

## مطالعه رفتار شناورسازی کالکوپیریت در حضور سولفیدسديم با کنترل پتانسیل

بیژن طاهری<sup>۱</sup>؛ محمود عبدالمهی<sup>۲\*</sup>؛ سیدضیاءالدین شغایي تنکابنی<sup>۳</sup>؛ سهیلا جوادیان فرزانه<sup>۴</sup>

۱- دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی معدن، [bijan.taheri@kashanu.ac.ir](mailto:bijan.taheri@kashanu.ac.ir)  
۲- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی معدن، [minmabd@modares.ac.ir](mailto:minmabd@modares.ac.ir)  
۳- دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی معدن، [zshafaie@ut.ac.ir](mailto:zshafaie@ut.ac.ir)  
۴- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم، بخش شیمی، [javadian\\_s@modares.ac.ir](mailto:javadian_s@modares.ac.ir)

(دریافت ۱۴ اسفند ۱۳۹۱، پذیرش ۳ خرداد ۱۳۹۲)

### چکیده

در این تحقیق، رفتار شناورسازی کالکوپیریت بصورت تک‌کانی و ترکیبی (کنسانتره کالکوپیریت) در حضور مقادیر مختلف سولفیدسديم در سه سطح pH (۷، ۹ و ۱۲) تحت کنترل پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ مورد بررسی قرار گرفت. از روش اسپکتروسکوپی فتوالکترون اشعه ایکس (XPS) بعنوان یک روش توانمند آنالیز سطح برای شناسایی ترکیبات سطحی هیدروفیل و هیدروفوب به منظور تحلیل مکانیزم شناورسازی و بازداشت کالکوپیریت در شرایط مختلف الکتروشیمیایی پالپ در حضور سولفیدسديم استفاده گردید. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که تغییرات پتانسیل پالپ منجر به اثر دوگانه سولفیدسديم بر شناورسازی کالکوپیریت می‌گردد؛ بگونه‌ای که با کنترل و تنظیم پتانسیل پالپ، می‌توان شرایط را هم برای بازداشت موثر کالکوپیریت و هم شناوری آن مهیا نمود. مشخص شد که گوگرد عنصری و گونه‌های سولفوکسی ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی بین سولفیدسديم و محتویات پالپ و نیز محصولات اکسیداسیون کالکوپیریت، بشدت قابلیت شناورسازی کالکوپیریت را تحت تاثیر قرار می‌دهند. بهترین شرایط بازداشت کالکوپیریت در pH=۱۲ و پتانسیل ۲۰۰ mV- تا ۱۰۰ mV- بر حسب پتانسیل استاندارد هیدروژن و غلظت ۱۰<sup>-۱</sup>M و ۱۰<sup>-۲</sup>M سولفیدسديم بدست آمد. همچنین شرایط بهینه برای فعال‌سازی (سولفوراسیون) سطح کالکوپیریت برای شناوری موثر آن، در pH=۹ و غلظت ۱۰<sup>-۲</sup>M در محدوده پتانسیل ۳۰۰ mV+ تا ۴۰۰ mV+ بدست آمد.

### کلمات کلیدی

شناورسازی، کنترل پتانسیل، کالکوپیریت، سولفیدسديم (Na<sub>2</sub>S)، واکنش گر گوگردار، پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ، آنالیز سطح، اسپکتروسکوپی فتوالکترون اشعه ایکس (XPS)

## ۱ - مقدمه

بصورت تک‌کانی و هم بصورت ترکیبی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است و برای تحلیل رفتار شناوری و مکانیزم پدیده‌های مرتبط، از روش اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه ایکس<sup>۲</sup> (XPS)، بعنوان یک روش توانمند آنالیز سطح استفاده شده است.

## ۲ - روش‌ها، تجهیزات و مواد شیمیایی

## ۲-۱ - آماده‌سازی نمونه‌ها و مشخصات نمونه‌های مورد

## مطالعه

نمونه‌های خالص کالکوپیریت از طریق واحد زمین‌شناسی مجتمع مس سرچشمه تهیه گردید که آنالیز شیمیایی و مینرالوژیکی آن در جدول ۱ آورده شده است. نمونه‌های خالص دست‌چین شده کالکوپیریت، پس از چندین مرحله جداسازی به روش سنگ‌جوری سعی گردید تا حد امکان، عاری از ناخالصی‌ها باشند. این نمونه‌ها ابتدا توسط سنگ‌شکن فکی آزمایشگاهی و سپس توسط آسیای دیسکی و با کنترل زمان خردایش به ابعاد زیر ۱۰۰ میکرون رسانده شد بطوری که  $d_{80}$  آن ۷۵ میکرون بود. نمونه‌ها در کیسه‌های نایلونی زیپ‌کیپ<sup>۳</sup> قرار داده شد و تا حد امکان هوای داخل آن خارج گردید و برای آزمایش‌های شناورسازی مورد استفاده قرار گرفتند.

نمونه مورد استفاده برای بررسی رفتار فلوتاسیون کالکوپیریت بصورت ترکیب با کانی‌های دیگر، از کنسانتره نهایی کارخانه تغلیظ مجتمع مس سرچشمه (خوراک کارخانه مولیدن) استفاده گردید. آنالیز شیمیایی و مینرالوژیکی نمونه مذکور در جدول ۲ آورده شده است. این نمونه‌ها پس از شستشو و حذف کلکتور از سطح آن‌ها با استفاده از محلول‌های اسیدی و استون، فیلتر و خشک گردید و در کیسه‌های نایلونی بسته‌بندی و برای آزمایش‌های شناورسازی مورد استفاده قرار گرفتند. ابعاد ذرات این نمونه‌ها نیز ۸۰٪ زیر ۷۵ میکرون بودند.

## ۲-۲ - آنالیزهای شیمیایی و مینرالوژیکی

تمام آنالیزهای شیمیایی جهت تعیین عیار عناصر موجود در نمونه‌ها توسط روش‌های جذب اتمی (AAS) با دستگاه واریان (مدل Varian-A220) و فلورسانس اشعه ایکس (XRF) با دستگاه فیلیپس (مدل Philips-PW 1480) و آنالیزهای مینرالوژیکی جهت تعیین عیار کانی‌ها در نمونه‌ها با استفاده از روش‌های میکروسکوپی با دستگاه میکروسکوپ نوری و نرم‌افزار مربوطه و با استفاده از نتایج آنالیزهای شیمیایی، در آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه انجام

سولفیدسدیم (Na<sub>2</sub>S)، از جمله واکنش‌گرهای گوگرددار<sup>۱</sup> مرسوم در فرایندهای شناورسازی مواد معدنی می‌باشد [۱-۳]. مطالعات زیادی در رابطه با کاربرد و نقش این واکنش‌گر بعنوان عامل سولفوراسیون در شناورسازی کانی‌های اکسیده [۴، ۵]، سیلیکاته [۶] و کربناته [۲، ۷، ۸]، بعنوان فعال‌کننده سطح در شناورسازی کانی‌های سولفیدی [۹-۱۲]، بویژه در شناورسازی بدون کلکتور کالکوپیریت [۱۳-۱۵] و نیز بعنوان بازداشت‌کننده کانی‌های سولفیدی مس و آهن در فرایندهای جداسازی مولیدنیت از کنسانتره تجمعی مس-مولیدن [۱، ۲، ۱۶]، صورت گرفته است.

در مجتمع مس سرچشمه نیز این واکنش‌گر بعنوان بازداشت‌کننده کانی‌های سولفیدی مس و آهن در کارخانه پرعیارسازی مولیدنیت، استفاده می‌گردد. علیرغم مراقبت‌های زیاد، بعضاً عیار مس و آهن در کنسانتره مولیدنیت، افزایش می‌یابد. همین امر باعث شده است که برای جلوگیری از این مشکل، مصرف سولفیدسدیم در این کارخانه نسبت به مقدار تعیین‌شده در طراحی اولیه کارخانه، افزایش یابد. در راستای بهینه‌سازی فرایند از نظر شرایط الکتروشیمیایی و کاهش مصرف سولفیدسدیم در این فرایند، تاکنون مطالعات مختصری [۱۶، ۱۷] انجام شده است.

علاوه بر این، تحقیقات پیشین [۱۸-۲۴] حاکی از آن است که پتانسیل و شرایط الکتروشیمیایی پالپ اثر قابل‌توجهی در رفتار شناوری کانی‌های سولفیدی دارد. اندازه‌گیری‌های پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ در نقاط مختلف مدار شناورسازی و خردایش این کارخانه نشان داد که نوسانات پتانسیل پالپ در نقاط مختلف، بسیار زیاد است. از طرفی بررسی‌های اولیه در این مطالعه نشان داد که پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ نقش بسیار مهمی در رفتار شناوری کالکوپیریت در حضور این واکنش‌گر دارد. هرچند مطالعات زیادی [۱، ۹، ۱۳-۱۶] در رابطه با اثرات بازدارندگی و فعال‌کنندگی سولفیدسدیم در شناورسازی کانی‌های سولفیدی صورت گرفته است، اما در رابطه با اثر دوگانه این واکنش‌گر و ارتباط آن با تغییرات پتانسیل پالپ و بررسی علل و مکانیزم این پدیده‌های متضاد، مطالعه‌ای صورت نگرفته است. بنابراین در این تحقیق تاثیرپذیری اثر دوگانه سولفیدسدیم (Na<sub>2</sub>S)، از پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ (Eh) در شناورسازی کالکوپیریت، هم

شده است.

جدول ۱: آنالیزهای شیمیایی و مینرالوژیکی نمونه کالکوپریت

نوع کانی	ترکیب شیمیایی	درصد وزنی	نوع کانی	ترکیب شیمیایی	درصد وزنی
کالکوپریت	CuFeS <sub>2</sub>	۹۷/۳۷۲	پیریت	FeS <sub>2</sub>	۰/۹۵۲
کولیت	CuS	۰/۳۷۰	بورنیت	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	۰/۰۸۸
		۱/۲۱۸	کانی‌های باطله دیگر		
آنالیز شیمیایی (%)					
غیره	SiO <sub>2</sub>	S	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO
۰/۶۵	۰/۳۶	۳۴/۴۶	۰/۰۵	۰/۲۲	۰/۰۲
				Fe	Cu
				۳۰/۰۸	۳۴/۱۶

جدول ۲: آنالیزهای شیمیایی و مینرالوژیکی نمونه ترکیبی

نوع کانی	ترکیب شیمیایی	درصد وزنی	نوع کانی	ترکیب شیمیایی	درصد وزنی
کالکوسیت	Cu <sub>2</sub> S	۶/۶۴۶	بورنیت	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	۰/۹۸۷
پیریت	FeS <sub>2</sub>	۲۴/۰۲۱	اسفالریت	ZnS	۰/۶۰۵
کالکوپریت	CuFeS <sub>2</sub>	۴۷/۸۵	مولیبدنیت	MoS <sub>2</sub>	۱/۳۵۴
کولیت	CuS	۶/۲۶۷	کانی‌های باطله دیگر		۱۳/۶۲۴
آنالیز شیمیایی (%)					
غیره	SiO <sub>2</sub>	S	Zn	Mo	CuO
۶/۱۵۲	۵/۱۹	۳۳/۸۶	۰/۴۰۶	۰/۸۱۲	۰/۵۷
				Fe	Cu
				۲۵/۷۹	۲۷/۲۲

گردید.

## ۲-۳- آنالیزهای XPS

روش اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، یکی از روش‌های توانمند آنالیز سطح است که با استفاده از آن نوع ترکیبات موجود بر روی سطح نمونه قابل شناسایی است [۲۵].

در این مطالعه نیز از این روش برای شناسایی ترکیبات سطحی و گونه‌های هیدروفوب و هیدروفیل سطح ذرات که در طی فرایندهای الکتروشیمیایی بین کالکوپریت و سولفیدسدیم در اثر تغییرات پتانسیل پالپ ایجاد شده‌اند، استفاده شده است. برای این منظور، نمونه‌های خالص کالکوپریت (حدود ۱ گرم) پس از آماده‌سازی در شرایط الکتروشیمیایی بکار گرفته شده در آزمایش‌ها، بلافاصله در داخل کپسول نیتروژن مایع جهت جلوگیری از اکسیداسیون قرار داده و به آزمایشگاه ارسال شد.

آنالیزهای XPS توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر الکترونیکی مدل Specs-Ea10 Plus با استفاده از آلومینیوم (Al-K<sub>α</sub>) بعنوان منبع اشعه ایکس با توان ۱۵۰ W تحت شرایط خلا با فشار عملیاتی ۱۰<sup>-۶</sup> torr انجام شد. تمام طیف‌های حاصل از این روش با استفاده از پیک طیف کربن C(1s) که دارای موقعیت ثابت در ۲۸۴/۶ eV است، کالیبره گردید. برای تحلیل و برازش طیف‌ها از نرم‌افزار تحلیل‌گر داده‌های طیفی<sup>۴</sup> (SDP)، استفاده

## ۲-۴- مواد شیمیایی و واکنش‌گرها

مواد شیمیایی شامل سولفیدسدیم (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O) بعنوان واکنش‌گر گوگرددار، پروپیلین اکسید متانول<sup>۵</sup> (DowFroth 250) بعنوان کف‌ساز، اسیدفسفریک (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) و سود سوزآور (NaOH) برای تهیه محلول‌های بافر pH، آب اکسیژنه (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) بعنوان عامل اکسنده برای تنظیم و کنترل پتانسیل الکتروشیمیایی در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. همه مواد شیمیایی مورد استفاده د خلوص بالا آزمایشگاهی بودند.

## ۲-۵- روش کار و تجهیزات مورد استفاده

آزمایش‌های شناورسازی تک‌کانی در یک سلول میکروفلوتاسیون اصلاح‌شده (شکل ۱) با حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر و مجهز به شیر تنظیم هوا و اسپارجر شیشه‌ای متخلخل و محفظه‌های الکترودهای pH متر و Eh متر، انجام شد. در این سلول از نمونه‌های کانی خالص به مقدار ۲ گرم استفاده شد. آزمایش‌های شناورسازی نمونه‌های ترکیبی با استفاده از ماشین شناورسازی آزمایشگاهی دنور با حجم سلول ۴ لیتر انجام شد. برای کنترل شرایط الکتروشیمیایی پالپ بسته به میزان پتانسیل مطلوب، از گاز نیتروژن، هوا و گاز اکسیژن و آب

اکسیژنه استفاده گردید.

برای تنظیم pH و جلوگیری از تغییرات آن در مقابل تغییرات  $E_h$  از محلول‌های بافر پایه فسفات استفاده گردید. مقادیر pH و  $E_h$  در طول آزمایش‌ها بطور دائم اندازه‌گیری و کنترل گردید. برای اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر (مدل Metrohm-826) و برای اندازه‌گیری  $E_h$ ، دستگاه  $E_h$  متر (مدل WTW-325) متشکل از جفت الکتروود پلاتین و الکتروود مرجع کلریدنقره (Pt-Ag/AgCl-3M KCl) مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر پتانسیل در تمام این گزارش بر حسب الکتروود مرجع استاندارد هیدروژن (SHE) بیان شده است. برای تنظیم pH متر از محلول‌های بافر استاندارد ۷، ۹ و ۱۱ و برای تنظیم  $E_h$  متر از محلول استاندارد فریک-فرو لایت [۲۶] با پتانسیل ثابت و برای شستشوی الکتروود  $E_h$  متر و الکتروود پلاتین از محلول ۴ مولار اسیدنیتریک استفاده گردید.

#### ۲-۶ - محاسبات متالورژیکی و برآورد خطا

برای محاسبه بازیابی کالکوپیریت در حالت منفرد بدلیل خلوص بالای آن‌ها، از فرمول بازیابی وزنی (رابطه ۱) و در مورد نمونه‌های ترکیبی با عیارسنجی کانی‌ها و محاسبه بازیابی از رابطه (۲) استفاده شده است که در آن‌ها، عبارات C و F به ترتیب بیان‌گر وزن کنسانتره و خوراک و عبارات c و f به ترتیب عیار کالکوپیریت در کنسانتره و خوراک هستند.

$$R = \frac{C}{F} \times 100 \quad (1)$$

$$R = \frac{c}{f} \frac{C}{F} \times 100 \quad (2)$$

در هر سری از آزمایش‌ها (در هر pH) بصورت تصادفی، ۳ آزمایش تکرار در نمونه‌های ترکیبی و ۵ آزمایش تکرار در

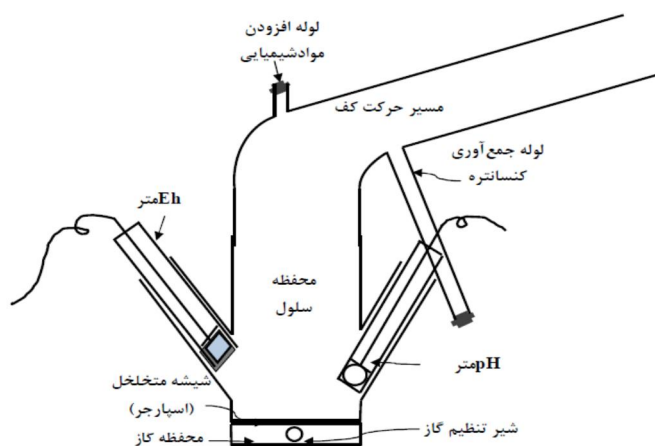
نمونه‌های منفرد، برای اطمینان از تکرارپذیری و محاسبه خطا، انجام شده و خطای بازیابی با استفاده از شاخص انحراف معیار نسبی (RSD)، بصورت درصد طبق رابطه (۳) که در آن  $\delta$  و  $\bar{X}$  به ترتیب بیان‌گر انحراف معیار و میانگین مقادیر بازیابی‌ها هستند، مورد ارزیابی قرار گرفته است.

$$RSD = \frac{\delta}{\bar{X}} \times 100 \quad (3)$$

بر این اساس حداکثر خطای محاسبه‌شده برای نمونه‌های تک‌کانی حدود ۳٪ و برای نمونه‌های ترکیبی حدود ۲٪ بدست آمده است. در همه آزمایش‌ها، تغییرات مقادیر pH تا حدود  $\pm 0.5$  واحد و تغییرات  $E_h$  تا حدود  $\pm 15$  mV، مجاز در نظر گرفته شد.

#### ۲-۷ - تعیین پارامترهای موثر و شرایط آزمایش‌ها

از آنجایی که برهم‌کنش‌های بین کانی‌های سولفیدی و  $Na_2S$  اغلب از نوع الکتروشیمیایی است، لذا برای مطالعه رفتار فلوتاسیون کالکوپیریت در حضور این واکنش‌گر، سعی بر آن بود که پارامترهایی مورد بررسی و مطالعه قرار گیرند که تاثیر مستقیمی بر واکنش‌های الکتروشیمیایی کالکوپیریت و سولفیدسدیم دارند. بر این اساس سه پارامتر مهم غلظت واکنش‌گر، pH و پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ ( $E_h$ ) بعنوان پارامترهای اصلی و بقیه پارامترهای فلوتاسیون برای تمام آزمایش‌ها یکسان در نظر گرفته شده است. برای تنظیم و تثبیت pH از محلول‌های بافر و برای تنظیم و کنترل پتانسیل از آب اکسیژنه، اکسیژن، هوا و نیترژن در محدوده‌های مختلف پتانسیل استفاده شده است.



شکل ۱: تصویر و طرح شماتیک سلول میکروفلوتاسیون



## ۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایش‌های اولیه برای بررسی اثر شرایط الکتروشیمیایی پالپ بر رفتار شناوری کالکوپیریت در حضور  $\text{Na}_2\text{S}$ 

قبل از انجام آزمایش‌های شناورسازی کالکوپیریت در حضور سولفیدسديم تحت کنترل پتانسیل پالپ، آزمایش‌هایی در پتانسیل‌های مدار باز<sup>۷</sup> پالپ (بدون کنترل پتانسیل) در غلظت‌های مختلف سولفیدسديم در حضور گازهای مختلف (نیترژن، هوا و اکسیژن) انجام شده است که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل (۲الف)، تغییرات پتانسیل پالپ نسبت به تغییرات غلظت سولفیدسديم را نشان می‌دهد که با افزایش غلظت  $\text{Na}_2\text{S}$ ، پتانسیل پالپ کاهش می‌یابد و مقادیر پتانسیل، همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود، بسته به حضور نوع گاز، متفاوت است. بطوری‌که در حضور گاز خنثی نیترژن، پتانسیل پالپ، کمترین مقدار و در حضور گاز اکسند اکسیژن، بیشترین مقدار را دارد. رفتار شناوری کالکوپیریت نیز در حضور این گازها، متفاوت است که نشان می‌دهد، رفتار شناوری این کانی در حضور سولفیدسديم، متأثر از پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ می‌باشد.

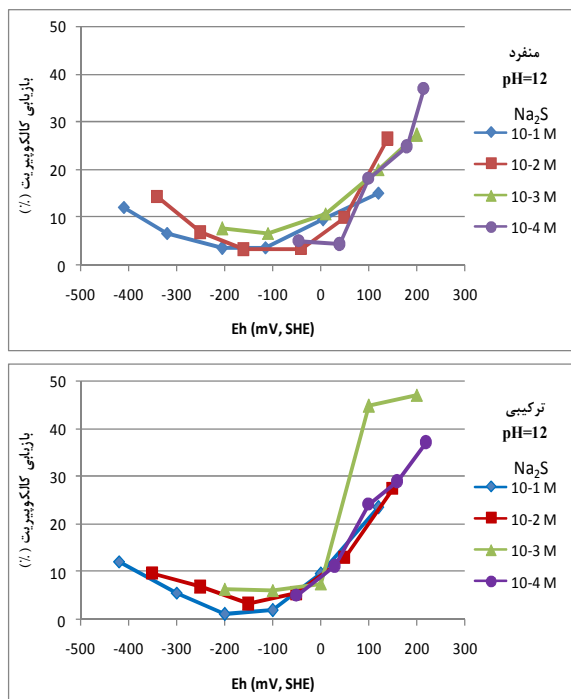
روند تغییرات بازیابی کالکوپیریت نسبت به غلظت سولفیدسديم (شکل ۲ب) نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین سولفیدسديم، بیشترین بازیابی‌های کالکوپیریت در حضور هوا و کمترین آن‌ها در حضور اکسیژن اتفاق افتاده است. اما در غلظت‌های بالای سولفیدسديم، عکس پدیده فوق مشاهده می‌شود، یعنی در حضور هوا، کمترین بازیابی و در حضور اکسیژن بیشترین بازیابی حاصل شده است. بطورکلی می‌توان نتیجه گرفت که سولفیدسديم در غلظت‌های پایین در نقش فعال‌کننده سطح کالکوپیریت و در غلظت‌های بالا در نقش بازدارنده عمل می‌کند. ولی ایفای هر یک از نقش‌های مذکور، متأثر از پتانسیل پالپ می‌باشد.

از آنجایی‌که در این تحقیق بررسی اثر دوگانه سولفیدسديم در رفتار فلوتاسیون کالکوپیریت مدنظر بوده است، لذا برای تعیین مقادیر غلظت این واکنش‌گر، محدوده وسیعی از غلظت می‌بایست بررسی گردد تا هم شرایط بازداشت کانی و هم شرایط فلوتاسیون آن قابل بررسی باشد. بر این اساس ماکزیمم غلظت، معادل میزان مصرف کارخانه مولیبدن مجتمع مس سرچشمه در نظر گرفته شد و سعی شد غلظت‌های مورد استفاده در تحقیقات گذشته [۱۴، ۲۷، ۲۸] نیز در نظر گرفته شود. مقدار مصرف سولفیدسديم در کارخانه مولیبدن مجتمع مس سرچشمه تقریباً معادل  $\text{Na}_2\text{S}=10^{-1}\text{M}$  و غلظت‌های گزارش شده در مقالات برای فلوتاسیون بدون کلکتور کالکوپیریت حدود  $10^{-2}\text{M}$  و  $10^{-4}\text{M}$  می‌باشد. لذا در این تحقیق مقادیر  $10^{-1}\text{M}$  و  $10^{-2}\text{M}$  و  $10^{-3}\text{M}$  و  $10^{-4}\text{M}$  مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین مقادیر pH بخاطر این‌که در محیط اسیدی سولفیدسديم به گاز سمی  $\text{H}_2\text{S}$  تبدیل می‌شود و امکان کار کردن در این شرایط امکان‌پذیر نیست، لذا محدوده pH خنثی و قلیایی مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر pH مورد استفاده، عبارت‌اند از  $\text{pH}=7$ ،  $\text{pH}=9$  و  $\text{pH}=12$  که از محلول‌های بافر فسفاتی استفاده شده است.

محدوده  $E_h$  مورد بررسی در این آزمایش‌ها بسته به میزان مصرف سولفیدسديم، و pH محیط متغیر بود؛ بطوری‌که برای هر غلظت و pH، محدوده خاصی از پتانسیل قابل تغییر و تنظیم بود. لذا در هر آزمایش کمترین میزان  $E_h$  وابسته به میزان مصرف  $\text{Na}_2\text{S}$  در آن آزمایش و ماکزیمم مقدار آن وابسته به pH محلول بود. به بیان دیگر محلول‌های بافر فوق در محدوده خاصی از پتانسیل پایدار بودند و در خارج از آن محدوده، pH آن‌ها تغییر می‌کرد؛ بدین‌صورت که در  $E_h$ ‌های بالا، pH کاهش و در  $E_h$ ‌های پایین، pH افزایش می‌یافت. محدوده پایداری بافرها و محدوده  $E_h$  قابل تنظیم و کنترل در غلظت‌های مختلف  $\text{Na}_2\text{S}$  در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳: محدوده قابل تغییر  $E_h$  در محلول‌های بافر pH برای  $\text{Na}_2\text{S}$  در غلظت‌های مختلف

محدوده pH پایداری	غلظت سولفیدسديم							
	$10^{-1}\text{M}$		$10^{-2}\text{M}$		$10^{-3}\text{M}$		$10^{-4}\text{M}$	
	محدوده قابل تغییر پتانسیل (mV, SHE) در محدوده پایداری محلول‌های بافر pH							
	حد پایین	حد بالا	حد پایین	حد بالا	حد پایین	حد بالا	حد پایین	حد بالا
$7 \pm 5/0$	--	--	+۲۲۰	+۴۸۰	+۲۴۰	+۵۴۰	+۲۶۰	+۵۵۰
$9 \pm 5/0$	-۱۸۰	+۳۰۰	-۴۰	+۴۴۰	+۵۰	+۴۵۰	+۲۰۰	+۴۸۰
$12 \pm 5/0$	-۴۲۰	+۱۲۰	-۳۵۰	+۱۵۰	-۲۰۰	+۲۰۰	-۵۰	+۲۲۰

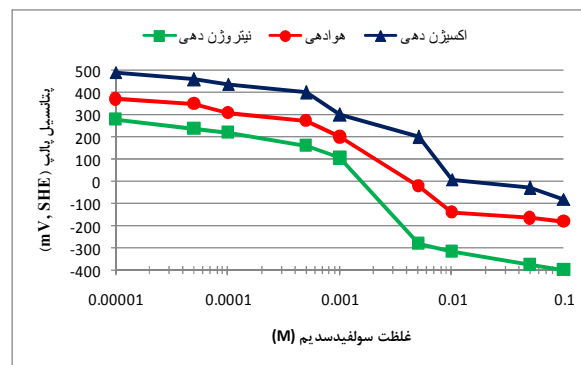


شکل ۳: تغییرات بازیابی کالکوپیریت (منفرد و ترکیبی) در غلظت‌های مختلف  $\text{Na}_2\text{S}$  نسبت به پتانسیل پالپ در  $\text{pH}=12$

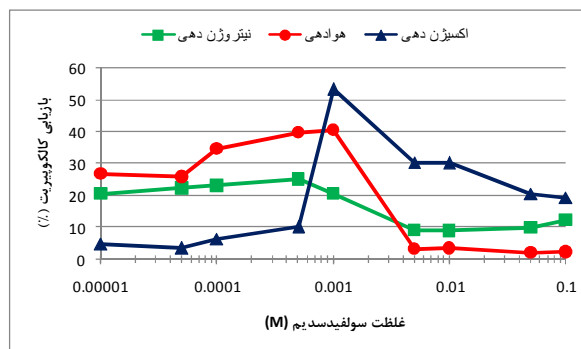
کنترل پتانسیل و تثبیت آن در مقادیر اولیه پس از افزودن سولفیدسدیم نه تنها منجر به بازداشت خوب کالکوپیریت نمی‌گردد، بلکه فلوتاسیون آن را نیز سبب می‌شود. بهترین محدوده پتانسیل برای بازداشت کالکوپیریت، در  $\text{pH}=12$ ، محدوده  $-200\text{mV}$  تا  $-100\text{mV}$  می‌باشد. بنظر می‌رسد برای بازداشت کامل کالکوپیریت توسط سولفیدسدیم، لازم است شرایط الکتروشیمیایی پالپ بگونه‌ای مهیا گردد تا گونه‌های هیدروفیل ناشی از واکنش‌های سولفیدسدیم بر روی سطح کانی، ایجاد و یا گونه‌های هیدروفوب از سطح کانی حذف گردند.

در مقادیر پتانسیل بیش‌تر از صفر میلی‌ولت، در هر غلظتی از سولفیدسدیم، بازیابی کالکوپیریت به‌شدت افزایش یافته است. افزایش بازیابی کالکوپیریت با افزایش پتانسیل، احتمالاً بدلیل نقش فعال‌کنندگی سولفیدسدیم (سولفیداسیون سطوح اکسیده) می‌باشد. زیرا افزایش پتانسیل از مقدار اولیه، طبق دیگرام  $E_h\text{-pH}$  (شکل ۴) [۲۹]، منجر به تشکیل گوگرد عنصری شبه‌پایدار به همراه گونه سولفات در سیستم آب-سولفیدسدیم می‌گردد که احتمالاً بدلیل وجود ذرات جامد کانی در سیستم، این گونه هیدروفوب ( $\text{S}^0$ ) بر روی سطح کانی جذب شده و خاصیت هیدروفوبیسته به آن می‌دهد. مطالعات دیگر [۳۰] نشان داده است که در اثر فعل و انفعالات

در هر دو حالت فعال‌کنندگی و بازدارندگی، مقادیر مشخصی از اکسیداسیون پالپ لازمه ایفای بهینه نقش‌های فوق‌الذکر بر روی رفتار شناوری کالکوپیریت می‌باشد که این عمل با کنترل مناسب پتانسیل پالپ، امکان‌پذیر است که در بخش‌های آتی به این موضوع پرداخته شده است.



(۲الف): تغییرات پتانسیل پالپ نسبت به غلظت  $\text{Na}_2\text{S}$

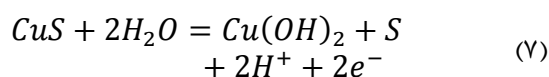
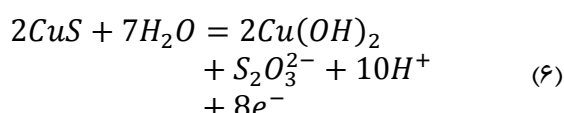
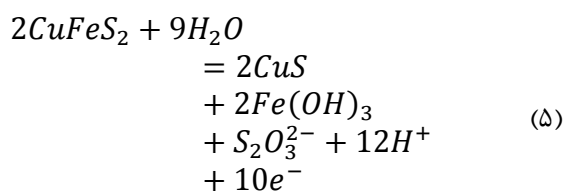
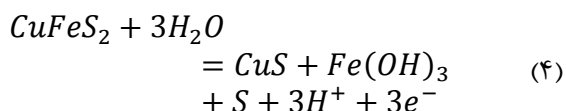


(۲ب): تغییرات بازیابی کالکوپیریت، نسبت به غلظت  $\text{Na}_2\text{S}$

شکل ۲: تغییرات پتانسیل پالپ و بازیابی کالکوپیریت نسبت به غلظت سولفیدسدیم در شرایط مختلف الکتروشیمیایی پالپ

### ۲-۳ - مطالعه رفتار فلوتاسیون کالکوپیریت تحت کنترل پتانسیل در حضور سولفیدسدیم

تغییرات بازیابی کالکوپیریت در  $\text{pH}=12$  نسبت به تغییرات در غلظت‌های مختلف سولفیدسدیم در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود، در  $\text{pH}=12$ ، رفتار کالکوپیریت هم در حالت تک‌کانی و هم در حالت ترکیبی، تقریباً مشابه است. به گونه‌ای که در اغلب غلظت‌های سولفیدسدیم (بویژه غلظت‌های بالا)، در محدوده مشخصی از پتانسیل پالپ، کالکوپیریت به ماکزیمم مقدار بازداشت خود می‌رسد. همچنین مشخص است که صرفاً غلظت بالای سولفیدسدیم منجر به بازداشت کالکوپیریت نمی‌شود. بلکه پس از افزودن  $\text{Na}_2\text{S}$ ، یک اکسیداسیون جزئی و کنترل‌شده‌ای لازم است تا ماکزیمم بازداشت کالکوپیریت حاصل گردد.

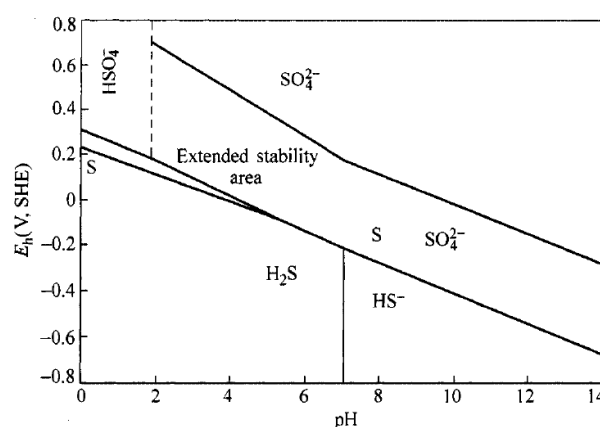


البته قابل ذکر است که در حالت ترکیبی، واکنش‌های الکتروشیمیایی ناشی از کانی‌های دیگر و یا برهم‌کنش‌های گالوانیکی بین کانی‌های مختلف، پیش‌بینی واکنش‌ها و تشخیص گونه‌های مختلف مسبب شناوری و بازداشت کالکوپیریت را پیچیده‌تر می‌کند. برای شناسایی گونه‌های مختلف ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی گوناگون بر روی سطح کالکوپیریت از روش اسپکتروسکوپی فتوالکترون اشعه ایکس (XPS) بعنوان یک روش آنالیز سطح در این مطالعه استفاده شده است.

برای تحلیل کلی روند رفتار شناوری مشاهده شده کالکوپیریت در شکل ۳، طیف‌های XPS مربوط به S(2p)، Fe(2p<sub>3/2</sub>) و Cu(2p) از کالکوپیریت آماده‌سازی شده تحت شرایط pH=۱۲، غلظت Na<sub>2</sub>S=۱۰<sup>-۱</sup>M در پتانسیل‌های مختلف (-۲۰۰، -۴۲۰، +۱۰۰) میلی‌ولت برای شناسایی گونه‌های سطحی ایجاد شده بر روی ذرات کالکوپیریت تحت این شرایط گرفته شده است (اشکال ۵-۷).

طبق تحقیقات پیشین [۲۸، ۳۳-۳۸]، در طیف مربوط به S(2p) پیک‌های بازه ۱۶۰-۱۶۴ eV بیان‌گر گونه‌های هیدروفلوب از جمله پلی‌سولفیدها (S<sub>n</sub><sup>2-</sup>)، گوگرد عنصری (S<sup>0</sup>) و دی‌سولفور (S<sub>2</sub><sup>2-</sup>) توده‌ای و پیک‌های حدود ۱۶۸ eV بیان‌گر گونه‌های هیدروفلوب سولفوکسی از جمله سولفات‌ها (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) و تیوسولفات‌ها (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) می‌باشند. در طیف Fe(2p<sub>3/2</sub>)، پیک‌های ۷۱۰-۷۱۳ eV و ۷۲۴-۷۲۶ eV نشان‌دهنده گونه‌های هیدروفلوب اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و

الکتروشیمیایی، سولفیدسديم با اکسیژن واکنش داده و گونه‌های سولفوکسی از جمله یون‌های تیوسولفات (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>)، سولفیت (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) و سولفات (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ایجاد می‌گردد. گوگرد عنصری شبه‌پایدار نیز همان‌طوری که در دیاگرام Eh-pH نشان داده شده است در سیستم آب-سولفیدسديم، تشکیل می‌گردد. مک‌کارن<sup>۸</sup> (۱۹۹۰) [۲۷] نیز تشکیل چندلایه‌ای‌های گوگرد عنصری بر روی کالکوپیریت پس از افزودن سولفیدسديم به سیستم را گزارش کرده است.



شکل ۴: دیاگرام Eh-pH سیستم آب-سولفیدسديم [۲۹]

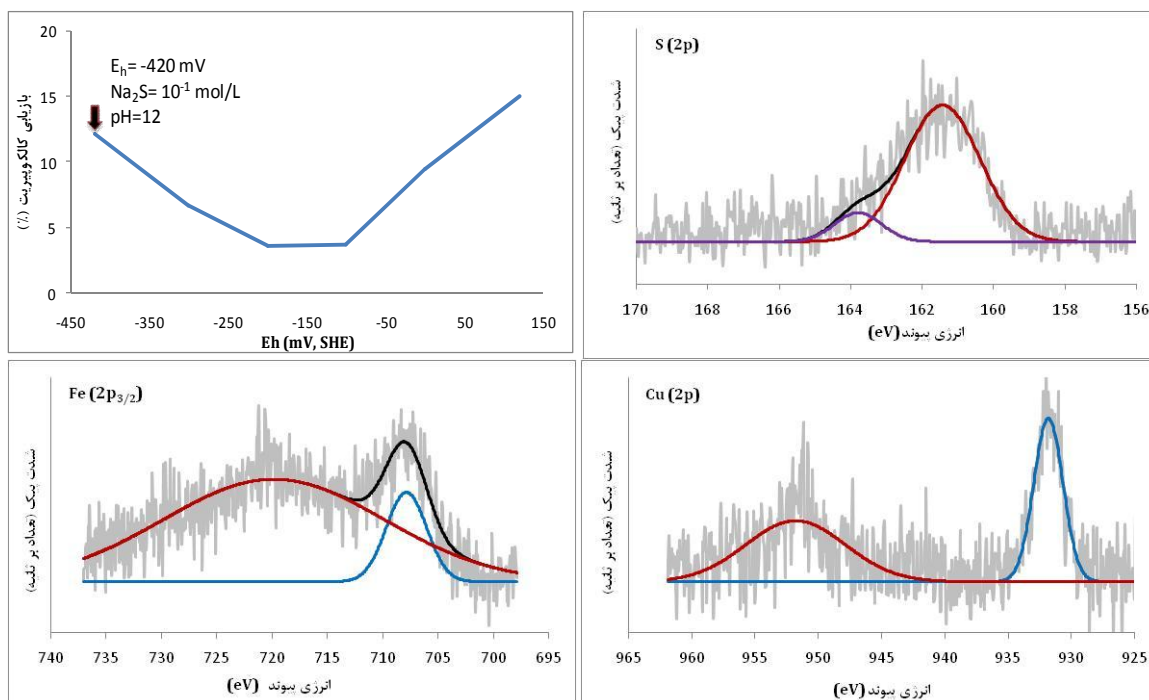
گونه‌های سولفوکسی و گوگرد عنصری بترتیب بعنوان گونه‌های هیدروفلوب و هیدروفلوب شناخته شده‌اند [۳۱]. این گونه‌ها ممکن است در محیط تشکیل و روی سطح کانی جذب شوند و رفتار شناوری آن را تغییر دهند. با توجه به موارد فوق‌الذکر، بازیابی جزئی کالکوپیریت در پتانسیل‌های اولیه پس از اضافه کردن سولفیدسديم به پالپ، ممکن است بدلیل حضور گونه‌های گوگرد عنصری یا پلی‌سولفیدهای هیدروفلوب ناشی از برهم‌کنش‌های الکتروشیمیایی سولفیدسديم در پالپ و یا کافی نبودن گونه‌های هیدروفلوب بر روی سطح کانی تحت این شرایط باشد. علاوه بر واکنش‌های سولفیدسديم در پالپ، واکنش‌های الکتروشیمیایی کالکوپیریت در محلول‌های قلیایی مطابق روابط ۴ تا ۷ [۲۳، ۲۹، ۳۲]، ممکن است گونه‌های هیدروفلوب و هیدروفلوب مختلف در پالپ و یا بر روی سطح کانی ایجاد کند. گونه‌های سولفوکسی و هیدروکسیدهای فلزی هیدروفلوب ناشی از واکنش‌های فوق ممکن است اثرات بازدارندگی بر روی کالکوپیریت داشته باشند و از طرفی دیگر گونه‌های هیدروفلوب از جمله گوگرد عنصری و یا گونه‌های ناقص فلزی غنی از گوگرد (CuS) ناشی از واکنش‌های اکسیداسیون کالکوپیریت ممکن است باعث افزایش بازیابی آن گردند.

حضور گوگرد عنصری شبه پایدار را در این شرایط تأیید می‌کند. بنابراین، گوگرد عنصری و یا دیگر گونه‌های هیدروفوب ممکن است عامل شناوری نسبی کالکوپیریت در پتانسیل‌های اولیه باشند.

شکل ۶ طیف‌های XPS مربوط به  $S(2p)$ ،  $Fe(2p_{3/2})$  و  $Cu(2p)$  نمونه کالکوپیریت آماده‌سازی شده در شرایط  $pH=12$ ،  $Na_2S=10^{-1}M$  و  $Eh=-200\text{ mV}$  که در آن ماکزیمم بازداشت کالکوپیریت اتفاق افتاده است را نشان می‌دهد. همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود، گونه‌های هیدروفوب در این شرایط، نسبتاً کاهش یافته‌اند و همزمان گونه‌های سولفوکسی هیدروفیل در مقایسه با شرایط قبل، افزایش یافته‌اند. در طیف  $Fe(2p_{3/2})$ ، گونه‌های اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن بعنوان گونه‌های هیدروفیل در سطح کانی ظاهر شده‌اند. در طیف  $Cu(2p)$ ، یک پیک جدید در  $942\text{ eV}$  که می‌تواند مربوط به گونه هیدروفیل هیدروکسید مس باشد نیز ظاهر شده است. بنابراین، همه این گونه‌های هیدروفیل ممکن است بازداشت موثر کالکوپیریت در این شرایط را ایجاد کرده باشند. همان‌طوری‌که قبلاً اشاره شد، بازیابی کالکوپیریت با افزایش پتانسیل در محدوده پتانسیل‌های صفر تا  $+100\text{ mV}$ ، تا حدودی افزایش می‌یابد.

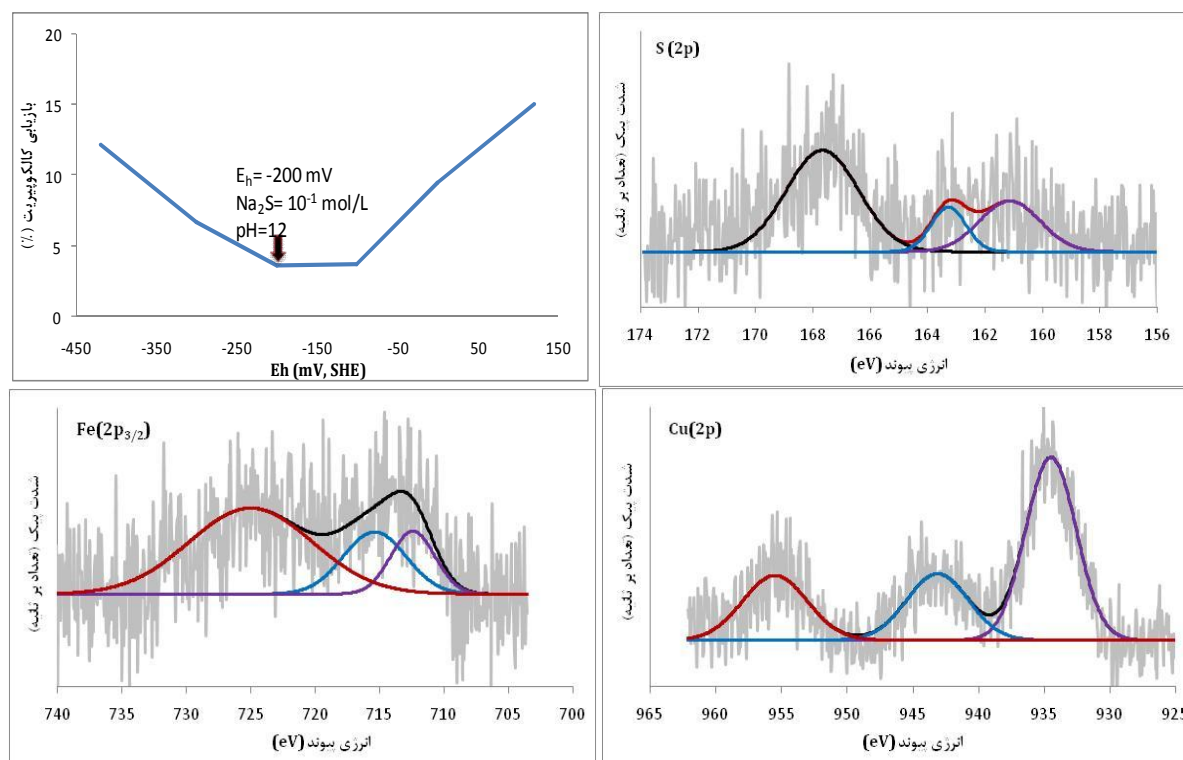
پیک‌های حدود  $708\text{ eV}$  مربوط به ساختار کانی  $CuFeS_2$  و  $Fe-S$  می‌باشد. در طیف  $Cu(2p)$  پیک‌های محدوده  $934\text{ eV}$ ،  $935\text{ eV}$  و  $942\text{ eV}$  مبین اکسیدها و هیدروکسیدهای مس بعنوان گونه‌های هیدروفیل و پیک‌های حدود  $932\text{ eV}$  و  $952\text{ eV}$  نشان‌دهنده گونه هیدروفوب  $CuS$  بعنوان ترکیبی با سطح ناقص فلزی غنی از گوگرد می‌باشد.

شکل ۵ طیف‌های XPS مربوط به  $S(2p)$ ،  $Fe(2p_{3/2})$  و  $Cu(2p)$  نمونه کالکوپیریت آماده‌سازی شده در شرایط  $pH=12$ ،  $Na_2S=10^{-1}M$  و  $Eh=-420\text{ mV}$  را نشان می‌دهد. همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود، در طیف  $S(2p)$  یک پیک در حدود  $161\text{ eV}$ - $162\text{ eV}$  و یک پیک ملایم در  $164\text{ eV}$  ظاهر شده است که مربوط به گونه‌های هیدروفوب می‌باشند. پیک محدوده  $161\text{ eV}$ - $162\text{ eV}$  در طیف  $Fe(2p_{3/2})$  و پیک‌های  $932\text{ eV}$  و  $952\text{ eV}$  در طیف  $Cu(2p)$  مربوط به ساختار کانی است. پیکی گسترده در محدوده  $720\text{ eV}$  در طیف  $Fe(2p_{3/2})$  ممکن است شامل گونه‌های هیدروفیل هیدروکسیدهای آهن باشد. بنابراین بنظر می‌رسد که هم گونه‌های هیدروفیل و هم هیدروفوب در این شرایط بر روی سطح کالکوپیریت، حضور دارند و لذا بازیابی جزئی کالکوپیریت در این شرایط می‌تواند ناشی از گونه‌های هیدروفوب باشد. دیاگرام Eh-pH سولفیدسدم (شکل ۴) نیز



شکل ۵: طیف‌های XPS مربوط به  $S(2p)$ ،  $Fe(2p_{3/2})$  و  $Cu(2p)$  سطح کالکوپیریت پس از آماده‌سازی تحت شرایط  $pH=12$ ،  $Na_2S=10^{-1}M$  و  $Eh=-420\text{ mV}$





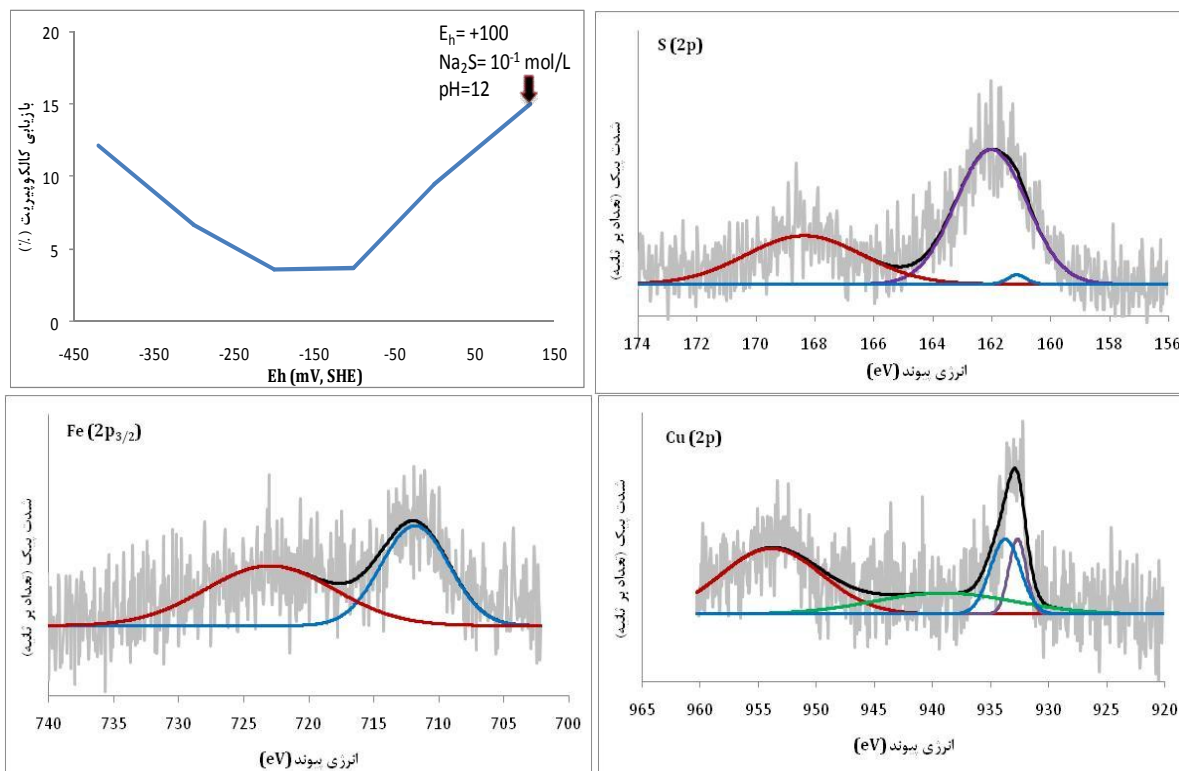
شکل ۶: طیف‌های XPS مربوط به  $S(2p)$ ،  $Fe(2p_{3/2})$  و  $Cu(2p)$  سطح کالکوپیریت پس از آماده‌سازی تحت شرایط  $pH=12$ ،  $Na_2S=10^{-1}M$  و  $E_h=-200\text{ mV}$

سولفات که در پتانسیل‌های بالا حضور دارند (شکل ۴) و یا گونه‌های هیدروفیل دیگر از جمله هیدروکسیدهای فلزی، احتمالاً برای بازداشت کالکوپیریت کافی نمی‌باشند و گونه‌های هیدروفوب سولفیدی بویژه گوگرد عنصری جذب شده بر روی سطح کانی در این شرایط بر گونه‌های هیدروفیل غالب می‌گردند و شناوری کالکوپیریت را باعث می‌شوند.

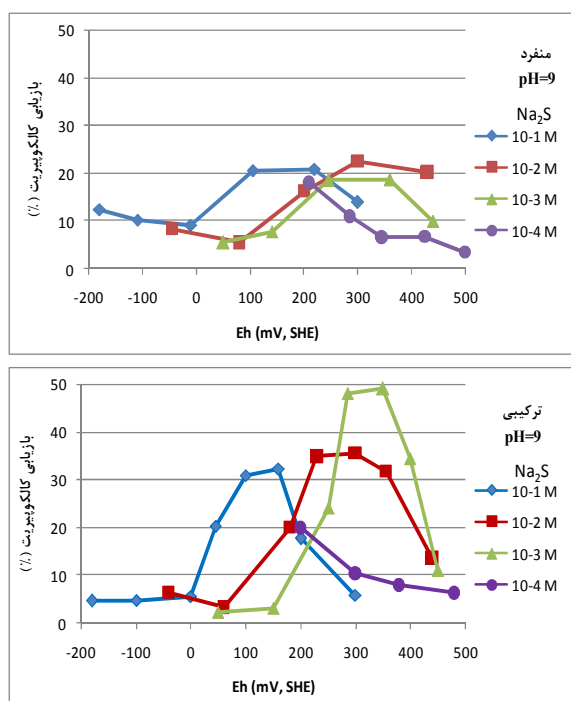
در شکل ۸ تغییرات بازیابی کالکوپیریت در  $pH=9$  نسبت به تغییرات  $E_h$  در غلظت‌های مختلف سولفیدسدم نشان داده شده است. در این رفتار شناوری کالکوپیریت در حالت تک‌کانی و ترکیبی از نظر روند تغییرات تقریباً مشابه ولی از نظر نرخ تغییرات و مقادیر بازیابی تا حدود زیادی متفاوت است. در هر دو حالت منفرد و ترکیبی در همه غلظت‌های سولفیدسدم (به استثنای غلظت  $Na_2S=10^{-4}M$ )، بازیابی کالکوپیریت در مقادیر اولیه پتانسیل، پایین است و با افزایش پتانسیل، بازیابی کالکوپیریت بسته به غلظت  $Na_2S$  تا یک محدوده خاصی از پتانسیل افزایش یافته و سپس کاهش بازیابی اتفاق افتاده است. نرخ افزایش بازیابی با افزایش پتانسیل در حالت تک‌کانی بسیار کمتر از حالت ترکیبی است.

طیف‌های XPS نمونه کالکوپیریت آماده‌سازی شده تحت شرایط  $pH=12$ ،  $Na_2S=10^{-1}M$ ،  $E_h=+100\text{ mV}$  در شکل ۷ نشان داده شده است. ظاهراً هم گونه‌های هیدروفوب و هم گونه‌های هیدروفیل سولفیدی در طیف  $S(2p)$  حضور دارند، اما در مقایسه با شرایط قبل ( $pH=12$ ،  $E_h=-200\text{ mV}$ ،  $Na_2S=10^{-1}M$ ) گونه‌های هیدروفوب سولفیدی کاهش یافته‌اند. علیرغم حضور گونه‌های اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در طیف  $Fe(2p_{3/2})$ ، پیک  $942\text{ eV}$  در طیف  $Cu(2p)$  بعنوان گونه هیدروفیل هیدروکسید مس، تقریباً ناپدید شده است. همه این پدیده‌ها ممکن است منجر به افزایش بازیابی کالکوپیریت تحت این شرایط باشند.

بطور کلی افزایش بازیابی کالکوپیریت در حضور سولفیدسدم با افزایش پتانسیل تا مقادیر  $+100\text{ mV}$  و شرایط اکسند، احتمالاً ناشی از اثر فعال‌کنندگی سولفیدسدم بعنوان عامل سولفیدی‌کننده سطح کانی می‌باشد. بنظر می‌رسد گوگرد عنصری شبه‌پایدار به محض تشکیل در محیط، بشدت بر روی سطح ذرات کالکوپیریت جذب و پایدار می‌گردد. بنابراین گونه



شکل ۷: طیف‌های XPS مربوط به S(2p)، Fe(2p<sub>3/2</sub>) و Cu(2p) سطح کالکوپیریت پس از آماده‌سازی تحت شرایط  $\text{pH}=12$ ،  $\text{Na}_2\text{S}=10^{-1}\text{M}$  و  $(E_h=+100\text{ mV})$



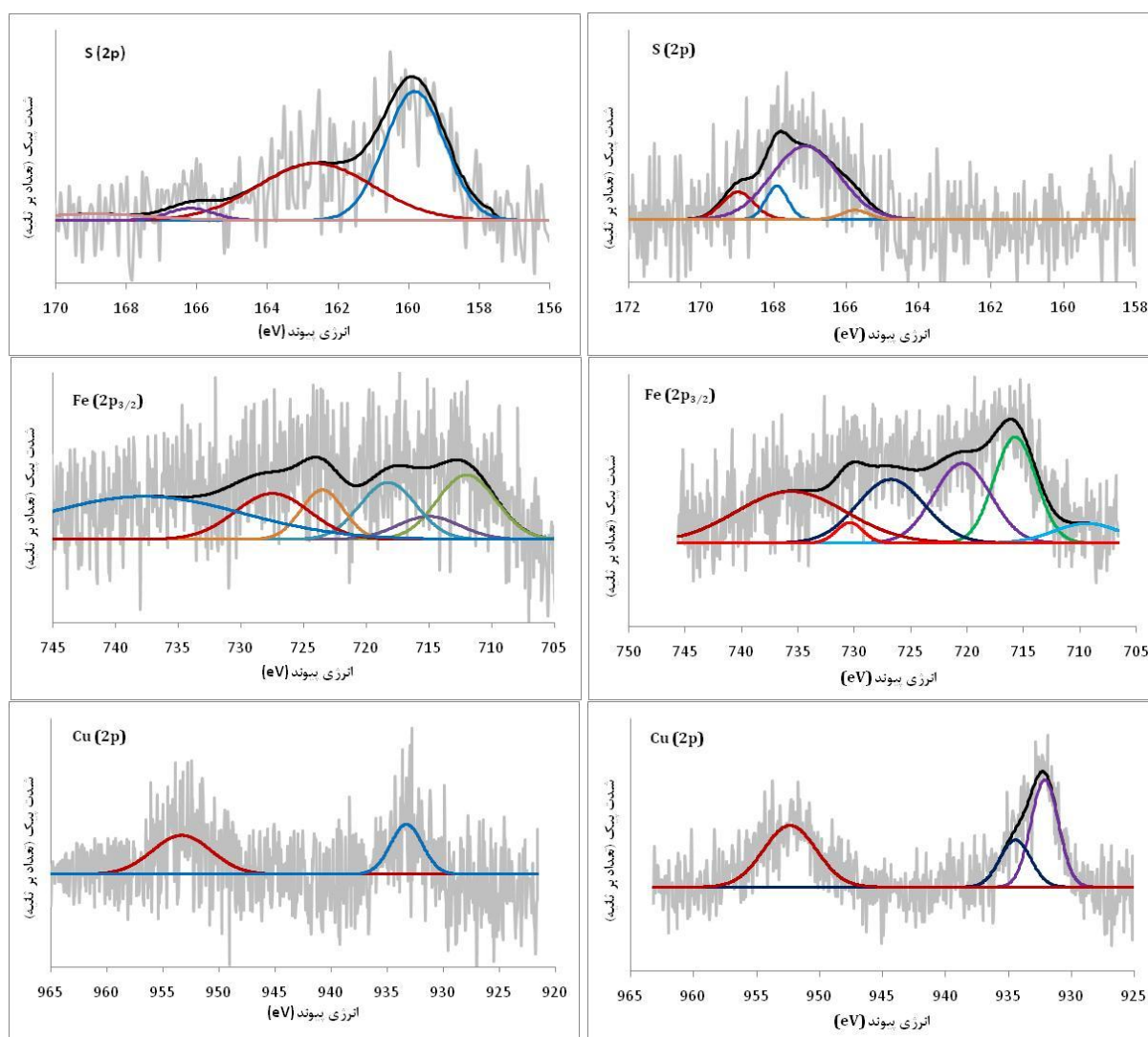
شکل ۸: تغییرات بازیابی کالکوپیریت در حالات منفرد و ترکیبی در غلظت‌های مختلف  $\text{Na}_2\text{S}$  نسبت به پتانسیل پالپ در  $\text{pH}=9$

مکانیزم احتمالی دیگری که می‌توان بیان نمود به این صورت است که سولفیدسدیم بعنوان یک واکنش‌گر کاهشنده،

در  $\text{pH}=9$  در مقایسه با  $\text{pH}=12$ ، محدوده بازداشت کالکوپیریت بسیار کم بوده و بیشتر در این شرایط عمل فلوتاسیون کالکوپیریت اتفاق می‌افتد تا عمل بازداشت آن. البته در پتانسیل‌های بسیار بالا مجدداً عمل بازداشت کالکوپیریت اتفاق می‌افتد ولی از نظر عملیاتی بسیار مشکل و پرهزینه است. پدیده قابل تامل در مورد رفتار شناوری در حالت ترکیبی این است که در هر غلظتی از سولفیدسدیم یک محدوده پتانسیل خاص برای دستیابی به ماکزیمم بازیابی نسبی کالکوپیریت وجود دارد که این پدیده در حالت منفرد چندان قابل تشخیص نمی‌باشد. علت افزایش بازیابی کالکوپیریت در حالت ترکیبی نسبت به حالت منفرد در حضور سولفیدسدیم و در پتانسیل‌های اکسایشی، احتمالاً ناشی از اثر گالوانیک بین این کانی و کانی‌های دیگر بویژه پیریت است. بدین صورت که در حالت ترکیبی، پیریت با پتانسیل آزاد بیشتر در نقش کاتد و کالکوپیریت با پتانسیل آزاد کمتر بعنوان کانی الکتروفعال در نقش آند، عمل می‌کنند [۲۸، ۳۹-۴۱] و در نتیجه سطح کانی کالکوپیریت در اثر واکنش‌های اکسیداسیون بیشتر اکسید شده و سولفیدسدیم بیشتری بعنوان عامل سولفیداسیون جذب می‌کند و لذا قابلیت فلوتاسیون آن نیز افزایش می‌یابد.

اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی هیدروفلیل باشد. برای بررسی این مسئله و شناسایی ترکیبات سطحی مسبب رفتار شناوری متفاوت کالکوپیریت در شرایط الکتروشیمیایی مختلف، دو مورد آنالیز سطح XPS مرتبط با رفتارهای شناوری مشاهده شده در شکل ۹ در pH=۹ آورده شده است. طیف‌های XPS در شکل ۹-الف) مربوط به S(2p)، Fe(2p<sub>3/2</sub>) و Cu(2p) سطح کالکوپیریت پس از آماده‌سازی شده تحت شرایط بازیابی کم (۹-ب) (Na<sub>2</sub>S=۱۰<sup>-۲</sup>M، pH=۹، Eh=+۱۰۰ mV) و در شکل ۹-ب) مربوط به سطح کالکوپیریت پس از آماده‌سازی شده تحت شرایط بازیابی بیشینه (۹-ب) (Na<sub>2</sub>S=۱۰<sup>-۲</sup>M، pH=۹، Eh=+۳۰۰ mV) می‌باشد.

تمایل زیادی به اکسیدشدن دارد و لذا این عمل اکسیداسیون بر روی کانی‌های الکتروفعال‌تر (در اینجا کالکوپیریت) بعنوان آند، صورت می‌گیرد و از آنجایی که یکی از محصولات اکسیداسیون سولفیدسدمیم، گوگرد عنصری است [۲۷، ۲۹]، لذا این گونه هیدروفوب منجر به فلوتاسیون بیشتر کالکوپیریت می‌گردد. بطور کلی فلوته شدن کالکوپیریت در شرایط نشان داده شده در شکل ۸ می‌تواند بدلیل تشکیل گونه‌های سولفیدی هیدروفوب (S<sup>0</sup>، S<sub>2</sub><sup>2-</sup> و S<sub>n</sub><sup>2-</sup>) ناشی از فعل و انفعالات الکتروشیمیایی سولفیدسدمیم بر روی کالکوپیریت و یا سطوح ناقص فلزی غنی از گوگرد ناشی از فعل و انفعالات الکتروشیمیایی خود کالکوپیریت در پالپ و بازداشت آن ناشی از تشکیل گونه‌های سولفوراکسی (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>، SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> و SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)



شکل ۹: طیف‌های XPS مربوط به S(2p)، Fe(2p<sub>3/2</sub>) و Cu(2p) سطح کالکوپیریت پس از آماده‌سازی در pH=۹ و غلظت Na<sub>2</sub>S=۱۰<sup>-۲</sup> M، تحت شرایط (الف): Eh=+۱۰۰ mV و (ب): Eh=+۳۰۰ mV

همان‌طوری که مشاهده می‌شود، علیرغم وجود گونه‌های هیدروفلیل اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در طیف‌های

دارای یک روند نزولی است. بگونه‌ای که در پتانسیل‌های اولیه بازیابی کالکوپیریت، بطور نسبی بالاست و با افزایش پتانسیل، کاهش می‌یابد. اما مقادیر بازیابی و نرخ تغییرات آن نسبت به پتانسیل پالپ همانند آنچه در  $\text{pH}=9$  مشاهده شد، در حالت ترکیبی بیشتر از حالت تک‌کانی است. لازم به ذکر است که در  $\text{pH}$ های پایین تولید گاز  $\text{H}_2\text{S}$  یکی از مشکلات عملیاتی فرایند می‌باشد که با افزایش پتانسیل این مسئله شدیدتر می‌شود. شاید دلیل دیگر کاهش شدید بازیابی در این  $\text{pH}$ ، بویژه با افزایش پتانسیل، این است که بخش اعظم  $\text{Na}_2\text{S}$  اضافه‌شده به سیستم تبدیل به گاز  $\text{H}_2\text{S}$  شده و از سیستم خارج می‌شود و تاثیر چندانی بر رفتار فلوتاسیون کالکوپیریت ندارد.

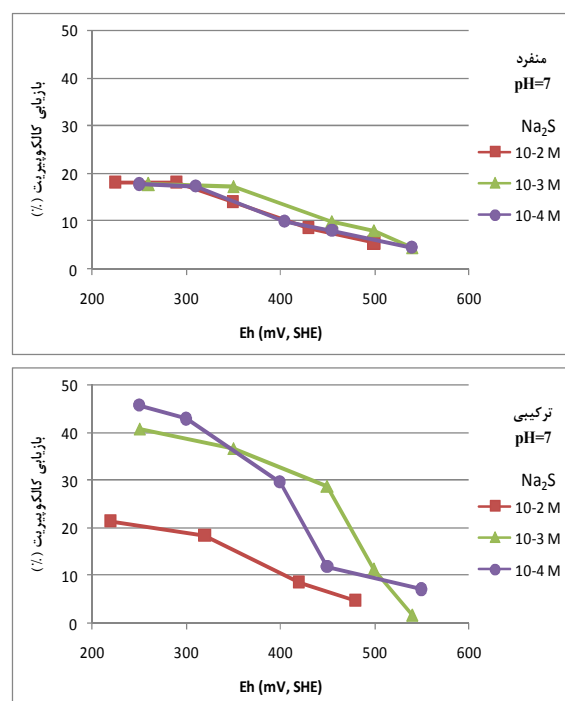
در  $\text{pH}=7$  نیز آنالیز سطح XPS مربوط به دو شرایط مختلف که در یکی ماکزیمم بازیابی و در دیگری کمترین بازیابی کالکوپیریت در غلظت  $10^{-2}\text{M}$   $\text{Na}_2\text{S}$  اتفاق افتاده است، انجام شده است. طیف‌های مربوط به  $\text{S}(2\text{p})$ ،  $\text{Fe}(2\text{p}_{3/2})$  و  $\text{Cu}(2\text{p})$  سطح کالکوپیریت پس از آماده‌سازی تحت شرایط (الف:  $\text{pH}=7$ ،  $\text{Na}_2\text{S}=10^{-2}\text{M}$  و  $E_h=+250\text{ mV}$ ) و (ب:  $\text{pH}=7$ ،  $\text{Na}_2\text{S}=10^{-2}\text{M}$  و  $E_h=+520\text{ mV}$ ) در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود، گونه‌های هیدروفیل اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در هر دو شرایط در طیف‌های  $\text{Fe}(2\text{p}_{3/2})$  ظاهر شده‌اند و پیک‌های مربوط به طیف  $\text{Cu}(2\text{p})$  در هر دو مورد تقریباً مشابه هستند و تنها تفاوت در گونه‌های سطحی در دو شرایط فوق‌الذکر، وجود گونه‌های متفاوت در طیف‌های  $\text{S}(2\text{p})$  است که در مورد شرایط بازیابی بیشینه کالکوپیریت (شکل ۱۱-الف)، بیشتر گونه‌های هیدروفوب سولفیدی (پیک‌های بازه  $160\text{ eV}$ – $164\text{ eV}$ ) و در مورد شرایط بازیابی کمینه کالکوپیریت (شکل ۱۱-ب)، گونه‌های هیدروفیل سولفوکسی‌ها (پیک‌های حول  $168\text{ eV}$ )، غالب است و همین تفاوت در گونه‌های سطحی، می‌تواند باعث تفاوت در بازیابی کالکوپیریت در دو شرایط فوق‌الذکر باشد.

برای بررسی بیشتر رفتار شناوری کالکوپیریت در حضور غلظت‌های مختلف  $\text{Na}_2\text{S}$  و در  $\text{pH}$ های مختلف، نتایج مطالعات فوق بگونه‌ای دیگر در شکل ۱۲ نشان داده است که در آن تغییرات بازیابی کالکوپیریت نسبت به پتانسیل پالپ برای هر غلظت مشخص بصورت جداگانه آورده شده است.

$\text{Fe}(2\text{p}_{3/2})$  و پیک‌های تقریباً مشابه در طیف‌های  $\text{Cu}(2\text{p})$  که بیشتر مربوط به ساختار کانی است، بنظر می‌رسد اختلاف بازیابی حدود ۱۵ درصدی بین دو شرایط فوق‌الذکر، ناشی از وجود گونه‌های مختلف در طیف‌های  $\text{S}(2\text{p})$  باشد که در مورد شرایط با بازیابی کم کالکوپیریت (شکل ۹-الف)، پیک‌های گونه‌های هیدروفیل سولفوکسی و در مورد شرایط با بازیابی بیشینه کالکوپیریت (شکل ۹-ب)، پیک‌های گونه‌های هیدروفوب سولفیدی ظاهر شده‌اند.

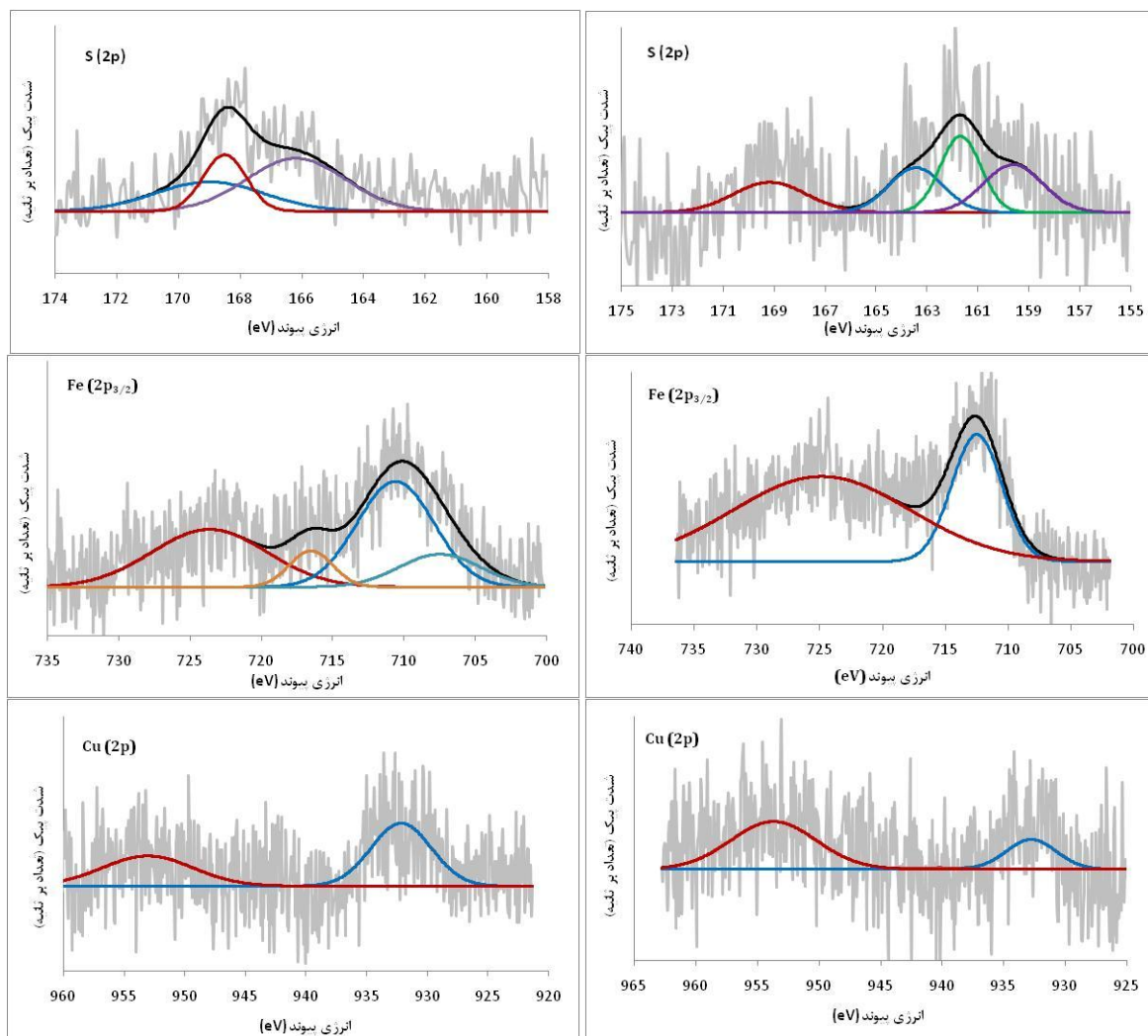
تغییرات بازیابی کالکوپیریت در  $\text{pH}=7$  نسبت به تغییرات  $E_h$  در غلظت‌های مختلف سولفیدسدم در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰: تغییرات بازیابی کالکوپیریت در حالات منفرد و ترکیبی در غلظت‌های مختلف  $\text{Na}_2\text{S}$  نسبت به پتانسیل پالپ در  $\text{pH}=7$

نتایج آزمایش‌ها در این شرایط نشان می‌دهد که در  $\text{pH}=7$ ، بازداشت کالکوپیریت با افزایش پتانسیل به شدت افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند بدلیل امکان افزایش پتانسیل تا مقادیر بسیار اکسند در  $\text{pH}$ های پایین باشد که تحت این شرایط، احتمالاً تشکیل گونه‌های سولفوکسی عامل اصلی بازداشت کالکوپیریت می‌باشد.

در این  $\text{pH}$  نیز روند تغییرات بازیابی کالکوپیریت در دو حالت منفرد و ترکیبی مشابه و در همه غلظت‌های  $\text{Na}_2\text{S}$



شکل ۱۱: طیف‌های XPS مربوط به  $S(2p)$  و  $Fe(2p_{3/2})$  و  $Cu(2p)$  سطح کالکوپیریت پس از آماده‌سازی در  $pH=7$  و غلظت  $Na_2S=10^{-2}M$  تحت شرایط الکتروشیمیایی (الف):  $Eh=+250\text{ mV}$  و (ب):  $Eh=+520\text{ mV}$ .

#### ۴ - نتیجه‌گیری

نتایج کلی حاصل از این تحقیق بصورت زیر خلاصه می‌گردد:

- رفتار شناوری کالکوپیریت در حضور  $Na_2S$ ، بشدت متأثر از پتانسیل الکتروشیمیایی پالپ است و تغییرات پتانسیل بسته به غلظت  $Na_2S$  و  $pH$  محیط، منجر به اثر دوگانه سولفیدسدیم بر روی رفتار شناوری کالکوپیریت می‌گردد. به بیانی دیگر با کنترل پتانسیل پالپ می‌توان شرایط را برای بازداشت و یا شناوری موثر کالکوپیریت، مهیا نمود.
- برای بازداشت کامل کالکوپیریت در حضور  $Na_2S$ ، لازم است شرایط الکتروشیمیایی پالپ بگونه‌ای تنظیم و کنترل گردد تا گونه‌های هیدروفیل ناشی از واکنش‌های  $Na_2S$  و کالکوپیریت، ایجاد و گونه‌های هیدروفوب از سطح کانی، حذف گردند.

همان‌طوری که مشاهده می‌شود، در همه غلظت‌های  $Na_2S$ ، هم عمل بازداشت کالکوپیریت و هم عمل شناوری آن اتفاق افتاده است ولی مقادیر بازیابی و محدوده پتانسیل برای شناوری و بازداشت کالکوپیریت، بسته به  $pH$  محیط و میزان  $Na_2S$ ، متفاوت است. در واقع نقش دوگانه  $Na_2S$  بر رفتار شناوری کالکوپیریت و اثرپذیری این پدیده از پتانسیل پالپ در این نمودارها، نمایان‌تر است. به بیانی دیگر در غلظت‌های بالای  $Na_2S$  ( $10^{-1}M$  و  $10^{-2}M$ ) با کنترل پتانسیل در محدوده خاصی از شرایط احیایی، می‌توان شرایط را برای بازداشت موثر کالکوپیریت ایجاد نمود و در غلظت‌های پایین  $Na_2S$  ( $10^{-3}M$  و  $10^{-4}M$ )، با کنترل پتانسیل در محدوده مشخصی از شرایط اکسندگی، می‌توان تا حدودی شرایط را برای شناوری این کانی فراهم نمود.



- Reagent: Chemistry, Theory and Practice, flotation of Sulfide Ores.* Vol. 1. Elsevier Science & Technology Books.
- [2] Fuerstenau, M.C., J.D. Miller, and Kuhn, M.C.; 1985; *Chemistry of flotation*, AIMM, Kingsport Press.
- [3] Wills, B.A. and Napier-Munn, T.; 2006; *Mineral Processing Technology: an Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral.* seventh ed. Elsevier Science & Technology Books.
- [4] Kongolo, K., et al.; 2003; *Improving the Efficiency of Oxide Copper-Cobalt Ores Flotation by Combination of Sulphidisers.* Minerals Engineering, Vol. 16: p. 1023-1026.
- [5] Pearse, M.J.; 2005; *An Overview of the Use of Chemical Reagents in Mineral Processing.* Minerals Engineering, Vol. 18: p. 139-149.
- [6] Salum, M.J.G., Arauja, A.C. and Peres, A.E.C.; 1992; *The Role of Sodium Sulphide in Amine Flotation of Silicate Zinc Minerals.* Minerals Engineering, Vol. 5: p. 411-419.
- [7] Biesinger, M.C., et al., 2007. *Analysis of Mineral Surface Chemistry in Flotation Separation Using Imaging XPS.* Minerals Engineering, Vol. 20: p. 152-162.
- [8] Herrera-Urbina, R., Sotillo, F.J. and Fuerstenau, D.W.; 1999; *Effect of Sodium Sulfide Addition on the Pulp Potential and Amyl Xanthate Flotation of Cerussite and Galena.* Int. J. Miner. Process., Vol. 55: p. 157-170.
- [9] Clark, D.W., et al., 2000. *Improving Flotation Recovery of Copper Sulphides by Nitrogen Gas and Sulphidisation Conditioning.* Minerals Engineering, Vol. 13(12): p. 1197-1206.
- [10] Jones, M.H. and Woodcock, J.T.; 1979. *Control of Laboratory Sulphidization with A Sulphide Ion Selective Electrode Before Flotation of Oxidized Lead-Zinc-Silver Dump Material.* Int. J. Miner. Process., Vol. 6: p. 17-30.
- [11] Orwe, D., Grano, S.R. and Lauder, D.W.; 1998; *Increasing Fine Copper Recovery at the Ok Tedi Concentrator.* Minerals Engineering, Vol. 11(2): p. 171-187.
- [12] Freeman, W.A., Newell, R. and Quast, K.B.; 2000; *Effect of Grinding Media and NaHS on Copper Recovery at Northparkes Mines.* Minerals Engineering, Vol. 13(13): p. 1395-1403.
- [13] Luttrell, G.H. and Yoon, R.H.; 1984; *The Collectorless Flotation of Chalcopyrite Ores Using Sodium Sulfide.* Int. J. Miner. Process., Vol. 13: p. 271-283.
- [14] Yoon, R.H.; 1981; *Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite Ores by Using Sodium Sulfide.* Int. J. Miner. Process., Vol. 8: p. 31-48.
- [15] Trahar, W.J.; 1983; *A Laboratory Study of the Influence of Sodium Sulfide and Oxygen on the Collectorless Flotation of Chalcopyrite.* Int. J.
- گونه‌های سولفوکسی سولفات‌ها و تیوسولفات‌ها و هیدروکسیدهای فلزی بعنوان گونه‌های هیدروفیل و مسبب بازداشت کالکوپیریت و گونه‌های گوگرد عنصری و پلی‌سولفیدها و سطوح ناقص فلزی غنی از گوگرد بعنوان گونه‌های هیدروفوب و مسبب شناوری کالکوپیریت توسط آنالیزهای سطح XPS شناسایی شدند.
  - بهترین شرایط بازداشت کالکوپیریت در حضور  $\text{Na}_2\text{S}$ ، در  $\text{pH}=12$  و محدوده پتانسیل‌های بین  $-200\text{ mV}$  تا  $100\text{ mV}$  و غلظت‌های بالای  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $10^{-1}\text{M}$  و  $10^{-2}\text{M}$ ) بدست آمد. در این  $\text{pH}$  در پتانسیل‌های اکسنده (مقادیر مثبت پتانسیل)، بازیابی کالکوپیریت بشدت افزایش می‌یابد که این مسئله به تشکیل و جذب گوگرد عنصری شبه پایدار نسبت داده شد.
  - بهترین شرایط جهت فعال‌سازی (سولفوراسیون) سطح کالکوپیریت برای شناوری موثر آن،  $\text{pH}=9$  و غلظت‌های متوسط  $\text{Na}_2\text{S}$  بویژه غلظت  $10^{-3}\text{M}$  در محدوده پتانسیل‌های بین  $300\text{ mV}$  و  $400\text{ mV}$  می‌باشد.
  - در  $\text{pH}=9$  در هر غلظتی از  $\text{Na}_2\text{S}$ ، یک محدوده پتانسیل بحرانی وجود دارد که در آن محدوده، بازیابی کالکوپیریت، افزایش و در محدوده خارج از آن، کاهش می‌یابد.
  - رفتار شناوری کالکوپیریت در حالت منفرد نسبت به حالت ترکیبی در حضور  $\text{Na}_2\text{S}$  تا حدودی متفاوت است. بگونه‌ای که در حالت ترکیبی بازیابی کالکوپیریت غالباً بیشتر از حالت منفرد است که این پدیده در  $\text{pH}$ های ۹ و ۷ بیشتر بوده و به اثر گالوانیک بین کانی‌ها نسبت داده می‌شود.
  - در  $\text{pH}=7$ ، با افزایش پتانسیل، بازیابی کالکوپیریت بشدت کاهش می‌یابد که علت این پدیده می‌تواند بدلیل امکان افزایش پتانسیل پالپ تا مقادیر بسیار اکسنده (تشکیل گونه‌های هیدروفیل سولفوکسی) در این  $\text{pH}$  و یا احتمال خارج شدن  $\text{Na}_2\text{S}$  بصورت گاز  $\text{H}_2\text{S}$  از محیط باشد.
- ۵ - تقدیر و تشکر**
- نگارندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را بخاطر حمایت مالی و آزمایشگاهی دانشگاه تربیت مدرس و مجتمع مس سرچشمه اعلام می‌دارند.
- ۶ - مراجع**
- [1] Bulatovic, S.M.; 2007; *Handbook of Flotation*

- Coatings and Their Properties with Special Reference to Chalcopyrite and Pyrite*. Int. J. Miner. Process., Vol. 33: p. 121-134.
- [32] Gardner, J.R. and Woods, R.; 1973; *The Use of Particulate Bed Electrode For the Electrochemical Investigation of Metal and Sulphide Flotation*. Aust. J. Chem., Vol. 26: p. 1635-1644.
- [33] Fairthorne, G., Fornasiero, D. and Ralston, J.; 1997; *Effect of Oxidation on the Collectorless Flotation of Chalcopyrite*. Int. J. Miner. Process., Vol. 49: p. 31-48.
- [34] Khmeleva, T.N., et al., 2005; *Depression Mechanisms of Sodium Bisulphite in the Collectorless Flotation of Copper Activated Sphalerite*. Int. J. Miner. Process., Vol. 76: p. 43-53.
- [35] Khmeleva, T.N., et al., 2006; *Depression Mechanisms of Sodium Bisulphite in the Xanthate-Induced Flotation of Copper Activated Sphalerite*. Int. J. Miner. Process., Vol. 79: p. 61-75.
- [36] He, S., Fornasiero, D. and Skinner, W.; 2005; *Correlation Between Copper-Activated Pyrite Flotation and Surface Species: Effect of Pulp Oxidation Potential*. Minerals Engineering, Vol. 18: p. 1208-1213.
- [37] Parker, A., et al., 2003; *An X-Ray photoelectron Spectroscopy Study of the Mechanism of Oxidative Dissolution of Chalcopyrite*. Hydrometallurgy, Vol. 71: p. 265-276.
- [38] Nava, D., et al., 2008; *Surface Characterization by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Cyclic Voltammetry of Products Formed During the Potentiostatic Reduction of Chalcopyrite*. Electrochimica Acta, Vol. 53: p. 4889-4899.
- [39] Ekmekci, Z. and Demirel, H.; 1997; *Effect of Galvanic Interaction on Collectorless Flotation Behaviour of Chalcopyrite and Pyrite*. Int. J. Miner. Process., Vol. 52: p. 31-48.
- [40] Yelloji Rao, M.K. and Natarajan, K.A.; 1988; *Influence of Galvanic Interactions Between Chalcopyrite and Some Metallic Materials on Flotation*. Minerals Engineering, Vol. 1: p. 281-294.
- [41] 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., Vol. 27: p. 279-293.
- Miner. Process., Vol. 11: p. 57-74.
- [16] Poorkani, M. and Banisi, S.; 2005; *Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at Sarcheshmeh Copper Complex*. Minerals Engineering, Vol. 18: p. 735-738.
- [17] Poorkani, M.; 1998. *Flotation of Molybdenite from Copper Concentrate of Sarcheshmeh Copper Complex Using Nitrogen Gas*, (in persian), M.Sc Thesis of Material Engineering, Sharif Niversity of Technology, Tehran.
- [18] Woods, R.; 2003; *Electrochemical Potential Controlling Flotation*. Int. J. Miner. Process., Vol. 72: p. 151-162.
- [19] Rand, D.A.J. and Woods, R.; 1984; *Eh measurements in sulphide mineral slurries*. Int. J. Miner. Process., Vol. 13(1): p. 29-42.
- [20] Ralston, J.; 1991; *Eh and Its Consequences in Sulphide Mineral Flotation*. Minerals Engineering, 4(7-11): p. 859-878.
- [21] Heyes, G.W. and Trahar, W.J.; 1977; *The Natural Floatability of Chalcopyrite*. Int. J. Miner. Process., Vol. 4: p. 317-344.
- [22] Goktepe, F.; 2002; *Effect of pH on Pulp Potential and Sulphide Mineral Flotation*. Turkish J. Eng. Env. Sci., Vol. 26: p. 309-318.
- [23] Gardner, J.R. and Woods, R.; 1979; *An Electrochemical Investigation of the Natural Floatability of Chalcopyrite*. Int. J. Miner. Process., Vol. 6: p. 1-16.
- [24] Chander, S., 2003; *A Brief Review of Pulp Potentials in Sulfide Flotation*. Int. J. Miner. Process., Vol. 72: p. 141-150.
- [25] Watts, F.J. and Wolstenholme, J.; 2003; *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley.
- [26] Light, T.S.; 1972; *Standard solution for redox potential measurements*. Anal. Chem., Vol. 44: p. 1038-1039.
- [27] McCarron, J.J., Walker, G.W. and Buckley, A.N.; 1990; *An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Chalcopyrite and Pyrite Surfaces after Conditioning in Sodium Sulphide Solutions*. Int. J. Miner. Process., Vol. 30: p. 1-16.
- [28] Peng, Y., et al., 2003; *Control of Grinding Conditions in the Flotation of Chalcopyrite and its Separation from Pyrite*. Int. J. Miner. Process., 69: p. 87-100.
- [29] Hu, Y., Sun, W. and Wang, D.; 2009; *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*, Tsinghua University Press.
- [30] Hecker, C.H., Castro, S.H. and Sepulveda, J.; 1985; *The Interfering Effect of Dissolved Oxygen and pH on the Response of the Ag/Ag<sub>2</sub>S Sulfide Ion-Specific Electrode*. in *Second Latin American Congress on Froth Flotation*. Concepcion.
- [31] Chander, S., 1991; *Electrochemistry of Sulfide Flotation: Growth Characteristics of Surface*

<sup>1</sup>Sulphur Bearing Reagent

<sup>2</sup>X-Ray Photoelectron Spectroscopy

<sup>3</sup>Zip Keep

<sup>4</sup>Spectral Data Processor (SDP)

<sup>5</sup>Polypropylene Oxide Methanol

<sup>6</sup>Light

<sup>7</sup>Open Circuit Potential

<sup>8</sup>Mc Carron