

بهبودسازی فلوتاسیون آپاتیت از کانسنگ قره آقاج ارومیه

حسین عبادی^۱؛ پرویز پورقهرمانی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته فراوری مواد معدنی دانشگاه صنعتی سهند تبریز ; H_Ebadi@sut.ac.ir

۲- دانشیار دانشکده مهندسی معدن دانشگاه صنعتی سهند تبریز Pourghahramani@sut.ac.ir

(دریافت ۲۱ اردیبهشت ۱۳۹۳، پذیرش ۱۴ تیر ۱۳۹۴)

چکیده

در این مقاله تهیه کنسانتره آپاتیت به روش فلوتاسیون از کانسنگ چندفلزی کانسار قره آقاج ارومیه که حاوی ۲/۵ درصد P_2O_5 است مورد مطالعه قرار گرفته است. آزمایش‌ها براساس طرح آزمایشی CCF (Central composite face-centered) با تغییر مقدار کلکتور در دو سطح ۳۰۰ و ۱۱۰۰ گرم بر تن، pH در دو سطح ۸/۵ و ۱۰/۵، نسبت اختلاط کلکتورها در دو سطح ۱۰ و ۳۰ درصد و درصد جامد در دو سطح ۱۵ و ۲۵ درصد انجام گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که میزان مصرف کلکتور در مراحل پر عیار کنی اولیه (رافر) و رمق گیری (اسکوینجر) بیشترین تأثیر را بر روی بازیابی آپاتیت دارد بطوریکه با مصرف ۱۱۰۰ گرم بر تن از مخلوط کلکتورهای Procoll flo ys20 و linaz-20 به نسبت ۹۰ به ۱۰ درصد، با درصد جامد ۲۰ و pH= ۸/۵، کنسانتره آپاتیت با بازیابی بالای ۸۸ درصد و عیار P_2O_5 بالای ۷ درصد در مرحله فلوتاسیون اولیه و رمق-گیری بدست آمد. نتایج آزمایش‌های انجام شده، به روش رگرسیون خطی چند متغیره مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و مدل سازی صورت گرفته برای عیار و بازیابی نتایج مناسبی را ارائه کرد، بطوری که بر اساس مدل، مقدار بازیابی ۸۸/۶۵ درصد تخمین زده شد و در عمل هم مقدار ۸۸/۵ درصد حاصل گشت. آزمایش‌های تکمیلی جهت افزایش عیار نشان داد که با ۴ مرحله شستشو، خردایش کنسانتره فلوتاسیون مرحله اولیه تا ۴۵- میکرون و استفاده از ۴۰۰ گرم بر تن دکسترین به عنوان بازداشت کننده کانی‌های گانگ، کنسانتره‌ای با عیار ۳۲ درصد P_2O_5 و بازیابی ۵۳ درصد قابل دسترسی است.

کلمات کلیدی

آپاتیت، فلوتاسیون، کانسنگ چندفلزی، قره آقاج ارومیه، طرح آزمایشی، رگراسیون خطی

۱- مقدمه

کانی‌های گانگ سیلیکاته به وسیله کلکتورهای کاتیونی شناور می‌شوند [۱]. در مطالعه صورت گرفته برای آپاتیت‌های رسوبی کوه لار که همراه با گانگ کربناته و سیلیکاته می‌باشند آقای محمدخانی و همکاران [۳] از فلوتاسیون معکوس آنیونی-کاتیونی برای افزایش عیار کنسانتره آپاتیت استفاده کرده‌اند به این ترتیب که ابتدا کانی‌های آپاتیت بازداشت شده و گانگ کربناته شناور می‌شود و در مرحله بعد با استفاده از کلکتور کاتیونی کانی‌های سیلیکاته شناور می‌شوند. در این فرایند میزان مصرف کلکتور و بازداشت‌کننده‌ها بیشترین تأثیر را بر فرایند دارند ولی عیار کنسانتره به دست آمده رضایت‌بخش نیست. در بیشتر تحقیقات برای کاهش میزان کربنات کلسیم از سنگ‌های فسفاتی، روش‌های فلوتاسیون و کلسیناسیون را به کار گرفتند [۲]. هاین^۲ و همکاران [۴] دریافتند که فلوتاسیون فسفات‌های رسوبی زمانی خوب انجام می‌گیرد که کربنات‌ها به خوبی متبلور شده باشند در غیر این صورت نتایج فلوتاسیون رضایت‌بخش نخواهد بود. کانه‌های فسفاتی در شمال آفریقا و خاور دریای مدیترانه مثال‌هایی از این نوع کانسارها هستند که در آن‌ها بلورهای کربنات در داخل یکدیگر هم-رشدی یافته و برای آزاد شدن ذرات فسفات برای فلوتاسیون، کانه باید تا ابعاد بسیار ریزی خرد شوند [۵]. مطالعات وانگ^۳ در دانشگاه یوتا^۴ نشان داد [۶] که با استفاده از کلکتورهای آلکیل هیدروکسامیک در محدوده pH حدود ۶/۵ به راحتی می‌توان فسفات‌ها (آپاتیت و فرانکولیت) را از باطله‌های سیلیکاتی و کربناتی با بازیابی بالا فرآوری کرد. نوع هیدروکساماتی که در این تحقیق به کار گرفته شده بود، اسیداکتیل هیدروکسامیک کریستالی ساخت شرکت سایتک بود. اختلاف بازیابی باطله و فسفات در روش استفاده از اسید چرب بسیار کم ولی در روش استفاده از هیدروکسامات بسیار بالا است.

فلوتاسیون آپاتیت به دلیل تشابه سطحی با کانی‌های گانگ همراه کمی با پیچیدگی همراه است و تاکنون نیز مطالعات زیادی پیرامون آن انجام گرفته‌است با این وجود تأثیر پارامترهای عملیاتی به نسبت کمتر بررسی شده است. آقای فانگ^۵ و آلدريج^۶ [۷] با بررسی تأثیر پارامترهای دما، pH، میزان مصرف کلکتور و شرایط خردایش بر فلوتاسیون آپاتیت متوجه شدند که نوع خردایش تر یا خشک تأثیر معنی‌داری بر بازیابی و نرخ فلوتاسیون آپاتیت نداشته و pH پالپ و میزان مصرف کلکتور بیشترین تأثیر را بر بازیابی دارند و از این میان افزایش مصرف کلکتور به شدت نرخ فلوتاسیون و بازیابی را افزایش می‌دهد که با یافته‌های رانو^۷ و همکاران [۸] نیز سازگاری دارد. همچنین افزایش pH باعث افزایش بازیابی و افت عیار می‌شود

کانی آپاتیت به فرمول $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ به‌طور تقریبی ۴۲ درصد P_2O_5 دارد که در سیستم هگزائگونال متبلور می‌شود. این کانی به‌طور عمده در سنگ‌های رسوبی و به‌صورت کانی فرعی در سنگ‌های آذرین مختلف یافت می‌شود و به-عنوان منبع فسفر در دنیا بهره‌برداری می‌شود. کانسارهای رسوبی مهم‌ترین منابع تأمین فسفات می‌باشند به‌طوری‌که بیش از ۸۰ درصد فسفات از کانسارهای رسوبی تأمین می‌شود [۱]. با این وجود فسفات به صورت محصول اصلی و فرعی از کانسارهای آذرین نیز استحصال می‌شود. محصولات فسفاته به‌طور گسترده به‌عنوان کود در صنایع کشاورزی و همچنین در تهیه اسید فسفریک استفاده می‌شوند. همچنین برای کودهای فسفاته که نقش مهمی در تهیه مواد غذایی ایفا می‌کنند، جایگزینی نبوده و امکان بازیافت آن‌ها نیز وجود ندارد [۱] و این مساله اهمیت فراوری کانسنگ‌های حاوی کانی آپاتیت را دو چندان می‌کند.

از دیدگاه اقتصادی محصول پر عیار مصرفی فسفات باید دارای بیش از ۳۰ درصد P_2O_5 باشد و نسبت $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ موجود در محصول کمتر از ۱/۶ بوده و مقدار MgO آن کمتر از ۱ درصد باشد [۱]. چون کانسنگ‌های آپاتیت استخراج شده عیار پایینی دارند، نیازمند پر عیارسازی می‌باشند که با توجه به نوع کانی-های گانگ همراه، روش‌های مختلف فرآوری می‌توانند به کار برده شوند. روش‌های مختلف فرآوری کانسنگ‌های فسفات توسط آقای ابوزید [۲] مرور شده‌اند که از آن جمله می‌توان به روش‌های ساده و ارزان مثل خردایش و طبقه‌بندی در مورد کانسنگ‌های حاوی کانی‌های سیلیکاته سخت و نرمه‌گیری در مورد کانسنگ‌های حاوی کانی‌های رسی اشاره کرد. به‌طور کلی مهم‌ترین و کارآمدترین روش فرآوری کانسنگ‌های حاوی کانی آپاتیت روش فلوتاسیون است که با توجه به نوع کانسنگ (رسوبی و آذرین) کارایی این روش می‌تواند متغیر باشد [۲]. در مورد کانسنگ‌های رسوبی با گانگ کربناته به دلیل تشابه در خواص سطحی کانی‌های کربناته و کانی آپاتیت کارایی فلوتاسیون کاهش می‌یابد و زمانی می‌تواند موفقیت‌آمیز باشد که کانی آپاتیت دارای درجه آزادی بالایی باشد [۲]. فلوتاسیون کانی آپاتیت به دو روش مستقیم و غیر مستقیم انجام می‌گیرد که در روش مستقیم از کلکتورهای آنیونی از نوع اسیده‌های چرب در pH های قلیایی استفاده می‌شود اما در روش غیر مستقیم که به روش دوگانه کراگو^۱ نیز معروف است، بعد از یک مرحله فلوتاسیون مستقیم، جهت افزایش عیار کنسانتره، آپاتیت به وسیله بازداشت‌کننده‌های مناسب بازداشت شده و

بر اساس گزارش‌های اکتشافی موجود، سه بلوک از کانسار قره-آغاج ارومیه به نام‌های F، G و H بخش قابل توجهی از کل ذخیره کانسار قره‌آغاج ارومیه را به خود اختصاص می‌دهند. بنابراین تهیه نمونه معرف از سه بلوک مذکور با نظر کارفرما برای بررسی‌های تکمیلی فلوتاسیون آپاتیت انتخاب شدند. نمونه‌برداری به‌طور سیستماتیک و از دو بخش عمقی و سطحی کانسار انجام شد. بدین ترتیب که نمونه‌های سطحی از ترانسه-ها و نمونه‌های عمقی از مغزه‌های حفاری برداشت شدند. برای تهیه نمونه کلی معرف، نمونه‌های برداشت شده از هر بلوک به نسبت میزان ذخیره عمقی و سطحی بلوک‌ها با هم مخلوط شده و نمونه کلی و معرف به وزن تقریبی ۱۲۵۰ کیلوگرم تهیه شد. مقایسه نتایج آنالیز شیمیایی نمونه کلی با متوسط نتایج اکتشافی بلوک‌ها نشان داد که نمونه برداشت شده انطباق بسیار خوبی با نتایج اکتشافی دارد.

۲-۲- مطالعه درجه آزادی و کانی‌شناسی نمونه معرف

برای مطالعات کانی‌شناسی و درجه‌آزادی کانی‌ها، بعد از خردایش نمونه معرف از فراکسیون‌های ابعادی مختلف از روی سرند به‌طور تصادفی نمونه برداری و برای مطالعه کانی‌های کدر و شفاف مقاطع صیقلی و نازک تهیه گردید. از مقاطع نازک جهت تخمین درجه آزادی آپاتیت و از مقاطع صیقلی جهت تخمین درجه آزادی ایلمنیت و کانی‌های تیتانومگنتیت استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که کانی‌های کدر به‌طور عمده شامل ایلمنیت، مگنتیت و تیتانومگنتیت می‌باشند. با بررسی مقاطع نازک در نور پلاریزه مشخص شد که کانی‌های شفاف به‌طور عمده شامل الیوین، پلاژیوکلازها، پیروکسن، آپاتیت و آنتیگوریت می‌باشند. بررسی درجه آزادی نشان داد که آپاتیت در ابعاد خیلی ریز بیشتر با تیتانومگنتیت درگیر است و به همین دلیل کنسانتره تیتانومگنتیت همواره مقدار زیادی آپاتیت دارد که آنالیز داده‌شده در جدول ۱ این موضوع را تایید می‌کند که این نتیجه با یافته‌های آقایان مهدیلو و ایرانزاد نیز همخوانی دارد که بر طبق گزارش ارائه شده، درجه آزادی آپاتیت ۶۰ میکرون تخمین زده شده‌است و علاوه بر این بخشی از آپاتیت در ابعاد کوچکتر از ۲۰ میکرون با مگنتیت و ایلمنیت درگیر است [۱۱]. در شکل ۱ تصاویری از کانی‌های ایلمنیت، مگنتیت و کانی آپاتیت درگیر با کانی مگنتیت نشان داده شده‌است.

درجه آزادی کانی‌ها، با شمارش ذرات آزادشده و درگیر با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان، تعیین شد که نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. به‌طوری که ملاحظه می‌شود حدود

که این نیز با یافته‌های الیویرا^۱ و همکاران [۹] در سلول ستونی همخوانی دارد. همچنین مطالعه پدیده‌های سطحی در سیستم فلوتاسیون آپاتیت مشخص نموده است که کلکتور Procoll flo ys20 تا حد زیادی به یون‌های کلسیم حساس بوده و در حضور یون کلسیم رسوب کلوئیدی سفیدرنگی تشکیل می‌شود که موجب کاهش غلظت مفید کلکتور و کارایی جدایش در فرآیند فلوتاسیون می‌شود. همچنین با افزایش غلظت کلکتور زاویه تماس ابتدا افزایش می‌یابد و سپس در غلظت‌های بالاتر کاهش می‌یابد که ممکن است به علت تشکیل لایه‌های بعدی جذب بر روی سطح آپاتیت باشد [۱۰].

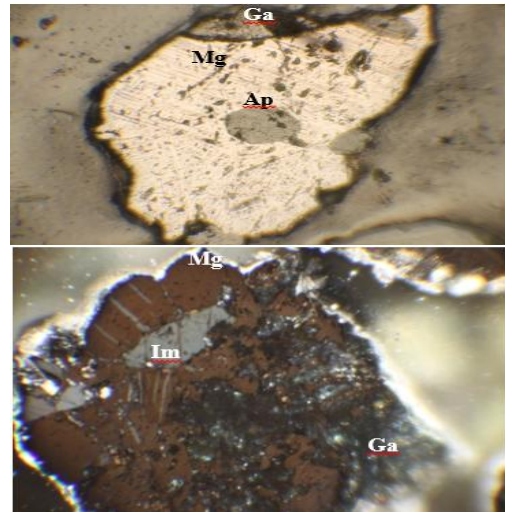
در ایران بیش از ۹۰ درصد کانسارهای فسفاته از نوع رسوبی می‌باشند ولی کانسار فسفات اسفوردی که از نوع آذرین است سهم بزرگی را در تولید فسفات کشور دارد. کشور ایران با وجود داشتن ذخایر قابل توجه فسفات همچنان واردکننده محصولات فسفاتی است. یکی از کانسارهایی که پتانسیل تولید کنسانتره آپاتیت را دارد، کانسار چندفلزی قره‌آغاج ارومیه است که به‌طور عمده دارای کانی‌های مگنتیت، ایلمنیت و آپاتیت است که تا به حال مطالعات فرآوری انجام شده با اولویت ایلمنیت بوده و فرآوری آپاتیت از این کانسنگ مورد توجه قرار نگرفته است. مطالعات اولیه در دانشگاه صنعتی سهند تبریز نشان داده‌است که با استفاده از روش فلوتاسیون امکان تهیه کنسانتره آپاتیت به‌عنوان محصول با ارزش وجود دارد. ولی پیچیدگی ساختی و بافتی کانسنگ و از جمله درجه آزادی پایین آپاتیت مانع از فلوتاسیون موفق این کانی می‌شود و عیار و بازیابی کنسانتره نهایی مطلوب نیست و نیاز به مطالعه و تنظیم دقیق پارامترهای عملیاتی دارد. هدف این مقاله بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند pH، درصد جامد، نسبت اختلاط و میزان مصرف کلکتور بر فرایند فلوتاسیون آپاتیت بوده و در ادامه به مطالعه رفتار فلوتاسیون آپاتیت از این کانسنگ چند فلزی با پیچیدگی‌های ساختی و بافتی و درجه آزادی بسیار پایین می‌پردازد تا در نهایت با مشخص شدن رفتار فلوتاسیون آپاتیت در این کانسنگ با تنظیم صحیح پارامترها کنسانتره‌ای با درجه تجاری را تولید کند. با به‌دست آمدن شرایط بهینه در مرحله فلوتاسیون اولیه، در ادامه آزمایش‌هایی برای بررسی امکان افزایش عیار در مرحله شستشو بررسی شده‌است. آزمایش‌ها براساس طرح آزمایش بهینه‌سازی CCF انجام شده و نتایج تجزیه و تحلیل شده است.

۲- مواد و آزمایش‌ها

۲-۱- تهیه نمونه معرف از کانسنگ

هیدروسیکلون تا ۷۵- میکرون خرد شد. با توجه به این که فلوتاسیون ایلمنیت نیز از کانسنگ مدنظر بود، بنابراین تصمیم گرفته شد نمونه به طور اولیه تا ۷۵- میکرون خرد شود. نرمه-گیری نمونه توسط هیدروسیکلونی به قطر ۵cm انجام شد. از این کانسنگ امکان تهیه کنسانتره تیتانومگنتیتی با استفاده از جداکننده‌های مغناطیسی شدت پایین وجود دارد که می‌تواند برای تهیه تیتانیوم و آهن به طور جداگانه مورد مطالعه قرار گیرد. بنابراین تهریز هیدروسیکلون‌ها برای جداسازی بخش تیتانومگنتیتی از جداکننده‌های مغناطیسی استوانه‌ای تر با شدت ۱۰۰۰ گوس عبور داده شدند و بخش غیرمغناطیسی برای مطالعه فلوتاسیون آپاتیت در این تحقیق استفاده شد. آنالیز شیمیایی محصولات مختلف حاصل از فلوشیت آماده-سازی در جدول ۲ و دانه‌بندی بخش غیرمغناطیسی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حدود ۱۵ درصد از آپاتیت به بخش مغناطیسی منتقل شده است که به دلیل درگیر بودن در ابعاد ریز با کانی‌های ایلمنیت و مگنتیت است همچنین بیش از ۶۰ درصد نمونه کوچکتر از ۳۷ میکرون است از آنجاییکه مقاومت کانی‌های آپاتیت در مقابل خردایش کمتر از کانی‌های کدر است بنابراین می‌توان گفت که بخش عمده آپاتیت در ابعاد کوچکتر توزیع شده است و بخش درشت‌تر بیشتر از نوع کانی‌های کدر مانند ایلمنیت است این رفتار خردایشی به دلیل درجه‌آزادی متفاوت کانی‌های ایلمنیت و آپاتیت می‌تواند یک مزیت برای فرآیند محسوب شود.

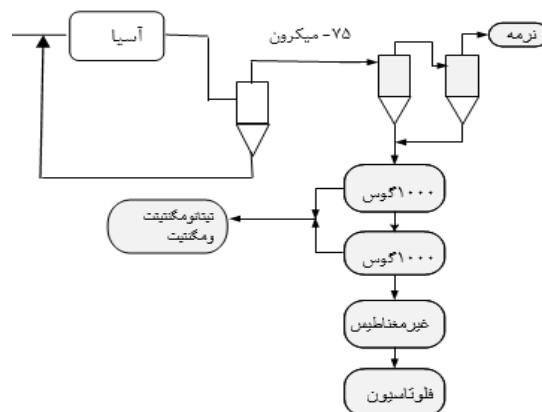
۶۰ درصد کانی آپاتیت در بخش ابعادی ۴۵+ و ۷۴- میکرون آزاد می‌شود. اگر نمونه تا ۲۵۰- میکرون خرد گردد حدود ۵۴/۳ درصد آپاتیت آزاد می‌شود. در صورت خردایش نمونه تا زیر ۹۰ میکرون با در نظر گرفتن منحنی دانه‌بندی شکل ۳ در حدود ۸۰ درصد آپاتیت آزاد می‌شود.



شکل ۱: تصاویری از کانی‌های آپاتیت (Ap)، ایلمنیت (Im)، گانگ سیلیکاته (Ga) و مگنتیت (Mg) در نور انعکاسی.

۲-۳- تهیه نمونه جهت فلوتاسیون آپاتیت

پس از برداشت نمونه و سنگ‌شکنی آن تا زیر ۵ میلی متر در آزمایشگاه کانه‌آرایی دانشگاه صنعتی سهند تبریز، جهت آماده-سازی تکمیلی از واحد پایلوت سازمان زمین‌شناسی کشور طبق فلوشیت نشان داده شده در شکل ۲ استفاده شد. بطوریکه نمونه سنگ‌شکنی شده توسط یک آسیای گلوله‌ای در مسیر بسته با



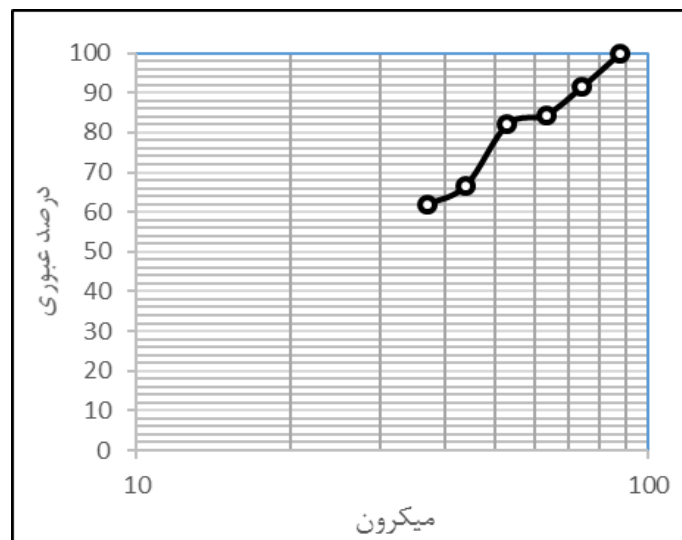
شکل ۲: فلوشیت آماده‌سازی نمونه برای فلوتاسیون آپاتیت.

جدول ۱: درجه آزادی کانی آپاتیت.

ذرات درگیر		ذرات آزاد شده		درصد وزنی (%)	بخش ابعادی (میکرون)
ذرات درگیر بازسازی شده نسبت به خوراک اولیه	ذرات درگیر در بخش ابعادی	درجه آزادی بازسازی شده نسبت به خوراک اولیه	درجه آزادی آپاتیت (%)		
۱۶/۸	۱۰۰	۰	۰	۱۶/۸	+۲۲۵
۱۵	۷۲/۷	۵/۶۲	۲۷/۳	۲۰/۶	-۲۲۵+۱۶۰
۳/۰۲	۶۵/۸	۱/۵۷	۳۴/۲	۴/۶	-۱۶۰+۱۲۵
۶/۶	۴۸/۹	۶/۹	۵۱/۱	۱۳/۵	-۱۲۵+۷۴
۴/۲۸	۴۰	۶/۴۲	۶۰	۱۰/۷	-۷۴+۴۵
۰	۰	۳۳/۸	۱۰۰	۳۳/۸	-۴۵
۴۵/۷	--	۵۴/۳	--	۱۰۰	مجموع

جدول ۲: آنالیز شیمیایی نمونه فلو تاسیون آپاتیت.

فراکسیون	درصدوزنی	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	توزیع P ₂ O ₅
نرمه	۱۳/۱۷	۲۵/۱۴	۳/۸۵	۳۴/۵۶	۱/۸۱	۹/۶۱
باطله مغناطیسی	۶۹/۴۱	۲۱/۲۲	۵/۰۵	۳۳/۶۴	۲/۷۰	۷۵/۲۶
محصول مغناطیسی	۱۷/۴۲	۴۹/۳۸	۸/۶۲	۱۹/۷۶	۲/۱۶	۱۵/۱۱
مجموع	۱۰۰	۲۶/۵	۵/۵۲	۳۱/۳۱	۲/۴۹	۱۰۰



شکل ۳: دانه بندی نمونه خوراک فلو تاسیون آپاتیت.

۲-۴- مواد شیمیایی

در این آزمایش‌ها از کلکتور Procoll flo ys20 که از مشتقات اسیدهای چرب است به‌عنوان کلکتور اصلی و از کلکتور Linaz-20 که به گروه آلکیل سوکسینامات‌ها تعلق دارد به‌عنوان تسریع‌کننده و انتخابی‌کننده فلوتاسیون آپاتیت با درجه صنعتی استفاده شد. به‌دلیل خاصیت کف‌سازی کلکتورهای مذکور از کف‌ساز استفاده نشد. برای تنظیم pH از کربنات-سدیم و برای بازداشت کانی‌های گانگ از سیلیکات‌سدیم و دکستین استفاده شد.

۲-۵- آزمایش‌ها و روش آنالیز

آزمایش‌های فلوتاسیون با دستگاه فلوتاسیون دنور در سلول ۵ لیتری انجام شدند. آنالیز شیمیایی نمونه‌ها در آزمایشگاه کانه-آرایی دانشگاه صنعتی سهند با استفاده از دستگاه UV (SPECORD 200) ساخت کشور آلمان انجام گرفت. در این روش که بر پایه سنجش رنگ است ابتدا کانی آپاتیت با نسبت آب به اسیدنیتریک ۵ به ۱ حل شده و سپس با استفاده از معرف‌های شیمیایی مخصوص، فسفر وارد فاز کمپلکس شده و محلول رنگی تشکیل می‌دهد که با تهیه محلول استاندارد و مقایسه رنگ نمونه‌ها با محلول استاندارد (توسط دستگاه UV) عیار P_2O_5 اندازه‌گیری می‌شود.

آنالیز XRD نمونه با دستگاه Siemens D9000 ساخت آلمان انجام گرفت.

برای بهینه‌سازی فرآیند فلوتاسیون نتایج به روش رگرسیون خطی چند متغیره^۹ (MLR) و با استفاده از نرم‌افزار Modde9.1 تجزیه و تحلیل شدند. در این مطالعه روش آنالیز حداقل مربعات جزئی (PLS) به دلیل عدم همبستگی قوی مابین پاسخ‌ها انتخاب نشد [۱۲].

در این نرم افزار حرفه‌ای طراحی آزمایش‌ها، برای ارزیابی کیفیت مدل، چهار اندیس قابلیت تکرار^{۱۰}، میزان اعتبار مدل^{۱۱}، R^2 و قابلیت پیش‌بینی مدل (Q^2) بررسی می‌شود. یک مدل خوب باید دارای قدرت پیش‌بینی (Q^2) بیشتر از ۰/۵، میزان اعتبار مدل بیش از ۰/۲۵ و قابلیت تکرار بیش از ۰/۵ باشد. مقدار R^2 هرچه قدر به یک نزدیک‌تر باشد نشان از بهتر بودن مدل دارد ولی به تنهایی نمی‌تواند معیاری از اعتبار مدل باشد و باید با پارامترهای دیگر به‌طور هم‌زمان ارزیابی شود. همچنین برای یک مدل قابل قبول نایستی اختلاف R^2 و Q^2 بیش از ۰/۳ باشد [۱۲].

۳- طرح آزمایشی

برای انجام آزمایش‌ها از طرح آزمایشی CCF استفاده شده است. این طرح از طرح‌های تمام فاکتوری دو سطحی مشتق شده است با این تفاوت که یک سری نقاط بیشتری را برای آزمایش در نظر می‌گیرد تا بتواند منحنی سطح پاسخ را با دقت بیشتری ارائه کند [۸]. این مطالعه با در نظر گرفتن ۴ پارامتر در ۲ سطح انجام گرفت. براساس طرح آزمایشی CCF (طرح ترکیبی) با تغییر مقدار مصرف کلکتور (Col) در دو سطح ۳۰۰ و ۱۱۰۰ گرم بر تن، pH در دو سطح ۸/۵ و ۱۰/۵، نسبت اختلاط کلکتورها (Mix) در دو سطح ۱۰ و ۳۰ درصد و درصد جامد (Sol) در دو سطح ۱۵ و ۲۵ درصد انجام گرفت. سطح پارامترها بر اساس آزمایش‌های مقدماتی تعیین شدند. آزمایش‌های فلوتاسیون با در نظر گرفتن دو مرحله فلوتاسیون اولیه و رمق‌گیری انجام شد و بقیه پارامترهای مؤثر مانند دور روتور، زمان آماده‌سازی و غیره در تمامی آزمایش‌ها ثابت در نظر گرفته شدند. ۷۰ درصد کلکتور مصرفی در مرحله فلوتاسیون اولیه و ۳۰ درصد آن در مرحله رمق‌گیری استفاده شد.

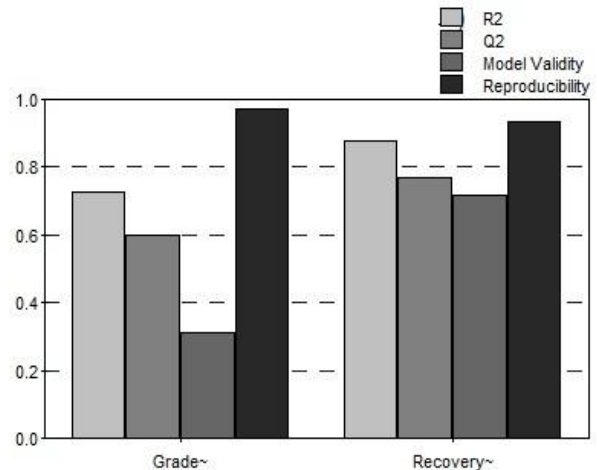
بر اساس نتایج مشاهده شد که بازیابی از مقادیر خیلی پایین تا مقادیر بالا (حتی بیش از ۹۰ درصد) در آزمایش‌ها تغییر می‌کند. در مقادیر مصرف کلکتور در سطح میانی (۷۰۰ گرم بر تن) بازیابی بین مقادیر ۶۱ و ۷۶ درصد تغییر می‌کند که نشان می‌دهد میزان کلکتور بیشتری باید مصرف گردد و بنابراین سطح ۱۱۰۰ گرم بر تن می‌تواند این مشکل را برطرف کند. در کل نتایج نشان از تأثیر زیاد و انتخاب درست پارامترهای مورد مطالعه دارد.

مدل‌سازی نهایی بعد از بررسی‌های اولیه و آنالیز داده‌های خام و پالایش مدل نشان داد که روش رگرسیون خطی چندمتغیره مدل خوبی را بر داده‌های موجود برازش می‌کند (شکل ۴). براساس نتایج، مدل نهایی برازش شده برای پاسخ عیار دارای قابلیت تکرار ۰/۹۷، میزان اعتبار مدل ۰/۳۱۲، قابلیت پیش‌بینی ۰/۵۹ و R^2 برابر با ۰/۷۲ است. برای پاسخ بازیابی قابلیت تکرار ۰/۹۳، میزان اعتبار مدل ۰/۷۱، قابلیت پیش‌بینی ۰/۷۶ و R^2 برابر با ۰/۸۸ است که از لحاظ آماری مدل‌های برازش شده بر عیار و بازیابی مدل‌های بسیار خوب و رضایت بخشی می‌باشند.

که می‌تواند باعث افزایش جذب کلکتور در سطح کانی آپاتیت گردد [۱۳]. همچنین در pH های بالا، در حدود ۱۰، زاویه تماس افزایش می‌یابد [۱۰] در نتیجه بازیابی نیز به تبع آن بیشتر خواهد شد. با افزایش pH میزان فعالیت کلکتور نیز در محیط زیاد می‌شود و مشاهدات حاکی از افزایش میزان کف تولیدی در pH بالا بود که به نوبه‌ی خود می‌تواند باعث افزایش بازیابی شود. فاکتور pH تأثیر مثبت و بزرگی بر افزایش عیار دارد یعنی با افزایش pH، انتخابیت افزایش می‌یابد به نظر می‌رسد که افزایش pH سبب افزایش زاویه تماس آپاتیت می‌شود [۱۰].

درصد جامد تأثیر مثبت بر بازیابی و تأثیر منفی بر عیار دارد زیرا در درصدهای جامد بالا، دنباله‌روی هیدرولیکی و گیر-افتادن ذرات در ناحیه کف بیشتر شده و این دو مکانیزم با ورود همزمان کانی‌های با ارزش و گانگ به کنسانتره باعث افزایش مقدار بازیابی و کاهش عیار می‌شوند. درضمن افزایش درصد جامد باعث افزایش درصد تماس سطح ذرات با عوامل سطح ساز شده و سنتیک جذب کلکتور افزایش پیدا می‌کند.

میزان مصرف کلکتور تأثیر مثبت و زیادی بر افزایش بازیابی دارد به این معنی که با افزایش میزان مصرف کلکتور میزان بازیابی افزایش می‌یابد و با مصرف ۱۱۰۰ گرم بر تن حداکثر بازیابی حاصل می‌شود که علت مصرف زیاد کلکتور می‌تواند به ریز بودن ماده معدنی، وجود نرمه زیاد و تجزیه ناقص کلکتور مرتبط باشد از آنجاییکه کلکتور مورد استفاده از نوع اسیدهای چرب است، بنابراین pH نقش مهمی در تجزیه این نوع کلکتور دارد و با افزایش pH تجزیه کلکتور بهتر صورت می‌گیرد و انتظار می‌رود که در pH های بالا میزان مصرف آن کاهش یابد. از دلایل دیگر مصرف زیاد وجود کاتیون‌ها در محیط پالپ است که می‌تواند باعث رسوب کلکتور قبل از واکنش با سطح کانی شود [۱۴]. به علاوه، برخی از کانی‌های گانگ مانند پیروکسن‌های هوازده نیز می‌توانند کلکتور موجود در پالپ را مصرف کنند و با آبران شدن و انتقال به زون کف باعث کاهش عیار شوند [۱۵]. بر اساس مدل نهایی پالایش شده، تأثیر متقابل $pH * Col$ از لحاظ آماری بر روی بازیابی و به طور مرزی بر روی عیار در سطح اعتماد ۹۵ درصد با اهمیت است. در حالی که متغیر اصلی pH تأثیر زیادی بر بازیابی ندارد.



شکل ۴: پارامترهای ارزیابی مدل رگرسیون نهایی و پالایش شده.

۱-۳- بررسی تأثیر پارامترها

ضرایب رگرسیون مدل نهایی به همراه حدود اطمینان ۹۵٪ در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. متغیرهایی که محدوده اطمینان آنها صفر را شامل می‌شود، متغیرهایی هستند که از لحاظ آماری در سطح اعتماد ۹۵٪ با اهمیت نیستند. واضح است که با افزایش pH و تأثیر متقابل $mix * sol$ ، عیار افزایش می‌یابد و تأثیر pH بر روی عیار کنسانتره آپاتیت از بقیه پارامترها بیشتر است و از طرفی مقدار بازیابی با افزایش مقدار pH، میزان مصرف کلکتور و درصد جامد افزایش می‌یابد.

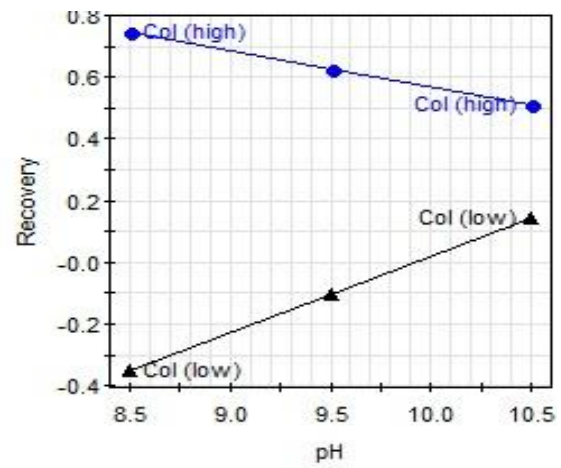
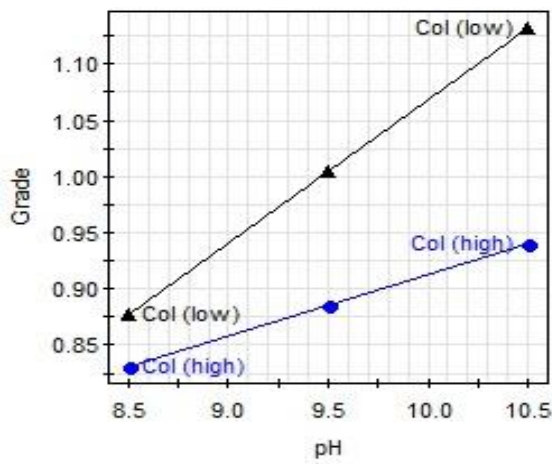
به منظور مشخص شدن درجه اهمیت مدل و همچنین سطح اهمیت تأثیرات فاکتورهای اصلی و متقابل در مدل نهایی، آنالیز واریانس در سطح اعتماد مهندسی ۹۵ درصد در جدول ۵ نشان داده شده است. مقادیر P نشان می‌دهد که مدل رگرسیون برازش شده در سطح اعتماد مهندسی ۹۵ درصد مهم است.

آنالیز واریانس مربوط به متغیرها نشان می‌دهد که نسبت اختلاط دو کلکتور از لحاظ آماری و در سطح اعتماد مهندسی ۹۵ درصد تأثیر با اهمیتی بر عیار و بازیابی ندارد در صورتی که pH، درصد جامد و میزان مصرف کلکتور تأثیر آماری با اهمیتی در سطح اعتماد ۹۵ درصد بر عیار دارند و میزان مصرف کلکتور بیشترین تأثیر را بر بازیابی دارد. تأثیر pH بر بازیابی کم و مثبت است به این معنی که pH تأثیر زیادی بر بازیابی آپاتیت نداشته و می‌توان در pH پایین یعنی ۸/۵ نیز به بازیابی بالا دست یافت که منجر به کاهش مصرف کربنات سدیم برای تنظیم pH خواهد شد. دلیل احتمالی تأثیر مثبت pH بر بازیابی می‌تواند به جذب ویژه کمپلکس $CaOH^+$ و $MgOH^+$ در سطح کانی آپاتیت در pH های بالا مرتبط باشد

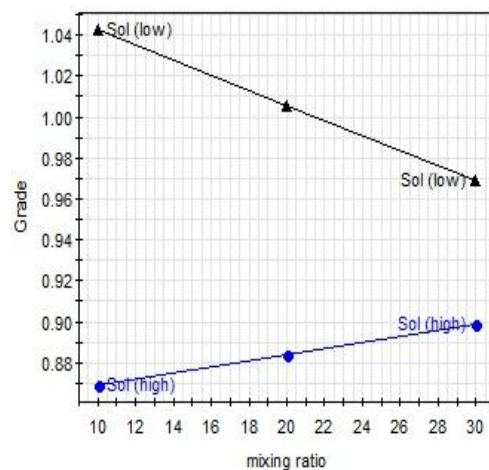
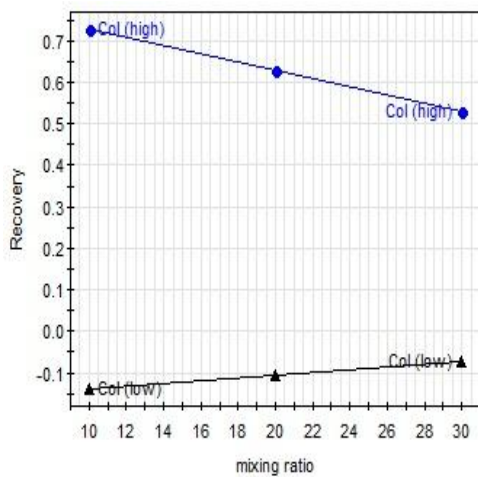
است. تأثیر افزایش نسبت اختلاط، در درصد جامد بالا، بر عیار اگرچه مثبت است، ولی مقدار آن کوچک و از لحاظ آماری کم اهمیت است.

مدل‌های نهایی بر حسب ضرایب رگرسیون نرمال شده و مقادیر مقیاس‌بندی شده برای عیار و بازیابی در روابط ۱ و ۲ ارائه شده‌اند.

تأثیر متقابل درصد جامد و نسبت اختلاط بر عیار از لحاظ آماری در سطح اعتماد مهندسی ۹۵ درصد معنادار نیست و با توجه به خاصیت کف‌سازی بالای کلکتور Linaz-20، انتظار می‌رود که افزایش نسبت اختلاط، باعث افزایش میزان کف، افزایش احتمال انتقال کانی‌های گانگ به کنسانتره و کاهش عیار شود که این مسأله در درصد جامد پایین کاملاً مشهود



شکل ۶: تأثیر متقابل دو پارامتر میزان مصرف کلکتور و pH بر عیار و بازیابی.



شکل ۷: تأثیر متقابل پارامترهای میزان مصرف کلکتور، نسبت اختلاط و درصد جامد بر عیار و بازیابی.

$$G = (-0.08457 * \text{mix}) + (0.704688 * \text{pH}) + (-0.4628 * \text{col}) + (-0.47076 * \text{sol}) + (0.199989 * \text{mix} * \text{sol}) + (-0.28328 * \text{pH} * \text{col}) + 7.33793 \quad (1)$$

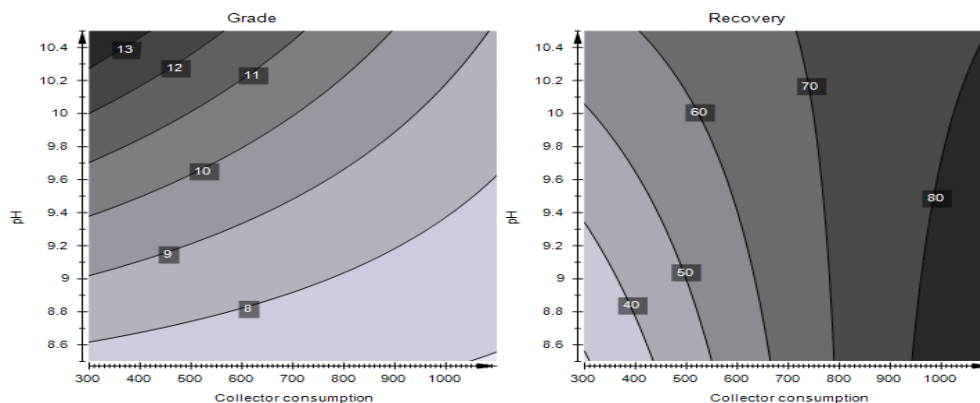
$$R = (-0.08357 * \text{mix}) + (0.164771 * \text{pH}) + (0.940902 * \text{col}) + (0.361113 * \text{sol}) + (-0.1684 * \text{mix} * \text{sol}) + (-0.46822 * \text{pH} * \text{col}) + 87.2 \quad (2)$$

۳-۳- دیاگرام مطلوبیت

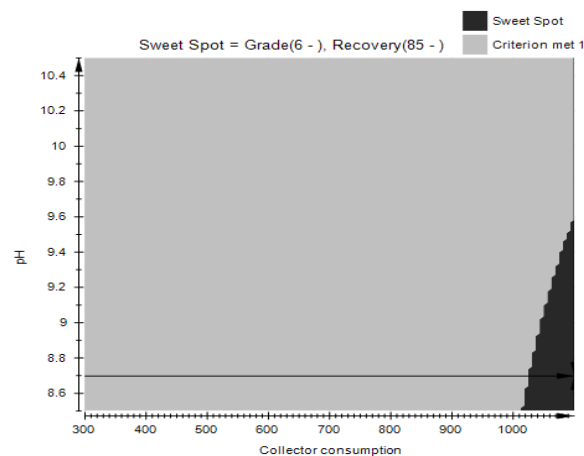
در این بخش هدف پیدا کردن محدوده دقیق عملیاتی جهت رسیدن به بازیابی بالای ۸۷ درصد و عیار بالای ۶ درصد است که این کار با مقایسه سطوح هم تراز پاسخ انجام می‌شود. در شکل ۹ بخش تیره رنگ محدوده عملیاتی را نشان می‌دهد که در آن دسترسی به بازیابی بالای ۸۷ و عیار حداقل ۶ درصد در عمل میسر است با توجه به وسعت کم محدوده عملیاتی می‌توان نتیجه گرفت که فلوتاسیون آپاتیت از این کانسنگ با توجه به عیار و بازیابی قابل حصول مشکل است و این منحنی تأییدی بر پیچیدگی فلوتاسیون کانی آپاتیت نیز است.

۳-۲- خطوط هم‌تراز سطح پاسخ

منحنی سطح پاسخ برای دو پاسخ عیار و بازیابی در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. بر این اساس، بازیابی ماکزیمم با مصرف کلکتور بیش از ۱۰۰۰ گرم بر تن و در pH ۸/۵ تا ۹/۵ قابل دستیابی است. در این ناحیه عیار کم است که البته با توجه به هدف بخش فلوتاسیون اولیه و رمق‌گیری (رسیدن به بازیابی ماکزیمم) این عیار در این مرحله قابل قبول است. از طرفی با توجه به منحنی سطح پاسخ مربوط به عیار مشخص می‌شود که با کاهش مقدار مصرف کلکتور و افزایش pH می‌توان عیار کنسانتره حاصل از این مرحله را افزایش داد.



شکل ۸: منحنی های سطح پاسخ برای عیار و بازیابی (سایر پارامترها در مقدار متوسط تنظیم شده‌اند).



شکل ۹: دیاگرام مطلوبیت (درصد جامد ۲۰ و نسبت اختلاط ۱۰).

۴- کنترل نتایج

کنترل نتایج با انجام آزمایش‌های کنترلی در شرایط نمودار مطلوبیت حاصل از مدل به دست آمده انجام می‌شود. نتایج حاصل از دو آزمایش در ناحیه عملیاتی در جدول ۵ آورده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، بازیابی حاصل شده بسیار به بازیابی تخمین زده شده توسط مدل نزدیک است و عیارها نیز از ۶ درصد بیشتر می‌باشند. در حالت کلی مدل‌های بدست آمده مطلوب می‌باشند و می‌توان گفت که امکان تهیه کنسانتره آپاتیت با عیار و بازیابی بیان شده وجود دارد.

۵- مرحله شستشو

در این بخش، نتایج آزمایش‌های انجام شده با هدف پرعیارسازی بیشتر بررسی شد. برای افزایش عیار تأثیر تعداد مراحل شستشو، استفاده از بازداشت کننده (سیلیکات سدیم و دکسترین) و خردایش مجدد کنسانتره پر عیارکنی اولیه بررسی گردید که نتایج آن در جدول ۶ آورده شده است برای بررسی تأثیر خردایش کنسانتره واحد پرعیارکنی تا ۴۵- میکرون خرد شد.

با توجه به جدول ۶ می‌توان گفت که خردایش بیشترین تأثیر را در پر عیار کنی نهایی داشته است و تأثیر آن نسبت به سایر

جدول ۵: آزمایش های کنترلی.

کد آزمایش	pH	درصد جامد	مصرف کلکتور	نسبت اختلاط	عیار	بازیابی	عیار مدل	بازیابی مدل
R5	۸/۸-۸/۵	۲۰	۱۱۰۰	۱۰	۷/۶۸۵	۸۸/۱۵	۶/۴۸۵۶	۸۸/۶۵
R6	۸/۵	۲۰	۱۱۰۰	۱۰	۸/۵۴۷	۸۸/۴۷	۶/۴۸۵۶	۸۸/۶۵

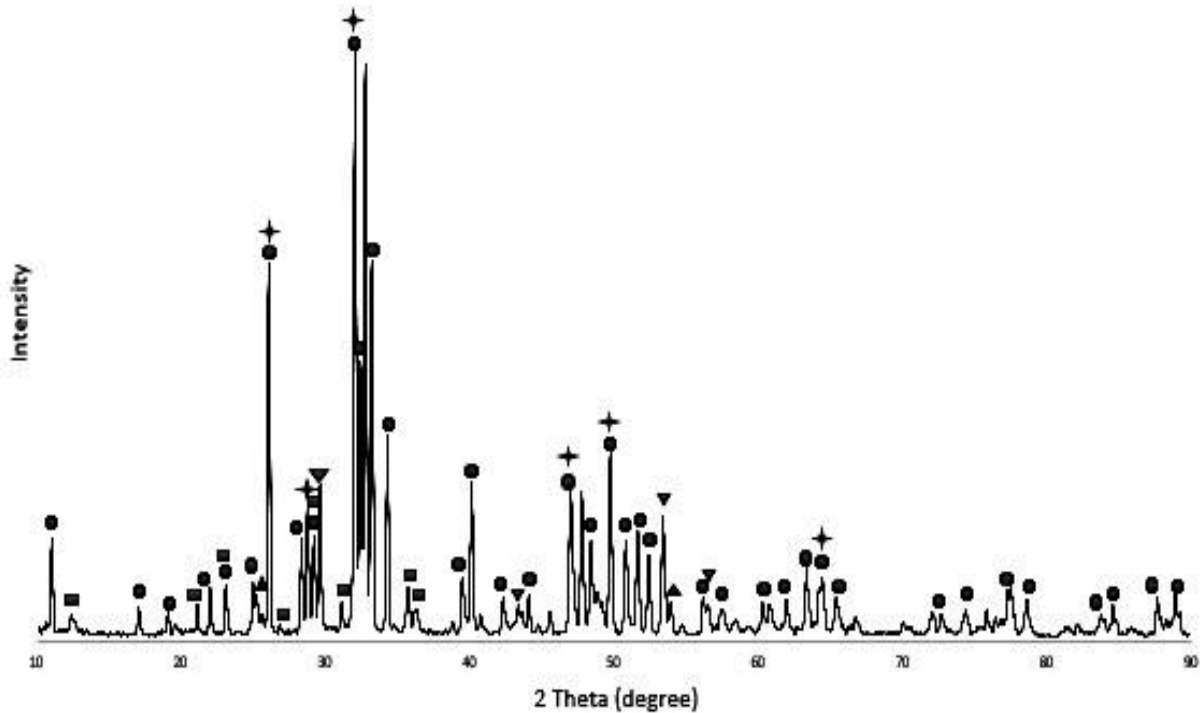
جدول ۶: آزمایش های مرحله افزایش عیار.

کد آزمایش	خردایش مجدد	سیلیکات سدیم (g/t)	دکسترین (g/t)	زمان آماده سازی بازداشت کننده (دقیقه)	تعداد مراحل شستشو	دور رتوردر مرحله شستشو	عیار P ₂ O ₅ (%)	بازیابی (%)
NC4	-	-	-	-	۶	۱۴۰۰	۲۷/۲۲	۶۵/۸۳
NC6	-	۵۱۲	-	۶	۶	۱۴۰۰	۲۹/۲۰۸	۵۲/۴۳
NC7	شده	۸۰۰	-	۶	۴	۱۴۰۰	۲۸/۰۲	۶۸/۹۲
NC8	شده	-	۴۰۰	۶	۳	۱۴۰۰	۳۲/۲۹	۵۳/۱۴
NC9	-	-	۶۰۰	۶	۴	۱۴۰۰	۲۶/۵۵	۵۲/۹۸
NC14	شده	-	-	-	۴	۱۴۰۰	۳۰/۴۹	۵۰/۸۲

۶- آنالیز XRD نمونه کنسانتره آپاتیت

فلوئورآپاتیت است که البته هیدروکسی آپاتیت نیز در نمونه وجود دارد همچنین مشخص شد که کانی‌های اوژیت^{۱۲} و کوارتز کانی‌های گانگ موجود در نمونه را تشکیل می‌دهند.

جهت تشخیص نوع کانی آپاتیت از کنسانتره به‌دست آمده طیف XRD به عمل آمد که نتیجه در شکل ۱۰ آورده شده- است. آنالیز XRD نشان داد که کانی اصلی آپاتیت از نوع



Flour Apatite Ref.cod 071-0880

Silicon Oxide Ref.cod 042-0391

Augite Ref.cod 024-0201

● : Hydroxy Apatite Ref.cod 001-1008

■ : Cristobalite low Ref.cod 071-0785 ▼

✦

شکل ۱۰: آنالیز XRD نمونه کنسانتره آپاتیت.

۷- نتایج

هیدروکسیدی مانند CaOH^+ در سطح این کانی‌ها جست‌وجو کرد. به نظر می‌رسد که برای افزایش عیار کنسانتره باید بازداشت‌کننده‌های مناسب‌تری ارزیابی شود.

۷- مشخص شد که کانی آپاتیت بیشتر از نوع فلوئور آپاتیت و همچنین هیدروکسی آپاتیت است.

۸- تهیه کنسانتره تجاری آپاتیت از کانسنگ چندفلزی قره‌آغاج ارومیه با خریدار مؤثر و استفاده از بازداشت‌کننده مؤثر نظیر دکستریل در مرحله پرعیارسازی نهایی در مقیاس آزمایشگاهی موفقیت آمیز بوده و در صورت رضایت بخش بودن تست‌های پایلوت، نقش بسیار مهمی در اقتصادی بودن طرح بهره‌برداری از کانسنگ قره‌آغاج خواهد داشت.

۸- قدردانی و تشکر

نویسنده از شرکت توسعه و سرمایه‌گذاری آتیه سپید ارومیه به خاطر حمایت مالی پروژه تقدیر و تشکر نموده و همچنین از کمک‌های بی‌دریغ آقای اسدلو در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی سهند نهایت تقدیر و تشکر را دارد.

مراجع

- [1]. Sis, H. and Chander, S.;2003; "Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review", Minerals Engineering, pp.577-585
- [2]. Zaher, Abdel. And Abouzeid, M.;2008; "Physical and thermal treatment of phosphate ores—An overview", Int. J. Miner. Process, pp.59-84
- [3]. Mohammadkhani, M., Noaparast, M., Shafaei, S.Z., Amini, A., Amini, E. and Abdollahi, H.;2011; "Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate", Int. J. Miner. Process, pp.157-165
- [4]. Hignett, T.P., Doll, C.E., Livingston, O.H., Raistrick, B.;1977; "Utilization of difficult ores", In: Carpentier, L.J. (Ed.), New Developments in Phosphate Fertilizer Technology, Proceedings, pp. 273-288.
- [5]. Prasad, M., Majumder, A. K. and Rao, T.C.;2000;"Reverse flotation of sedimentary calcareous/dolomitic rock phosphate-an review", minerals and metallurgical processing, VOL.17. No.1
- [6]. Wang, Xu.;2004;"The surface chemistry of phosphate mineral flotation with alcohol solutions of oxyhydroxamic acid, Thesis doctor of philosophy", department of metallurgical engineering, university of Utah

۱- مطالعات فلوتاسیون آپاتیت از کانسنگ چندفلزی قره‌آغاج ارومیه نشان داد که امکان تهیه کنسانتره آپاتیت با عیار ۳۲ درصد P_2O_5 ، بازیابی ۵۳ درصد نسبت به خوراک فلوتاسیون و در حدود ۴۰ درصد نسبت به نمونه اولیه میسر است.

۲- مطالعات آماری با استفاده از طرح آزمایشی نشان داد که میزان مصرف کلکتور بیشترین تأثیر مثبت را بر بازیابی مرحله پر عیار کنی اولیه دارد که عمده علت آن بالا بودن مصرف معمول این کلکتورها و ریز بدون خوراک فلوتاسیون است که باعث مصرف زیاد کلکتور می‌گردد. pH بیشترین تأثیر مثبت و میزان مصرف کلکتور و درصد جامد بیشترین تأثیر منفی را بر عیار دارند. تأثیر مثبت pH احتمالاً ناشی از جذب ویژه کمپلکس‌های CaOH^+ و MgOH^+ در سطح آپاتیت و بازداشت کانی‌های گانگ با یون OH^- است.

۳- pH تأثیر زیادی بر بازیابی آپاتیت ندارد که نشان‌دهنده امکان فلوتاسیون این کانی در محدوده وسیع pH قلیایی است این مسأله باعث می‌شود که امکان استفاده از pH پایین در حدود ۸/۵ برای مرحله اول فلوتاسیون امکان‌پذیر باشد که باعث کاهش مصرف کربنات سدیم برای کنترل pH می‌شود.

۴- به دلیل آزادسازی بیشتر کانی آپاتیت، خردایش مجدد مهم‌ترین عامل مؤثر در افزایش عیار کنسانتره نهایی است و عمده مشکل فلوتاسیون آپاتیت از این کانسنگ نیز درجه‌آزادی پایین آن است که مستلزم خردایش زیاد برای رسیدن به درجه‌آزادی مطلوب است. بخشی از آپاتیت در اندازه کوچکتر از ۲۰ میکرون با کانی‌های ایلمنیت و مگنتیت درگیر است که در نتیجه امکان رسیدن بازیابی بالا وجود نخواهد داشت.

۵- با استفاده از دکستریل به جای سیلیکات سدیم در مرحله پر عیارکنی نتایج بهتری بدست آمد که در نتیجه تأثیر مثبت دکستریل برای بازداشت پیروکسن‌ها و اکسیدهای آهن است.

۶- با وجود استفاده از خردایش مجدد و بازداشت‌کننده‌ها، عیار کنسانتره به بیش از ۳۲ درصد افزایش پیدا نکرد که علاوه بر درجه‌آزادی پایین، می‌توان علت را در جذب کلکتور در سطح کانی‌های گانگ مانند اوژیت و کوارتز، در نتیجه جذب کمپلکس‌های

11-Model Validity

12-Aug

[7]. Feng, D., Aldrich, C.;2004; “*Influence of operating parameters on the flotation of apatite*” Minerals Engineering, pp.453–455

[8]. Hanumantha Rao, K., Samskog, P.-O., Forssberg, K.S.E.;1990; “*Pulp chemistry of flotation of phosphate gangue from magnetite fines*”. Trans. Inst. Min. Metall. (Sec. C: Mineral Process. Extr. Metall.) 99, C147–C156.

[9]. Oliveira, M.S., Queiroz, G.M., Guimaraes, R.C., Atai´de, C.H. and Barrozo, M.A.S.;2007; “*Selectivity in phosphate column flotation*” Minerals Engineering, pp. 197–199

[10]. Ahmadi, Ali. Ranjbar, Mohhmmad, 2008, studying surface phenomenon in apatite flotation system, 10th mining Engineering Conference,

[11]. Mehdilo, Akbar, Irannejad, Mehdi, 2012, The mineralogy study, of Qharaghaj ore from Processing Point of view, Journal of Crystallography and Mineralogy, 25-36.

[12]. Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikstrom, C., and Wold, S.;2008; “*Design of Experiments (principles and enlarged edition)*”, Umetrics Academy, Umea, Sweden.

[13]. Barros, Luiz, A.F., Ferreira, Eliomar E. and Peres, Antonio E.C.;2008; “*Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore*” Minerals Engineering, pp.994–999

[14]. Yehia, A. , Youeff, M.A. and Boules, T.R.;1990; “*Different alternatives for minimizing the collector consumption in phosphate fatty acid flotation*” Minerals Engineering, pp.273-278

[15] Manser, R. M.;1975;” *Handbook of silicate flotation*”, Warren Spring Laboratory

پی نوشت

1-Crago

2- Hignett

3- Wang

4- Utah

5-Feng

6-Aldrich

7-Rao

8-Oliveira

9-Multi Linear Regression

10-Reproducibility

