

میکروفلوتاسیون پیروتیت خالص آزمایشگاهی و پیروتیت طبیعی

محمد کلاهدوزان

استادیار گروه مهندسی معدن - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۱/۱۲/۱۵، تاریخ تصویب ۸۲/۴/۱۴)

چکیده

کانی پیروتیت مهمترین باطله موجود در معادن نیکل سولفیدی است که حضور آن در کانسنگ علاوه بر ایجاد اختلال در مدار پرعیار سازی بروش فلوتاسیون، در کوره ذوب نیز باعث تصاعد مقادیر زیادی گاز SO_2 می شود که باعث آلودگی زیست محیطی است. در این مقاله فلوتاسیون ریز مقیاس این کانی با استفاده از یک سلول هالیموند اصلاح شده و بکارگیری دو نمونه آزمایشگاهی خالص مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین برای مطالعه اثر ناخالصیها، یک نمونه طبیعی از ناحیه معدنی سادبوری کانادا تهیه و مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل، حاکی از اثرات متفاوت پارامترهای موثر در فلوتاسیون مانند pH، غلظت سیانور سدیم، حضور سولفات مس در پالپ و اکسیداسیون بر این ۳ نمونه می باشد. بر اساس این نتایج، با وجودیکه بکارگیری محیط قلیایی، اکسیداسیون شدید و یا سیانور سدیم، بعنوان بازدارنده پیروتیت، نتایج قابل قبولی در خصوص حذف موثر این کانی ارائه خواهند داد ولی بهر حال میزان تاثیر این پارامترها تابعی از سیستم تبلور و ناخالصیهای همراه نمونه مورد آزمایش است. فلوتاسیون پیروتیت در pH قلیایی و در حالت مصرف ۲۰ میلی گرم بر لیتر کلکتور منجر به بازیابی بین ۲۰ الی ۳۰ درصد برای انواع مختلف پیروتیت می شود. بکارگیری اکسیداسیون در همین pH بازیابی را در هر سه حالت بمقدار حدودا ۱۰ درصد کاهش خواهد داد. از طرفی استفاده از سیانور سدیم بعنوان بازدارنده نیز بمیزان حداکثر ۵ درصد باعث کاهش بازیابی میگردد. در حالت فعال سازی نمونه های پیروتیت با سولفات مس، کلیه نمونه ها رفتار نسبتا مشابهی از خود نشان می دهند.

واژه های کلیدی: فلوتاسیون، پیروتیت، اکسیداسیون، بازداشت، فعال سازی، سیانور سدیم، سولفات مس

مقدمه

است و در مجاورت یک الکترولیت (مانند پالپ فلوتاسیون) سریعاً باعث تشکیل پیلهای گالوانیک و در نتیجه تغییر خواص سطحی مواد اطراف خود می گردد [۳ و ۴] و لذا حذف آن باعث بهبود فرایند جدایش و اثرات مطلوب اقتصادی است. از طرفی پیروتیت قادر است در شبکه خود مقادیر قابل توجهی از عناصر نیکل، مس و کبالت را جای دهد که در اینصورت خود یک کانی اقتصادی خواهد بود.

شمار زیادی از محققین خواص شناور سازی پیروتیت را مورد بررسی قرار داده اند. در مطالعه انجام شده بر روی یک نمونه طبیعی از ایالت مینه سوتا آمریکا، فلوتاسیون این نمونه در ارتباط با هوادهی و فعال سازی با سولفات مس مورد تحقیق قرار گرفته است [۵]. همچنین بازداشت بلند توسط SO_2 در pH کمتر از ۵ در نمونه ای شامل بلند و پیروتیت از ناحیه سادبوری کانادا نیز مورد توجه محققین کانادایی بوده است [۶]. بر طبق نظریه گروه دیگری از محققین قابلیت شناور سازی نمونه پیروتیتی که حاوی کانی کالکوپیریت نیز است بیش از پیروتیت خالص می باشد. این گروه تسهیل اکسیداسیون ملایم پیروتیت

کانسارهای سولفیدی منابع اصلی فلز نیکل در جهان هستند که بطور عمده در دو کشور کانادا و روسیه یافت می شوند. مجموع سهم این دو کشور از بازار جهانی نیکل بالغ بر ۴۵٪ است. از طرفی رقابت شدید این کشورها در خصوص تولید اقتصادی این فلز و کنترل بازار مصرف باعث تحقیقات گسترده ای در خصوص طرق بهینه سازی روش فرآوری و همچنین حذف موثر مواد مزاحم شده است [۱ و ۲].

کانی پیروتیت با فرمول شیمیایی $Fe_{1-x}S$ مهمترین باطله همراه پنت لاندیت می باشد که حذف آن در مرحله فرآوری مواد معدنی حائز اهمیت است چه این کانی علاوه بر اثرات نامطلوب در روند پرعیار سازی، باعث اختلال در فرآیند ذوب نیز می گردد. پیروتیت بصورت یکی از دو سیستم هگزاگونال و یا منوکلینیک متبلور می گردد که اولی غیر مغناطیسی و دومی دارای خاصیت مغناطیسی است و لذا پیروتیت هگزاگونال را نمی توان بروش مغناطیسی جدا نمود. قابلیت اکسیداسیون پیروتیت شدید

هوا نگهداری و تنها به هنگام انجام آزمایشها از این فضا خارج شدند.

از طرف دیگر یک نمونه طبیعی با سیستم تبلور منوکلینیک جهت مقایسه نتایج و بررسی اثر ناخالصیها از منطقه سادبوری در شمال ایالت انتاریوی کانادا تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز شیمیایی و کانی شناسی این نمونه در جدول (۱) درج شده است.

آزمایشهای میکروفلوتاسیون با استفاده از سلول هالیموند اصلاح شده (شکل ۱۹ و ۱ گرم کانی خشک انجام گرفت. حجم این سلول ۵۰ سی سی و ارتفاع آن بالغ بر ۱۸ سانتیمتر است. نظر به ظرافت عملیات، مراحل کف گیری، خشک کردن و توزین کنسانتره با دقت زیاد انجام گرفت. آماده سازی مواد شیمیایی در سلول کخ با همزن ساده ای مجهز گردیده بود، انجام پذیرفت. جهت حذف اثر اکسیداسیون در خلال آزمایش، گاز نیتروژن بعنوان گاز حامل بکار گرفته شد. در آزمایشهایی که نمونه اکسیده مورد استفاده قرار گرفت اکسیژن دهی در سلول و با دبی تحت کنترل بمدت ۳۰ دقیقه انجام پذیرفت. در خلال این مدت pH مرتبا اندازه گیری گردید و در حد ثابتی نگهداشته شد. برای اطمینان از دبی ثابت گاز فلومتر ساده ای مورد استفاده قرار گرفت. جهت اطمینان از نتایج کلیه، آزمایشها حداقل ۳ با تکرار گردید.

بمنظور جمع آوری ذرات پیروتیت از کلکتور آمیا گزنتات پتاسیم (P.A.X.) که طی چندین مرحله انحلال و شستشوی متوالی به حداکثر خلوص رسیده بود، استفاده شد. سایر مواد شیمیایی بکار رفته نیز دارای بالاترین حد خلوص بودند.

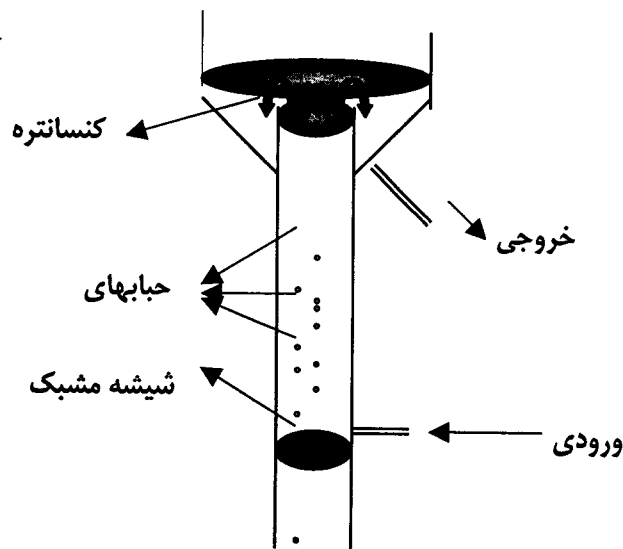
بدلیل مجاورت با کالکوپیریت و تشکیل پیلهای گالوانیک را بعنوان دلایل احتمالی این رفتار ذکر کرده اند [۷]. اثر معکوس محیط قلیلی و اکسیداسیون شدید سطحی بر قابلیت شناورسازی نمونه پیروتیت از شمال کانادا که حاوی فلزات نیکل و کبالت بوده است نیز از جمله یافته های قابل ذکر در ارتباط با رفتار پیچیده این کانی در مدارهای فلوتاسیون در مقیاس صنعتی است [۸]. همچنین سینتیک اکسیداسیون نمونه های پیروتیت طبیعی تهیه شده از امریکای شمالی توسط اکسیژن در محلولهای اسیدی اخیرا مورد مطالعه گروهی از محققین قرار گرفته است [۱۰]. اثر بازدارنده ها در فلوتاسیون پیروتیت [۱۱]، انحلال پیروتیت های هگزاگونال و منوکلینیک در محلول سیانور [۱۲]، تاثیر اندکنش پیروتیت و پنت لاندیت در جذب گزنتات [۱۳] و واکنشهای درون آسیا بین گازها و کانیهای سولفیدی شامل پیروتیت [۱۴]، از جمله مطالعات قابل ذکر در زمینه رفتارهای پیچیده این کانی در مدارهای فلوتاسیون هستند.

مواد مصرفی، تجهیزات و روال آزمایشات

همانگونه که ذکر شد پیروتیت دارای قابلیت اکسیداسیون قابل توجهی است و لذا استفاده از نمونه طبیعی جهت انجام آزمایشات فلوتاسیون عملی نبوده و لاجرم در این تحقیق نمونه های خالص آزمایشگاهی از هر یک از دو سیستم تبلور تهیه شد و پس از خردایش تا حد ۲۰۰+۴۰۰- مش مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. مطالعات اشعه ایکس خلوص این نمونه ها را بویزان صد در صد تائید نمود. بمنظور جلوگیری از تغییرات سطحی نمونه های خالص، این نمونه ها در فضای تخلیه شده از

جدول ۱: ترکیب شیمیایی و کانی شناسی نمونه پیروتیت طبیعی
(۱) - قبل از جدایش مغناطیسی (۲) - بعد از جدایش مغناطیسی
Po: پیروتیت Pn: پنت لاندیت Cp: کالکوپیریت

	ترکیب شیمیایی (%)					تیرکیب کانی شناسی (%)			
	Fe	Ni	Cu	S	Po	Pn	Cp	کل سولفید	کل غیر سولفید
(۱)	۴۹/۹	۳/۳۹	۰/۴۶	۳۴/۳	۷۷/۴	۹/۹۱	۱/۳۳	۸۸/۶۴	۱۱/۳۶
(۲)	۵۷/۶	۱/۵۰	۰/۰۸	۳۷/۸	۹۱/۷	۴/۳۸	۰/۲۳	۹۶/۳۴	۳/۶۶



شکل ۱: سلول هالیموند اصلاح شده.

محدوده پیروتیت خالص هگزاگونال قابلیت فلوتاسیون بیشتری نسبت به نوع خالص منوکلینیک از خود نشان می دهد. این در حالی است که در pH های محدوده خنثی و اسیدی این روند به عکس است. تقاطع خطوط در شکل (۳- a) مویید این پدیده مهم می باشد.

ب - تاثیر اکسیداسیون

بدلیل حساسیت زیاد پیروتیت در برابر شرایط اکسیداسیون و احیای پالپ و همچنین اثر این شرایط بر اکسیداسیون گزنتات و تشکیل دی زنتوزن که کلکتور عملگر بر سطح پیروتیت می باشد، کنترل منابع داخلی و خارجی موثر بر پتانسیل پالپ حاوی پیروتیت حائز اهمیت است. این منابع شامل مواد شیمیایی افزودنی به مدار، گازهای موجود در سیستم و کانیهای دیگر موجود در پالپ هستند. جهت برآورد اثر اکسیداسیون نمونه های پیروتیت قبل از فلوتاسیون با دمش اکسیژن بمدت ۳۰ دقیقه تحت اکسیداسیون شدید قرار گرفتند.

شکل (۴- a,b,c) نتایج حاصل را نمایش می دهد. جهت جلوگیری از اکسیژن زدایدن این آزمایشها از اکسیژن بعنوان گاز حامل فلوتاسیون استفاده شده است. همچنین مقایسه نتایج حاصل از فلوتاسیون کانیها، بدون تاثیر اکسیداسیون و با استفاده از گاز حامل نیتروژن نیز در اشکال گنجانده شده است.

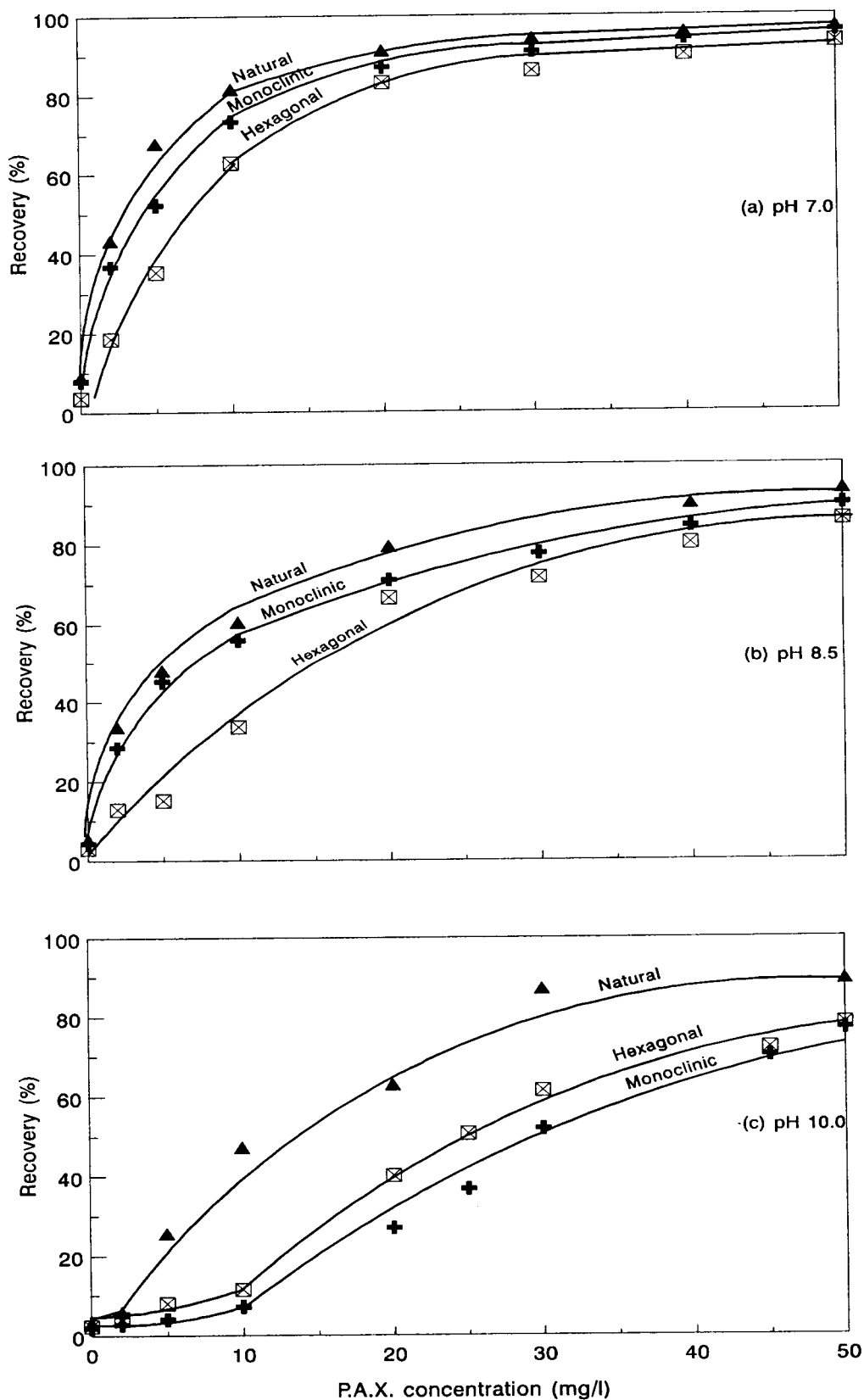
نتایج

الف - تاثیر pH

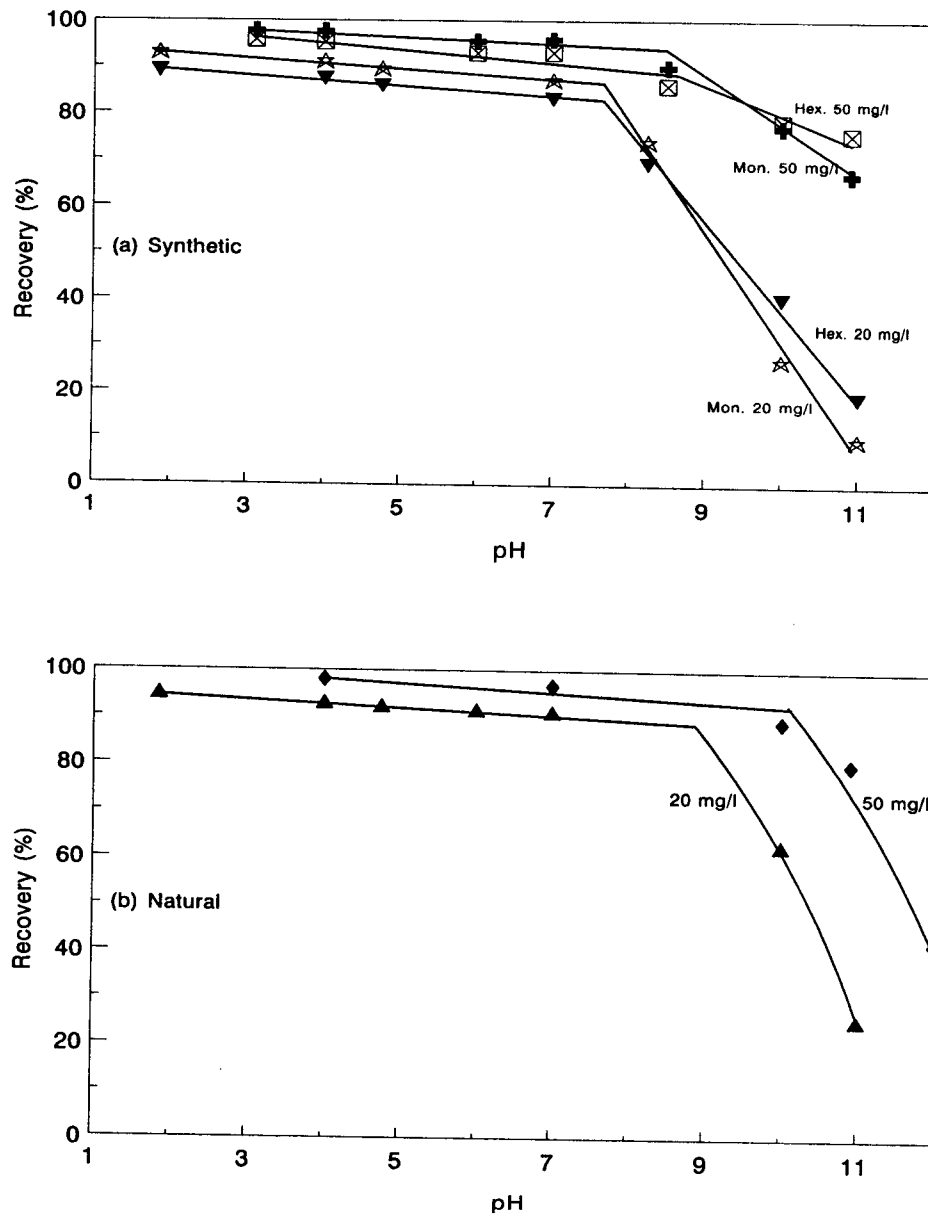
مطالعه اثر میزان قلیایی بودن پالپ در سه pH مختلف معادل ۷.۵، ۸ و ۱۰ صورت گرفت (شکل ۲). همانگونه که مشاهده می شود، همانند اکثر کانیهای سولفیدی افزایش pH باعث بازداشت هر سه نمونه پیروتیت می گردد. این اثر بخصوص در مورد نمونه آزمایشگاهی با سیستم تبلور منوکلینیک مشهودتر است در حالیکه در مورد نمونه طبیعی تفانت محسوسی مشاهده نمی شود. دلیل این پدیده اثر فعال سازی اتفاقی یونهای مس و نیکل در این نمونه است که حتی با وجود چندین مرحله جدایش مغناطیسی به مقدار قابل توجهی در نمونه باقی ماند و حذف کانل آنها میسر نبود.

شکل (۳) خلاصه نتایج حاصل از تغییرات pH برای نمونه ها را نشان می دهد. مطابق اطلاعات ارائه شده در این شکل با وجود اینکه تا حد خاصی از pH (بسته به نوع نمونه و غلظت کلکتور) تغییر چندانی در بازیابی کانیها رخ نداده است ولی در محیطهای قلیایی تر بازیابی بطور ناگهانی کاهش می یابد. این نکته راهنمای مهمی در بازداشت موثر پیروتیت و استحصال کانیهای مفید است.

یافته دیگر بر اساس شکل (۳) تغییر روند در شناور شدن پیروتیتهای آزمایشگاهی در محیط قلیایی است. در این



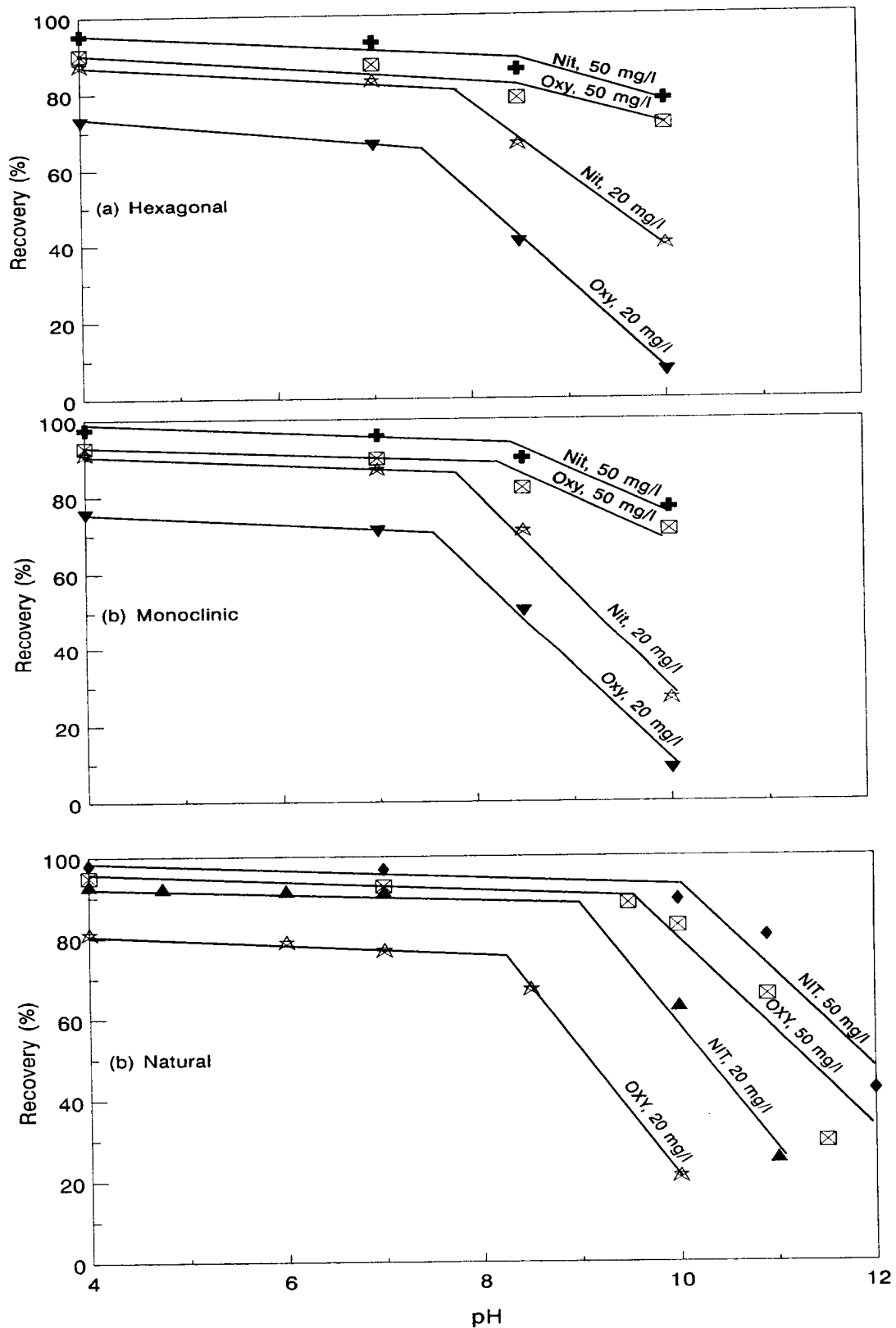
شکل (a,b,c) ۲: قابلیت شناور سازی پیروتیت بعنوان تابعی از غلظت کلکتور در سه pH مختلف.



شکل (a,b) ۳: تغییرات بازیابی بعنوان تابعی از pH
 a - نمونه های آزمایشگاهی، b - نمونه طبیعی.

همانگونه که پیداست در pH برابر ۱۰ و در غلظت کلکتور معادل ۲۰ میلی گرم بر لیتر بازیابی نمونه های آزمایشگاهی و طبیعی بترتیب برابر ۱۰ و ۲۰ درصد گزارش شده است که مجدداً موید اثر بازدارندگی اکسیداسیون شدید بر فلوتاسیون پیروتیت می باشد.

شکل‌های فوق نشان می دهند که بهنگام استفاده از ۲۰ میلی گرم بر لیتر کلکتور، در نتیجه اکسیداسیون کاهش معادل ۱۵٪ در بازیابی هر سه نمونه رخ داده است و این کاهش تقریباً مستقل از pH پالپ می باشد. در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر این کاهش برای دو نمونه آزمایشگاهی حدوداً ۵٪ و برای نمونه پیروتیت طبیعی ۲-۵٪ بوده است.



شکل (a,b,c) ۴: اثر اکسیداسیون شدید بر قابلیت شناور سازی پیروتیت.

رفتا مشابهی از خود نشان می دهند. مطابق نظر محققان [۲] دلیل این پدیده پوشش سطحی نمونه ها با یک ترکیب واحد، بطور مثال کولیت) است.

بحث و نتیجه گیری

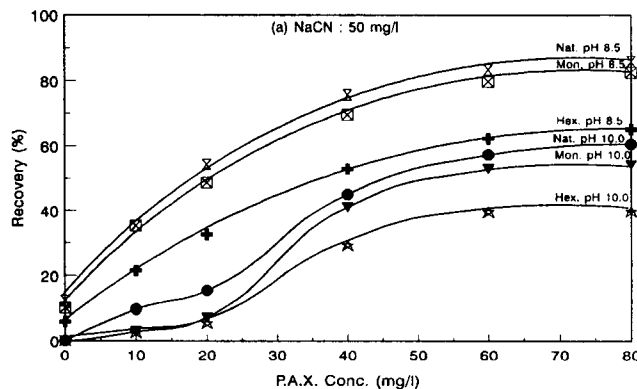
محیطهای قلیایی و همچنین اکسیداسیون شدید سطح نمونه های پیروتیت آزمایشگاهی و طبیعی بر بازداشت این نمونه ها تاثیر بسزایی دارد. از طرفی بکارگیری بازدارنده های مرسوم مانند سیانور سدیم نیز در جلوگیری از شناور شدن این کانی نقش مهمی ایفا می نماید. میزان تاثیر این سه عامل تابعی از نوع نمونه، سیستم تبلور و درجه اکسیداسیون طبیعی کانی است. همچنین یونهای فعال ساز مانند نیکل، مس و کبالت که در اکثر نمونه های طبیعی پیروتیت وجود دارند باعث فعال سازی اتفاقی و کاهش میزان تاثیر بازدارنده ها می گردند و این معضل در طراحی مدارهای فلوتاسیون باید مورد ملاحظه قرار گیرد.

ج - اثر بازدارندگی سیانور سدیم

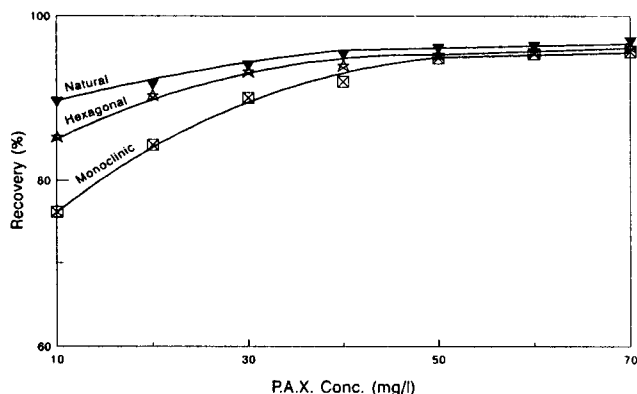
نتایج آزمایشهای میکروفلوتاسیون بهنگام استفاده از سیانور سدیم با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر بعنوان بازدارنده کانی پیروتیت در سه pH مختلف در شکل (۵) آورده شده است. در این شکل بازیابی بعنوان تابعی از غلظت کلکتور رسم گردیده است. همانگونه که در شکل فوق مشخص است در غلظت های کلکتور حدود ۲۰ میلی گرم بر لیتر (حد مصرفی صنعتی) و pH قلیایی (۱۰) بازیابی هر سه نمونه کمتر از ۱۵٪ خواهد بود که نشانه تاثیر بازدارنده نسبتا مناسب سیانور سدیم بر فلوتاسیون پیروتیت است.

د - اثر فعال کنندگی سولفات مس

چگونگی این اثر بر سه نمونه پیروتیت با بکارگیری محلول ۱۰ میلی گرم بر لیتر این ماده و در غلظتهای مختلف کلکتور مورد مطالعه قرار گرفت. مطابق شکل در غلظتهای بالاتر از ۵۰ میلی گرم بر لیتر آمیل گزنتات پتاسیم و در حضور سولفات مس هر سه نمونه



شکل ۵: تاثیر سیانور سدیم در بازداشت پیروتیت .



شکل ۶: تاثیر سولفات مس در فعال سازی پیروتیت .

بکارگیری سیانور سدیم بعنوان بازدارنده پیشنهاد می گردد. طبیعتاً پیچیدگیهای یاد شده در صورتیکه کانی پیروتیت در شبکه خود فلزات مفیدی مانند نیکل، مس و کبالت را بعنوان جانشین آهن جای دهد، و لذا نتوان آنرا صرفاً یک گانگ فرض نمود، دوچندان خواهند شد. در چنین شرایطی بررسی مطلوبیت اقتصادی پر عیار سازی این کانی بعنوان یک کانی مفید حائز اهمیت است.

در شرایط فعال سازی با سولفات مس در غلظت بکار گرفته شده در صنعت کلیه نمونه ها رفتار مشابهی از خود نشان می دهند که دال بر پوشش سطحی آنها با یک ترکیب مشابه است. لذا منشاء کانی و سیستم تبلور آن نقش عمده ای در این خصوص ایفا نمی کند.

نهایتاً بعنوان دستورالعملی جهت بازداشت موثر پیروتیت حذف یونهای فعال کننده قبل از عملیات فلوتاسیون، استفاده توأم از محیط قلیایی، اکسیداسیون شدید و

مراجع

- 1 – Bruce, T. J. and Orr, R. G. (1988). "Pyrrhotite rejection at Inco LTD's Manitoba division." in: *Nickel Metallurgy, Proceedings of the 25th Annual Conference of Metallurgists*, CIM, Montreal, Canada, E. Ozberk and S.W. Marcuson, eds., PP. 57-94.
- 2 – Agar, G. E. (1991). "Flotation of chalcopryrite, pentlandite and pyrrhotite ores." *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 33, PP. 1-19.
- 3 – Adam, K., and Iwasaki, I. (1984). "Effect of polarization on the surface properties of pyrrhotite." *Miner. And Met. Process.*, Vol. 1, No. 3, PP. 246-253.
- 4 – Cheng, X. (1993). *Electrochemical characteristics of pyrrhotite and its implications to flotation.*, Ph.D. thesis, The University of Minnesota, U.S.A.
- 5 – Chang, C. S., Cooke, S. R. B. and Iwasaki, I. (1954). "Flotation characteristics of pyrrhotite with xanthates." *Trans. AIME*, Vol. 199, PP. 209-217.
- 6 – Stowe, K. G. (1978). *The flotation of pyrrhotite from sphalerite using sulphur dioxide*. M.Sc. thesis, Queen's University, Kingston, Canada.
- 7 – Cheng, X. and Iwasaki, I. (1992). "Effect of chalcopryrite and pyrrhotite interaction on flotation separation." *Miner. And Met. Process.*, Vol. 9, No. 2, PP. 73-79.
- 8 – Rao, S. R. and Finch, J. A. (1991). "Adsorption of amyl xanthate in the presence of nitrogen and implications in flotation." *Can. Met. Quart.*, Vol. 30, No. 1, PP. 1-6.
- 9 – Craig, C. S. and Scott, S. D. (1974). *Sulfide phase equilibria*, in: *sulfide mineralogy*, book, Ribbe, P.H., ed., Mineralogical Society of America, short course notes, Vol. 1, November.
- 10 – Janzen, M. P., Nicholson, R. V. and Scharer, J. M. (2000). "Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric ions, and for nonoxidative dissolution." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 9, PP. 1511-1522.
- 11 – Bozkurt, V., Xu, Z. and Finch, J. A. (1999). "Effect of depressants on xanthate adsorption on pentlandite and pyrrhotite: single vs mixed minerals." *Can. Met. Quart.*, Vol. 38, No. 2, PP. 105-112.
- 12 – Lehmann, M. N., Kaur, P., Penniford, R. M. and Dunn, J. G. (2000). "A comparative study of the dissolution of hexagonal and monoclinic pyrrhotites in cyanide solution." *Hydrometallurgy*, Vol. 55, No. 3, PP. 255-273.
- 13 – Bozkurt, V., Xu, Z. and Finch, J. A. (1998). "Pentlandite/pyrrhotite interaction and xanthate adsorption." *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 52, No. 4, PP. 203-214.