

# توسعه شمای عملیات فرآوری کانسنگ‌های کم عیار منگنز با روش‌های فیزیکی و

## فیزیکو شیمیایی

شیما رحیمی<sup>۱</sup>، مهدی ایران نژاد<sup>۲\*</sup>، اکبر مهدیلو<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، دانشکده معدن، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران، sh.rahimi1983@gmail.com

<sup>۲\*</sup> دانشیار، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران، iranajad@aut.ac.ir

<sup>۳</sup> استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران، amehdilo@yahoo.com

### چکیده

در این تحقیق انواع روش‌های پرعیارسازی، به منظور دستیابی به فلوشیتی مناسب برای پرعیارسازی کانسنگ کم عیار منگنز مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. نمونه کانسنگ مورد استفاده دارای عیار اولیه ۱۳/۸٪ MnO است. کانی با ارزش حاوی منگنز، پیرولولزیت بوده و کلسیت به عنوان کانی گانگ اصلی موجود در آن است. روش‌های پرعیار سازی ثقلی (جیگ و میز لرزان)، مغناطیسی شدت بالا و فلوتاسیون (کاتیونی و آنیونی)، روش‌های مورد استفاده در این بررسی بوده‌اند. در میان روش‌های مورد استفاده، فلوتاسیون کاتیونی، دارای بالاترین بازیابی منگنز در کنسانتره (۷۷/۴٪) و اندیس انتخابی (۳۴/۲) بوده است. بالاترین عیار منگنز در کنسانتره برابر ۵۳/۵٪ بوده که با استفاده از روش مغناطیسی شدت بالا بدست آمده است و این روش دارای بالاترین کارایی جدایش (۵۴/۱۶٪) نیز می باشد. برای توسعه فلوشیت از ترکیب روش‌های ثقلی- فلوتاسیون (کاتیونی و آنیونی)، مغناطیسی- ثقلی و ثقلی- ثقلی استفاده شده است. در بین روش‌های ترکیبی مورد استفاده، ترکیب روش‌های میز لرزان با روش فلوتاسیون کاتیونی منجر به کنسانتره‌ای با عیار و بازیابی به ترتیب ۳۹/۹٪ و ۷۱/۵٪ شده است که برای توسعه در مقیاس صنعتی مناسب‌تر به نظر می رسد.

**واژه‌های کلیدی:** منگنز، پیرولولزیت، پرعیار سازی، فلوشیت، جدایش ثقلی، جدایش مغناطیسی، فلوتاسیون.

### ۱- مقدمه

منگنز به دلایل اقتصادی و داشتن خصوصیات فیزیکی- شیمیایی خاص به عنوان یکی از فلزات استراتژیک در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. حدود ۹۵-۹۰٪ کل مصرف منگنز در در صنایع متالورژیکی نظیر

تولید فولاد (فولادهای کربن دار، آلیاژهای کم مقاومت و ضدزنگ ابزارآلات)، آلیاژهای غیرفولادی (آلیاژهای غیرآهنی، فروآلیاژها و چدن) است [۲]. ۱۰-۵٪ منگنز باقی مانده در صنایع شیمیایی، صنایع سبک، تجهیزات دفاعی، مواد ساختمانی، الکترونیک، حفاظت از محیط زیست و دامداری و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳، ۴].

کنسانتره‌ی تجاری مورد قبول بازار برای منگنز معمولاً باید دارای بیش از ۴۰٪ Mn (۶۳٪/۳)  $\text{MnO}_2$  باشد [۵]. برای مصارف شیمیایی و متالورژیکی کنسانتره‌ای با عیار ۵۰٪ Mn (۷۹٪/۱)  $\text{MnO}_2$  مورد استفاده قرار می‌گیرد اما در صنایع دیگر باید محتوای اکسید آهن، سیلیس و فسفر آن پائین باشد. از آنجا که کنسانتره با عیار منگنز ۴۸٪ برای تولید فرومنگنز (کنسانتره متالورژیکی منگنز) مورد نیاز است، این عیار به عنوان مبنای قیمت‌گذاری کنسانتره‌ی منگنز قرار داده شده است [۶، ۷]. پیرولولزیت ( $\text{MnO}_2$ )، پسیلوملان ( $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ )، هاسمانیت ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )، مانگانیت ( $\text{MnO}(\text{OH})$ )، رودوکروزیت ( $\text{MnCO}_3$ ) و رودونیت ( $\text{MnSiO}_3$ ) از کانی‌های مهم منگنز محسوب می‌شوند [۸]. در میان کانی‌های منگنز دار، کانی پیرولولزیت با دارا بودن ۶۳٪ منگنز از جمله فراوان‌ترین و اقتصادی‌ترین کانی‌های منگنز است [۹، ۱۰، ۱۱].

امروزه با توجه به کاهش منابع پرعیار منگنز، بهره برداری از ذخایر کم عیار بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. به منظور دستیابی به کنسانتره مورد نیاز صنایع مصرف کننده منگنز از این منابع، استفاده از روش‌های مختلف پرعیارسازی ضروری است [۶، ۱۲]. روش‌های جدایش ثقلی، مغناطیسی شدت بالا و فلوتاسیون از روش‌های رایج برای فرآوری کانی‌های منگنز و تهیه‌ی کنسانتره مناسب برای فرآیندهای هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی منگنز هستند [۱۳، ۱۴]. تقریباً تمامی روش‌های ثقلی اعم از انواع جیگ، میز لرزان، کلاسیفایرها و ماریچ‌ها، واسطه سنگین و غیره در فرآیند پرعیارسازی منگنز بکار گرفته شده‌اند. در مطالعات انجام شده در زمینه‌ی جدایش کانسارهای عیار پائین منگنز، با روش جدایش ثقلی (میز لرزان) و در ابعاد زیر  $500 \mu\text{m}$ ، یک کنسانتره با عیار ۴۲٪ و بازیابی ۴۰٪ به‌دست آمده است [۱۳]. بیشتر ذخایر منگنز جزو کانسارهای عیار پایین هستند که ترکیب شیمیایی پیچیده‌ای داشته و کانی منگنز به‌صورت دانه ریز و پراکنده در داخل آنها وجود دارد [۱۵، ۱۶]. استفاده از روش‌های فیزیکی به تنهایی در مواردی که پیرولولزیت دارای توزیع ابعادی ریز در داخل کانی‌های گانگ است، نمی‌تواند مؤثر واقع شود [۱۷، ۱۸]. با توجه به خاصیت پارامغناطیسی برخی از کانی‌های منگنز، روش‌های مغناطیسی شدت بالا نیز برای پرعیارسازی این کانی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. شدت میدان لازم برای مغناطیس کردن کوارتز ۵ برابر و برای کلسیت ۴ برابر کانی‌های منگنز دار است و البته شدت میدان لازم برای جدایش مؤثر کانی‌های منگنز از کوارتز تابعی از ابعاد ذرات نیز می‌باشد. برای کانی‌های کربناته با عیار متوسط ۲۶ درصد منگنز، شدت میدان لازم برابر ۴۰۰۰ تا ۷۰۰۰ هرتز است. با این وجود برای جدایش نرمه‌های

مرحله شستشو و محصول خرد شده میانی بخش جدایش ثقلی تا ۲۰۰۰۰ هرتز شدت میدان لازم است. جداسازی مغناطیسی معمولاً به تنهایی کارآیی لازم را در مورد کانسنگ منگنز نداشته و اغلب به عنوان تکمیل کننده بخش جدایش ثقلی و یا حتی فلوتاسیون می‌تواند بکار گرفته شود که باعث افزایش قابل توجهی در راندمان کل عملیات می‌شود [۳]. اما، هزینه های بالای روش‌های جداسازی مغناطیسی باعث محدودیت استفاده از آنها در مقیاس صنعتی می‌شود [۲۰، ۱۹]. در رابطه با فلوتاسیون به عنوان یکی از پرکاربردترین روش‌های پرعیارسازی نیز، تاکنون مطالعات بسیار کمی در مورد پیرولوژیت و سایر کانی‌های منگنزدار انجام گرفته است. قابلیت فلوتاسیون کانی‌های منگنز بیشتر با کلکتور اولئیک اسید مورد بررسی قرار گرفته که بیشترین بازیابی فلوتاسیون پیرولوژیت بالای ۸۰ درصد بوده که در بازه pH ۷ تا ۸ و پس از فعالسازی با یون‌های مس به دست آمده است [۱، ۱۴]. قابلیت فلوتاسیون پیرولوژیت، با استفاده از کلکتورهای سدیم اولئات، سدیم دودسیل سولفونات و آمونیم دودسیل کلرید مورد مطالعه قرار گرفته است که بیشترین بازیابی فلوتاسیون در حضور سدیم دودسیل سولفونات و آمونیم دودسیل کلرید به ترتیب در  $pH=7/4$  و  $pH=7/4-11$  و در اثر جذب فیزیکی کلکتور به دست آمده است [۹، ۱۱]. بنابراین به نظر می‌رسد انتخاب روش فرآوری مناسب به دلیل پایین بودن درجه‌ی آزادی و کم بودن عیار منگنز و نیز تشابه ترکیب شیمیایی پیرولوژیت با گانگ‌های همراه، بسیار دشوار است [۲۱، ۲۲، ۲۳].

در داخل کشور نیز علیرغم بهره برداری از تعداد محدودی ذخیره پرعیارسازی منگنز، پیش بینی می‌شود که به زودی با اتمام ذخیره معادن پرعیارسازی، بهره برداری از منابع کم عیار و پرعیارسازی کانسنگ‌های کم عیار اجتناب ناپذیر باشد. یکی از این ذخایر کم عیار که مورد توجه قرار گرفته، کانسار امیر چراگاه با عیار متوسط ۱۳/۸٪  $MnO$  است [۲۴]. در تحقیق حاضر، روش‌های مختلف پرعیارسازی کانی‌های منگنزدار مانند روش‌های ثقلی، مغناطیسی شدت بالا و انواع فلوتاسیون و همچنین ترکیب آنها با یکدیگر برای پرعیارسازی این کانسار مورد بررسی قرار می‌گیرند. نهایتاً کاراترین این روش‌ها به عنوان فلوشیت پیشنهادی برای دستیابی به کنسانتره مناسب و مورد قبول بازار ارائه می‌شود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

#### ۲-۱-۱- نمونه کانسنگ

نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق از ترانسه‌های حفر شده در کانسار امیر چراگاه واقع در استان آذربایجان شرقی تهیه شد. این کانسار در ۸۲ کیلومتری تبریز و در ۱۷ کیلومتری جاده مرند-جلفا واقع شده است.

## ۲-۱-۲- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی عمدتاً در آزمایش های فلوتاسیون مورد استفاده قرار گرفت. کلکتورهای مورد استفاده در این آزمایش ها دودسیل آمین (DDA) و اسید اولئیک بوده که به ترتیب در فلوتاسیون کاتیونی و آنیونی پیرولوژیت مورد استفاده قرار گرفتند. مشخصات این کلکتورها به همراه سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش های فلوتاسیون.

**Table 1: Specifications of chemicals used in the flotation experiments.**

نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	نوع	نقش و کاربرد	سازنده
اولئیک اسید	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	آلی	کلکتور آنیونیک	Merck
دودسیل آمین	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2$	آلی	کلکتور کاتیونیک	Merck
سدیم هیدروکسید	NaOH	غیرآلی	تنظیم کننده pH	Merck
کلریدریک اسید	HCl	غیرآلی	تنظیم کننده pH	Merck
سولفوریک اسید	$\text{H}_2\text{SO}_4$	غیرآلی	تنظیم کننده pH	Merck
سدیم کربنات	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	غیرآلی	بازدداشت کننده	Merck
کلسیم کلرید	$\text{CaCl}_2$	غیرآلی	بازدداشت کننده	Merck
سدیم سولفید	$\text{Na}_2\text{S}$	غیرآلی	فعال کننده	Merck
سولفات مس	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	غیرآلی	فعال کننده	Merck
سدیم سیلیکات	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	غیرآلی	بازدداشت کننده	Merck

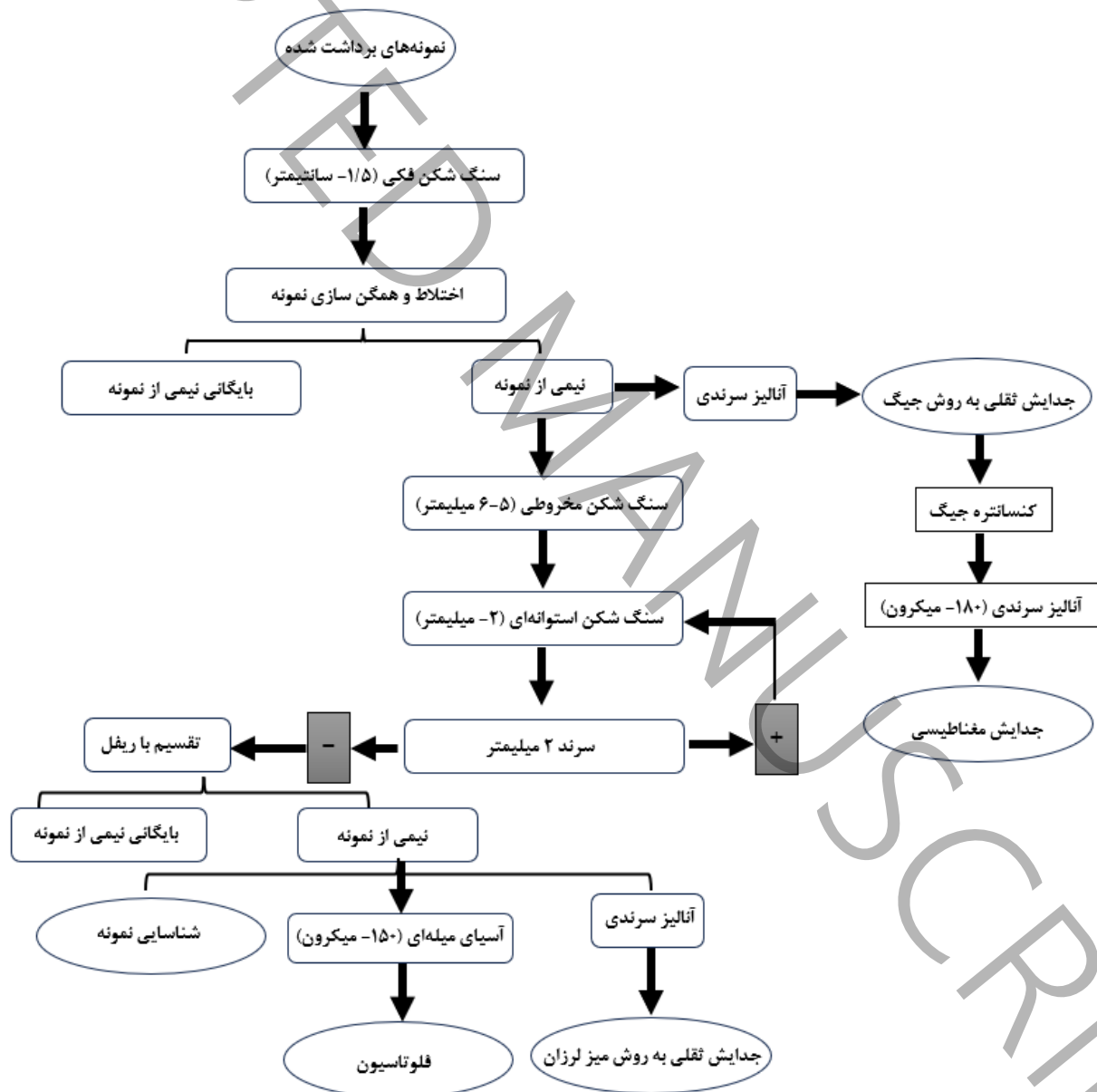
## ۲-۲- روش ها

### ۲-۲-۱- آماده سازی نمونه ها

نمونه های تهیه شده از کانسار چراگاه پس از خردایش طی مراحل مختلف، مطابق شکل ۱ برای آزمایش های مختلف مورد آماده سازی قرار گرفتند.

### ۲-۲-۲- شناسایی نمونه

ترکیب شیمیایی نمونه کانسنگ و محصولات حاصل از روش های مختلف جدایش توسط روش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل X Unique II ساخت شرکت فیلیپس انجام شد. تجزیه کانی شناسی یا فازی نمونه ها نیز توسط روش پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XPert MPD ساخت شرکت فیلیپس و با استفاده از لامپ مس انجام گردید. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل SEM.XL.30 (ساخت شرکت فیلیپس) و مجهز به آنالیزور WDX (Wavelength dispersive X-ray) برای مطالعه نوع بافت و قفل شدگی های کانی ها و نیز تعیین درجه آزادی استفاده شد.



شکل ۱: مراحل آماده سازی نمونه‌های اولیه جهت انجام مراحل آزمایشگاهی.

**Figure 1: Sample preparation process for carrying out different laboratory experiments.**

### ۳-۲-۲- تعیین درجه آزادی

برای انجام آزمایش‌های پریارسازی، لازم است که ابتدا درجه آزادی کانی در کانسنگ مورد مطالعه تعیین گردد تا بر این اساس، نوع خردایش، میزان خردایش و زمان خردایش در عملیات آسیا مشخص شوند. برای تعیین درجه آزادی روش‌های مختلفی وجود دارد که یکی از آنها استفاده از آنالیز تصویری و تعیین سطح ذرات آزاد و درگیر کانی با ارزش است. بدین منظور از فراکسیون‌های مختلف ابعادی حاصل از دانه بندی نمونه خرد شده تا زیر ۲ میلی متر، مقاطع صیقلی آماده شد و از آنها تصاویر مختلفی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (آشکارساز الکترون برگشتی) تهیه شد. سپس با استفاده از نرم افزار JMicro Vision، مساحت ذرات آزاد و درگیر پیرولولزیت اندازه گیری شد و در نهایت مقدار آزاد شدگی برای فراکسیون‌های مختلف از طریق رابطه ۱ تعیین گردید.

$$\text{رابطه ۱} \quad 100 * \frac{\text{سطح کانی با ارزش آزاد شده}}{\text{سطح کل کانی با ارزش}} = \text{درجه آزادی}$$

### ۴-۲-۲- روش‌های جدایش ثقلی

با توجه به وزن مخصوص نسبتاً بالای (بالاتر از ۴) پیرولولزیت و تفاوت بارز آن با کانی‌های همراه در صورتی که میزان آزاد شدگی و ابعاد دانه‌های کانی با ارزش و باطله به گونه‌ای باشد که در محدوده‌ی کار دستگاه‌های جدا کننده ثقلی قرار گیرند، می‌توان بین ۸۰-۵۰٪ سنگ ورودی را پریارس کرد [۳]. در این روش ابتدا نمونه‌ها طی مراحل مختلف خردایش با سنگ شکن فکی و آسیای میله‌ای به ابعاد مورد نظر که برای روش جدایش جیگ ۹۵۰۰+۱۱۸۰ میکرون و برای روش میز لرزان ۷۵+۱۱۹۰ میکرون بوده است، رسیدند. دانه بندی نمونه‌ها نیز با استفاده از روش تجزیه سرنندی تر توسط سرندهای آزمایشگاهی استاندارد ASTM انجام شد. مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در جدایش ثقلی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: مشخصات میز لرزان و جیگ مورد استفاده.

**Table 2: Specifications of used tabling and jig.**

مشخصات دستگاه	میز لرزان	جیگ
سازندگان دستگاه	شرکت KMD	شرکت دانش فراوران
دبی (لیتر بر دقیقه)	۸/۴	۴/۸

۹۰	۱۱۰	نوسان (ضربه در دقیقه)
۸	۸	نرخ خوراک دهی (کیلوگرم بر ساعت)
۳	۳	مقدار نمونه لازم (کیلوگرم)

#### ۵-۲-۲- روش جدایش مغناطیسی شدت بالا

با توجه به اینکه پیرولولزیت جزو کانی‌های پارامغناطیس و کانی‌های گانگ کلسیت و کوارتز جزو کانی‌های دیامغناطیس هستند، امکان پرعیارسازی این کانسنگ به روش مغناطیسی نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای جدایش مغناطیسی پیرولولزیت از جداکننده مغناطیسی دیسکی شدت بالا ساخت شرکت Box Mag Rapid کشور انگلستان با شدت میدان قابل تنظیم، استفاده شد. d80 بار ورودی به این دستگاه ۱۸۰ میکرون بود.

#### ۲-۲-۶- روش فلوتاسیون مکانیکی

آزمایش‌های فلوتاسیون بر روی نمونه‌های ۳۰۰ گرمی نمونه کانسنگ در محدوده ابعادی ۲۰+۱۵۰- میکرون در یک سلول دنور و با درصد جامد ۳۰-۲۵٪ انجام شد. پس از مخلوط کردن پالپ به مدت ۴ دقیقه و تنظیم pH، بازداشت کننده و کلکتور اضافه شده و هر یک به مدت ۵ دقیقه آماده سازی شدند. روغن کاج به عنوان کف ساز به پالپ اضافه شده و پس از ۲ دقیقه همزدن، کف گیری انجام شد. پس از ۴ دقیقه کف گیری و روشن شدن رنگ کف، کنسانتره و باطله بدست آمده خشک و وزن شدند. برای تعیین عیار MnO از آنالیز XRF استفاده شد.

#### ۷-۲-۲- محاسبات

برای مقایسه کارایی روشهای پرعیارسازی مورد استفاده در این تحقیق، از پارامترهای مختلف متالورژیکی شامل عیار، بازیابی وزنی، بازیابی کانی، باارزش و گانک، بازدهی جدایش و اندیس انتخابی استفاده شد. روابط ۲، ۳ و ۴ به ترتیب برای محاسبه بازیابی، بازدهی جدایش و اندیس انتخابی مورد استفاده قرار گرفتند.

$$R_a = C \frac{c}{f} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

$$SE = 100C \frac{m(c-f)}{f(m-f)} \quad \text{رابطه ۳}$$

$$SI = \sqrt{\frac{(R_a \times J_b)}{(100 - R_a) \times (100 - J_b)}} \quad \text{رابطه ۴}$$

در روابط بالا،  $R_a$  بازیابی ماده باارزش در کنسانتره،  $C$  نسبت وزنی کنسانتره به خوراک،  $c$  عیار فلز در کنسانتره،  $f$  عیار فلز در خوراک،  $SE$  بازدهی جدایش،  $m$  حداکثر عیار قابل دسترسی فلز مورد نظر،  $SI$  اندیس انتخابی و  $J_b$  بازیابی ماده گانک در باطله هستند [۲۶].

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- شناسایی نمونه

##### ۳-۱-۱- آنالیز شیمیایی و کانی شناسی نمونه

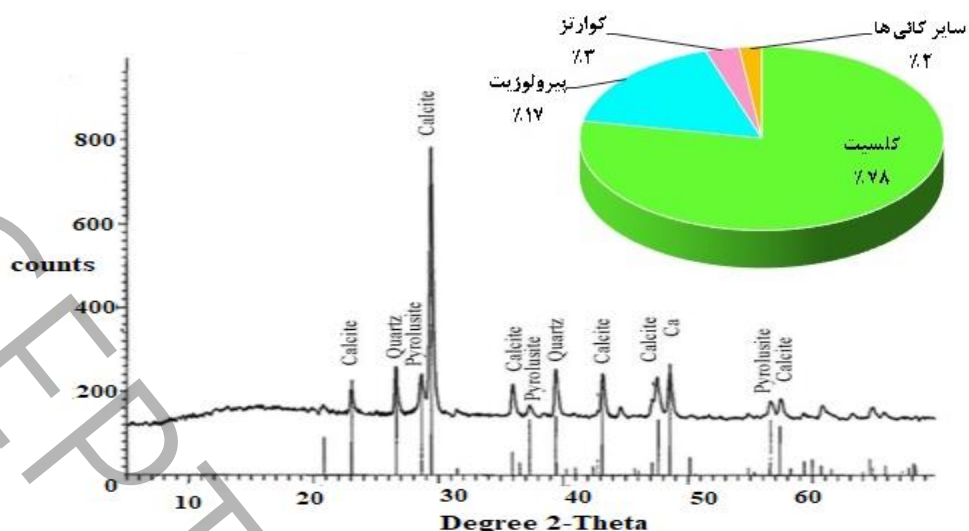
تجزیه شیمیایی نمونه معرف با استفاده از فلورسانس اشعه ایکس (XRF) انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. آنالیز فازی یا کانی شناسی نمونه کانسنگ نیز به صورت الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل ۲ نشان داده است. از شکل ۲ مشخص است که ترکیب کانی شناسی کانسنگ چراگاه امیر چندان پیچیده نبوده و کانی های اصلی تشکیل دهنده آن به ترتیب شامل کلسیت، پیرولوویت و کوارتز است. پیک اصلی پیرولوویت در  $d=3/114$  آنگستروم و پیک اصلی کلسیت در  $d=3/034$  آنگستروم ظاهر شده است. همچنین در این رابطه پیک کوارتز هم در  $d=3/347$  آنگستروم اتفاق افتاده است. نتایج XRF و XRD نشان می دهند که کانی با ارزش موجود در کانسنگ کانی پیرولوویت بوده که حدوداً ۱۷٪ کانسنگ را تشکیل می دهد. گانگ اصلی کانسنگ را نیز کانی کلسیت با حدود ۷۹٪ تشکیل می دهد. کوارتز دیگر کانی گانگ موجود در نمونه کانسنگ (حدوداً ۲ تا ۳٪) است. بر اساس مطالعات انجام شده در فراکسیون های ابعادی مختلف، درجه آزادی کانی پیرولوویت در این کانسنگ  $180 \mu m$  تعیین شده است [۲۵].

جدول ۳: ترکیب شیمیایی نمونه کانسنگ مورد استفاده (آنالیز XRF)

Table 3: Chemical composition of ore sample determined by XRF.

سایر	L.O. I	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	BaO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	نوع ترکیب
۰/۴	۳۴/۵۷	۰/۶۵	۰/۲۸	۰/۲۴	۰/۵۶	۰/۳۱	۰/۲۱	۰/۷۸	۳/۵	۴۴/۷	۱۳/۸	درصد ترکیب





شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کانسنگ منگنز و درصد تقریبی کانی های تشکیل دهنده آن.

Figure 2: X-ray diffraction pattern of manganese ore sample.

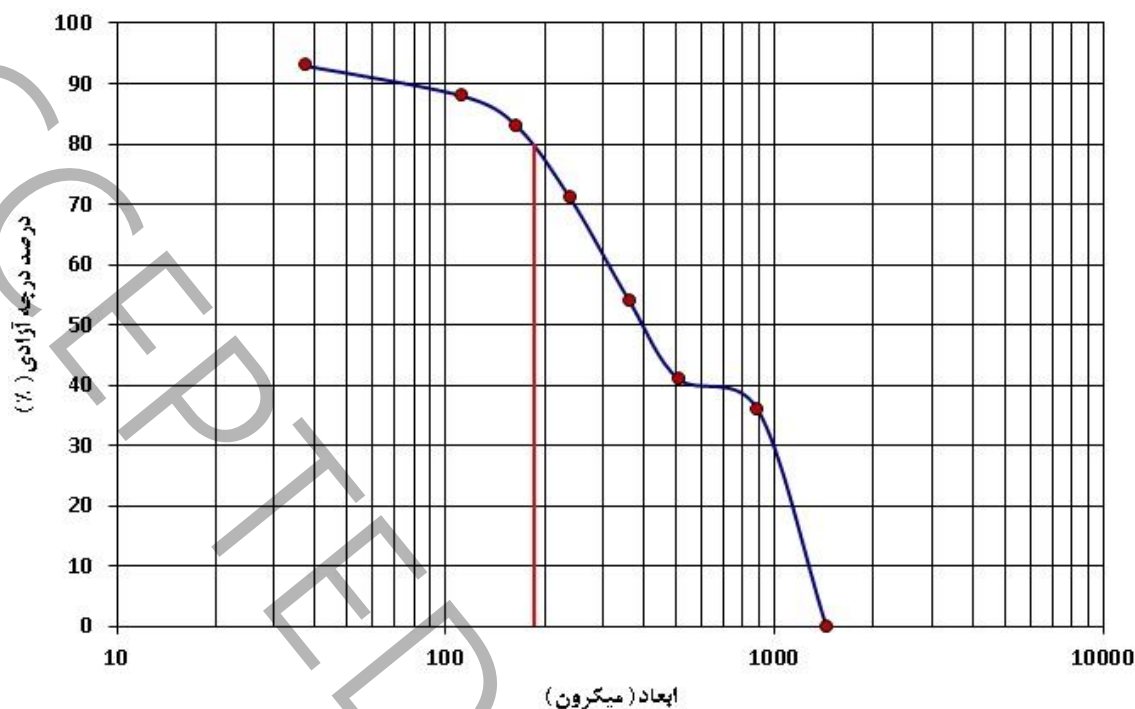
### ۳-۱-۲- تعیین درجه آزادی

نتایج حاصل از مطالعات درجه آزادی در جدول ۴ و شکل ۳ ارائه شده است. براساس نتایج به دست آمده درجه آزادی پیرولوژیت حدود ۱۸۰ میکرون تعیین گردید.

جدول ۴: نتایج تعیین درجه آزادی پیرولوژیت با اندازه گیری سطح ذرات توسط نرم افزار JMicro Vision

Table 4: Determination of pyrolusite liberation by measuring the particles surface using JMicroVision software.

درجه آزادی (درصد)	سطح کانی درگیر (pix)	سطح کانی آزاد (pix)	ابعاد متوسط (میکرون)	فراکسیون
۰	۱۳۱۲۶۷	۰	۱۸۵۰	-۲۰۰۰+۱۷۰۰
۰	۱۳۲۹۳	۰	۱۴۴۰	-۱۷۰۰+۱۱۸۰
۳۶	۳۰۸۵	۱۷۳۹	۸۹۰	-۱۱۸۰+۶۰۰
۴۱	۹۹۰۴	۶۸۸۳	۵۱۲/۵	-۶۰۰+۴۲۵
۵۴	۲۹۷۰	۳۴۸۷	۳۶۲/۵	-۴۲۵+۳۰۰
۷۱	۲۶۹۲	۶۵۸۵	۲۴۰	-۳۰۰+۱۸۰
۸۳	۱۴۷۴	۷۱۷۸	۱۶۵	-۱۸۰+۱۵۰
۸۸	۲۳۵۸	۱۷۲۹۲	۱۱۲/۵	-۱۵۰+۷۵
۹۳	۳۹۷۵	۵۲۸۱۵	۳۷/۵	-۷۵



شکل ۳: منحنی درصد درجه آزادی پیرولوزیت برحسب ابعاد.

Figure 3: percentage of pyrolusite liberation degree as a function of particles sizes.

### ۳-۱-۳ - آنالیز سرندي و شيميائي

جهت بررسی توزیع دانه‌بندی و تغییرات عیار در فراکسیون‌های مختلف، نمونه معرف بعد از خردایش تا ابعاد زیر ۲ میلی‌متر توسط سنگ شکن استوانه‌ای و نیز بعد از عملیات آسیا توسط آسیای میله‌ای مورد آنالیز سرندي قرار گرفت و سپس فراکسیون‌های ابعادی به دست آمده مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفتند که نتایج به ترتیب در جداول ۵ و ۶ آورده شده‌اند. جدول ۵ نشان می‌دهد اگر نمونه معرف از سنگ‌شکن فکی، مخروطی و استوانه‌ای عبور کرده و تا زیر ۲ میلی‌متر خرد شود ۸۰ درصد آن زیر ۱/۴۸ میلی‌متر ( $d_{80} = 1480 \mu\text{m}$ ) و ۵۰ درصد آن زیر ۸۸۷ میکرون ( $d_{50} = 887 \mu\text{m}$ ) خواهد بود. با توجه به عیار MnO در فراکسیون‌های مختلف، هیچ یک از فراکسیون‌ها نمی‌توانند به تنهایی باطله یا کنسانتره نهایی محسوب شوند. بیشترین عیار MnO در محدوده دانه‌بندی ۷۵ تا ۱۸۰ میکرون قرار دارد و کمترین عیار مربوط به محدوده ابعادی ۱۶۸۰ تا ۲۰۰۰ میکرون می‌باشد. حدود ۱۹/۳ درصد MnO در فراکسیون زیر ۷۵ میکرون و ۸۰/۷ درصد در بالای ۷۵ میکرون توزیع یافته است. حدود ۲۵ درصد MnO نیز در محدوده زیر ۱۸۰ میکرون تجمع پیدا کرده است. با کاهش ابعاد، عیار MnO افزایش ولی عیار CaO کاهش می‌یابد و این می‌تواند ناشی از آن باشد که در خردایش بخش زیادی از پیرولوزیت تبدیل به نرمه می‌شود که این می‌تواند بر عملکرد روش‌های پرعیارسازی تاثیر منفی داشته باشد.

پس از خردایش نمونه به مدت ۱۵/۵ دقیقه توسط آسیای میله ای، بیش از ۸۰ درصد مواد به زیر ۱۸۰ میکرون ( $d_{80} = 180$ ) به عنوان درجه آزادی تعیین شده می رسد. در این شرایط، حدود ۵۰ درصد مواد زیر ۶۲ میکرون ( $d_{50} = 62$ ) و حدود ۴۵ درصد مواد بالای ۷۵ میکرون خواهد بود. با کاهش ابعاد، پیرولوژیت‌های بیشتری نرم شده و وارد فراکسیون‌های ریزتر می‌شود در نتیجه عیار MnO افزایش می‌یابد. بیشترین توزیع MnO، ۴۵ درصد بوده و مربوط به فراکسیون ۳۸- میکرون است که جدایش آن به روش‌های فیزیکی بسیار مشکل است.

جدول ۵: نتایج آنالیز سرنندی تر و آنالیز شیمیایی فراکسیون‌های مختلف پس از خردایش نمونه تا زیر ۲ میلی‌متر.

**Table 5: Wet sieve analysis and chemical analysis of different size fractions after crushing the sample under 2 mm.**

SiO <sub>2</sub>		CaO		MnO		تجمعی عبوری (%)	درصد وزنی (%)	ابعاد (میکرون)
توزیع	درصد	توزیع	درصد	توزیع	درصد			
۱۵/۲	۴/۴	۱۰/۷	۴۸/۱	۷/۹	۱۰/۴	۱۰۰	۱۰/۴	-۱۶۸۰+۲۰۰۰
۲۵/۱	۳/۳	۲۳/۴	۴۷/۹	۲۰/۳	۱۲/۲	۸۹/۶	۲۲/۸	-۱۱۹۰+۱۶۸۰
۳۰	۲/۷	۳۴/۴	۴۸/۱	۳۰/۱	۱۲/۴	۶۶/۸	۳۳/۳	-۶۰۰+۱۱۹۰
۶/۲	۲/۶	۷/۴	۴۷/۸	۶/۷	۱۲/۸	۳۳/۵	۷/۲	-۴۲۵+۶۰۰
۲/۵	۱/۷	۴/۵	۴۷/۷	۴/۵	۱۴/۱	۲۶/۳	۴/۴	-۳۰۰+۴۲۵
۴/۷	۲/۸	۴/۸	۴۴/۵	۵/۹	۱۶/۲	۲۱/۹	۵	-۱۸۰+۳۰۰
۵/۳	۴/۶	۳	۴۱	۵/۳	۲۰/۷	۱۶/۹	۳/۵	-۷۵+۱۸۰
۱۱	۲/۴	۱۱/۸	۴۰/۸	۱۹/۳	۱۹/۸	۱۳/۴	۱۳/۴	-۷۵
۱۰۰	۳	۱۰۰	۴۶/۶	۱۰۰	۱۳/۷	-	۱۰۰	مجموع

جدول ۶: نتایج آنالیز سرنندی تر و آنالیز شیمیایی فراکسیون‌های مختلف پس از آسیای میله‌ای.

**Table 6: Wet sieve analysis and chemical analysis of different size fractions after rod milling.**

SiO <sub>2</sub>		CaO		MnO		تجمعی عبوری (%)	درصد وزنی (%)	ابعاد (میکرون)
توزیع	درصد	توزیع	درصد	توزیع	درصد			
۸/۳	۱۲/۲	۴/۲	۴۵/۹	۲/۲	۷/۵	۱۰۰	۴/۱	-۲۱۰+۳۰۰
۱۶/۵	۶/۵۵	۱۶/۱	۴۷/۵	۱۰/۶	۹/۹	۹۵/۹	۱۵/۱	-۱۵۰+۲۱۰
۲۸/۴	۶/۹۶	۲۵/۱	۴۵/۵	۲۲/۶	۱۳	۸۰/۸	۲۴/۵	-۷۵+۱۵۰
۱۷/۶	۶/۰۵	۱۷	۴۳/۱	۱۹/۳	۱۵/۶	۵۶/۳	۱۷/۵	-۳۸+۷۵
۲۹/۲	۴/۴۵	۳۷/۶	۴۳	۴۵/۳	۱۶/۴	۳۸/۸	۳۸/۸	-۳۸
۱۰۰	۶	۱۰۰	۴۴/۴	۱۰۰	۱۴/۱	-	۱۰۰	مجموع

### ۳-۲- جدایش به روش ثقلی

با توجه به چگالی کانی‌های پیرولوویت به عنوان کانی بارزش (۴/۷) و کلسیت به عنوان کانی گانگ اصلی (۲/۷)، نسبت چگالی مؤثر بین آنها حدود ۲/۲ به دست می‌آید و این نشان می‌دهد که جدایش این کانی‌ها به روش‌های ثقلی امکان‌پذیر خواهد بود. در این راستا دور روش رایج جدایش ثقلی شامل جیگ و میز لرزان مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های جدایش با استفاده از جیگ بر روی فراکسیون‌های ابعادی ۴۷۵۰+۹۵۰-، ۲۰۰۰+۴۷۵۰- و ۱۱۸۰+۲۰۰۰- میکرون انجام شدند که نتایج آن در جدول ۷ آورده شده است. در آزمایش‌های انجام شده، شرایط به گونه‌ای تنظیم شد که عیار MnO در باطله کمترین مقدار را داشته باشد و برای این کار در آزمایش‌های مختلف پارامترهای عمده مؤثر یعنی دبی آب و تعداد ضربات پیستون، کمترین مقدار انتخاب گردید و سپس به تدریج افزایش داده شد تا اینکه دانه‌های سبک شروع به انتقال به بخش باطله کردند. با استفاده از جیگ، بهترین محصول در درشت‌ترین فراکسیون ابعادی (۴۷۵۰+۹۵۰- میکرون) که حدود ۵۰ درصد وزنی خوراک را تشکیل می‌دهد. در این شرایط عیار و بازیابی منگنز در کنسانتره به ترتیب ۲۰ و ۵۰/۳٪ به دست آمد.

آزمایش‌های جدایش توسط میز لرزان نیز بر روی فراکسیون‌های ۴۲۵+۱۱۸۰-، ۴۲۵+۱۸۰-، ۱۸۰+۷۵- و ۷۵- میکرون انجام شد که نتایج به دست آمده براساس بازدهی جدایش و اندیس انتخابی در جدول ۸ ارائه شده است. در جدایش به روش میز لرزان نیز نتایج بهینه در فراکسیون ابعادی ۴۲۵+۱۸۰- و با بازیابی وزنی ۱۹/۴٪ (۱۴/۳ درصد از وزن کل نمونه) و عیار ۴۲/۸٪ حاصل شد. با مقایسه نتایج بهینه به دست آمده با این دو روش

مشخص می شود که هرچند عیار کنسانتره به دست آمده به روش میز لرزان به میزان قابل توجهی بیشتر از کنسانتره مربوط به جیگ است ولی به دلیل بازیابی پایین منگنز که در روش جدایش میز لرزان برابر ۵۲/۱٪ بوده و در مقایسه با روش جیگ با بازیابی منگنز ۷۷/۴٪ بسیار کمتر است، اندیس انتخابی بدست آمده برای روش میز لرزان از مقدار کمتری (۱/۱۱ در مقایسه با ۲/۱) برخوردار است. بنابراین کنسانتره به دست آمده با استفاده از جیگ در مقایسه با میز لرزان دارای بازدهی جدایش کمتر (۳۲/۲ در مقایسه با ۴۰/۷۶) و اندیس انتخابی بالاتری است.

جدول ۷: نتایج به دست آمده از جدایش به روش جیگ در فراکسیون‌های ابعادی مختلف.

**Table 7: Results obtained from jigging separation method in different size fractions.**

اندیس انتخابی (SI)	بازدهی جدایش (SE)	بازیابی (%)		عیار (%)		بازیابی وزنی (%)	نوع محصول	ابعاد خوراک
		CaO	MnO	CaO	MnO			
۲/۱	۳۲/۲	۴۴/۸	۷۷/۴	۳۹/۴	۲۰	۵۰/۳	کنسانتره	۴۷۵۰+۹۵۰۰- میکرون
		۵۶/۲	۲۲/۶	۵۰/۲	۶/۲	۴۹/۷	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۴/۲	۱۳	۱۰۰	خوراک	
۲/۳	۳۱/۶۲	۴۵/۰۵	۶۵/۲	۴۹/۲	۲۳/۷	۴۰/۲	کنسانتره	۲۰۰۰+۴۷۵۰- میکرون
		۵۴/۹۵	۳۴/۸	۴۹/۴	۸/۵	۵۹/۸	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۳/۹	۱۴	۱۰۰	خوراک	
۱/۳۸	۲۷/۳	۴۰/۵۴	۵۶/۷	۴۸/۴۵	۲۲/۴	۳۶/۴	کنسانتره	۱۱۸۰+۲۰۰۰- میکرون
		۵۹/۴۵	۴۳/۳	۴۸/۶	۱۰/۳	۶۳/۶	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۳/۵	۱۳/۸	۱۰۰	خوراک	

جدول ۸: نتایج به دست آمده از جدایش به روش میز لرزان در فراکسیون‌های ابعادی مختلف.

Table 8: Results obtained from tabling separation in different size fractions.

اندیس انتخابی (SI)	بازدهی جدایش (SE)	بازیابی (%)		عیار (%)		بازیابی وزنی (%)	نوع محصول	ابعاد خوراک
		CaO	MnO	CaO	MnO			
۱/۳۶	۴۲/۶۹	۱۳/۶	۵۹/۶	۲۳/۸	۲۹/۲	۲۷/۴	کنسانتره	۱۱۸۰+۴۲۵- میکرون
		۳۸/۴۱	۳۰/۴	۵۰/۶	۱۱/۲	۳۶/۴	میانی	
		۴۷/۹۸	۱۰	۶۳/۵۵	۳/۷	۳۶/۲	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۷/۹۵	۱۲/۶	۱۰۰	خوراک	
۱/۱۱	۴۰/۷۶	۹/۵۵	۵۲/۱	۲۲/۷	۴۲/۸	۱۹/۴	کنسانتره	۴۲۵+۱۸۰- میکرون
		۳۷/۲۹	۲۸/۶	۴۹/۴	۱۳/۱	۳۴/۸	میانی	
		۵۳/۱۶	۱۹/۳	۵۳/۵	۶/۷	۴۵/۸	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۶/۱	۱۵/۹	۱۰۰	خوراک	
۱/۰۹	۲۶/۸۳	۸/۰۲	۴۱/۱	۲۱/۵	۴۷/۸	۱۵/۳	کنسانتره	۱۸۰+۷۵- میکرون
		۴۷/۰۴	۳۷	۴۵/۶	۱۵/۶	۴۲/۳	میانی	
		۴۴/۹۴	۲۱/۹	۴۳/۴۵	۹/۲	۴۲/۴	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۱	۲۰/۷	۱۰۰	خوراک	
۰/۶۲	۲۶/۲۱	۵/۳	۳۲/۲	۲۰/۸	۵۷/۶	۱۰/۴	کنسانتره	۷۵- میکرون
		۴۹/۳۵	۳۸/۴	۴۷/۶	۱۶/۹	۴۲/۳	میانی	
		۴۵/۳۵	۲۹/۴	۳۹/۱۱	۱۱/۶	۴۷/۳	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۰/۸	۱۹/۸	۱۰۰	خوراک	

### ۳-۳- جدایش به روش مغناطیسی

نمونه معرف بعد از سنگ شکنی تا ابعاد زیر ۱۰ میلی متر و جدایش مواد زیر ۲ میلی متر با سرنده توسط جیگ مورد پرعیارسازی قرار گرفت. کنسانتره جیگ با مواد زیر ۲ میلی متر عبور کرده از سرنده مخلوط شده و توسط آسیای میله ای تا ابعاد زیر ۱۸۰ میکرون ( $d_{80}=180 \mu m$ ) خرد شد. سپس آزمایش های جدایش مغناطیسی بر روی نمونه به دست آمده در شدت میدان های مختلف انجام شد که نتایج به دست آمده در جدول ۹ آورده شده است. بیشترین عیار MnO در کنسانتره ۵۳/۵ درصد است که در شدت میدان ۱/۲ تسلا به دست می آید. با افزایش شدت میدان، با کاهش جزئی در عیار (۵۲/۱٪ و ۵۲/۶٪)، بازیابی MnO از ۵۲/۳٪ به ۶۰/۴٪ و ۶۴/۶٪ به ترتیب در شدت میدان های ۱/۵ و ۱/۷۷ تسلا افزایش می یابد. بهترین کنسانتره که دارای بیشترین مقدار بازدهی جدایش (۵۴/۱۶) و اندیس انتخابی (۴/۱) است، با عیار ۵۲/۶ درصد MnO و بازیابی ۶۴/۶ درصد در شدت میدان ۱/۷۷ تسلا به دست می آید.

جدول ۹: نتایج حاصل از جدایش به روش مغناطیسی.

Table 9: Magnetic separation results.

اندیس انتخابی (SI)	بازدهی جدایش (SE)	بازیابی (%)		عیار (%)		بازیابی وزنی (%)	نوع محصول	شدت میدان (تسلا)
		CaO	MnO	CaO	MnO			
۳/۵۷	۴۴/۲۵	۷/۹	۵۲/۳	۱۵/۹	۵۳/۵	۱۸/۱	کنسانتره	۱/۲
		۹۲/۱	۴۷/۷	۴۰/۹	۱۰/۸	۸۱/۹	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۳۶/۴	۱۸/۵	۱۰۰	خوراک	
۳/۸۱	۵۰/۳۷	۹/۵	۶۰/۴	۱۶/۶	۵۲/۱	۲۱/۶	کنسانتره	۱/۵
		۹۰/۵	۳۹/۶	۴۳/۵	۹/۴	۷۸/۴	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۳۷/۷	۱۸/۶	۱۰۰	خوراک	
۴/۱۰	۵۴/۱۶	۹/۸	۶۴/۶	۱۶/۲	۵۲/۶	۲۲/۶	کنسانتره	۱/۷۷
		۹۰/۲	۳۵/۴	۴۳/۵	۸/۴	۷۷/۴	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۳۷/۳	۱۸/۴	۱۰۰	خوراک	

### ۳-۴- جدایش به روش فلوتاسیون

بعد از آسیا کردن نمونه ها تا زیر ۱۵۰ میکرون، آزمایش های فلوتاسیون مکانیکی در pH های مختلف، با استفاده از انواع کلکتورهای آنیونی و کاتیونی در غلظت های مختلف و در حضور انواع مواد شیمیایی به عنوان بازداشت

کننده و فعال کننده انجام شد. پس از آنالیز شیمیایی نمونه‌های کنسانتره و باطله بدست آمده از آزمایش‌های مختلف، آزمایش‌های بهینه و شرایط آنها براساس عیار و بازیابی انتخاب شدند. شرایط بهینه به دست آمده در جدول ۱۰ آورده شده است. نتایج بهینه به دست آمده از آزمایش‌های فلوتاسیون با استفاده از کلکتورهای آنیونی و کاتیونی نیز در جدول ۱۱ آورده شده است. کنسانتره بدست آمده از هر دو روش دارای عیار یکسانی (۲۲/۷٪) بوده اما بازیابی (۷۷/۴ در مقایسه با ۶۶/۸٪)، بازدهی جدایش (۳۶/۵ در مقایسه با ۳۰/۹) و اندیس انتخابی (۲/۳۴ در مقایسه با ۲/۱۷) در فلوتاسیون کاتیونی بالاتر از نوع آنیونی است. این نشان می‌دهد در فلوتاسیون پیرولولزیت از کانی گانک کلسیت، کلکتورهای کاتیونی می‌توانند انتخابی‌تر از انواع آنیونی عمل کنند.

جدول ۱۰: شرایط بهینه مورد استفاده در آزمایش‌های فلوتاسیون.

Table 10: Optimal conditions used in the flotation experiments.

درصد جامد	pH	مواد شیمیایی						نوع فلوتاسیون
		فعال کننده		بازدداشت کننده		کلکتور		
		غلظت (g/t)	نوع	غلظت (g/t)	نوع	غلظت (g/t)	نوع	
۳۰	۷/۵	-	-	۱۵۰۰	کربنات سدیم	۲۰۰۰	دودسیل آمین	کاتیونی
۳۰	۹	۱۰۰۰	سولفات مس	-	-	۵۷۰۰	اسید اولئیک	آنیونی

جدول ۱۱: مقایسه نتایج بهینه به دست آمده از آزمایش‌های فلوتاسیون آنیونی و کاتیونی.

Table 11: Comparison of optimal results obtained from anionic and cationic flotation experiments.

اندیس انتخابی (SI)	بازدهی جدایش (SE)	بازیابی (%)		عیار (%)		بازیابی وزنی (%)	نوع محصول	نوع روش
		CaO	MnO	CaO	MnO			
۲/۱۷	۳۰/۹	۳۴/۸	۶۶/۸	۳۷	۲۲/۷	۴۱/۲	کنسانتره	فلوتاسیون آنیونی
		۷۰/۲	۳۳/۲	۵۲/۳	۸	۵۸/۸	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۳/۸	۱۴	۱۰۰	خوراک	
۲/۳۴	۳۶/۵	۳۸/۴	۷۷/۴	۳۶/۶	۲۲/۷	۴۷/۰	کنسانتره	فلوتاسیون کاتیونی
		۶۱/۴	۲۲/۶	۵۱/۹	۵/۹	۵۲/۹	باطله	
		۱۰۰	۱۰۰	۴۴/۷	۱۳/۸	۱۰۰	خوراک	



### ۳-۵- جدایش با ترکیب روش‌های مختلف

هیچ یک از روش‌های مورد استفاده به تنهایی قادر به تولید کنسانتره پیرولوژیت با عیار و بازیابی مناسب نیستند. در بین روش‌های ثقلی مورد استفاده، عیار کنسانتره بدست آمده از میز لرزان به صورت قابل توجهی بالاتر از جیگ است ولی بازیابی آن پایین است. روش مغناطیسی شدت بالا دارای بالاترین عیار کنسانتره و بازدهی جدایش است، اما بازیابی آن از روش‌های فلوتاسیون و روش ثقلی جیگ کمتر است. بنابراین برای دستیابی به کنسانتره مناسب از نظر عیار و بازیابی، ترکیب روش‌های مختلف شامل میز لرزان با فلوتاسیون کاتیونی، جیگ با فلوتاسیون کاتیونی و آنیونی، دو مرحله میز لرزان، جیگ با مغناطیسی شدت بالا و جیگ با میز لرزان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از ترکیب روش‌های مختلف در جدول ۱۲ نشان داده شده است. مطابق نتایج بدست آمده، بالاترین بازیابی منگنز در کنسانتره و کارایی جدایش که به ترتیب برابر با ۷۱/۵٪ و ۵۶/۱٪ است که از ترکیب میز لرزان با فلوتاسیون کاتیونی بدست آمده است. عیار کنسانتره بدست آمده از این روش را نیز می‌توان با یک مرحله شستشوی مجدد (کلینر)، افزایش داد. بالاترین عیار کنسانتره نیز از ترکیب روش جیگ و جدایش مغناطیسی شدت بالا و برابر ۵۲/۶٪ بدست آمده است. در این روش کارایی جدایش و بازیابی منگنز در کنسانتره به ترتیب ۵۴/۱۶٪ و ۵۶/۶٪ بدست آمد که در حد قابل قبول و مطلوبی است. استفاده از ترکیب جیگ با میز لرزان نیز می‌تواند به کارایی جدایش و بازیابی مطلوبی دست پیدا کند. این کارایی جدایش و بازیابی منگنز در کنسانتره که به ترتیب برابر ۵۰/۸٪ و ۶۱/۳٪ بوده که بالاتر از روش جیگ-مغناطیسی است. استفاده از دو مرحله میز لرزان به تنهایی نتوانسته به جدایش مطلوب و عیار و بازیابی مناسب منگنز در کنسانتره دست یابد. در این روش بازیابی منگنز در کنسانتره و کارایی جدایش به ترتیب ۱۷٪ و ۱۳/۲٪ بوده است.

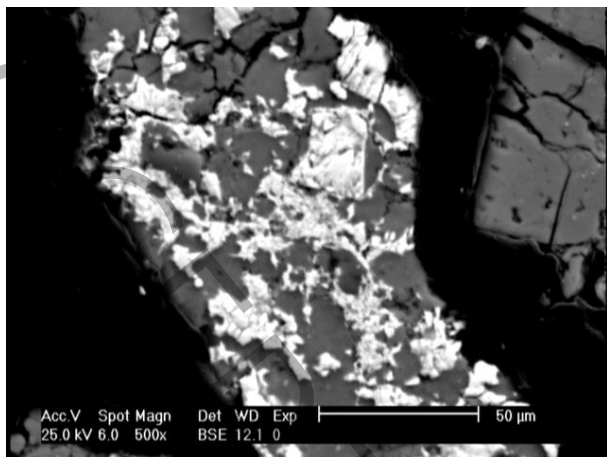
### ۴- بحث

مطالعات میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که پیرولوژیت موجود در این کانسنگ از نظر بافت و ابعاد بر دو نوع است (شکل ۴). نوع اول ذرات درشت پیرولوژیت با ابعاد ۵۰-۵۰۰  $\mu\text{m}$  که قفل‌شدگی ساده‌ای با کلسیت به عنوان گانگ اصلی دارند که درجه آزادی آنها ۱۸۰ میکرون تعیین شده است. نوع دیگر پیرولوژیتی که دارای بافت پیچیده و قفل‌شدگی شدید که با ابعاد زیر ۲۵ میکرون در داخل کانی‌های گانگ انتشار یافته‌اند [۱۱].

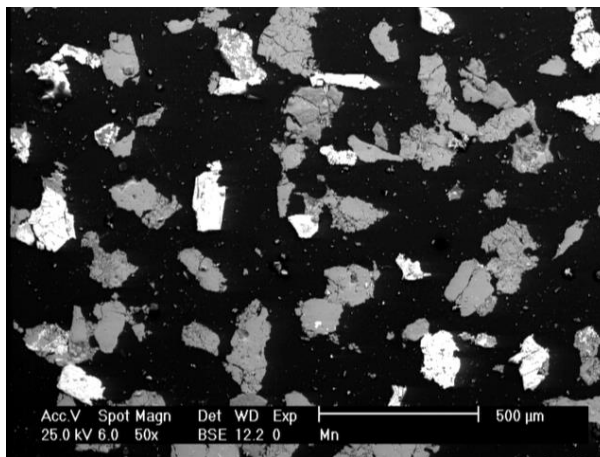
**Table 12: Comparison of grade, recovery and separation efficiency obtained from the combination of different beneficiation methods.**

جدول ۱۲: مقایسه بین عیار، بازیابی و کارایی جدایش بدست آمده از ترکیب روش‌های مختلف پرعیار سازی.

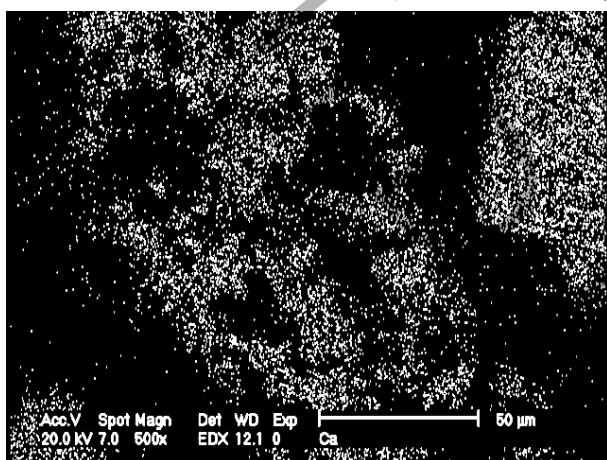
روش مورد استفاده	نوع و غلظت مواد مصرفی (g/t)	نوع محصول	بازیابی وزنی (%)	عیار MnO (%)	بازیابی (%)	SE (%)
میز لرزان و فلوتاسیون کاتیونی (جدایش با میز $150-300 \mu m$ آسیای مجدد کنسانتره و اختلاط آن با $150 \mu m$ - اولیه، فلوتاسیون)	کلکتور: دودسیل آمین ( $2000 \text{ g/t}$ ) بازداشت کننده: کربنات سدیم ( $1500 \text{ g/t}$ )	باطله میز	۴۱/۸	۳/۶	۱۱/۰	۵۶/۱
		کنسانتره میز	۵۸/۲	۲۱/۱	۸۹/۰	
		کنسانتره فلوتاسیون	۲۴/۷	۳۹/۹	۷۱/۴	
		باطله فلوتاسیون	۳۳/۵	۷/۳	۱۷/۶	
		خوراک	۱۰۰	۱۳/۸	۱۰۰	
جیگ و فلوتاسیون کاتیونی (جدایش $2-10 \text{ mm}$ با جیگ، خردایش مخلوط کنسانتره با مواد $2 \text{ mm}$ - تا $150 \mu m$ ، فلوتاسیون)	کلکتور: آرماک C ( $1000 \text{ g/t}$ ) بازداشت کننده: سیلیکات سدیم ( $1500 \text{ g/t}$ )	باطله جیگ	۳۴/۸	۵/۱	۱۲/۸	۳۴/۴
		کنسانتره جیگ	۶۵/۲	۱۸/۵	۸۷/۲	
		کنسانتره فلوتاسیون	۱۹/۴	۳۴/۱	۵۴/۸	
		باطله فلوتاسیون	۴۵/۸	۱۱/۹	۳۲/۴	
		خوراک	۱۰۰	۱۴	۱۰۰	
جیگ و فلوتاسیون آنیونی (جدایش $2-10 \text{ mm}$ با جیگ، خردایش مخلوط کنسانتره با مواد $2 \text{ mm}$ - تا $150 \mu m$ ، فلوتاسیون)	کلکتور: اسید اولئیک ( $5700 \text{ g/t}$ ) فعال کننده: سولفات مس (g/t) (۱۰۰۰)	باطله جیگ	۳۴/۸	۵/۱	۱۲/۸	۳۴/۰
		کنسانتره جیگ	۶۵/۲	۱۸/۵	۸۷/۲	
		کنسانتره فلوتاسیون	۲۳/۵	۳۰/۴	۴۷/۴	
		باطله فلوتاسیون	۴۳/۷	۱۲/۶	۳۹/۸	
		خوراک	۱۰۰	۱۳/۸	۱۰۰	
دو مرحله میز لرزان	(خردایش نمونه تا ابعاد زیر $150 \mu m$ ، جدایش با میز با شیب بالا، جدایش محصول میانی در میز مرحله دوم)	باطله میز	۷۱	۸/۴	۳۷	۱۳/۲
		میانی میز	۱۸	۱۹/۳	۱۸	
		کنسانتره میز	۱۱	۶۱/۷	۴۲	
		کنسانتره میز	۹	۳۱	۱۷	
		باطله میز	۹	۵/۹	۴	
		خوراک	۱۰۰	۱۴	۱۰۰	
سردن، جیگ و مغناطیسی شدت بالا	بعد از دانه بندی، مواد ۲ تا ۱۰ میلی متر به عنوان خوراک جیگ و مواد زیر ۲ میلی متر با کنسانتره جیگ مخلوط شده و بعد از آسیای میله ای به عنوان خوراک جداکننده مغناطیسی استفاده شد.	$10+2$ - میلی متر	۷۳	۱۳/۲	۶۹/۸	۵۴/۱۶
		۲ - میلی متر	۲۷	۱۵/۵	۳۰/۲	
		باطله جیگ	۳۴/۸	۵/۱	۱۲/۸	
		کنسانتره جیگ	۳۸/۲	۲۰/۶	۵۷/۰	
		کنسانتره مغناطیسی	۱۴/۹	۵۲/۶	۵۶/۶	
		باطله مغناطیسی	۵۰/۳	۸/۴	۳۰/۶	
		خوراک	۱۰۰	۱۳/۸	۱۰۰	
سردن، جیگ و میز لرزان	بعد از دانه بندی، مواد ۲ تا ۱۰ میلی متر به عنوان خوراک جیگ و مواد زیر ۲ میلی متر با کنسانتره جیگ مخلوط شده و بعد از آسیای میله ای و نرمه گیر به عنوان خوراک میز استفاده شد.	$10+2$ - میلی متر	۷۳	۱۳/۲	۶۹/۸	۵۰/۸
		۲ - میلی متر	۲۷	۱۵/۵	۳۰/۲	
		باطله جیگ	۳۴/۸	۵/۱	۱۲/۸	
		کنسانتره جیگ	۳۸/۲	۲۰/۶	۵۷/۰	
		نرمه قبل از میز	۴/۸	۲۱/۹	۷/۶	
		کنسانتره میز	۱۹/۱	۴۴/۳	۶۱/۳	
		باطله میز	۴۱/۳	۶/۱	۱۸/۳	



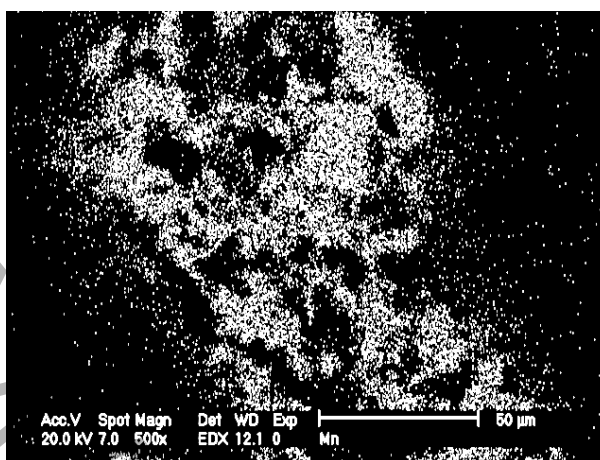
ب



الف



د



ج

شکل ۴: انواع پیرولوویت از نظر ابعاد و بافت در نمونه کانسنگ مورد مطالعه بر اساس مطالعات میکروسکوپ الکترونی. الف: پیرولوویت‌های (ذرات روشن) آزاد و درگیر با کلسیت. ب: پراکندگی پیرولوویت‌های دانه ریز در داخل کانی کلسیت. ج: نقشه توزیع منگنز در تصویر ب که نشان دهنده پیرولوویت بودن بخش‌های روشن است. د: نقشه توزیع کلسیم در تصویر ب که نشان دهنده کلسیت بودن بخش‌های خاکستری است.

**Figure 4: Types of pyrolusite based on size and texture in the studied ore sample by scanning electron microscopy. A: Liberated pyrolusite (bright particles) and interlocked with calcite. B: Disseminated fine pyrolusites inside the calcite mineral. C: X-ray mapping of Mn in Fig. B shows that the bright parts are pyrolusite. D: X-ray mapping of Ca in Fig. B shows that the gray parts are calcite.**

بیشتر ذخایر منگنز جزو کانسارهای عیار پایین هستند که ترکیب شیمیایی پیچیده‌ای داشته و کانی منگنز به صورت دانه ریز و پراکنده در داخل آنها وجود دارد [۱۳]. به دلیل پایین بودن عیار منگنز در اکثر کانسارهای

شناسایی شده در ایران و جهان، بکارگیری روش‌های مناسب پرعیارسازی برای تغلیظ سنگ استخراج شده لازم و ضروری است. با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی کانه‌های منگنز و باطله‌های همراه و همچنین نوع تجمع آنها در کانسار، روش‌های مختلفی در پرعیارسازی سنگ‌های منگنزدار کاربرد دارند. از جمله روش‌های رایج در این زمینه جدایش ثقلی، مغناطیسی و فلوتاسیون هستند. با توجه به وزن مخصوص نسبتاً بالای (بالتر از ۴) کانه‌های منگنز و تفاوت بارز آنها با کانی‌های همراه در صورتی که میزان آزاد شدگی و ابعاد دانه‌های کانی بارزش و باطله به گونه‌ای باشد که در محدوده‌ی کار دستگاه‌های جدا کننده ثقلی قرار گیرند، می‌توان بین ۸۰-۵۰٪ سنگ ورودی را پرعیار کرد. از طرفی میزان تأثیرپذیری مغناطیسی کانی‌های مختلف تشکیل دهنده کانسار، نشان می‌دهد که اکثر کانی‌های اکسیده منگنز از قبیل پیرولوزیت در خانواده کانی‌های پارامیتیک قرار می‌گیرند. اگرچه این کانی‌ها دارای تأثیرپذیری مغناطیسی نسبتاً ضعیفی هستند اما از سوی دیگر کانی‌هایی نظیر سیلیس و کلسیت به عنوان کانی گانک جزو کانی‌های دیامیتیک هستند. با این وجود روش جداسازی مغناطیسی معمولاً به تنهایی کارآیی لازم را در مورد سنگ منگنز نداشته و از طرفی روشی پرهزینه محسوب می‌شود. بنابراین اغلب به عنوان روش تکمیل کننده بخش جدایش ثقلی و یا حتی فلوتاسیون می‌تواند بکار گرفته شود که باعث افزایش قابل توجهی در عیار کنسانتره خواهد شد [۳].

فلوتاسیون به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها برای پرعیارسازی کانی‌های منگنز محسوب می‌شود زیرا در این ذخایر درجه آزادی کانی بارزش پایین است. دلیل دیگری که بکارگیری روش فلوتاسیون را در مورد کانی‌های منگنزدار توجیه‌پذیر کرده است، ایجاد نرمه زیاد در هنگام استخراج و فرآوری این کانی‌هاست. نرمه‌گیری در اکثر موارد باعث افزایش عیار منگنز در خوراک اولیه فلوتاسیون نیز خواهد شد [۳]. علاوه بر آن، فلوتاسیون روشی کاربردی، دارای عملیاتی ساده، اقتصادی و با بازدهی بالاست و این امر می‌تواند آنرا به عنوان بخش مهمی از فرآیند پرعیارسازی مطرح کند [۱۳]. در عین حال، فلوتاسیون کانی‌های اکسیده به راحتی صورت نمی‌گیرد و اغلب یافتن کلکتور مناسب برای این کانی‌ها و یا تعیین شرایط بهینه با مشکلاتی همراه بوده است.

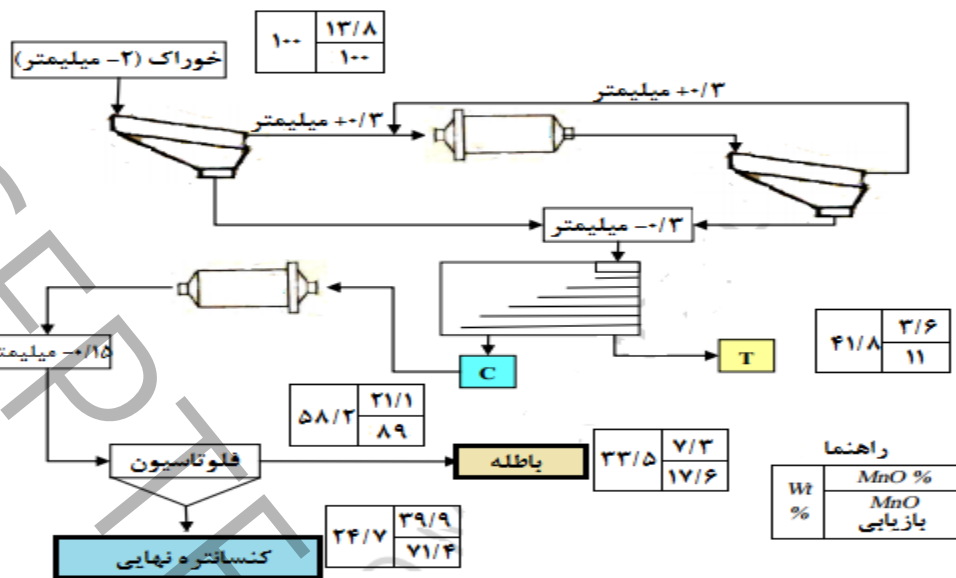
در جدایش به روش جیگ که نیازی به خردایش تا دستیابی به درجه آزادی نیست، بخش عمده هر دو نوع پیرولوزیت به بخش کنسانتره منتقل می‌شود و به همین دلیل این روش از بازیابی بالای منگنز برخوردار است. بنابراین اهمیت جدایش توسط جیگ در این است که می‌توان حدود ۳۵ درصد از خوراک ورودی را به عنوان باطله نهایی از مدار فرآوری خارج کرد. اما در جدایش به روش میز لرزان که کانسنگ بیشتر مورد خردایش قرار می‌گیرد، بخش زیادی از پیرولوزیت‌های دانه ریز (مربوط به هر دو نوع پیرولوزیت) به باطله منتقل شده و منجر به کاهش بازیابی در این روش می‌شود. هرچند که در این روش کنسانتره با عیار مناسب به دست می‌آید.

بیشترین عیار منگنز در کنسانتره در جدایش به روش مغناطیسی شدت بالا حاصل شده است. در شدت میدان های پایین بازیابی منگنز کم است ولی با افزایش شدت میدان، با افت ناچیز در عیار کنسانتره، بازیابی منگنز قابل قبول (حدود ۶۵ درصد) است. با توجه به خواص پارامغناطیسی پیرولوژیت و دیامغناطیسی کلسیت، به نظر می‌رسد که در جدایش مغناطیسی بیشتر ذرات آزاد پیرولوژیت به کنسانتره منتقل شده و باعث افزایش عیار منگنز می‌شوند.

با توجه به خواص سطحی مشابه در کانی‌های پیرولوژیت و کلسیت، دستیابی به کنسانتره نهایی تنها به روش فلوتاسیون امکان پذیر نیست. در فلوتاسیون آنیونی با توجه به شیمیایی بودن مکانیزم جذب کلکتور در سطح کانی ها این مسئله مشکل تر نیز می باشد. اما در فلوتاسیون کاتیونی به دلیل اختلاف در میزان بار سطحی کانی ها و جذب الکترواستاتیکی کلکتور می توان به یک کنسانتره با بازیابی حدود ۸۰ درصد دست یافت. با این حال، تنها به روش فلوتاسیون دستیابی به کنسانتره نهایی پیرولوژیت میسر نیست.

بنابراین، با توجه به ویژگی‌های کانی شناسی پیرولوژیت در کانسنگ مورد مطالعه و نیز مشابه بودن خواص سطحی آن با کلسیت به عنوان کانی گانگ غالب، هیچ یک از روش های فوق به تنهایی قادر به تولید کنسانتره نهایی پیرولوژیت نخواهند بود. در نتیجه استفاده از روش های ترکیبی اجتناب ناپذیر است. روش های ثقلی به عنوان روش هایی کم هزینه می توانند به منظور مرحله ی پیش تغلیظ مراحل بعدی و برای حذف بخش اعظمی از باطله بکار گرفته شوند. ترکیب این روش ها با یکدیگر و نیز با روش های مغناطیسی و فلوتاسیون مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده بر اساس شاخص کارایی جدایش (SE) مورد مقایسه قرار گرفت. این نتایج نشان می دهد که ترکیب روش های ثقلی با فلوتاسیون کاتیونی (شکل ۵) و جدایش مغناطیسی (شکل ۶) می توانند جدایش مطلوبی از پیرولوژیت را به همراه داشته باشند. هرچند مقدار کارایی جدایش در ترکیب ثقلی-فلوتاسیون کاتیونی بیشتر از ترکیب ثقلی-مغناطیسی است و این ناشی از بازیابی بالا در این روش است ولی در صورتی که کنسانتره با عیار بالا مورد توجه باشد، ترکیب دوم نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

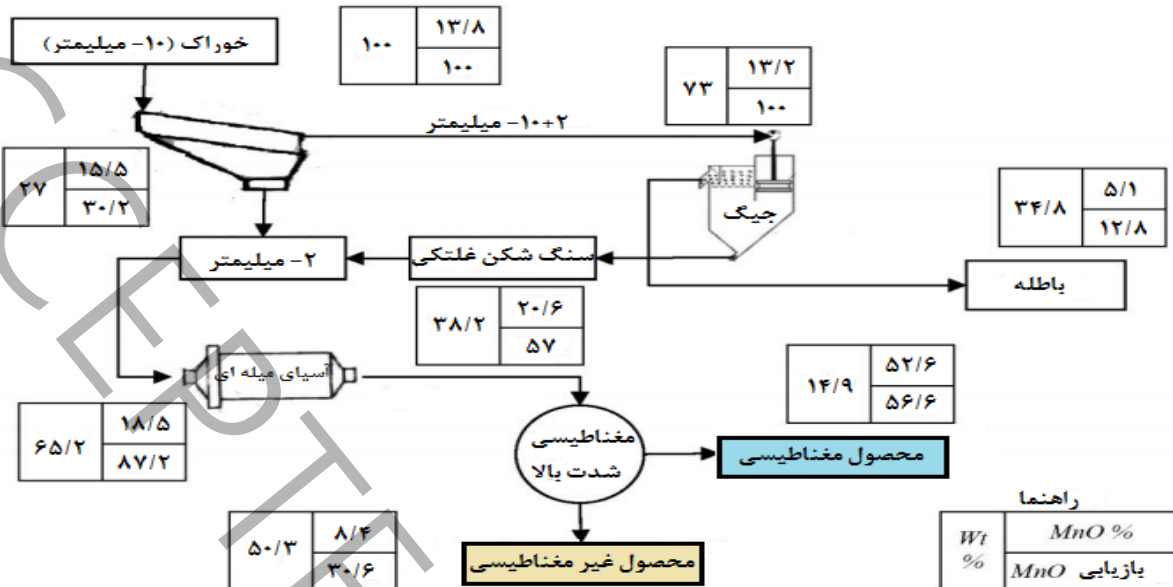
در ترکیب اول که فلوشیت آن در شکل ۵ نشان داده شده است؛ بعد از خردایش نمونه ی کانسنگ تا ابعاد ۳۰۰- میکرون با یک آسیای گلوله‌ای، با استفاده از میز لرزان عملیات پیش تغلیظ انجام شده است. سپس کنسانتره به دست آمده از میز تا ابعاد زیر ۱۵۰ میکرون آسیا شده و بعد از نرمه گیری به عنوان خوراک فلوتاسیون مورد استفاده قرار گرفته است. با استفاده از کربنات سدیم به عنوان بازداشت کننده کلسیت و کلکتور دودسیل آمین (DDA) کنسانتره‌ای با عیار حدود ۴۰ درصد و بازیابی ۷۱/۵ به دست می آید. البته در صورت لزوم می توان با شستشوی کنسانتره مرحله رافر به کنسانتره با عیار بیشتر نیز دست پیدا کرد.



شکل ۵: فلوشیت ترکیب روش ثقلی (میز لرزان) و فلوتاسیون کاتیونی.

Figure 5: Flowsheet of combination of gravity method (tabling) and cationic flotation.

ترکیب دوم، روش ترکیبی جیگ و مغناطیسی شدت بالاست که فلوشیت آن در شکل ۶ نشان داده شده است. با استفاده از این ترکیب، بالاترین عیار منگنز در کنسانتره حاصل می شود. البته کارایی جدایش هم در این روش از سایر روش های ترکیبی به استثنای روش ثقلی- فلوتاسیون کاتیونی بالاتر است. در این ترکیب، پس از سرند کردن خوراک اولیه، یک مرحله پیش تغلیظ توسط جیگ انجام می شود. پس از مرحله پیش تغلیظ عیار خوراک ورودی به ۲۰/۸ درصد افزایش یافته و بخش زیادی از باطله در این مرحله حذف می شود. پس از عملیات خردایش و رساندن ابعاد به  $d_{80} = 180 \mu m$  از روش مغناطیسی شدت بالا به عنوان مرحله اصلی تغلیظ استفاده می شود.



شکل ۶: فلوشیت ترکیب روش ثقلی (جیگ) و مغناطیسی تر شدت بالا.

**Figure 6: Flowsheet of combination of gravity (jig) and high intensity wet magnetic method.**

از نظر مقدار کارایی جدایش، ترکیب اول در اولویت است ولی چنانچه کنسانتره با عیار بالاتر مورد تقاضای بازار باشد، ترکیب دوم در اولویت خواهد بود. البته ممکن است که تجهیزات پرهزینه جدایش مغناطیسی تر شدت بالا استفاده از ترکیب دوم را با محدودیت مواجه سازد. بنابراین در عمل انتخاب گزینه مناسب به عوامل مختلفی از قبیل شرایط اقتصادی، وضعیت بازار و شرایط تکنولوژیکی بستگی دارد که مستلزم بررسی های فنی و اقتصادی دقیق تر است.

## ۵- نتیجه گیری

- در میان روش های ثقلی مورد استفاده برای پرعیار سازی کانسنگ منگنز، میز لرزان در مقایسه با جیگ، به عیار ۴۲/۸٪ منگنز در کنسانتره در مقایسه با ۲۰٪ و در عوض بازیابی کمتر آن منجر شده است.
- در بین همه ی روش های مورد استفاده، روش فلوتاسیون کاتیونی با کلکتور دودسیل آمین، دارای بالاترین بازیابی منگنز در کنسانتره (۷۷/۴٪) و اندیس انتخابی (۲۲/۳۴٪) بوده است.

- روش مغناطیسی شدت بالا توانسته به کنسانتره‌ای با بالاترین عیار منگنز (۵/۳۳٪) و مورد قبول بازار دست پیدا کند. همچنین این روش دارای بالاترین کارایی جدایش (۱۶/۵۴٪) در بین تمام روش‌های پرعیار سازی منگنز است.
- در بین روش‌های ترکیبی مورد استفاده، بالاترین بازیابی منگنز در کنسانتره و کارایی جدایش که به ترتیب برابر با ۷۱/۵٪ و ۵۶/۱٪ بوده از ترکیب میز لرزان با فلوتاسیون کاتیونی بدست آمده است.
- در روش ترکیبی میز لرزان - فلوتاسیون کاتیونی، با استفاده از کربنات سدیم به عنوان بازداشت کننده ی کلسیت و کلکتور DDA کنسانتره‌ای با عیار ۳۹/۹٪ بدست آمد که با یک مرحله شستشوی مجدد می توان آنرا بهبود بخشید و به حد مطلوب رساند.
- بالاترین عیار کنسانتره نیز از ترکیب روش جیگ و جدایش مغناطیسی شدت بالا و برابر ۵۲/۶٪ بدست آمده است که البته روشی هزینه‌بر است.
- در میان فلوشیت‌های توسعه یافته در این تحقیق جهت پرعیار سازی منگنز، اگرچه عیار کنسانتره در روش ثقلی - مغناطیسی شدت بالا بیشتر بوده است اما به علت هزینه بر بودن روش مغناطیسی شدت بالا و پایین بودن بازیابی آن، استفاده از روش ترکیبی ثقلی - فلوتاسیون کاتیونی برای پرعیار سازی کانسنگ منگنز کم عیار مورد مطالعه مناسب تر است.



- [1] Mehdilo, A., Irannajad, M., Bazdid, B., 2013. "Separation of pyrolusite from calcite by anionic flotation method", *Journal of Separation Science and Engineering*, 9(1), June, pp. 69-81.
- [2] Rehman, W. U., Rehman, A. U., Khan, F., Muhammad, A., Younas, M., 2020. "Studies on Beneficiation of Manganese Ore through High Intensity Magnetic Separator", *Advances in Sciences and Engineering*. 12(1), May, pp. 21-27.
- [3] Fan, D., Yang, P., 1999. "Introduction to and classification of manganese deposits of China", *Ore Geology Reviews*, 15(1-3), April, pp.1-13.
- [4] Lasheen, T. A., el-hazek, M. N., Helal, A. S., El-nagar, W., 2009. "Recovery of manganese using molasses as reductant in nitric acid solution", *International Journal of Mineral Processing*, 92(3-4), June, pp. 109-114.
- [5] Elliott, R., Barati, M., 2020. "A review of the beneficiation of low-grade manganese ores by magnetic separation", *A review of the beneficiation of low-grade manganese ores by magnetic separation*, 59(1), Jan, pp. 1-16.
- [6] Mehdilo, A., Irannajad, M., Hojjati-rad, M. R., 2013. "Characterization and beneficiation of iranian low-grade manganese ore", *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 49(2), May, pp. 725-741.
- [7] Zhang, W., Cheng, C. Y., 2007. "Manganese Metallurgy Review, Part I: Leaching of Ores/Secondary Materials and Recovery of Electrolytic/Chemical Manganese Dioxide". *Hydrometallurgy*, 89(1), May, pp. 137-159.
- [8] Tukaram bai, M., Srivani, P., Noothana, P., Nageswara rao, V., 2019. "Beneficiation of Manganese Ore Using Froth Flotation Technique", *Materials today: proceeding*, 18(7), June, pp. 2279-2287.
- [9] Donald Parrent, M., 2012. "Separation of Pyrolusite & Hematite by Froth Flotation", *University of Alberta*.
- [10] Teng, F., Luo, Sh., Kang, X., Liu, Y., Shen, H., Ye, J., Chang, L., Zhai, Y., Dai, Y., 2019. "Preparation of manganese dioxide from low-grade pyrolusite and its electrochemical performance for supercapacitors". *Ceramics International*, 45 (17), May, pp. 21457-21466.
- [11] Mehdilo, A., Irannajad, M., 2014. "Evaluation of Pyrolusite Flotation Behavior Using a Cationic Collector". *Journal of Mining Science*, 50 (5), June, pp. 982-993.

- [12] Rahimi, Sh., Irannajad, M., Mehdilo, A., 1394. "Selection of flotation chemicals for separation of pyrolusite from calcite", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 3(34), May, pp. 61-71. (in Persian).
- [13] Mishra, P., Mohapatra, B., Mahanta, K., 2009. "Upgradation of Low-Grade Siliceous Manganese Ore from Bonai-Keonjhar Belt, Orissa", *IndiaMinerals & Materials Characterization & Engineering*, 8(9), April, pp. 47-56.
- [14] Crothers, L. A., Macramé, J. F., 2006. "Manganese. in Industrial Minerals and Rocks", *SME*. pp. 631-637.
- [15] Zhou, F., Chen, T., Yan, Ch., Liang, H., Chen, T., Li, D., Wang, Q., 2015. "The flotation of low-grade manganese ore using a novel linoleate hydroxamic acid". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 466(1), May, pp. 1-9.
- [16] Sandag-Ochir, S., Tsedendamba, Z., Batkhuyag, O., 2021. "Beneficiation and Sulfuric Acid Leaching of Manganese Ore", *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resource*, 2, pp. 158-163.
- [17] Corathers, L. A., Machamer, J. F., 2006. "Manganese, in: Edited by Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker and Stanley T. Krukowski". *Industrial Minerals and Rocks*, pp. 631-637.
- [18] Sane, R., 2018. "Beneficiation and agglomeration of manganese ore fines (an area so important and yet so ignored)", *Mineral Processing and Technology International Conference*, 285(1), April, pp. 1-6.
- [19] Rahimi, Sh., Irannajad, M., Mehdilo, A., 2017. "Comparative studies of two cationic collectors in the flotation of pyrolusite and calcite", *International Journal of Mineral Processing*, 167(1), October, pp. 103-112.
- [20] Zhiyong, G., Wei, S., Yuehua, H., 2015. "New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model", *Minerals Engineering*, 79(1), May, pp. 54-61.
- [21] Mehdilo, A., Zarei, H., Irannajad, M., Arjmandfar, H., 2012. "Flotation of zinc oxide ore by cationic and mixed collectors", *Minerals Engineering*, 36-38(2), April, pp. 331-334.
- [22] Rahimi, Sh., Irannajad, M., Mehdilo, A., 2017. "Effects of sodium carbonate and calcium chloride on calcite depression in cationic flotation of pyrolusite". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 27.
- [23] Singh, V., Chakraborty, T., Tripathy, S. K., 2019. "A Review of Low-Grade Manganese Ore Upgradation Processes". *Mineral processing and extractive metallurgy review*, May, pp.1-28.

[24] Rahimi, Sh., Irannajad, M., Mehdilo, A., 1394. "Comparison of the effect of cationic collectors in the flotation of pyrolusite and calcite", 34th meeting and 2nd International Congress of Earth Sciences, 34. (in Persian).

[25] Hojjati-rad, M. R., Irannajad, M., 2011. "Mineral processing studies on Charagah Manganese deposit", M.Sc Thesis, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

[26] Irannajad, M., Salmani nuri, O., Allahkarami, E., 2018. "A new approach in separation process evaluation. Efficiency ratio and upgrading curves". *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 54(3), April, pp. 847–857.