بررسی عملکرد مواد شیمیایی گوناگون برای جایگزینی سیانور در مدار فلوتاسیون سرب و روی باما

سید مهدی نامگر
گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

عبدالرحیم فروتن
دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

علی اکبر عبدالله‌زاده *+
گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

چکیده: سیانور متداول‌ترین بازداشت کننده برای پیریت و اسفالریت در فلوتاسیون سرب است. سیانور با وجود این که بازداشت کننده ای قوی و مؤثر است ترکیبی بسیار سمی و کشنده می‌باشد و استفاده از آن سبب بروز آلودگی‌ها و مخاطرات جدی محیط زیستی می‌شود. در این پژوهش عملکرد سه ماده شیمیایی سدیم سولفید، سدیم متابی‌سولفیت و سدیم سولفیت به عنوان جایگزین سیانور در فلوتاسیون سرب کانسنگ سرب و روی ایرانکوه بررسی شد. با توجه به این که در کارخانه فرآوری باما فلوتاسیون تفریقی انجام می‌گیرد و باطله مدار سرب برای استحصال روی به مدار فلوتاسیون روی می‌رود، تأثیر ماده شیمیایی جایگزین سیانور بر فلوتاسیون روی نیز بررسی شد تا اثر منفی یا مثبت احتمالی آن بر فلوتاسیون روی نیز مشخص شود. پس از یافتن مقدار بهینه هر ماده شیمیایی و مقایسه عملکرد آن با سیانور، مشخص شد سدیم سولفیت می‌تواند جایگزین مناسبی برای سیانور باشد. در pH طبیعی خاک (۸٫۵) و سایر شرایط سلول‌های رافر کارخانه باما، با استفاده از ۶۰۰ گرم بر تن سولفیت سدیم به جای سیانور، بازیابی سرب نسبت به زمانی که از سیانور استفاده می‌شود ۲٫۵٪ افزایش یافته و بازیابی روی در کنسانتره سرب ۰٫۷ ٪ کم‌تر می‌شود، در مقابل بازیابی آهن ۱٫۲ ٪ افزایش و عیار سرب ۱٫۵ ٪ کاهش می‌یابد. در این شرایط سدیم سولفیت بر فلوتاسیون روی تأثیر مثبت گذاشته به طوری که موجب افزایش ۱٫۵ درصدی بازیابی و ۱٫۲ درصدی عیار روی نسبت به شرایط استفاده از سیانور می‌شود. اگر فلوتاسیون سرب با همین مقدار سدیم سولفیت و در pH= ۹٫۵ انجام شود عملکرد این ماده شیمیایی به طور کامل بهتر از عملکرد سیانور در pH طبیعی خاک می‌شود، به طوری که در این شرایط نسبت به شرایط فعلی کارخانه (استفاده از سیانور در pH طبیعی) افزون بر افزایش ۲٫۸ درصدی بازیابی سرب، عیار سرب نیز ۲ درصد افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فلوتاسیون؛ سیانور؛ سرب و روی، محیط زیست؛ کارخانه باما؛ سدیم سولفیت.

KEYWORDS: *Flotation; Cyanide; lead & zinc; Environment; Bama plant; Sodium sulphite.*

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: abdzad@kashanu.ac.ir

مقدمه

در فلوتاسیون کانسنگ‌های سرب و روی برای دستیابی به جدایش انتخابی و مؤثر، بازداشت پیریت و اسفالریت هنگام شناورسازی گالن ضروری است. سیانید (NaCN یا KCN) در حدود یک‌صد سال است که در فلوتاسیون کانی‌های فلزهای پایه برای بازداشت انتخابی تعدادی از سولفیدها (مانند پیریت، کالکوپیریت، اسفالریت، مارکازیت و غیره) مورد استفاده قرار می‌گیرد. اثر بازداشت کنندگی سیانور (یون سیانید) طبق نظر برخی از پژوهشگران به دلیل رقابت بین یون های سیانور و گزنتات بر روی سطح کانی است. در برخی از موارد، اثر بازداشت کنندگی سیانور به دلیل حذف یون های مس جذب شده بر روی سطح کانی است. در مورد پیریت، مکانیسم بازداشت پیشنهاد شده، شکل‌گیری فراورده‌های واکنش بین یون فریک و سطح پیریت و یون سیانور محلول است، که در حقیقت یک واکنش الکتروشیمیایی است [۱].

با وجود این‌که سیانور بازداشت کننده‌ای قوی و متداول است ترکیبی بسیار سمی و کشنده نیز می‌باشد و استفاده از آن سبب بروز مشکل‌ها و مخاطرات جدی زیست محیطی می‌شود [۲]. تاکنون پژوهش‌هایی برای جایگزینی سیانور در فلوتاسیون سرب و روی انجام شده است. اولین بار *جان میلر* برای یافتن جایگزین سیانور جهت بازداشت پیریت در فلوتاسیون گالن و کالکوپیریت، آزمایش‌های زیادی بر روی مواد شیمیایی گوناگون از جمله انواع سولفوکسی‌ها و سولفیدها انجام داد. در این پژوهش‌ها سدیم سولفیت به‌عنوان بهترین بازداشت کننده جایگزین سیانور شناخته شده است [۳]. درباره مکانیزم بازداشت پیریت توسط یون سولفیت نظرهای گوناگونی وجود دارد اما به طور کلی می‌توان گفت تا زمانی که دی گزنتوژن دلیل شناور شدن پیریت است، افزودنی‌هایی که خاصیت احیا کنندگی آن‌ها بیش‌تر از سامانه گزنتات ـ دی گزنتوژن است، می‌توانند سبب بازداشت پیریت شوند. مقدار متوسط پتانسیل استاندارد نیم سلول دی گزنتوژن ـ گزنتات حدود $-۰/۰۶V$ (توسط IUPAC [اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی]) تعیین شده است (معادله (۱)). در حالی که پتانسیل استاندارد سلول سولفات ـ سولفیت $-۰/۹۳\ V$ است (معادله (۲))؛ بنابراین یون سولفیت $\left(SO_3^{2-}\right)$ می‌تواند پیریت را بازداشت کند [۴ ، ۳].

$$X_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2X^- \qquad E^\circ = -۰/۰۶V \qquad (۱)$$

$$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^- \qquad (۲)$$

$$E^\circ = ۰/۹۳V$$

همچنین پتانسیل کاهش نیم سلول برای یون سولفید (S^{2-}) $-۰/۴۸$ ولت است (معادله (۳))، بنابر این یون سولفید نیز می‌تواند پیریت را بازداشت کند.

$$E^\circ = ۰/۴۸\,V \qquad (۳)$$

هویاک و *راگاوان* در ارتباط با جدایی پیریت از اسفالریت با استفاده از سولفیت سدیم پژوهش‌هایی به عمل آوردند. آن‌ها نشان دادند افزون بر اکسایش مستقیم سولفیت و تبدیل آن به سولفات، یک واکنش الکتروشیمیایی دیگر نیز دلیل ناپدید شدن سولفیت در سطح پیریت است به طوری که یون سولفیت با تشکیل ترکیب آبدوست $Fe_2(SO_4)_3.Fe(OH)_3$ نیز سبب بازداشت پیریت می‌شود [۵]. *منزی* و *همکاران* در ارتباط با یافتن جایگزین مناسب برای سیانور جهت بازداشت پیریت در فلوتاسیون کانی‌های مس، سرب و روی طرحی را اجرا کردند که در این طرح سدیم سولفید و سدیم سولفیت به عنوان جایگزین‌های مناسب برای سیانور شناخته شده‌اند [۶]. *راهنر* و *همکاران* طرح پایلوت استفاده از سدیم متابی‌سولفیت به جای سیانور را در مدار سرب هیلتون استرالیا اجرا کردند. یکی از انگیزه‌های اجرای این طرح افزایش میزان نقره در کنسانتره سرب با حذف سیانور بوده است [۷]. *گرانو* و *همکاران* پژوهش‌های گسترده‌ای در مورد تأثیر یون سولفیت بر گزنتات و فلوتاسیون گالن انجام دادند. آن‌ها دریافتند در زمان های کوتاه و در غلظت‌های پایین یون سولفیت، این یون تأثیری بر گزنتات نداشته و سبب تجزیه آن نمی‌شود [۹ ، ۸]. در کارخانه فراوری سرب و روی آکوچاکوا در پرو، بازداشت کننده سیانور با سدیم سولفید جایگزین شده که از نتیجه‌های این جایگزینی افزایش بازیابی نقره در کنسانتره سرب این کارخانه بوده است [۱]. *شن* و *فورناسیرو* نشان دادند با افزایش مقدار سولفیت سدیم هنگام فلوتاسیون اسفالریت، ابتدا بازیابی پیریت کاهش یافته و پیریت بازداشت می‌شود اما پس از آن با افزایش مقدار سدیم سولفیت بازیابی پیریت دوباره افزایش می‌یابد [۱۰]. *مگدالینوویچ* و *همکاران* برای حذف سیانور از فلوتاسیون سرب و روی، ماده شیمیایی SKIK را معرفی کرده و مدعی شده‌اند که این ماده شیمیایی می‌تواند به تنهایی جایگزین سیانور، کلکتور و سولفات روی در فلوتاسیون سرب و روی شود [۱۱]. *کواست* و *هوبارت* بازداشت اسفالریت در فلوتاسیون گالن، توسط سدیم متابی سولفیت را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند سدیم متابی سولفیت به تنهایی یا همراه با سولفات روی می‌تواند اسفالریت را هنگام

فلوتاسیون گالن کانسنگ بروکن هیل به خوبی بازداشت کند [۱۲]. تاکنون چندین مکانیسم برای بازداشت اسفالریت توسط یون سولفیت پیشنهاد شده است [۱۳ ، ۱۲] :

۱ـ یون سولفیت $\left(SO_3^{2-}\right)$ با عنصرهای سنگین فلزی فعال کننده اسفالریت مثل Cu، Au، Ag و چند عنصر دیگر کمپلکس تشکیل داده و از فعال شدن اسفالریت توسط این عنصرها جلوگیری می‌کند.

۲ـ تشکیل لایه آبدوست روی سولفیت بر سطح اسفالریت

در مدار فلوتاسیون کارخانه‌های فرآوری سرب و روی باما از سیانور به عنوان بازداشت کننده پیریت و اسفالریت، در فلوتاسیون سرب استفاده می‌شود. با توجه به قرار گرفتن مجتمع سرب و روی باما در مجاورت مناطق مسکونی و کشاورزی و همچنین نزدیکی به رودخانه زاینده رود، استفاده از مقدار چشمگیری سیانور در این مجتمع معدنی یک خطر جدی برای محیط زیست منطقه به حساب می‌آید. هدف از این پژوهش جایگزینی سیانور با ماده شیمیایی غیر سمی است که پیریت و اسفالریت را در فلوتاسیون سرب کانسنگ ایرانکوه به خوبی سیانور بازداشت کند و بر بازیابی سرب و روی تأثیر منفی نگذارد.

بخش تجربی

برای دستیابی به نمونه معرف جهت انجام پژوهش، نمونه‌برداری به مدت یک هفته، هر روز یک شیفت کاری و هر شیفت شش نوبت از خروجی آسیای میله‌ای کارخانه باما صورت گرفت؛ برای نزدیک بودن به شرایط صنعتی نمونه برداری از این محل انجام شد (مواد شیمیایی در کارخانه در آسیای گلوله ای که در مدار بسته قرار دارد افزوده می‌شوند و امکان نمونه برداری از آن برای انجام پژوهش وجود نداشت). در آنالیز شیمیایی نمونه با روش جذب اتمی عیار سرب ۰٫۸۶ ٪، عیار روی ۲٫۰۲ ٪ و عیار آهن ۵٫۷۸ ٪ گزارش شد. نتیجه‌های آنالیز XRF نمونه در جدول ۱ آورده شده است.

خردایش

دانه‌بندی نمونه جهت انجام آزمایش‌های فلوتاسیون همان دانه‌بندی خوراک سلول‌های رافر سرب کارخانه در نظر گرفته شد. به همین منظور نمونه‌هایی که از خروجی آسیای میله‌ای و ورودی سلول‌های رافر گرفته شده بود دانه بندی شد؛ d_{80} نمونه خروجی از آسیای میله‌ای و خوراک سلول‌های رافر به ترتیب ۱۴۵۰ و ۸۰ میکرون به دست آمد. پس از خردایش نمونه با آسیای میله‌ای آزمایشگاهی در مدت زمان‌های گوناگون، مشخص شد d_{80} نمونه خروجی از آسیای میله‌ای صنعتی پس از ۱۴ دقیقه خردایش در آزمایشگاه برابر با d_{80} خوراک سلول‌های رافر سرب کارخانه می‌شود.

آزمایش‌های فلوتاسیون

به منظور حذف سیانور از فلوتاسیون سرب و روی کانسنگ باما و جایگزینی آن با ماده شیمیایی مناسب، امکان جایگزینی با مواد شیمیایی سولفید سدیم (Na_2S)، سدیم متابی سولفیت ($Na_2S_2O_5$) و سدیم سولفیت(Na_2SO_3) به ترتیب بررسی شد تا نتیجه دلخواه به دست آمد. مقدار سیانور مصرفی در کارخانه بین ۵۰ تا ۷۰ گرم بر تن است، نخست چهار آزمایش فلوتاسیون در مقدارهای گوناگون سیانور با شرایط سلول‌های رافر سرب کارخانه باما انجام شد تا مقدار بهینه سیانور و بهترین عملکرد آن به صورت دقیق در آزمایشگاه مشخص شود؛ سپس با حفظ همان شرایط، آزمایش‌های فلوتاسیون به جای سیانور، با مواد شیمیایی جایگزین در مقدارهای گوناگون انجام شد. مقدارهای مورد استفاده با توجه به مطالعه‌های پیشین که در مقدمه آورده شد، آزمایش‌های مقدماتی انجام شده و همچنین با در نظر گرفتن نتیجه‌ها به دست آمده زمان انجام آزمایش‌ها انتخاب شده‌اند. آزمایش های انجام شده در این مرحله به طور خلاصه در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به این که آزمایش‌های فلوتاسیون در مرحله رافر انجام شده، مقدار بهینه سیانور یا هر ماده شیمیایی جایگزین آن، مقداری است که در آن بازیابی سرب بیش‌ترین و بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب کم‌ترین مقدار ممکن باشد. پس از به دست آمدن مقدار بهینه هر ماده شیمیایی عملکرد آن با مقدار بهینه سیانور مقایسه شده است. ماده شیمیایی می‌تواند جایگزین سیانور شود که عملکردی همانند آن داشته باشد، یعنی در مقدار بهینه‌اش بازیابی سرب را نسبت به سیانور کاهش ندهد و بتواند آهن و روی را به خوبی سیانور بازداشت کند. ابتدا عملکرد سدیم سولفید در مقدارهای گوناگون به عنوان جایگزین سیانور بررسی شد تا مقدار بهینه این ماده شیمیایی و عملکرد آن در این مقدار مشخص شود. سپس متابی سولفیت با مقدارهای گوناگون جایگزین سیانور شد، در ادامه با توجه به به دست نیامدن نتیجه دلخواه، عملکرد سدیم سولفیت به عنوان جایگزین مورد بررسی قرار گرفت. (جدول ۲)

با توجه به این که در کارخانه فرآوری باما روش فلوتاسیون تفریقی انجام می‌شود و باطله مدار فلوتاسیون سرب به مدار روی رفته و

جدول ۱ـ نتیجه‌های آنالیز XRF نمونه.

درصد وزنی(٪)	عنصر	درصد وزنی(٪)	عنصر
۰/۰۲۸	P_2O_5	۲۳/۵۷۳	CaO
۲۸/۸۴	L.O.I.	۱۶/۸۱۲	SiO_2
۲/۵۹۱	SO_3	۵/۲۰۱	Fe_2O_3
۲/۳۰۲	ZnO	۰/۲۹۷	Na_2O
۰/۶۹	PbO	۰/۹۲۵	K_2O
۰/۰۸۴	CuO	۱۱/۶۴۴	MgO
۱/۱۷۳	Ba	۴/۶۰۷	Al_2O_3
۰/۰۴۳	Sr	۱/۰۶۶	MnO
۰/۰۱۱	Zr	۰/۱۱۳	TiO_2

جدول ۲ـ آزمایش‌های انجام شده برای تعیین مواد شیمیایی جایگزین.

شماره آزمایش	نام بازداشت کننده	مقدار (گرم بر تن)
۱تا ۵	سیانور	صفر، ۳۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰
۶ تا ۹	سدیم سولفید	۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰
۱۰ تا ۱۳	سدیم متابی سولفیت	۱۰۰، ۴۰۰، ۷۰۰، ۱۰۰۰
۱۴ تا ۱۹	سدیم سولفیت	۵۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰، ۸۰۰

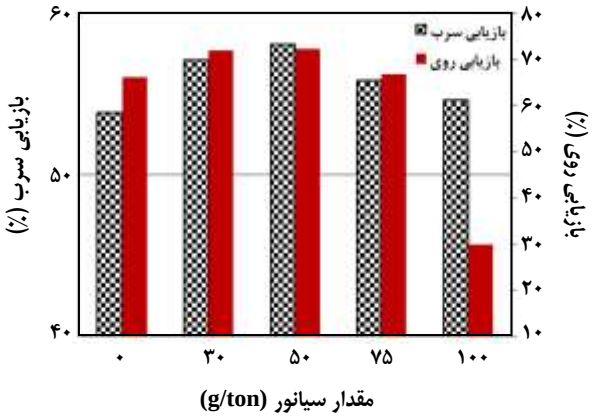
فلوتاسیون روی انجام می‌شود و با در نظر گرفتن این که بازداشت کننده مورد استفاده در هنگام جدایش سرب بر فلوتاسیون روی نیز می‌تواند تأثیر گذار باشد، در همه‌ی آزمایش‌ها نخست کف گیری سرب صورت گرفت، سپس با افزودن مواد شیمیایی لازم به باطله مرحله جدایش سرب، کف روی نیز استحصال شد. با این کار تأثیر منفی یا مثبت ماده جدید مورد استفاده بر فلوتاسیون روی نیز مشخص می‌شود.

آزمایش‌های فلوتاسیون در سلول ۲ لیتری و توسط ماشین فلوتاسیون مکانیکی دنور با دور همزن ۸۰۰ دور در دقیقه و با درصد جامد ۳۶ ٪ همانند درصد جامد سلول های رافر کارخانه انجام شد. نوع و مقدار مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها همان نوع و مقدار مورد استفاده در کارخانه فلوتاسیون باما بوده که در جدول ۳ به آن اشاره شده است و فقط سیانور، مواد شیمیایی جایگزین آن و مقدارهای مربوط به آن‌ها در آزمایش‌ها متغیر بوده است. در تمام آزمایش ها ابتدا نمونه معرف یک کیلویی به مدت چهارده دقیقه با آسیای میله‌ای آزمایشگاهی آسیا شد و پس از انتقال به سلول فلوتاسیون سه دقیقه آماده سازی جهت همگن شدن پالپ صورت گرفت. سپس سولفات روی و سیانور یا جایگزین آن به پالپ افزوده و چهار دقیقه برای آماده سازی آن‌ها در نظر گرفته شد. پس از آن به ترتیب کلکتور اتیل گزنتات و کف ساز به پالپ افزوده شد که زمان آماده سازی برای آن‌ها به ترتیب دو و یک دقیقه است. با توجه به این که در کارخانه باما، فلوتاسیون سرب در pH طبیعی خاک (۸/۵–۸) انجام می‌شود و ماده‌ای برای تنظیم pH افزوده نمی‌شود؛ آزمایش‌های فلوتاسیون سرب در همان pH طبیعی انجام شده است.

در همه آزمایش‌ها پس از فلوتاسیون سرب، استحصال روی از باطله مرحله جداسازی سرب صورت گرفت. به این صورت که پس از تنظیم pH پالپ با آهک بر روی ۹، به ترتیب سولفات مس و کلکتور هریک با زمان آماده سازی دو دقیقه و کف‌ساز با زمان آماده‌سازی یک دقیقه به پالپ افزوده شدند و کف‌گیری روی انجام شد.

جدول ۳ـ مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌های فلوتاسیون.

مواد شیمیایی مورد استفاده جهت استحصال سرب			مواد شیمیایی مورد استفاده برای استحصال روی		
نوع ماده	نقش ماده	مقدار (g/ton)	نوع ماده	نقش ماده	مقدار (g/ton)
روی سولفات	بازداشت کننده	۲۰۰	مس سولفات	فعال کننده	۱۲۰
پتاسیم اتیل گزنتات	کلکتور	۳۰	پتاسیم امیل گزنتات	کلکتور	۶۰
PEB70	کف ساز	۲۵	PEB70	کف ساز	۲۵



شکل ۱ـ نمودار بازیابی سرب و روی در مقدارهای گوناگون سیانور.

سرانجام و پس از یافتن ماده شیمیایی مناسب برای جایگزینی سیانور در فلوتاسیون سرب کانسنگ ایرانکوه، به منظور بهبود عملکرد این ماده شیمیایی در فلوتاسیون سرب، عملکرد آن در pH های متفاوت نیز بررسی شده است.

نتیجه‌ها و بحث

برای جایگزینی سیانور در فلوتاسیون سرب کانسنگ ایرانکوه سه ماده شیمیایی سدیم سولفید، سدیم متابی‌سولفیت و سدیم سولفیت به عنوان جایگزین مورد استفاده قرار گرفتند تا نتیجه دلخواه به دست آمد. عملکرد هریک از این مواد شیمیایی، به عنوان بازداشت کننده جایگزین سیانور و نتیجه‌های به دست آمده از آن‌ها در ادامه آمده است. با توجه به مطالب بیان شده، برای مقایسه نخست مقدار بهینه سیانور و عملکرد آن در این مقدار مشخص شده است.

سیانور

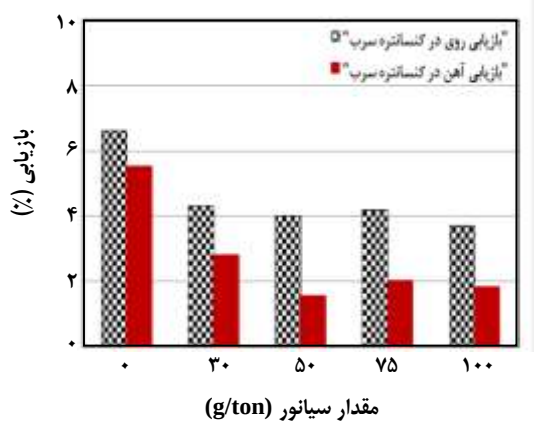
همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، در مقدار ۵۰ گرم بر تن سیانور، بازیابی سرب بیش‌ترین بوده و پس از آن با افزایش مقدار سیانور بازیابی سرب کاهش می‌یابد. بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب با افزایش مقدار سیانور کاهش یافته که پس از مقدار ۵۰ گرم بر تن، تغییر آن اندک است (شکل ۲). بنابر این با توجه به این که بازیابی سرب در مقدار یاد شده بیش‌ترین است، مقدار ۵۰ گرم بر تن به عنوان مقدار بهینه سیانور تعیین شد. بازیابی و عیار سرب در این مقدار، به ترتیب ۵۸٫۰۸ ٪ و ۲۲٫۶ ٪ و بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب به ترتیب ۱٫۵۶ ٪ و ۴٫۰۵ ٪ است.

برای بررسی تاثیر مقدارهای گوناگون سیانور بر فلوتاسیون روی و مقایسه نتیجه‌ها با مواد شیمیایی جایگزین سیانور، در هر آزمایش پس از کف گیری سرب مواد شیمیایی لازم به باطله این مرحله افزوده و فلوتاسیون روی انجام شد. بازیابی روی در مقدار بهینه سیانور برای فلوتاسیون سرب یعنی ۵۰ گرم بر تن، حدود ۷۲ ٪ است که این بازیابی در مقدارهای بالاتر سیانور به طور چشمگیری کاهش یافته است (شکل ۱). کاهش شدید بازیابی روی در مقدارهای بالای سیانور به این دلیل است که سیانور افزوده با یون های مس که برای فعال سازی اسفالریت به پالپ افزوده می‌شوند تشکیل کمپلکس داده و از فعال شدن اسفالریت و شناور شدن آن جلوگیری می‌کند.

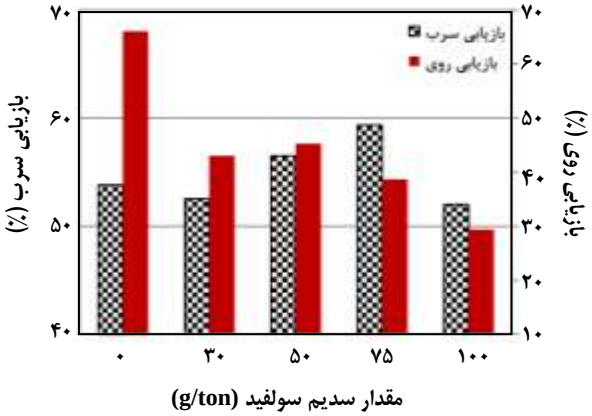
سولفید سدیم

همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، بازیابی سرب در مقدار ۳۰۰ گرم بر تن به حداکثر خود رسیده و پس از آن با افزایش مقدار سدیم سولفید بازیابی سرب کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش مقدار سدیم سولفید بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب به تدریج کاهش یافته است؛ در مقدارهای بیش‌تر از ۳۰۰ گرم بر تن تغییرها ناچیز است (شکل ۴). این موضوع نشان دهنده خاصیت بازداشت کنندگی سدیم سولفید برای آهن و روی در فلوتاسیون سرب است.

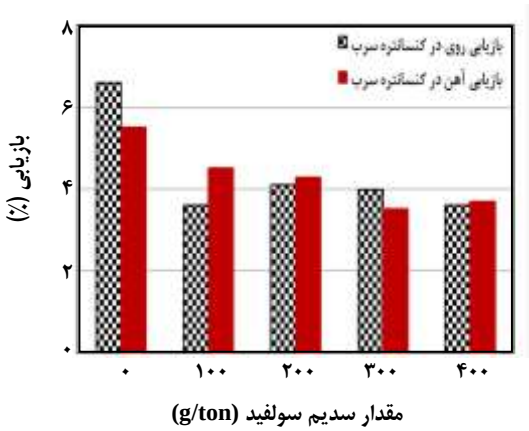
با توجه به نتیجه‌های مقدار بهینه سدیم سولفید برای فلوتاسیون سرب ۳۰۰ گرم بر تن تعیین شد که در آن بازیابی سرب ۵۹٫۳ ٪ و بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب به ترتیب ۳٫۵ ٪ و ۴ ٪ است.



شکل ۲ـ نمودار بازیابی روی و آهن در کنسانتره سرب در مقدارهای گوناگون سیانور.



شکل ۳ـ نمودار بازیابی سرب و روی در مقدارهای گوناگون سولفید سدیم.



شکل ۴ـ نمودار بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب در مقدارهای گوناگون سولفید سدیم.

سدیم سولفید در بازداشت آهن ضعیف‌تر از سیانور عمل کرده اما در بازداشت روی و بازیابی سرب به تقریب مشابه با سیانور عمل کرده است.

همچنین در شکل ۳ تأثیر استفاده از سدیم سولفید در فلوتاسیون سرب کانسنگ ایرانکوه، بر فلوتاسیون روی نیز مشخص شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود سدیم سولفید بر فلوتاسیون روی تأثیر منفی چشمگیری گذاشته به طوری که در مقدار بهینه سدیم سولفید برای فلوتاسیون سرب یعنی ۳۰۰ گرم بر تن، نسبت به شرایطی که از سیانور استفاده می‌شود بازیابی روی ۳۴ ٪ کاهش یافته است. جذب گزنتات بر سطح اسفالریت، حتی در غلظت‌های پایین سدیم سولفید به شدت کاهش یافته و با افزایش زمان ماند سدیم سولفید این جذب کم‌تر نیز می‌شود [۱] و همین موضوع می‌تواند دلیل کاهش شدید بازیابی روی در کنسانتره روی باشد.

سدیم متابی‌سولفیت

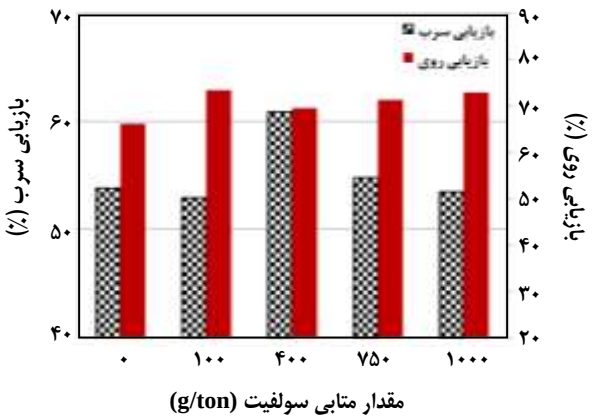
همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، بیش‌ترین بازیابی سرب مربوط به مقدار ۴۰۰ گرم بر تن سدیم متابی‌سولفیت است. متابی‌سولفیت به طور کلی بازیابی آهن و روی را در کنسانتره سرب کاهش داده و سبب بازداشت آن‌ها شده است. این ماده در مقدارهای بالا یعنی ۱۰۰۰ گرم بر تن، آهن و روی را به خوبی بازداشت کرده است (شکل ۶).

با توجه به نتیجه‌ها در مقدار ۴۰۰ گرم بر تن متابی‌سولفیت، که بازیابی سرب در آن بیش‌ترین است، بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب به ترتیب ۳/۴ ٪ و ۵/۸ ٪ است که نشان می‌دهد این ماده نتوانسته در مقدار بهینه خود آهن و روی را به خوبی بازداشت کند. در مقدار ۱۰۰۰ گرم بر تن که بازداشت هر دو کانی به خوبی صورت گرفته بازیابی سرب به مقدار چشمگیری کاهش یافته است.

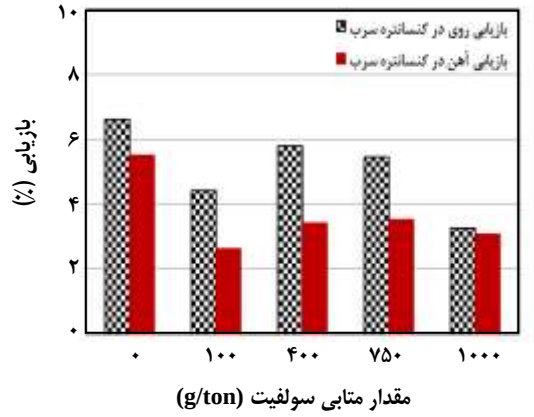
تأثیری که سدیم متابی‌سولفیت به عنوان جایگزین سیانور در فلوتاسیون سرب، بر فلوتاسیون روی کانسنگ ایرانکوه گذاشته در شکل ۵ آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود این ماده شیمیایی در مقایسه با سیانور تاثیر منفی بر فلوتاسیون روی نگذاشته است. نکته چشمگیر کاهش یافتن بازیابی روی در مقدارهای بالای این ماده شیمیایی است.

سدیم سولفیت

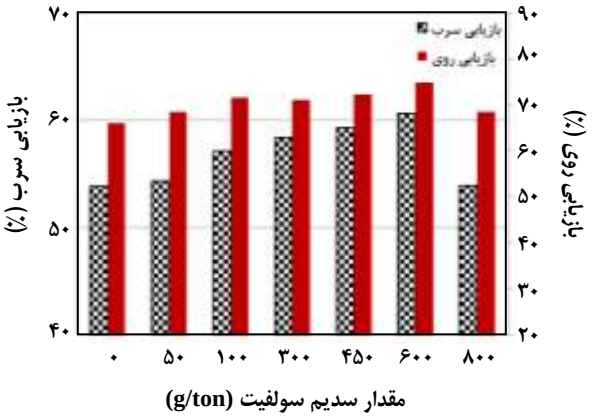
آزمایش‌های فلوتاسیون در مقدارهای گوناگون سدیم سولفیت به عنوان جایگزین سیانور انجام شد. برای یافتن مقدار بهینه سولفیت سدیم، آزمایش‌ها در شش مقدار گوناگون از این ماده شیمیایی



شکل ۵ ـ نمودار بازیابی سرب و روی در مقدارهای گوناگون متابی‌سولفیت.



شکل ۶ ـ نمودار بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب در مقدارهای گوناگون متابی‌سولفیت.



شکل ۷ـ نمودار بازیابی سرب و روی در مقدارهای گوناگون سولفیت سدیم.

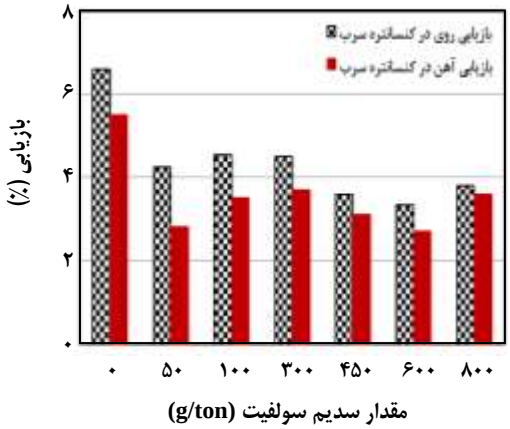
انجام شد. با توجه به شکل ۷، بازیابی سرب با افزایش مقدار سولفیت سدیم به تدریج افزایش یافته، در مقدار ۶۰۰ گرم بر تن به بیش‌ترین حد خود رسیده و پس از آن بازیابی کاهش یافته است. همچنین با افزایش مقدار سدیم سولفیت ، بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب کاهش یافته و در مقدار ۶۰۰ گرم بر تن به کم‌ترین مقدار رسیده است (شکل ۸). بنابر این با توجه به نتیجه‌ها، مقدار بهینه سدیم سولفیت برای فلوتاسیون سرب کانسنگ ایرانکوه، مقدار ۶۰۰ گرم بر تن تعیین شد.

در مقدار ۶۰۰ گرم بر تن از این ماده شیمیایی، بازیابی سرب ۶۰٫۶ ٪ و بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب به ترتیب ۲٫۷ ٪ و ۳٫۳٪ می‌باشد. همچنین در شکل ۷ تأثیر سدیم سولفیت بر فلوتاسیون روی کانسنگ ایرانکوه آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود سدیم سولفیت به عنوان جایگزین سیانور در مرحله استحصال سرب، بر بازیابی روی در فرایند فلوتاسیون روی تاثیر منفی نداشته بلکه در مقدار بهینه تعیین شده برای فلوتاسیون سرب یعنی ۶۰۰ گرم بر تن، بازیابی روی نسبت به مقدار بهینه سیانور افزایش نیز داشته است. سدیم سولفیت می‌تواند به عنوان پاک کننده سطح اکسید شده کانی‌های گالن و اسفالریت نیز عمل کند و سبب راهیابی این کانی‌ها به کنسانتره و افزایش بازیابی کل شود، که این قابلیت می‌تواند دلیل افزایش بازیابی سرب و روی هنگام استفاده از سدیم سولفیت باشد [۱۰]. با مقایسه نتیجه‌ها می‌توان دریافت سدیم سولفیت می‌تواند جایگزین مناسبی برای سیانور باشد. در ادامه عملکرد سیانور با مواد شیمیایی جایگزین آن در این پژوهش مقایسه شده و دلایل مناسب بودن سولفیت سدیم برای جایگزینی سیانور به طور کامل بیان شده است.

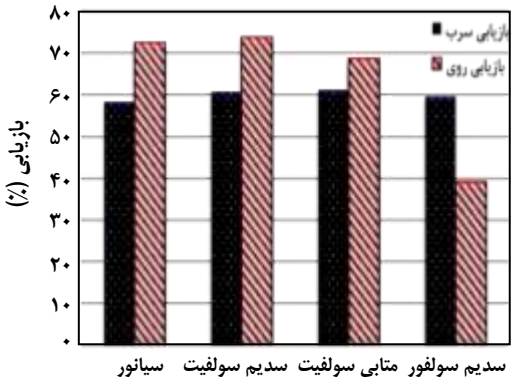
مقایسه عملکرد سیانور با مواد شیمیایی جایگزین

همان‌گونه که در شکل ۹ دیده می‌شود بازیابی سرب در مقدار بهینه سدیم سولفیت و متابی سولفیت به تقریب برابر، و ۲٫۵ ٪ بیش‌تر از بازیابی سرب در حضور سیانور است. همچنین بازیابی روی در حضور سدیم سولفیت بیش‌تر از دیگر مواد شیمیایی بوده است. بیش‌ترین بازیابی روی پس از سدیم سولفیت مربوط به سیانور بوده که حدود ۱٫۵ ٪ کم‌تر از بازیابی روی در حضور سدیم سولفیت است.

بیش‌ترین عیار سرب هنگام استفاده از سیانور بوده و پس از آن بیش‌ترین عیار مربوط به سولفیت سدیم است، عیار سرب در مقدار بهینه سیانور ۱٫۵ ٪ بیش‌تر از سدیم سولفیت است، در حالی که عیار روی



شکل ۸ ـ نمودار بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب در مقدارهای گوناگون سولفیت سدیم.



شکل ۹ـ نمودار بازیابی سرب و روی در مقدار بهینه بازداشت کننده‌های گوناگون.

انجام شد. با توجه به شکل ۷، بازیابی سرب با افزایش مقدار سدیم سولفیت به تدریج افزایش یافته، در مقدار ۶۰۰ گرم بر تن به بیش‌ترین حد خود رسیده و پس از آن بازیابی کاهش یافته است. همچنین با افزایش مقدار سدیم سولفیت، بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب کاهش یافته و در مقدار ۶۰۰ گرم بر تن به کم‌ترین مقدار رسیده است (شکل ۸). بنابر این با توجه به نتیجه‌ها، مقدار بهینه سدیم سولفیت برای فلوتاسیون سرب کانسنگ ایرانکوه، مقدار ۶۰۰ گرم بر تن تعیین شد.

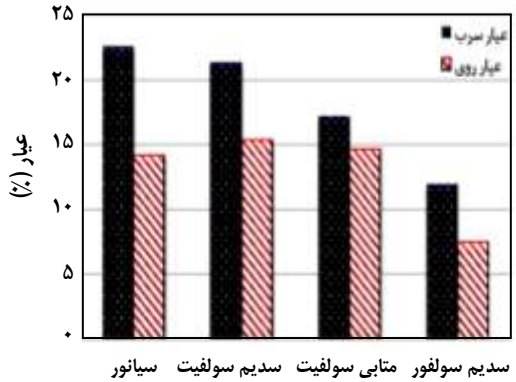
در مقدار ۶۰۰ گرم بر تن از این ماده شیمیایی، بازیابی سرب ۶۰٫۶ ٪ و بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب به ترتیب ۲٫۷ ٪ و ۳٫۳٪ می‌باشد. همچنین در شکل ۷ تأثیر سدیم سولفیت بر فلوتاسیون روی کانسنگ ایرانکوه آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود سدیم سولفیت به عنوان جایگزین سیانور در مرحله استحصال سرب، بر بازیابی روی در فرایند فلوتاسیون روی تاثیر منفی نداشته بلکه در مقدار بهینه تعیین شده برای فلوتاسیون سرب یعنی ۶۰۰ گرم بر تن، بازیابی روی نسبت به مقدار بهینه سیانور افزایش نیز داشته است. سولفیت سدیم می‌تواند به عنوان پاک کننده سطح اکسید شده کانی‌های گالن و اسفالریت نیز عمل کند و سبب راهیابی این کانی‌ها به کنسانتره و افزایش بازیابی کل شود، که این قابلیت می‌تواند دلیل افزایش بازیابی سرب و روی هنگام استفاده از سدیم سولفیت باشد [۱۰]. با مقایسه نتیجه‌ها می‌توان دریافت سدیم سولفیت می‌تواند جایگزین مناسبی برای سیانور باشد. در ادامه عملکرد سیانور با مواد شیمیایی جایگزین آن در این پژوهش مقایسه شده و دلایل مناسب بودن سولفیت سدیم برای جایگزینی سیانور به طور کامل بیان شده است.

مقایسه عملکرد سیانور با مواد شیمیایی جایگزین

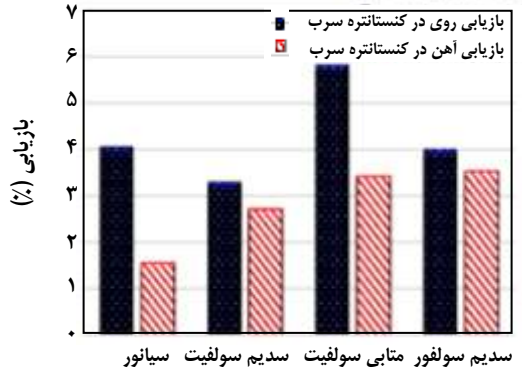
همان‌گونه که در شکل ۹ دیده می‌شود بازیابی سرب در مقدار بهینه سولفیت سدیم و متابی سولفیت به تقریب برابر، و ۲٫۵ ٪ بیش‌تر از بازیابی سرب در حضور سیانور است. همچنین بازیابی روی در حضور سدیم سولفیت بیش‌تر از دیگر مواد شیمیایی بوده است. بیش‌ترین بازیابی روی بعد از سدیم سولفیت مربوط به سیانور بوده که حدود ۱٫۵ ٪ کم‌تر از بازیابی روی در حضور سدیم سولفیت است.

بیش‌ترین عیار سرب هنگام استفاده از سیانور بوده و پس از آن بیش‌ترین عیار مربوط به سدیم سولفیت است، عیار سرب در مقدار بهینه سیانور ۱٫۵ ٪ بیش‌تر از سدیم سولفیت است، در حالی که عیار روی در حضور سدیم سولفیت ۱٫۲ ٪ بیشتر از عیار روی هنگام استفاده از سیانور است. بیش‌ترین عیار روی در شرایط استفاده از مقدار بهینه سدیم سولفیت بوده است (شکل ۱۰).

همان‌گونه که در شکل ۱۱ دیده می‌شود بیش‌ترین بازداشت آهن یا به عبارت دیگر کمترین بازیابی آهن در کنسانتره سرب در حضور سیانور اتفاق افتاده و پس از آن سدیم سولفیت بهترین بازداشت کننده برای آهن بوده که بازیابی آهن در حضور آن ۱٫۲ ٪ بیش‌تر از سیانور است. اما بهترین بازداشت کننده برای روی، هنگام فلوتاسیون سرب، سدیم سولفیت است. بازیابی روی در کنسانتره سرب در حضور این ماده شیمیایی نسبت به شرایط استفاده از سیانور ۰٫۷ ٪ کم‌تر می‌شود. میزان بازداشت روی در حضور سیانور و سدیم سولفید برابر است.



شکل ۱۰ـ نمودار عیار سرب و روی در مقدار بهینه بازداشت کننده‌های گوناگون.



شکل ۱۱ـ نمودار بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب.

در مجموع با توجه به نتیجه‌ها و مقایسه‌های صورت گرفته سدیم سولفیت می‌تواند جایگزین مناسبی برای سیانور باشد. در مقدار بهینه سدیم سولفیت بازیابی سرب نسبت به سیانور ۲٫۵ ٪ بیش‌تر، اما عیار سرب ۱٫۵ ٪ کم‌تر است. در مقایسه با سیانور بازیابی آهن در کنسانتره سرب در حضور سدیم سولفیت ۱٫۲ ٪ افزایش یافته اما بازیابی روی ۰٫۷ ٪ کاهش یافته است. سدیم سولفیت بر فلوتاسیون روی تأثیر مثبت گذاشته، به طوری که بازیابی و عیار روی در حضور آن نسبت به شرایطی که از سیانور استفاده می‌شود به ترتیب ۱٫۵ ٪ و ۱٫۲ ٪ افزایش پیدا کرده است. برای اطمینان از نتیجه‌ها، آزمایش فلوتاسیون در مقدار بهینه سدیم سولفیت یعنی ۶۰۰ گرم بر تن، دو بار دیگر تکرار شد که نتیجه‌های تکرار پذیر بود. شایان ذکر است میزان خطا در آزمایش های تکراری کم‌تر از ۵ ٪ بوده است.

با توجه به عملکرد مناسب سولفیت سدیم و قابلیت آن برای جایگزینی سیانور، به منظور بهبود عملکرد این ماده شیمیایی، عملکرد آن در pH های متفاوت نیز بررسی شد.

به لحاظ اقتصادی لازم به ذکر است که مقدار بهینه به‌دست آمده برای سدیم سولفیت در این پژوهش ۱۲ برابر سیانور است که در صورت استفاده از سدیم سولفیت به عنوان جایگزین منجر به مقداری هزینه افزوده خواهد شد. این هزینه افزون با توجه به قیمت سیانور که حدودا ۶ برابر سدیم سولفیت است و خطرهای جدی و مشکل‌هایی که استفاده از سیانور برای محیط زیست در پی خواهد داشت توجیه پذیر و منطقی خواهد بود افزون بر این استفاده از سدیم سولفیت باعث افزایش بازیابی سرب و روی شده که می‌تواند سبب جبران هزینه های اضافه شود.

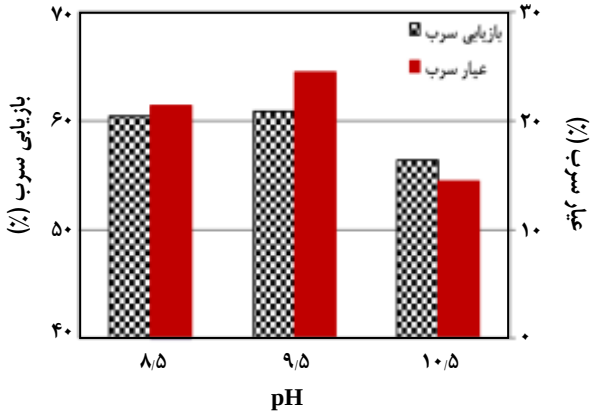
تأثیر pH بر عملکرد سدیم سولفیت

برای بررسی تأثیر pH بر عملکرد سدیم سولفیت در فلوتاسیون سرب، آزمایش‌های فلوتاسیون با مقدار بهینه سدیم سولفیت (۶۰۰ گرم بر تن)، در سه pH متفاوت انجام شد. برای تنظیم pH از سدیم کربنات استفاده شده است. با توجه به شکل ۱۲ بهترین عملکرد سدیم سولفیت در مقدار ۶۰۰ گرم بر تن، در pH=۹٫۵ بوده که در این pH عیار سرب نسبت به pH طبیعی خاک (pH=۸٫۵)، ۳ ٪ افزایش یافته است. بازیابی سرب در این pH افزایش اندکی داشته و تغییر چشمگیری نکرده است. همچنین در این pH نسبت به pH طبیعی، بازیابی روی در کنسانتره سرب ۱ ٪ و بازیابی آهن ۰٫۶ ٪ کاهش یافته است؛ یعنی در pH=۹٫۵ پیریت و اسفالریت بهتر توسط سدیم سولفیت بازداشت شده‌اند (شکل ۱۳).

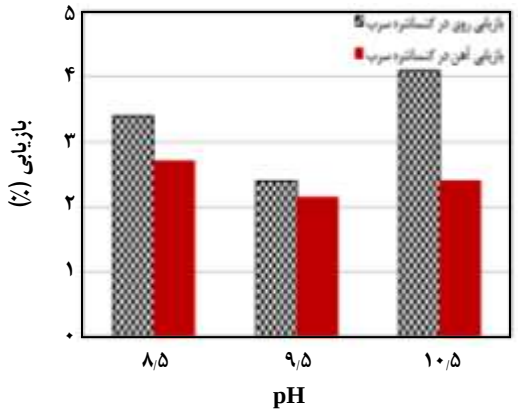
عملکرد سدیم سولفیت در pH=۹٫۵، نسبت به عملکرد سیانور در pH طبیعی خاک یعنی شرایط فعلی کارخانه، به‌طور کامل بهتر است به طوری که عیار و بازیابی سرب در این شرایط به ترتیب ۲ ٪ و ۲٫۸ ٪ نسبت به زمانی که از سیانور استفاده می‌شود افزایش پیدا می‌کند. برای اطمینان از این نتیجه‌ها نیز آزمایش در pH=۹٫۵ و با ثابت بودن سایر شرایط دو بار دیگر تکرار شد که نتیجه‌های تکرار پذیر بود. اگر حذف سیانور و جایگزینی آن با سدیم سولفیت با این شرایط (۶۰۰ گرم برتن سدیم سولفیت و در pH=۹٫۵) صورت گیرد، افزون بر فایده‌های حذف سیانور، می‌توانیم شاهد افزایش در عیار و بازیابی سرب نیز باشیم.

نتیجه گیری

پس از تعیین مقدار بهینه برای سیانور و عملکرد آن در این مقدار، سه ماده شیمیایی سدیم سولفید، سدیم متابی سولفیت و سدیم سولفیت



شکل ۱۲ـ نمودار تأثیر pH بر بازیابی و عیار سرب در حضور سدیم سولفیت.



شکل ۱۳ـ نمودار تأثیر pH بر بازیابی آهن و روی در کنسانتره سرب.

در مقدارهای گوناگون و با ثابت بودن سایر شرایط جایگزین سیانور در فلوتاسیون سرب کانسنگ ایرانکوه شدند و چگونگی عملکرد آن‌ها در فلوتاسیون سرب و تأثیرشان بر فلوتاسیون روی مورد بررسی قرار گرفت، سرانجام مشخص شد سدیم سولفیت می‌تواند جایگزین مناسبی برای سیانور باشد.

در pH طبیعی و سایر شرایط همانند با سلول‌های رافر سرب کارخانه باما می‌توان سیانور را حذف نمود و به جای آن از ۶۰۰ گرم بر تن سدیم سولفیت استفاده کرد که در این شرایط بازیابی سرب ۲/۵ ٪ افزایش و بازیابی روی در کنسانتره سرب ۰/۷ ٪ کاهش می‌یابد؛ سدیم سولفیت تنها موجب کاهش ۱/۵ درصدی عیار سرب و افزایش ۱/۲ درصدی بازیابی آهن در کنسانتره سرب می‌شود. همچنین سدیم سولفیت بر فلوتاسیون روی تأثیر مثبت گذاشته، به طوری که بازیابی و عیار روی در حضور آن نسبت به شرایطی که از سیانور استفاده می‌شود به ترتیب ۱/۵ ٪ و ۱/۲ ٪ افزایش می‌یابد.

اگر در شرایط یاد شده pH افزایش یابد و فلوتاسیون سرب در pH=۹/۵ و در حضور ۶۰۰ گرم بر تن سولفیت سدیم انجام شود، عملکرد سولفیت سدیم به طور کامل بهتر از عملکرد سیانور در pH طبیعی خاک یعنی شرایط فعلی کارخانه می‌شود، به طوری که در این شرایط علاوه بر افزایش ۲/۸ ٪ بازیابی سرب، اثر بازداشت کنندگی سدیم سولفیت نیز بهبود می‌یابد و عیار سرب نسبت به شرایط استفاده از سیانور ۲ ٪ بیش‌تر می‌شود.

قدردانی

از مدیریت محترم عامل شرکت سرب و روی باما، همچنین مهندسان و پرسنل این شرکت که ما را در انجام این پژوهش یاری دادند کمال تشکر و قدردانی را داریم.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۷/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۲۷

مراجع

[1] Bulatovic S.M., "Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Sulfide Ores", Vol 1, Elsevier, (2007).

[2] Eisler R., Wiemeyer S.N., Cyanide Hazards to Plants and Animals from Gold Mining and Related Water Issues, *REV Environ.*,**183**: 21-54 (2004).

[3] Miller J.D., Pyrite Depression by Reduction of Solution Oxidation Potential, Report to EPA Water Quality Office, University of Utah, *Grant No. 12010 DIM*, (1970).

[4] Fuerstenau M.C., Chander S., Wood R., Sulfide Mineral Flotation, In: "Froth Flotation: A Century of Innovation", Edited by Fuerstenau M.C., Jameson G.J., Yoon R ., SME, 425-453 (2009).

[5] Hoyack M.E., "Selective Separation of Pyrite from Sphalerite Using Sodium Sulfite", Master of Science. Thesis, University of Arizona, (1984).

[6] Mezey E.J., Neuendorf D.W., Simthom C.R., "Alternatives for Sodium Cyanide for Flotation Control", Report to EPA Research and Development Office, Report No. 600/2-81-157, (1981).

[7] Rohner P., Dipasquale S., Johnson N.W., Pilot Plant Testing of Metabisulphite in the Lead Circuit for Hilton ore, In: "Processing of Complex Ores", Edited by Dobby G.S., Rao S.R., Pergamon press, 183-192 (1989).

[8] Grano S.R., Prestidge C.A., Ralston J., Sulphite Modification of Galena Surfaces and Its Effect on Flotation and Xanthate Adsorption, *Int. J. Miner. Process*, **52**: 1-29 (1997).

[9] Grano S.R., Prestidge C.A., Ralston J., Solution Interaction of Ethyl Xanthate and Sulphite and its Effect on Galena Flotation and Xanthate Adsorption, *Int. J. Miner. Process*, **52**: 162-186 (1996).

[10] Shen W.Z., Fornasiero D. Ralston J., Flotation of Sphalerite and Pyrite in the Presence of Sodium Sulfite, *Int. J. Miner. Process*, **63**: 17-28 (2001).

[11] Magdalinovic N., Trumhc M., Petkovic Z., Rajic V., Cyanide Elimination From Lead-Zinc Flotation, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, **4**(1): 30-35 (2004).

[12] Quast K., Hobart G., Marmatite Depression in Galena Flotation, *Miner. Eng.*, **19**(1): 860-869 (2006).

[13] Wei S., Fang S.J., Jang Z., Separation of Sulfide Lead-Zinc-Silver ore under Low Alkalinity Condition, *J. Cent. South Univ.*, **19**: 2307−2315 (2012).