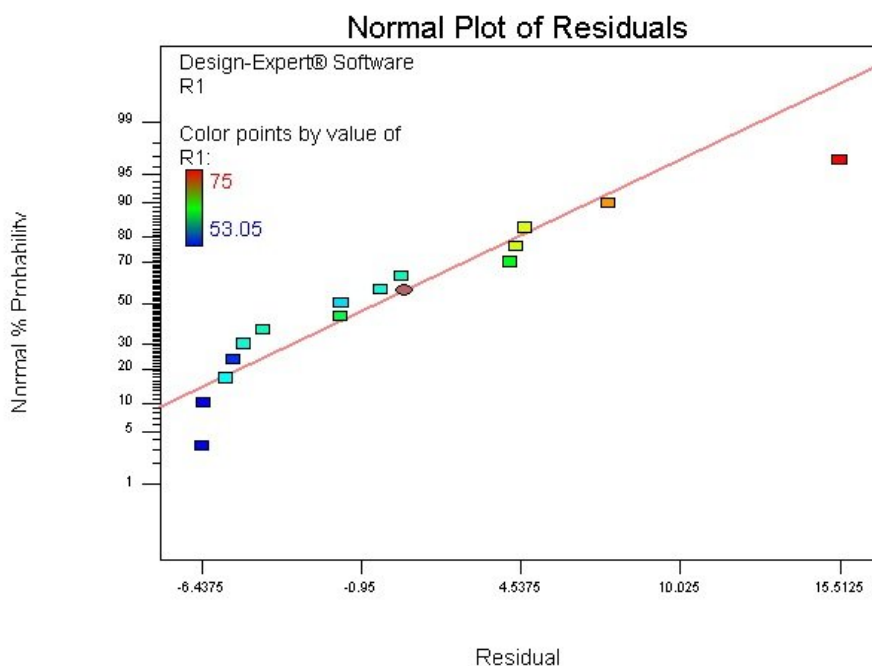
#### ۴-۳-۴- تجزیه و تحلیل نتایج فلوتاسیون

در این آزمایشها دو عامل نسبت کلکتورها و ترتیب افزودن آنها انتخاب و درصد بازیابی مس به عنوان پاسخ آزمایشها در نظر گرفته شد. نتایج حاصل توسط نرم افزار DX7 مورد تحلیل و مطالعه قرار گرفت. معرفی این نرم افزار در پیوست ۳ آمده است.

در شکل ۴-۹ احتمال نرمال باقیماندهها برای بازیابی نشان داده شده است. نمودار احتمال نرمال باقیماندهها نشان می دهد که آیا باقیماندهها از توزیع خاصی پیروی می کنند. در صورتی که توزیع

نرمال باشد پراکندگی نقاط حول یک خط نرمال خواهد بود. در این آزمون مقادیر باقیمانده‌ها بین  $-۶/۴۳۷۵$  و  $+۱۵/۵۱۲۵$  متغیر بوده و مطابق شکل ۴-۹ پراکندگی حول یک خط راست می باشد. در این حالت اگر احتمال بیشتر بودن از  $F$  کمتر از  $۰/۰۵$  باشد عوامل انتخاب شده (نسبت کلکتورها و ترتیب افزودن آنها) تاثیر مهمی در بازیابی دارند. این موضوع در قسمت الف بررسی شده است.

وجود الگوهای خاص در پراکندگی نقاط به طور مثال مانند شکل S نشان می دهد که تغییر جوابها می تواند تحلیل بهتری را به دست دهد.



شکل ۴-۹ نمودار توزیع نرمال باقیمانده‌ها برای بازیابی

## الف - آنالیز واریانس

با استفاده از نرم افزار Design Expert7 و با در نظر گرفتن سطح اعتماد ۹۵٪ آنالیز داده‌ها انجام شد و جدول آنالیز آماری واریانس بدست آمد. در آنالیز واریانس هدف شناسایی عوامل موثر و همچنین ترتیب آنها از نظر اهمیت در پاسخ آزمایشها است. جدول ۴-۲ آنالیز واریانس مربوط به درصد بازیابی را نشان می‌دهد.

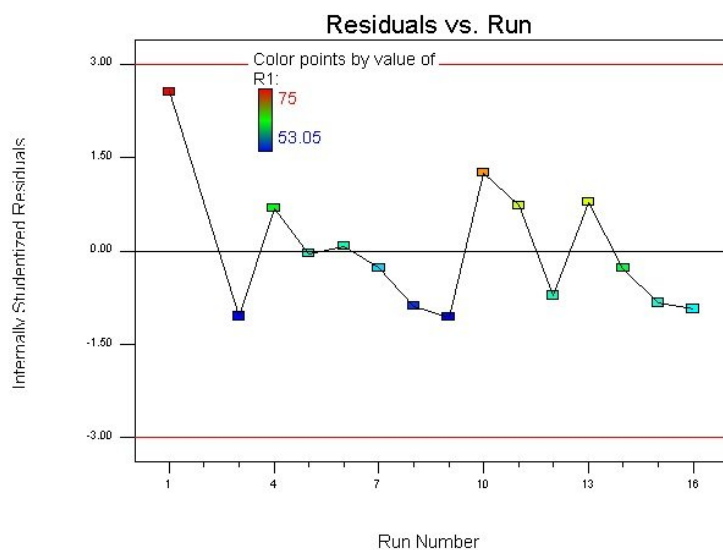
جدول ۴-۲- آنالیز واریانس مربوط به درصد بازیابی

احتمال بزرگتر بودن از F	مقدار F (F-Value)	میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	
۰/۰۲۰۰	۹/۴۵	۶۷/۹۷	۱۳۵/۹۴	۲	A(نسبت کلکتورها)
۰/۰۰۶۶	۱۶/۱۷	۱۱۶/۲۶	۲۳۲/۵۱	۲	B(ترتیب افزودن کلکتورها)
۰/۰۵۴۰	۴/۹۹	۳۵/۸۴	۱۴۳/۳۸	۴	AB
		۷/۱۹	۳۵/۹۵	۵	نقصان در برازش مدل
			صفر	صفر	خطای مطلق
		۷/۱۹	۳۵/۹۵	۵	باقیمانده

ملاحظه می‌شود که نتایج آزمایشها از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ ( $p\text{-value} < 0.05$ ) معنی‌دار می‌باشد و احتمال بزرگتر بودن از F در فاکتور A (نسبت کلکتورها) و B (ترتیب افزودن کلکتورها) که به ترتیب برابر ۰/۰۲ و ۰/۰۰۶۶ می‌باشد، کمتر از ۰/۰۵ است و اثر این عوامل از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ ( $p\text{-value} < 0.05$ ) در پاسخ آزمایش (درصد بازیابی) معنی‌دار و با اهمیت می‌باشند.

## ب- آنالیز خطاهای درصد بازیابی

باقیمانده‌ها در واقع تفاوت مقادیر بدست آمده به وسیله مدل و مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایش‌ها است. به منظور بررسی صحت مدل برازش شده در پیش‌بینی پاسخ آزمایش و همچنین نحوه انجام آزمایشها لازم است که آنالیز خطاها (باقیمانده‌ها) بررسی شوند. در نمودار تغییرات باقیمانده‌ها در مقابل توالی انجام آزمایشها (شکل ۴-۱۰) مقادیر از پراکندگی مطلوبی برخوردار هستند و از الگوی خاصی تبعیت نمی‌کنند. لذا می‌توان نتیجه گرفت که هیچ عامل موثری که مربوط به زمان باشد، بر روی نتایج آزمایشها تاثیر نگذاشته است.



شکل ۴-۱۰- نمودار تغییرات باقیمانده‌ها در مقابل توالی انجام آزمایشها مربوط به درصد بازیابی

فصل پنجم  
نتیجه گیری و پیشنهادات

## ۵-۱- بحث و نتیجه گیری

الف- در آزمونهای الکتروشیمی برروی کالکوپیریت در صورتی که کلکتورها همزمان افزوده شوند، بیشترین جذب کلکتور بر سطح الکتروود کانی در نسبت ۷۵:۲۵ رخ می دهد.

در آزمونهای فلوتاسیون برروی خوراک کارخانه در صورتی که کلکتورها همزمان افزوده شوند، بیشترین بازیابی در نسبت ۵۰:۵۰ به دست می آید و برابر ۷۳/۳۷ می باشد. در حالی که در شرایط افزودن همزمان کلکتورها کمترین بازیابی در نسبت ۷۵:۲۵ به دست آمده و برابر ۵۹/۵۶ می باشد.

ب- همچنین در آزمونهای الکتروشیمی در مقایسه شرایطی که نسبت دو کلکتور ۵۰:۵۰ بوده و ترتیب افزودن آنها متغیر باشد بیشترین جذب کلکتور بر سطح الکتروود کانیمربوط به زمانی است که کلکتور AP407 ابتدا افزوده شود. و کمترین جذب کلکتور در شرایطی خواهد بود که کلکتورها به صورت همزمان افزوده شوند.

در آزمونهای فلوتاسیون در شرایطی که نسبت دو کلکتور ۵۰:۵۰ بوده و ترتیب افزودن آنها متغیر باشد، بیشترین بازیابی در نسبت ۵۰:۵۰ به دست می آید و برابر ۷۳/۳۷ می باشد. در این شرایط کمترین بازیابی مربوط به حالتی است که کلکتور A343 ابتدا افزوده شود و مقدار آن برابر ۵۳/۰۵ می باشد.

ج- در آزمونهای الکتروشیمی اگر نسبت دو کلکتور ۲۵:۷۵ بوده و ترتیب افزودن آنها متغیر باشد، بیشترین جذب کلکتور بر سطح الکتروود کانیدر حالتی اتفاق می افتد که کلکتور AP407 ابتدا افزوده شود. و کمترین جذب کلکتور در شرایطی خواهد بود که کلکتورها به صورت همزمان افزوده شوند.

در آزمونهای فلوتاسیون در شرایطی که نسبت دو کلکتور ۲۵:۷۵ بوده و ترتیب افزودن آنها متغیر باشد، نتایج به دست آمده برای حالتی که کلکتورها به صورت همزمان افزوده شوند بسیار نزدیک به حالتی است که کلکتور AP407 ابتدا افزوده شود و بازیابی در این حالتها به ترتیب برابر با ۶۸/۵۷ و ۶۶/۲۸ بیشترین می باشد. در این شرایط کمترین بازیابی مربوط به حالتی است که کلکتور A343 ابتدا افزوده شود و مقدار آن برابر ۵۸/۶۱ می باشد.

د- در آزمونهای ولتامتری چرخه ایگر نسبت دو کلکتور ۷۵:۲۵ بوده و ترتیب افزودن آنها متغیر باشد، بیشترین جذب کلکتور بر سطح الکتروود کانیدر حالتی اتفاق می افتد که کلکتورها همزمان افزوده شوند. کمترین جذب کلکتور در شرایطی خواهد بود که کلکتور A343 ابتدا افزوده می شود.

در آزمونهای فلوتاسیون در شرایطی که نسبت دو کلکتور ۷۵:۲۵ بوده و ترتیب افزودن آنها متغیر باشد، بیشترین بازیابی مربوط به حالتی است که کلکتورها به صورت همزمان افزوده شوند افزوده شود. بازیابی در این حالت برابر با ۵۹/۵۶ می باشد. در نسبت ۷۵:۲۵ کمترین بازیابی مربوط به حالتی است که کلکتور AP407 ابتدا افزوده شود و مقدار آن برابر ۵۴/۱۲ می باشد.

ه- در آزمونهایی که نسبت کلکتورها برابر ۷۵:۲۵ است در هر دو آزمون ولتامتر چرخه ای و فلوتاسیون بیشترین جذب کلکتور و یا بازیابی در حالتی که کلکتورها همزمان افزوده شوند، رخ می دهد.

و- در هر دو حالتی که نسبت کلکتورها برابر ۵۰:۵۰ و ۲۵:۷۵ باشد، چه در آزمونهای فلوتاسیون و چه در آزمونهای ولتامتر چرخه ای، در صورتی که کلکتور AP407 ابتدا افزوده شود نتایج بهتری نسبت به حالتی که A343 ابتدا افزوده شود حاصل می شود.



## ۵-۲- پیشنهادها

برای تکمیل مطالعات انجام شده به روش ولتامتری چرخه ای بایستی نحوه عملکرد نسبت‌های مختلف کلکتورهای انتخاب شده و همچنین ترتیب افزودن آنها بر روی الکتروود ساخته شده از بلور کانی کالکوسیت و الکتروود ساخته شده از کنسانتره کارخانه نیز آزمایش شود. چرا که نسبت کالکوسیت به کالکوپیریت در خوراک کارخانه بیش از یک می باشد و بررسی جذب کلکتورها بر روی کانی کالکوسیت نیز ضروری به نظر می‌رسد. متأسفانه تهیه بلور کالکوسیت از منطقه سونگون برای این سری آزمایش ها مقدور نشد. همچنین آزمایش‌ها بر روی الکتروود ساخته شده از کنسانتره کارخانه به جهت حضور کانی های اصلی مورد آزمایش با خلوص بالا پیشنهاد می شود. بدین ترتیب می توان تاثیر پدیده گالوانیک را بر روی نتایج آزمایش ها با نتایج حاصل از بلور کانی کالکوپیریت و کالکوسیت مورد مقایسه قرار داد. از آنجایی که امروزه در دنیا با استفاده از علم الکتروشیمی سعی در افزایش بازیابی و کاهش مصرف مواد شیمیایی بوسیله اعمال پتانسیل خارجی در مدار فلوتاسیون می‌شود و هدف نهایی این علم، فلوتاسیون بدون کلکتور بوسیله کنترل پتانسیل و pH پالپ می‌باشد، پیشنهاد می‌شود اعمال این روش در فلوتاسیون کانسنگ مس معدن سونگون نیز مورد مطالعه و آزمایش قرار بگیرد.

## مراجع:

- [1] Bradshaw, D.J., Harris, P.J. and O'Connor, C.T.(1998)“Synergistic interactions between reagents in sulphide flotation.” The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, July/August, p.p. 189-194.
- [2] Rao, K.H., Forssbreg, K.S.E., (1997)“Mixed collector systems in flotation.” International Journal of Mineral Processing, 51, pp67-79.
- [3] Vidyadhar, A., HanumanthaRao, K. and Forssberg, K.S.E. (2001) “Role of mixed cationic/anionic collector systems in selective feldspar flotation from quartz.” Int. Seminar on Mineral Processing Technology, Feb 15-17,pp. 183-191, Heyderabad India.
- [4] Giesekke, E.W., and Harris, P.J.(1984) Use of polyoxyethylene compounds in flotation of fluorite with fatty acids, p.p.227-232. In: Reagents in Mineral Industry, Jones, M.J., Oblatt, R. Inst. Min. Metall., London.
- [5] Sis, H. and Chander, S. (2003)“Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite”, Minerals Engineering, 16, 839-848.
- [6] Bradshaw, D.J. and O'Connor, C.T. (1993)“The flotation of pyrite using mixtures of dithiocarbamates and other thiol collectors”, Minerals Engineering, Vol. 7, No:5/6, p.p. 681-690.
- [7] Bradshaw, D.J. and O'Connor, C.T. (1997)“The synergism of mixtures of thiol collectors in the flotation of low grade pyrite ore.” XXIMPC, Achen, Germany.
- [8] Bagci, E., Ekmekci, Z., Gokagac, G. and Bradshaw, D.J. (2006)The synergistic effect of mixture of collectors on adsorption behaviour on chalcopyrite.p.p. 625-630. In;Proceedings of the XXIII International Mineral Processing Congress,G. Onal, et al. (eds), 3-8 September 2006, Istanbul, Turkey,
- [9] Woods,R., (2003) “Electrochemical potential controlling flotation”, International Journal of Mineral Processing, 72, p.p. 151-162.
- [10] Smith, L.K. and Bruckard, W.J. (2007) “The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper–gold ore using controlled-potential flotation.”, International Journal of Mineral Processing, 84, p.p. 15-24.
- [11] Grano, S.R., Ralston, J., SmartR S C (1990) “Influence of electrochemical environment on the flotation behaviour of Mt. Isa copper and lead-zinc ore.”, Int. J. Miner. Process. 30, p.p. 69-97.
- [12] Stević, Z.; Vujasinović, M.R.; Radunović, M. (2009) “Estimation of Parameters Obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy on Systems Containing High Capacities.” *Sensors*, 9, p.p. 7365-7373.
- [13] Hu Y., Sun W., Wang D. (2009)“Electrochemistry of flotation of Sulphide minerals”, Tsinghua university press.
- [14] Gaudin, A. M., (1932).”Flotation”.McGraw-HillBook Co.,New York.
- [15] Sutherland, K. L. and Wark, I. W., (1955) “Principles of flotation.” Austral-asian Inst. Min.Metall.,Melboure,489– 499
- [16] Taggart, A.F. et al., (1930).Am. Inst. Min. Metall. Engrs. Tech. Publ., 312: 3 - 33
- [17] Taggart, A. F., (1945).Handbookof Mineral Dressing. New York: John Wiley & Sons Co.

- [18] Ravitz, S. F. and Porter, R. R., (1933). Oxygen-free flotation I: flotation of galena in absence of oxygen. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Tech. Publ., No.513
- [19] Hayes, R. A., Price, M. D., Ralston, I. (1987). The collectorless flotation of sulphide minerals. Miner. Process Extra. Metall. Rev., 2: 203 - 234
- [20] Salamy, S. G. and Nixon, J. C., 1953. The application of electrochemical methods to flotation research. Recent Developments in Mineral Dressing, Institution of Mining and Metallurgy, London, 503- 516
- [21] Salamy, S. G. and Nixon, J. C., 1954. Reaction between a mercury surface and some flotation reagents: an electrochemical study. Aust. J. Chem., 7: 146- 156
- [22] Nixon, J. C., 1957. Discussion in Proceedings of the 2nd Inter. Congr. Surf. Activity. Butterworth & Co. Publisher, London, 3: 369
- [23] Ahmed, S. M., (1978). Electrochemical studies of sulphides, II. Measurement of the galvanic currents in galena and the general mechanism of oxygen reduction and xanthate adsorption on sulphides in relation to flotation. Inter. J. Miner. Process, 5: 175- 182
- [24] Arce, E. M. and Gonzalez, I., (2002). A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. Inter. J. Miner. Process, 67: 17- 28
- [25] Buckley, A. N. and Woods, R., (1995). Identifying chemisorption in the interaction of thiol collectors with sulphide minerals by XPS: adsorption of xanthate on silver and silver sulphide. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 104, 2 - 3
- [26] Bulut, G. and Atak, S., (2002). Role of dixanthogen on pyrite flotation: solubility, adsorption studies and *Eh*, FTIR measurements. Minerals & Metallurgical Processing, 19(2): 81- 86
- [27] Costa, M. C., Botelho, do Rego A. M., Abrants, L. M., (2002). Characterization of a natural and an electro-oxidized arsenopyrite: a study on electro-chemical and X-ray photoelectron spectroscopy. Inter. J. Miner. Process, 65: 83 - 108
- [28] Fuerstenau, M. C., Kuhn, M. C., Elgillani, D. A., (1968). The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. Trans. AIME, 241: 437
- [29] Feng Qiming, (1989). Pulp electrochemistry of flotation of sulphide minerals: theory and technology (Ph.D. thesis). Central South University of Technology
- [30] Hayes, R. A., Price, M. D., Ralston, I. (1987). The collectorless flotation of sulphide minerals.
- [31] Hayes, R. A. and Ralston, I., (1988). The collectorless flotation and separation of sulphide minerals by *Eh* control. Inter. J. Miner. Process, 23: 55 – 84.
- [32] Wang Dianzuo, (1992). Development of Flotation Theory. Beijing: Science Press, 79 – 143
- [33] Bazin C., Hodouin D., Proulx M. (1998), “Distribution of reagents down a flotation bank”, 30<sup>th</sup> conference of the Canada Mineral Processors, pp.363-368, CIM, Ottawa.
- [34] Bulatovic S.M. (2007) “Handbook of Flotation Reagents. Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfid Ores”, Mineral Engineering, Elsevier, pp.1-448.
- [35] *Brookins, D. G.*, “*Eh-pH Diagrams for Geochemistry*”. 1988, Springer-Verlag New York.
- [36] Greenwood, N., Earnshaw, A., 1997. Chemistry of the elements, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, pp.15, 647.

- [37] Pourbaix, M. 1966. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers.
- [38] Rand, D.A.J. and Woods, R., 1984, Eh measurements in sulphide mineral slurries Int. J. Miner. Process., 3, 29-42.
- [39] Bagci, E. (2006) "Investigating synergistic effect of collector mixtures on flotation of sulfide minerals", M.S. Thesis, Hacettepe university.
- [40] Nicholson, R. S.; Irving, S. H. (1964). "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems." *Analytical Chemistry* 36
- [41] Ekmekçi, Z. and Demirel, H., 1997, Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite Int. J. Miner. Process., 52, 31-48.
- [42] Smart, R. St., C., 1991, "Surface layers in base metal sulphide flotation", Minerals Engineering, 4(7-11), 891-909.
- [42] Allison, S.A., Gold, L.A., Nicol, M.J., and Granville, A., 1972, "Metallurgical Trans", Vol 3, p.p. 2613- 2618.
- [44] Subrahmanyam, T.V. and Forssberg K.S.E., (1993), Mineral solution-interface chemistry in minerals engineering, Minerals Engineering, 6, p.p. 439-454
- [45] Venkatachalam, S., (1991), Treatment of chalcopyrite concentrates by hydrometallurgical techniques., Minerals Engineering, 4, p.p. 1115-1126
- [46] Gebhardt, J.G. and Richardson, P.E., 1987, "Differential flotation of a chalcocite-pyrite particle bed by electrochemical control." Miner. Metall. Process., 4, 140-145.
- [47] Pozzo, R.L. and Iwasaki, I., (1989), "Pyrite-pyrrhotite grinding media interactions and their effects on media wear and flotation." J. Electrochem. Soc., Vol. 186, No.6, 1734-1739.
- [48] Yelloji Rao, M.K. and Natarajan, K.A., 1989, "Electrochemical effects of mineral-mineral interactions on the flotation of chalcopyrite and sphalerite Int. J. Miner. Process., 27, 279-293
- ۴۹- باقریان، اصغر. "فرآیند پرعیارسازی مس در کارخانه تغلیظ مس سونگون"، گزارش داخلی مس سونگون، فروردین ۱۳۸۵.
- ۵۰- باقریان، اصغر. "گزارش سالانه کارخانه مس سونگون"، گزارش داخلی مس سونگون، ۱۳۸۹.
- [51] Gardner, J.R., Woods, R. (1979) "An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite." International Journal of Mineral Processing, 6, p.p. 1-16.
- [52] Pang, J., Chander, S. (1990) "Oxidation and wetting behavior of chalcopyrite in the absence and presence of xanthates." Mineral and metallurgical processing, 288, p.p. 89-641.
- [53] Guler, T., Hicyilmaz, C., Gokagac, G., Ekmekci, Z. (2004) "Voltammetric and drift spectrometry investigation in dithiophosphate-chalcopyrite system." Journal colloid and interface science, Volume 279, issue 1, pp. 46-54.
- ۵۴- آر. گریف، آر پیت، ال. ام. پتر و دی، روش‌های دستگاهی در الکتروشیمی، گروه الکتروشیمی دانشگاه ساوتمتن، موسوی. م. ف، گلابی. م، (۱۳۷۶) چاپ اول
- [55] D Pugaev, M Nicol, G Senanayake., (2011) "The Mechanisms Of The Passivation Of Sulfide Minerals In Oxidative Leaching Processes.", 6th Southern African Base Metals Conference 2011.

## پیوست ها

## پیوست یک

### ساخت نمودارهای Eh-pH

برای کلیه واکنشهای اکسیداسیون-احیا می توان نیمه واکنش زیر را نوشت:

$$\text{ne} + \text{حالت اکسیدی} = \text{حالت احیایی} \quad (1)$$

همانطور که شرح داده شد:

$$\Delta H = \Delta H^0 + RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \quad (2)$$

$$\Delta H^0 = nE^0 F \quad (3)$$

لذا می توان نتیجه گرفت که:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidizedstate}]}{[\text{reducedstate}]} \quad (4)$$

همانطور که در ادامه توضیح داده می شود از این رابطه برای ساخت نمودارهای Eh-pH استفاده می شود.

### الف) پایداری آب

بررسی پایداری آب در دامنه های مختلف Eh و pH از اهمیت ویژه ای برخوردار است. چرا که تنظیماتی که برای فلوتاسیون بهتر کانیهای سولفیدی انجام می گیرد، بایستی در داخل دامنه پایداری آب صورت پذیرد.

واکنش تجزیه آب طبق فرمول زیر انجام می گیرد:



حد بالای پایداری آب مطابق واکنش زیر می باشد:



پتانسیل این واکنش برابر خواهد بود با:

$$Eh = E^0 + \frac{0.0592}{4} \log \frac{P_{O_2} [H^+]^4}{[H_2O]^2} \quad (7)$$

در حالتی که  $(P_{O_2} = 1atm)$  و اکتیویته آب برابر واحد باشد:

$$Eh = E^0 + \frac{0.0592}{4} \log [H^+]^4 \quad (8)$$

اگر به جای  $\log[H^+]$  معادل آن pH-را قرار دهیم:

$$Eh = E^0 - 0.0592pH \quad (9)$$

برای به دست آوردن مقدار عددی  $E^0$  ابتدا انرژی آزاد استاندارد واکنش محاسبه شده و در

معادله‌ی ذیل جایگزین می شود.

$$E^0 = \frac{\Delta H^0}{nF} \quad (10)$$

برای محاسبه  $\Delta H^0$  خواهیم داشت:

$$\Delta H_{O_2}^0 + 4\Delta H_{H^+}^0 - 2\Delta H_{H_2O}^0 = \Delta H^0 \quad (11)$$

$$0 + (4 \times 0) - (2 \times -56.69) = +113.4 \text{ kcal} \quad (12)$$

با جایگذاری در معادله بالا:

$$E^0 = \frac{113.4}{4 \times 23.06} = 1.23 \text{ Volt} \quad (13)$$

لذا معادله حد نهایی پایداری آب برابر خواهد بود با:

$$Eh = 1.23 - 0.059pH \quad (14)$$

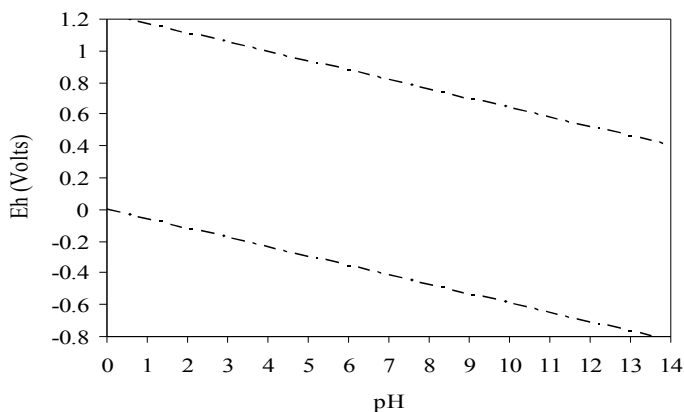
معادله زیر نشان دهنده ی حد پایینی پایداری آب می باشد:



با طی روندی مشابه، معادله حد پایینی برای پایداری آب برابر خواهد بود با:

$$Eh = -0.0592pH \quad (16)$$

نمودار پایداری آب در شکل (۱) ارایه شده است.



شکل ۱- نمودار پایداری آب [۳۵]

### ب) نمودار Eh-pH برای سیستم S-H<sub>2</sub>O:

اکسیداسیون سطحی کانیهای سولفیدی در حضور اکسیژن هوا یا اکسیژن محلول رخ می دهد.

سولفور عنصر موجود در کانیهای سولفیدی است. بنابراین مطالعه رفتار اکسایشی-کاهش سولفور در

محلولهای آبی ضروری است تا بتوان شیمی سطح کانی های سولفیدی را مورد مطالعه قرار داد.



ترکیبات حاوی سولفور که از نظر ترمودینامیکی پایدار هستند عبارت هستند از:



برای رسم نمودار Eh-pH سیستم S-H<sub>2</sub>O لازم است که معادله‌ی خطوط مرز بین دو به دو

این حالات پایدار به دست آید.

برای تعیین مرز بین H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup> خواهیم داشت:



انرژی استاندارد تشکیل این معادله برابر است با:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{HS}^-}^0 + \Delta H_{\text{H}^+}^0 - \Delta H_{\text{H}_2\text{S}(aq)}^0 = 2.88 + 0 - (-6.66) = -1.364 \log K \quad (18)$$

لذا:

$$\log K = 7.00 \quad (19)$$

از آنجایی که:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (20)$$

در مرز بین ناحیه ی برتری حضور ذرات H<sub>2</sub>S و HS<sup>-</sup>، اکتیویته‌ی هر دو یکسان می باشد،

بنابراین در H<sub>2</sub>S، pH < 7 و در HS<sup>-</sup> حضور دارد. این مساله مستقل از Eh بوده و در نمودار

Eh-pH به صورت یک خط عمودی در pH برابر ۷ نشان داده می شود.

اکسیداسیون H<sub>2</sub>S و HS<sup>-</sup>:



$$Eh = 0.290 - 0.066 \text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (22)$$



$$Eh = 0.303 - 0.074 \text{pH} + 0.0074 \log \left[ \frac{[\text{SO}_4^{-2}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \right] \quad (24)$$



$$Eh = 0.252 - 0.066 \text{pH} + 0.0074 \log \left[ \frac{[\text{SO}_4^{-2}]}{[\text{HS}^-]} \right] \quad (26)$$

وقتی ذرات سولفور در هر دو طرف معادله برابر باشند، عبارت آخر در معادلات بالا برابر صفر خواهد بود. لذا می توان خطوط تعیین کننده حضور ذرات غالب را به صورت تابعی از Eh و pH رسم نمود.

اگر اکتیویته‌ی بالایی برای سولفور در نظر گرفته شود مثلاً  $10^{-1}$  (اکتیویته‌ی  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$  در محلول اشباع با گاز  $\text{H}_2\text{S}$  در فشار یک اتمسفر و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد برابر با  $10^{-1}$  می باشد)، سولفور جامد می تواند به عنوان فاز پایدار حضور داشته باشد و مرزهای پایداری برای آن را می توان به وسیله معادلات زیر تعیین نمود.



$$Eh = 0.142 - 0.059 \text{pH} - 0.0295 \log[\text{H}_2\text{S}] \quad (28)$$



$$Eh = -0.065 - 0.0295 \text{pH} - 0.0295 \log[\text{HS}^-] \quad (30)$$

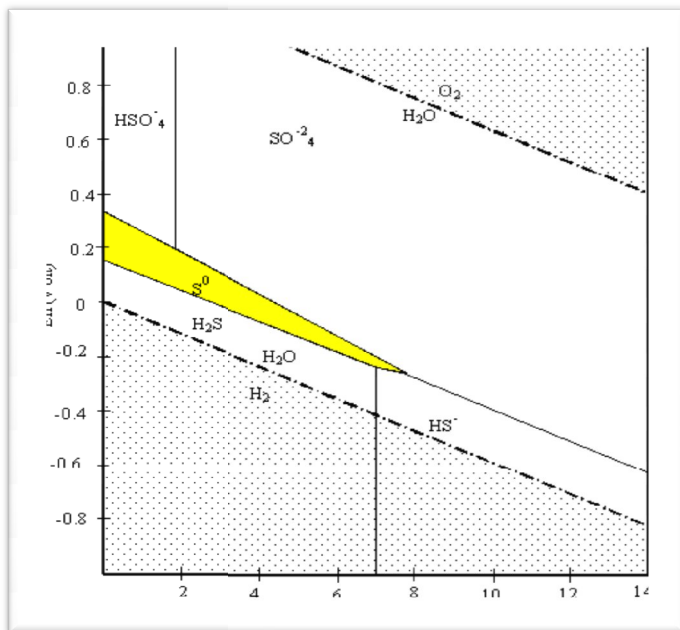


$$Eh = 0.339 - 0.069 \text{pH} + 0.01 \log[\text{HSO}_4^-] \quad (32)$$



$$Eh = 0.357 - 0.079pH + 0.011\log[SO_4^{-2}] \quad (34)$$

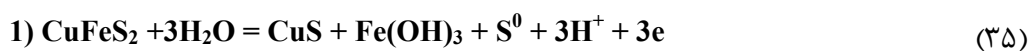
لذا نمودار Eh-pH برای سیستم S-H<sub>2</sub>O را می توان مطابق شکل (۲) رسم نمود.



شکل ۲- نمودار Eh-pH برای سیستم S-H<sub>2</sub>O [۳۶].

### ج) نمودار Eh-pH کالکوپیریت:

حالات محتمل برای اکسیداسیون-احیا کانی کالکوپیریت و مرز بین آنها به شرح ذیل می باشد:



$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{CuS}}^0 + \Delta H_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^0 + \Delta H_{\text{S}^0}^0 + 3\Delta H_{\text{H}^+}^0 - \Delta H_{\text{CuFeS}_2}^0 - 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (36)$$

$$\Delta H^0 = (-11.7) + (-166.0) + (0.023) + (3 \times 0) - (-45.5) - (3 \times -56.69) = 37.89 \text{ kcal} \quad (37)$$

$$E^0 = \frac{\Delta H^0}{nF} = \frac{37.89}{3 \times 23.06} = 0.548 \quad (38)$$

$$Eh = E^0 + \frac{0.0592}{3} \log[H^+]^3 \quad (39)$$

$$Eh = 0.548 - 0.0592 pH \quad (40)$$



$$E^0 = 0.293 \text{ Volt} \quad (42)$$

$$Eh = 0.293 + 0.0296 \log[\text{Fe}^{2+}] \quad (43)$$

این معادله مستقل از pH می باشد. اگر  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$  در نظر گرفته شود:

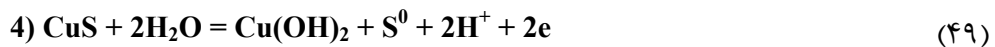
$$\underline{Eh = 0.175 \text{ Volt}} \quad (44)$$



$$E^0 = 0.590 \text{ Volt} \quad (46)$$

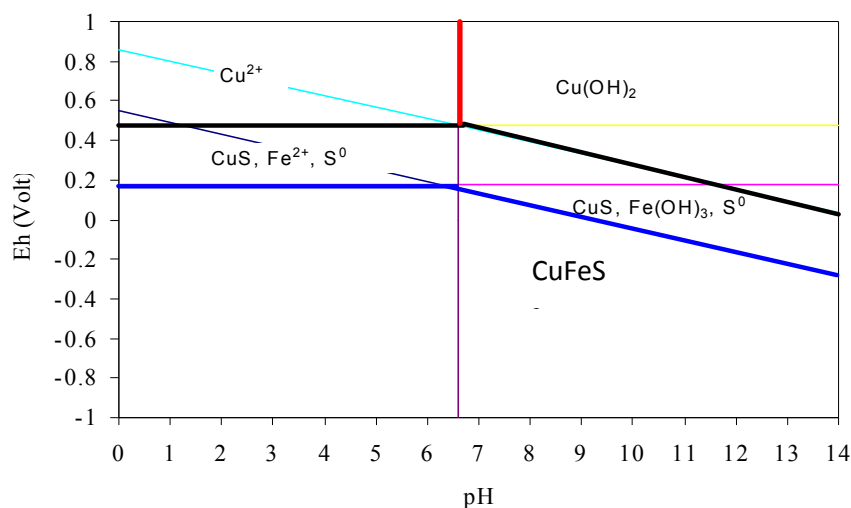
$$Eh = 0.590 + 0.0296 \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (47)$$

$$\text{For } [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M, } \underline{Eh = 0.472 \text{ Volt}} \quad (48)$$



$$E^0 = 0.863 \text{ Volt} \quad (50)$$

$$\underline{Eh = 0.863 - 0.0592 pH} \quad (51)$$



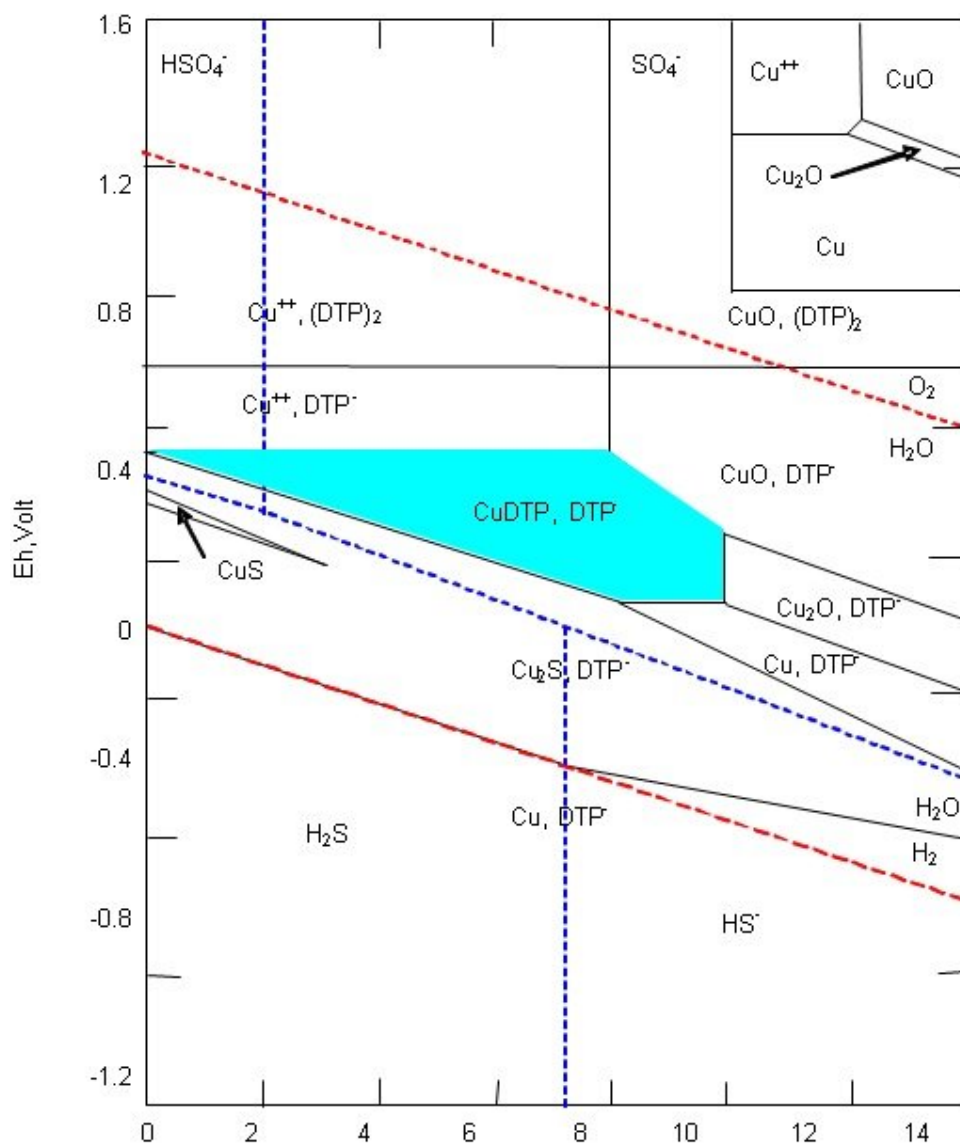
شکل ۳- نمودار Eh-pH کانی کالکوپیریت [۱۳]

غلظت یون فلزی در محلول بستگی به ویژگی های اکسایشی کانی و اندازه pH دارد. لذا بسیار مفید خواهد بود که اطلاعات ترمودینامیکی کانی به شکل نمودار Eh-pH رسم شود. این نمودار نشان دهنده محدوده‌ی پایداری ذرات مختلف بوده و می توان از روی آن محدوده‌هایی از Eh و pH را که ذرات آبران می توانند در آن محدوده تشکیل شوند، شناسایی کرد.

همانطور که می توان از شکل ملاحظه نمود، ذرات CuS آبران که می توانند موجب شناوری بدون کلکتور کالکوپیریت شوند در محدوده‌ی خاصی از نمودار قرار می گیرند. لذا در صورتی که بنا باشد از روش فلوتاسیون بدون کلکتور برای شناور سازی کالکوپیریت استفاده شود، بایستی پتانسیل و pH در این محدوده تنظیم شود.

علاوه بر محدوده‌های پایداری اتمهای تشکیل‌دهنده‌ی کانیهای سولفیدی، کلکتورها و محصولات ناشی از واکنشهای آنها را نیز می توان با نمودارهای Eh-pH نشان داد. شکل (۴) محدوده‌های پایداری سیستم دی‌اتیل دی تیو فسفات/کالکوسیت را نشان می دهد. دی تیو فسفات مس، ذرات آبران و عامل فلوتاسیون می باشند و ناحیه ای که در این شکل به صورت رنگی می باشد، ناحیه‌ی

مساعدة برآى فلوتاسيون كالكوسيت را نشان مى دهد. خارج از اين ناحيه دى تيو فسفات مس پايدار نبوده و لذا فلوتاسيون انجام نمى شود.



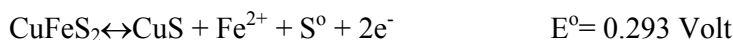
شكل ٤- نمودار Eh-pH برآى DTP (دى اتيل دى تيو فسفات) و كالكوسيت (Cu<sub>2</sub>S) [٣٧]

## پیوست ۲

### فلوتاسیون بدون کلکتور کالکوپیریت

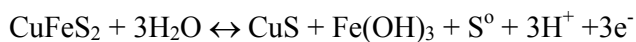
واکنشهای الکتروشیمیایی کالکوپیریت می تواند به اشکال زیر صورت پذیرد:

۱- در محلولهای اسیدی



$$E_h = 0.293 + 0.0296 \log(\text{Fe}^{2+})$$

۲- در محلولهای خنثی و قلیایی

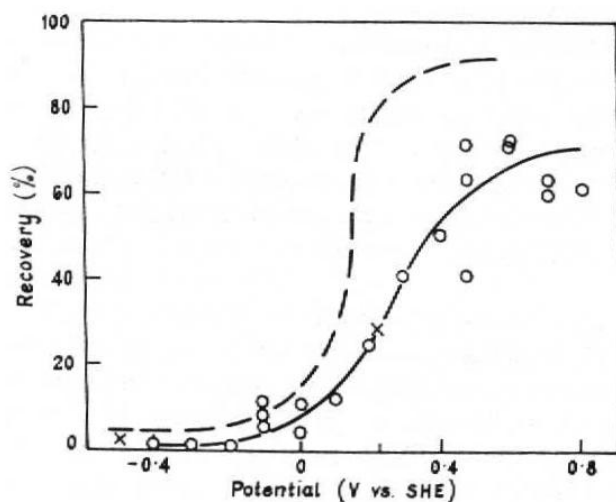


$$E^0 = 0.548 \text{ Volt}$$

$$E_h = 0.548 - 0.0592\text{pH}$$

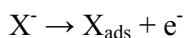
این واکنشها آندی هستند و به پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ بستگی دارند. لذا فلوتاسیون بدون کلکتور کالکوپیریت تنها در پتانسیل هایی ممکن خواهد بود که بالاتر از پتانسیل این دو واکنش قرار گیرند تا منجر به تشکیل عنصر سولفور در سطح کانی شود.

چگونگی فلوتاسیون کالکوپیریت در محلول بافر با pH برابر ۹/۲ با استفاده از گاز نیتروژن و به صورت تابعی از پتانسیل در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود فلوتاسیون در پتانسیل مثبت اتفاق می افتد که در آن امکان تشکیل ذرات آبران سولفور و یا لایه‌ی سولفوری با کمبود فلز در اثر اکسایش آندی کالکوپیریت وجود دارد.

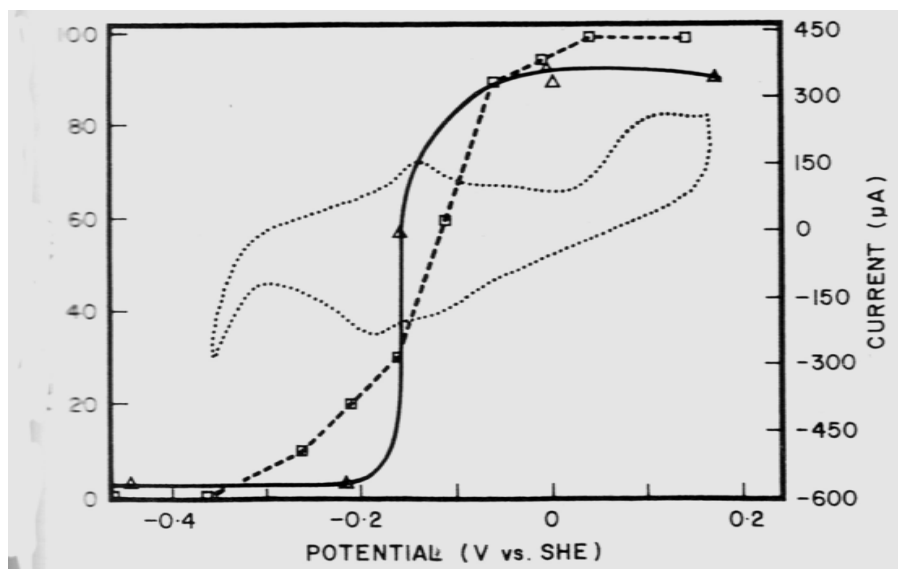


۱- بازیابی کالکوپریت بعد از ۳۰ دقیقه فلوتاسیون به عنوان تابعی از پتانسیل آماده سازی. کنترل با پتانسیواستات، X: کنترل شیمیایی. منحنی خط چین از هایز و تراهار، ۱۹۷۷ و منحنی خط ممتد از گاردنر و وودز، ۱۹۷۹. (pH 9.2; Flot. gas: Nitrogen)

شکل ۲ وابستگی فلوتاسیون کالکوسیت به پتانسیل، در حضور اتیل گزنتات را نشان می دهد. در این شکل بازیابی فلوتاسیون به صورت تابعی از پتانسیل رسم شده است. همچنین ولتاموگرام کالکوسیت که در شرایط آزمایش مشابهی رسم شده، در این شکل درج شده است. می توان ملاحظه نمود که مرز فلوتاسیون منطبق بر پیک مربوط به جذب شیمیایی کلکتور می باشد. پیک آندی در ولتاژ تقریبی ۰/۱ ولت مربوط به تشکیل گزنتات مس بوده و فلوتاسیون در این ناحیه بسیار قوی می باشد، چرا که هر دو واکنش جذب سطحی ذرات کلکتور و یا تشکیل گزنتات فلز قادر می باشند که سطح کالکوسیت را آبران نمایند.

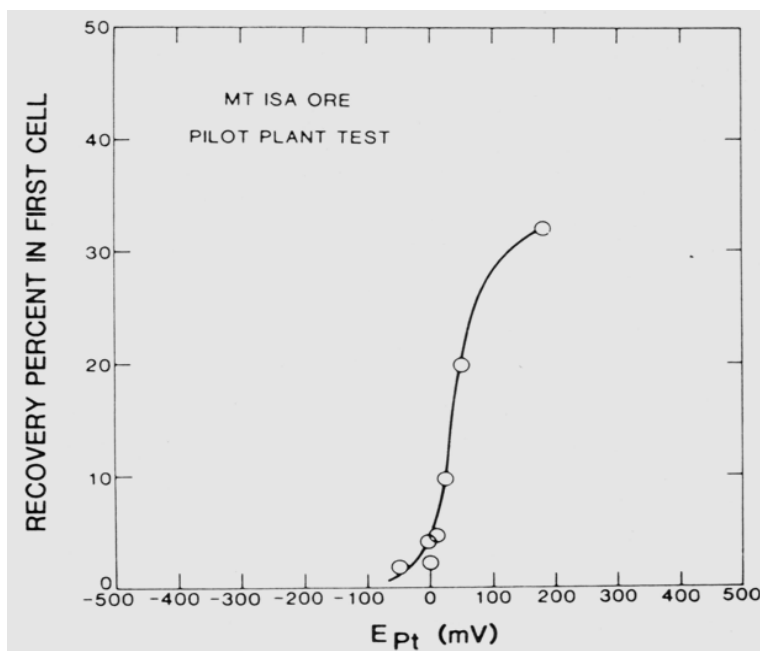






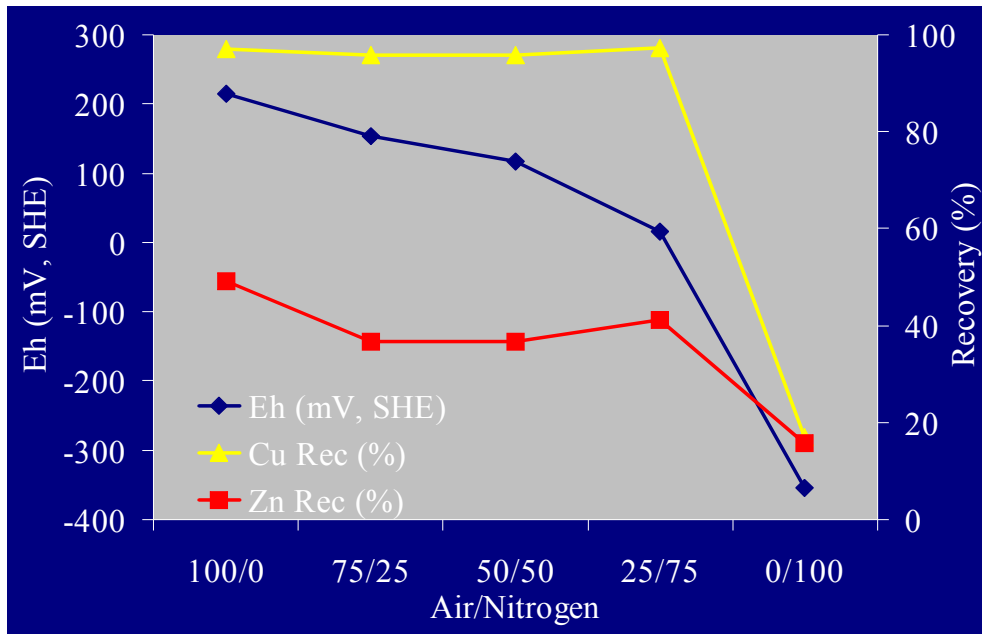
شکل ۲-بازیابی کالکوسیت به صورت تابعی از پتانسیل در حضور اتیل گرناتات [۱۳].

نتایج مشابهی از وابستگی فلوتاسیون گالن به پتانسیل از آزمایشها پایلوت معدن سرب و روی Mt. Isa به دست آمده است که در شکل ۳ نشان داده شده است. در این آزمایشها، پتانسیل با افزودن هیدرازین کنترل می‌شده است. همانطور که از شکل ۳ ملاحظه می‌شود فلوتاسیون گالن در پتانسیل های مثبت امکان پذیر می‌شود.



شکل ۳- بازیابی گالن به صورت تابعی از پتانسیل در یک تست پایلوت معدن Mt. Isa Pb-Zn  
[۱۳](pH 8.3 and Ethyl Xanthate)

شکل ۴ تاثیر پتانسیل پالپ و میزان هوای درون پالپ را بر روی فلوتاسیون کانسنگ مس-روی معدن چایلی نشان می‌دهد. هنگامی که میزان هوا کم می‌باشد، پتانسیل پالپ کمتر است. وقتی نیتروژن به عنوان تنها گاز فلوتاسیون به کار می‌رود، بعد از ده دقیقه گاز دهی پتانسیل اندازه‌گیری شده در پالپ برابر ۳۷۰- میلی‌ولت است و برای فلوتاسیون کانیهای سولفیدی بسیار کاهنده (احیایی) می‌باشد. وقتی نسبت هوا به ۲۵٪ می‌رسد پتانسیل پالپ به سرعت تا مقادیر بالای صفر میلی‌ولت افزایش یافته و بازیابی مس نیز افزوده می‌شود. افزایش بیشتر در میزان هوا بازیابی فلوتاسیون کالکوپیریت را بهبود نمی‌بخشد ولی بازیابی اسفالریت به آرامی افزایش می‌یابد.



شکل ۴- تاثیر پتانسیل پالپ و میزان هوای درون پالپ را بر روی فلوتاسیون کانسنگ مس-روی معدن چایلی

## پیوست ۳

### طراحی آماری آزمایشها به کمک نرم افزار DX7

#### مقدمه

برای انجام آزمایشها از تکنیکهای متداول در طراحی آماری آزمایشها<sup>۱۱</sup> (DOE) استفاده می‌گردد. طراحی آماری آزمایشها روشی است که توسط Fisher در دهه ۱۹۲۰ میلادی برای بررسی و تعیین تاثیر عوامل موثر بر افزایش محصولات کشاورزی ابداع گردید. در واقع طراحی آزمایشها شامل یکسری آزمایشها می‌شود که به طور آگاهانه مقدار متغیرهای ورودی عوض می‌شود تا از این طریق میزان تغییرات حاصل در پاسخ خروجی فرآیند مشاهده و شناسایی شود. روشهای طراحی آزمایشها را می‌توان در توسعه یا رفع مشکلات فرآیند و نتیجتاً بهبود عملکرد آن، موثر دانست. کاربرد این فنون می‌تواند باعث بهبود بازده، کاهش زمان آزمایشها، یا حتی کاهش هزینه‌ها شود.

درغالب فرآیندهای مهندسی فاکتورهای متعددی موثرند که شناخت تعداد و میزان تاثیر هر یک می‌تواند در طراحی و انجام اقتصادی فرآیند مورد بهره‌برداری قرارگیرند. اینکه چگونه می‌توان پارامترهای موثر و میزان تاثیر آنها را با انجام حداقل آزمایشهای ممکن بدست آورد نیازمند تسلط بر مکانیزم فرآیند و اعمال نظر کارشناسانه و همچنین بکارگیری از روشهای آماری طراحی و تحلیل آزمایشها می‌باشد.

مهمترین اهدافی که از استفاده از این روشها انتظار می‌رود را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد:

- ۱- فهم چگونگی ارتباط بین متغیرها و پاسخها ۲- کدام یک از متغیرها تاثیر معنی‌دار از لحاظ آماری بر پاسخ فرآیندها دارند و کدام بی‌تاثیرند ۳- بررسی و فهم اثرات متقابل<sup>۱۲</sup> بین متغیرها، نسبت به پاسخ فرآیند ۴- تلاش در بهینه‌سازی فرآیند، یعنی مقدار هر یک از

---

<sup>11</sup> - Design Of Experiment  
<sup>12</sup> - Interaction

متغیرها چگونه انتخاب شود تا میانگین پاسخ فرآیند مطلوبتر شود ۵- تلاش در مقاوم

سازی<sup>۱۳</sup> فرآیند، یعنی پاسخ فرآیند را در مقابل تغییرات غیر قابل کنترل، مقاوم ساخت.

## مفاهیم و تعاریف اساسی

در ابتدا، برخی از اصطلاحات مورد استفاده در مبحث طراحی آماری آزمایشها، تعریف می‌شود:

**پاسخ:** متغیر خروجی است که مورد تحلیل و ارزیابی قرار می‌گیرد. این متغیر باید کمی<sup>۱۴</sup> باشد و در صورت وجود متغیر کیفی<sup>۱۵</sup> حتماً آنرا باید کمی کرد. از جمله این متغیرها می‌توان به بازیابی و عیار اشاره کرد.

**عامل:**<sup>۱۶</sup> عامل، متغیر مستقلی است که با تغییرات آن در هر آزمایش، پاسخ یا متغیر وابسته اندازه-گیری یا محاسبه و مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. برای مثال مقدار کف ساز و مقدار کلکتور.

**سطح:**<sup>۱۷</sup> سطح یک عامل مقداری است که عامل در طول آزمایش می‌گیرد در حقیقت وضعیت عوامل کمی (مانند ۷۰ گرم بر تن در برابر ۹۰ گرم بر تن مقدار کلکتور) یا مشخصه‌های کیفی از یک عامل کیفی (مانند کاغذ در برابر پلاستیک) را سطح می‌گویند.

**تاثیر اصلی:**<sup>۱۸</sup> تاثیر اصلی یک عامل روی پاسخ خروجی معیاری است که مشخص می‌کند عامل چقدر پاسخ خروجی را از یک مقدار مرجع تغییر می‌دهد مقدار مرجع را اغلب مقدار میانگین پاسخ‌های خروجی در نظر می‌گیرند.

---

<sup>13</sup> - Robust

<sup>14</sup> - Quantitative

<sup>15</sup> - Qualitative

<sup>16</sup> - Factor

<sup>17</sup> Level

<sup>18</sup> - Main Effect

تأثیر متقابل یا تأثیر مجازی<sup>۱۹</sup>: تأثیر دو یا چند عامل به طور همزمان روی پاسخ خروجی معیاری است که مشخص می‌کند دو یا چند عامل به طور همزمان چقدر پاسخ خروجی را از یک مقدار مرجع تغییر می‌دهند.

### طراحی آزمایشها به روش فاکتوریل کامل<sup>۲۰</sup>

در این روش تمام ترکیبات ممکن از عوامل، مورد آزمایش قرار می‌گیرند. به عنوان مثال در جدول (۱) طرح فاکتوریل کامل با سه عامل A، B و C نشان داده شده که این عوامل در دو سطح + و - تغییر داده شده‌اند و آزمایشهای زیر را شامل می‌شوند.

جدول (۱) طرح فاکتوریل کامل دو سطحی

StandardOrder	RunOrder	A	B	C
۱	۸	-	-	-
۲	۱	+	-	-
۳	۲	-	+	-
۴	۴	+	+	-
۵	۳	-	-	+
۶	۵	+	-	+
۷	۷	-	+	+
۸	۶	+	+	+

تعداد آزمایشهای لازم در این روش از معادله (۱) بدست می‌آید:

$$N = L^F \quad \text{معادله (۱)}$$

که در این رابطه:

N: تعداد آزمایشهای لازم، L: تعداد سطوح، F: تعداد عوامل می‌باشد. چنانچه تعداد سطوح همه عوامل مورد بررسی، برابر نباشد از معادله (۲) می‌توان برای محاسبه تعداد آزمایشها استفاده نمود.

<sup>19</sup> - Intraction  
<sup>20</sup> - Full Factorial

$$N = L_1^{F_1} \times L_2^{F_2} \quad \text{معادله (۲)}$$

مزیت عمده این روش در این است که تمامی حالت‌های ممکن (از جمله کلیه اثرات متقابل) را پوشش می‌دهد و لذا بیشترین میزان اطلاعات را در اختیار آزمایش‌گر قرار خواهد داد. عمده‌ترین اشکال این روش در این است که تعداد آزمایشها در آن زیاد است و بنابراین زمان و هزینه اجرای این روش زیاد می‌شود. روش فاکتوریل کامل، هنگامی بکار می‌رود که تعداد محدودی عامل و سطح وجود داشته باشد.

### طراحی آزمایشها به روش طراحی فاکتوریل جزئی<sup>۲۱</sup>

توسط فاکتوریل کامل برای انجام آزمایشات، تمامی ترکیبات ممکن از عامل‌ها را دربر گرفته و بدین ترتیب اطلاعات ارزشمندی را در خصوص اثرات متقابل مابین این عوامل ارائه می‌دهد. با این وجود، تعداد دفعات اجرای آزمایش حتی اگر عوامل تنها در دو سطح تست شوند به سرعت افزایش می‌یابد. در این حالت با مرتب کردن عوامل به یک طرح عاملی جزئی می‌توان عوامل متعددی را بدون افزایش اندازه آزمایش مورد مطالعه و بررسی قرار داد.

به عنوان مثال پنجعامل در دو سطح برای فاکتوریل جزئی در ۱۶ مرتبه اجرا می‌شود (یک نیمه جزء). امتحان کردن کلیه ترکیبات ممکن این پنج عامل به ۳۲ بار اجرا نیاز دارد. که این آزمایش فاکتوریل کامل دو سطحی دارای ۳۱ اثر است: ۵ اثر اصلی، ۱۰ اثر متقابل دو عاملی، ۱۰ اثر متقابل سه عاملی، ۵ اثر متقابل چهار عاملی. احتمال وقوع اثرات متقابل سه عاملی به بالا بسیار نادر است. بدین ترتیب، انجام یک آزمایش فاکتوریل کامل پنج عاملی موجب اتلاف تعداد زیادی از اثرات جهت تخمین‌های غیر ضروری خطا می‌شود.

<sup>21</sup>- Fractional Factorials

بدین ترتیب با استفاده از یک نیمه کسر که به خوبی ساخته شده است می‌توان میانگین کل، پنج اثر اصلی و ۱۰ اثر متقابل دو عاملی را تخمین زد که چیدمان طراحی پنج عاملی با استفاده از فاکتوریل جزئی در جدول (۲) درج شده است.

جدول (۲) چیدمان طراحی برای آزمایش پنج عاملی

استاندارد	A	B	C	D	E
۱	-	-	-	-	+
۲	+	-	-	-	-
۳	-	+	-	-	-
۴	+	+	-	-	+
۵	-	-	+	-	-
۶	+	-	+	-	-
۷	-	+	+	-	+
۸	+	+	+	-	-
۹	-	-	-	+	-
۱۰	+	-	-	+	+
۱۱	-	+	-	+	-
۱۲	+	+	-	+	-
۱۳	-	-	+	+	+
۱۴	+	-	+	+	-
۱۵	-	+	+	+	-
۱۶	+	+	+	+	+

توجه شود که چهار ستون اول عاملها یک فاکتوریل کامل با ۱۶ مرتبه اجرا را تشکیل می‌دهند. ستون مربوط به عامل پنجم (E) حاصلضرب چهار ستون اول (ABCD) است. با اجرای فاکتوریل جزئی به قیمت کاهش تعداد دفعات اجرای فاکتوریل کامل، منجر به هم اثرسازی اثرات می‌شود. که این هم اثر سازی‌ها از طریق تفکیک‌ها (Resolution) شمرده می‌شود. به عنوان مثال طراحی نیمه - جزئی برای پنج عامل دارای Resolution پنج است که نشان دهنده این است که حداقل یک عامل اصلی با یک یا چند اثر متقابل چهار عاملی و یا یک اثر متقابل دو عاملی با یک یا چند اثر متقابل سه عاملی دارای هم اثرساز هستند. که هر یک از این روابط به صورت ۱ با ۴ و ۲ با ۳ در نظر گرفته می‌شود تا مجموع آنها ۵ شود.



### شناسایی اثرات معنی دار به کمک آنالیز واریانس<sup>۲۲</sup> (ANOVA)

اصول کلی آنالیز واریانس توسط Fisher بنیان گذاری شد. سپس آمارشناسان دیگر جزئیات آن را تکمیل نمودند. آنالیز واریانس بنا به تعریف، انجام یک سلسله عملیات ریاضی است که توسط آن می توان مقدار کل تغییرات یا اختلاف موجود در یک آزمایش را به قسمتها و اجزای مختلف آن تقسیم نمود. بعضی از تغییرات به علت تاثیر عواملی است که آزمایشگر عمداً آنها را در آزمایش قرار داده است تا اثر آنها را بررسی کند (تغییر در سطوح عوامل) و بعضی تغییرات دیگر به علت عوامل غیر قابل کنترل می باشند. که برای تشخیص این دو نوع، می توان از روش آنالیز واریانس نیز بهره برد. در این روش می بایست مجموع مربعات<sup>۲۳</sup> اثرات عوامل و تقابلهای آنها مورد محاسبه قرار گیرد.

---

<sup>22</sup>- Analysis Of Variance  
<sup>23</sup>- Sum of Squares

Abstract:

Flotation is the most popular method for processing copper sulfide minerals. Each of the minerals in flotation process has special electrochemical behavior. Combination of different minerals and the amount of these minerals in the combination, also the chemicals used in the process such as collectors causes special electrochemical characteristics for different geological region, so it is impossible to generalize the electrochemical characteristics of one region to the other regions. In this research the electrochemical behavior of the chalcopyrite in the Songun Processing plant has been studied. In this plant different collectors are used for frothing the copper minerals. In this paper the collector adsorption on copper sulfides surface with Cytec A343 (Sodium Xantate) and AP407 (Dithiophosphate and mercaptobenzothiazole salts) which is added in order or simultaneously in different ratios is investigated. The results has been drawn that the collectors are adsorbed more strongly in the ratio of 50:50 (A343:AP407) when they are added simultaneously. In this condition the recovery is 73.37%. An electrode surface of natural chalcopyrite has been studied by cyclic voltammetry (CV). The conclusion has been drawn that the collectors are adsorbed more strongly in the ratio of 75:25 (A343:AP407) when they are added simultaneously. In the case that the collectors are added in the ratio of 50:50, when AP407 was added initially the maximum adsorption was observed.

It is obvious that the optimum result gained from the flotation tests is not similar as the results of electrochemical tests on chalcopyrite. This is attributed to galvanic interaction between minerals. Copper ore is consisting of many minerals such as chalcocite and pyrite in addition to chalcopyrite. In Songon copper ore the ratio of chalcocite to chalcopyrite is more than one.

*Key words: Flotation, Collector, Electrochemistry, Copper.*



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics**

# **The Study of Electrochemical Behavior of Chalcopyrite in Songon Copper Mine Flotation**

**Fatemeh Ahmadpour**

**Supervisor:**

**Dr. Mohammad karamoozian**

**Jan/Feb 2012**