

روشهای آرایش کانه‌های مس

دکتر حسین نعمت‌اللهی - دانشیار دانشکده فنی

خلاصه

در حال حاضر، کانه‌های مس عمدتاً به روش فلوتاسیون آرایش داده می‌شوند. قسمت عمده مس استخراجی در جهان متشکل از کانیهای سولفور مس است. این کانیها به راحتی با کلکتورهای سولفیدریل، قابل فلوته شدن هستند. در حالت استفاده از گزنتات‌ها (که بیشترین کاربرد را در فلوتاسیون کانیهای سولفور مس دارد) فلوتاسیون سولفور مس ناشی از راسب شدن گزنتات مس یک ظرفیتی بر روی سطح و جذب الکتروستاتیکی دی‌گزنتوزن به طور توأم است. نمکهای مس (سولفات یا کربنات) را نیز می‌توان پس از یک مرحله سولفوراسیون، مشابه کانیهای سولفور مس فلوته کرد. به علاوه، این نوع کانیها با اسیدهای چرب نیز قابل آرایش هستند.

مقدمه

مس یکی از اولین فلزاتی است که مورد توجه و استفاده بشر قرار گرفته است و تاریخچه آن به چند هزار سال پیش از میلاد مسیح مربوط می‌شود. این فلز کاربردهای زیادی در مهندسی برق، ساختمان ماشین‌ها، ابزار مختلف، ظروف مسی و غیره دارد.

مس در طبیعت به صورت کانیهای بسیار متنوعی وجود دارد. نخستین عملیات لازم پس از استخراج کانه مس، آرایش آن است. در گذشته با توجه به دسترسی به کانسارهایی از مس با عیار نسبتاً زیاد و با توزیع نسبت دانه درشت کانیهای مس که در نتیجه با خرد کردن تا ابعاد درشت (بزرگتر از چند دهم میلیمتر) به درجه آزادی مناسب می‌رسیدند، اکثراً از روشهای ثقلی برای آرایش کانه‌های مس استفاده می‌شد. لیکن با کاهش این قبیل کانسارها و لزوم بهره برداری از کانسارهایی با عیار کم (حدود چند دهم درصد مس) که در آنها کانی یا کانیهای مس به صورت دانه ریز در سنگ معدنی پراکنده شده است، روشهای پیشرفته‌تر آرایش از قبیل فلوتاسیون و هیدرومتالورژی، به کار گرفته شده است.

۱- کانیهای مس

مس در ترکیب تعداد زیادی از کانیها وجود دارد. تعداد این کانیها به بیشتر از ۵۰ عدد بالغ می‌شود. عمده‌ترین کانیهایی از مس که به عنوان کانه مس ارزش اقتصادی دارند، در جدول نشان داده شده است.

۲- انواع کانسارهای مس

- به طور کلی کانسارهای مس را می‌توان به انواع زیر، طبقه‌بندی کرد:
- الف- کانسارهای نوع ماگمایی،
 - ب- کانسارهای نوع جانشینی مجاورتی (اسکارن‌های مس یا تاکتیت‌های مس دار،
 - ج- کانسارهای نوع هیدرو ترمال که خود به دو صورت یافت می‌شوند:
 - ذخایر کوچک به صورت پرشدگی فضاها و شکافهای خالی،
 - ذخایر بزرگ جانشینی (کانسارهای مس پرفیری)
 - د- کانسارهای نوع اکسیداسیون و غنی شدگی سوپرژن،
 - ه- کانسارهای نوع رسوبی، که ذخایری بزرگ با عیار کم هستند.

نام کانی	فرمول شیمیایی	جرم مخصوص	درصد مس در کانی خالص
مس چکشی	Cu	۸/۹ تا ۸/۵	۱۰۰
کالکوزین	Cu _۲ S	۵/۸ تا ۵/۵	۷۹/۹
کالکوپیریت	CuFeS _۲	۴/۳ تا ۴/۱	۳۴/۶
برنیت	Cu _۵ FeS _۴	۵/۰ تا ۴/۹	۶۳/۳
کولین	CuS	۴/۷ تا ۴/۶	۶۶/۵
کوپریت	Cu _۲ O	۶/۱ تا ۵/۹	۸۸/۸
مالاکیت	Cu _۲ [CO _۳][OH] _۲	۴/۰ تا ۳/۹	۵۷/۴
آزوریت	Cu _۳ [CO _۳] _۲ [OH] _۲	۳/۹ تا ۳/۷	۵۵/۳
کریزوکول	CuSiO _۳ .nH _۲ O	۲/۳ تا ۲/۰	متغیر

جدول ۱- کانیهای عمده مس و مشخصات آنها

۳- روشهای آرایش کانه‌های مس

سیلیکاته و همچنین نرمه کانیهای اکسیده و کربناته راتنها به روش هیدرومتالورژی می‌توان به طور مؤثر آرایش داد. وسایلی که برای آرایش ثقلی کانه‌های مس به کار رفته‌اند عمدتاً شامل انواع جیگ‌ها و میزهای لرزان بوده‌اند. عیار متوسط بار ورودی در کارخانه‌های مختلف بین ۰/۳۵ و ۰/۲٪ مس متغیر است که پس از مراحل آرایش تولید محصول پرعیار شده‌ای با عیار ۱۶ تا ۵۰٪ مس می‌کند(به طور رایج عیار محصول پرعیار شده بین ۲۰ و ۳۰٪ مس است). بازده عملیات نیز بین ۷۰ و ۹۳٪ متغیر است.

۴- فلوتاسیون کانیهای مس

استفاده از روش فلوتاسیون برای آرایش کانه‌های سولفور مس از ۱۹۲۵ رایج شده است. کلکتورهای مورد مصرف همگی از خانواده کلکتورهای سولفیدریل هستند. انواع کلکتورهای سولفیدریل در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.

عوامل مؤثر در تعیین روش آرایش برای یک کانه مشخص مس، در درجه اول نوع کانی یا کانیهای تشکیل دهنده سنگ معدنی و میزان خرد کردن لازم برای دستیابی به درجه آزادی مناسب است. با توجه به جرم مخصوص نسبتاً زیاد کانیهای مس (بجز کریزوکول)، چنانچه این کانیها در ابعاد نسبتاً درشت به درجه آزادی مناسب برسند می‌توان از روشهای ثقلی استفاده کرد. کانه‌های حاوی مس چکشی را می‌توان در ابعاد یک دهم تا چند میلیمتر به روش ثقلی آرایش داد. در ابعاد دانه ریز نیز روش فلوتاسیون، کارآیی خوبی دارد(۱). با توجه به سادگی فلوتاسیون سولفورهای مس و بازیابی خوب این روش، کانیهای سولفور مس تقریباً همه جا به روش فلوتاسیون بازیابی می‌شوند. کانیهای اکسیده و کربناته مس نیز در ابعاد چند دهم میلیمتر به روش ثقلی و در ابعاد کوچکتر به روش فلوتاسیون قابل آرایش هستند، لیکن نرمه این کانیها به هیچ یک از دوروش فوق قابل آرایش نیست. کانیهای سولفات و

Collector	ساختمان شیمیایی	کلکتور
Xanthate	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{S}^-\text{Na}^+ \\ \\ \text{S} \end{array}$	گزنتات
Thiophosphate	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \quad \text{S}^-\text{Na}^+ \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{P} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{R}'-\text{O} \quad \text{S} \end{array}$	تیوفسفات
Thiocarbamate	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}^-\text{Na}^+ \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{S} \end{array}$	تیوکرمامات
Mercaptan	$\text{R}-\text{S}^-\text{Na}^+$	مرکاپتان
Thiourea	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}^-\text{Na}^+ \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{N} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	تیواوره
Mercaptobenzothiazol	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{C}-\text{S}^-\text{Na}^+ \\ \\ \text{S} \end{array}$	مرکاپتوبنزوتیازول

جدول ۲- انواع کلکتورهای سولفیدریل

تهیه کننده گان آنها به این ترکیبات اختصاص داده شده است، در جدول ۳ نشان داده می شود.

با توجه به کاربرد زیاد گزنتات در آرایش گانه های مس، انواع گزنتاتها و نامهای تجارتي که توسط عمده ترین

نام ترکیب	زنجیر کربوری	کارخانه سازنده	
		Cyanamid	Dow Chemical
Ethyl Xanthate,K	C ₂ H ₅	Aeroxanthate 303	Z-3
Ethyl Xanthate,Na	C ₂ H ₅	Aeroxanthate 325	Z-4
Isopropyl Xanthate,K	C ₃ H ₇	-----	Z-9
Isopropyl Xanthate,Na	C ₃ H ₇	Aeroxanthate 343	Z-11
Isobutyl Xanthate,K	C ₄ H ₉	-----	Z-8
Isobutyl Xanthate,Na	C ₄ H ₉	Aeroxanthate 317	Z-14
Sec. Butyl Xanthate,Na	C ₄ H ₉	Aeroxanthate 301	Z-12
Amyl Xanthate,K	C ₅ H ₁₁	Aeroxanthate 350	Z-6
Amyl Xanthate,Na	C ₅ H ₁₁	Aeroxanthate 355	---
Sec. Amyl Xanthate,K	C ₅ H ₁₁	-----	Z-5
Hexyl Xanthate,K	C ₆ H ₁₃	-----	Z-10

جدول ۳- انواع گزنتاتها و نامهای تجارتي آنها

زیرا باعث افزایش درجه احیاکنندگی محیط و جلوگیری از جذب کلکتور می شود.

چنانکه پیشتر گفته شد، عمده ترین کانیهای مس در ذخایر مس پرفیری، کالکوزین و کالکوپیریت هستند. کانیهای برنیت، کولین و انارژیت معمولاً در مقادیر کمتری وجود دارند.

کالکوزین به راحتی با کلکتورهای سولفیدریل رایج فلوته می شود. این کانی از pH خیلی اسیدی تا pH خیلی قلیایی به طور کامل با دی تیو فسفاتوزن یا دیمر دی تیو فسفات فلوته می شود. در حضور $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ اتیل گزنتات، این کانی تا pH حدود ۱۰ به طور کامل فلوته می شود. در pH بیشتر از ۱۰ این کانی تمایل کمی به بازداشت شدن پیدا می کند. مقایسه اطلاعات فوق با شرایط پایداری ترکیبات CuEX ، Cu_2S و $(\text{EX})_2$ نشان می دهد که در این pH ترکیبات پایدار $\text{Cu}(\text{OH})_2$ و $(\text{EX})_2$ هستند. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که بازداشت شدن کالکوزین به علت تشکیل ترکیب $\text{Cu}(\text{OH})_2$ به جای CuEX است. (۲)

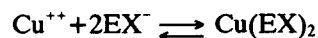
با توجه به پایداری بیشتر اتیل گزنتات کوئورو نسبت به هیدروکسید کوئورو، این کانی در pH زیاد هم بازداشت نشده، بلکه به خوبی فلوته می شود.

حضور توأم یونهای سولفور و گزنتات باعث می شود که تمایل محیط به تشکیل سولفور مس بیشتر از تمایل آن به تشکیل گزنتات مس باشد. بنابراین با یونهای سولفور می توان کالکوزین را بازداشت کرد.

در حضور سیانور و غیاب آهن، کالکوزین را تنها با مقادیر خیلی زیاد سیانور می توان بازداشت کرد. این پدیده احتمالاً ناشی از انحلال سطح کالکوزین در سیانور و تشکیل کمپلکس پایدار کوئورو به صورت $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ است.

کالکوپیریت با گزنتات ها به خوبی فلوته می شود. در حضور 10^{-5} mol/l اتیل گزنتات، فلوتاسیون کالکوپیریت در pH حدود ۳ تا ۱۲ امکان پذیر است. به همین دلیل می توان تصور کرد که فلوتاسیون آن ناشی از اکسیداسیون

مکانیزم جذب کلکتورهای سولفیدریل (به عنوان مثال اتیل گزنتات یا EX^-) بر روی کانیهای سولفوره مس به این ترتیب است که ابتدا نمک مس دو ظرفیتی تشکیل می شود:



لیکن نمک تشکیل شده ناپایدار است و در نتیجه واکنش اکسیداسیون - احیاء گزنتات تبدیل به دی گزنتوزن و مس دو ظرفیتی تبدیل به مس یک ظرفیتی می شود:



واکنش فوق در pH کمتر از ۱۰ به طور کامل انجام می شود ولی در pH بیشتر از ۱۱ امکان پذیر نیست.

فلوتاسیون سولفورهای مس از یک طرف در اثر راسب شدن گزنتات مس یک ظرفیتی بر روی سطح ذرات و از طرف دیگر جذب الکتروستاتیکی دی گزنتوزن است.

سولفورهای مس را می توان با افزایش یونهای سیانور (به میزان کافی) بازداشت کرد. همچنین ترکیباتی از قبیل فروسیانور سدیم، هیپوکلریت سدیم، و سولفور سدیم می توانند این کانیها را بازداشت کنند.

یکی از موارد خاص، فعال کردن نمکهای مس با یونهای سولفور است. از نظر ترمودینامیکی واکنشهایی به شکل زیر را می توان پیش بینی کرد:



سینتیک واکنش فوق در شرایط صنعتی سیستمهای فلوتاسیون نسبتاً سریع است و در مدت چند دقیقه انجام می شود. در نتیجه این واکنش، لایه ای از سولفور مس بر روی سطح کانی (سولفات یا کربنات) تشکیل می شود. بدین ترتیب این قبیل کانیها را می توان مشابه آنچه در مورد کانیهای سولفوره دیده شد توسط کلکتوری از نوع سولفیدریل فلوته کرد. لازم به تذکر است که افزایش یونهای سولفور به مقدار بیشتر از حد لزوم زیان آور است

حضور یون‌های سولفور در محیط باعث می‌شود که به علت پایداری سولفور مس دو ظرفیتی، یون‌های سولفور در محل یون‌های مس در سطح کالکوپیریت جذب شوند. از طرف دیگر با افزایش یون‌های سولفور، پتانسیل اکسیداسیون محلول کاهش می‌یابد. لذا حساسیت کالکوپیریت نسبت به یون‌های سولفور به مراتب بیشتر از حساسیت پیریت است.

چنانکه گفته شد، مالاکیت را می‌توان پس از یک مرحله سولفوراسیون، مشابه سولفورهای مس فلوته کرد. با وجود این، اگر غلظت یون سولفور در محیط از $10^{-2} \times 5/3$ تجاوز کند، مالاکیت بازداشت می‌شود. زیرا قبل از آنکه گزنتات بتواند در سطح آن جذب شود با یون‌های سولفور موجود در محیط ترکیب می‌شود.

مالاکیت رامی‌توان با اسیدهای چرب با زنجیرهای کربوری نسبتاً طویل فلوته کرد، زیرا در سطح مالاکیت ترکیبی از نمک اسید چرب - مس تشکیل می‌شود که غیر محلول و پایدار است و بدین ترتیب مالاکیت در نتیجه حضور زنجیرهای کربوری در سطح آن هیدروفوب می‌شود.

الکتروشیمیایی و تشکیل دی‌گزن‌توزن و همچنین جذب شیمیایی گزنتات بر روی کالکوپیریت باشد. دی‌گزن‌توزن در pH بیشتر از حدود ۱۱ پایدار نیست و لذا چنانچه فلوتاسیون کالکوپیریت تنها در اثر جذب دی‌گزن‌توزن بود، در pH بیشتر از ۱۱ کالکوپیریت قابل فلوته شدن نبود. جذب دی‌گزن‌توزن و گزنتات کوئیورو در سطح با اسپکتروسکوپی مادون قرمز به اثبات رسیده است (۳). کلکتور مناسب دیگر برای کالکوپیریت دی‌تیو کربامات است. به کمک مطالعات الکتروشیمیایی با افزایش 100 ppm دی‌اتیل دی‌تیو کربامات، حضور این ترکیبات به اثبات رسیده است (۴).

با توجه به پایداری زیاد اتیل‌گزنتات کوئیورو، کالکوپیریت را تنها در pH بیشتر از ۱۳ می‌توان با یون‌های هیدروکسیل بازداشت کرد.

با توجه به اینکه فلوتاسیون کالکوپیریت از یک سو در اثر جذب فیزیکی دی‌گزن‌توزن و از سوی دیگر جذب شیمیایی گزنتات است. لذا این کانی به عکس پیریت، با یون‌های سیانور بازداشت نمی‌شود.

منابع

- 1- TAGART, A. F; «Handbook of Mineral Dressing»
John Wiley and Sons ed., New York, 1954,
1915 pp.
- 2- WEISS, N. L; «Mineral Processing Handbook,»
Society of Mining Engineeres, AIMM, New
York, 1985, 2078 pp.
- 3- PORFIREVA, N. I.; et al. «Improving the
Flotation Technology for Copper - Pyrite
Ores From the KaL' makir Deposit»,
Tsvetnye Metally/Non - Ferrous, Metals,
UDC 622. 765 - 343, pp. 75-76.
- 4- NEUMANN. G. W.; «Upgrading Brunswick' s
Concentrates», Engineering and Mining
Journal , Vol. 171, No. 5, 1970, pp. 78 - 79.

Treatment Methods of Copper Ores

Hossein Nematollahi

Associate Professor

Mining Engineering Department

Faculty of Engineering

University of Tehran

At the present time, flotation is the primary method for copper minerals separation from copper ores. The main copper ores that is extracted in the world is sulphide ore. The Sulphide minerals are floated readily by using sulphhydryl collectors. In the case of using Xanthates, which are among the sulphhydryl collectors, used more in the flotation of sulphide minerals of copper, the

flotation of copper minerals is due to: (a) multilayers of cuprous xanthate and absorption on the surface of mineral, (b) electrostatic adsorption of dixanthogen.

After one stage of sulphidization, the copper carbonates could be floated like the sulphide minerals. In addition, these minerals could be floated by the fatty acids.

