



تاثیر ساختار کریستالی پیروتیت در انتخاب روش فرآوری و عملکرد آن در حذف گوگرد از کنسانتره آهن

شادی صادقی^{۱*}، عطااله بهرامی^۲، میرصالح میرمحمدی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه - ایران st_s.adeghi@urmia.ac.ir

^۲ عضو هیئت علمی گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه - ایران a.bahrami@urmia.ac.ir

^۳ عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی معدن، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران - ایران m.mirmohammadi@ut.ac.ir

چکیده

گوگرد از جمله عناصر مضر در طی فرایندهای ذوب آهن بوده، که منجر به مشکلات عملیاتی و زیست محیطی عدیده‌ای خواهد شد. پیروتیت از عوامل اصلی افزایش میزان گوگرد در کنسانتره‌های آهن است. برای گوگردزدایی ناشی از وجود پیروتیت در کنسانتره‌های آهن، با توجه به ساختار کانی پیروتیت (مونوکلینیک یا هگزاگونال) از روش‌های مغناطیسی و فلوتاسیون استفاده می‌شود. تحقیق حاضر با هدف کاهش میزان گوگرد کنسانتره نهایی آهن کارخانه سپهر صنعت آرتا (واقع در استان کردستان) انجام شده است. در حله اول با انجام آنالیزهای شیمیایی، توزیع دانه‌بندی و مطالعات میکروسکوپی نوری به شناسایی دقیق خوراک کارخانه و کنسانتره نهایی آن پرداخته شده است. گوگرد موجود در خوراک (و بالتبع کنسانتره نهایی کارخانه) عمدتاً ناشی از کانی پیروتیت (نوع مونوکلینیک و به مقدار کمتر هگزاگونال) است. عیار گوگرد در خوراک کارخانه بطور متوسط ۲/۲۰ و در کنسانتره نهایی ۲/۱۸ درصد است. بر روی خوراک و کنسانتره آزمایش‌های جدایش مغناطیسی و فلوتاسیون با هدف کاهش میزان گوگرد انجام شده است. بر اساس نتایج جدایش مغناطیسی نتیجه مطلوبی در کاهش میزان گوگرد نداشته است. عبارت دیگر عمده کانی پیروتیت از نوع مونوکلینیک بوده - و به دلیل خاصیت مغناطیسی این سیستم از پیروتیت - روش‌های جدایش مغناطیسی تأثیری در جدایش آن نداشته‌اند. استفاده از راهکار فلوتاسیون معکوس با شرایط و مواد شیمیایی شامل سه کلکتور SIPX، PAX و PIMO-95H، بازداشت کننده سیلیکات سدیم، فعال کننده سولفات مس و کفساز MIBC-B منجر به کاهش حداکثری (حدود ۵۰ درصد) گوگرد در کنسانتره نهایی این کارخانه شد.

واژه‌های کلیدی

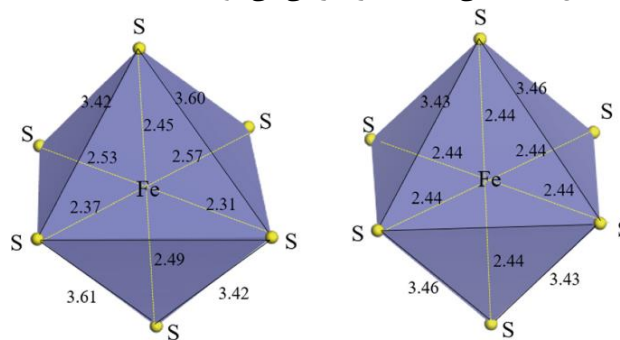
پیروتیت، کنسانتره آهن، گوگردزدایی، ساختار کریستالی، پیش فرآوری، فلوتاسیون

۱. مقدمه

فرآوری سنگ آهن یکی از مهمترین فرایندهای زنجیره تولید فولاد است. در فرایندهای فرآوری و متالورژی آهن، به سبب محدودیت‌هایی در خصوص کیفیت و دانه‌بندی خوراک، و تاثیر پارامترهایی اعم از عیار سنگ آهن، میزان عناصر مضر مانند گوگرد و فسفر، می‌بایست طی پروسه‌های فرآوری کنسانتره با مشخصات مورد نظر تولید گردد [۱]. به عنوان مثال در روش کوره بلند ذوب آهن، بایستی عیار آهن در بار ورودی به کوره بیش از ۶۳/۵ درصد بوده، و حد مجاز سایر ترکیبات بصورت سیلیکا کمتر از ۳ درصد، آلومینا کمتر از ۲ درصد، گوگرد کمتر از ۰/۱ درصد و فسفر کمتر از ۰/۰۵ درصد باشد [۲]. گوگرد از جمله عناصر مضر موجود در کنسانتره‌های آهن است. افزایش میزان گوگرد از ۰/۱ درصد، موجب شکنندگی فولاد در دماهای بالا می‌شود. از دیگر مضرات افزایش میزان گوگرد در فولاد، خوردگی آن است. همچنین گوگرد منجر به مشکلات محیط زیستی و آلودگی هوا در طی فرایندهای احیای مستقیم می‌گردد [۱، ۲].



عمده ذخایر سنگ آهن با محتوای گوگرد بالا، حاوی گوگرد به شکل سولفیدهای آهن هستند؛ که عمدتاً ناشی از کانی‌های سولفیدی پیریت (FeS_2) و همجنین پیروتیت ($Fe_{1-x}S$) است. علاوه بر سولفیدهای آهن، سایر مواد معدنی گوگرددار همراه با کانی‌های اکسیدی آهن، کالکوپیریت و مولیبدنیت (و سایر سولفیدهای فلزی) هستند [۳]. گوگرد موجود در کنسانتره سنگ آهن همچنین می‌تواند در نتیجه انحلال جزئی کانی‌های حاوی سولفات یا یون‌های سولفات باشد. پیروتیت یکی از کانی‌های اصلی Fe-S است که در بسیاری از ذخایر فلزات پایه از جمله پنتلانیدیت ($(Fe,Ni)_9S_8$)، کالکوپیریت ($CuFeS_2$)، مارماتیت ($(Zn,Fe)S$)، و سایر کانی‌های سولفیدی مرتبط، و همچنین مگنتیت (Fe_3O_4) وجود دارد [۳]. این کانی در طبیعت به دو صورت مونوکلینیک ($Fe_7S_8(4c)$) و هگزاگونال ($Fe_9S_{10}(5c)/Fe_{10}S_{11}(11c)/Fe_{11}S_{12}(6c)$) وجود دارد. پیروتیت Fe_7S_8 (مغناطیسی) و Fe_9S_{10} (غیرمغناطیسی) دو ابر ساختار رایج بوده (شکل ۱)، که به ترتیب دارای ساختارهای مونوکلینیک و هگزاگونال هستند. میزان آهن پیروتیت مونوکلینیک بین ۴۶/۵ تا ۴۶/۸ درصد، و در پیروتیت هگزاگونال بین ۴۷/۴ تا ۴۸/۳ درصد است. حالت‌های هماهنگی اتم‌های Fe و S در پیروتیت مونوکلینیک و هگزاگونال متفاوت است. اتم‌های آهن در پیروتیت مونوکلینیک را می‌توان به ۳ روش هماهنگ کرد، هر اتم Fe با ۶ اتم S مجاور، هماهنگ می‌شود؛ هر اتم Fe با ۶ اتم S مجاور و ۱ اتم Fe مجاور مختصات می‌شود؛ هر اتم Fe با ۶ اتم S مجاور و ۲ اتم Fe مجاور هماهنگ می‌شود. در مقابل، هر اتم Fe در پیروتیت هگزاگونال با ۶ اتم S مجاور و ۲ اتم Fe مجاور هماهنگ می‌شود، تا ساختار ۸ مختصاتی را تشکیل دهد. اتم‌های S با ۶ اتم Fe مجاور هم در پیروتیت مونوکلینیک و هم در پیروتیت هگزاگونال هماهنگ می‌شوند. پیروتیت مونوکلینیک تقارن ضعیفی دارد. ساختار بلوری حجیم پیروتیت مونوکلینیک را می‌توان با توجه به ترتیب جای خالی آهن به ۴ لایه تقسیم کرد، و دریافت که چرخش لایه‌های مختلف متفاوت است، که نشان می‌دهد پیروتیت مونوکلینیک در دمای محیط فرومغناطیس است [۳]. بطور کلی نوع مونوکلینیک دارای درصد گوگرد و مغناطیس‌پذیری بیشتری است؛ در حالیکه پیروتیت نوع هگزاگونال دارای خاصیت مغناطیسی ضعیف، قابلیت فلوته شدن بیشتر و سطحی که به راحتی اکسید شده، است. بنابراین پیروتیت مونوکلینیک برخلاف پیروتیت هگزاگونال، مغناطیسی بوده، و طی روش‌های جدایش مغناطیسی به کنسانتره بازیابی می‌شود [۳، ۴].



شکل ۱- ساختارهای اصلی کانی پیروتیت (مونوکلینیک و هگزاگونال)
 Monoclinic pyrrhotite Hexagonal pyrrhotite

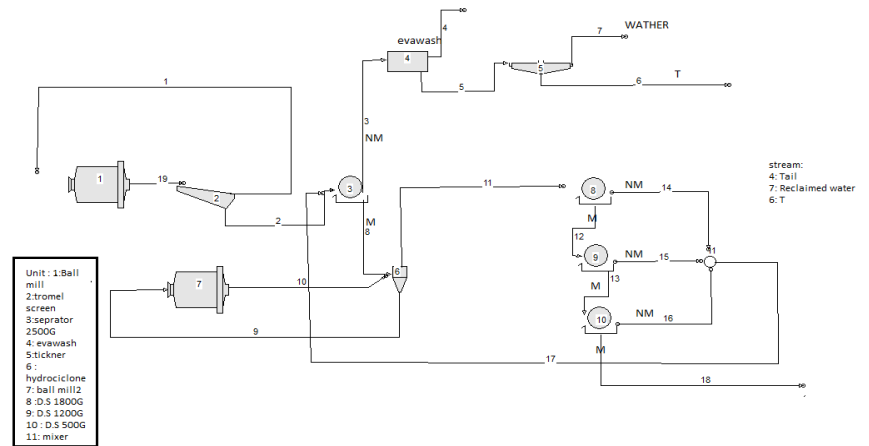
حذف گوگرد ناشی از پیروتیت (و سایر کانی‌های سولفیدی حاوی گوگرد) با استفاده از روش‌های فیزیکی (مغناطیسی)، فیزیکوشیمیایی (فلوتاسیون)، شیمیایی (هیدرومتالورژی) یا حرارتی (تشویه) انجام می‌شود [۴]. روش جدایش مغناطیسی برای حذف پیروتیت نوع مونوکلینیک که دارای خاصیت مغناطیسی بالایی است و برای کنسانتره‌های غیر آهنی انجام می‌شود. کاهش محتوای گوگرد از کنسانتره سنگ آهن به طور معمول پس از آسیا توسط فلوتاسیون انجام می‌شود؛ در این روش، گوگردزدایی به توانایی حباب‌ها برای چسبیدن انتخابی به پیروتیت و سپس حذف این کانی با انتقال به سطح بستگی دارد؛ در حالیکه اکسید آهن در فاز پالپ باقی می‌ماند (فلوتاسیون معکوس) [۲، ۴]. در روش هیدرومتالورژی، کانی‌های سولفیدی آهن باید توسط عوامل شیمیایی یا باکتریایی شسته شوند. در این روش، پیوند معدنی فلز - گوگرد برای تولید گوگرد عنصری، سولفات‌های فلزی یا سولفیدها شکسته می‌شود. گوگردزدایی زیستی معمولاً شامل اکسیداسیون سولفیدهای فلزات نامحلول به سولفات‌های محلول توسط یک فرآیند بیولوژیکی است. حذف گوگرد با استفاده از الکترولیز



نیز یک فرآیند گوگردزایی است، اما این فرآیند هنوز در گوگردزایی سنگ آهن مورد استفاده قرار نگرفته است [۳]. از طرف دیگر حذف گوگرد به روش حرارتی (تشویه)، دارای معایب اساسی از جمله آلودگی‌های ناشی از پراکندگی گاز SO_2 ، و مصرف بالای انرژی است [۴].

بنابر مطالب مذکور، توجه اصلی برای کاهش گوگرد بر روی روش فلوتاسیون متمرکز شده است. آلایسون و انکار (۲۰۱۱) به بررسی رفتار فلوتاسیون پیرویتیت به منظور اندازه‌گیری میزان و سرعت واکنش یک نمونه پیرویتیت نسبتاً خالص با استفاده از یک کلکتور استاندارد زانتات در pH و زمان‌های آماده‌سازی متفاوت، پرداخته‌اند. نقش سولفات مس به عنوان یک فعال کننده، و گوار به عنوان یک کاهش دهنده نیز بررسی شده است. این مطالعه نشان داده است که پوشش سطح SIBX بر روی پیرویتیت بصورت چند لایه بوده، و این امر با آماده‌سازی با سولفات مس تقویت می‌شود. زمان‌های طولانی‌تر آماده‌سازی باعث افزایش پوشش و بازیابی سطح می‌شود [۴]. هی و همکاران (۲۰۱۲)، فلوتاسیون ساختارهای کریستالی مختلف پیرویتیت (مونوکلینیک و هگزاگونال) را مورد بررسی قرار دادند. طی این تحقیق نشان داده شده است که در محدوده pH ۶ تا ۹، پیرویتیت مونوکلینیک و هگزاگونال رفتار فلوتاسیونی بسیار متفاوتی با استفاده از کلکتورهای مختلف داشته‌اند؛ و بازیابی فلوتاسیون پیرویتیت مونوکلینیک بیشتر از پیرویتیت هگزاگونال است. در شرایط اسیدی، هر دو نوع پیرویتیت توسط Cu^{2+} فعال شده و براحتی شناور شده‌اند. در pH=5، محدوده پتانسیل الکتروشیمیایی (Eh) بهینه برای فلوتاسیون پیرویتیت مونوکلینیک حدود ۱۲۵-۵۸۰ mV و برای پیرویتیت هگزاگونال ۲۰۰-۵۸۰ mV است [۵]. اوغلوبی و کاراشا (۲۰۱۷) تاثیر آماده‌سازی به روش مایکروویو را برای حذف گوگرد از کنسانتره آهن به روش فلوتاسیون بررسی کردند؛ با استفاده از این روش میزان کاهش گوگرد در کنسانتره تقریباً ۸۴ درصد بوده است [۶]. یو و همکاران (۲۰۱۶)، دریافتند که پیرویتیت اکسید شده را می‌توان با اسید اگزالیک و اسید سولفوریک فعال کرد. اسید اگزالیک بعنوان فعال کننده نسبت به اسید سولفوریک عملکرد بهتری داشته است؛ که منجر به راندمان بازیابی بالاتر پیرویتیت می‌شود [۷]. یوان و همکاران (۲۰۲۲)، مخلوط بنزوهیدروکسامیک اسید (BHA) و سدیم بوتیل گزانتات (SBX) به عنوان یک کلکتور برای فلوتاسیون پیرویتیت با اکسیداسیون متوسط (MOP) را استفاده کردند. نتایج میکروفلوتاسیون نشان داد که بازیابی فلوتاسیون MOP با افزودن کلکتور SBX یا BHA پایین، اما با استفاده از کلکتور ترکیبی SBA/BHA بطور قابل توجهی بهبود یافته است (حداکثر بازیابی فلوتاسیون ۸۸/۵ درصد) [۸]. منگ (۲۰۲۳) به بررسی تاثیر پیش فرآوری کنسانتره حاوی گوگرد، توسط اسید سولفوریک پرداختند. با انجام این کار میزان گوگرد توسط روش فلوتاسیون از ۴/۵ درصد به حدود ۰/۱۸ درصد کاهش یافته است [۹].

کانسار و معدن سنگ آهن میمون آباد در شهرستان دهگلان - استان کردستان واقع شده است. کانه استخراجی از معدن سنگ آهن میمون آباد، ابتدا تحت عملیات دانه‌بندی یا پیش فرآوری قرار می‌گیرد. در طی این پروسه کانسنگ آهن پس از خردایش (توسط سنگ-شکن‌های فکی و هیدروکن) و جدایش مغناطیسی خشک توسط دو درام با شدت میدان ۱۲۰۰ گوس، محصول پیش فرآوری شده با اندازه ذرات ۰-۱۵ میلیمتر و عیار آهن کل بیش از ۴۸ درصد، و میزان گوگرد ۲/۲ درصد تولید می‌شود. این محصول جهت پرعیارسازی و تولید کنسانتره آهن، به کارخانه سپهر صنعت آرتا (واقع در شهرستان قروه) بارگیری می‌شود. شایان ذکر است که بار ورودی به این کارخانه از سه معدن میمون آباد، غلام آباد و چنار تامین می‌گردد؛ که در این میان تنها معدن میمون آباد دارای میزان بالای گوگرد در کانه اولیه است. طی فرایند پرعیارسازی در این کارخانه و مطابق با شکل فلوشیت شکل ۲، در نهایت کنسانتره‌ای با عیار آهن کل ۶۵ درصد، و اندازه ابعادی ۸۵-۸۰ میکرون تولید می‌شود [۲]. یکی از چالش‌های اصلی این مجموعه افزایش میزان گوگرد در کنسانتره نهایی معدن است؛ که عمدتاً ناشی از گوگرد بالای بار ورودی از معدن میمون آباد است. در تحقیق حاضر به ارائه راهکارهایی برای حل این چالش پرداخته شده است. مطالعات و آنالیزها بر روی محصول پیش فرآوری شده معدن میمون آباد و کنسانتره نهایی کارخانه سپهر صنعت آرتا انجام شده است. در واقع در وحله اول هدف بررسی امکان کاهش گوگرد در محصول پیش فرآوری شده و قبل از خوراک‌دهی به کارخانه بوده است. همچنین با انجام آزمایش‌های مختلف بر روی کنسانتره نهایی کارخانه، به مقایسه بازدهی گوگردزایی در خوراک اولیه و کنسانتره نهایی پرداخته شده است.



شکل ۱- تصویری شماتیک از مدار فرآوری کارخانه تولید کنسانتره آهن سپهر صنعت آرتا

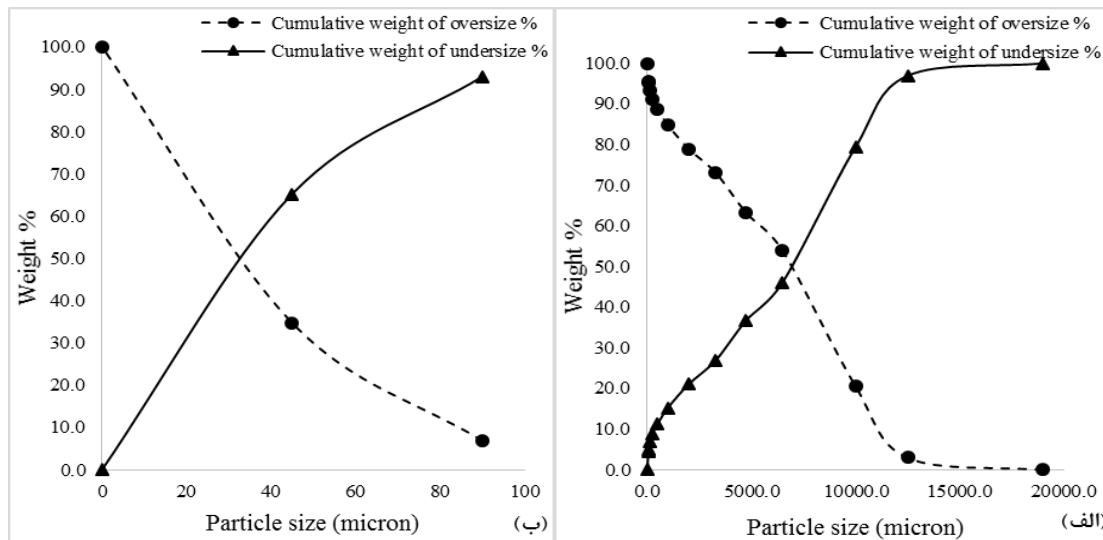
۲. مواد و روش‌ها

در راستای حذف و یا کاهش مقدار گوگرد در محصول نهایی کارخانه تولید کنسانتره سپهر صنعت آرتا، مطالعات شناسایی، آنالیزها و آزمایش‌های فرآوری بر روی دو نمونه خوراک کارخانه، و محصول نهایی آن (کنسانتره نهایی) انجام گرفته است. این دو نمونه در این گزارش به ترتیب با کدهای A و B معرفی شده‌اند.

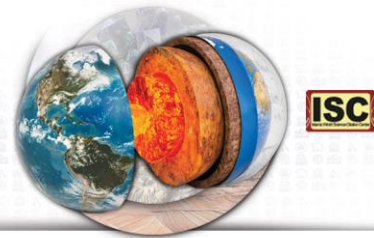
۱.۲. خواص سنجی نمونه‌ها

الف) آنالیز دانه‌بندی

بر روی خوراک کارخانه (محصول پیش فرآوری شده معدن میمون آباد) و کنسانتره نهایی آن (به ترتیب با کدهای A و B) آنالیز بررسی توزیع دانه‌بندی انجام شده است. در شکل ۳، نتایج توزیع دانه‌بندی این دو نمونه نمایش داده شده است. با توجه به شکل در محصول پیش فرآوری شده معدن میمون آباد (نمونه A)، حدود ۸۰ درصد از مواد کوچکتر از ۱۰ میلی‌متر هستند. مقدار d_{25} خوراک کارخانه فرآوری برابر با ۳/۲ میلی‌متر است. تقریباً ۵۰ درصد از ذرات نیز دارای اندازه کمتر از ۷ میلی‌متر هستند. در کنسانتره نهایی کارخانه (نمونه B) نیز ۸۰ درصد از ذرات دارای اندازه زیر ۶۵ میکرون، و ۲۵ درصد از آنها زیر ۱۵ میکرون هستند.

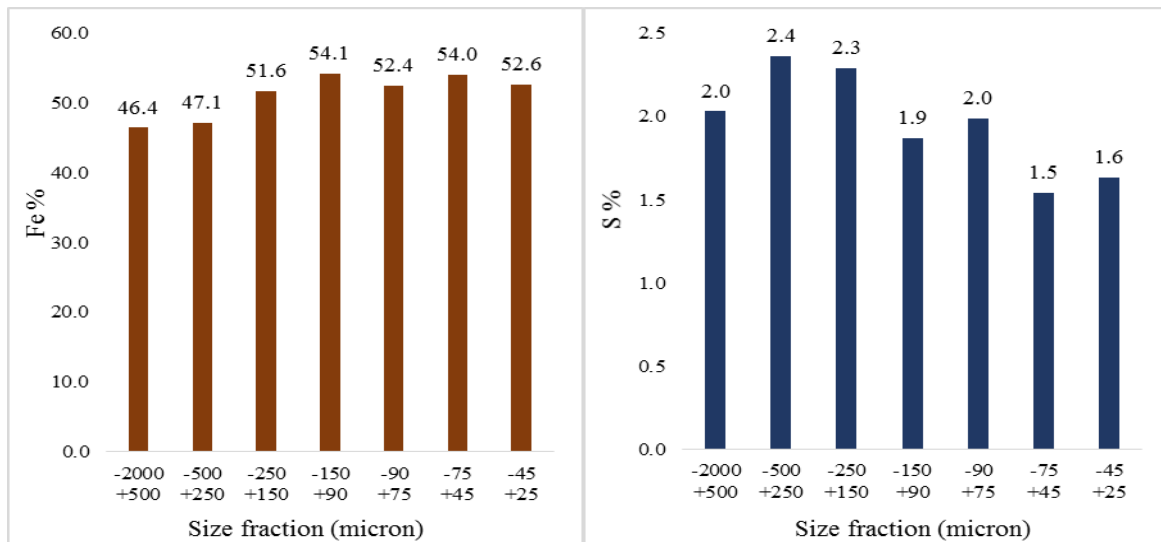


شکل ۳- نمودارهای توزیع دانه‌بندی (الف) خوراک کارخانه (نمونه A) و (ب) کنسانتره نهایی کارخانه (نمونه B)



ب) آنالیزهای شیمیایی

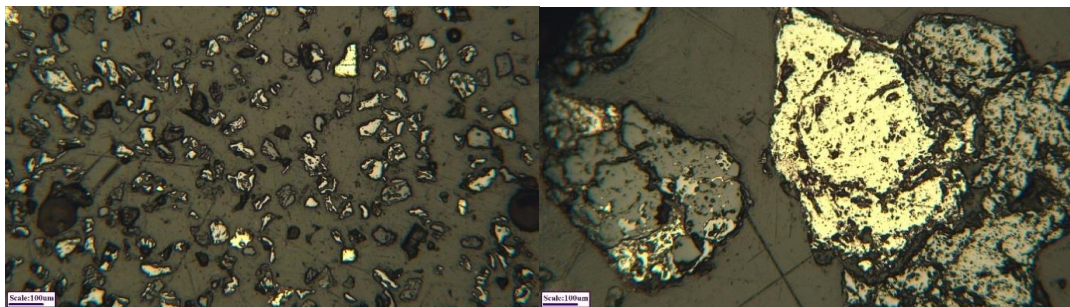
بر روی خوراک کارخانه یا محصول پیش فرآوری شده معدن میمون آباد - پس از خردایش توسط سنگ شکن غلتکی در فراکسیون‌های مختلف ابعادی - آنالیز تعیین ترکیب شیمیایی به روش XRF انجام شده است. در شکل ۴ تغییرات عیار آهن کل و گوگرد در فراکسیون‌های مختلف دانه‌بندی نمایش داده شده است. با توجه به نمودار درصد آهن بر حسب دانه‌بندی (شکل ۴)، می‌توان دریافت که با کاهش اندازه ذرات درصد آهن موجود در نمونه به طور تقریبی افزایش می‌یابد. تغییرات عیار گوگرد از ۱/۵ تا ۲/۴ درصد در فراکسیون‌های مختلف دانه‌بندی متغیر است. محدوده ۲۵۰ تا ۱۵۰ میکرون محتوی بالاترین مقادیر گوگرد است، که درصد وزنی این محدوده ابعادی حدود ۲۶ درصد است. با ریزتر شدن اندازه ذرات، درصد گوگرد به طور نسبی کاهش می‌یابد. این تغییرات به صورت نزولی نبوده اما با توجه به نمودار می‌توان گفت که با کوچکتر شدن اندازه ذرات، و بالارفتن درجه آزادی در سایزهای زیر ۷۵ میکرون گوگرد از ۱/۵ تا ۲۵ درصد (۲۵ درصد) کاهش یافته است.



شکل ۴- عیار آهن و گوگرد در فراکسیون‌های مختلف دانه‌بندی - محصول دانه‌بندی شده معدن میمون آباد (نمونه A)

ج) مطالعات میکروسکوپی نوری

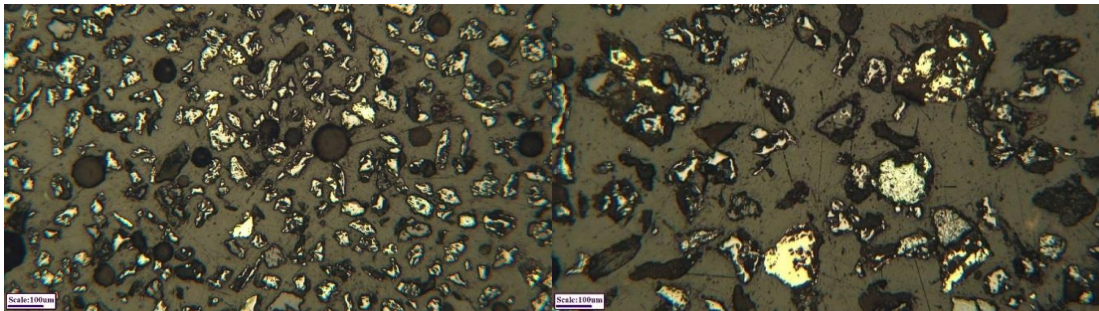
بر روی فراکسیون‌های مختلف دانه‌بندی خوراک کارخانه (کد A)، مطالعات میکروسکوپی نوری انجام گرفته است. در این نمونه کانی اصلی فلزی مگنتیت، فرعی پیروتیت، در مقادیر اندک پیریت و ناچیز کالکوپیریت است (شکل ۵). با کاهش اندازه ذرات فراوانی حجمی مگنتیت افزایش، و پیروتیت روند کاهشی داشته است. با کاهش اندازه ذرات و در ابعاد ۷۵- میکرون، درجه آزادی مگنتیت حدود ۸۵-۹۰ درصد و درجه آزادی کانی‌های سولفیدی از جمله پیروتیت ۹۰-۹۵ درصد تعیین شده است (جدول ۱).



شکل ۵- کانی‌های فلزی (تصویر راست) و درجه آزادی آنها (تصویر چپ) در محصول دانه‌بندی شده معدن میمون آباد (نمونه A)



بر روی کنسانتره نهایی کارخانه سپهر صنعت آرتا نیز مطالعات میکروسکوپی نوری انجام گرفته است. فاز اصلی فلزی از نوع مگنتیت - قطعات خرد شده، دانه‌ای تا نیمه کشیده و نیمه زاویه‌دار است. مگنتیت اغلب از نوع خالص و به مقدار کمتر با آثاری از هماتیستی شدن (مارتیتی شدن) و به ندرت گوتیتی شدن، شده است. کانی‌های سولفیدی عمدتاً از نوع پیروتیت بوده و به ندرت قطعاتی از پیروتیت و در حد ۰/۱ کالکوپیریت یافت می‌شود (شکل ۶). در اندازه ذرات کمتر از ۹۰ میکرون درجه آزادی اکسیدهای آهن و همچنین کانی‌های سولفیدی بیش از ۹۵ درصد تعیین شده است (جدول ۱).



شکل ۶- کانی‌های فلزی (تصویر راست) و درجه آزادی آنها (تصویر چپ) در کنسانتره نهایی کارخانه (نمونه B)

جدول ۱- درجه آزادی مگنتیت و پیروتیت در فراکسیون‌های مختلف دانه‌بندی نمونه‌های A و B

کد نمونه		+۵۰۰ µm	۵۰۰-۲۵۰ µm	۲۵۰-۱۵۰ µm	۱۵۰-۹۰ µm	۹۰-۷۵ µm	۷۵-۴۵ µm	۴۵-۲۵ µm	-۲۵ µm
A	مگنتیت	۷۰-۶۵	۷۵-۷۰	۸۰-۷۵	۸۵	۹۰-۸۵			۹۵
	پیروتیت	۷۵-۷۰	۸۰-۷۵	۸۵-۸۰	۹۰-۸۵	۹۰	۹۵-۹۰		
B	مگنتیت	-		۹۰-۸۵			۹۵		
	پیروتیت	-		۹۵-۹۰			۹۵		

۲.۲. روش کار

الف) آزمایش‌های جدایش مغناطیسی

به منظور بررسی تاثیر روش مغناطیسی بر کاهش مقدار گوگرد خوراک کارخانه سپهر صنعت آرتا (نمونه A)، نمونه‌ای از خوراک با d_{80} برابر با ۶۵ میکرون (خرد شده توسط آسیای میله‌ای به مدت زمان ۳۰ دقیقه)، انتخاب گردید. دلیل انتخاب این محدوده ابعادی برای خوراک، آزادی بیش از ۹۰ درصدی کانی‌های مگنتیت و پیروتیت است. پس از آماده‌سازی سه نمونه از خوراک ذکر شده، آزمایش‌های جدایش مغناطیسی توسط دیویس تیوب با شدت مغناطیسی ۱۲۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ گوس انجام گرفت. هر آزمایش دیویس تیوب برای نمونه‌ای با وزن ۱۵ گرم، با نرخ جریان آب ۰/۶ l/min و مدت زمان جدایش ۲ دقیقه انجام شده است. محصولات هر آزمایش جدایش مغناطیسی، پس از خشک شدن توزین و تحت آنالیز شیمیایی تعیین مقدار FeO، Fe(T) و S قرار گرفته‌اند.

ب) آزمایش‌های فلوتاسیون

برای بررسی تاثیر فرایند فلوتاسیون (به روش معکوس)، بر حذف گوگرد از خوراک کارخانه سپهر صنعت آرتا، بر روی نمونه خوراک پرگوگرد (نمونه A)، و همچنین کنسانتره نهایی آن (نمونه B)، آزمایش‌های فلوتاسیون انجام گرفته است. خوراک تمامی آزمایش‌های فلوتاسیون، دارای d_{80} برابر با ۶۵ میکرون هستند. مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌های فلوتاسیون نیز به شرح جدول ۲ است. تمامی آزمایش‌های فلوتاسیون تحت شرایطی یکسان از جمله اندازه سلول فلوتاسیون (سلول ۱ لیتری)، میزان pH (pH=۶) و همچنین مقدار مواد شیمیایی از جمله؛ بازداشت کننده ۲۵۰ g/ton، فعال کننده ۲۰۰ g/ton، کلکتور ۱۱۰۰ g/ton، کفساز ۱۵۰ g/ton و تنظیم کننده pH (که اسید H_2SO_4 رقیق) است. همچنین تحت شرایط متغیری از جمله خوراک فلوتاسیون (خوراک کارخانه و کنسانتره کارخانه)، نوع کلکتور، درصد جامد، زمان آماده‌سازی، نرمة‌گیری و خردایش مجدد انجام شده است.



جدول ۲- نوع و میزان مواد شیمیایی مورد استفاده برای آزمایش‌های فلوتاسیون گوگردزایی

کاربرد	ماده شیمیایی	مقدار مصرفی / گرم بر تن	زمان آماده سازی (دقیقه)
بازداشت کننده	سیلیکات سدیم	۲۰۰	۴
فعال کننده	سولفات مس	۲۵۰	۱۰
کلکتور	PAX, SIPx, PIMO-95H	۱۱۰۰	۷
کفساز	MIBC-B	۱۵۰	۱
تنظیم کننده pH	سولفوریک اسید	۸۰۰	-

۳. بحث و نتایج

۱.۳. بررسی کاهش گوگرد به روش جدایش مغناطیسی

آزمایش‌های جدایش مغناطیسی با هدف حذف گوگرد قبل از فرایند پرعیارسازی، و بر روی خوراک کارخانه انجام شده است (نمونه A). در واقع کارایی روش جدایش مغناطیسی بعنوان یک روش پیش فرآوری در کاهش گوگرد مورد بررسی قرار گرفته است. در جدول ۳ نتایج مربوط به این آزمایش‌ها بیان شده است. با توجه به درصد گوگرد در خوراک و کنسانتره آزمایش‌های جدایش مغناطیسی می‌توان گفت روش مغناطیسی در شدت میدان‌های مختلف، تاثیری در کاهش گوگرد نداشته، بلکه باعث افزایش گوگرد نیز شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پیرویت موجود در خوراک دارای خاصیت مغناطیسی بوده؛ و به کنسانتره بازیابی می‌شود. افزایش عیار آهن در کنسانتره موید این مطلب است. طبق این فرضیه، می‌توان گفت که پیرویت نوع مونوکلینیک، درصد بالایی از کانی‌های سولفیدی خوراک کارخانه (نمونه A) را تشکیل می‌دهد. پیرویت مونوکلینیک، برخلاف پیرویت هگزاگونال، مغناطیسی است و به کنسانتره‌های مغناطیسی بازیابی می‌شود. در پیرویت مونوکلینیک Fe_7S_8 (با توجه به ترکیب شیمیایی و نسبت‌های استوکیومتری) نسبت Fe/S کمتر از پیرویت هگزاگونال Fe_9S_{10} بوده، که این مسئله منجر به فرومغناطیس شدن پیرویت نوع مونوکلینیک شده است.

جدول ۳- نتایج آزمایش‌های جدایش مغناطیسی گوگردزایی از خوراک کارخانه (نمونه A)

آنالیز شیمیایی			وزن (درصد)		شدت میدان (گوس)
S %	FeO %	Fe(T) %	خوراک	کنسانتره	
۲/۲۰	۲۵/۸۰	۴۸/۶۰	۱۰۰	۶۸/۲۰	۱۲۰۰
۲/۸۰	>۲۸/۰۰	۶۶/۰۰	۳۱/۸۰	۶۸/۵۰	
۱/۹۰	۸/۳۰	۱۳/۸۰	۳۱/۸۰	۶۸/۵۰	۲۰۰۰
۲/۴۰	>۲۸/۰۰	۶۷/۴۰	۳۱/۵۰	۶۷/۴۰	
۱/۸۰	۸/۶۰	۱۳/۹۰	۳۱/۵۰	۶۷/۴۰	۳۰۰۰
۲/۲۶	>۲۸/۰۰	۶۷/۱۰	۳۲/۶۰	۶۷/۴۰	
۱/۸۰	۷/۳۰	۱۰/۶۰	۳۲/۶۰	۶۷/۴۰	۳۰۰۰

۲.۳. بررسی کاهش گوگرد به روش فلوتاسیون

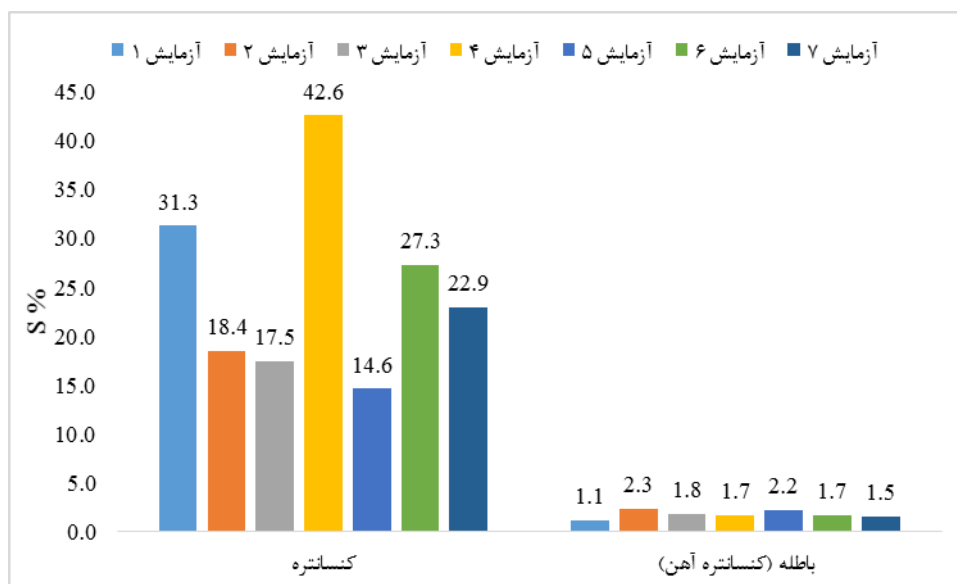
آزمایش‌های فلوتاسیون با هدف حذف و یا کاهش مقدار گوگرد، بر روی خوراک و کنسانتره نهایی کارخانه (در شرایط عملیاتی مختلف) انجام شده است. در جدول ۴ شرایط آزمایش‌های فلوتاسیون برای نمونه A (خوراک کارخانه) آمده است. شایان ذکر است که در برخی از آزمایش‌های فلوتاسیون ابتدا خوراک تحت فرایند رس‌گیری و نرمه‌زدایی قرار گرفته، و سپس بر روی آن فلوتاسیون انجام شده است. هدف از این کار، در حله اول بهبود کیفیت خوراک و افزایش بازدهی فلوتاسیون، و همچنین حذف ذرات نرمه حاوی گوگرد بوده است.



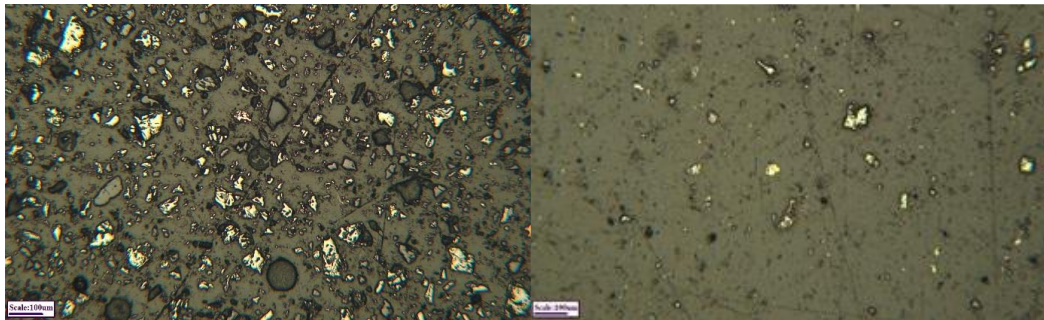
در شکل ۷ نیز مقادیر گوگرد در کنسانتره (پیروتیت شناور شده) و باطله (کنسانتره آهن) نمایش داده شده است. بر اساس شکل ۷، بالاترین میزان عیار گوگرد در آزمایش‌های فلوتاسیون مربوط به آزمایش شماره ۴ است. در این آزمایش ۴ درصد وزنی از خوراک با عیار گوگرد ۴۲/۶ درصد به کنسانتره بازیابی شده است. بر اساس جدول ۴ در این آزمایش درصد جامد پالپ ۳۵، نوع کلکتور SIPX و خوراک ابتدا رس‌گیری، و سپس بر روی آن آزمایش فلوتاسیون انجام شده است. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، علیرغم شناور شدن بخش اعظم کانی‌های گوگرددار در این آزمایش، میزان گوگرد در باطله یا کنسانتره آهن همچنان بالا (۱/۷ درصد) است. کمترین عیار گوگرد در کنسانتره آهن (باطله فلوتاسیون) مربوط به آزمایش ۱ است (میزان گوگرد ۱/۱ درصد). این آزمایش بر روی پالپی با ۴۵ درصد جامد و با استفاده از کلکتور PAX انجام شده است. با مطالعه میکروسکوپی کنسانتره و باطله این آزمایش مشاهده گردید که، کانی‌های سولفیدی (پیروتیت و پیریت) در کنسانتره این آزمایش از دو نوع درشت دانه و ریز دانه هستند. ذرات پیریت در اندازه کمتر از ۹۰ میکرون تقریباً آزاد بوده، و براحتی فلوته شده و همراه با حباب‌ها بالا می‌آیند. با این حال در باطله قطعات درشت ذرات سولفیدی قابل مشاهده است، که می‌توان گفت عمدتاً از نوع پیروتیت هستند (شکل ۸). پیروتیت با توجه به فرمول شیمیایی (Fe_{1-x}S) و با توجه به ضریب استوکیومتری 1-x از رفتار فلوتاسیونی و مغناطیسی بسیار متغیری برخوردار است. بطور کلی، هیچ یک از آزمایش‌های فلوتاسیون انجام شده بر روی خوراک کارخانه (نمونه A)، با علم به کاهش ۵۰ درصدی گوگرد، به نتیجه مطلوب - کاهش میزان گوگرد به کمتر از ۰/۱ درصد - منجر نشده‌اند.

جدول ۴- شرایط آزمایش‌های فلوتاسیون برای گوگردزدایی از خوراک کارخانه (نمونه A)

آزمایش ۱	آزمایش ۲	آزمایش ۳	آزمایش ۴	آزمایش ۵	آزمایش ۶	آزمایش ۷	
۴۵	۴۵	۳۵	۳۵	۴۵	۴۵	۴۵	درصد جامد. %
۲/۳۴	۲/۳۴	۲/۳۴	۱/۹	۲/۳۴	۱/۹	۲/۳۴	S خوراک %
PAX	SIPX	SIPX	SIPX	PIMO-95H	SIPX	SIPX	کلکتور
ندارد	ندارد	ندارد	دارد	ندارد	دارد	ندارد	رس‌گیری
۶/۹۰	۴/۸۰	۷/۹۳	۴/۰۰	۴/۶۰	۶/۱۰	۶/۹۰	وزن کنسانتره %



شکل ۷- مقادیر گوگرد در کنسانتره و باطله آزمایش‌های فلوتاسیون خوراک کارخانه (نمونه A)

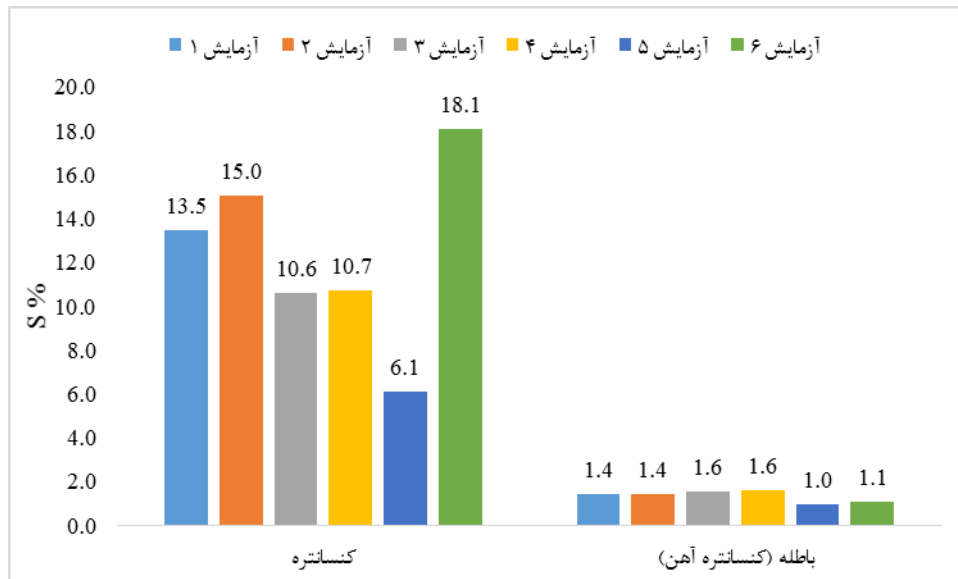


شکل ۸- توزیع پیروتیت در کنسانتره (تصویر راست) و باطله (تصویر چپ) آزمایش فلوتاسیون خوراک کارخانه (نمونه A)

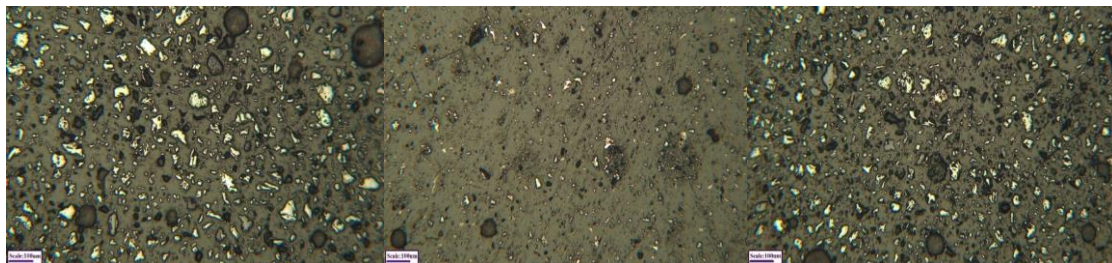
بر روی کنسانتره نهایی کارخانه، آزمایش‌هایی به شرح جدول ۵ برای کاهش میزان گوگرد انجام گرفته است. در شکل ۹ عیار گوگرد در کنسانتره و باطله این آزمایش‌ها نمایش داده شده است. بالاترین مقدار گوگرد در کنسانتره با میزان ۱۸/۱ درصد مربوط به آزمایش شماره ۶ است. در این حالت میزان گوگرد در باطله یا کنسانتره آهن ۱/۱ درصد بوده است. کمترین میزان گوگرد در کنسانتره آهن (باطله فلوتاسیون) با میزان ۱ درصد، مربوط به آزمایش شماره ۵ است. در این آزمایش خوراک فلوتاسیون تا $d_{80} = 45$ micron تحت خردایش قرار گرفته، و سپس بر روی آن آزمایش فلوتاسیون انجام گرفته است. با انجام آنالیز XRD بر روی کنسانتره این آزمایش (آزمایش شماره ۵) مشاهده گردید که مگنتیت و هماتیت فازهای اصلی و پیروتیت نوع مونوکلینیک، پیریت، کوارتز و کلریت نیز فازهای فرعی موجود هستند. بر اساس مطالعات میکروسکوپی نوری، در خوراک آزمایش شماره ۵ که کنسانتره نهایی کارخانه است (نمونه B)، میزان کانی‌های سولفیدی درشت دانه و همچنین مگنتیت درشت دانه، بیشتر از نوع ریز دانه این کانی‌ها است. درجه آزادی کانی‌های سولفیدی نیز تقریباً ۹۵ درصد بوده است. در کنسانتره فلوتاسیون کانی‌های فلزی اصلی به ترتیب مگنتیت، پیروتیت و گوتیت و هماتیت هستند؛ به مقدار جزئی کانی‌های پیریت و کالکوپیریت نیز قابل مشاهده است. در باطله یا کنسانتره آهن، ذرات کانی پیروتیت به دو صورت درشت دانه و ریز دانه قابل مشاهده هستند. ذرات پیروتیت موجود در باطله (هر دو نوع ریز و درشت دانه) علیرغم آزاد بوده در باطله باقیمانده‌اند (شکل ۱۰). نشده‌اند).

جدول ۵- شرایط آزمایش‌های فلوتاسیون برای گوگردزدایی از کنسانتره کارخانه (نمونه B)

آزمایش ۱	آزمایش ۲	آزمایش ۳	آزمایش ۴	آزمایش ۵	آزمایش ۶	
۴۵	۴۵	۳۵	۳۰	۳۰	۴۵	درصد جامد %
۲/۱۸	۲/۱۸	۲/۱۶	۲/۱۶	۲/۱۸	۲/۲۲	S خوراک %
SIPX	PAX	SIPX	PIMO-95H	PIMO-95H	SIPX	کلکتور
ندارد	دارد	دارد	ندارد	ندارد	دارد	رس‌گیری
ندارد	ندارد	ندارد	ندارد	دارد	ندارد	خردایش
۷/۱۰	۵/۰۰	۸/۱۰	۶/۵۰	۲۱/۹۰	۶/۶۰	وزن کنسانتره %



شکل ۹- مقادیر گوگرد در کنسانتره و باطله آزمایش‌های فلوتاسیون کنسانتره کارخانه (نمونه B)



شکل ۱۰- توزیع پیرویت در خوراک (تصویر راست)، کنسانتره (تصویر وسط) و باطله (تصویر چپ) آزمایش فلوتاسیون کنسانتره کارخانه (نمونه B)

۴. نتیجه‌گیری

وجود کانی‌های سولفیدی از جمله پیرویت، پیریت (و حتی کالکوپیریت) در ذخایر آهن اکسیدی و بازیابی آنها به کنسانتره آهن، منجر به افزایش گوگرد در کنسانتره و بالتبع مشکلات عملیاتی و زیست محیطی در طی فرایند ذوب خواهد شد. افزایش میزان گوگرد از ۰/۱ درصد، موجب شکنندگی فولاد در دماهای بالا می‌شود. از دیگر مضرات افزایش میزان گوگرد در فولاد، خوردگی آن است. همچنین گوگرد منجر به مشکلات محیط زیستی و آلودگی هوا در طی فرایندهای احیای مستقیم می‌گردد. بنابراین حذف و یا کاهش مقدار گوگرد از کنسانتره‌های آهن قبل از فرایندهای ذوب ضروری است.

در تحقیق حاضر که با هدف کاهش میزان گوگرد در کنسانتره آهن کارخانه سپهر صنعت آرتا انجام گرفته است، نتیجه گردید که عیار گوگرد موجود در خوراک ورودی و کنسانتره تقریباً مشابه و برابر با ۲/۲ درصد است. بر اساس مطالعات کانی‌شناسی، گوگرد خوراک کارخانه ناشی از کانی‌های پیرویت و پیریت است. در طی فرایندهای خردایش و جدایش مغناطیسی در کارخانه، بخش عمده پیریت به باطله راه یافته (به دلیل عدم یا ضعیف بودن خاصیت مغناطیسی این کانی) و پیرویت به کنسانتره کارخانه بازیابی شده است. بنابراین می‌توان گفت که بخش عمده گوگرد در کنسانتره کارخانه ناشی از پیرویت است. کانی پیرویت موجود در این کنسانتره عمدتاً از نوع مونوکلینیک است. پیرویت مونوکلینیک به دلیل خاصیت مغناطیسی بالا، در طی فرایندهای جدایش مغناطیسی به کنسانتره بازیابی می‌شود. بنابراین روش جدایش مغناطیسی در حذف این کانی از خوراک و کنسانتره آهن نتیجه مطلوبی نداشته است. فرایند فلوتاسیون بهینه‌ترین روش برای حذف پیرویت از کنسانتره‌های آهن است. با انجام آزمایش‌های فلوتاسیون در شرایط متفاوت از نظر نوع مواد



شیمیایی مورد استفاده و نحوه آماده‌سازی، میزان گوگرد موجود در کنسانتره تا بیش از ۵۰ درصد کاهش داده شد. با توجه به اینکه ذرات پیروتیت در اندازه ذرات ۹۰- میکرون از درجه آزادی بیش از ۹۵ درصد برخوردار بوده، رفتار متفاوت پیروتیت بر اساس نسبت استوکیومتری و ساختار آن ($Fe_{1-x}S$) می‌تواند علت اصلی شناور نشدن برخی از گونه‌های این کانی باشد. بطور کلی می‌توان گفت برای کاهش میزان گوگرد کنسانتره آهن کارخانه سپهر صنعت آرتا به حد مجاز لازم است از ترکیب روش‌های پیش فرآوری (اسیدشویی یا ماکروویو - برای تغییر ساختار کانی) با فلوتاسیون معکوس استفاده گردد. محققان در ادامه این تحقیق اقدام به انجام این آزمایش‌ها نموده، که نتایج آن در تحقیقات آتی منتشر خواهد شد.

منابع

- [۱] بهرامی، عطاله؛ ۱۴۰۱. انجام آزمایش‌های فرآوری و طراحی مدار فرآوری سنگ آهن گوهرشرق به منظور تولید کنسانتره آهن عیار بالا، طرح تحقیقاتی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه.
- [۲] صادقی، شادی؛ ۱۴۰۲. شناسایی و حذف کانی‌های سولفیدی از کنسانتره آهن شرکت سپهر صنعت آرتا (با مطالعه موردی تامین خوراک از معدن سنگ آهن میمون آباد قروه)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه.
- [3] Tang, X., Chen, Y., 2022. A review of flotation and selective separation of pyrrhotite: A perspective from crystal structures, *International Journal of Mining Science and Technology*, 32(4), 847-863.
- [4] Allison, S.A., O'connor, C.T., 2011. An investigation into the flotation behavior of pyrrhotite, *International Journal of Mineral Processing*, 98(3-4), 202-207.
- [5] He, M.F., Qin, W.Q., Li, W.Z., Jiao, F., 2012. Flotation performances of polymorphic pyrrhotite, *Journal of Central South University*, 19(1), 238-243.
- [6] Çavuşoğlu, B., Karaca, H., 2017. Removal of sulfur from iron ore with physical and chemical methods, *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, 1(1), 103-114.
- [7] Yu, J., Ge, Y., Cai, X., 2016. The desulfurization of magnetite ore by flotation with a mixture of xanthate and dixanthogen, *Minerals*, 6(3), 70.
- [8] Yuan, Q., et al., 2022. A novel sulfur-containing ionic liquid collector for the reverse flotation separation of pyrrhotite from magnetite, *Separation and Purification Technology*, 303, 122189.
- [9] Meng, Q., et al., Sulfuric acid pretreatment of oxidized pyrrhotite in flotation desulphurization of magnetite concentrate. *Minerals Engineering*, 2023. 203: p. 108347.