نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering (JMRE)

دوره ششم، شماره ٤، زمستان ١٤٠٠، صفحه ١٢٩ تا ١٤٠
Vol. 6, No. 4, Winter 2021, pp. 129-140

DOI: 10.30479/JMRE.2021.12981.1396

علمی-پژوهشی

معرفی و بررسی کلکتور جدید DMT برای فلوتاسیون کانسنگ مس سرچشمه

مهدی بازمانده[1]، عباس سام[2*]

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان
۲- دانشیار، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

(دریافت ۱۳۹۹/۰۱/۰٦، پذیرش ۱۳۹۹/۰۹/۲۵)

چکیده

تحقیق حاضر، با هدف معرفی و بررسی ترکیب جدیدی از کلکتورها و تاثیر آن در کارآیی فلوتاسیون مجتمع مس سرچشمه انجام شد. در این تحقیق، ماده شیمیایی ۲، ۵ – دی مرکاپتو – ۱، ۳ و ۴ – تیادیازول (DMT) به عنوان کلکتور جدید در بازه pH بین ۱۰ تا ۱۱٫۸ مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. تعداد ۹ آزمایش برای تعیین کارآیی کلکتور و تعداد ۸ آزمایش تکمیلی برای تعیین تاثیر مقادیر متفاوت از این کلکتور انجام شد. بر اساس نتایج، با استفاده از کلکتور DMT در pH معادل ۱۱٫۲، درصد بازیابی و عیار مس به ترتیب ۸۸٫۲ و ۱۱٫۹ به دست آمد که نسبت به شرایط کارخانه، به ترتیب ۲٫۱ و ۳٫۹ درصد افزایش داشت. در این حالت، بازدهی جدایش، ۱۷ درصد افزایش داشت. همچنین، بازیابی و عیار آهن کنسانتره نسبت به شرایط کارخانه به ترتیب ۱۷٫۱ و ۴٫۸ درصد کاهش یافت. آنالیز FTIR نشان داد که طی فرآیند جذب، شکل DMT از فرم تیون- تیول قبل از جذب شیمیایی به فرم دی تیول پس از جذب شیمیایی تبدیل شد. همچنین، رفتار جذب DMT روی سطح کالکوپیریت در تعادل شیمیایی بین اتم‌های گوگرد خارج حلقه‌ای و مس فلزی محدودیت بیشتری دارد.

کلمات کلیدی

فلوتاسیون، کلکتور، DMT، کالکوپیریت، مجتمع مس سرچشمه.

*نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات **Email: sam@uk.ac.ir**

۱- مقدمه

آشنایی با مواد شیمیایی مورد استفاده در فلوتاسیون، بخش مهمی از فرآیندهای فلوتاسیون را به خود اختصاص می‌دهد. در مراحل اولیه، توسعه و پیشرفت علم فلوتاسیون مدیون مواد شیمیایی است. در توسعه فلوتاسیون، زمان و انرژی زیادی صرف انتخاب مواد شیمیایی موثر و بهتر برای فلوتاس‌یون مطلوب‌تر می‌شود. در واحدهای تجاری و صنعتی کنترل شرایط به کارگیری مواد شیمیایی بخش عمده‌ای از استراتژی فلوتاسیون محسوب می‌شود، بنابراین آشنایی با ساختمان، خواص و نحوه تجزیه آنها در پالپ فلوتاسیون بسیار حایز اهمیت است [۲،۱]. کلکتور یکی از مهم‌ترین مواد شیمیایی آلی در فرآیند فلوتاسیون است که با داشتن دو قطب آلی و غیرآلی موجب آبگریز شدن کانی‌ها می‌شود. کلکتورهای آنیونی به طور وسیع در فلوتاسیون مورد استفاده قرار می‌گیرند. این کلکتورها بر حسب ساختمان گروه سالیدوفیل به زیرگروه‌های اکسیدریل که گروه سالیدوفیل آنها بر اساس یون‌های اسید سولفور آلی و سولفیدریل که گروه سالیدوفیل حاوی سولفور دو ظرفیتی است، تقسیم می‌شود. جدیدترین نسخه کلکتورهای آنیونی سولفیدهای آلی‌اند (R-S-R) که یک اتم سولفور فعال ولی بدون دافعه الکترونی دارند. از این منظر، این کلکتورها حد واسط گروه‌های اکسیدریل و سولفیدریل‌اند. آنچه که در کلکتورهای بالا مشترک نیست، موقعیت سولفور در R-S-R است که ممکن است جفت الکترون‌های خود را برای تشکیل پیوند با فلزات در سطح کانی‌های سولفیدی به اشتراک گذارد. چرا که سولفور تنها اتم منتشرکننده الکترون است و کارآیی و عملکرد این کلکتور به شدت به شیمی پالپ مرتبط می‌شود. گزنتات‌ها، مهم‌ترین کلکتورها برای فلوتاسیون سولفیدها و همچنین اکسیدها (مانند اکسید مس، کانی‌های سرب و روی) هستند. گزنتات‌ها یک محصول از اسید کربنیک‌اند که در آن دو اتم اکسیژن به وسیله سولفور و یک گروه آلکیل به وسیله یک هیدروژن جایگزین شده است [۳]. سورفکتانت‌های با جرم مولکولی کم، در نقش کلکتورها، مانند لیگاندهای پایه گوگردی مرتبط با نمک گزانتات و تیوکربامات که به محلول اضافه می‌شوند تا خاصیت آبگریزی را در سطح کانی مورد نظر ایجاد کنند، جزو موثرترین کلکتورهای مورد استفاده در فلوتاسیون مس به حساب می‌آیند [۴]. لازم به ذکر است که پلیمرهای با جرم مولکولی بالا، در نقش بازداشت‌کننده، برای جلوگیری از اثرگذاری کلکتور در عناصر و ترکیبات مزاحم استفاده شده است [۵].

محققان در سال‌های اخیر به این نتیجه دست پیدا کرده‌اند که تاثیر مخلوطی از کلکتورها بر روی فرآیند فلوتاسیون بیش از حالتی است که از یک کلکتور خاص استفاده می‌شود [۶]. لووتر و برادشاو در مقالات مروری، استفاده از مخلوط‌های مختلف کلکتورها را در فلوتاسیون سولفیدی بررسی کردند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که با توجه به نوع و نسبت کلکتورها، می‌توان میزان انتخاب‌پذیری فرآیند و در نتیجه عیار و بازیابی کانی یا کانی‌های مورد نظر را افزایش داد [۶]. به عبارت دیگر، مطالعات جذب سطحی نشان داد که در مخلوط با غلظت‌های بالا و نسبت مولی یکسان از هر دو کلکتور، جذب اتیل گزانتات‌ها افزایش و جذب دی بوتیل- دی تیوفسفات کاهش یافته است. وودز با بررسی مخلوط‌های گزانتات و دی تیوکاربامات نشان داد که کلکتورهای جذب سطحی شده شیمیایی به طور یکنواخت‌تر از کلکتورهای جذب سطحی شده فیزیکی روی سطح مواد معدنی توزیع می‌شوند [۷]. این مخلوط با توزیع تعادلی بهتر و نگهداری قوی‌تر گونه‌های جذب سطحی شده شیمیایی و دی‌تیولات‌های جذب سطحی شده فیزیکی خنثی آبگریز ممکن است به تشکیل محصول سطحی چند لایه‌ای منجر و محکم‌تر به سطح مواد معدنی متصل شود. از سوی دیگر، کورین و همکارانش در سال ۲۰۱۲ هیچ نشانه‌ای از اثر مشارکتی بین دی اتیل دی تیوفسفات و ایزوبوتیل گزانتات برای سنگ معدن گروه پلاتین پیدا نکردند [۸]. آنها گزارش دادند که دی‌تیوفسفات به تثبیت فاز کف‌سازی منجر شده است و در افزایش آبگریزی سطح مواد معدنی نقش ندارد. با این حال، مک فادزین و همکارانش نشان دادند که در حضور مخلوط کلکتورهای دی‌اتیل دی‌تیوفسفات و ایزوبوتیل گزانتات برای کانی سرب، افزایش قابل توجهی در فلوتاسیون کانی‌های خالص مشاهده می‌شود [۹]. آنها توضیح دادند که بهبود عملکرد فلوتاسیون وابسته به افزایش ترتیبی کلکتورهاست. علاوه بر این، همان نویسندگان در سال ۲۰۱۳، افزایش بازیابی در فلوتاسیون پیریت با مخلوط این کلکتورها را مشاهده کردند [۱۰]. باگچی و همکارانش پیشنهاد کردند که افزودن کلکتور ضعیف‌تر اما انتخابی‌تر مانند دی تیوفسفات قبل از کلکتور با انتخابگری کمتر مانند سدیم ایزوبوتیل گزنتات، جذب سطحی را بهبود می‌بخشد [۱۱]. دهار و همکارانش نشان دادند که استفاده از کلکتورهای شیمیایی در فلوتاسیون تا حد زیادی بر نتایج متالورژی تاثیر می‌گذارد [۱۲]. آنها امکان فلوتاسیون انتخابی سولفیدهای مس را با استفاده از

سدیم ایزو بوتیل گزانتات، N- بوتوکسی کربونیل-O-N- بوتیل تیونوکاربامات و بوتیل دی تیوفسفات و همچنین مخلوط‌های این سه نوع کلکتور را مورد بررسی قرار دادند. این مطالعات نشان داد که بهبود در بازیابی مس به شدت تحت تاثیر استفاده از مخلوط کلکتورها، نسبت کلکتورها در مخلوط و به ویژه افزایش ترتیبی کلکتورهاست.

امروزه، باتوجه به اهمیت میزان بازیابی و عیار و نیز کارآیی جدایش به دست آمده در هر فرآیند فلوتاسیون، تعیین نوع و مواد شیمیایی موثر بر فرآیند برای دستیابی به شرایط بهینه ضروری است. شوجی و همکارانش با بررسی اثر شیمی اسید– باز بر روی خواص اکسید و احیای ماده DMT[1] به این نتیجه دست یافتند که این ماده یک پروتون‌دهنده قوی است (pKa_1=-1.36 و pKa_2=7.5) و ممکن است با مس بی‌اثر واکنش نشان دهد [۱۳]. هانگ و همکارانش مکانیسم برهمکنش DMT در سطح کالکوپیریت را با استفاده از روش‌های اسپکتروسکوپی پراکندگی رامان ارتقایافته سطحی (SERS)، اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) بررسی کردند [۱۴]. با توجه به این موضوع، هدف از انجام تحقیق حاضر، امکان‌سنجی استفاده از ترکیب شیمیایی DMT به عنوان کلکتور برای افزایش بازدهی متالورژیکی فرآیند فلوتاسیون مجتمع مس سرچشمه بود. همچنین در ادامه، با ثابت نگه داشتن میزان و نوع کف‌سازها و تغییر نوع و میزان کلکتورها، تغییر pH و سپس ترسیم نمودارهای بازیابی و عیار مس کارآمدترین پارامترهای موثر بر فرآیند فلوتاسیون تعیین شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

۲-۱-۱- نمونه مورد مطالعه

برای تهیه نمونه لازم برای انجام آزمایش‌ها، مقدار ۲۰۰ کیلوگرم نمونه به مدت ۵ روز از نوار ۱۲ (خوراک‌دهنده‌های شمالی و جنوبی کارخانه تغلیظ ۱ مجتمع مس سرچشمه) برداشته و طی چند مرحله برای همگن‌سازی با هم مخلوط شدند. سپس با استفاده از روش مخروطی چهارقسمتی، ۱۰۰ کیلوگرم نمونه برای انجام آزمایش‌های فلوتاسیون جدا شد. پس از خردایش، نمونه‌ای معرف جهت آنالیز XRF به آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشمه فرستاده شد که نتایج آن به شرح جدول ۱ است.

جدول ۱: نتایج آنالیز XRF نمونه

نام عنصر یا ترکیب	مقدار (٪)
Cu	۰/۷۱
Mo	۰/۰۲
CuO	۰/۰۳
Fe	۶/۰۴
SiO_2	۵۱/۷۴
Al_2O_3	۱۳/۴۳
S	۴/۴۹
MgO	۲/۸۷
K_2O	۲/۵۹
Na_2O	۱/۴۳

۲-۱-۲- مواد شیمیایی

برای انجام آزمایش‌های فلوتاسیون از Z11[2]، C7240[3] و DMT به عنوان کلکتور، از MIBC[4] و Nasfroth[5] به عنوان کف‌ساز و از آهک به عنوان تنظیم‌کننده pH استفاده شد.

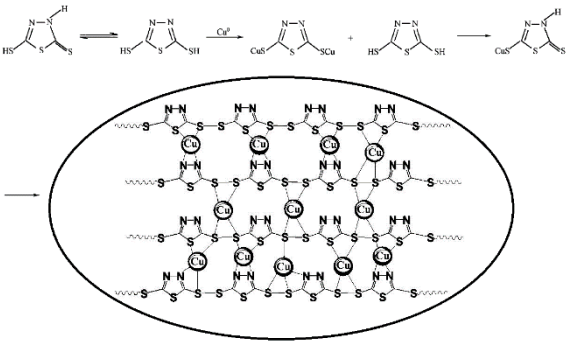
۲-۱-۲-۱- ساختار و عملکرد ۲، ۵ – دی مرکاپتو – ۱، ۳ و ۴ – تیادیازول

DMT از طریق دو گروه اگزوسیکلیک مرکاپتو با مس پیوند می‌دهد. بدین صورت هنگامی که DMT نزدیک سطح کانی مس می‌شود، H^+ گروه مرکاپتو (R-SH) در DMT جدا شده و شروع به جذب بر روی سطح کالکوپیریت می‌کند. با افزایش غلظت H^+ روی سطح مس، مس اکسید شده و شاهد تبدیل Cu^0 به Cu^+ خواهیم بود، بنابراین جذب DMT در سطح فلز مس همراه با شکستن پیوند S-H و ایجاد محصول Cu-DMT است. همچنین، به طور همزمان هر مولکول DMT و Cu-DMT از طریق دو اتم گوگردشان در یک زنجیره پلیمری که سطح کالکوپیریت را پوشش می‌دهد، به صورت پلیمریزه درمی‌آیند [۱۴]. شکل ۱ ساختار DMT و مراحل پلیمریزاسیون این مولکول را نشان می‌دهد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- آزمایش‌های فلوتاسیون

برای بررسی تاثیر مواد شیمیایی در آزمایش‌های فلوتاسیون، ۹ آزمایش انجام شد. آزمایش اول در شرایط کارخانه و هشت آزمایش بعدی در جهت بهبود وضعیت موجود انجام شد.



شکل ۱: مکانیسم برهمکنش DMT با سطح کانی کالکوپیریت

در شرایط کارخانه، نوع و میزان کلکتورها به ترتیب Z11 و C7240 به میزان ۱۵ و ۲۵ گرم بر تن، pH برابر با ۱۱٫۸ و نوع و میزان کف‌سازها به ترتیب MIBC و Nasfroth هرکدام به میزان ۱۷٫۵ گرم بر تن (در مجموع ۳۵ گرم بر تن) در نظر گرفته شد. در هشت آزمایش بعدی از کلکتور جدید DMT به صورت ترکیبی با دو کلکتور شرایط کارخانه یعنی Z11 و C7240 استفاده شد. سه کلکتور DMT، C7240 و Z11 در هشت آزمایش بعدی به ترتیب به میزان ۹، ۱۸ و ۱۳ گرم بر تن مورد استفاده قرار گرفت [۱۵]. در این هشت آزمایش، نوع و میزان کف‌سازها همانند شرایط کارخانه بود. همچنین برای بررسی اثر pH، این هشت آزمایش در pHهای مختلف از ۱۰ تا ۱۱٫۸ انجام شدند. برای تنظیم pH از آهک استفاده شد. جدول ۲، شرایط استفاده و میزان مصرف مواد شیمیایی در آزمایش‌های فلوتاسیون را نشان می‌دهد.

جدول ۲: نحوه استفاده از مواد شیمیایی و میزان مصرف آنها در آزمایش‌های فلوتاسیون

شرایط	شماره	pH	کلکتور (گرم بر تن)		
			Z11	C7240	DMT
کارخانه	۱	۱۱٫۸	۱۵	۲۵	۰
آزمایشی	۲	۱۱٫۸	۱۳	۱۸	۹
آزمایشی	۳	۱۱٫۶	۱۳	۱۸	۹
آزمایشی	۴	۱۱٫۴	۱۳	۱۸	۹
آزمایشی	۵	۱۱٫۲	۱۳	۱۸	۹
آزمایشی	۶	۱۱٫۰	۱۳	۱۸	۹
آزمایشی	۷	۱۰٫۶	۱۳	۱۸	۹
آزمایشی	۸	۱۰٫۲	۱۳	۱۸	۹
آزمایشی	۹	۱۰٫۰	۱۳	۱۸	۹

برای دستیابی به دانه‌بندی نمونه‌ها، مطابق شرایط کارخانه (D_{70} معادل ۷۴ میکرون)، نمونه معرف در زمان‌های مختلف با استفاده از آسیای گلوله‌ای آزمایشگاهی مورد خردایش قرار گرفت. زمان مناسب ۱۳ دقیقه به دست آمد. در آزمایش‌های فلوتاسیون، اندازه ذرات خوراک D_{70} معادل ۷۴ میکرون، درصد جامد پالپ معادل ۲۸ درصد جرمی و سرعت همزن معادل ۱۴۰۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد. زمان آماده‌سازی کلکتور و کف‌ساز به ترتیب، ۳ و ۱ دقیقه بود. پس از طی مراحل آماده‌سازی، شیر هوادهی به میزان ۶ لیتر بر دقیقه باز و عملیات کف‌گیری انجام شد. لازم به ذکر است آزمایش‌ها در سلول فلوتاسیون مدل ۱۲ Denver انجام شد.

۲-۲-۲- آنالیز FTIR

ابتدا نمونه جامد کالکوپیریتی مورد خردایش قرار گرفت تا ۱۰۰درصد اندازه ذرات به زیر ۵ میکرون برسند. ۱۰۰ میلی‌گرم از این کانی پودر شده به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول DMT اضافه و به مدت نیم‌ساعت هم زده شد. سپس نمونه آبگیری و خشک شد. از دستگاه طیف‌سنج FTIR مدل IRAffinity-1S شیمادزو برای طیف‌گیری در محدوده ۵۰۰ cm^{-1} تا ۳۵۰۰ cm^{-1} استفاده شد. همچنین، دو آنالیز FTIR دیگر بر روی نمونه‌های جامد پودر شده از کالکوپیریت و همچنین DMT به تنهایی انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

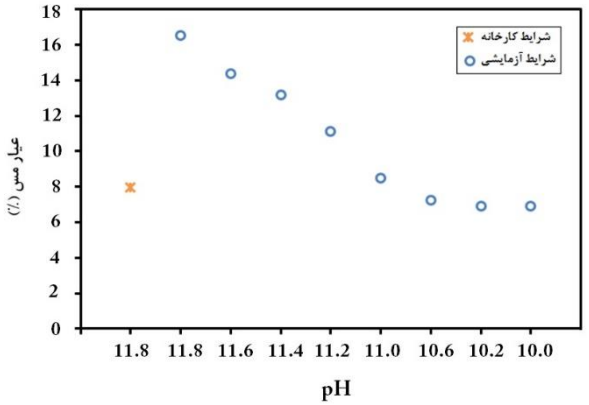
۳-۱- مطالعات سینتیکی برای تطابق زمان لازم کف‌گیری

برای تطابق زمان لازم کف‌گیری فلوتاسیون در آزمایشگاه با کارخانه، آزمایش‌های سینتیکی روی خوراک آماده‌سازی شده، طبق شرایط کارخانه، در آزمایشگاه انجام شد. کف‌گیری در زمان‌های مختلف و در چند مرحله انجام شد. کنسانتره حاصل در مرحله پس از خشک شدن، مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفت. با توجه به درصد بازیابی مس در کارخانه (حدود ۸۶ درصد)، زمان مطلوب کف‌گیری، معادل ۴ دقیقه به دست آمد.

۳-۲- تاثیر DMT بر عیار مس

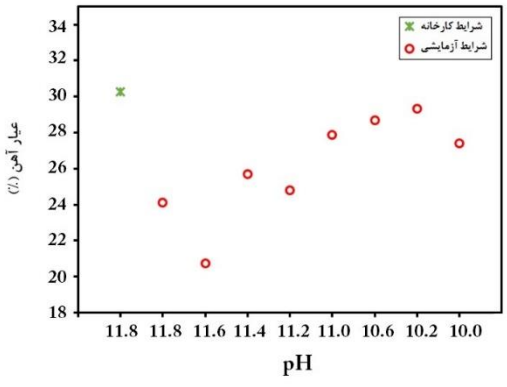
آزمایش‌های فلوتاسیون بر اساس جدول ۲ انجام شدند. با توجه به نتایج آزمایش‌های انجام شده، میزان عیار مس در کنسانتره، در شکل ۲ مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که

استفاده از کلکتور DMT به صورت ترکیبی با کلکتور Z11 و C7240 و در pHهای بالاتر از ۱۱٫۲، به افزایش عیار مس و در pHهای پایین‌تر از آن، به کاهش عیار مس منجر شده است. می‌توان گفت که علت بالا بودن عیار مس، وجود کلکتور DMT در ترکیب با سایر کلکتورها است.



شکل۲: تغییرات عیار مس در کنسانتره برحسب pH (شرایط آزمایش مطابق جدول ۲)

در عملیات فلوتاسیون، علاوه بر میزان عیار و بازیابی عنصر مس در کنسانتره، مقدار آهن ممکن است نشانه‌ای از میزان شناوری پیریت (کانی مزاحم) باشد که لازم است مورد توجه قرار گیرد. شکل ۳ نشان می دهد که در شرایط استفاده از کلکتور DMT و در pH بالاتر ۱۱٫۲، عیار آهن در کنسانتره به طور محسوسی کاهش یافته است.

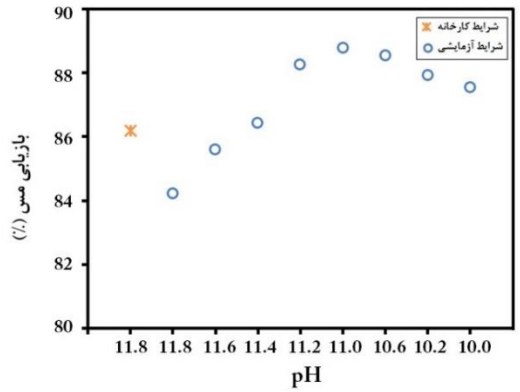


شکل۳: تغییرات مقدار آهن در کنسانتره برحسب pH (شرایط آزمایش مطابق جدول ۲)

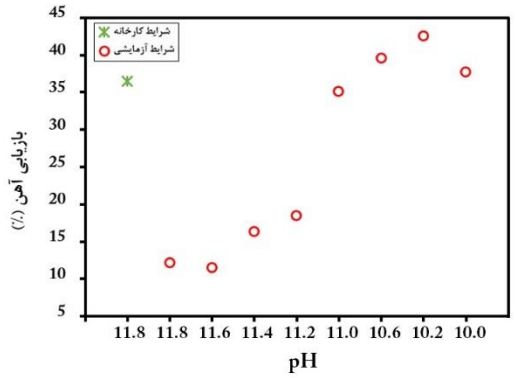
۳-۳- تاثیر DMT بر بازیابی مس

شکل ۴ نشان می‌دهد که بازیابی مس در حضور DMT، به ترتیب در pHهای ۱۱٫۸ – ۱۱ و ۱۰٫۶ – ۱۰، افزایش و کاهش می‌یابد. افزایش بازیابی در pHهای بالاتر در مقایسه با pH پایین ممکن است ناشی از تشکیل کف پایدار با قدرت حمل بیشتر باشد [۱۶].

شکل ۵ نشان می‌دهد که در شرایط استفاده از DMT و در pH بالاتر از ۱۱٫۲، بازیابی آهن به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود در pH برابر ۱۱٫۲ (آزمایش شماره ۵)، تنها ۱۹٫۲ درصد از آهن موجود در خوراک به کنسانتره راه پیدا کرده است حال آنکه در همین شرایط، ۸۸٫۲ درصد از مس راهی کنسانتره شده است. در pH های پایین به دلیل بازداشت پیریت، بازیابی آهن کاهش می‌یابد.



شکل۴: تغییرات بازیابی مس در کنسانتره برحسب pH (شرایط آزمایش مطابق جدول ۲)



شکل۵: تغییرات بازیابی آهن در کنسانتره بر حسب pH (شرایط آزمایش مطابق جدول ۲)

آزمایش‌ها نشان داد که در شرایط استفاده از DTM (pH معادل ۱۱٫۲) نسبت به شرایط کارخانه (عدم استفاده از DTM (pH معادل ۱۱٫۸))، عیار، بازیابی مس و بازدهی جدایش افزایش و عیار و بازیابی آهن کاهش یافته است. ضمنا، کاهش pH نشان‌دهنده کاهش مصرف آهک است که از نظر اقتصادی و فرآیندی، قابل توجه است.

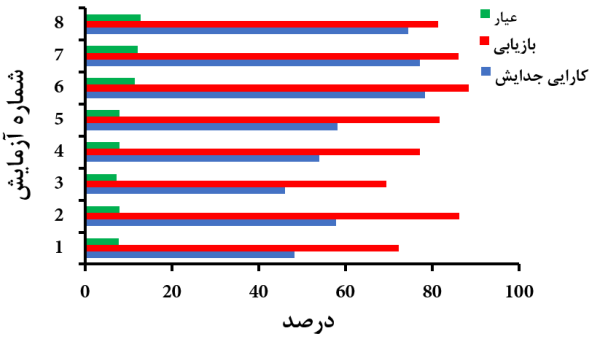
۳-۴- بهینه‌سازی مقادیر کلکتورهای Z11، C7240 و DMT

برای تعیین مقدار بهینه هر کدام از کلکتورها، مقادیر متفاوتی از سه نوع کلکتور Z11، C7240 و DMT مورد استفاده قرار گرفت. نوع کف‌سازها، MIBC و Nasfroth هرکدام به میزان ۱۷٫۵ گرم بر تن (در مجموع ۳۵ گرم بر تن) در نظر گرفته شد. همچنین، مقدار pH معادل ۱۱٫۲ تنظیم شد (جدول ۳).

جدول ۳: تغییر نسبت کلکتورها در آزمایش‌های مختلف

شماره آزمایش	pH	کلکتور (گرم بر تن)		
		Z11	C7240	DMT
۱	۱۱٫۲	۲۵	۱۵	۰
۲	۱۱٫۲	۱۵	۲۵	۰
۳	۱۱٫۲	۲۰	۲۰	۰
۴	۱۱٫۲	۱۵	۲۰	۵
۵	۱۱٫۲	۱۴	۱۹	۷
۶	۱۱٫۲	۱۳	۱۸	۹
۷	۱۱٫۲	۱۲	۱۷	۱۱
۸	۱۱٫۲	۱۱	۱۶	۱۳

نتایج شکل ۶ نشان داد که استفاده از ترکیب کلکتورهای Z11، C7240 و DMT به ترتیب با نسبت‌های ۱۳، ۱۸ و ۹ گرم بر تن بهترین نتیجه را از نظر عیار و بازیابی مس و آهن و بازدهی جدایش داشته است. همچنین سه آزمایش در حضور مقادیر متفاوت از C7240 و Z11 ولی در غیاب DMT انجام گرفت (آزمایش ۱ تا ۳) تا اثر کلکتور DMT در فرآیند فلوتاسیون مشخص شود. نتایج عیار، بازیابی و کارآیی جدایش در حضور و عدم حضور DMT نشان داد که اثر این کلکتور باعث افزایش پارامترهای عیار، بازیابی و کارآیی جدایش شده است، بنابراین معرفی عملکرد DMT به عنوان یک کلکتور کارآمد در شرایط بهینه (آزمایش ۶ از جدول ۳)، نتیجه اصلی تحقیق حاضر است.



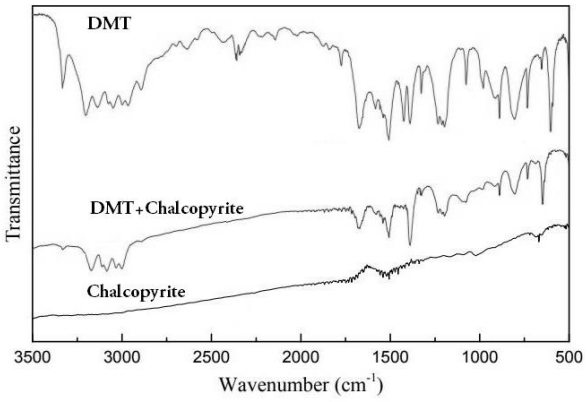
شکل ۶: تاثیر میزان کلکتور DMT بر عیار، بازیابی و کارآیی جدایش فلوتاسیون کانی‌های مس

۳-۵- تجزیه و تحلیل طیف FTIR

در شکل ۷ طیف FTIR نمونه‌های کالکوپیریت و کلکتور DMT و نیز بعد از ترکیب شدن کالکوپیریت با DMT در فرآیند فلوتاسیون نشان داده شده است. در طیف DMT، جذب واقع در ۲۴۱۵ cm^{-1} را می‌توان به پیوند S-H نسبت داد که در طیف مربوط به کالکوپیریت با DMT با توجه به شکسته شدن این پیوند و تشکیل پیوند گوگرد با مس، حذف شده است [۱۷]، بنابراین می‌توان گفت که در طی فرآیند جذب، DMT بر روی سطح کالکوپیریت جذب شیمیایی شده است. همچنین قله جذب مربوط به ارتعاش کششی N-H که در طیف DMT در محدوده ۳۳۰۰ cm^{-1} ظاهر شده است در طیف کالکوپیریت با DMT قابل مشاهده نیست که می‌توان دلیل آن را شکسته شدن پیوند N-H و شرکت کردن نیتروژن در پیوند با فلز مس دانست [۱۷]. دو قله جذبی مربوط به پیوندهای C-N-H و C=N در DMT با یک قله جذب در حدود ۱۳۷۰ cm^{-1} در طیف کالکوپیریت با DMT جایگزین شده است که نشان از وجود دو پیوند C=N در DMT در حضور کالکوپیریت دارد. همچنین، در این برهمکنش، DMT به شکل دی تیول است. به عبارت دیگر، در طی فرآیند جذب، شکل DMT از فرم تیون-تیول قبل از جذب شیمیایی به فرم دی تیول پس از جذب شیمیایی تبدیل شده است. همچنین قله جذبی در ۶۵۷ cm^{-1} ناشی از ارتعاش C-S-C درون حلقه هتروسیکل آروماتیک است که پس از جذب شیمیایی به سمت ۶۸۵ cm^{-1} جابه‌جا شده است (انتقال به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر) که این مطلب را می‌توان به شرح زیر توضیح داد:

پس از شکستن پیوند S-H، جفت الکترون‌های مربوط به اتم‌های گوگرد خارج از حلقه‌ای با الکترون‌های پیوند π درون

حلقه آروماتیک مزدوج شده که این امر به افزایش دانسیته ابر الکترونی درون حلقه هتروسیکل منجر شده و در نتیجه پیوند C-S-C درون حلقه محکم‌تر می‌شود [۱۴]. این موضوع بیانگر آن است که رفتار جذب DMT بر روی سطح کالکوپیریت در تعادل شیمیایی بین اتم‌های گوگرد خارج حلقه‌ای و مس فلزی نسبت به اتم گوگرد درون حلقه هتروسیکل آروماتیک محدودیت بیشتری دارد.



شکل ۷: طیف FTIR مربوط به DMT، کالکوپیریت و کالکوپیریت بعد از جذب DMT

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، استفاده از کلکتور ترکیبی جدید شامل Z11، C7240 و DMT در فرآیند فلوتاسیون بررسی شد. کلکتورهای یاد شده، به ترتیب، به میزان ۱۳، ۱۸ و ۹ گرم بر تن به عنوان مقادیر بهینه انتخاب گردید. با استفاده از این کلکتور ترکیبی و نیز تنظیم کردن pH در ۱۱٫۲، درصد بازیابی و عیار مس به ترتیب ۸۸٫۲ و ۱۱٫۹ به دست آمد که نسبت به شرایط کارخانه، به ترتیب، ۲٫۱ و ۳٫۹ درصد افزایش داشت. همچنین، در این شرایط، بازیابی و عیار آهن به ترتیب ۱۹٫۲ و ۲۵٫۷ درصد حاصل شد که نسبت به شرایط کارخانه به ترتیب، ۱۷٫۱ و ۴٫۸ درصد کاهش داشت. کارآیی جدایش نیز نسبت به حالت کارخانه، ۱۷ درصد افزایش داشت. از آنجا که با اضافه کردن ماده شیمیایی DMT به عنوان کلکتور، جدایش ترکیبات سولفیدی مس از ترکیبات مزاحم آهن‌دار (مانند پیریت)، سهل‌تر انجام شده است، مشخص می‌شود که این نوع کلکتور قابلیت مناسبی در آبرانی کانی‌های مورد نظر با انتخابیت بالا دارد. همچنین، نتایج نشان داد که ترکیب کلکتورهای پیشنهادی، در pH پایین نسبت به کارخانه، بازدهی متالورژیکی را بهبود می‌بخشد. تحلیل آنالیز FTIR نشان داد که طی فرآیند جذب، شکل DMT از فرم تیون- تیول قبل از جذب شیمیایی به فرم دی تیول پس از جذب شیمیایی تبدیل شده است. همچنین، رفتار جذب DMT روی سطح کالکوپیریت بیشتر در تعادل شیمیایی بین اتم‌های گوگرد خارج حلقه‌ای و مس فلزی محدود است.

۵- سپاس‌گزاری

از جناب آقای مهندس یاراحمدی، ریاست محترم بخش فرآوری مرکز تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه و جناب آقای مهندس جباری، سرپرست محترم کارخانه نیمه صنعتی به دلیل همکاری صمیمانه در راستای انجام تحقیق حاضر، تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

[1] Wills, B. A., and Finch, J. (2016). *"Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of ore Treatment and Mineral Recovery"*. 8th Edition, Butterworth Heinemann.

[2] Gupta, A., and Yan, D. (1995). *"Mineral Processing Design and Operation, Flotation, Chapter 16"*. Elsevier, 689-748.

[3] Bulatovic, S. M. (2007). "Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores.

[4] Pérez-Garibay, R., Ramírez-Aguilera, N., Bouchard, J., and Rubio, J. (2014). *"Froth flotation of sphalerite: Collector concentration, gas dispersion and particle size effects"*. Minerals Engineering, 57: 72-78.

[5] Lotter, N. O., and Bradshaw, D. J. (2018). *"The Formulation and Use of Mixed Collectors in Sulphide Flotation—Valuable Performance Gains"*. Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy, 2018: 2889-2900.

[6] Lotter, N. O., and Bradshaw, D. J. (2010). *"The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation"*. Minerals Engineering, 23(11-13): 945-951.

[7] Woods, R. (1984). *"Electrochemistry of sulphide flotation"*. In: Fuerstenau, M. C. (Ed.), Flotation: A. M. Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, 298-334.

[8] Corin, K. C., Bezuidenhout, J. C., and O'Connor, C. T. (2012). *"The role of dithiophosphate as a co-collector in*

the flotation of a platinum group mineral ore". Minerals Engineering, 36: 100-104.

[9] McFadzean, B., Castelyn, D. G., and O'connor, C. T. (2012). *"The effect of mixed thiol collectors on the flotation of galena"*. Minerals Engineering, 36: 211-218.

[10] McFadzean, B., Mhlanga, S. S., and O'Connor, C. T. (2013). *"The effect of thiol collector mixtures on the flotation of pyrite and galena"*. Minerals Engineering, 50: 121-129.

[11] Bagci, E., Ekmekci, Z., and Bradshaw, D. (2007). *"Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphinate from their mixtures on chalcopyrite"*. Minerals Engineering, 20(10): 1047-1053.

[12] Dhar, P., Thornhill, M., and Kota, H. R. (2019). *"Comparison of single and mixed reagent systems for flotation of copper sulphides from Nussir ore"*. Minerals Engineering, 142: 105930.

[13] Shouji, E., Yokoyama, Y., Pope, J. M., Oyama, N., and Buttry, D. A. (1997). *"Electrochemical and Spectroscopic Investigation of the Influence of Acid− Base Chemistry on the Redox Properties of 2, 5-Dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole"*. The Journal of Physical Chemistry B, 101(15): 2861-2866.

[14] Huang, L., Shen, J., Ren, J., Meng, Q., and Yu, T. (2001). *"The adsorption of 2, 5-dimer-capto-1, 3, 4-thiadiazole (DMTD) on copper surface and its binding behavior"*. Chinese Science Bulletin, 46(5): 387-389.

[15] El-Shekeil, A. G., Saleh, A. B. A., and Al Shuja'a, O. M. (2008). *"Poly [di (2, 5 dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole)-metal] Complexes of Group IIB: Synthesis, Characterization and DC Electrical Conductivity"*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 46(1): 121-129.

[16] Bulatovic, S., Wyslouzil D., and Kan, C. (1997). *"Operating Practices In The Beneficiation Of Major Porphyry Copper/Molybdenum Plants From Chile: Innovated Technology And Opportunities, A Review"*. International Mineral Processing, 11(4): 313-331.

[17] Huang, L., Tang, F., Hu, B., Shen, J., Yu, T., and Meng, Q. (2001). *"Chemical reactions of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole (DMTD) with metallic copper, silver, and mercury"*. The Journal of Physical Chemistry B, 105(33): 7984-7989.

[1] 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole

[2] Sodium isopropyl xanthate (SIPX)

[3] A mixture of 10–20 wt% sodium alkyl dithiophosphate and 20–30 wt% sodium mercaptobenzothiozole

[4] Methyl isobutyl carbonyl

[5] Polyethylene glycol ether

Imam Khomeini International University
Vol. 6, No. 4, Winter 2021, pp. 29-32

نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering (JMRE)

DOI: 10.30479/JMRE.2021.12981.1396

Research Paper

Introduction and Investigation of the New DMT Collector for Flotation of Sarcheshmeh Copper Ore

Bazmandeh M.[1], Sam A.[2*]

1- Ph.D Student, Dept. of Mining Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran
bazmandehmehdi@gmail.com
3- Professor, Dept. of Mining Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran
sam@uk.ac.ir

(Received: 25 Mar. 2020, Accepted: 15 Dec. 2020)

Abstract: The purpose of this study was to introduce and investigate a new combination of collectors and their effect on flotation efficiency of Sarcheshmeh Copper Complex. In this study, the chemical composition of 2, 5-dimercapto-1, 3 and 4-thiadiazole (DMT) as a new collector at pH values between 10 and 11.8 was tested. A review of scientific references and research records showed that DMT has not been used as a collector or in combination with other collectors in the flotation process so far. Nine experiments were performed to determine the collector performance as well as 6 additional experiments to determine the effect of different collector values. Based on the results, using DMT collector at pH 11.2, the recovery percentage and copper grade were achieved 88.2 and 11.9, respectively, which was 2.1 and 3.9% higher than the plant conditions, respectively. In this case, the separation efficiency was increased by 17%. Also, the recovery and grade of iron concentrate decreased by 17.1% and 4.8%, respectively. FTIR analysis was showed that during the adsorption process, the DMT form was changed from the tion-thiol form before chemical adsorption to the dithiol form after chemical adsorption. Also, the adsorption behavior of DMT on the chalcopyrite surface was limited in the chemical equilibrium between the extra-ring sulfur atoms and the metallic copper.

Keywords: Flotation, Collector, DMT, Chalcopyrite, Sarcheshmeh Copper Complex.

INTRODUCTION

The use of different chemicals in the flotation process and its effect on the recovery of valuable minerals from tailings particles has been the subject of much research for many years. Bradshaw in 1998, and Lotter and Bradshaw in 2010 were reviewed articles on the use of different collector mixtures in sulfide flotation [1]. The results of studies have shown that according to the type and ratio of collectors, the selectivity of the process and thus the grade and recovery of the desired minerals can be increased. In 1980, Wakamatsu et al. have reported the simultaneous uptake of acetyl acetate and dibutyl-thiophosphate collectors at low concentrations for lead. In other words, adsorption studies showed that in the mixture with high concentrations and the same molar ratio of both collectors, the adsorption of ethyl xanthate was

CC BY

increased and the adsorption of di-butyl-thiophosphate was decreased. In 1984, Woods examined mixtures of xanthate and dithiocarbamate to show that chemically adsorbed collectors were more evenly distributed on the mineral surface than physically adsorbed collectors. [2]. In 2012, Corin et al., found no evidence of a cooperative effect between diethyl dithiophosphate and isobutyl xanthate for platinum ore [3]. They have reported that diphosphate has stabilized the frother and has no role in increasing the hydrophobicity of the mineral surface. However, McFadzean et al. in 2012 showed that there was a significant increase in the flotation of pure minerals in the presence of mixed diethyl dithiophosphate and isobutyl xanthate collectors for lead [4]. They explained that flotation performance improvement depended on the sequential increase of collectors. In addition, in 2013, the same authors observed an increase in the recovery of pyrite flotation by mixing these collectors [5]. Bagchi et al. in 2007 and Riaz in 1991 suggested that by adding a weaker but more selective collector before the collector with less selective, it would improve the adsorption. [6]. In 2019, Dhar et al. showed that the use of chemical collectors in the flotation have been greatly influences on the metallurgical results [7]. They investigated the selective flotation of copper sulfides using sodium iso-butyl xanthate, N-butoxycarbonyl-O-N-butyl thionecarbamate and butyl dithiophosphate as well as mixtures of these three types of collectors. The present study showed that the improvement in copper recycling is strongly influenced by the use of mixed collectors and the proportion of collectors in the mixture and especially the sequential increase of the collectors.

Nowadays, considering the importance of recovery, grade and separation efficiency obtained in each flotation process, it is necessary to determine the type of chemicals affecting the process in order to achieve optimal conditions. The purpose of this study was to evaluate the feasibility of using DMT as a collector to increase the metallurgical efficiency of the flotation process of Sarcheshmeh Copper Complex. Then, by keeping the amount and type of frother constant and changing the type and amount of collectors, changing the pH and afterwards drawing copper recovery and grade graphs, the most efficient parameters affecting the flotation process were determined.

MATERIAL AND METHOD

Structure and mechanism of function of 2, 5 dimercapto 1, 3, 4 thiadiazole

In 1997, Shouji et al. reported, 2, 5-dimercapto 1, 3, 4 thiadiazole (DMT), which is a strong proton donor (pKa_1 = -1.36 and pKa_2 = 7.5) and can react with inert copper [8]. Chemical reactions of 2, 5-dimercapto 1, 3, 4 thiadiazole (DMT) with metallic copper have been studied by infrared (IR), surface-enhanced Raman scattering (SERS), UV-vis, and X-ray photoelectron spectrum (XPS) techniques by Huang et al. in 2001. It is found that DMT can react readily with metallic copper, silver, and mercury under mild conditions. Thus, when DMT approaches the copper surface, the H^+ mercapto group (R-SH) is separated in DMT and adsorb onto the copper surface. As the concentration of H + increases on the surface of copper, oxidation of copper will occur and we will see the conversion of Cu^0 to Cu^+. Therefore, the adsorption of DMT on the copper mineral surface, which is associated with the breaking of the S-H bond and the formation of the copper-DMT product, simultaneously also each DMT molecule and each copper-DMT molecule through two sulfur atoms in a chain become polymerized [9]. Figure 1 was shown the structure of the DMT and the polymerization steps of this molecule.

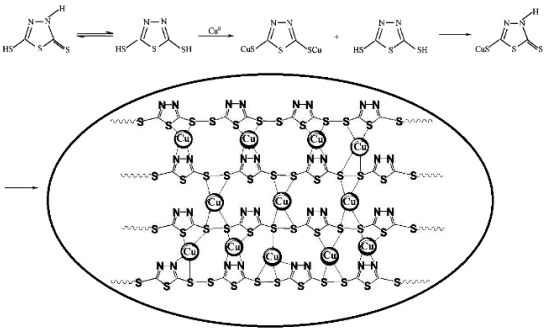


Figure 1. Mechanism of interaction of DMT with the surface of chalcopyrite

Amount of chemicals used in the flotation experiments

Nine flotation tests were performed to evaluate the conditions of chemical use in flotation tests. The first experiment was carried out under plant conditions and the next eight experiments was done to improve the current condition. At plant conditions, the type and amount of collectors were Z_{11} and C7240 15 and 25 g, respectively. In the next eight experiments, the new DMT collector was used in combination with two plant condition collectors, Z_{11} and C7240. The amounts of DMT, C7240 and Z_{11} collectors were used in the next eight experiments, 9, 18 and 13 g/ton, respectively. In these eight experiments, the type and amount of frothers were similar to the plant conditions. Also, to investigate the effect of pH, these eight experiments were performed at pHs ranging from 10.0 to 11.8.

RESULTS AND DESCUSSION

Optimization of Z11, C7240 and DMT values

In order to optimize the ratio of collectors and evaluate the efficiency of collectors used in the flotation, different values of 3 types of collectors Z11, C7240 and DMT were selected. All other parameters such as pH, the type and amount of frother were considered constant. The ratio of these parameters was summarized in Table 1.

Table 1. Variation of collector ratio in different tests

Number of test	pH	Collector (g/ton)		
		Z_{11}	C7240	DMT
1	11.2	25	15	0
2	11.2	15	25	0
3	11.2	20	20	0
4	11.2	15	20	5
5	11.2	14	19	7
6	11.2	13	18	9
7	11.2	12	17	11
8	11.2	11	16	13

CONCLUSIONS

In this study, the use of a new combined collectors including Z_{11}, C7240 and DMT in the flotation process was investigated. The optimal values of Z_{11}, C7240 and DMT collectors were obtained 13, 18 and 9 g / ton, respectively. Using this combined collector and adjusting the pH to 11.2, the recovery percentage and copper grade were 88.2 and 11.9, respectively, which was 2.1 and 3.9% higher than the plant conditions, respectively. Results were showed that during the adsorption process, the DMT form was changed from the tion-thiol form before chemical adsorption to the dithiol form after chemical adsorption. Also, the adsorption behavior of DMT on the chalcopyrite surface was limited in the chemical equilibrium between the extra-ring sulfur atoms and the metallic copper.

REFERENCES

[1] Lotter, N. O., and Bradshaw, D. J. (2010). *"The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation"*. Minerals Engineering, 23(11-13): 945-951.

[2] Woods, R. (1984). *"Electrochemistry of sulphide flotation"*. In: Fuerstenau, M. C. (Ed.), Flotation: A. M. Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, 298-334.

[3] Corin, K. C., Bezuidenhout, J. C., and O'Connor, C. T. (2012). *"The role of dithiophosphate as a co-collector in the flotation of a platinum group mineral ore"*. Minerals Engineering, 36: 100-104.

[4] McFadzean, B., Castelyn, D. G., and O'connor, C. T. (2012). *"The effect of mixed thiol collectors on the flotation of*

galena". Minerals Engineering, 36: 211-218.

[5] McFadzean, B., Mhlanga, S. S., and O'Connor, C. T. (2013). *"The effect of thiol collector mixtures on the flotation of pyrite and galena"*. Minerals Engineering, 50: 121-129.

[6] Bagci, E., Ekmekci, Z., and Bradshaw, D. (2007). *"Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphinate from their mixtures on chalcopyrite"*. Minerals Engineering, 20(10): 1047-1053.

[7] Dhar, P., Thornhill, M., and Kota, H. R. (2019). *"Comparison of single and mixed reagent systems for flotation of copper sulphides from Nussir ore"*. Minerals Engineering, 142: 105930.

[8] Shouji, E., Yokoyama, Y., Pope, J. M., Oyama, N., and Buttry, D. A. (1997). *"Electrochemical and Spectroscopic Investigation of the Influence of Acid− Base Chemistry on the Redox Properties of 2, 5-Dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole"*. The Journal of Physical Chemistry B, 101(15): 2861-2866.

[9] Huang, L., Shen, J., Ren, J., Meng, Q., and Yu, T. (2001). *"The adsorption of 2, 5-dimer-capto-1, 3, 4-thiadiazole (DMTD) on copper surface and its binding behavior"*. Chinese Science Bulletin, 46(5): 387-389.