



Research article

DOI: 10.22034/IJME.2025.2039377.2019

OPEN ACCESS

## Beneficiation of Lead Slag from Kaldo Furnace by Flotation Method

Hamed Ramezani<sup>1</sup>, Hossein Kamran Haghighi<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> MSc student, Department of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Mining Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Article info	Abstract
<p>Received: 24 August 2024 Revised: 22 January 2025 Accepted: 19 February 2025</p> <p><b>Keywords</b></p> <p>Lead slag Kaldo Furnace Flotation Beneficiation</p> <p><b>*corresponding author</b> Hossein Kamran Haghighi <a href="mailto:H.kamran.h@aut.ac.ir">H.kamran.h@aut.ac.ir</a></p>	<p>During lead production through pyrometallurgy, slag is discharged from the furnace as a by-product. The resulting slags mainly contain iron, lead, and zinc. This study aims to recover lead from Kaldo furnace slag while removing iron and zinc through flotation, which has economic and environmental implications. The slag characteristics were determined using X-ray diffraction (XRD) analysis, optical microscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The slag was found to predominantly contain magnetite, hematite, metallic lead, and hardystonite (<math>\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7</math>), and as a result of the Kaldo furnace's high temperature (<math>1200^\circ\text{C}</math>), lead particles exhibit a high interaction in the slag. In flotation experiments, the effect of potassium amyl xanthate, sodium sulfide as an activator, pine oil, zinc sulfate, sodium cyanide, and starch on the grade and recovery was investigated. Experiments were conducted on slag samples with particle sizes smaller than 100 microns (passing 80%). It was observed that using sodium sulfide at a concentration of 3000 g/t decreased the grade and recovery of lead, zinc, and iron in the concentrate, while amounts ranging from 0 to 1000 g/t increased lead recovery and grade while depressing iron and zinc. On the other hand, depressants such as zinc sulfate, sodium cyanide, and starch did not significantly affect the grade and recovery of iron and zinc and often caused non-selective flotation and lead depression. Finally, under conditions of 1200 g/t of potassium amyl xanthate as a collector, 1000 g/t of sodium sulfide as an activator, 35 g/t of pine oil at pH 9.5, along with the removal of 94% iron, and 86% zinc, a concentrate containing 24.72% lead was obtained from the slag (initial grade of 6.16%) with a recovery of 40.81%.</p>

How to cite this article

Ramezani, H., Kamran Haghighi, H., 2025, Beneficiation of Lead Slag from Kaldo Furnace by Flotation Method. Journal of Mining Engineering, 20(1): 46-61. (in Persian with English Abstract) <https://doi.org/10.22034/IJME.2025.2039377.2019>



©2025 The author(s). Published by [Iranian Society of Mining Engineering](#).

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

## EXTENDED ABSTRACT

### 1. Introduction

Lead slag is a by-product of the lead production process, which is divided into primary (mainly galena-rich (PbS)) and secondary (mainly waste lead-acid batteries) slag based on the feed used in the furnace. [1]. Large amounts of slag are generated during the lead smelting process (for the production of one ton of lead, 7100 kg of primary slag and between 100 to 350 kg of secondary slag). Slags contain heavy and hazardous elements such as lead, zinc, iron, arsenic, sulfur, and cadmium. [1, 2]. In total, two studies have directly studied the flotation of lead slag (secondary) with potassium amyl xanthate. [3, 4]. In other studies [5, 6]. The recovery of lead slag was carried out using the roasting process followed by flotation. In the roasting process, zinc was converted into ZnS in the presence of carbon, pyrite, and sodium salts at temperatures above 800°C and subsequently recovered in the flotation process. [5, 6].

In this work, the recovery of lead from Kaldo furnace lead slag (primary), along with the depressing of iron and zinc, is studied using the flotation process. The effects of collector concentration, activator, depressants, and pH on lead recovery are investigated.

### 2. Materials

The sample used in this study is the Kaldo furnace lead slag from a factory in Zanjan. Potassium amyl xanthate, sodium sulfide, zinc sulfate, sodium cyanide, starch, pine oil, MIBC, and sulfuric acid (98%, pH Regulator) were used in these experiments.

### 3. Flotation experiments

The primary flotation (rougher) of lead slag with a solid percentage of 30% in a Denver machine 1-liter cell was investigated under various conditions with a frothing time of 6 minutes. After adjusting the pH, the conditioning time was 5 minutes for the collector (xanthate) and depressants and 15 minutes for the activator (sodium sulfide). 80% of the slag sample particles (after several stages of grinding in a micronizer) are finer than 100  $\mu\text{m}$ .

### 4. Characterization of the sample

According to the XRD analysis, the slag contains phases of magnetite, metallic lead, hydrostonite ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ), tenardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), and wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ). Despite the complex compounds in the slag, XRD, XRF analyses, and optical microscopic studies confirm the presence of silicate and calcium compounds. The exact amounts of the elements lead, zinc, and iron were determined by atomic absorption analysis (AAS), being 6.16%, 3.45%, and 23%, respectively. In the scanning electron microscope (SEM) studies, metallic lead particles, due to the 1200°C temperature of the Kaldo furnace, have a high degree of interaction with iron and zinc particles. The liberation degree of lead particles is variable because they mostly exist in the slag in metallic form.

### 5. Results and Discussion

The study of the concentration and type of frothers (pine oil and MIBC) indicated a higher lead recovery in the presence of (35 g/t) pine oil compared to MIBC due to the collector properties and the production of stable bubbles by pine oil. Increasing the collector concentration from 200 to 1200 g/t resulted in an increase in lead recovery due to the enhanced contact angle of the collector with the particle surface. [7]. According to Fig 1, a concentration of 1200 g/t was selected as the optimal concentration. As shown in Fig 2, the use of sodium sulfide (concentration of 1000 g/t) leads to an increase in lead recovery and a decrease in the recovery of iron and zinc in the concentrate. One of the reasons for this can be attributed to the flotation potential range of the particles. [8], such that at a concentration of 3000 g/ton, the recovery of all elements decreases. In the

investigation of the pH effect from 8 to 9.5, the recovery of lead, zinc, and iron showed an increasing trend. However, at pH 11, the recovery decreases hydrophilic species like zinc and iron. [9]. Zinc sulfate, sodium cyanide, and starch depressants were ineffective in depressing zinc and iron. The high particle engagement and the changes in the mineral properties resulting from the 1200°C temperature in the Kaldo furnace are the reasons for the lack of success in depressing these elements.

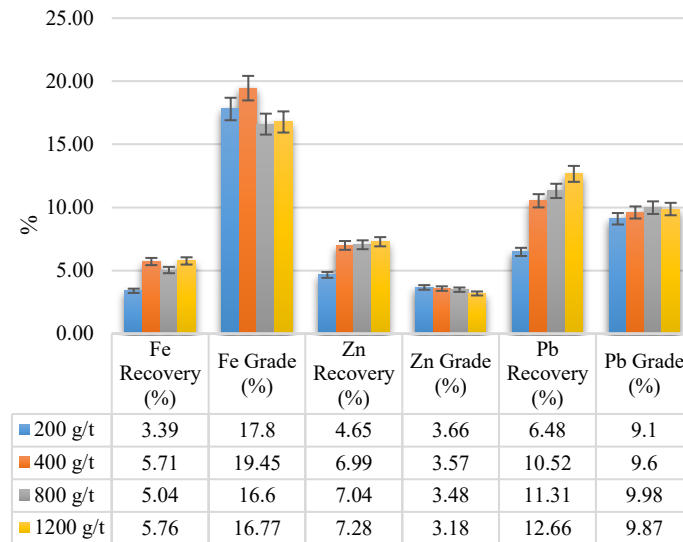


Fig 1. The effect of collector concentration on the recovery and grade of elements under the conditions of 200 g/t of zinc sulfate, 35 g/t of pine oil, and 3000 g/t of sodium sulfide at a pH of 9.5.

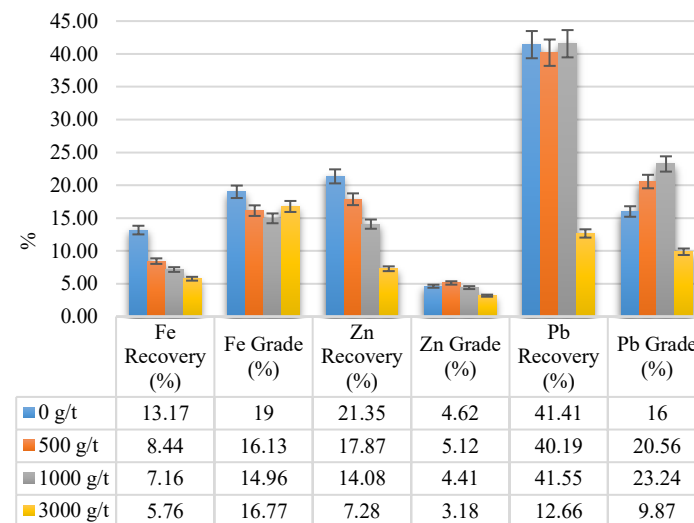


Fig 2. The effect of sodium sulfide concentration on the recovery and grade of elements under the conditions of 1200 g/t of potassium amyl xanthate, 200 g/t of zinc sulfate, and 35 g/t of pine oil at a pH of 9.5.

## 6. Conclusions

This study was conducted with the aim of lead recovery and removal of iron and zinc from Kaldo furnace lead slag using the flotation method. The SEM analysis shows that the lead particles have variable sizes and significant interaction with zinc and iron. The concentrations of frother, collector, sodium sulfide, and pH were among the most effective parameters in this process. Under optimal conditions, 1200 g/t of potassium amyl xanthate as the collector, 1000 g/t of sodium sulfide as the activator, and 35 g/t of pine oil at pH = 9.5 resulted in a lead concentrate with a grade of 24.72% and a recovery of 40.81%. Additionally, the flotation process under these conditions resulted in the removal of 94% of iron and 86% of zinc in the concentrate.

## 7. References

- [1] Pan, D.A., et al., A review on lead slag generation, characteristics, and utilization. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019. 146: p. 140-155.
- [2] Shen, H. and E. Forssberg, An overview of recovery of metals from slags. *Waste management*, 2003. 23(10): p. 933-949.
- [3] Nunes, J.A.d.S., et al., SEM study of a lead-iron slag flotation process. *REM-International Engineering Journal*, 2018. 71(3): p. 471-476.
- [4] Baltar, C., A. Coelho, and J. Nunes. Lead recovery from metallurgical slag by flotation. In the *International Mineral Processing Conference*. 2012.
- [5] Zheng, Y.-X., et al., Mineralogical reconstruction of lead smelter slag for zinc recovery. *Separation science and technology*, 2014. 49(5): p. 783-791.
- [6] Han, J., et al., Selective sulfidation of lead smelter slag with pyrite and flotation behavior of synthetic ZnS. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016. 47: p. 2400-2410.
- [7] Kamran Haghighi, H., S.M.J. Jafarian Mohammadi, and M.M. Salarirad, Increasing the recovery of lead and silver in the flotation of Angouran oxidized lead and zinc ore. *Journal of Separation Science and Engineering*, 2024. 16(1): p. 17-29.
- [8] Hu, Y., et al., A review on the electrochemistry of galena flotation. *Minerals Engineering*, 2020. 150: p. 106272.
- [9] Deng, Z.-B., et al., Collectorless flotation of marmatite with pine oil. *Rare Metals*, 2017. 36: p. 147-154.



OPEN ACCESS

DOI: 10.22034/ijme.2025.2039377.2019

مقاله پژوهشی

## پرعیارسازی سرباره سرب کوره کالدو به روش فلوتاسیون

حامد رضانی<sup>۱</sup>، حسین کامران حقیقی<sup>۲\*</sup><sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران<sup>۲</sup> استادیار، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱	در فرآیند تولید سرب به روش پیرومتالورژی، سرباره به عنوان محصول فرعی از کوره خارج می‌شود. سرباره‌های حاصل عمدتاً حاوی آهن، سرب و روی است. هدف این مطالعه بازیابی سرب از سرباره کوره کالدو در کنار حذف آهن و روی با فرآیند فلوتاسیون است که پیامدهای اقتصادی و زیست‌محیطی را به همراه دارد. ویژگی‌های سرباره با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس، مطالعات میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی تعیین شد که اغلب حاوی منیتیت، هماتیت، سرب فلزی و هیدروستونیت ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ) است که در نتیجه حرارت بالا (۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) در کوره کالدو ذرات سرب درگیری بالایی دارند. در آزمایش‌های فلوتاسیون تاثیر پتاسیم امیل گزنتات، سولفید سدیم به عنوان فعال‌کننده، روغن کاج، بازداشت‌کننده‌های سولفات روی، سیانید سدیم و نشاسته بر عیار و بازیابی بررسی شد. آزمایش‌ها بر روی نمونه سرباره در ابعاد کوچک‌تر (۸۰ درصد) از ۱۰۰ میکرون انجام و مشاهده شد که استفاده از سولفید سدیم در غلظت ۳۰۰۰ گرم بر تن باعث کاهش عیار و بازیابی سرب، روی و آهن در کنسانتره شده در حالی که در مقادیر صفر تا ۱۰۰۰ گرم بر تن افزایش بازیابی و عیار سرب را در کنار بازداشت آهن و روی به دنبال دارد. از طرفی بازداشت‌کننده‌های سولفات روی، سیانید سدیم و نشاسته تاثیر قابل توجهی بر عیار و بازیابی آهن و روی نداشته و اغلب باعث فلوتاسیون غیرانتخابی و بازداشت سرب می‌شود. در نهایت تحت شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات به عنوان کلکتور، ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم به عنوان فعال‌کننده، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج در $\text{PH} = 9/5$ همراه با حذف ۹۴ درصد آهن و ۸۶ درصد روی کنسانتره حاوی ۲۴/۷۲ درصد سرب از سرباره (عیار اولیه ۶/۱۶ درصد) با بازیابی ۴۰/۸۱ درصد حاصل شد.
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۰۳	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۰۱	
<b>واژه‌های کلیدی</b>	
سرباره سرب کوره کالدو فلوتاسیون پرعیارسازی	
<b>*نویسنده مسئول</b> حسین کامران حقیقی <a href="mailto:H.kamran.h@aut.ac.ir">H.kamran.h@aut.ac.ir</a>	

استناد به این مقاله:

رضانی، حامد؛ و کامران حقیقی، حسین؛ ۱۴۰۴. پرعیارسازی سرباره سرب کوره کالدو به روش فلوتاسیون. نشریه مهندسی معدن. ۲۰(۱):

<https://doi.org/10.22034/ijme.2025.2039377.2019> ۴۶-۶۱

## ۱- مقدمه

تولید سرب به روش پیرومتالورژی مقادیری سرباره به همراه دارد که بر اساس ماهیت بار ورودی مورد استفاده در کوره به سرباره اولیه (کانسنگ سرب) و ثانویه (عمدتا ضایعات باتری سربی - اسیدی) تقسیم می‌شود [۱]. ذوب اولیه سرب اغلب مبتنی بر استحصال سرب از کنسانتره‌های سولفیدی سرب (گالن) بوده که سرباره حاصل حاوی عناصر سنگین و خطرناک مانند سرب، روی، آهن، آرسنیک، گوگرد و کادمیم است [۲]. سرباره سرب اولیه جزو فراوان‌ترین پسماندهای حاصل از ذوب سرب است به طوری که تولید ۱ تن سرب ۷۱۰۰ کیلوگرم سرباره به همراه دارد. امروزه این سرباره عمدتاً مانند زباله دفع شده که سطح وسیعی از زمین را اشغال می‌کند [۱]. به طور معمول ۲۰۷ تا ۳۲/۴۷ درصد  $Fe_2O_3$ ، ۹/۴۹ تا ۲۸/۹۰ درصد  $FeO$ ، ۲/۲۸ تا ۱۱/۱۱ درصد  $ZnO$ ، ۱/۱۲ تا ۱۲/۲۸ درصد  $PbO$ ، ۱۴/۶۸ تا ۴۳/۰۹ درصد  $SiO_2$ ، ۳/۰۵ تا ۲۳/۱۱ درصد  $CaO$ ، ۱/۷۳ تا ۶/۲۲ درصد  $Al_2O_3$ ، ۰/۱۵ تا ۵/۴۴ درصد  $MgO$  و ۰/۲ تا ۹ درصد  $S$  در سرباره سرب اولیه وجود دارد [۱]. امروزه به دلیل کاهش ذخایر پر عیار، مشکلات زیست محیطی و رویکردهای اقتصادی، بازیافت پسماندهای صنایع معدنی اهمیت قابل توجهی دارد [۳]. بنابراین سرباره‌ها به عنوان منبع ثانویه برای استحصال فلزات معرفی می‌شوند [۴].

برای بازیافت و پرعیارسازی عناصر از سرباره سرب فرآیندهای پیرومتالورژی [۱۰-۱۵]، هیدرومتالورژی [۳، ۱۳-۱۱]، پیرو-هیدرومتالورژی [۱۶-۱۴]، بیوهیدرومتالورژی [۱۷، ۱۸] و فلوتاسیون [۱۹، ۲۰] مورد استفاده قرار گرفته است. از این میان به جز فرآیند پیرومتالورژی اغلب در بازیافت سرباره سرب ثانویه به کار گرفته شده‌اند. محققان بیولیچینگ را در حذف یا بازیافت فلزات پیشنهاد می‌کنند اما این روش از نظر ظرفیت کم، زمان و هزینه بالا برای تولید در مقیاس صنعتی نامناسب است [۱]. پیرومتالورژی به عنوان رایج‌ترین روش صنعتی برای بازیافت سرباره سرب است با این وجود منابع تجدیدناپذیر مانند زغال-سنگ، کک را مصرف می‌کند و در اثر تبخیر شدن عناصر سنگین مانند کادمیم، آرسنیک و سرب خطر بالایی برای کارگران به دنبال دارد [۱، ۲۱، ۲۲]. هم‌چنین با پیشرفت جامعه و قوانین سختگیرانه در مورد استانداردهای تخلیه پسماند پیرومتالورژی این فرآیند در حال حذف شدن است [۱، ۲۱]. فرآیند هیدرومتالورژی به دلیل غلظت پایین عناصر در سرباره بهتر است در ادامه فرآیندهای پرعیارسازی باشد.

فلوتاسیون روشی مناسب برای استحصال کانه‌های پیچیده است که بر اساس خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح جامد برای ذرات ۲۰ تا ۲۰۰ میکرون با اندازه حباب‌های مناسب بنا شده است [۲۳]. مطالعات کمی بر روی فلوتاسیون سرباره سرب انجام شده که انجام آزمایش‌ها بر روی سرباره سرب ثانویه (عیار اولیه ۲/۲ درصد) با استفاده از پتاسیم اتیل گزنات (کلکتور)،  $MIBC$  کفساز، هیدروکسید سدیم یا سولفوریک اسید (تنظیم‌کننده pH) در  $pH=9.5$  تولید کنسانتره با عیار ۲۲/۹ درصد سرب و ۶ درصد آهن (مگنتیت) در کنار بازیابی سرب ۱۹ درصد و آهن ۰/۴ درصد را به دنبال داشت. بازیابی پایین سرب (۱۹ درصد) در حضور کلکتور امیل گزنات به ۳۲/۹ درصد رسید. از طرفی کک موجود در سرباره همراه با سرب شناور می‌شود؛ اما به دلیل استفاده مجدد از کربن به‌عنوان یک معرف در متالورژی سرب این مشکل نادیده گرفته شد [۱۹]. در مطالعه دیگر فلوتاسیون سرباره سرب ثانویه در مقیاس پیلوت با استفاده از پتاسیم امیل گزنات به‌عنوان کلکتور،  $MIBC$  به‌عنوان کفساز و سولفوریک اسید صنعتی به‌عنوان تنظیم‌کننده pH نسبت پرعیارسازی ۲ با بازیابی ۷۹/۸ درصد برای فلز سرب به دست آمد [۲۰].

در پژوهش دیگر توسط ژینگ ژنگ و همکاران، تشویه سولفیدی سرباره با پیریت (۲۰ درصد)، کربن (۴ درصد)، کربنات سدیم (۶ درصد) در دما ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲۰ دقیقه باعث تشکیل  $ZnS$  به‌صورت اسفالریت و ورتزیت شد و با انجام فلوتاسیون کنسانتره حاوی ۳۲/۷۶ درصد روی و ۰/۴۹ درصد سرب به دست آمد [۲۴]. هان و همکاران با انجام تشویه سولفیدی بر روی سرباره سرب با ۸ درصد کربن، ۳۰ درصد پیریت، ۱۰ درصد نمک‌های سدیم (کربنات سدیم، کلرید سدیم) در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت باعث تبدیل هیدروستونیت به روی سولفیدی شده و در ادامه بازیابی روی از سرباره حاصل با استفاده از هگزامتافسفات به‌عنوان بازداشت‌کننده، سیلیکات سدیم به‌عنوان متفرق‌کننده، سولفات مس به‌عنوان فعال‌کننده و بوتیل گزنات به‌عنوان کلکتور در فرآیند فلوتاسیون مورد مطالعه قرار گرفت که در دماهای بالا به دلیل تشکیل فاز مایع و تجمع ذرات  $ZnS$  بازیابی ۸۸/۳۴ درصد برای روی حاصل شد [۲۵]. دماهای بالا علاوه بر مصرف انرژی زیاد باعث تولید کریستال‌های ریز (۲/۶۳ میکرون) شده که آزادسازی آن را قبل از فرآیند فلوتاسیون مشکل می‌کند [۱۷]. انجام تشویه بر روی سرباره سرب با مقدار کک ۱۲/۵ درصد، زمان ۹۰ دقیقه در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد ۹۹/۲۷ درصد روی به صورت گرد و غبار از سرباره خارج شد و در ادامه

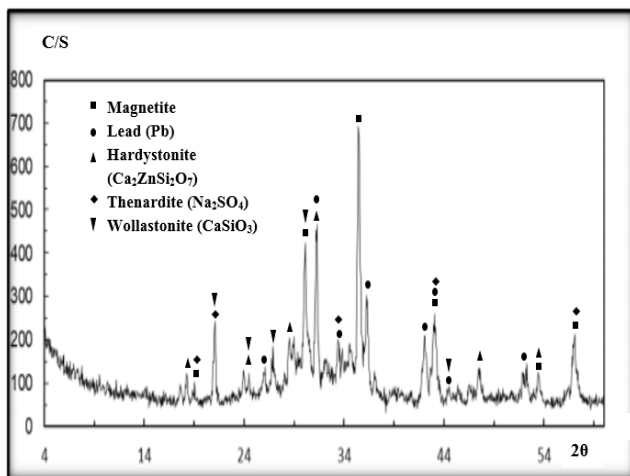
جدول ۱- سطوح پارامترهای مورد بررسی.

پارامترها	واحد	بازه
غلظت کفساز	گرم بر تن	۱۰ تا ۵۰
غلظت پتاسیم امیل گزنتات	گرم بر تن	۱۲۰۰ تا ۲۰۰
غلظت سولفید سدیم	گرم بر تن	۰ تا ۳۰۰۰
pH	-	۸ تا ۱۱
غلظت سولفات روی	گرم بر تن	۰ تا ۸۰۰
غلظت سیانید سدیم	گرم بر تن	۰ تا ۲۵۰
غلظت نشاسته	گرم بر تن	۳۰۰ تا ۶۰۰

### ۳- خواص سنجی نمونه

#### ۳-۱- آنالیز XRD، XRF و جذب اتمی

برای شناسایی فازهای موجود در سرباره سرب مطالعات XRD بر روی نمونه همگن انجام شد. نتایج آنالیز نمونه معرف با روش XRD در شکل ۱ نشان داده شده است سرباره دارای منیتیت، سرب فلزی، هیدروستونیت ( $Ca_2ZnSi_2O_7$ )، تناردیت ( $Na_2SO_4$ ) و وولاستونیت ( $CaSiO_3$ ) است. هم چنین مقادیر ترکیبات و عناصر موجود در سرباره با روش XRF و جذب اتمی مورد آنالیز (جدول ۲) قرار گرفت. مقادیر دقیق عناصر سرب، روی و آهن به ترتیب ۶٫۱۶، ۳٫۴۵ و ۲۳ درصد تعیین شد.



شکل ۱- نتایج آنالیز XRD سرباره

کنسانتره مس به ترتیب با عیار و بازیابی ۱۸٫۲۴ درصد و ۵۶٫۲۲ درصد طی فرآیند فلوتاسیون حاصل از تشویه به دست می آید [۲۶]. با این حال این تحقیقات به دلیل مصرف مواد و انجام در دماهای بالا اقتصادی نیست. تاکنون بازیابی سرب از سرباره اولیه به روش فلوتاسیون مستقیماً مورد بررسی قرار نگرفته است. تحقیقات کمی در دنیا روی فلوتاسیون سرباره‌های مشابه انجام شده، به ویژه که تا به امروز پژوهشی بر روی سرباره‌های کالدو (سرباره سرب اولیه) به ویژه در کشور انجام نشده است. هدف این کار بررسی بازیابی سرب از سرباره سرب کوره کالدو در کنار بازداشت فلزات آهن و روی با استفاده فرآیند فلوتاسیون است. اثرات غلظت کلکتور، فعال کننده، بازداشت کننده‌ها و pH در بازیابی سرب، حذف آهن و روی از سرباره سرب اولیه بررسی می شود.

### ۲- مواد و روش‌ها

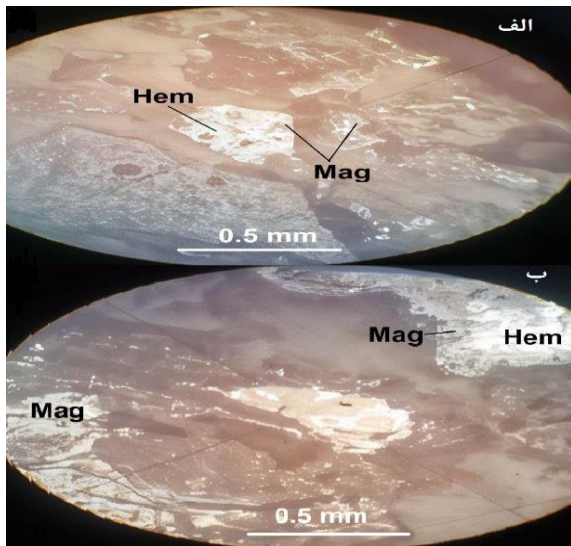
#### ۲-۱- مواد

نمونه مورد استفاده در این پژوهش، سرباره کوره کالدو کارخانه‌ای در زنجان است. پتاسیم امیل گزنتات (صنعتی)، سولفید سدیم (مرک)، سولفات روی (صنعتی)، سیانید سدیم (مرک)، نشاسته (مرک)، روغن کاج، MIBC (صنعتی) و سولفوریک اسید (۹۸ درصد) در این آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

#### ۲-۲- آزمایش‌های فلوتاسیون

فلوتاسیون اولیه (رافر) سرباره سرب با درصد جامد ۳۰ درصد، دمای ۲۱ تا ۲۵ درجه سانتی‌گراد پالپ، دور همزن ۹۵۰ دور بر دقیقه در سلول یک لیتری دستگاه دنور در شرایط مختلف با زمان کف‌گیری ۶ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها با تنظیم pH به وسیله سولفوریک اسید در مقادیر مختلف پتاسیم امیل گزنتات (کلکتور)، سولفید سدیم (فعال کننده)، سولفات روی، سیانید سدیم، نشاسته (بازداشت کننده) و روغن کاج، MIBC (کفساز) انجام شدند. در مرحله آماده‌سازی با تنظیم pH، بازداشت کننده‌ها، کلکتور پس از ۵ و سولفید سدیم با گذشت ۱۵ دقیقه به سلول اضافه شدند. ۸۰ درصد ذرات نمونه سرباره (طی چند مرحله خردایش با آسیای کاسه‌ای) ریزتر از ۱۰۰ میکرون‌اند. پارامترهای مورد بررسی در فرآیند بر اساس مطالعات انجام شده (ترکیبات موجود در سرباره) در جدول ۱ نشان داده شده است. برای بررسی دقیق اثر غلظت و نوع ماده افزودنی مورد بقیه پارامترها ثابت نگه داشته شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) قرار گرفت (شکل ۳). مطابق شکل ۳ ذرات سرب فلزی (رنگ سفید روشن) به دلیل دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کوره کالدو درگیری بالایی با ذرات آهن و روی دارند. درجه آزادی ذرات سرب به دلیل این که اغلب به شکل فلز در سرباره وجود دارند، متغیر است (ریزتر از ۱۰۰، ۵۰ و ۱۰ میکرون بوده) که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل آلیاژ در نمونه باشد.



شکل ۲- نمایی از مقطع صیقلی نمونه (کانی هماتیت و مگنتیت) در زیر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر

جدول ۲- ترکیبات نمونه سرباره سرب

عنصر	Na <sub>2</sub> O*	MgO*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	SiO <sub>2</sub> *
مقدار (درصد)	۴٫۵۴	۴٫۴	۴٫۶۷	۲۰٫۹۳
عنصر	Zn**	As**	Se*	Cd**
مقدار (درصد)	۳٫۴۵	۲٫۵	۰٫۲	۰٫۰۰۳۲
عنصر	Mg**	Al**	Ag**	K <sub>2</sub> O*
مقدار (درصد)	۱٫۶۱	۱٫۶	۰٫۰۰۱۸	۰٫۱۹۸
عنصر	Cu**	Pb**	V*	Fe**
مقدار (درصد)	۰٫۲	۶٫۱۶	۰٫۰۴۴	۲۳
عنصر	CaO*	Mn**	Hf*	Cl*
مقدار (درصد)	۱۲٫۷	۰٫۲۱	۰٫۱۳۹	۰٫۵۲

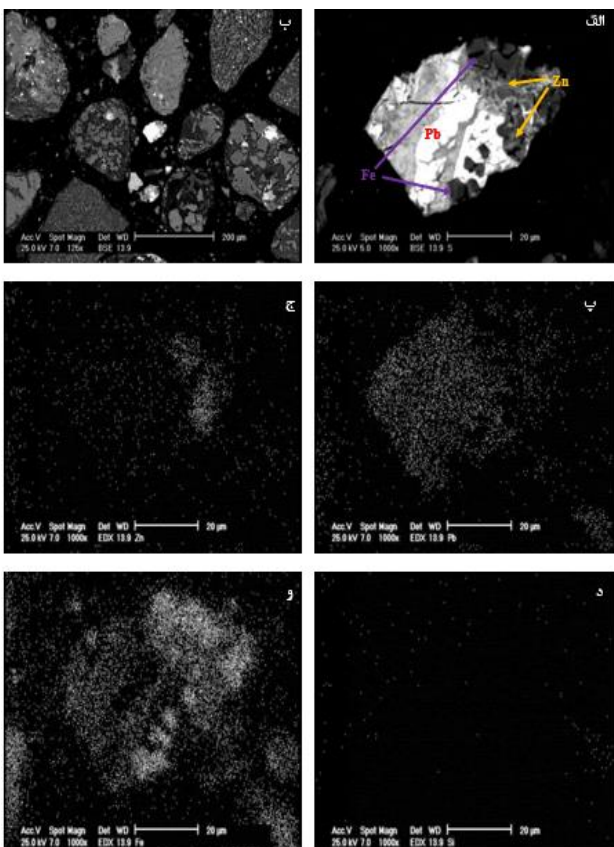
\* آنالیز XRF \*\* آنالیز جذب اتمی

۳-۲- مطالعات میکروسکوپ نوری

طبق شکل ۲ که مطالعه مقاطع تهیه شده از نمونه سرباره تحت نور پلاریزه را نشان می‌دهد، این سرباره شامل هماتیت، مقدار کمی منیتیت، سیلیس (ترکیبات سیلیکاته) و رس (ترکیبات آلومینا) بوده و سرب از محیط خارج شده است. ترکیبات عمدتاً آهنک، سیلیس، رس و آلومینا است که مقادیر آنها در نمونه حدود ۳۵ درصد سیلیس، ۱۵ درصد آلومینا و ۲۵ تا ۳۰ درصد کلسیم برآورد شد. به دلیل این که ترکیبات سرباره بسیار پیچیده است (دمای ذوب پایین عناصر موجود در سرباره نسبت به دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کوره کالدو) در مطالعات XRD نسبت به آنالیز میکروسکوپی مغایرت‌هایی (عدم وجود سرب فلزی در تصاویر میکروسکوپی و هماتیت در طیف XRD وجود دارد، با این حال آنالیزهای XRD، XRF و میکروسکوپی وجود ترکیبات سیلیسی و کلسیمی را تایید می‌کند که نشان می‌دهد سرباره بیش‌تر حاوی این عناصر است. همین موضوع خردایش سرباره را بسیار دشوار می‌کند.

۳-۳- مطالعات میکروسکوپ الکترونی (SEM) و درجه آزادی

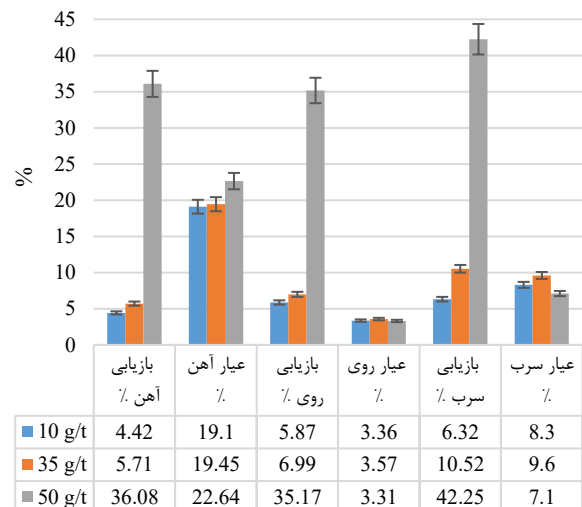
برای شناسایی دقیق فازهای سرباره و درگیری ذرات سرب مقاطع نازک صیقلی از نمونه تهیه شد و مورد آنالیز



شکل ۳- الف، ب- تصاویر SEM سرباره سرب در مقیاس ۲۰۰ و ۲۰ میکرون. EDS عناصر پ- سرب، ج- روی، د- سیلیس، و- آهن  
 ۴- نتایج و بحث

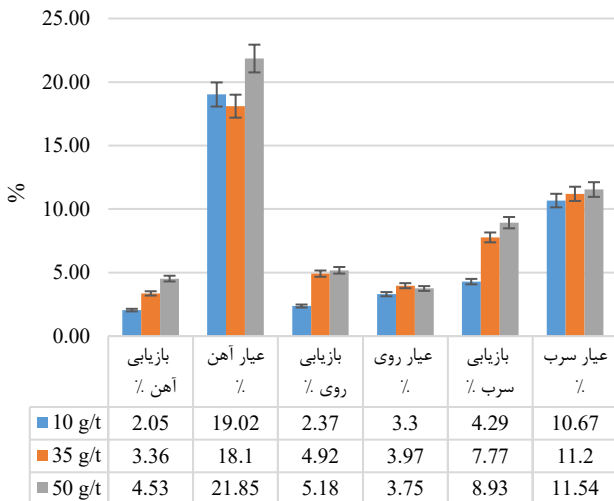
۴-۱- اثر غلظت کفساز و نوع کفساز

روغن کاج به عنوان یک کفساز آلی و غیر یونی، نقش مهمی در تشکیل و پایداری حباب‌ها در فرآیند فلوتاسیون ایفا می‌کند [۲۷]. تاثیر غلظت کفساز روغن کاج در مقادیر ۱۰، ۳۵ و ۵۰ گرم بر تن بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۴۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در pH= ۹/۵ مورد بررسی (شکل ۴) قرار گرفت. افزایش غلظت کفساز از ۱۰ به ۵۰ گرم بر تن منجر به افزایش بازیابی سرب، روی و آهن در نتیجه تولید حباب‌های ریز و افزایش احتمالی برخورد و چسبندگی می‌شود [۲۸] اما غلظت ۱۰ تا ۳۵ گرم بر تن افزایش نسبتا کمی (افزایش بازیابی سرب از ۶/۳۲ به ۱۰/۵۲ درصد) در بازیابی ایجاد کرده در حالی که افزایش آن از ۳۵ به ۵۰ گرم بر تن جهش قابل توجهی در بازیابی سه عنصر به همراه دارد که می‌تواند نشان‌دهنده وجود یک غلظت آستانه باشد (ایجاد تغییرات در رئولوژی و پایداری کف در نتیجه وجود کانی‌های رسی) [۲۹]. با وجود این که بازیابی با افزایش غلظت کفساز بهبود یافته است اما منجر به فلوتاسیون غیر انتخابی (بازیابی بالای ۳۵ درصد آهن و روی در کنار بازیابی ۴۲ درصد سرب) می‌گردد به طوری که عیار سرب در کنسانتره با مقدار ۶/۱۶ درصد در خوراک به ۷/۱ درصد رسید، از طرفی عیار ۲۲/۶۴ درصد برای آهن حاصل شد. احتمالا آبگریز بودن سطح کانی مهم‌ترین پارامتر بازیابی در مقادیر بالای روغن کاج نیست و مکانیسم عمل آن با کلکتور در نتیجه وجود کانی‌های رسی متفاوت است [۲۷، ۲۹].



شکل ۴- تاثیر غلظت کفساز روغن کاج بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۴۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در pH= ۹/۵

اثر کفساز MIBC بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۴۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در pH= ۹/۵ در شکل ۵ آورده شده است. بازیابی و عیار سرب با افزایش غلظت کفساز MIBC روند افزایش (بازیابی ۴/۲۹ به ۸/۹۳ درصد) داشته است. روغن کاج در غلظت ۳۵ گرم بر تن نسبت به MIBC در ۳۵ و ۵۰ گرم بر تن، بازیابی بیشتری را ارائه می‌کند به طوری که در غلظت ۳۵ گرم بر تن روغن کاج با وجود عیار کم‌تر سرب (۹/۶ درصد در مقابل ۱۱/۲ درصد) نسبت به MIBC باعث افزایش بازیابی از ۷/۷۷ به ۱۰/۵۲ درصد می‌شود. همچنین غلظت ۵۰ گرم بر تن کفساز MIBC کنسانتره با بازیابی سرب ۸/۹۳ درصد در کنار عیار ۱۱/۵۴ درصد به دست آمد که از دلایل آن می‌توان به خاصیت کلکتوری و تولید حباب‌های پایدار روغن کاج اشاره کرد [۳۰، ۳۱]. از طرفی روغن کاج به پوشش ذرات کمک می‌کند و آب‌گریزی ذرات را بهبود می‌بخشد [۳۱]. کفساز روغن کاج در غلظت ۳۵ گرم بر تن به دلیل بازیابی بیشتر سرب (هم‌چنین مقدار کم‌تر نسبت به ۵۰ گرم بر تن MIBC) نسبت به کفساز MIBC به عنوان کفساز و غلظت بهینه انتخاب شد.



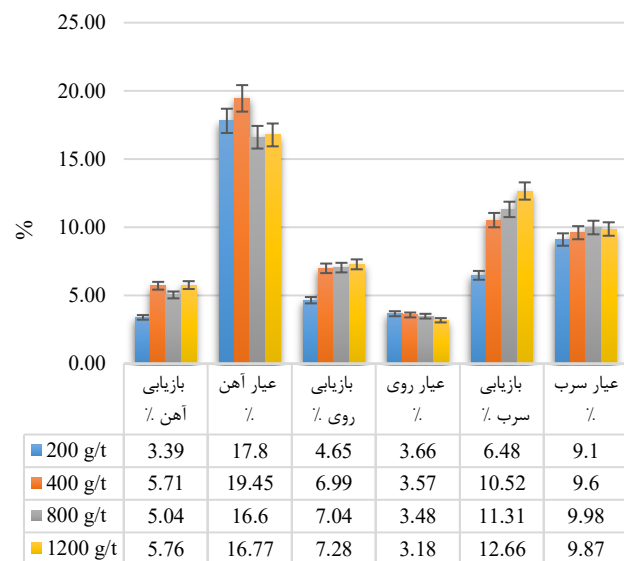
شکل ۵- تاثیر غلظت کفساز MIBC بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۴۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در pH= ۹/۵

۴-۲- اثر غلظت کلکتور

متداول‌ترین کلکتورها در فلوتاسیون کانی‌های سولفیدی (آبگریز) کلکتورهای گزنتات‌اند. تاثیر غلظت کلکتور پتاسیم امیل گزنتات بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۲۰۰ گرم

که آبگریزی بالایی دارد با این حال به دلیل وجود هیدروستونیت  $(Ca_2ZnSi_2O_7)$  در سرباره به نظر می‌رسد بخشی کمی از سرب موجود در سرباره به صورت اکسیده باشد. بر همین اساس در انجام آزمایش‌ها تاثیر غلظت سولفید سدیم (فعال کننده) بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی در  $pH=9.5$  به دست آمد (شکل ۷). طبق شکل ۷ افزایش غلظت سولفید سدیم از صفر تا ۱۰۰۰ گرم بر تن افزایش بازیابی (۴۱/۴۱ به ۴۱/۵۵ درصد) و عیار (۱۶ به ۲۳/۲۴ درصد) سرب با بهبود سطح ذرات سرب در نتیجه سولفیدی شدن سرب اکسیده (ایجاد سطح منفی روی کانی سرب و جذب بیش‌تر گزنتات روی آن) موجود در سرباره را به همراه دارد اما در غلظت ۳۰۰۰ گرم بر تن بازیابی و عیار آن کاهش می‌یابد. طبق نتایج، فعال‌سازی خوبی در مقادیر مناسب سولفید سدیم برای سرب در فلوتاسیون سولفیداسیون- گزنتات رخ داده اما در اثر کاهش پتانسیل (ایجاد پتانسیل احیایی در غلظت‌های بالا سولفید سدیم) [۳۳، ۳۸] در مقدار ۳۰۰۰ گرم بر تن، سرب بازداشت شده است. همچنین در غلظت‌های بالا سولفید سدیم، سرب در نتیجه جذب یون‌های سولفید به وسیله گزنتات بازداشت می‌شود [۳۹]. در حالی که برای فلزات آهن و روی با افزایش غلظت سولفید سدیم از صفر تا ۳۰۰۰ گرم بر تن عیار و بازیابی به طور پیوسته کاهش یافت. در واقع می‌توان این گونه استنباط کرد که مقادیری از روی و آهن در سرباره به صورت فلز (آبگریز، در نتیجه دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کوره کالدو) در سرباره وجود دارد بنابراین در اثر کاهش اکسیژن محلول در پالپ و احیایی شدن محیط، شرایط جذب شیمیایی یا الکتروشیمیایی کلکتور بر روی سطح روی و آهن انجام نشده است و عدم شناورشدگی این عناصر آبگریز را به همراه دارد (نقش قابل توجه اکسیژن برای جذب ذرات آبگریز به کلکتورهای سولفیدریل به ویژه در محیط‌های قلیایی ضروری است) [۳۷] که با افزایش غلظت سولفید سدیم بازداشت می‌شوند. با توجه به این که مقدار بالای سولفید سدیم نقش بازداشت‌کننده را ایفا کرده و از جذب کلکتور جلوگیری می‌کند، مقدار سولفید سدیم باید کنترل شود [۳۶]. با توجه به نتایج حاصل و مطالب یاد شده غلظت ۱۰۰۰ گرم بر تن به عنوان غلظت بهینه برای سولفید سدیم در آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

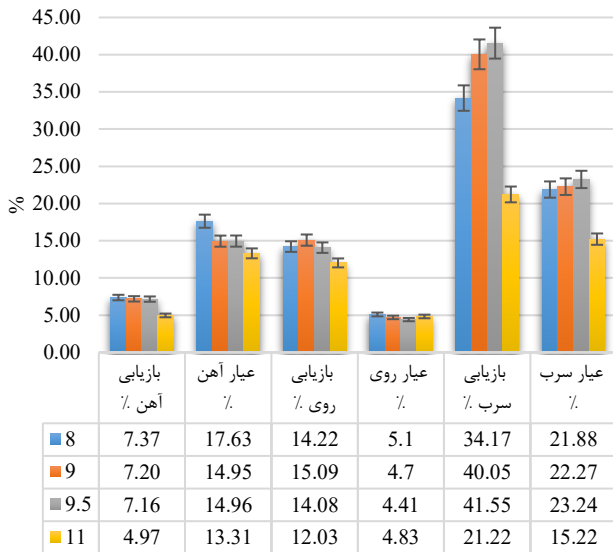
برتن سولفات روی، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج و ۳۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در  $pH=9.5$  در شکل ۶ نشان داده شده است. طبق شکل ۵ افزایش مقدار کلکتور از ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ گرم بر تن افزایش بازیابی آهن و روی به ترتیب از ۳/۳۹ به ۵/۷۶ درصد و ۴/۶۵ به ۷/۲۸ درصد را به دنبال دارد اما تاثیر آن بر عیار این عناصر قابل توجه نیست. برای سرب نسبت افزایش بازیابی ۲ برابر (۶/۴۸ به ۱۲/۶۶ درصد) بوده که می‌تواند در نتیجه افزایش احتمال پوشش کامل سطح ذرات، افزایش زاویه تماس کلکتور با سطح ذره [۳۲] و برخورد ذرات آبگریز شده با حباب‌های هوا باشد. از طرفی پتانسیل پالپ در نتیجه جذب گزنتات در غلظت‌های بالا افزایش یافته (کاهش اثر احیایی سولفید سدیم با توجه به محدوده پتانسیل پالپ ۰ تا ۲۹۰ میلی‌ولت) و جذب شیمیایی قوی‌تری بر روی سطح سرب فلزی ایجاد شده که در آخر باعث افزایش بازیابی فلزات آهن، روی و سرب می‌شود [۳۳-۳۵]. عیار سرب نیز با افزایش غلظت کلکتور تغییرات اندکی (تقریباً ۰/۷ درصد) داشته است. با توجه به دلایل یاد شده و کاهش هزینه‌ها ۱۲۰۰ گرم بر تن به عنوان غلظت بهینه کلکتور در آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.



شکل ۶- تاثیر غلظت کلکتور بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج، ۳۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در  $pH=9.5$ .

### ۳-۴- اثر غلظت سولفید سدیم

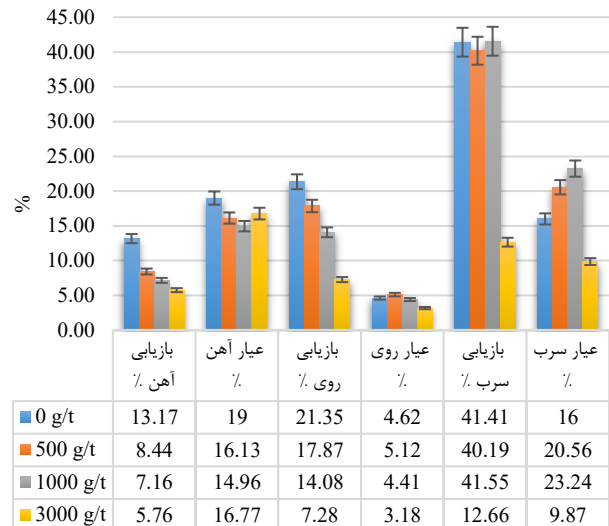
هدف از سولفوراسیون تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی کانی اکسید شده و اصلاح ترکیب یونی پالپ برای افزایش قابلیت فلوتاسیون است [۳۶]. از طرفی در شرایط خاص می‌تواند برای بازداشت موثر کانی‌های سولفیدی استفاده شود [۳۷]. طبق مطالعات XRD سرب موجود در سرباره عمدتاً به شکل فلز است



شکل ۸- تاثیر pH بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج و ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم

#### ۴-۵- اثر غلظت سولفات روی

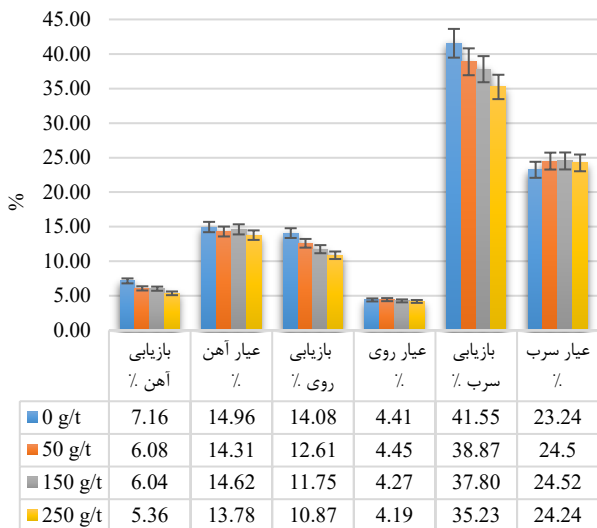
سولفات روی ( $ZnSO_4$ ) به عنوان یک بازداشت کننده غیر آلی و کاتیونی به طور خاص برای بازداشت کانی های روی استفاده می شود [۲۳]. تاثیر غلظت این بازداشت کننده (بازداشت کننده) بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج و ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در pH= ۹/۵ مورد بررسی (شکل ۹) قرار گرفت. افزایش غلظت سولفات روی از صفر تا ۸۰۰ گرم بر تن در کنار کاهش بازیابی برای روی در حدود ۱ درصد باعث افت عیار (۲۴/۷۴ به ۲۲/۱ درصد) و بازیابی (۴۰/۸۱ به ۳۷/۲۲ درصد) سرب می شود در واقع در محیط های قلیایی  $ZnSO_4$  هیدرولیز شده و هیدروکسید روی  $[Zn(OH)_2]$  را تشکیل می دهد در نتیجه، لایه هیدروکسید از جذب گزنتات بر سطح سرب جلوگیری می کند [۴۱]. از دلایل عدم بازداشت روی می توان به حضور یون  $Cu^{2+}$  (وجود مس در سرباره) در نتیجه استفاده از سولفوریک اسید (تنظیم کننده pH) اشاره کرد که باعث تشکیل لایه آبگریز  $CuS$  در سطح کانی می شود [۴۲]. هم چنین غلظت سولفات روی در مقادیر بالا تاثیر قابل توجهی بر عیار و بازیابی فلز آهن ندارد. طبق نتایج استفاده از سولفات روی به عنوان بازداشت کننده برای این نوع سرباره توصیه نمی شود.



شکل ۷- تاثیر غلظت سولفید سدیم بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج در pH= ۹/۵

#### ۴-۴- اثر pH

pH آب دوستی و خاصیت الکتریکی سطح کانی را تحت تاثیر قرار می دهد [۲۷]. بنابراین در فلوتاسیون کف مهم است. با توجه به اثر بالا pH بر نتایج فلوتاسیون میزان تاثیر این پارامتر بر بازیابی و عیار عناصر در شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج و ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم بررسی شد که در شکل ۸ نشان آورده شده است. طبق نتایج حاصل افزایش pH از ۸ تا ۹/۵، باعث افزایش بازیابی از ۳۴/۱۷ به ۴۱/۵۵ درصد و عیار سرب از ۲۱/۸۸ به ۲۳/۲۴ درصد می شود اما پس از آن کاهش می یابد در واقع کاهش غلظت یون های  $H^+$  موجب کاهش رقابت بین یون های  $H^+$  و کلکتور برای جذب بر سطح کانی می شود. از طرفی pH بر میزان یونیزاسیون و هیدرولیز کف و سطح جامد تاثیر می گذارد. به نظر می رسد گونه های آبگریز در pH های ۹ و ۹/۵ غالب بوده در حالی که گونه های آب دوست مانند روی و آهن در pH ۱۱ وجود دارند و بترتیب به شناورپذیری بیش تر یا کم تر کمک می کنند [۲۷]. هم چنین به دلیل وجود مس در سرباره (طبق آنالیز جذب اتمی)، در pH ۹/۵ مقدار یون های مس برای فعال سازی افزایش می یابد [۴۰]. از طرفی افزایش pH از ۸ تا ۹/۵ تاثیر چندانی بر عیار و بازیابی روی و آهن ندارد ولی در ادامه افزایش pH تا ۱۱ بازیابی و عیار آن ها کاهش می یابد. بنابراین pH ۹/۵ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

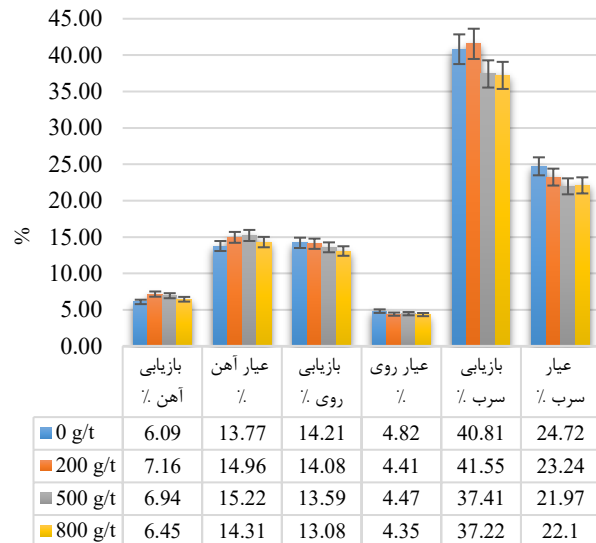


شکل ۱۰- تاثیر غلظت سیانید سدیم بر بازیابی و عیار عناصر تحت

شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج در pH=۹/۵

#### ۴-۷- اثر نشاسته

مواد آلی مانند پلی ساکاریدها (نشاسته، دکسترین، مشتقات آن‌ها) به عنوان بازداشت‌کننده در فلوتاسیون مواد معدنی استفاده می‌شوند. از این بین نشاسته‌های تولید شده از منابع گیاهی مختلف مانند ذرت، سیب‌زمینی، گندم علاوه بر کارایی مناسب، در دسترس و مقرون‌به‌صرفه نیز هستند [۴۴]. با توجه به آنالیز XRD، مطالعات میکروسکوپی و وجود کانی منیتیت و هماتیت به عنوان کانی آهن‌دار در سرباره سرب با انجام آزمایش‌ها، تاثیر نشاسته (بازداشت‌کننده منیتیت و هماتیت) بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج و ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در pH=۹/۵ در شکل ۱۱ نشان داده شده است. طبق نتایج حاصل استفاده از نشاسته با غلظت‌های ۳۰۰ و ۶۰۰ گرم بر تن تاثیر چندانی (حدوداً ۱ درصد) بر عیار و بازیابی آهن و روی نداشته (درگیری بالای ذرات طبق تصاویر SEM و تغییرات خواص کانی‌ها در نتیجه دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کوره کالدو) اما باعث کاهش عیار سرب از ۲۲/۳ به ۱۹/۲ درصد در کنسانتره می‌شود در حالی که بازیابی سرب کم‌تر از ۱ درصد (۳۶/۸۳ به ۳۶/۳۲ درصد) کاهش می‌یابد. با توجه به عدم تاثیر نشاسته در بازداشت آهن و روی موجود در سرباره و همچنین فلوتاسیون غیر انتخابی سرب این نوع بازداشت‌کننده برای استفاده در فلوتاسیون سرباره سرب توصیه نمی‌شود.



شکل ۹- تاثیر غلظت سولفات روی بر بازیابی و عیار عناصر تحت

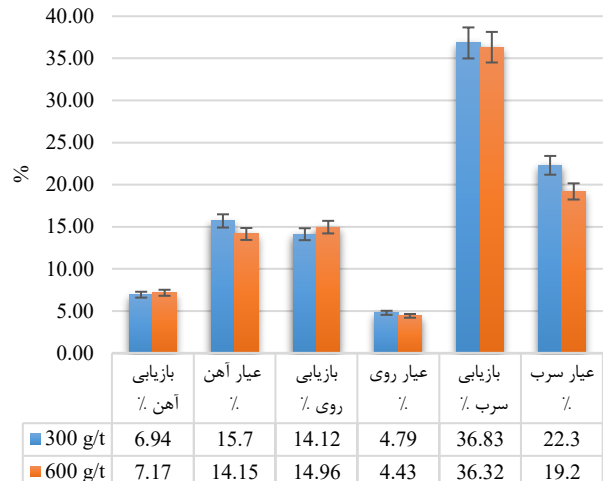
شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج در pH=۹/۵

#### ۴-۶- اثر غلظت سیانید سدیم

سیانید سدیم به عنوان بازداشت‌کننده آهن (پیریت) شناخته می‌شود با این حال وجود آن در کنار سولفات روی بازداشت روی را نیز به همراه دارد [۴۲]. نتایج تاثیر غلظت سیانید سدیم (بازداشت‌کننده) بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۲۰۰ گرم بر تن سولفات روی، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج و ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم در pH=۹/۵ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. طبق شکل ۱۰ افزایش غلظت سیانید سدیم از صفر تا ۲۵۰ گرم بر تن باعث کاهش بازیابی (حدود ۲ درصد) و عیار آهن می‌شود در حالی که بر عیار روی تاثیری چندانی نداشته و بازیابی آن را از ۷/۱۶ به ۵/۳۶ درصد کاهش می‌دهد که احتمالاً به دلیل آبدوست کردن ذرات آب‌گریز روی و آهن (روی و آهن فلزی) به وسیله سیانید و جلوگیری از جذب کلکتور باشد [۳۷]. از طرفی سیانید باعث بازداشت سرب شده به طوری که بازیابی از ۴۱/۵۵ به ۳۵/۲۳ درصد و عیار از ۲۴/۷۲ به ۲۲/۱ درصد کاهش یافته است. این نتیجه احتمالاً به دلیل اندرکنش گالوانیکی سرب فلزی و یون‌های فلزی سایر کانی‌های موجود در محیط است که غیر انتخابی بودن فلوتاسیون سرب را به همراه دارد [۴۳]. با وجود کاهش بازیابی روی و آهن، در این فرآیند به دلیل کاهش بازیابی سرب و انتخابی نبودن فلوتاسیون، سیانید سدیم بازداشت‌کننده مناسبی برای این نوع سرباره محسوب نمی‌شود.

شد. همانطور که در بخش مقدمه اشاره شد فلوتاسیون سرباره به صورت محدود بررسی شده است که این پژوهش در مقایسه با مطالعات قبلی به کنسانتره با بازیابی و عیار سرب بالاتر (نسبت به عیار اولیه) دست یافته است. هم‌چنین بازداشت هم‌زمان عناصر روی و آهن اولین بار مورد مطالعه قرار گرفته است. از دلایل مهم بازیابی پایین سرب و بازیابی بالا آهن و روی نسبت به سایر مطالعات انجام شده بر روی سایر باطله‌های سرب می‌توان به دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کوره کالدو نسبت به عناصر موجود در سرباره اشاره کرد که تغییرات فیزیکی و شیمیایی ترکیبات موجود در سرباره را به همراه دارد.

کارخانه‌ها طبق استانداردهای موجود نسبت به باطله‌ها مسوولیت زیست‌محیطی دارند، بازیافت عناصر با ارزش از سرباره با توجه به حجم بالای تولیدی آن و نیاز به انرژی کم ارزش اقتصادی بالایی به همراه دارد. این پژوهش فلوتاسیون سرباره را در مرحله رافر مورد مطالعه قرار داده که نتایج حاصل همانطور که گفته شد امید بخش است. با این حال عیار بالا آهن در کنسانتره (مرحله رافر) به دلیل استفاده از سنگ آهن به عنوان کمک ذوب در کوره کالدو می‌توان نادیده گرفت.



شکل ۱۱- تاثیر غلظت نشاسته بر بازیابی و عیار عناصر تحت شرایط ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم و ۳۵ گرم بر تن روغن کاج در  $pH=9.5$

#### ۸-۴- بررسی شرایط بهینه و چشم‌انداز اقتصادی

هدف این پژوهش بازیابی سرب در کنار بازداشت روی و آهن با استفاده از فرآیند فلوتاسیون است که در شرایط بهینه ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنتات، ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج (کفساز) در  $pH=9.5$  بازیابی ۴۰/۸۱ درصد و عیار ۲۴/۷۲ درصد برای سرب حاصل

جدول ۳- مقایسه نتایج فلوتاسیون سرباره‌های سرب

مرجع	مشخصات کنسانتره (درصد)						عیار خوراک (درصد)	pH	کلکتور	نوع سرباره
	روی		آهن		سرب					
	بازیابی	عیار	بازیابی	عیار	بازیابی	عیار				
[۱۹]	-	-	۰.۴	۶	۱۹	۲۲.۹	سرب ۲.۲	۹.۵	اتیل گزنتات	ثانویه
	-	-	-	-	۳۲.۹	۱۹.۷	آهن ۲۶.۱			
[۲۰]	-	-	-	-	۷۹.۸	۴۸.۸	سرب ۲۳.۵	۸	امیل گزنتات	ثانویه
این پژوهش	۱۴.۲۱	۴.۸۲	۱۳.۷۷	۶.۰۹	۴۰.۸۱	۲۴.۷۲	سرب ۶.۱۶ آهن ۲۳ روی ۳.۴۵	۹.۵	امیل گزنتات	اولیه

## ۵- نتیجه گیری

این پژوهش با هدف بازیابی سرب و حذف آهن، روی از سرباره سرب کوره کالدو با روش فلوتاسیون مورد مطالعه قرار گرفت. این سرباره حاوی ۶/۱۶ درصد سرب، ۲۳ درصد آهن و ۳/۴۵ درصد روی است که انجام آنالیز میکروسکوپی و XRD نشان داد بیش تر فازهای موجود در سرباره منیتیت، همتیت، سرب فلزی، سیلیس و هیدروستونیت ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ) است. همچنین آنالیز SEM نشان دهنده ابعاد متغیر ذرات سرب و درگیری بالای ذرات سرب، روی و آهن در نتیجه دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بود. پس از مطالعات شناسایی، آزمایش های فلوتاسیون (رافر) برای جداسازی سرب از آهن و روی انجام شد که نتایج آن را می توان به صورت خلاصه در ادامه بیان کرد:

- بررسی اثر نوع کفساز نشان داد که روغن کاج به دلیل داشتن خاصیت کلکتوری باعث افزایش بازیابی نسبت به کفساز MIBC می شود هم چنین پایداری مناسب و اتصال ذره به حباب هوا را در غلظت ۳۵ گرم بر تن به همراه دارد.

- سولفید سدیم در غلظت مناسب ۱۰۰۰ گرم بر تن برای فلز سرب به عنوان فعال کننده عمل کرده و عیار و بازیابی آن را بهبود بخشیده است در حالی بازیابی و عیار روی و آهن در این مقدار کاهش پیدا کرده که می تواند در نتیجه وجود ذرات آبگریز این فلزات در سرباره و نقش بازداشت کننده سولفید سدیم باشد.

- استفاده از نشاسته و سولفات روی به عنوان بازداشت کننده های آهن و روی تاثیر قابل توجهی بر عیار و بازیابی این عناصر در کنسانتره نداشت. سولفات روی در غلظت های بالا موجب کاهش بازیابی سرب می شود.

- استفاده همزمان سولفات روی و سیانید سدیم به عنوان بازداشت کننده روی باعث بازداشت همزمان روی و آهن (کاهش بازیابی و عیار) می شود اما به دلیل کاهش بازیابی سرب در نتیجه اندرکنش گالوانیکی بین سرب فلزی و سایر یون های فلزی استفاده از این بازداشت کننده ها قابل قبول نیست.

- در شرایط بهینه ۱۲۰۰ گرم بر تن پتاسیم امیل گزنات به عنوان کلکتور، ۱۰۰۰ گرم بر تن سولفید سدیم به عنوان فعال کننده، ۳۵ گرم بر تن روغن کاج در  $\text{pH} = ۹/۵$  کنسانتره سرب با عیار ۲۴/۷۲ درصد با بازیابی ۴۰/۸۱ درصد به دست آمد. همچنین فرآیند فلوتاسیون در این شرایط حذف ۹۴ درصد آهن و ۸۶ درصد روی را به همراه داشت.

## ۶- تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان بیان نشد.

## ۷- قدردانی

از داوران محترم برای نظرهای دقیق و بازخوردهای سازنده ای که به بهبود و ارتقاء کیفی این مقاله کمک شایانی کردند، صمیمانه تشکر میکنیم. همچنین از سردبیر محترم به خاطر حمایت ها و راهنمایی های مفیدی که در طول فرایند بازبینی انجام دادند، سپاسگزاریم.

## ۸- منابع

- [1] Pan, D., Liu, X., Liu, J., Tang, Y., Li, H., Xu, J., and Li, X., *A review on lead slag generation, characteristics, and utilization*. Resources, Conservation and Recycling, 2019. 146: p. 140-155.
- [2] Shen, H. and E. Forssberg, *An overview of recovery of metals from slags*. Waste management, 2003. 23(10): p. 933-949.
- [3] Golpayegani, M.H. and A.A. Abdollahzadeh, *Optimization of operating parameters and kinetics for chloride leaching of lead from melting furnace slag*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017. 27(12): p. 2704-2714.
- [4] Habib, A., H.N. Bhatti, and M. Iqbal, *Metallurgical processing strategies for metals recovery from industrial slags*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2020. 234(2): p. 201-231.
- [5] Wang, C., Zhu, X., Zhang, J., Liu, H., and Li, Y. *Probing study on separating Pb, Zn, and Fe from lead slag by coal-based direct reduction*. ISIJ International, 2017. 57(6): p. 996-1003.
- [6] Wang, C.L., Yang, H.F., Jiang, B.P., Zhang, J.L., Lu, L.F., and Tang, Q.Y., *Recovery of iron from lead slag with coal-based direct reduction followed by magnetic separation*. Advanced Materials Research, 2014. 878: p. 254-263.
- [7] Li, Yanchun; Liu, Zhilou; Liu, Hui; Peng, Bing, *Clean strengthening reduction of lead and zinc from smelting waste slag by iron oxide*. Journal of Cleaner Production, 2017. 143: p. 311-318.
- [8] Niu, Xuekui; Li, Minting; Wang, Hongbin; Ma, Liping; Wang, Shuting; Zhou, Tao; Wang, Wei., *Historical Lead Smelting Slag Harmlessness and Valuable Metals Recovery: A Co-Treatment of Lead Slag and Zinc-Bearing Material in Rotary Kiln*. Sustainability, 2022. 14(20): p. 13647.
- [9] Li, Yan-chun; Yuan, Ying-zhen; Liu, Hui; Peng, Bing; Liu, Zhi-lou, *Iron extraction from lead*

- Bioresource technology, 2009. 100(10): p. 2737-2740.
- [19] Nunes, João Alberto de Souza; Baltar, Carlos Adolpho Magalhães; Bertolino, Luiz Carlos; Silva, Bianca Maria da., *SEM study of a lead-iron slag flotation process*. REM-International Engineering Journal, 2018. 71(3): p. 471-476.
- [20] Baltar, C., A. Coelho, and J. Nunes. *Lead recovery from metallurgical slag by flotation*. in *International Mineral Processing Conference*. 2012.
- [21] Han, J.; Liu, W.; Qin, W.; Zhang, T.; Chang, Z.; Xue, K., *Effects of sodium salts on the sulfidation of lead smelting slag*. Minerals Engineering, 2017. 108: p. 1-11.
- [22] Han, Junwei; Liu, Wei; Qin, Wenqing; Yang, Kang; Wang, Dawei; Luo, Honglin., *Innovative methodology for comprehensive utilization of high iron bearing zinc calcine*. Separation and Purification Technology, 2015. 154: p. 263-270.
- [۲۳] رضایی، ب؛ شهبازی، ب؛ ۱۳۹۴؛ «تکنولوژی فلوتاسیون» ج. اول، نهر دانش.
- [24] Zheng, Yong-Xing; Liu, Wei; Qin, Wen-Qing; Kong, Yan; Luo, Hong-Lin; Han, Jun-Wei, *Mineralogical reconstruction of lead smelter slag for zinc recovery*. Separation science and technology, 2014. 49(5): p. 783-791.
- [25] Junwei Han, Wei Liu, Dawei Wang, Fen Jiao, Tianfu Zhang & Wenqing Qin., *Selective sulfidation of lead smelter slag with pyrite and flotation behavior of synthetic ZnS*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016. 47: p. 2400-2410.
- [26] Ding, K.; Zhuo, R.; Li, G.; Yan, H.; Cheng, H.; Zhao, G.; Qiu, T., *Recovery of Zinc and Copper from Lead Slag by the Combined Process of Beneficiation and Roasting*. JOM, 2024. 76(9): p. 5384-5398.
- [27] Deng, Z.-B., Tong, X., López Valdivieso, A., Wang, X., Xie, X., *Collectorless flotation of marmatite with pine oil*. Rare Metals, 2017. 36: p. 147-154.
- [28] Tao, D., *Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles—a review*. Separation science and technology, 2005. 39(4): p. 741-760.
- [29] Farrokhpay, S. and D. Bradshaw, *Effect of clay minerals on froth stability in mineral flotation*. A review, XXVI. IMPC, New Delhi, India, Paper, 2012. 313.
- [30] Khoshdast, H. and A. Sam, *Flotation frothers: review of their classifications, properties and preparation*. The Open Mineral Processing Journal, 2011. 4(1): p. 25-44.
- slag by bath smelting*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017. 27(8): p. 1862-1869.
- [10] Zhang, Z., W. Li, and J. Zhan, *EFFECT OF COAL RATIO ON THE HIGH-LEAD SLAG REDUCTION PROCESS*. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2018. 54(2): p. 179-179.
- [11] Shirinbayan, M., H. Razavizadeh, and M. Aboutalebi, *An investigation on the kinetics of lead recovery from smelting furnace slag using hydrochloric acid*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2014. 55: p. 538-541.
- [12] Forte, Federica; Horckmans, Liesbeth; Broos, Kris; Kim, Eunyoung; Kukurugya, Frantisek; Binnemans Koen, *Closed-loop solvometallurgical process for recovery of lead from iron-rich secondary lead smelter residues*. Rsc Advances, 2017. 7(79): p. 49999-50005.
- [13] Najera Ibarra, Juana María; Soria-Aguilar, Ma. de Jesús; Martínez-Luevanos, Antonia; Picazo-Rodriguez, Nallely Guadalupe; Almaguer-Guzman, Isaias; Chaidez-Felix, Josue; Carrillo-Pedroza, Francisco Raúl., *Zinc Extraction from Primary Lead Smelting Slags by Oxidant Alkaline Leaching*. Processes, 2024. 12(7): p. 1409.
- [14] Shu, Yuehong; Ma, Cheng; Zhu, Longguan; Chen, Hongyu *Leaching of lead slag component by sodium chloride and diluted nitric acid and synthesis of ultrafine lead oxide powders*. Journal of Power Sources, 2015. 281: p. 219-226.
- [15] Kim, Eunyoung; Horckmans, Liesbeth; Spooren, Jan; Vrancken, Karl C.; Quaghebeur, Maarten; Broos, Kris., *Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues*. Hydrometallurgy, 2017. 169: p. 372-381.
- [16] Kim, E.; Roosen, J.; Horckmans, L.; Spooren, J.; Broos, K.; Binnemans, K.; Vrancken, K. C.; Quaghebeur, M., *Process development for hydrometallurgical recovery of valuable metals from sulfide-rich residue generated in a secondary lead smelter*. Hydrometallurgy, 2017. 169: p. 589-598.
- [17] Wang, Jia; Huang, Qifei; Li, Ting; Xin, Baoping; Chen, Shi; Guo, Xingming; Liu, Changhao; Li, Yuping, *Bioleaching mechanism of Zn, Pb, In, Ag, Cd and As from Pb/Zn smelting slag by autotrophic bacteria*. Journal of Environmental Management, 2015. 159: p. 11-17.
- [18] Cheng, Yi; Guo, Zhaohui; Liu, Xueduan; Yin, Huaqun; Qiu, Guanzhou; Pan, Fengkai; Liu, Hongwei, *The bioleaching feasibility for Pb/Zn smelting slag and community characteristics of indigenous moderate-thermophilic bacteria*.

- [۴۳] دهقانی، ع؛ شهبازی، م؛ ۱۳۹۶؛ «بازداشت پیریت و اسفالریت در فلوتاسیون اولیه گالن از کانسنگ سرب و روی پرپیریت معدن گوشفیل» نشریه مهندسی معدن، ۳۵، ۱۲، ۳۵-۵۱.
- [44] Rath, S.S. and H. Sahoo, *A review on the application of starch as depressant in iron ore flotation*. Mineral processing and extractive metallurgy review, 2022. 43(1): p. 122-135.
- [31] Otsuki, A. and T. Miller, *Safer frother option for coal flotation—a review*. Current Works in Mineral Processing, 2019. 1(1): p. 21-29.
- [32] Kamran Haghghi, H., S.M.J. Jafarian Mohammadi, and M.M. Salarirad, *Increasing the recovery of lead and silver in the flotation of Angouran oxidized lead and zinc ore*. Journal of Separation Science and Engineering, 2024. 16(1): p. 17-29.
- [33] Herrera-Urbina, R., F. Sotillo, and D. Fuerstenau, *Effect of sodium sulfide additions on the pulp potential and amyl xanthate flotation of cerussite and galena*. International Journal of Mineral Processing, 1999. 55(3): p. 157-170.
- [34] Panayotova, M., *Control of Non-Ferrous Metal-Sulfide Minerals' Flotation via Pulp Potential*. Minerals, 2023. 13(12): p. 1512.
- [35] Hu, Y., Wu, M., Liu, R., Sun, W., *A review on the electrochemistry of galena flotation*. Minerals Engineering, 2020. 150: p. 106272.
- [36] Xie, H., et al., *A case study of enhanced sulfidization flotation of lead oxide ore: Influence of depressants*. Minerals, 2020. 10(2): p. 95.
- [37] Safari, M., J. Vazifeh Mehrabani, and M. Faridazad, *Study the effect of different types of pyrite and sphalerite depressants on the galena flotation in Kooshk lead-zinc mine*. Journal of Mining Engineering, 2024.
- [38] Kamran Haghghi, H., S. Jafarian Mohammadi, and M. Salarirad, *Promoted Flotation of Lead and Silver Oxidized Minerals Using a Synergetic Combination of Collectors*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2024. 10(3): p. 1507-1527.
- [39] Kamran Haghghi, H., F.S. Hoseinian, and A. Maria Sastre, *A New Feasible Opportunity for Recycling Lead and Silver from Zinc Plant Residues by Flotation*. Materials, 2024. 17(21): p. 5218.
- [40] Leppinen, J., *FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals*. International Journal of Mineral Processing, 1990. 30(3-4): p. 245-263.
- [41] Wang, H., Wen, S., Han, G., Feng, Q., *Effect of copper ions on surface properties of ZnSO<sub>4</sub>-depressed sphalerite and its response to flotation*. Separation and Purification Technology, 2019. 228: p. 115756.
- [42] Arellano-Piña, R., et al., *Effect of NaCN: ZnSO<sub>4</sub> Mixture Molar Ratio and Particle-Size Distribution on Pb-Zn and Fe Selective Separation by Froth Flotation*. JOM, 2022. 74(1): p. 36-46.