استفاده موثر از آب بازیافتی در فلوتاسیون کانه‌های سولفیدی

محمدرضا باقری[۱*] محمود رضا شاهوردی[۲]؛ احمد خدادادی[۳]؛ محمود عبداللهی[۴]؛

۱ و۲و ۳ و۴ بخش مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

*ایمیل نویسنده مسئول: AKDARBAN@modares.ac.ir

چکیده

حجم بسیار زیادی از آب در عملیات معدن کاری برای فراوری مواد معدنی صرف می‌شود. فرآیند فلوتاسیون روشی برتر است که به‌طور گسترده در کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی به‌منظور پرعیارسازی کانه‌های کم عیار به‌کار می‌رود. با توجه به حجم بالای آب مصرفی در این فرآیند و کمبود منابع آب تازه در کشور کارخانه‌های فراوری برای ادامه بقای خود مجبور به استفاده از آب‌های برگشتی از کارخانه‌ها هستند. همچنین معادنی که در نزدیکی دریاها قرار دارند استفاده از آب دریا را به‌عنوان راه‌حلی برای مقابله با بحران کمبود آب باید در نظر داشته باشند. در این مقاله سعی شده تا با جمع آوری مطالعات انجام شده، مسائل مربوط به استفاده از آب برگشتی در فلوتاسیون کانه‌های سولفیدی روشن شود.

کلمات کلیدی

فلوتاسیون کف؛ آب بازیافتی؛ کانه سولفیدی

مقدمه

فرایند فلوتاسیون روشی موثر در پر عیار سازی کانه‌های کم عیار است. در این روش حجم بسیار زیادی آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از این روش، می‌توان کانه‌های پیچیده مس، سرب، روی و ... را به‌طور انتخابی بازیابی کرد.

در این روش براساس تفاوت در خواص شیمی فیزیکی سطوح، کانی‌ها از یکدیگر جدا می‌شوند. در این فرایند به‌منظور ایجاد حباب پایدار، از کف‌سازها استفاده می‌شود. حباب‌ها باید در فاز پالپ پایدار بوده و کفی پایدار در بالای سلول تشکیل دهند.[۲] بازیابی محصول وابسته به میزان پایداری کف است. از آنجا که عملیات فلوتاسیون بر اساس خواص سطحی استوار است کارآیی آن به‌شدت به کیفیت آب مصرف شده در فرآیند بستگی دارد.

تحقیقات نشان می‌دهد که انسان از دو راه باعث کاهش منابع آب طبیعی می‌شود. یکی از طریق نابود کردن جنگل‌ها و پوشش گیاهی و دیگر از طریق برداشت بی‌اندازه آب همراه با آلوده کردن آن، که افزایش جمعیت می‌تواند در هر دو مورد، اثر تشدید کننده داشته باشد.

با توجه به کمبود منابع آب و افزایش تقاضای آب در بخش‌های مختلف بی‌شک یکی از مشکلات انسان در آینده دسترسی به آب با کیفیت مطلوب خواهد بود. در این زمینه صنایع معدنی به‌خصوص بخش‌های مربوط به فراوری مواد معدنی نیز از این کمبود در امان نخواهند بود. در ایران، ۱/۱ میلیارد متر مکعب آب در بخش معادن استفاده می‌شود که ۵۴ درصد از آبهای زیرزمینی تامین می‌شود. کمبود منابع آبی همواره به‌عنوان یک عامل محدود کننده فعالیت‌ها در سطح کشورمطرح بوده است. [۱] مدیریت منابع آب در این زمینه یک نگرانی مهم جهانی است. این امر به‌دلیل ارتباط نزدیک محیط زیست و زندگی انسان است. بنابراین استفاده مجدد از آب و همچنین آب دریا یک راه حل عملی برای مدیریت کمبود آب است. از آنجایی که یکی از بزرگترین مصرف کنندگان آب‌های زیر زمینی، صنعت معدن کاری است لذا به‌نظر می‌رسد تنها راه حل در مناطقی با منابع محدود آب تازه، استفاده از آب دریا و آب‌های الکترولیتی برگشتی از کارخانه در عملیات فرآوری مواد معدنی است.[۱]

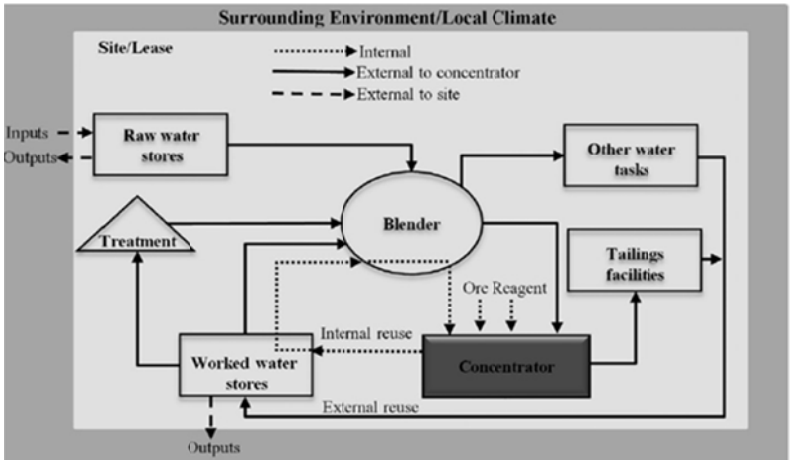
استفاده از آب بازیافتی

در کارخانه‌های فراوری که به شیوه تر کار می‌کنند، باطله‌های خارج شده از این کارخانه‌ها به‌صورت پالپ بوده و میزان زیادی آب در آنها وجود دارد. این صنایع تا زمانی که دچار کمبود آب نشوند و یا تحت فشار قوانین زیست محیطی قرار نگیرند، این پساب‌ها را بدون بازیافت وارد محیط می‌کنند. اما امروزه به‌دلایل متعددی آب موجود در باطله از آن بازیافت می‌شود که به این آب، آب فرایندی می‌گویند. این آب دارای ناخالصی‌های زیادی است به‌همین دلیل مشکلاتی را برای فراوری مواد معدنی ایجاد می‌کند.

فاکتورهایی که باعث تغییر کیفیت آب می‌شوند به دو دسته‌ی داخلی و خارجی تقسیم می‌شوند. فاکتورهای داخلی شامل ماده‌ی معدنی فرآوری شده توسط واحد تغلیظ، مواد اضافه شده به واحد تغلیظ و آب استفاده شده‌ی داخلی، جایی که آب به‌وسیله‌ی تیکنر از باطله یا کنسانتره و ... بازیابی می‌شود و توسط واحد تغلیظ دوباره مورد استفاده قرار می‌گیرد.

فاکتورهای خارجی به دو دسته‌ی "خارج از واحد تغلیظ" و "خارج از سایت معدن" تقسیم می‌گردد. "خارج از واحد تغلیظ" به فاکتورهایی اتلاق می‌شود که در محدوده‌ی سایت قرار دارند، که شامل جریان آب تصفیه نشده و آب برگشتی

خارجی، این آب از مکان‌های مختلف سایت بازیابی و در مکان‌های به‌خصوصی جمع آوری و در واحد تغلیظ استفاده می‌گردد، است. در شکل ۱ چرخه آب و فاکتور های موثر بر کیفیت آن آورده شده است.



شکل ۱: چرخه آب و فاکتور های موثر بر کیفیت آب [۲]

یانگ اولین کسی بود که اهمیت بازیافت آب در فرایند فلوتاسیون را بیان کرد همچنین او روشی برای افرایش کیفیت آب فرایندی ارائه داد. آزمایش‌های فلوتاسیون اولیه توسط رائو و همکاران نتایج متناقضی را در زمان استفاده از آب بازیافتی نشان داد. در نهایت آنها نشان دادند که استفاده از آب بازیافتی مضر نبوده و در فلوتاسیون مس موجب افزایش بازداشت پریت می‌شود.[۵] انحلال نمک‌های گوگردی و یون‌های کلسیم دلیلی برای این رفتار (بازداشت پریت) ذکر شده است. فلوتاسیون کانی‌های سرب و روی در یک کارخانه کاهش بازیابی سرب بعد از ۲۰ بار بازیافت آب را نشان داد. استفاده از آب بازیافتی یکی از شیوه‌هایی است که در بیشتر مناطق دنیا رایج شده است.

«بازیافت آب در حالت کلی سطح جامدات حل شده در آب را افزایش می‌دهد که در نتیجه موجب افزایش وزن مخصوص آب شده که روی پالپ مؤثر است. اگر بخواهم وزن مخصوص پالپ در کارخانه ثابت باشد در حالی‌که وزن مخصوص آب افزایش می‌یابد مجبور هستیم درصد جامد در پالپ را کاهش دهیم.[۴]

ترکیبات موجود در آب بازیافتی کارخانه بستگی به منبع آب، مواد معدنی در حال فراوری و مواد شیمیایی مصرف شده دارد.[۳] به‌عنوان مثال آب بازیافتی حاصل از فلوتاسیون نمک‌ها مانند کلسیت و دولومیت منجر به ورود تدریجی کاتیون-های کلسیم و منیزیم در آب می‌شود. با افزایش غلظت الکترولیت به‌علت وجود ذرات معلق در آب بازیافتی، گرانروی پالپ افزایش می‌یابد. گرانروی می‌تواند تأثیر زیادی روی پمپاژ و همچنین قابلیت فلوتاسیون کانی‌ها که منجر به طبقه‌بندی آنها شده را داشته باشد.[۴] به‌طور معمول هزینه‌های انتقال پالپ (پمپاژ) در یک کارخانه زیاد نبوده و می‌توان از آن صرف نظر کرد. اما اگر گرانروی آب به اندازه‌ای افزایش یابد که نتوان از پمپ‌های معمول برای انتقال آن استفاده کرد آنگاه این هزینه ها نیز می‌تواند اقتصادی بودن کار را زیر سوال برد. همچنین اگر قرار باشد از آبی با گرانروی بالا به‌عنوان آب فرایند استفاده شود باید مطالعاتی بر روی نحوه فلوتاسیون آن انجام شود. چرا که این آب دیگر خواص آب تازه را ندارد. نسبت آب بازیافتی به آب تازه از ۵۰ تا ۷۵٪ متغیر است.[۳] و [۵]

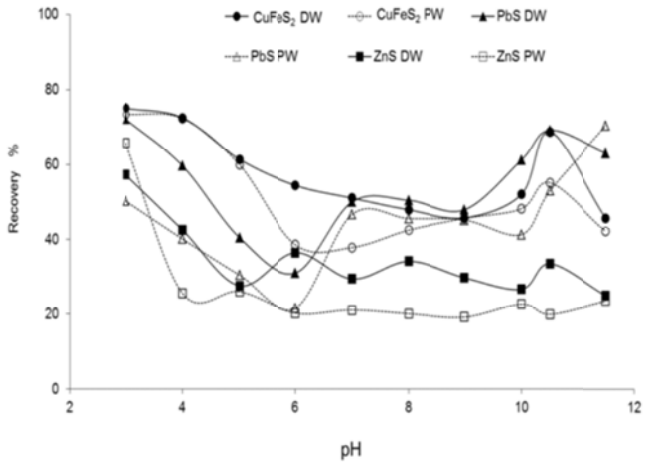
امروزه به دلایل زیر استفاده از آب بازیافتی در کارخانه رو به افزایش است:

- دسترسی ناکافی به آب تازه در مناطقی که دچار کمبود آب هستند.[۵]
- مصرف آب در محیطی که در آن کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی احداث می‌شود منجر به کاهش منابع آب محلی بوده و استفاده دیگر کاربران از این آب را دچار مشکل می‌کند.[۳]
- تولید و حمل و نقل آب شیرین هزینه بالایی داشته و منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی کارخانه می‌شود.[۳]و[۵]
- تأثیر مضر پساب حاصل از عملیات کانه‌آرایی روی محیط زیست که به‌دلیل مواد جامد معلق و مواد شیمیایی سمی در آن است.[۳]
- فشارهای اجتماعی و قوانین دولتی که برای اطمینان از حفاظت محیط زیست وضع شده است.[۵]

در یک کارخانه فراوری آب بازیافتی از سد باطله، تیکنر و واحد فیلتراسیون جمع آوری می‌شود. [۴] رایج‌ترین آلاینده‌ها در آبهای بازیافتی موجود در کارخانه فراوری به شرح زیر است:

- مواد کلوئیدی مانند سیلیکات‌ها رسوب هیدروکسید فلزی و غیره[۴]
- یون‌هایی مانند کلسیم، سدیم، منیزیم، سولفات، سولفید و یون‌هایی که پایه‌ی فلزی دارند مانند pb^{2+} و Fe^{2+} .[۴]
- مواد شیمیایی باقی‌مانده در آب مانند کفسازها، تنظیم کننده‌ها، بازداشت کننده‌ها و غیره.[۴]
- گزنتات باقی‌مانده و تولیدات اکسیداسیون آن که روی اکثر سولفیدها جذب می‌شود.[۴]

نمونه‌ای از نتایج فلوتاسیون مواد معدنی که به‌عنوان تابعی از pH در آب فرآیند و آب دیونیزه شده انجام شده در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲: بازیابی کانی‌های سولفیدی به‌عنوان تابعی از pH در آب دیونیزه شده و آب فرایند[۷]

شکل۲ نشان می‌دهد که با افزایش pH تا 10 بازیابی کالکوپریت کاهش می‌یابد ولی از pH=10 به بعد بازیابی آن افزایش خواهد یافت. همچنین نتایج تغییرات بازیابی اسفالریت و گالن نیز با تغییر pH در نمودار ۱-۲ آورده شده است. در این نمودار به‌خوبی می‌توان مشاهده کرد که آب فرآیند و آب دیونیزه شده برای هر دو کانی نتایجی تقریباً مشابه را دارا است.

واضح است که برای انجام آزمایش‌های فلوتاسیون اگر از آب فرآیند به‌جای آب دیونیزه شده یا آب مقطر استفاده شود اسفالریت بدون وجود فعال‌کننده نیز فلوته خواهد شد. محققان دلیل این فرآیند را حضور یون‌های مس، آهن و کادمیوم دانسته‌اند. این یون‌ها روی سطح اسفالریت نشسته و آن را فعال می‌کند. در بعضی موارد این فعال کنندگی می‌تواند مضر بوده و منجر به فلوته شدن ناخواسته اسفالریت گردد.

پایداری فاز کف

در فلوتاسیون، ساختار کف و پایداری آن نقش مهمی در جداسازی کانی‌ها دارد. پایداری کف فقط به نوع و مقدار کفساز وابسته نیست. بلکه به مقدار و طبیعت ذرات سوسپانسیون و البته به پارامترهای مهم دیگری همچون کیفیت آب نیز وابسته است. در کارخانه‌ها یک چرخه‌ی بازیابی آب وجود دارد که در بیشتر مواقع آب مورد استفاده باید به آب با کیفیت بهتر تبدیل شود. به هر حال استفاده از آب بازیافت شده باعث می‌شود نمک‌هایی در آب حل شود. تاثیر آب در پایداری کف و از آن بیشتر روی خواص متالوژیکی فرآیند بسیار مهم است.

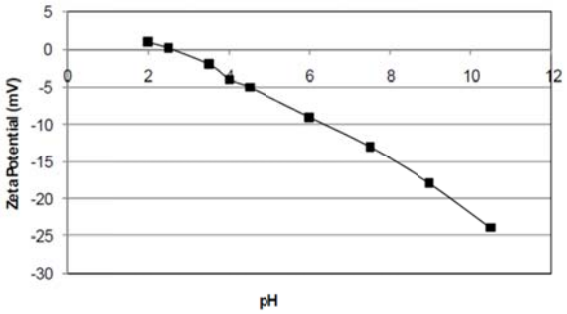
تاثیر pH روی پایداری کف

آقای فرخ پی و زنین در سال ۲۰۱۱ در مطالعاتی که بر روی کانی سولفید روی معدن کوئیزلند استرالیا انجام دادند با استفاده از پارامتر نیمه عمر توانستند تاثیر pH بر روی پایداری فاز کف را نشان دهند. جدول ۱ نشان دهنده‌ی تاثیر pH روی نیمه‌ی عمر کف است. pH بیشترین تاثیر را روی پایداری کف دارد. هنگامی که pH از ۱۱ به ۶ کاهش می‌یابد بیشینه ارتفاع کف از ۴۰۰ به۶۰۰ میلیمتر افزایش یافته و همچنین نیمه عمر کف از ۱۳ ثانیه به ۱۶ ثانیه می‌رسد.

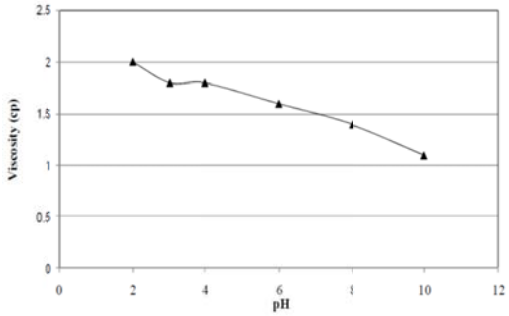
جدول ۱: تاثیر pH بر روی پایداری فاز کف (بدون اضافه کردن کاتیون‌های فلزی) [۸]

pH	ارتفاع کف (میلی متر)	نیمه عمر کف (ثانیه)
۱۱	۴۰۰	۱۳
۹	۴۵۰	۱۵
۷	۵۵۰	۱۸
۶	۷۵۰	۱۸
۴	۹۰۰	اندازه گیری نشد

نتایج بالا وابستگی پایداری کف به pH را نشان می‌دهد. همچنین آنها اثرات ویسکوزیته و پتانسیل زتا را بر روی همان کانی مورد بررسی قرار دادند. پتانسیل زتا درجه‌ی دافعه بین ذرات مجاور در سوسپانسیون که بار همنام دارند را نشان می‌دهد. برای ذراتی که به اندازه‌ی کافی کوچک هستند یک پتانسیل زتای زیاد (مثبت یا منفی) وجود دارد که مانع از به‌هم چسبیدن ذرات در سوسپانسیون می‌شود .



شکل ۳: تاثیر pH بر روی پتانسیل زتا [۸]



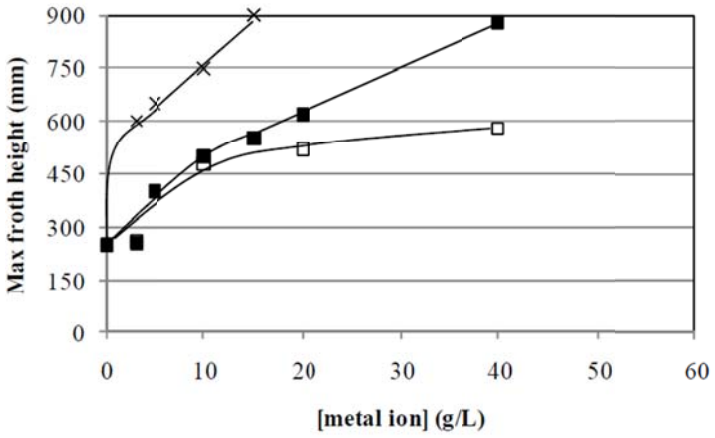
شکل ۴ : تاثیر pH بر روی گرانروی [۸]

کلوئیدها با پتانسیل زتای زیاد پایداری الکتریکی دارند این در حالی است که کلوئیدها با پتانسیل زتای پایین تمایل به چسبیدن به یکدیگر دارند و نتیجه دیگر افزایش ویسکوزیته است. شکل ۳ و ۴ نشان می‌دهند پتانسیل زتا و ویسکوزیته هر دو به pH وابسته هستند. این نمودارها نشان می‌دهند که با کاهش pH، پتانسیل زتا کاهش می‌یابد. گاهی اوقات ویسکوزیته در مقادیر pH پایین افزایش یافته است. این روندها ارتباط خوبی با روند پایداری کف دارند. بیشترین نیروی دافعه ذره – ذره علت ویسکوزیته‌ی بالا کف و همچنین پایداری کف است.

تاثیر یون‌های فلزی روی پایداری کف

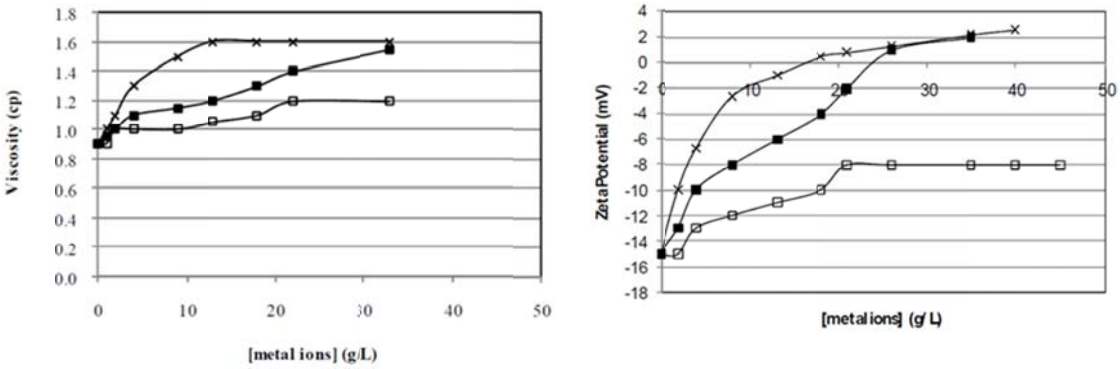
در ادامه آقای فرخ پی وزنین دومین عامل موثر بر روی پایداری فاز کف را نیز بررسی کردند. تاثیر یون‌های فلزی روی پایداری کف در شکل ۵ نشان داده شده است. ارتفاع کف با غلظت یون‌های فلزی (به‌ویژه وقتی که آلومینیوم کلرید یا کلسیم کلرید اضافه شوند) افزایش می‌یابد. وقتی ۱۵ گرم بر لیتر آلومینیوم کلرید و ۴۰ گرم بر لیتر کلسیم کلرید در پالپ باشند ارتفاع کف به بیشترین مقدار یعنی ۹۰۰ میلی‌متر می‌رسد.

درمورد سدیم کلرید افزایش ارتفاع کف از۴۰۰ به ۶۰۰ میلی‌متر درغلظت ۴۰ گرم بر لیتر اتفاق افتاده و پس از آن ثابت باقی مانده است.



شکل ۵ : تاثیر یون‌های فلزی اضافه شده روی پایداری کف (آب تمیز در $pH = 7$) $Al^{3+}(\times)$, $Na^{+}(\square)$, $Ca^{2+}(\bullet)$ [۸]

افزایش پایداری کف درمقادیری از یون‌های فلزی می‌تواند به‌دلیل پدیده‌ی چسبیدن ذرات به یکدیگر باشد. برای فهم بهتر تاثیر یون‌های فلزی، روی پتانسیل زتا و ویسکوزیته نمودار ۶ و ۷ نشان داده شده است. یون‌های فلزی اضافه شده به محلول در pH=7 شامل آلومینیوم کلرید، کلسیم کلرید و سدیم کلرید است. نمودار شماره ۶ نشان دهنده‌ی کاهش پتانسیل زتا با افزایش یون‌های فلزی اضافه شده است. بنابر این افزایش سطوح نمک در محلول می‌تواند منجر به افزایش چسبیدن ذرات به یکدیگر و در نتیجه پایداری بیشترکف شود. نمودار ۷ نیز این ادعا را ثابت می‌کند و نشان می‌دهد که افزایش یون‌های فلزی منجر به افزایش ویسکوزیته‌ی پالپ می‌شود.



شکل۶: تاثیر یون‌های فلزی اضافه شده روی پتانسیل زتا (آب تمیز در $pH=7$)[۸] شکل ۷: تاثیر یون‌های فلزی اضافه شده روی گرانروی(آب تمیز در $pH=7$) [۸]

$Al^{3+}(\times)$, $Na^{+}(\square)$, $Ca^{2+}(\bullet)$

اثر دما

آلبرت و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان دادند که دما می‌تواند روی کیفیت آب مؤثر باشد. دما می‌تواند عامل پدیده‌های زیرگردد:

- تغییر در حلالیت کانی‌ها، گازها و فلزات و همچنین حلالیت هیدروکسید.[۶]
- تغییر گرانروی محلول[۶]
- جذب مواد شیمیایی (کلکتور، کف‌ساز، فعال‌کننده و غیره) و پایدار کردن همه کانی‌های تحت تأثیر فلوتاسیون.[۶]

کاهش بازیابی که به‌دلیل کاهش دما اتفاق افتاده است را به‌طور کامل نمی‌توان تشریح کرد. اما با این وجود می‌توان گفت به احتمال زیاد کاهش درجه حرارت منجر به کاهش سینتیک اثرات متقابل کانی و کلکتور می‌شود.

علاوه بر این مطالعات انجام شده در مورد تأثیر دما بر فلوتاسیون پریت نشان می‌دهد که «نرخ فلوتاسیون فقط در دماهای کمتر از ۱۰ درجه سانتی‌گراد تحت تأثیر دما بوده است.[۲۱] علت آن سرعت کند حرکت حباب‌ها ناشی از گرانروی بالای

پالپ به‌علت پایین بودن دما است. نرخ فلوتاسیون پریت با کاهش دما کاهش می‌یابد که علت آن کاهش سرعت انتقال پریت از پالپ به فاز کف است چراکه با کاهش دما ویسکوزیته افزایش پیدا کرده و سرعت حرکت حباب‌ها در پالپ کاهش می‌یابد. البته نباید فراموش کرد که تعیین دقیق تأثیر دما بر روی جذب گزنتات در کانی‌های سولفیدی نیاز به مطالعات اساسی بیشتری دارد.

نتیجه گیری:

- استفاده از آب بازیافتی برای اسفالریت نتایج بهتری نسبت به آب دیونیزه شده داده است که این به‌دلیل فعال شدن اسفالریت توسط فلزات موجود در آب برگشتی است.
- تغییر در pH و غلظت یون‌های محلول می‌تواند پایداری فاز کف را تحت تاثیر قرار دهد.
- کاهش دما منجر به کاهش بازیابی در فلوتاسیون می‌شود.
- با مطالعه دقیق بر روی اثرات آب بازیافتی در کارخانه‌های فراوری مواد معدنی و رفع مشکلات ناشی از آن می‌توان از آن به‌عنوان یک منبع تامین آب بهره برد.

منابع و مراجع:

[۱] نجفی. ف، ایران نژاد. م (۱۳۹۲)"**تأثیر کیفیت آب مصرفی در فرآیند فلوتاسیون**" . سی و دومین گردهمایی و نخستین کنگره بین المللی تخصصی علوم زمین.

[2] C.J. Moran, Sue Vink (2013) A review of the effect of water quality on flotation Minerals Engineering ,pp91-100,vol 53 .

[3] K. S. E. Forssberg, and M. I. Hallin,(2001) Process Water Reticulation in a Lead-Zinc Plant and other Sulphide Flotation Plants , Mineral Processing, .

[4] Özlem Bıçak, Zafir Ekmekçi , Metin Can , Yasemin Öztürk (2001), The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu–Zn sulfide ore, Mineral Processing ,

[5] N.P. Haran, E.R. Boyapati, C. Boontanjai C.Swaminathan ,(2011) Kinetics Studies on Effect of Recycled Water on Flotation of Copper Tailings from Benambra Mines, Victoria , Mineral Processing ,.

[6] Castro, S., Miranda, C., Toledo, P., b, Laskowski,(2013) Effect of frothers on bubble coalescence and foaming in electrolyte solutions and seawater, Mineral Processing.

[7] V. Malysiak, N.J. Shackleton, and D. De Vaux (2003) Effect of Water Quality on Pentlandite-Pyroxene Floatability with an Emphasis on Calcium Ions," Mineral Processing .
[8] S. Farrokhpay , M. Zanin,(2011) . Effect of water quality on froth stability in flotation, Mineral Processing.