



بررسی نظری فلوتاسیون کالکوپیریت از پیریت با کلکتور اتیل زانتات

هومن علی نژاد^{۱*}، صدیقه پوراسترآبادی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی، بخش مهندسی معدن، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه ولیعصر رفسنجان، H.Alinejad@stu.vru.ac.ir

۲- دانشجوی دکتری، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، S.Estarabadi@gmail.com

خلاصه

یکی از چالش‌های فرآوری کانی‌های با ارزش مس، وجود پیریت به عنوان کانگ در کنسانتره است. مشکل اساسی ناشی از شباهت در خواص شیمیایی کالکوپیریت و پیریت و شباهت رفتار فلوتاسیون این دو کانی است. در این پژوهش، عملکرد اتیل زانتات به عنوان کلکتور در جدایش کالکوپیریت از پیریت به روش فلوتاسیون از دیدگاه نظری مورد بررسی قرار گرفته است. در فلوتاسیون کالکوپیریت از پیریت، معمولاً از اتیل زانتات استفاده می‌شود که خاصیت گزینش پذیری پایینی دارد. در این پژوهش با مطالعه دقیق نحوه برهمکنش اتیل زانتات با پیریت و کالکوپیریت با روش‌های شیمی محاسباتی، در جذب اتیل زانتات بر سطح پیریت و کالکوپیریت رفتار مشابهی مشاهده شد که خود تاییدی بر گزینش‌پذیری پایین اتیل زانتات است. همچنین تأثیرات جزئی ناشی از جذب اتیل زانتات بر سطح پیریت و کالکوپیریت و همچنین برهمکنش قسمت آبگریز اتیل زانتات با سطح کالکوپیریت نشان دهنده کارایی پایین این مولکول به عنوان کلکتور است. اطلاعات نظری دقیق در مورد نوع برهمکنش‌های مربوط به جذب یک کلکتور بر سطح ماده معدنی، نشان دهنده میزان کارایی این مولکول می‌باشد که در این پژوهش، نتایج مربوط به محاسبات انرژی، فاصله بین اربیتال‌های مولکولی و نتایج آنالیز نظریه کوانتومی اتم در مولکول، علت ضعف عملکرد اتیل زانتات را از دیدگاه نظری و با بررسی برهمکنش‌های ایجاد شده در فرایند جذب را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: اتیل زانتات، پیریت، شیمی محاسباتی، فلوتاسیون مس، کالکوپیریت.



۱- مقدمه

فلوتاسیون کف^۱ یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای جداسازی، غنی‌سازی و خالص‌سازی کانی‌های فلزی، کانی‌های صنعتی و زغال سنگ است. در شناورسازی کف، سورفکتانت‌های ویژه (به اصطلاح جمع‌کننده‌ها یا کلکتورها^۲) به طور انتخابی به مواد معدنی خاصی در دوغاب معدنی می‌چسبند تا آبگریزی سطحی خود را افزایش دهند تا ذرات معدنی آبگریز شده بتوانند به طور انتخابی به حباب‌های هوا بچسبند و به فصل مشترک آب/هوا منتقل شوند. معمولاً یک کلکتور فلوتاسیون از گروه‌های قطبی و غیر قطبی تشکیل شده است. بخش غیر قطبی که گروه هیدروکربنی خطی، شاخه‌ای یا حلقه‌ای است، گروه آبگریز نامیده می‌شود. بخش قطبی که تمایل زیادی به سطوح معدنی دارد، به عنوان گروه کانی دوست شناخته می‌شود. با توجه به انواع مختلف کانی‌ها مانند کانی‌های نمکی، اکسیدی و سولفیدی، کلکتورهای فلوتاسیون به کلکتورهای معدنی سولفیدی و اکسیدی تقسیم می‌شوند [۵].

فراوان ترین منبع معدنی مس، کانی‌های سولفیدی است. نمونه‌هایی از این کانی‌ها عبارتند از کالکوپیریت ($CuFeS_2$)، بورنیت (Cu_5FeS_4)، کالکوسیت (Cu_2S) و کوولیت (CuS). در زمان‌های اخیر، یافتن رسوبات مس با عیار سر که میانگین آن بیش از ۲٪ مس باشد، بسیار نادر است برای جداسازی کالکوپیریت از پیریت از فلوتاسیون (شناورسازی) استفاده می‌شود مطالعات اخیر نشان می‌دهد که جداسازی انتخابی پیریت بخاطر واکنش‌های گالوانیک و وجود یون‌های مس حل شده در حین عملیات خردایش و فلوتاسیون به راحتی فعال می‌شود. فعال‌سازی مس پیریت به جذب سطحی کلکتور کمک می‌کند، شناورپذیری آن را افزایش می‌دهد و متعاقباً عیار کلی کالکوپیریت را کاهش می‌دهد [۲]. در نتیجه جداسازی کالکوپیریت از پیریت همواره یک عملیات چالش بر انگیز در حوزه مواد معدنی بوده است. استفاده از کلکتور‌هایی با خاصیت گزینش پذیری بالا کلید حل این مشکل است.

روش‌های سنتی استفاده از کلکتورها اغلب با رویکرد آزمون و خطا بر اساس قوانین سرانگشتی توسعه یافته و انتخاب شده‌اند، که بسیار زمان‌بر و بسیار پرهزینه است. برای بازیابی کارآمد مواد معدنی با ارزش از کانی‌ها، طراحی و توسعه کلکتورهای جدید به عنوان یک موضوع ضروری در زمینه فرآوری مواد معدنی در نظر گرفته شده است. به لطف توسعه سریع علوم کامپیوتر و شیمی کوانتومی، شیمی نظری و محاسباتی به طور گسترده‌ای برای درک واکنش شیمیایی در این سیستم‌ها استفاده شده است.

متداول‌ترین کلکتورهای در جداسازی کالکوپیریت، تیول‌ها هستند که آنها را می‌توان در خانواده‌های زانتات (X)، دی‌تیوفسفات (DTP)، دی‌تیوکاربامات‌ها (DTC)، تیونوکاربامات، تیوکاربامات و مرکاپتو بنزوتیازول (MBT) گروه بندی کرد. کلکتورهای تیول دارای یک اتم گوگرد در گروه قطبی هستند که به اکسیژن متصل نیست. فرمول شیمیایی کلی آن $ROCS_2M$ است که در آن R یک گروه آلکیل و M یک فلز است. در محیط آبی، این گروه M جدا می‌شود و یون زانتات $ROCS_2^-$ را به عنوان یون فعال باقی می‌گذارد و هنگام واکنش و جذب روی سطح، میل ترکیبی ماده معدنی با آب را با زنجیره هیدروکربنی‌اش تغییر می‌دهد [۳].

اتیل زانتات یکی از مثال‌های متعلق به گروه تیول‌ها می‌باشد. اتیل زانتات یک ترکیب آلی گوگردی با فرمول شیمیایی $C_3H_5OS_2$ است که

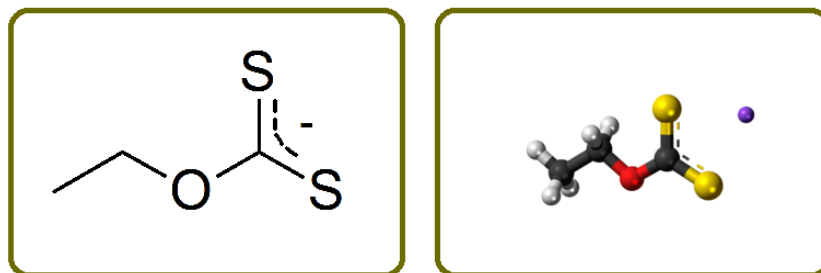
¹ Froth flotation

² Collector



ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نمایش داده شده است. نمک اتیل زانتات توسط کورنلیوس کلر در سال ۱۹۲۵ معرفی شد که امروزه در صنعت معدن به عنوان عامل فلوتاسیون برای بازیافت فلزاتی مانند مس، نیکل، نقره یا طلا از سنگ معدن استفاده می‌شود [۴].

اما از گزینش‌پذیری خوبی برخوردار نمی‌باشد در نتیجه به منظور اصلاح ساختار این کلکتور و افزایش گزینش‌پذیری آن به اطلاعات دقیقی از نحوه برهمکنش این مولکول با سطح پیریت و کالکوپیریت نیاز است که با استفاده از محاسبات کوانتومی و روش‌های شیمی نظری قابل بررسی می‌باشد.

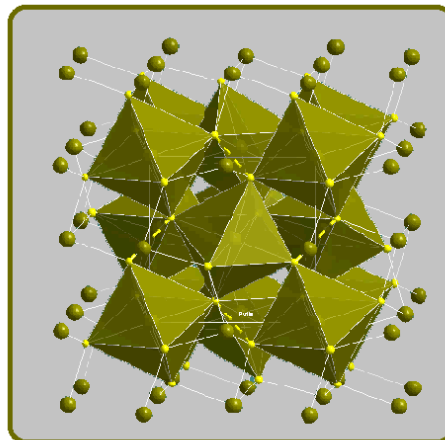
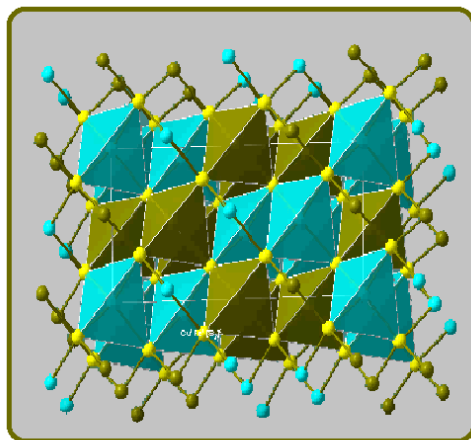


شکل ۱- ساختار شیمیایی و شکل فضایی آنیون اتیل زانتات

۲- بخش نظری و محاسبات

کالکوپیریت دارای وزن مولکولی ۱۸۳.۵ گرم بر مول، با ترکیب ۳۴/۶٪ مس، ۳۰/۴٪ آهن و ۳۴/۹٪ گوگرد است. این کانی دارای رنگ زرد برنجی با سختی بین ۳/۵ تا ۴، چگالی آن تقریباً ۴.۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب با نقطه ذوب تقریباً ۸۸۰ درجه سانتیگراد است. ساختار کریستالی با ابعاد سلولی $a = b = 5.289 \text{ \AA}$ و $c = 10.423 \text{ \AA}$ ، با طول پیوند $Cu-S = 2.302 \text{ \AA}$ و $Fe-S = 2.2566 \text{ \AA}$ است [۲].

برای بررسی برهمکنش اتیل زانتات با سطح پیریت و کالکوپیریت، ساختارهای سطوح معدنی مورد بررسی با استفاده از نرم افزار مدل‌سازی ساختارهای مولکولی و کریستالی *Diamond 3.2* آماده سازی شدند (شکل ۲). به منظور کاهش زمان محاسبات، دو لایه اتم از ساختار کریستالی پیریت و کالکوپیریت به منظور بررسی برهمکنش‌های سطحی برای مراحل بعدی محاسبات انتخاب شد زیرا نقش اتم‌های لایه‌های پایینی در برهمکنش‌های سطحی قابل نظر است.



شکل ۲- ساختار کریستالی پیریت (سمت راست) و کالکوپیریت (سمت چپ): اتم آهن (سبز) اتم گوگرد (زرد) اتم مس (آبی)

به منظور مطالعه برهمکنش اتیل زانتات بر سطح پیریت و کالکوپیریت، بهینه‌سازی کمپلکس مولکول اتیل زانتات با پیریت و کمپلکس مولکول اتیل زانتات با کالکوپیریت به وسیله نرم افزار متریال استودیو با روش *Dmol3* تابع *GGA/PW91* انجام گرفت لازم به ذکر است به منظور حفظ ساختار کریستالی سطح پیریت و کالکوپیریت، اتم‌های مربوط به کریستال این دو ماده معدنی به صورت فریز شده در محاسبات استفاده شدند.

علاوه بر محاسبات مربوط به بهینه‌سازی ساختارها و تعیین انرژی سیستم‌های مورد مطالعه، از نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها^۳ (*QTAIM*) برای بررسی جزئیات برهمکنش اتیل زانتات با سطح پیریت و کالکوپیریت استفاده شد. نظریه اتم در مولکول، در سال ۱۹۶۰ توسط بدر^۴ برای بررسی ساختار مولکولی و ماهیت اتم‌ها و پیوندهای شیمیایی از طریق توزیع دانسیته الکترونی ارائه شد که امروزه به طور گسترده‌ای در بررسی برهمکنش‌های بین مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرد [5].

³ Quantum Theory of Atoms in the Molecules

⁴ Bader



۳- نتایج و بحث

مکانیسم جذب کلکتور توسط سطح بر اساس انرژی جذب و فرایند انتقال الکترون بررسی می‌شود. در واقع جذب سطحی زمانی اتفاق می‌افتد که انرژی مولکول اتیل زانتات جذب شده بر سطح (کمپلکس ماده معدنی / کلکتور) کمتر از مجموع انرژی کلکتور مجزا و سطح مورد بررسی باشد که این مطلب نشان دهنده گرمازا بودن فرایند جذب و در نتیجه پایداری کمپلکس حاصل است. انرژی جذب سیستم با استفاده از تفاوت انرژی مولکول ها قبل و پس از جذب و طبق معادله (۱) قابل محاسبه می‌باشد [۶]:

$$E_{\text{درب}} = E_{\text{کمپلکس}} - E_{\text{ماده معدنی}} - E_{\text{کلکتور}} \quad (1)$$

$E_{\text{درب}}$ ، $E_{\text{کمپلکس}}$ ، ماده معدنی E و $E_{\text{کلکتور}}$ به ترتیب عبارتند از: پایداری ناشی از جذب کلکتور بر سطح ماده معدنی، انرژی محاسبه شده برای کلکتور به همراه ماده معدنی، انرژی محاسبه شده برای پیریت یا کالکوپیریت به تنهایی و انرژی محاسبه شده برای اتیل زانتات.

نتایج حاصل از محاسبه انرژی اتیل زانتات-پیریت و اتیل زانتات-کالکوپیریت نشان می‌دهد که پایداری حاصل از جذب اتیل زانتات بر سطح پیریت ۰/۲۵ الکترون ولت و پایداری حاصل از جذب اتیل زانتات به سطح کالکوپیریت ۴/۰۰ الکترون ولت می‌باشد. این میزان کم پایداری ایجاد شده در اثر جذب اتیل زانتات بر سطح ماده معدنی می‌تواند یکی از دلایل کارایی پایین اتیل زانتات باشد. نتایج محاسبه انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده^۵ ($HOMO$)، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^۶ ($LUMO$) نشان می‌دهند که کلکتور اتیل زانتات، فاصله^۷ $HOMO-LUMO$ را در پیریت ۱۰ درصد و در کالکوپیریت ۳۹ درصد کاهش می‌دهد. نتایج مربوط به بررسی تغییرات انرژی سیستم پس از افزودن اتیل زانتات نشان می‌دهد که کالکوپیریت بیش از پیریت تحت تاثیر قرار گرفته است.

⁵ HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

⁶ LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

⁷ Gap

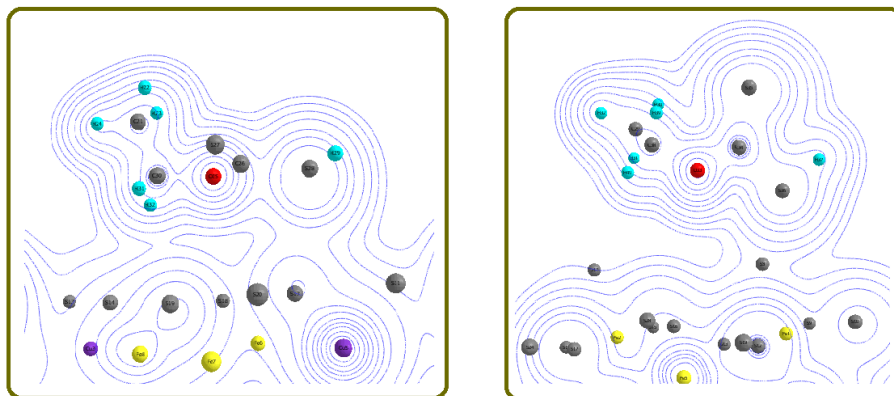


برای اینکه کلکتورها به سطح بچسبند و آبگریزی ایجاد کنند، باید دو ویژگی در مولکول خود داشته باشند:

- ۱- گروه آبدوست که قادر به برهمکنش شیمیایی یا الکترواستاتیکی بر روی سطوح گونه های معدنی است.
- ۲- گروه غیر قطبی متشکل از یک گروه هیدروکربنی که به سمت فاز مایع گسترش می یابد و ویژگی آبگریز را ارائه می دهد.

هنگامی که مولکول های کلکتور تمام سطح را پوشش می دهند، زنجیره های هیدروکربنی لایه اول با مولکول های کلکتور اضافی با جاذبه آبگریز برهم کنش می کنند و قسمت قطبی را در معرض محلول قرار می دهند. کلکتور ابتدا به سطح معدنی متصل می شود، جایی که در صورت اکسید شدن سنگ معدن، جذب به راحتی انجام می شود [۷] بنابراین بخشی از کارایی کلکتور به برهمکنش قسمت آبدوست این مولکول با سطح گونه معدنی مرتبط است که با نظریه *QTAIM* مورد بررسی قرار گرفته است.

در روش *QTAIM* با استفاده از پارامترهایی از جمله چگالی بار الکترونی $\rho(r)$ و لاپلاس دانسیته الکترونی $(\nabla^2\rho)$ به مطالعه ماهیت برهمکنش های بین مولکولی پرداخته می شود. علامت مثبت برای $\nabla^2\rho$ نشان دهنده برهمکنش کووالانسی و علامت منفی این پارامتر معیاری از پیوندهای یونی، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش های واندروالس است. در بررسی داده های آنالیز مربوط به این روش، مشخص می شود که برهمکنش های اتیل زانتات به واسطه تشکیل حلقه ای چهارعضوی، پنج عضوی و شش عضوی بیشتر با سطح کالکوپیریت قوی تر از پیریت است که یکی از دلایل ایجاد پایداری بیشتر در هنگام جذب مربوط به ایجاد این حلقه های می باشد. بررسی نوع برهمکنش ها از طریق مقایسه مقادیر $\nabla^2\rho$ برای این دو سطح، نشان می دهد که اتیل زانتات بر سطح پیریت فقط از سمت گروه آبدوست خود درگیر جذب شده است که این برهمکنش ماهیت یونی دارد و مقدار $\nabla^2\rho$ منفی می باشد اما جذب اتیل زانتات بر سطح کالکوپیریت از سمت گروه آبدوست و آبگریز اتفاق افتاده است (شکل ۳) که علامت و مقادیر $\nabla^2\rho$ بیافر برهمکنش های واندروالس و یونی با سطح کالکوپیریت است که همین مسئله می تواند یک عیب در عملکرد این کلکتور باشد زیرا هم ناحیه آبدوست و هم ناحیه آبگریز اتیل زانتات وارد برهمکنش با سطح ماده معدنی شده است که هم عملکرد کلکتور را مختل می کند و هم جداسازی کلکتور در سطح ماده معدنی دشوار خواهد بود.



شکل ۳- کانتور مربوط آنالیز QTAIM برهمکنش اتیل زانتات بر سطح پیریت (سمت راست) و کالکوپیریت (سمت چپ)

۴- نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

عملکرد یک کلکتور تابعی از دو بخش مولکولی این ماده است، گروه آبدوست که قادر به برهمکنش شیمیایی یا الکترواستاتیکی بر روی سطوح گونه‌های معدنی است و گروه غیر قطبی که به سمت فاز مایع گسترش می‌یابد و ویژگی آبگریز را ارائه می‌دهد. بررسی این دو گروه و نوع برهمکنش آن‌ها با سطح می‌تواند اطلاعات دقیقی در مورد کارایی یک کلکتور به ما بدهد. در بررسی‌های نظری اتیل زانتات بر سطح پیریت و کالکوپیریت مشخص شد که جذب و تأثیرات اتیل زانتات بر پیریت و کالکوپیریت قابل ملاحظه نمی‌باشد و نوع برهمکنش‌های اتیل زانتات با سطح تأیید کننده کارایی پایین این کلکتور است و همچنین یکی از علل گزینش پذیری پایین این کلکتور مربوط است به تفاوت کم در نوع برهمکنش و انرژی جذب این مولکول بر سطح پیریت و کالکوپیریت. اطلاعات نظری دقیق در مورد نوع برهمکنش‌های مربوط به جذب یک کلکتور بر سطح ماده معدنی، نشان دهنده میزان کارایی این مولکول می‌باشد که می‌تواند قبل از انجام آزمایشات عملی بصورت نظری ارزیابی گردد.



مراجع

- [1] Liu, G., Yang, X., Zhong, H., 2017. "Molecular design of flotation collectors: A recent progress". *Advances in Colloid and Interface Science*, 246, pp. 181-195.
- [2] Owusu, C., Abreu, S., Skinner, W., Addai-Mensah, J., Zanin, M., 2014. "The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures". *Minerals Engineering*, 55, pp. 87-95.
- [3] Castellón, C.I., Toro, N., Gálvez, E., Robles, P., Leiva, W.H., Jeldres, R.I., 2022. "Froth Flotation of Chalcopyrite/Pyrite Ore: A Critical Review". *Materials*, 15, pp. 6536-6555.
- [4] Keller, C.H., U.S. Patent 1,554,216, 1925. "Concentration of gold, sulphide minerals and uranium oxide minerals by flotation from ores and metallurgical plant products"
- [5] Bader, R., 1994. "Atoms in Molecules: A Quantum Theory". USA: Oxford University Press..

[۶] دهستانی مریم، زیدآبادی نژاد لایلا، پوراسترآبادی صدیقه. ۱۳۹۴، "بررسی نظری بهبود خواص فوتوکاتالیزوری اکسید روی و سولفید کادمیم در اثر هیبرید با چارچوب آلی- فلزی با استفاده از محاسبات تابعی چگالی". نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته در مهندسی. ۳۴ (۴): ۱۱۳-۱۰۷

- [7] Wang, X., Forssberg, K., 1991. "Mechanisms of pyrite flotation with xanthates". *International Journal of Mineral Processing*, 33(1), pp. 275-290.

