

سلام افلا



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک  
پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی

بررسی پتانسیل استفاده از اکسندهای جایگزین در بازیابی طلای مقاوم با در نظر  
گرفتن مکانیسم فرآیند، مطالعه موردی معدن طلای زره شوران

نگارنده : هوشمند محمدیان حسن آباد

استاد راهنما

دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی

اساتید مشاور

دکتر آرزو عابدی

مهندس محسن افتخاری

آبان ۱۳۹۷

تقدیم به

پدر و مادرم

آن دو فرشته عاشق که جوانیشان را به پای من گذاشتن

و خواهرانم که با سرشت پاکشان همیشه آرام بخش روح من هستند.

## تقدیر و تشکر

سرآغاز، حمد و سپاس پروردگار کریم را که یاری بخش این بنده حقیر بود. بر خود لازم می‌دانم از کلیه کسانی که بنده را در تدوین و نگارش این پایان‌نامه یاری نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم. به خصوص از استاد فرزانه جناب آقای دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی و مشاوران گرامی‌ام سرکار خانم دکتر آرزو عابدی و جناب آقای مهندس محسن افتخاری که در کلیه مراحل انجام این پژوهش با خوش‌رویی، یاری و راهنمایی نمودند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

در پایان از آقای دکتر اسماعیل سلیمانی، آقای مهندس محمد جعفری، مهندس صبایی، مهندس محمد صالح کامرانی، مهندس امیر عیوض‌خانی و سرکار خانم لیلا رحمانی که در به سرانجام رساندن این پایان‌نامه نقش بسزایی داشتند، کمال تشکر را دارم.

## تعهدنامه

اینجانب هوشمند محمدیان حسن آباد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فرآوری مواد معدنی دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع بررسی پتانسیل استفاده از اکسندهای جایگزین در بازیابی طلا مقاوم با در نظر گرفتن مکانیسم فرآیند، مطالعه موردی معدن طلای زره شوران تحت راهنمایی دکتر کیومرث سیف پناهی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام دانشگاه صنعتی شاهرود و یا **Shahrood University of Technology** به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ :

امضاء دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات، مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در این تحقیق به بررسی پتانسیل استفاده از اکسندده‌های جایگزین در بازیابی طلای مقاوم با در نظر گرفتن مکانیسم فرآیند، مطالعه موردی معدن طلای زره‌شوران پرداخته شده است. در کارخانه زره‌شوران از آمونیاک و نمک طعام همراه آهک برای اکسیداسیون استفاده می‌شود، اما بازیابی استخراج طلا پایین می‌باشد. بنابراین در این تحقیق برای اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی از اکسندده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم استفاده شده است. از اکسیدکننده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم همراه با هوادهی، بدون هوادهی، با کاتالیزگر استیل استونات دی‌اکسید مولیبدون و همچنین بدون کاتالیزگر استفاده شده است. در مرحله اول مطالعات کانی‌شناسی شامل تهیه مقاطع صیقلی، آنالیز نقطه‌ای EPMA، XRD، XRF و ICP بر روی نمونه کانسنگ (زره‌شوران) انجام شد. در گام دوم به شناسایی کانی‌های اصلی و مصرف‌کننده سیانید سدیم پرداخته شد. این کانی‌ها شامل پیریت، رآلگار-اورپیمنت، آرسنوپیریت، استینیت می‌باشد. در نهایت تأثیر پارامترهای pH، مقدار اکسیدکننده، زمان واکنش، دما و میزان هوادهی بر میزان اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی بررسی شد. میزان pH بهینه برای هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم به ترتیب ۱۲/۸۰ و ۱۰ به دست آمد و بعد از بهینه‌سازی پارامترها، بیشترین بازیابی مربوط به هیدروژن پراکسید همراه با هوادهی ۹۸/۸۶ درصد به دست آمده است. مدل‌سازی سینتیک و انرژی فعال‌سازی فرآیند برای هر دو اکسیدکننده انجام شد، که بیشترین و کمترین نرخ سینتیک مربوط به هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم به ترتیب ۰/۰۰۰۰۶ و ۰/۰۰۰۰۵ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد کاتالیزگر باعث کاهش زمان واکنش به مدت ۴ ساعت می‌شود.

واژه‌های کلیدی: هیدروژن پراکسید، هیدروکسید پتاسیم، اکسیداسیون طلای مقاوم، مدل‌سازی سینتیک، معدن طلای زره‌شوران.

## "لیست مقالات مستخرج از پایان نامه"

- کنفرانس

۱. هوشمند محمدیان حسن آباد، کیومرث سیف‌پناهی شعبانی، محسن افتخاری، "پیش اکسیداسیون شیمیایی کانسنگ طلا به منظور افزایش بازیابی آن" چاپ شده در چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مواد، مهندسی شیمی و ایمنی صنعتی، مهر ۱۳۹۷.

## فهرست مطالب

- ۱- فصل اول: کلیات ..... ۱
- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۱-۲- کانی‌سازی طلا ..... ۳
- ۱-۲-۱- فرآیند اکسیداسیون قلیایی ..... ۷
- ۱-۳- روش‌های فرآوری طلا ..... ۷
- ۱-۴- تعریف مسئله ..... ۸
- ۱-۵- ضرورت انجام تحقیق ..... ۹
- ۱-۶- هدف از انجام تحقیق ..... ۹
- ۲- فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته ..... ۱۱
- ۲-۱- مقدمه ..... ۱۲
- ۲-۲- اکسیداسیون با میکرو ارگانسیم‌ها ..... ۱۲
- ۲-۳- اکسیداسیون با روش‌های فیزیکی - شیمیایی ..... ۱۴
- ۲-۴- جمع‌بندی ..... ۱۷
- ۳- فصل سوم: مطالعات آزمایشگاهی ..... ۱۹
- ۳-۱- مقدمه ..... ۲۰
- ۳-۲- مواد مورد استفاده ..... ۲۱
- ۳-۳- تجهیزات مورد استفاده ..... ۲۱
- ۳-۴- روش‌های تجربی ..... ۲۲



- ۲۲..... ۱-۴-۳- روش نمونه برداری و خردایش نمونه
- ۲۲..... ۲-۴-۳- نتایج آنالیزهای خوراک ورودی معدن زرشوران
- ۲۲..... ۳-۴-۳- مطالعات کانی شناسی
- ۲۳..... ۱-۳-۴-۳- آماده سازی نمونه دستی
- ۲۳..... ۲-۳-۴-۳- تهیه مقاطع صیقلی
- ۲۳..... ۳-۳-۴-۳- آنالیز شیمیایی ترکیبات، تهیه تصاویر الکترونی و نقشه های عنصری (آنالیز  
 ۲۴..... (EPMA
- ۲۸..... ۴-۳-۴-۳- آنالیز XRF
- ۲۹..... ۵-۳-۴-۳- نتایج آنالیز XRD
- ۳۱..... ۶-۳-۴-۳- آنالیز ICP-EOS
- ۳۲..... ۷-۳-۴-۳- آنالیز جذب اتمی - شعله ای نمونه محلول
- ۳۲..... ۵-۳- واکنش شیمیایی کانی های سولفیدی با اکسند ه های هیدروژن پراکسید و  
 هیدروکسید پتاسیم
- ۳۳..... ۶-۳- بررسی آزمایشگاهی
- ۳۳..... ۱-۶-۳- فرآیند اکسیداسیون
- ۳۴..... ۲-۶-۳- سیانوراسیون
- ۳۴..... ۳-۶-۳- بررسی تأثیر پارامتر pH
- ۳۶..... ۴-۶-۳- بررسی پارامتر غلظت و زمان
- ۳۸..... ۵-۶-۳- تأثیر پارامتر دما

- ۳-۶-۶- تأثیر حضور کاتالیزگر و هوادهی بر بازیابی طلا..... ۳۹
- ۳-۶-۷- اندازهگیری میزان عناصر آنتیموان، آرسنیک و آهن بعد از فرآیند اکسیداسیون... ۴۱
- ۳-۶-۸- انرژی فعالسازی فرآیند اکسیداسیون هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم... ۴۳
- ۳-۶-۹- مدلسازی سنتیک فرآیند..... ۴۵
- ۳-۶-۱۰- تخمین مقدار کسر مولی سولفور به صورت تابعی از زمان و دما برای اکسند هیدروژن پراکسید..... ۵۰
- ۴- فصل چهارم : نتیجه گیری، جمع بندی و پیشنهادها..... ۵۳
- ۴-۱- مقدمه..... ۵۴
- ۴-۲- نتایج حاصل از اکسیداسیون..... ۵۴
- ۴-۳- جمع بندی..... ۵۶
- ۴-۴- پیشنهادها..... ۵۶
- منابع..... ۵۷

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: تقسیم بندی کانه های طلا دار . ..... ۴
- شکل ۲-۱: فرآیند فرآوری کانسنگ طلای نیمه مقاوم و آزاد ..... ۵
- شکل ۱-۳: مراحل اکسیداسیون در آزمایشگاه. .... ۲۰
- شکل ۲-۳: نمونه‌های اولیه کانسنگ طلا دار. .... ۲۴
- شکل ۳-۳: مقاطع صیقلی نمونه اولیه در زیر میکروسکوپ نوری. .... ۲۶
- شکل ۴-۳: تصاویر گرفته شده توسط دستگاه (EPMA). .... ۲۶
- شکل ۵-۳: تجزیه XRD نمونه خاک زرشوران و اجزای تشکیل دهنده آن. .... ۳۰
- شکل ۶-۳: تأثیر پارامتر pH بر میزان اکسیداسیون (سولفیدها) در حضور اکسنددهای مختلف. .... ۳۵
- شکل ۷-۳: تأثیر غلظت اکسیدکننده‌های مختلف بر روی میزان اکسیداسیون و بازیابی طلا. .... ۳۷
- شکل ۸-۳: بررسی تأثیر پارامتر زمان بر اکسیداسیون سولفیدها در حضور اکسنددهای هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم. .... ۳۸
- شکل ۹-۳: تأثیر پارامتر دما بر بازیابی طلا در حضور اکسید کننده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم. .... ۳۹
- شکل ۱۰-۳: تأثیر استفاده از کاتالیزگر و اعمال هوادهی بر بازیابی طلا توسط اکسیدکننده‌ها هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم. .... ۴۱
- شکل ۱۱-۳: میزان غلظت عناصر آنتیموان، آرسنیک و آهن بعد از فرآیند اکسیداسیون و ارتباط آن با بازیابی طلا در زمان‌های مختلف. .... ۴۲
- شکل ۱۲-۳: نمودار  $\ln(k)$  در مقابل  $1/T$  برای محاسبه انرژی فعال سازی فرآیند اکسیداسیون. .... ۴۴

شکل ۳-۱۳: نحوه اکسید شدن یک کانی سولفیدی با ماده اکسنده..... ۴۷

شکل ۳-۱۴: نمودارهای مدل انقباضی در مقابل زمان اکسیداسیون..... ۴۹

شکل ۳-۱۵: تغییرات کسر مولی گوگرد تولید شده به صورت سولفات، و تابعی از زمان و دمای

واکنش..... ۵۱

## فهرست جداول

- جدول ۱-۳: علائم اختصاری هر کانی در شکل‌های (EPMA)..... ۲۵
- جدول ۲-۳: آنالیز XRF نمونه‌های خوراک (%). ..... ۲۸
- جدول ۳-۳: آنالیز عناصر موجود در مقطع صیقلی توسط میکروسکوپ مایکروپروب در ۱۷ نقطه مختلف (%). ..... ۲۹
- جدول ۴-۳: آنالیز ICP-EOS نمونه خاک زرشوران..... ۳۱
- جدول ۵-۳: نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی - شعله‌ای نمونه محلول در خاک (ppm)..... ۳۲
- جدول ۶-۳: مقدار اکسیدکننده‌های مختلف و بررسی زمان واکنش اکسیداسیون..... ۳۶
- جدول ۷-۳: مقدار انرژی فعال‌سازی اکسیدکننده‌های مختلف..... ۴۵
- جدول ۸-۳: ثابت نرخ (K) اکسندده‌های مختلف..... ۴۹



## فصل اول

### کلیات

طلا از نظر فراوانی در پوسته زمین دارای فراوانی  $4 \times 10^{-7}$  درصد می‌باشد. فلزی است با رنگ زرد براق یا زرد فلزی با نماد Au، عدد اتمی ۷۹، وزن اتمی ۱۹۶/۹۶۷، وزن مخصوص ۱۹/۳۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب، سختی ۲-۳ و دارای نقطه ذوب  $1337/33$  درجه سانتی‌گراد می‌باشد. طلا فلزی واسطه است که در گروه ۱۱ جدول تناوبی جای دارد و یکی از کم واکنش‌ترین عنصرهای جامد در شرایط استاندارد است. ارزش طلا به دلیل کمیابی آن، کاربرد پذیری آسان، تصفیه راحت، مقاومت در مقابل زنگ زدن و خوردگی، رنگ متمایز، واکنش‌ناپذیری با دیگر عناصر است. ویژگی‌های که در کمتر فلزی دیده می‌شود [۱]. از زمان‌های قدیم تا امروز، طلا توسط انسان‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته است. مصر بزرگ‌ترین کشور تولیدکننده طلا در دوران باستان بوده که از طلا برای ضرب سکه، ساخت جواهرات کاربردهای هنری استفاده می‌کردند. علاوه بر این طلا کاربردهای گوناگون دیگری از جمله در دندانپزشکی، شیشه‌های رنگی و صنایع الکترونیک دارد. کیمیاگران قرون وسطی از طلا علاوه بر خواص درمانی از آن به‌عنوان عامل جاودانگی و افزایش طول عمر استفاده می‌کردند و این نظریه در سال ۱۹۶۱ توسط روانشناس سوئیسی<sup>۱</sup> مورد تایید قرار گرفت [۲]. همچنین از قرون هشتم قبل از میلاد علاوه بر ضرب سکه، طلا را به‌صورت میله‌های نامنظم در می‌آوردند که به‌صورت آزادانه مبادله می‌شد امروزه نیز به‌صورت شمش به‌عنوان پشتوانه پولی در جهان استفاده می‌شود، از این نظر در اقتصاد کشورها نقش بسیار مهمی دارد و به همین جهت دارای ارزش فراوانی است. رومی‌ها در اسپانیا برای اولین بار از روش فلاش برای جدایش طلا استفاده می‌کردند، روش کار به این صورت بود که سنگ‌های بزرگ را از بالای یک کوه پرتاب می‌کردند سپس به کمک جریان آب طلا را جدا می‌کردند. بعدها از روش ملغمه‌سازی برای استخراج طلا استفاده کردند. تا اینکه در سال ۱۸۸۸ به روش هیدرو-متالورژی و فرآیند سیانوراسیون دست یافتند. این روش دارای هزینه عملیاتی کم، حساسیت بالا و

---

<sup>۱</sup> Carl Young

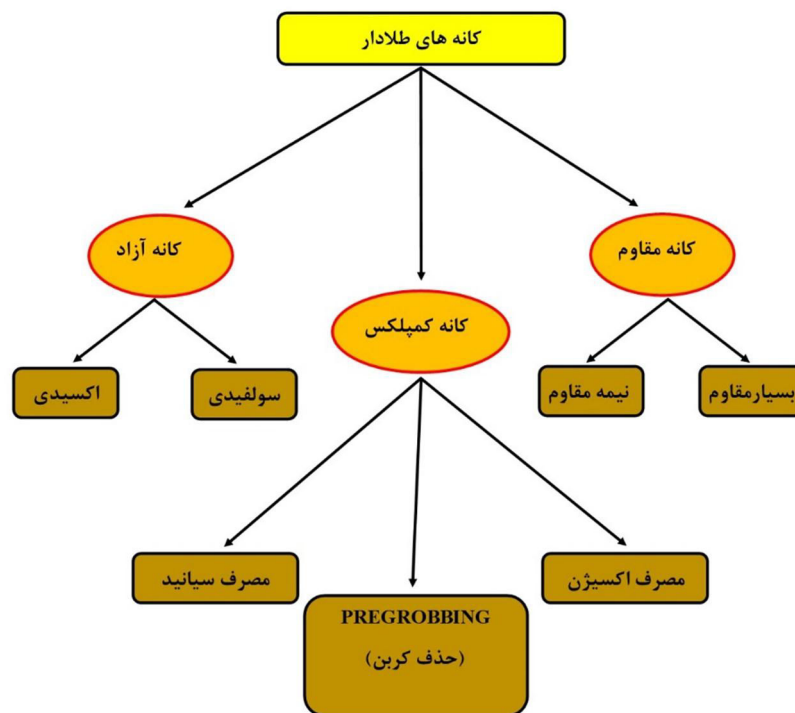


توانای استخراج طلا تا ۹۹ درصد است [۳]. سنگ معدن طلا با آسیا کنی تا ابعاد ۷۵ میکرون می‌رسد، سپس توسط سیانید سدیم حل و به صورت کمپلکس ( $\text{AuCN}_2^-$ ) در pH بالای ۱۰ استحصال می‌شود [۴]. در مراحل بعد یون کمپلکس سیانید موجود در محلول به روش‌هایی مانند جذب بر روی کربن فعال، تبادل یونی، استخراج با حلال و در نهایت ترسیب با پودر روی بازیابی می‌شود [۵]. در صنعت مرسوم‌ترین روش برای جذب طلا کربن فعال می‌باشد، زیرا دارای قدرت جذب انتخابی بالا نسبت به فلزات پایه و عملیات واجذب آسان می‌باشد [۶]. همچنین کربن فعال دارای مزایای دیگری مانند ظرفیت جذب بالا، مساحت سطح زیاد، ساختار متخلخل، نداشتن خطرات زیستی محیطی و استانداردهای خلوص بالا می‌باشد [۷]. پارامترهای مهمی بر روی بازده جذب طلا توسط کربن فعال تأثیر دارند، که عبارت‌اند از pH، زمان، سرعت همزن، غلظت سیانید، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کربن فعال و حضور یون‌های فلزی [۸]. با وجود تمامی محدودیت‌ها فرآیند جذب طلا بر روی کربن فعال، هنوز کارآمدترین و اقتصادی‌ترین روش برای جذب کمپلکس طلا می‌باشد. امروزه کانسارهای طلای زیادی در دنیا کشف و استخراج شده است که چین بزرگ‌ترین کشور تولیدکننده طلا در جهان می‌باشد با تولید سالانه ۴۵۰ تن، ایران با بیش از ۱۵ معدن طلا جزء کشورهای دارای ذخیره بالای طلا می‌باشد که از این معادن عده‌ای داری خاک اکسیدی (آزاد) و عده‌ای دیگر سولفیدی (مقاوم) می‌باشند. از بین این معادن معدن زرشوران داری بیشترین ذخیره می‌باشد و بزرگ‌ترین معدن کشور به شمار می‌آید.

## ۱-۲- کانی‌سازی طلا

انحلال طلا به شدت تحت تأثیر کانی‌شناسی سنگ معدن قرار دارد، بنابراین بررسی کانی‌شناسی سنگ معدن اولین مرحله در توسعه و برنامه‌ریزی فرآوری طلا می‌باشد. طلا در طبقه‌بندی عناصر در گروه مس قرار دارد و در سیستم کوبیک متبلور می‌شود. طلا معمولاً به صورت دانه‌های پراکنده در رگه‌های کوارتزی با پیریت و دیگر سولفورها و یا در رسوبات رودخانه‌ای یافت می‌شود. طلا معمولاً همراه نقره می‌باشد و به همین دلیل نقره نیز یک محصول جانبی به شمار می‌آید. کانی‌های اصلی طلا

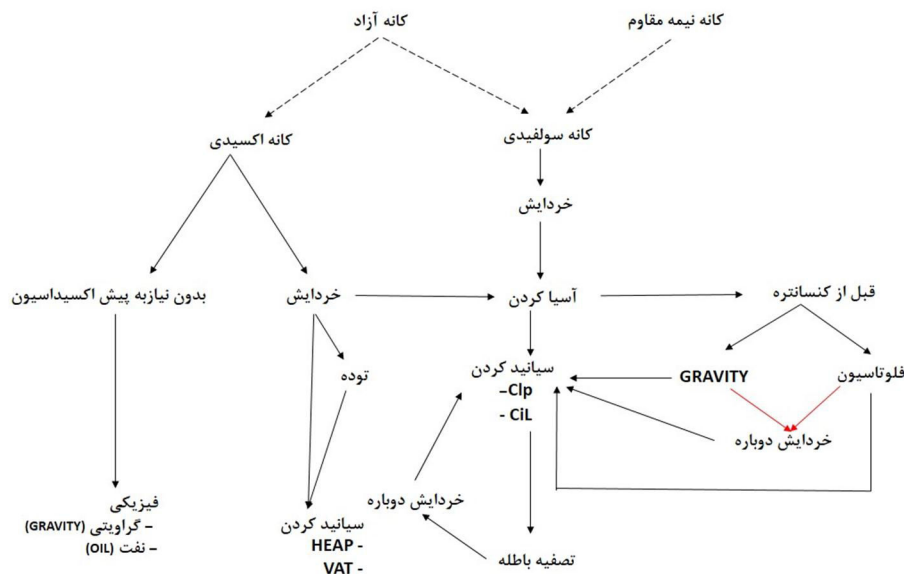
عبارت‌اند از: کلاوریت ( $AuTe_2$ )، سیلوانیت ( $(Ag,Au)Te_2$ )، کرنیت ( $(Ag,Au)Te_2$ )، پتزیت ( $(Ag,Au)Te_2$ )، مونت‌برایتیت ( $(Au_2Te_3)$ )، نازایژیت ( $Pb_5Au(Te,Sb)_4S$ )، مالدونیت ( $Au_2Bi$ ) و اروشبینیت ( $AuSb_2$ ) که مقدار طلا در این کانی‌ها در بازه ۴۴-۶۵ درصد قرار دارد. اصولاً کانسارهای طلا دار دارای منشاهای زیر می‌باشند: هیدروترمال، هیدروترمال - متامورفیک، متامورفیک و آبرفتی (رگه‌ای، توده‌ای و پراکنده)، عموماً طلا با سولفیدهای فلزی و کانی‌های وابسته به آن ارتباط بسیار نزدیکی دارد. این کانی‌ها شامل کالکوپیریت، اسفالریت، گالن، پیریت، آرسنوپیریت، آنتیمونیت و لیمونیت می‌باشند. با توجه به شکل (۱-۱) طلا در طبیعت به سه حالت در کانسنگ تشکیل می‌شود.



شکل ۱-۱: تقسیم‌بندی کانه‌های طلا دار [۹].

که بر اساس کانی‌شناسی آن مراحل فراوری متفاوتی دارد [۱۰]. فراوری کانه‌های اکسیدی بسیار آسان صورت می‌گیرد (مراحل فراوری در شکل ۱-۲ به ترتیب نشان داده شده است) و می‌توان با روش‌هایی مانند سیانوراسیون تا ۹۸ درصد طلای موجود در کانسنگ را استخراج نمود. ولی وجود بعضی از کانی‌ها مانند رس، تالک، کائولنیت و مونت‌مورونیت می‌تواند ویسکوزیته را افزایش دهد، بنابراین با افزایش ویسکوزیته انرژی لازم برای همزدن افزایش می‌یابد. این مواد ممکن است فعالیت

کربن فعال در فرآیند<sup>۱</sup> CIP یا<sup>۲</sup> CIL را محدود کنند. همچنین مواد معدنی کربناته در سنگ اکسیده می‌تواند مشکلات مربوط به فرآیند را به دلیل کنترل pH ایجاد کند [۱۱].



شکل ۱-۲: فرآیند فرآوری کانسنگ طلای نیمه مقاوم و آزاد [۹].

بعضی از کانی‌های سولفیدی اساساً به راحتی آزاد<sup>۳</sup> می‌شوند و مشابه کانی‌های رسوبی بررسی می‌شوند. با این حال بیشتر کانی‌های سولفیدی مقاوم می‌باشند و نیاز به یک مرحله پیش اکسیداسیون دارند. پیریت ( $FeS_2$ ) شایع‌ترین سنگ سولفیدی میزبان طلا می‌باشد که در بیشتر شرایط دما و فشار و همچنین مواد شیمیایی پایدار است [۱۲]. پتانسیل کاهش آن منجر به عدم واکنش‌پذیری در شرایط ملایم اکسیداسیون می‌شود. به همین دلیل اگر طلا در داخل پیریت قرار گرفته باشد، برای آزاد کردن طلا یک مرحله خردایش مناسب یا سایر روش‌های اکسیداسیون لازم است. با این حال اگر طلا در این شرایط در سیانید حل شود، باید مقدار سیانید و اکسیژن زیادی مصرف کرد تا بتوان طلای قفل‌شده را آزاد کرد حتی با افزایش این دو پارامتر هم نمی‌توان کل طلای موجود را استخراج کرد [۱۱]. در بررسی ۱۱۵ کانسار طلا دار، مشخص شده که علاوه بر پیوند طلا با پیریت و آرسنوپیریت حدود ۲۰

<sup>۱</sup> Carbon in pulp

<sup>۲</sup> Carbon in leaching

<sup>۳</sup> Free Milling

درصد آن در ارتباط با کالکوپیریت می‌باشد [۱۳]. این کانی کوچک‌ترین کانی سولفیدی است که در استخراج طلای سولفیدی با آن برخورد می‌شود [۱۰] در گذشته فرآوری طلا بیشتر بر روی سنگ‌های اکسیدی طلا دار انجام می‌شد. از آنجاکه این کانسارها رو به کمبود هستند، توجه به ذخایر مقاوم حائز اهمیت گردیده است. طلای سولفیدی (مقاوم) که معمولاً در شبکه آرسنوپیریت/پیریت محصور شده به‌طور طبیعی در برابر خردایش زیاد و فرآیندهای متداول فرآوری طلا مانند سیانوراسیون و جذب سطحی بر روی کربن فعال مقاوم است و معمولاً بازیابی این کانسنگ کمتر از ۸۰ درصد می‌باشد. عواملی که منجر به مقاوم شدن کانسنگ طلا دار می‌شود عبارت‌اند از [۱۴]:

- ۱- طلا در ابعاد بسیار ریز و در حد میکرون در داخل کانی‌های سولفیدی وجود دارد.
- ۲- کانی‌های سولفیدها یا کانی‌های دیگر با سیانید واکنش می‌دهند و باعث مصرف سیانید و کمبود اکسیژن در پالپ می‌شوند و عمل‌آوری سیانید را محدود می‌کنند.
- ۳- تشکیل طلا به‌صورت ادخال در شبکه مولکولی کانی‌های دیگر مانند آرسنوپیریت، پیریت و سیلیس.

به همین علت کانسنگ به‌طور مستقیم تحت سیانوراسیون قرار نمی‌گیرد بلکه نیاز به پیش‌عمل‌آوری<sup>۱</sup> به‌منظور بهبود بازیابی مؤثر طلا (شکستن شبکه مولکولی کانی‌های میزبان طلا) می‌باشد. عملیاتی که به‌منظور پیش‌فرآوری بر روی کانسنگ طلای مقاوم انجام می‌شود عبارت‌اند از:

✓ اکسیداسیون با درجه حرارت بالا [۱۵].

✓ اکسیداسیون با استفاده از باکتری (BiOx) [۱۶].

✓ اکسیداسیون تحت فشار (POX) [۱۷].

✓ خردایش شدید (UFG) [۱۸].

✓ فرآیند اکسیداسیون قلیایی [۱۹].

---

<sup>۱</sup> Pretreatment

### ۱-۲-۱- فرآیند اکسیداسیون قلیایی

جهت استحصال طلا از ذخایر سولفور و سولفور آرسنیک پس از خردایش و دانه‌بندی خاک معدن تا اندازه مطلوب، باید ابتدا خاک معدن را به روشی اقتصادی اکسیده نمود. در مرحله اکسیداسیون ابتدا کلیه ذرات طلای ریزدانه و غیر قابل مشاهده موجود در زمینه کانی‌های سولفور آزاد شده و سپس کاتیون‌های مزاحم نظیر آرسنیک و آنتیموان به صورت کمپلکس‌های پایدار رسوب می‌کنند. در فرآیند اکسیداسیون قلیایی روش کار به این صورت است که خوراک آماده شده از مرحله خردایش را به یک سری مخازن آماده انتقال می‌دهند. سپس خوراک در شرایط قلیایی بالا ( $\text{pH} = 13$ ) تحت فشار اتمسفر و دمای بالا (۸۰-۲۰) سانتی‌گراد و مدت زمان کافی قرار می‌گیرد [۱۹].

### ۱-۳- روش‌های فرآوری طلا

قدیمی‌ترین روشی که برای تغلیظ طلا استفاده شده، روش ثقلی می‌باشد که در اوایل قرن نوزدهم تجهیزات تغلیظ کننده ثقلی برای فرآوری طلا توسعه داده شد. این روش در بازیابی ذرات طلای بسیار ریز و ذرات طلای مرتبط با سولفیدها محدود و یا ناتوان بود. در نتیجه این محدودیت‌ها منجر به توسعه روش‌های جایگزین شیمیایی مانند سیانوراسیون و کلریناسیون در اوایل قرن بیستم شد.

انواع روش‌های، فرآوری کانسنگ‌های طلا دار:

۱- ملغمه کردن،

۲- پرعیارسازی ثقلی،

۳- فلوتاسیون،

۴- روش‌های لیچینگ طلا مانند:

الف) همزنی (سیانوراسیون)،

ب) فروشویی توده‌ای (هیپ لیچینگ)،

پ) دامپ لیچینگ،

ت) لیچینگ درجا.

در این میان برخی از روش‌ها به علت مشکلات زیست‌محیطی بسیار زیاد منسوخ شدند و برخی دیگر مانند سیانوراسیون، متداول و کاربردی بودن خود را حفظ کرده‌اند. همچنین امروزه روش هیپ لیچینگ به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری کم، قابلیت استفاده برای ذخایر کوچک و کم‌عیار، پیشرفت‌های جدید و افزایش قیمت طلا محبوبیت بیشتری در صنعت پیدا کرده است. روش سیانوراسیون مهم‌ترین روش توسعه‌یافته برای فرآوری طلا می‌باشد که برای اولین بار در سال ۱۸۹۰ در آفریقای جنوبی مورد استفاده قرار گرفت و امروزه پرکاربردترین روش برای فرآوری طلا می‌باشد و این امر به خاطر کارایی بسیار بالا و هزینه‌های نسبتاً پایین ترکیبات سیانید می‌باشد. بیش از ۱۸ درصد از سیانید تولید شده در دنیا برای استخراج طلا استفاده می‌شود.

#### ۱-۴- تعریف مسئله

از آنجاکه طلا فلزی کمیاب و گران‌بها می‌باشد، تقاضا برای استفاده از آن در مصارف پزشکی، جواهرات و پشتوانه ملی (پول) باعث شده است که توجه به کنسارهای طلا دار افزایش یابد. همچنین ذخایر بیشتر عناصر رو به اتمام هستند و طلا جزئی از آن می‌باشد. بشر همواره مجبور به استخراج کنسارهای کم‌عیار طلا دار و همچنین استخراج طلا از کنسارهای رگه‌ای سولفیدی بوده است. در دهه‌های گذشته بیشترین طلایی که استخراج می‌شد از کنسارهای اکسیده طلا دار بود و این امر باعث می‌شد تا عملیات فرآوری و لیچ به آسانی صورت گیرد، اما امروزه با رو آوردن به رگه‌های سولفیدی طلا دار عملیات بازیابی طلا با مشکلات فراوانی مواجه است. طلا در کنسارهای سولفیدی به صورت ادخال بوده و عامل لیچینگ نمی‌تواند با آن واکنش دهد. بنابراین باید یک مرحله اکسیداسیون قبل از فروشویی انجام شود تا عامل استخراج کننده بتواند به راحتی با طلا واکنش دهد. روش‌های مختلفی از قبیل تشویه، کلریناسیون، پیش هوادهی، اکسیداسیون تحت فشار، بیواکسیداسیون، خردایش زیاد و اکسیداسیون شیمیایی برای پیش فرآوری کانه‌های سولفیدی وجود دارد که از روش‌های مذکور، سه روش بیواکسیداسیون، اکسیداسیون تحت فشار و تشویه در حال حاضر در صنعت فرآوری طلا بیشتر استفاده می‌شوند. روش‌های مذکور دارای هزینه زیادی برای فرآوری طلا می‌باشد و در واقع از

اقتصادی بودن بازیابی طلا می‌کاهند. از این رو در این پژوهش سعی شده تا با استفاده از روش اکسیداسیون (اکسیداسیون قلیایی) موجود در کارخانه زرشوران از مواد اکسند متفاوت به‌عنوان ماده اکسند جایگزین جهت دستیابی به بازیابی بالاتر و کاهش مصرف عامل لیچ استفاده کرد.

#### ۱-۵- ضرورت انجام تحقیق

با توجه به حجم خوراک ورودی کارخانه طلای زرشوران که روزانه ۲۰۰۰ تن کانسنگ سولفیدی طلا دار می‌باشد. عملیات پیش اکسیداسیون به روش اکسیداسیون قلیایی می‌باشد و با این شرایط هزینه‌های کارخانه بالا می‌رود و مقدار بازیابی نیز کم می‌باشد. لذا با برنامه‌های معدن جهت احداث فاز دوم کارخانه (که خوراک آن مقاومتر از قبل است) نیاز به مواد اکسند جدید با بازیابی بالاتر و هزینه پایین‌تر می‌باشد؛ بنابراین در این پایان‌نامه سعی می‌شود تا پتانسیل استفاده از چندین اکسند مختلف شامل هیدروژن پراکسید، کلرید سدیم، پرمنگنات پتاسیم، کلرید کلسیم، اکسیژن خالص، هیدروکسید پتاسیم و کنترل پارامترهای مؤثر بر اکسیداسیون، فرآیند پیش اکسیداسیون بهینه شده و مکانیسم حاکم بر فرآیند بررسی شود.

#### ۱-۶- هدف از انجام تحقیق

هدف از این پژوهش بررسی و شناخت کانی‌های سولفیدی و تأثیر این کانی‌ها بر روی عملیات لیچینگ می‌باشد. از آنجا که کانی‌های سولفیدی میزبان طلا در عملیات استخراج این فلز اختلال ایجاد می‌کنند و همچنین با روش مستقیم سیانوراسیون نمی‌توان کل این فلز را از کانسنگ استخراج کرد، باید یک مرحله قبل از سیانوراسیون عملیات (اکسیداسیون) انجام شود، که در این پایان‌نامه سعی بر آن است که با استفاده از اکسندهایی مانند هیدروژن پراکسید و هیدرواکسید پتاسیم عملیات اکسیداسیون را انجام داد تا به بازیابی بهتری دست‌یافت.





## فصل دوم

### مروری بر تحقیقات گذشته

## ۲-۱- مقدمه

اکسیداسیون فرآیندی برای اکسید کردن یک فلز یا کانی است که در آن با استفاده از مواد شیمیایی اکسنده یک سری فعل انفعالات شیمیایی در ساختار یک فلز رخ می‌دهد، که بر اثر آن پیوند فلز می‌شکند و از حالت سولفیدی خود خارج می‌شود. به همین منظور از روش‌های اکسیداسیون کانسنگ سولفیدی طلا دار استفاده می‌کنند. در ادامه به بررسی و معرفی برخی از روش‌های فیزیکی و شیمیایی جهت اکسیداسیون سولفیدهای میزبان طلا اشاره می‌شود.

## ۲-۲- اکسیداسیون با میکرو ارگانسیم‌ها

در سال ۱۹۹۸ گروودا و همکاران تحقیقاتی در مورد اکسیداسیون کانی مقاوم با روش بایواکسیداسیون و بایولیچ انجام داده‌اند. کنسانتره شامل ۳/۷ گرم بر تن طلا، همراه ۵۰ درصد گوگرد سولفیدی بوده که در مدت ۹۰ روز اکسید شده و در شرایط  $pH=10$ ، ۷۰/۷۰ درصد طلا استخراج شده است [۲۰].

فومچنکو و همکاران در سال ۲۰۱۰ مطالعاتی بروی کانسنگ سولفیدی طلا دار توسط باکتری انجام داده‌اند. کانسنگ دارای مقدار زیادی کانی آرسنوپریت و پیریت بوده عملیات در یک سری راکتور انجام شده است، در مدت زمان ۴ روز، میزان اکسیداسیون آرسنیک و آرسنوپریت در کنسانتره به ۳۸/۴ و ۹۲/۸ درصد رسید و میزان بازیابی طلا توسط سیانید به ترتیب از ۶۷/۷۶ تا ۹۲/۹۵ درصد تغییر کرد. همچنین در این آزمایش برای اکسیداسیون از اوزون، اکسیژن و حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد، این عمل مدت زمان اکسیداسیون را کم کرد و در نهایت مقدار بازیابی طلا به ۹۶/۵ درصد رسیده است [۲۱].

سلطانی و همکاران (۲۰۱۴) به مطالعه روش‌های مختلف قبل از سیانوراسیون برای فرآوری طلای مقاوم پرداختند که نتایج به دست آمده حاکی از آن است که بعد از ۶۰ دقیقه فلوتاسیون به حداکثر

بازیابی ۹۰/۶ درصد رسیدند. همچنین از فرآیند اکسیداسیون بیولوژیکی و اکسیداسیون تحت فشار استفاده شده تا طلا بتواند قبل از فرآیند سیانوراسیون آزاد شود و به این نتیجه رسیده‌اند که اکسیداسیون تحت فشار کنسانتره، قبل از عملیات سیانیدی کردن ممکن است باعث استخراج بیش از ۸۳ درصد طلا شود. در این فرآیندها، بازیابی به درجه حرارت و فشار جزئی اکسیژن بستگی دارد. با این حال، با استفاده از روش اکسیداسیون باکتریایی، اکسیداسیون گوگرد به سولفات را نمی‌توان کامل انجام داد، در نتیجه بازیابی طلا به ۷۲/۲ درصد رسیده است [۲۲].

در سال ۲۰۱۷ مبارک و همکاران مطالعاتی بر روی عملکرد باکتری برای اکسیداسیون کانی سولفیدی طلا دار انجام داده‌اند. برای دو نوع باکتری تیوباسیلوس مورد استفاده قرار گرفته، SKC1 و SKC2 دو نمونه کنسانتره با درصدهای ۵ و ۲۰ درصد گوگرد مورد بررسی شده است. pH کمتر از ۵، اندازه ذرات ۷۴ میکرون، بازیابی طلا به ۹۱/۴ درصد رسیده است [۲۳].

در سال ۲۰۱۷ مارچوفسکی و همکاران مطالعاتی بر روی اکسیداسیون کنسانتره طلای ناتیو<sup>۱</sup> توسط باکتری انجام داده‌اند که یک باکتری اکسیدکننده آهن و یک باکتری اکسیدکننده گوگرد مورد استفاده قرار گرفته است. در pH = ۱/۸، دما ۳۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۴۸ ساعت، مقدار بازیابی طلا به ۹۱/۶ درصد رسیده است [۲۴].

وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۸ طی فرآیندها دمرحله‌ای (درجه حرارت - بایو) اکسیداسیون خاک سولفیدی (مقاوم) طلا دار را که دارای مقدار زیادی آرسنیک بوده بررسی کرده‌اند. روش کار به این صورت بوده که ابتدا کنسانتره را در معرض درجه حرارت قرار داده‌اند و سپس توسط باکترهای مزوفیل فرآیند اکسید کردن سولفیدها انجام شده است. برای تجزیه و تحلیل سطح آرسنوپیریت از میکروسکوپ الکترونی (SEM) و طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) استفاده شده است. میزان اکسیداسیون بیولوژیکی برای فلزات آهن، آرسنیک و گوگرد پس از یک دوره به ترتیب (۴۹/۸ -

---

<sup>۱</sup>Native

۵۰/۴ - ۵۱/۱۰) درصد بوده است که با استفاده از فرآیند دومرحله‌ای (درجه حرارت و بایو) به (۶۳/۳ - ۶۴/۲) درصد افزایش یافتند. این شرایط نشان داد که بازیابی طلا تا ۱۶/۸ درصد افزایش یافته است [۲۵].

### ۲-۳- اکسیداسیون با روش‌های فیزیکی - شیمیایی

کلموگروف و همکاران (۲۰۰۵) بازیابی طلا از کانسنگ مقاوم در برابر آرسنوپیریت را با استفاده از تکنولوژی هیدرومتالورژی مورد بررسی قرار دادند که ابتدا کانه سولفیدی را با استفاده از فلوتاسیون جدا کرده و سپس با افزایش دما و حرارت تا ۸۵ درجه، آرسنوپیریت با استفاده از آمونیاک اکسیده شد و در نهایت طلا با سیانید سدیم استخراج شده است [۲۶].

در سال ۲۰۱۰ فنگ و همکاران مطالعاتی بر روی کانسنگ سولفیدی طلا دار انجام داده‌اند که در این کار از محلول تیوسولفات به‌عنوان ماده‌ای لیچ‌کننده استفاده شده است و نتایج نشان داد که استفاده از آمونیاک به‌عنوان ماده شیمیایی برای اکسید کردن خاک سولفیدی، مصرف تیوسولفات را کاهش می‌دهد. در این تحقیق از یک سیستم برای هوادهی پیوسته به همراه آمونیاک استفاده شده است که این کار باعث بهبود فرآیند اکسیداسیون می‌شود. میزان آمونیاک ۰/۸ مول برلیتر بوده و استخراج بعد از ۱، ۳، ۷ و ۲۲ ساعت از ۶۹ درصد به ۸۱، ۸۴، ۹۰ و ۹۴ درصد می‌رسد [۲۷].

در سال ۲۰۱۱ انایا و همکاران به مطالعه کاربرد اوزون در اکسیداسیون کانسنگ بسیار سولفیدی (مقاوم) طلا دار پرداختند. طلا از یک کنسانتره مقاوم با عیار ۱۱۰ گرم برتن قبل از اکسیداسیون با سیانید لیچ شده است. که سیانید سدیم تنها ۹ درصد از طلای موجود را بازیابی کرده است. در حالی که با استفاده از اکسیداسیون توسط اوزون قبل از سیانیدزنی بازیابی به ۲۳ درصد رسید. در شرایط pH=۱۲، سرعت همزن ۱۲۰۰ دور در دقیقه، تبدیل O<sub>2</sub> به O<sub>3</sub> توسط یک ژنراتور انجام شد. علاوه بر این از کنسانتره‌های با ابعاد ۲۴ تا ۴۵ میکرون برای بررسی تأثیر ابعاد استفاده شد و نتایج حاکی از این است که کاهش ابعاد باعث افزایش بازیابی شده است [۲۸].

در سال ۲۰۱۲ قبیتی حساب و همکاران مطالعاتی درباره اکسیداسیون طلای سولفیدی (مقاوم) با

استفاده از محلول هیپوکلریت انجام داده‌اند. با توجه به دامنه پایداری مجموعه پیچیده طلا ( $Eh \sim$ ) (1000 mV) و تشکیل گاز کلر در pH کمتر از ۳/۵، پارامترهای بهینه‌سازی فرآیند لیچ تعیین شده است. شرایط بهینه آزمایشگاهی برای اکسیداسیون طلا، ۲۰۰ گرم هیپوکلریت کلسیم، ۲۰۰ گرم بر مترمکعب کلرید سدیم، pH=۱۱، ۲۰۰ گرم بر مترمکعب کنسانتره، سرعت همزن ۶۰۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، ۸۲ درصد طلا در ۲ ساعت بازیابی شده است [۲۹].

در سال ۲۰۱۴ آلپ و همکاران مطالعاتی در مورد چگونگی اکسیداسیون طلا و نقره از کانه‌های سولفیدی (مقاوم) با استفاده از هیدروکسید پتاسیم انجام داده‌اند. کنسانتره حاوی ۲۰ گرم بر تن طلا و ۲۲ گرم بر تن نقره بود، که قبل از اکسیداسیون مقدار ۳/۴۹ درصد طلا و ۷/۱۸ درصد نقره به‌طور مداوم استخراج شده است. درحالی‌که طی یک دوره لیچ ۲۴ ساعته و استفاده از ۰/۴-۲۴/۱۴ گرم بر لیتر هیدروکسید پتاسیم، دمای ۲۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه ذرات ۵-۵۰ میکرون باعث شده تا ۸۷/۶ درصد طلا ۵/۹۴ درصد نقره استخراج شود [۳۰].

اعظمی و همکاران در سال ۲۰۱۴ به بررسی تأثیر پارامترهای محلول برلیچینگ تیوسولفات سنگ معدن طلای زرشوران پرداختند. نتایج نشان داد که بازیابی طلا در حضور (EDTA) بالاتر از مقدار آمونیاک است که این امر به مقدار کاتالیزور ( $Cu^{+2}$ ) و در نتیجه کاهش مصرف تیوسولفات نسبت داده شده است. میزان اضافه کردن کاتالیزور نباید بیش از حد باشد، زیرا باعث افزایش پتانسیل محلول و باعث کاهش مصرف تیوسولفات و در نتیجه بی‌ثباتی بیشتر در مجموعه می‌شود. در شرایط pH=۱۱، EDTA = ۰/۰۵ مول بر لیتر و ۰/۰۵ مول بر لیتر مس ( $Cu^{+2}$ ) بعد از زمان ۲۴ ساعت بازیابی به ۷۱ درصد رسیده است [۳۱].

در سال ۲۰۱۵ ساندررا و همکاران تحقیقاتی در مورد پیش اکسیداسیون آرسنوپریت کانی مقاوم طلا دار با استفاده از یون‌های هیدروکسیل انجام داده‌اند. طراحی آزمایشات دو فاکتوریل با متغیرهای زیر محاسبه شد: غلظت سود ۱۱۹/۹۷-۳/۹۹ گرم بر لیتر، زمان ماند ۲-۴۸ ساعت، اندازه ذرات ۱۲۴-۷۵ میکرون، ۱۸ گرم بر تن طلا و ۳۴۵ گرم بر تن نقره. قبل از اکسیداسیون آزمایش‌های استاندارد

لیچینگ با محلول تیوسولفات برای اندازه‌گیری اثرات این متغیرها بر استخراج طلا انجام شد که استخراج طلا تنها ۲۳ و ۲۹ درصد بود، درحالی‌که بعد از اکسیداسیون به ۸۱ درصد رسیده است [۳۲].

یانار و سوپاپتو در سال ۲۰۱۵ به لیچینگ کانسنگ طلا توسط محلول هیپوکلریت پرداختند. در این تحقیق برای شناسای کانسنگ از XRD و XRF استفاده شده است. میزان مصرف مواد و شرایط آزمایش به ترتیب: ۵ میلی‌لیتر هیپوکلریت ۱۲ درصد، ۵ میلی‌لیتر HCl ۳۷ درصد، pH اسیدی، مدت‌زمان ۵ ساعت و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد بوده است که طی این شرایط مقدار ۸۹ درصد طلا استخراج گردیده است [۳].

در سال ۲۰۱۷ نونان و همکاران مطالعاتی در مورد تأثیر هیدروژن پراکسید بر اکسیداسیون طلای سولفیدی انجام داده‌اند. در این کار نتایج یک آزمایش پنج ماهه در یک کارخانه استخراج طلا در برزیل با سه مخزن به‌صورت سری انجام شده است. در این تحقیق سنگ معدن دارای ۱/۷ گرم در تن طلا و حدود ۲/۵ درصد پیریت ( $FeS_2$ ) به‌عنوان ماده اصلی سولفید مطرح است. افزودن ۶۰ لیتر در ساعت پراکسید هیدروژن با تراکم ۵۰ درصد حجمی،  $pH = 10/5$  و درصد جامد ۶۰ درصد با سرعت ۱۵۰ تن در ساعت (سنگ خشک) منجر به افزایش قابل‌توجهی در اکسیژن محلول شد. همچنین به‌طور کلی کاهش مصرف NaCN به‌طور متوسط از ۰/۵۲ تا ۰/۴۴ کیلوگرم بر تن منجر شد و افزایش استخراج طلا از متوسط ۹۱/۳ درصد به ۹۲/۵ درصد رسیده است [۳۳].

در سال ۲۰۱۷ فو و همکاران تحقیقاتی بر روی اکسیداسیون طلای سولفیدی (مقاوم) با استفاده از کلر و امواج صوتی<sup>۱</sup> انجام داده‌اند. در این کار اثر پارامترهای نسبت جامد و مایع، زمان استخراج و قدرت موج، بر میزان استخراج طلا از سنگ معدن طلای مقاوم مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط بهینه عبارت‌اند از: غلظت هیپوکلریت سدیم ۱/۵ گرم بر لیتر و غلظت سود ۱/۵ گرم بر لیتر، نسبت

---

<sup>۱</sup>Ultrasound

جامد به مایع ۵، قدرت موج ۲۰۰ وات و زمان اعمال موج ۲ ساعت، در شرایط بهینه ۶۸/۵۵ درصد از طلا استخراج شده است [۳۴].

در سال ۲۰۱۷ محمدی و همکاران تحقیقاتی بر روی آمونیاک و تیوسولفات برای اکسیداسیون و استخراج کانی‌های سولفیدی طلا دار انجام داده اند. کانسنگ حاوی ۲/۵ گرم بر تن طلا، ۳۳/۰۱ درصد کوارتز، ۸/۵۳ درصد آلومنیوم، ۷/۲۶ درصد پتاسیم، ۳/۰۰ درصد آهن، حداکثر استخراج طلا ۵۵ درصد،  $pH = 10$ ، زمان ماند ۲ ساعت و سرعت همزن ۴۰۰ دور در دقیقه بوده است [۳۵].

#### ۲-۴- جمع‌بندی

در این فصل به بررسی تحقیقات گذاشته پرداخته شده است و نشان داده شده که استفاده از اکسندهای شیمیایی برای اکسیداسیون کانسنگ طلا دار (مقاوم) بسیار موثر بوده است. تحقیقات گذشته همچنین حاکی از این است که کانی های آرسنوپیریت، استبنیت، پیریت، اسفالریت، اورپیمنت، رآلگار مصرف کننده سیانید سدیم و باعث عدم استخراج طلا می‌شوند. بنابراین باید در مرحله اول میزان سولفات را اندازه‌گیری و رابطه فرآیند تبدیل سولفیدها به سولفات و بازیابی طلا را به صورت دو طرفه بررسی کرد، نتایج نشان می‌دهد که از این اکسندها در مقیاس صنعتی استفاده شده و باعث افزایش بازیابی استخراج طلا تا ۲ درصد شده است. بنابراین از اکسیدکننده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم در اکسیداسیون طلای مقاوم زره‌شوران استفاده خواهد شد نتایج این مطالعات آزمایشگاهی در فصل سوم آورده شده است.

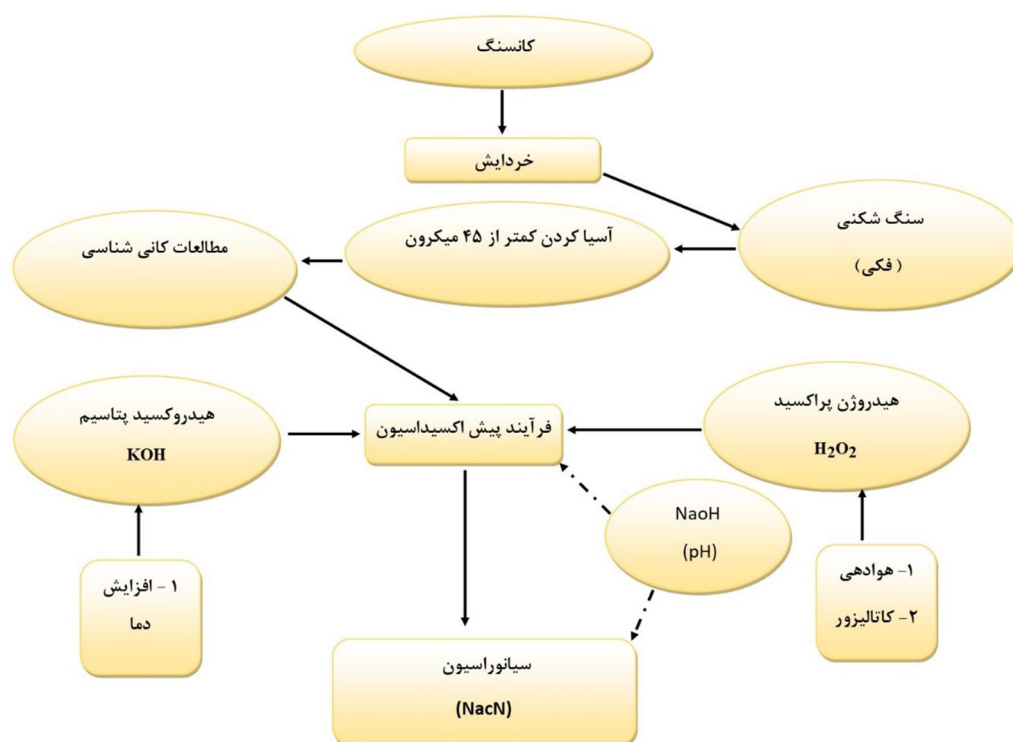




فصل سوم

## مطالعات آزمایشگاهی

در این فصل مطالعات آزمایشگاهی فرآیند اکسیداسیون کانسنگ طلا دار مقاوم ارائه شده است. با توجه به اینکه طلا یک فلز گران بها می باشد و تقاضا برای آن روز به روز افزایش می یابد و همچنین کانسارهای طلا دار آزاد (اکسیدی) و پرعیار رو به کاهش است، از این رو توجه و استخراج کانسارهای کم عیار و سولفیدی دارای اهمیت می باشد. کانی های مقاوم باعث مصرف زیاد سیانید می شوند و از این رو مقدار بازیابی طلا کاهش پیدا می کند، در حال حاضر معدن طلای زره شوران با روش اکسیداسیون قلیایی کار می کند که مقدار بازیابی این روش پایین و دارای هزینه های بالای مواد اکسند می باشد، در این تحقیق تأثیر دو نوع اکسند مختلف بر میزان بازیابی خوراک کارخانه مورد بررسی قرار گرفته است. تمامی مراحل کار (آزمایشگاهی) توسط فلوشیت در شکل ۱-۳ ارائه شده است.



شکل ۱-۳: مراحل اکسیداسیون در این تحقیق.

### ۲-۳- مواد مورد استفاده

برای انجام آزمایش‌ها از مواد زیر استفاده شده است (تمامی مواد شیمیایی ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup>

آلمان است):

- خاک سولفیدی (تهیه شده از کارخانه معدن زرشوران)،
- هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ )،
- هیدروکسید پتاسیم (KOH)،
- هیدروکسید سدیم (NaOH)،
- سیانید سدیم (NaCN)،
- کلرید باریوم ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ )،
- کاتالیزگر  $(MoO_2(AcAc))$ <sup>۲</sup>.

### ۳-۳- تجهیزات مورد استفاده

- دستگاه pH متر مدل Swiss/Metrohm-827،
- دماسنج،
- ترازوی دیجیتالی جهت توزین نمونه‌ها در مدل CAS نامی ترازو،
- جارتست مدل TAT- Jar،
- همزن مغناطیسی،
- مگنت مغناطیسی،
- کوره،
- سانتریفیوژ،
- پمپ هوادهی،

---

<sup>۱</sup> Merck

<sup>۲</sup> (Acetylacetonato) Dioxomolybdenum (VI)

- شلنگ جهت هوادهی،
- بشر یک لیتری،
- کاغذ صافی،
- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Unisantis-XRD300،
- دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل PHILIPS X-Unique،
- دستگاه جذب اتمی (Thermo Elemental)،
- دستگاه ICP-OES،
- آنالیز شیمیایی ترکیبات، تهیه تصاویر الکترونی و نقشه‌های عنصری با دستگاه (EPMA)،
- میکروسکوپ نوری.

### ۳-۴- روش‌های تجربی

#### ۳-۴-۱- روش نمونه‌برداری و خردایش نمونه

نمونه خاک استفاده شده در این پژوهش از کارخانه فرآوری معدن زرشوران تهیه شده و با استفاده از روش نمونه‌گیری کارخانه نمونه‌گیری شده و این نمونه‌ها به آزمایشگاه کارخانه انتقال داده شدند. در آزمایشگاه این مرکز به وسیله سنگ‌شکن فکی و سپس آسیا خردایش شده و به ابعاد  $d_{80} = 80$  و  $d_{45}$  میکرون رسانده شدند. سپس در بسته‌های ۲ کیلوگرمی بسته‌بندی شده و در نهایت مقدار ۳۰ کیلوگرم از نمونه را جهت انجام آزمایش، همگن‌سازی کرده و یک نمونه جامع از آن برای آنالیز عناصر موجود در آن به مرکز تحقیقات کرج فرستاده شد.

#### ۳-۴-۲- نتایج آنالیزهای خوراک ورودی معدن زرشوران

#### ۳-۴-۳- مطالعات کانی‌شناسی

تحقیقات پیشین نشان می‌دهد که یکی از موارد مهم برای انجام یک پروژه فرآوری مطالعات

کانی‌شناسی<sup>۱</sup> است، زیرا باید اطلاعات کامل از تمامی فلزات موجود در خوراک و فاز آنها کسب شود تا بتوان رفتار هر یک از کانی‌های موجود در فرآیند را مورد بررسی قرار داد. مراحل کانی‌شناسی به صورت زیر انجام شده است.

➤ آماده‌سازی نمونه دستی،

➤ تهیه مقاطع صیقلی،

➤ آنالیز EPMA.

۳-۴-۳-۱- آماده‌سازی نمونه دستی

از میان قطعه سنگ‌های (کانسنگ) تهیه شده از کارخانه ۱۰ نمونه را که نماینده کل نمونه بود، برداشته شده است. در نمونه‌های اولیه کانی‌های رآلگار - اورپیمنت با چشم مسلح دیده می‌شدند و دارای اندازه‌های چند سانتی‌متر بودند (شکل ۳-۲).

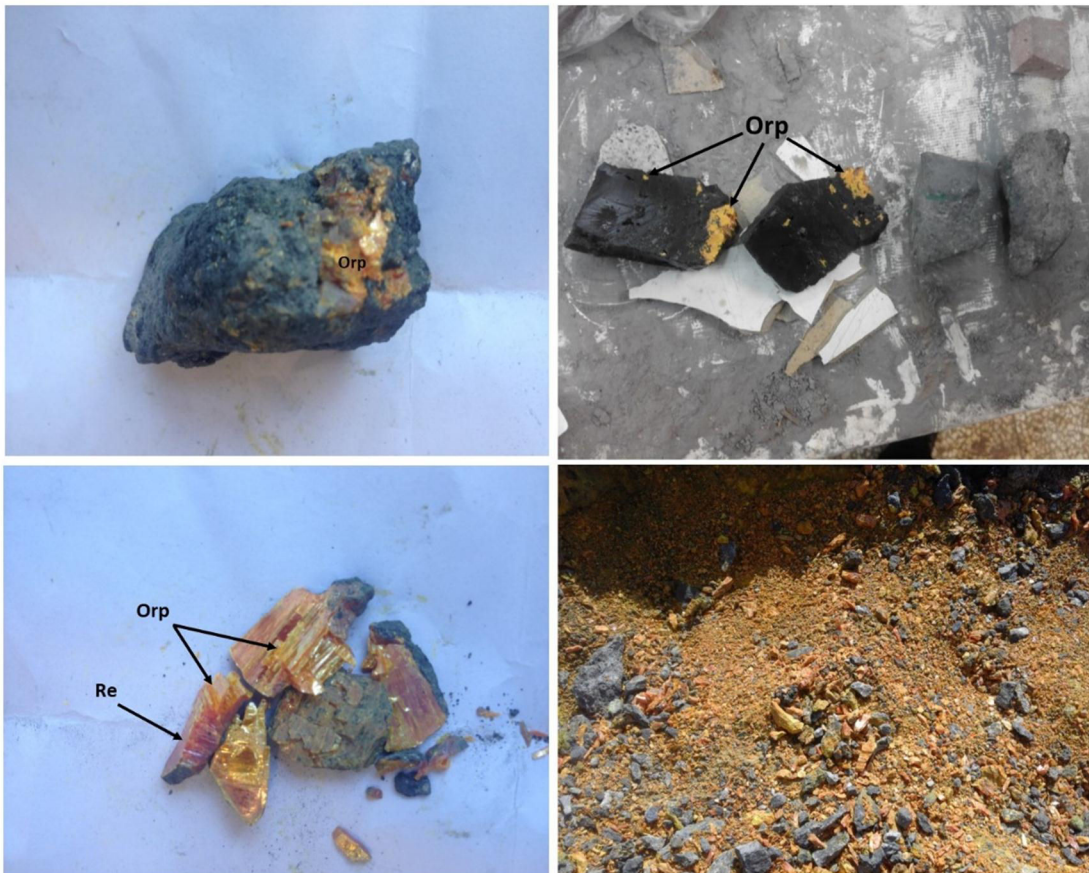
۳-۴-۳-۲- تهیه مقاطع صیقلی

بعد از انتخاب نمونه‌های جامع برای تشخیص و نمایان شدن سطح کامل کانی‌ها، نمونه‌ها توسط دستگاه برش به صورت طولی و عرضی برش داده شد. بعد از آن نمونه‌ها در کارگاه صیقلی در داخل قالب قرار داده شدند و بعد از اضافه کردن چسب‌های رزین و زمان دادن به نمونه‌ها مقاطع صیقلی آماده و توسط سمباده‌های ۲۰۰۰-۶۰۰ ساب داده شد تا سطح نمونه آماده مطالعه میکروسکوپ (نوری) شود. در شکل (۳-۳) مقاطع صیقلی نشان داده شده است. بعد از آماده‌سازی مقاطع تک‌تک این مقاطع میکروسکوپ (نوری) مطالعه شد و با استفاده از این میکروسکوپ کانی‌های پیریت، رآلگار، اورپیمنت و کوارتز تشخیص داده شده است. نتایج نشان داد که این کانی‌ها ترکیبات اصلی کانسنگ هستند. در نهایت برای تشخیص سایر عناصر موجود در مقاطع که توسط این میکروسکوپ دیده نشده است، مقاطع برای آنالیز EPMA فرستاده شدند. در شکل ۳-۳ b ذرات ریز پراکنده شده که قابل

---

<sup>۱</sup> Process Mineralogy

شناسایی نیستند، و بعد از آنالیز مایکروپروب مشخص می‌شود که این ذرات کانی گالن می‌باشند.



شکل ۳-۲: نمونه‌های اولیه کانسنگ طلا دار.

۳-۳-۴-۳- آنالیز شیمیایی ترکیبات، تهیه تصاویر الکترونی و نقشه‌های عنصری (آنالیز EPMA)

اساس کار میکروسکپ‌های الکترونی روبشی مبتنی بر روبش سطح نمونه توسط یک پرتو الکترونی است. میکروسکپ‌های الکترونی روبشی عموماً در خلاء کار می‌کنند. پس از ایجاد خلاء با انجام عملیات روبش توسط پرتو الکترونی بر روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویری بر روی صفحه نمایشگر مشاهده می‌گردد. با تغییر ابزار ثبت پرتو می‌توان تصاویری با اطلاعات مختلف از سطح نمونه مثل تصاویری از پستی و بلندی سطح یا تصاویری از توزیع فازها در سطح روبش به دست آورد. مهم‌ترین کاربردهای میکروسکوپ الکترونی (الکترومایکروپروب) عبارتند از:

➤ تهیه تصاویر و بررسی ساختار میکروسکوپی،

➤ بررسی سطح شکست،

➤ شناسایی اولیه مواد مجهول،

➤ اندازه‌گیری ابعاد ذرات،

➤ آنالیز صفحه‌ای و خطی (Line Scan, Map)،

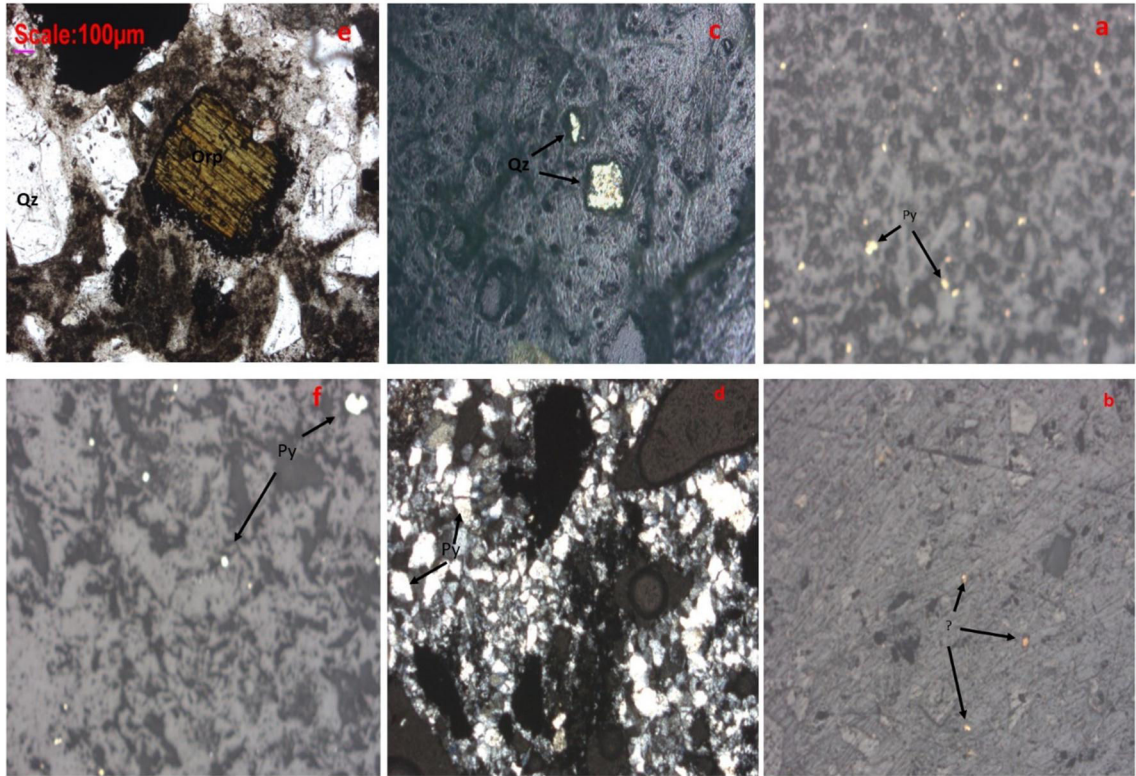
➤ تهیه تصاویر SEM و FESEM در خلاء پایین،

➤ تجزیه نقطه‌ای کمی به منظور تفکیک کانی‌شناسی.

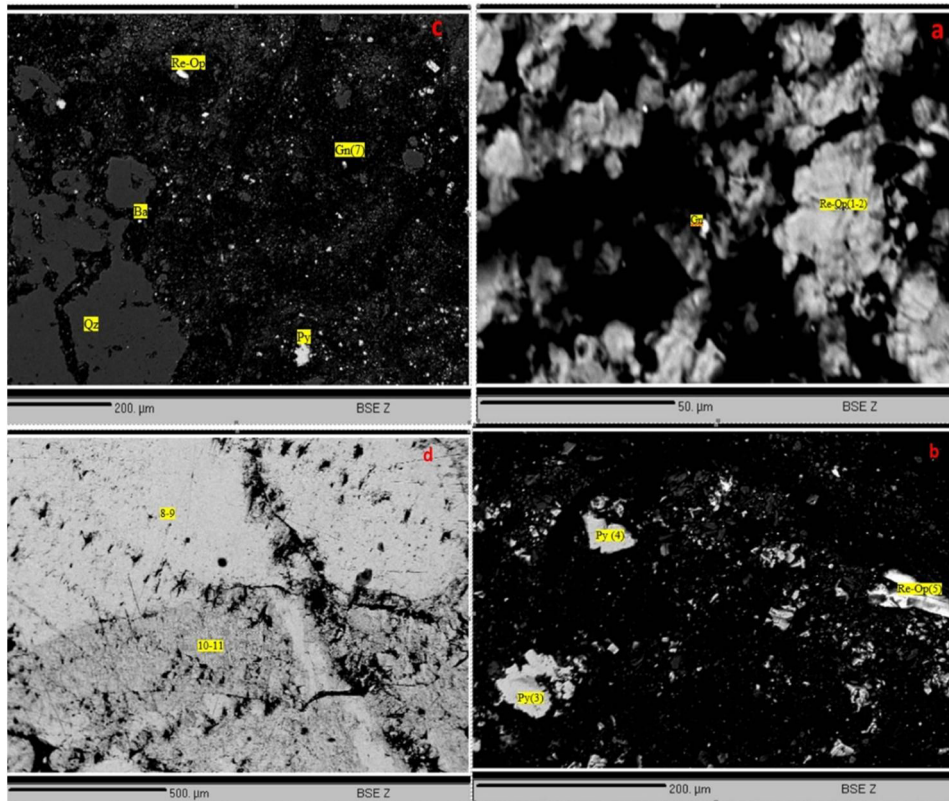
در این تحقیق با استفاده از دستگاه (الکترومایکروپروب) به تجزیه و تحلیل عناصر موجود در کانسنگ زره‌شوران پرداخته شده است. مقاطع صیقلی از قبل آماده شده برای انجام آزمایش (EMPA) به آزمایشگاه کانی‌شناسی ایمیدرو فرستاده شده است. در آزمایشگاه این مرکز ابتدا مقاطع را به مدت چند دقیقه تحت پرس قرارداده سپس برای تجزیه تحلیل به دستگاه مایکروپروب انتقال دادند. دستگاه به یک مانیتور وصل می‌باشد که توسط این مانیتور نقاط موردنیاز بر روی هر مقطع را نشانه‌گذاری می‌کنند. بعد از نشانه‌گذاری تمام نقاط موردنظر، به دستگاه زمان داده می‌شود تا سطح مقطع نمونه را تجزیه و تحلیل کند. در شکل ۳-۴ به ترتیب به بررسی و آنالیز نمونه مقاطع پرداخته شده است و بر روی هر قسمت نام اختصاری کانی مدنظر در آن سطح آورده شده است. جدول ۳-۱ علائم اختصاری هر یک از کانی‌های موجود در تصاویر را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۱: علائم اختصاری هر کانی در شکل‌های (EPMA).

نام کانی	علائم	نام کانی	علائم
گالن	Gn	رآلگار- اورپیمنت	Re-Orp
اسفالریت	Sph	سولفوسالت	Sfs
کوارتز	Qz	پیریت	Py



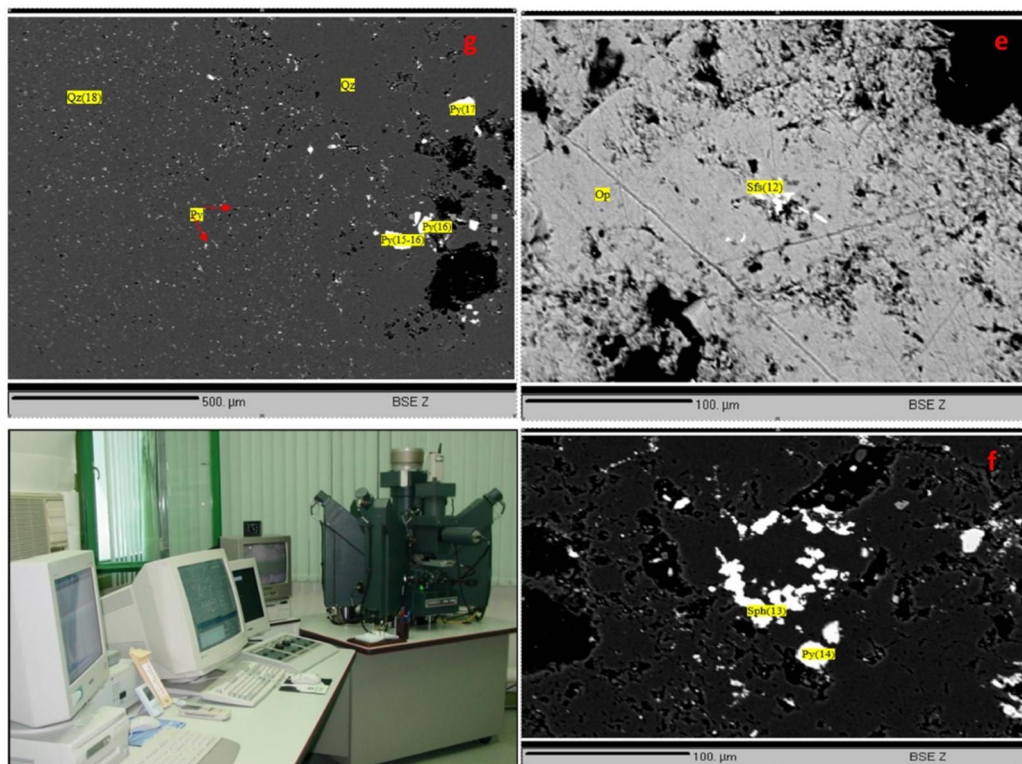
شکل ۳-۳: مقاطع صیقلی نمونه اولیه در زیر میکروسکوپ نوری.



شکل ۳-۴: تصاویر a-g گرفته شده توسط دستگاه (EPMA).



ادامه شکل ۳-۴: e-g.



همان‌طور که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است برای تعیین عناصر موجود در کانسنگ ابتدا نقاط خاصی روی مقطع نشانه‌گذاری شد و تعداد نقاط بسته به نوع مقطع و مطالعه اولیه بر روی مقطع انجام شده است. برای بررسی بهتر، تعداد بین ۲-۵ نقطه بر روی هر نمونه در نظر گرفته شده است و سپس برای نمایان شدن تمامی کانی‌ها توسط دستگاه تا ۵۰۰ میکرومتر بزرگ‌نمایی شده است. مطالعات انجام شده نشان داد که کانی‌های اصلی در نمونه کانسنگ کوارتز، پیریت، رآلگار-اورپیمنت، باریت و گالن است. از میان این کانی‌ها کوارتز، رآلگار-اورپیمنت و پیریت دارای بیشترین درصد فراوانی می‌باشند. به‌گونه‌ای که بیشترین سطح مقطع را پوشش داده بودند و با توجه به بزرگ‌نمایی در سطح هر مقطع نتیجه گرفته می‌شود که کانی‌های گالن و آنتیموان به مقدار زیاد در نمونه و به صورت میکرون و حتی ریزتر وجود دارند، که با میکروسکوپ‌های (نوری) معمولی نمی‌توان آن را تشخیص داد. در مقطع دوم شکل ۳-۴ که توسط دستگاه (EPMA) بررسی شد. بخش اعظمی از کانی‌ها در نمونه زیر میکرون می‌باشند، از جمله این کانی‌ها سولفوسات‌ها می‌باشند که پراکندگی فراوانی در

نمونه دارند. سایر عناصر موجود در کانسنگ که با توجه به آنالیز مایکروپروب یافته شده است در جدول ۳-۳ به ترتیب فراوانی نشان داده شده است. با توجه به آنالیز نتیجه گرفته شد که نمونه کانسنگ داری مقدار زیادی گوگرد و آرسنیک (۶۰-۵۰) درصد می‌باشد. با توجه به آنالیز نقطه‌ای کانی‌هایی که بیشترین مقدار را دارند، بررسی شد تا بتوان در عملیات فرآوری مورد مطالعه قرار داد.

#### ۳-۴-۳- آنالیز XRF

آنالیز XRF بر روی نمونه‌های خاک بسته‌بندی شده برای تعیین ترکیبات کانی‌های موجود در خوراک و شناسایی فلزاتی که احتمال واکنش با سیانید و یا تشکیل کمپلکس را دارند انجام شد. درصد هر کدام از فلزات به ترتیب در جدول ۳-۲ آورده شده است.

جدول ۳-۲: آنالیز XRF نمونه‌های خوراک (%).

ترکیب	غلظت	ترکیب	غلظت
AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۹/۶۸	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۱۶
CaO	۱۳/۹۵	Na <sub>2</sub> O	<۰/۱
MgO	۰/۷۵	K <sub>2</sub> O	۲/۳۴
TiO <sub>2</sub>	۰/۷۶	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴/۳۷
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵/۰۸	ZnO	۰/۱۶
SO <sub>3</sub>	۳/۹۱	PbO	۰/۵۷
SiO <sub>2</sub>	۴۳/۱		
Total			83.65

جدول ۳-۳ درصد هر یک از عناصر موجود در کانسنگ را نشان می‌دهد که توسط دستگاه (EPMA) گرفته شده است. در این کار به منظور بررسی دقیق‌تر به روی سطح هر کانی تعداد ۱۸ نقطه انتخاب شده و دستگاه بعد از مدت زمان ۲ ساعت بر اساس درصد فراوانی مقدار هر یک از این عناصر را تخمین زده است. نتایج نشان می‌دهد که گوگرد و آرسنیک داری بیشترین درصد فراوانی در نمونه جامد هستند.

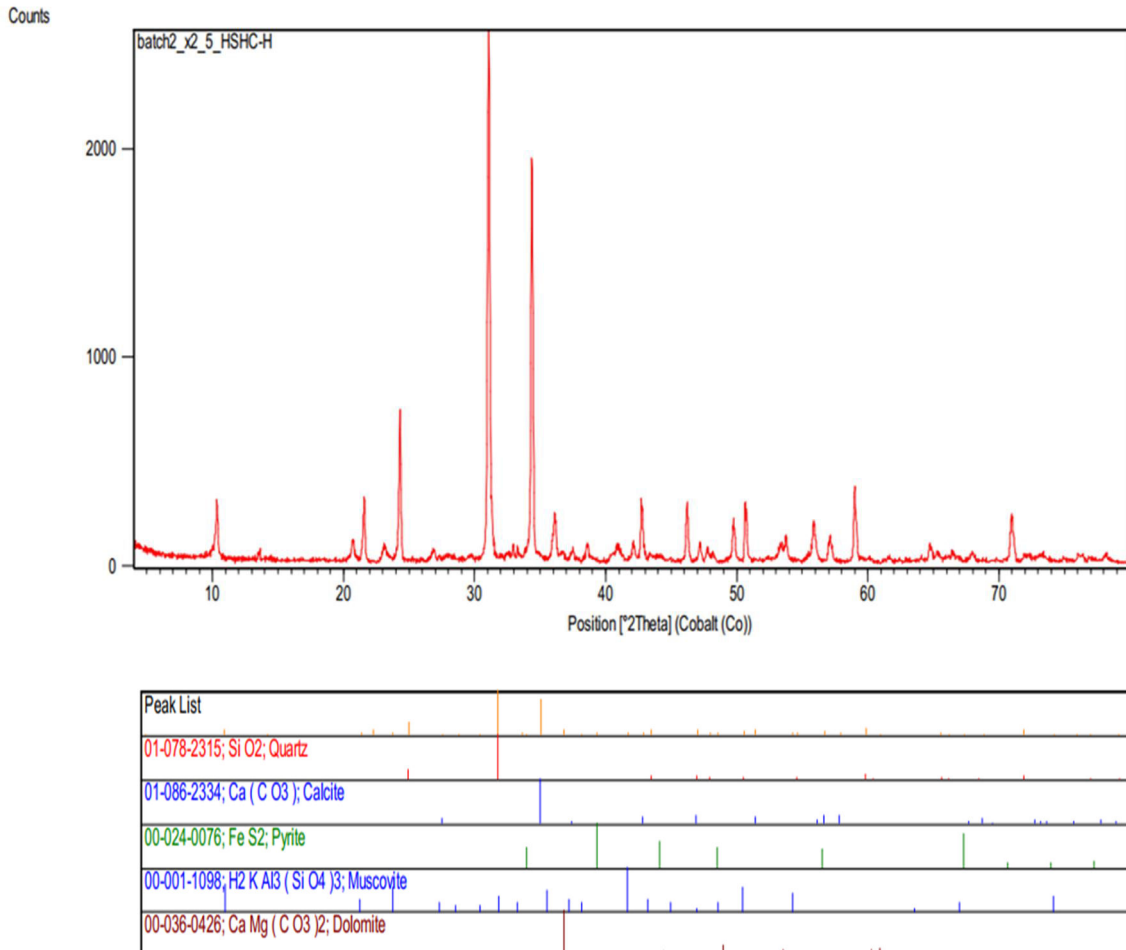
جدول ۳-۳: آنالیز عناصر موجود در مقطع صیقلی توسط میکروسکوپ مایکروپروب در ۱۷ نقطه مختلف  
(%).

Mg	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
.	۰/۵۳	۳۶/۱۲	۰/۰۸	.	.	۷/۶۷	.	۰/۰۲
.	۱/۶۲	۳۸/۴۳	۰/۰۶	۰/۰۲	.	۰/۴۹	۰/۰۸	۰/۰۷
.	۰/۲۲	۵۱/۴۸	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۱	۴۶/۰۶	.	.
.	۰/۰۷	۵۲/۷۶	۰/۰۲	.	.	۴۵/۷۹	.	.
.	۰/۱۱	۳۹/۰۷	۰/۳۳	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۵۸	.	۰/۰۹
.	۰/۰۶	۳۳/۳۷	.	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۱	.	۰/۰۱
.	۰/۰۶	۳۷/۴۳	.	.	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۲	۰/۱
.	۰/۰۱	۳۸/۱	.	۰/۰۱	.	۰/۱۳	.	.
.	۰/۱	۳۸/۵۸	.	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۸	۰/۰۲	.
.	۰/۰۹	۳۸/۲۸	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۱	.	۰/۰۳
.	۰/۱۶	۲۳/۴۵	.	۰/۰۱	۰/۰۱	۵/۴	.	۰/۰۲
۰/۰۳	۱/۰۹	۲۴/۶۶	.	.	۰/۱	۰/۳۳	.	۵۳/۳۱
.	۰/۰۷	۵۰/۴۶	.	۰/۰۲	.	۴۴/۷۱	۰/۱۲	۰/۰۴
۰/۰۲	۰/۰۲	۵۲/۸۴	.	.	.	۴۵/۵۳	۰/۰۱	۰/۰۸
.	۰/۰۵	۵۲/۵۱	.	۰/۰۲	۰/۰۱	۴۵/۲۲	۰/۱۹	.
.	۰/۰۴	۵۲/۳۵	.	۰/۰۲	۰/۰۱	۴۵/۷۶	۰/۰۶	۰/۰۴
.	۵۳/۰۹	.	۰/۰۲	.	۰/۰۱	۰/۱۲	.	۰/۰۱
As	Ag	Cd	Sb	Au	Hg	Pb	Bi	Total
۵۲/۸۶	.	.	۰/۲۴	۰/۰۴	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۱۴	۹۸
۵۷/۳۱	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۱۹	۰/۰۷	.	۰/۲۲	۰/۲۵	۹۸/۹۲
۰/۶۶	.	.	.	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۳۴	۰/۲۳	۹۹/۱
۰/۲۱	.	.	.	.	.	۰/۱۸	۰/۱۴	۹۹/۱۷
۵۷/۲۹	۰/۰۹	۰/۰۵	۱/۵۱	۰/۱	۰/۰۶	۰/۱۷	۰/۲۲	۹۹/۷۶
۵۳/۹	.	.	۰/۱۴	.	.	۰/۲۱	۰/۰۸	۸۷/۹
۶۰/۵۳	.	۰/۰۸	۰/۳۹	.	۰/۲۶	۰/۱۸	۰/۲	۹۹/۳۷
۵۸/۹۴	۰/۰۴	.	۱/۵۹	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۱۲	۰/۰۴	۹۹/۱۴
۵۹/۳۸	.	۰/۰۴	۰/۵۲	.	۰/۰۷	۰/۲۶	۰/۱۸	۹۹/۲۹
۵۹/۴۷	۰/۰۲	.	۰/۲۳	.	.	۰/۱۵	۰/۲۱	۹۸/۶۵
۱۹/۸۲	۰/۰۹	.	۱۸/۶۶	.	.	۲۹/۵۴	۰/۱۱	۹۷/۲۷
۰/۲۱	.	۰/۶	.	.	۱۷/۵۶	۰/۰۲	.	۹۷/۹۱
۲/۵	۰/۱	.	۰/۴۲	۰/۰۶	۰/۳۲	۰/۵۶	۰/۲۱	۹۹/۵۹
۰/۱۹	۰/۰۳	.	.	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۲۴	۰/۲	۹۹/۲
۰/۲۵	۰/۰۴	.	.	.	۰/۰۸	۰/۲۴	۰/۲۱	۹۸/۸۲
۰/۱۵	۰/۰۵	.	.	۰/۰۱	۰/۰۷	۰/۱۸	۰/۱۹	۹۸/۹
.	.	.	۰/۰۳	.	۰/۰۴	.	.	۵۳/۳۴

۳-۴-۵- نتایج آنالیز XRD

نتایج آزمایش XRD بر روی نمونه خاک زره‌شوران نشان می‌دهد که جزء اصلی تشکیل دهنده

کانی‌های کوارتز و کلسیت است. سایر کانی‌های موجود در نمونه‌ها شامل پیریت، دولومیت و مسکویت به عنوان کانی فرعی است. نتایج آزمایش XRD نمونه خوراک در شکل ۳-۵ آورده شده است.



شکل ۳-۵: تجزیه XRD نمونه خاک زرشوران و اجزای تشکیل‌دهنده آن.

با توجه به آنالیز XRD، کانی کوارتز در زاویه ۲۴ و ۳۱ درجه دارای پیک واضح می‌باشد و نشان می‌دهد که یکی از کانی‌های اصلی نیز کوارتز می‌باشد. همچنین با توجه به آنالیز XRD کانی کلسیت دارای زاویه ۳۴ درجه جزء کانی اصلی می‌باشد و بعد از کوارتز بیشترین مقدار پیک شارپ را نشان می‌دهد سایر کانی‌ها مانند پیریت، مسکویت و دولومیت به‌عنوان کانی‌های فرعی در آنالیز قابل مشاهده هستند.

۳-۴-۳-۶- آنالیز ICP-EOS

از مهم‌ترین روش‌های شناسایی عناصر، بررسی طیف نوری آن‌ها در محدوده طول‌موج‌های مرئی و فرابنفش است که نیازمند وجود تهییج پر قدرت و دارای یکنواختی بالا می‌باشد. این امر امروزه با پیشرفت منابع پلاسما محقق شده است. آنالیز به روش ICP-EOS یک تکنیک مخرب است که در آن نمونه به صورت محلول به دستگاه تزریق و درون پلاسمای داغ آرگون، وادار به نشر می‌شود. نشر حاصل از برانگیختگی کلیه عناصر نمونه در گستره مرئی و فرابنفش با الگوی نشری نمونه‌های استاندارد مقایسه شده و از این طریق نوع و میزان هر عنصر شناسایی می‌شود. از این رو برای شناسایی دقیق تمامی عناصر در خاک زره‌شوران، از این آنالیز نیز استفاده شده تا به طور دقیق از وجود تمامی عناصر آگاه شده و بتوان عکس‌العمل و نقش هر کدام از این عناصر را در فرآیند اکسیداسیون و لیچ بررسی کرد. نتایج آنالیز ICP-EOS نمونه خاک در جدول ۳-۴ آورده شده است.

جدول ۳-۴: آنالیز ICP-EOS نمونه خاک زرشوران.

عناصر	غلظت (%)	عناصر	غلظت (ppm)	عناصر	غلظت (ppm)
Co	$< 10 \text{ Mg/m}^3$	Ce	۳۴	La	۳۰
Fe	۴/۰۹	Ag	$< 1$	Mn	۱۱۱۸
AL	۴/۲۴	AS	۱۶۷۵۴	Mo	۲۴
K	۱/۷۵	Bc	$< 1$	Ni	۲۳۰
Mg	۰/۹	Bi	$< 20$	Pb	۳۳۱
Ti	۰/۱۶	Zn	۵۷۲۷	Sb	۱۹۸۶
Ca	۱۰/۲۲	Cd	۴۶	Sr	۱۱۶
Na	$< 0/1$	Cr	۴۸۵	Sc	۸
P	$< 0/07$	Cu	۱۲۸	V	۷۹
S	۶/۱۴	Y	۱۳	.	.

۳-۴-۷- آنالیز جذب اتمی - شعله‌ای نمونه محلول

آزمایش جذب اتمی شعله محلول برای تعیین میزان طلاي موجود در نمونه خاک توسط شرکت

ایمیدرو انجام شد، نتایج آنالیز در جدول ۳-۵ نشان ارائه شده است.

جدول ۳-۵: نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی - شعله‌ای نمونه محلول در خاک (ppm).

غلظت (ppm)	ترکیب
۱/۹۴	Au

۳-۵- واکنش شیمیایی کانی‌های سولفیدی با اکسنده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم

بعد از تمامی آنالیزهای گرفته شده، مطالعات کانی‌شناسی و مرور منابع نتیجه گرفته شد که از

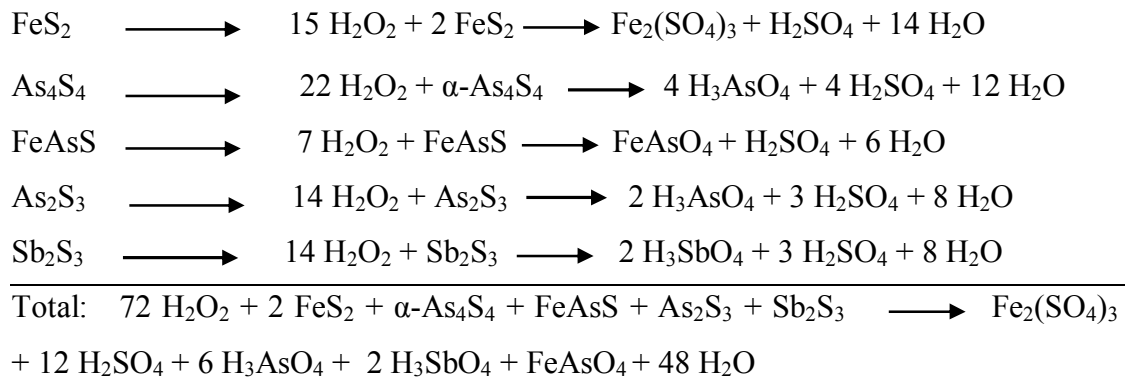
میان کانی‌های سولفیدی، کانی‌های پیریت، رآلگار، اورپیمنت، آرسنوپریت و استبینیت، ۹۰ درصد

کانی‌های سولفیدی موجود را تشکیل می‌دهند و طبق مطالعات گذشته این کانی‌های مصرف‌کننده

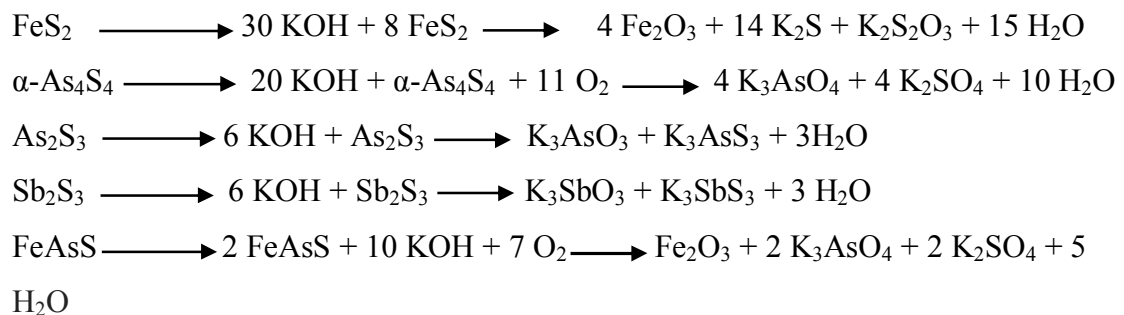
سیانید می‌باشند واکنش این کانی‌ها با پراکسید هیدروژن و هیدروکسید پتاسیم در ادامه فرآیند

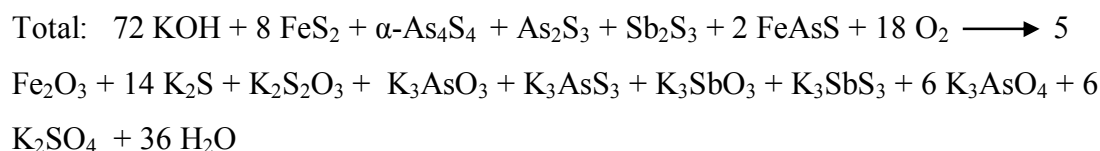
آورده شده است [۳۶].

واکنش کانی‌ها با هیدروژن پراکسید:



واکنش کانی‌ها با هیدروکسید پتاسیم:





همان‌طور که در واکنش هیدروژن پراکسید مشخص است بیشتر کانی‌های خورنده سیاند در مجاور هیدروژن پراکسید اکسیده شده و در نهایت به سولفات تبدیل می‌شوند، اما در واکنش هیدروکسید پتاسیم بیشتر این کانی‌ها به کمپلس تبدیل شده‌اند، در نتیجه پایداری خود را از دست داده و این حالت باعث می‌شود کانی‌ها مقدار کمی سیانید مصرف کنند. واکنش‌ها نشان می‌دهند که هیدروژن پراکسید اکسند بهتری نسبت به هیدروکسید پتاسیم می‌باشد زیرا هیدروکسید پتاسیم با کانی‌ها تشکیل کمپلکس می‌دهد و این امر خود می‌تواند فرآیند را با مشکل روبه‌رو سازد.

### ۳-۶- بررسی آزمایشگاهی

در این قسمت به بررسی فرآیند که شامل دو بخش اکسیداسیون و سیانوراسیون می‌باشد پرداخته شده است. با توجه به اینکه در کارخانه زرشوران از نمک طعام و آمونیاک بعنوان اکسند و آهک بعنوان تنظیم کننده pH استفاده می‌شود. در این تحقیق به بررسی و تأثیر اکسندهای جایگزین پرداخته شده است. هدف کلی از انجام کار ابتدا اکسیداسیون خوراک موجود با استفاده از اکسند جایگزین و سپس سیانوراسیون می‌باشد. در این فرآیند عوامل مهم بر اکسیداسیون شامل غلظت اکسیدکننده، pH، زمان و دما در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفته است. به همین منظور با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها مقدار بهینه هر پارامتر مشخص شد، و کارایی هرکدام از اکسندها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

### ۳-۶-۱- فرآیند اکسیداسیون

در این بخش فرآیند اکسیداسیون با استفاده از اکسندهای هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم (با هوادهی، بدون هوادهی در حضور کاتالیزگر و بدون کاتالیزگر) بررسی شده است. خاک مورد آزمایش که خردایش شده و دارای  $d_{80}=45$  میکرون می‌باشد را همگن‌سازی کرده و برای انجام

هرآزمایش از ۹۰ گرم خاک و ۲۱۰ میلی گرم آب، استفاده شده است. درصد جامد در تمامی آزمایش‌ها ۳۰ درصد در نظر گرفته شده است. برای تنظیم pH از هیدرواکسید سدیم ۱ مولار استفاده شده است. مدت زمان اکسیداسیون برای هرکدام از اکسندها متفاوت بوده و زمان بهینه به گونه‌ای تعیین شده که اکسندها بتواند به‌طور کامل با سولفیدها واکنش بدهد. همه آزمایش‌ها در بشرهای پلاستیکی در بسته، توسط همزن مکانیکی (جارتست) با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه انجام گرفته است. پس از اتمام فرآیند اکسیداسیون پالپ برای مرحله سیانوراسیون آماده شده است.

### ۳-۶-۲- سیانوراسیون

بعد از اتمام زمان اکسیداسیون و اندازه‌گیری pH، پالپ به بشرهای یک لیتری پلاستیکی که مجهز به سیستم هوادهی بودند انتقال یافته و مقدار ۰/۲۲ گرم سیانید سدیم به آن اضافه شده، سپس پالپ به مدت ۲۴ ساعت تحت اختلاط قرار داده شده است. بعد از زمان سیانوراسیون پالپ موجود را از کاغذ صافی گذرانده و برای تعیین مقدار طلای موجود در فاز محلول به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده شده است. با توجه به میزان حساسیت اکسندها و خطرناک بودن سیانید سدیم بعد از هر آزمایش تمامی ظروف با دقت کامل شستشو داده شده و فرآیند سیانوراسیون در زیر هود انجام شده، بازیابی نیز از رابطه ۳-۱ به دست آمده است.

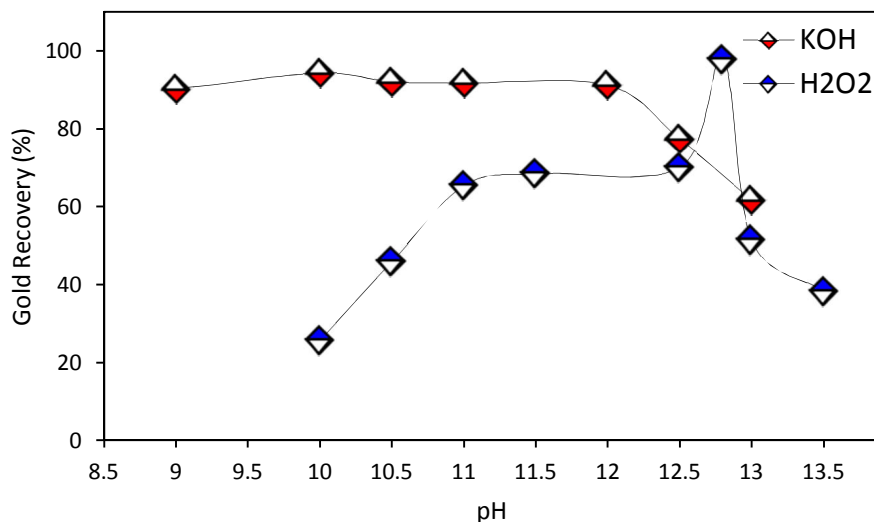
$$\text{بازیابی (\%)} = \frac{\text{مقدار فلز محلول}}{\text{مقدار فلز خوراک}} \times 100 \quad (1-3)$$

### ۳-۶-۳- بررسی تأثیر پارامتر pH

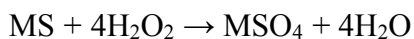
با توجه به بالا بودن درصد سولفیدها در نمونه کانسنگ، تنظیم و بررسی pH در طول آزمایش از اهمیت خاصی برخوردار است، زیرا شرایط قلیایی خود یک عامل برای اکسیداسیون می‌باشد و بعضی از کانی‌های (سولفیدی) در شرایط قلیایی به سمت اکسایش حرکت می‌کنند. به‌منظور مطالعه تأثیر این پارامتر بر روی اکسیداسیون سولفیدها در حضور اکسندهای مختلف، مقدار ۹-۱۴ pH در دمای



محیط بررسی شده، مقدار pH پالپ اولیه حدود ۸ بوده و دلیل این امر استفاده از آب شهری بوده است. بنابراین با استفاده از سود<sup>۱</sup> در غلظت‌های مختلف مقدار pH تنظیم شده است. شکل ۳-۶ تأثیر پارامتر pH بر میزان بازیابی طلا به وسیله اکسندهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶: تأثیر پارامتر pH بر میزان اکسیداسیون (سولفیدها) در حضور اکسندهای مختلف. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین و کم‌ترین مقدار اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی و در نتیجه بازیابی طلا در حضور هیدروژن پراکسید و هیدروکسیدپتاسیم به ترتیب مربوط به pH ۱۲/۸۰ و ۱۰ بوده است. در pH های قلیایی، مقدار تولید رادیکال‌های OH<sup>-</sup> افزایش می‌یابد، در نتیجه میزان اکسیداسیون افزایش می‌یابد. هیدروژن پراکسید به عنوان یک اکسنده مایع دارای پتانسیل استاندارد (E<sup>o</sup><sub>h</sub> = 1.8 V) بالاتر از O<sub>2</sub> (1.2 V) می‌باشد. طبق واکنش ۱ و ۲ هیدروژن پراکسید قادر به اکسید کردن سولفیدهای فلزی به اکسید یا سولفات در شرایط قلیایی می‌باشد [۳۳].



(۲)

همچنین در pH های بالاتر پراکسید هیدروژن به صورت HO<sub>2</sub><sup>-</sup> تجزیه می‌شود، که پایداری خوبی

<sup>۱</sup> Sodium Hydroxide

دارد، اما پتانسیل اکسیداسیون آن بسیار کمتر از حالت اولیه خود ( $H_2O_2$ ) است. به طور کلی، مقادیر pH بالاتر به دلیل این واقعیت است که اکسیداسیون فلزات دیگر بر اکسید شدن آهن ترجیح داده می‌شود.

پراکسید هیدروژن در pH های پایین باعث تشکیل فلزات به صورت کمپلکس شده و هیدروکسیدهای فلزی بسته به pH محلول، در pH مطلوب حدود ۹-۹/۵ رسوب می‌کنند. با این حال، فرآیند اکسیداسیون ممکن است به خوبی در سطح وسیعی از pH عمل کند.

با افزایش pH از ۱۰ تا ۱۳، اکسیداسیون در فرآیند هیدروکسید پتاسیم از ۹۴ به ۶۱ درصد کاهش یافته است. کارایی هیدروکسید پتاسیم در pH ۱۰ تا ۱۱ می‌باشد. در pH های خیلی قلیایی گاز  $H_2S$  آزاد می‌شود و این گاز بسیار خطرناک و سمی است.

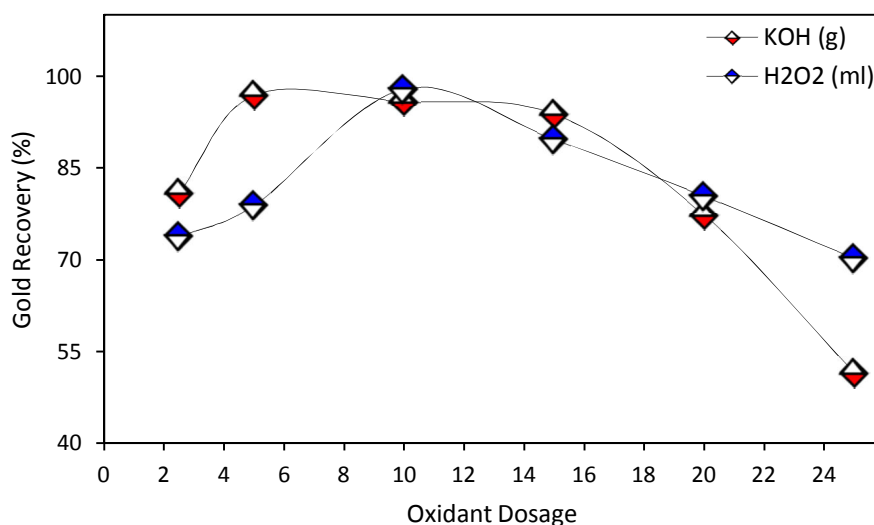
### ۳-۶-۴- بررسی پارامتر غلظت و زمان

تأثیر غلظت اکسنده و زمان واکنش بر میزان اکسیداسیون در حضور هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم تحت شرایط ذکر شده در جدول ۳-۶ آورده شده است.

جدول ۳-۶: مقدار اکسیدکننده‌های مختلف و بررسی زمان واکنش اکسیداسیون.

اکسیدکننده	مقدار اکسیدکننده	زمان واکنش (h)	pH (بهینه)
هیدروژن پراکسید	۲/۵-۲۵ (ml)	۶-۳۶	۱۲/۸۰
هیدروکسید پتاسیم	۲/۵-۲۵ (g)	۶-۳۶	۱۰

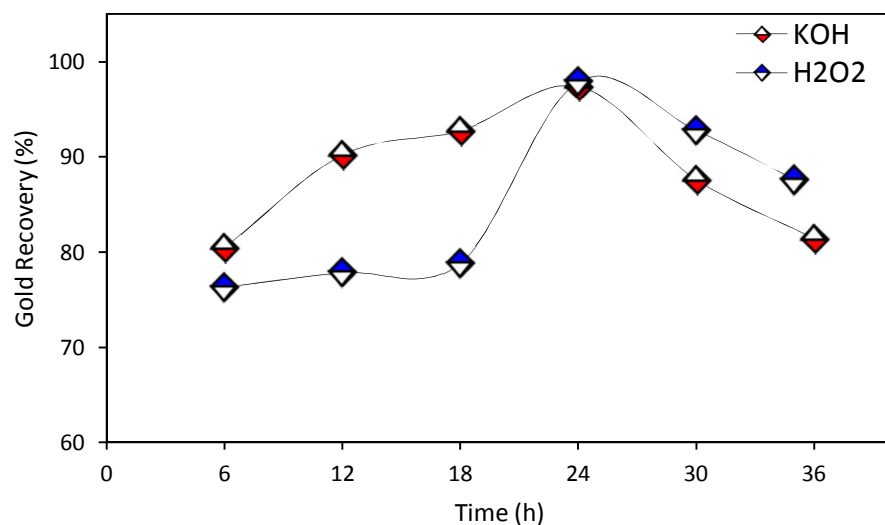
در ادامه تأثیر غلظت اکسیدکننده‌ها برای هر دو اکسیدکننده در pH بهینه آنها و غلظت‌های مختلف بررسی و در شکل ۳-۷ آورده شده است.



شکل ۳-۷: تأثیر غلظت اکسیدکننده‌های مختلف بر روی میزان اکسیداسیون و بازیابی طلا.

با توجه به شکل ۳-۷ مشخص است که در زمان ۲۴ ساعت و دمای محیط ۲۵ درجه سانتی‌گراد و میزان ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید، میزان اکسیداسیون بالا بوده و بازیابی طلا به ۹۷/۹۳ درصد رسیده است و همچنین برای هیدروکسید پتاسیم در شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۴ ساعت و میزان اکسنده ۵ گرم حداکثر بازیابی طلا به ۹۶/۹۰ درصد رسیده است. مصرف هیدروژن پراکسید بیشتر از هیدرو اکسید پتاسیم بوده، اما مقدار بازیابی بیشتری داشته است. دلیل این رفتار به واکنش‌پذیری بالای هیدروژن پراکسید برمی‌گردد. نتایج در هردو اکسنده نشان داده است که با افزایش میزان اکسیدکننده بازیابی کم می‌شود و این به دلیل ترکیب کانی‌شناسی بسیار متفاوت عناصر فراوان در نمونه خاک زرشوران می‌باشد که باعث تشکیل کمپلکس می‌شود و اجازه نمی‌دهد  $\text{NaCN}^-$  به خوبی عمل کند و سیانید به جای حل کردن طلا، درگیر واکنش با کمپلکس‌های تشکیل شده می‌شود. همان‌طور که واضح است، هیدروژن پراکسید خود یک اکسنده قوی برای تخریب سیانید می‌باشد و مقدار اضافی آن باعث عکس‌العمل منفی در جهت واکنش استخراج طلا شده و سیانید را به سیانات تبدیل می‌کند. لذا اشباع کردن محیط پالپ از هیدروژن پراکسید باعث می‌شود مقداری از آن در پالپ باقی بماند زیرا از غلظت ۱۰ میلی‌گرم به بعد دیگر کانی سولفیدی به آن صورت وجود ندارد تا هیدروژن پراکسید مصرف شود و اضافه آن باعث مصرف سیانید و کاهش بازیابی طلا می‌شود.

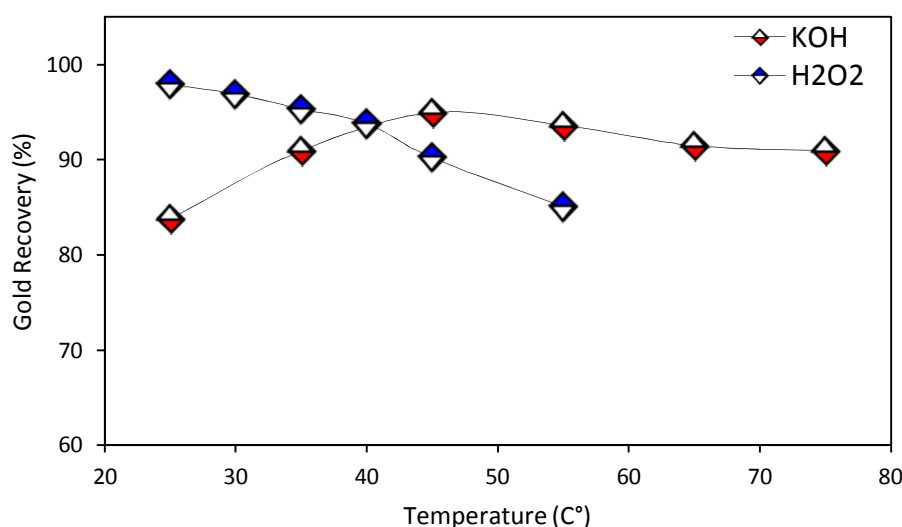
تأثیر زمان واکنش بر میزان اکسیداسیون سولفیدها در شکل ۳-۸ برای هر دو اکسنده هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم آورده شده است. با توجه به شکل ۳-۸ به وضوح می‌توان دریافت که اکسنده هیدروژن پراکسید با مقدار ۱۰ میلی‌لیتر در زمان ۲۴ ساعت بالاترین میزان اکسیداسیون را داشته است. همچنین هیدروکسید پتاسیم در زمان ۲۴ ساعت و مقدار ۵ گرم بهترین بازیابی را داشته است، در ۱۸ ساعت اولیه میزان اکسیداسیون اکسنده هیدروکسید پتاسیم بالاتر بود و این به دلیل قلیایی کردن محیط می‌باشد. همان‌طور که قبلاً گفته شد pH قلیایی خود باعث بالا رفتن سرعت اکسیداسیون می‌شود اما در زمان‌های بالاتر از ۱۸ ساعت، این هیدروژن پراکسید است که پایداری خود را حفظ کرده و توانسته است اکسیداسیون بیشتری را انجام دهد. در زمان‌های کم اکسندها زمان کافی برای واکنش باکتری‌ها را ندارند، بنابراین بازیابی کمتر می‌باشد.



شکل ۳-۸: بررسی تأثیر پارامتر زمان بر اکسیداسیون سولفیدها در حضور اکسندهای هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم.

۳-۶-۵- تأثیر پارامتر دما

تأثیر تغییر پارامتر دما بر فرآیند اکسیداسیون سولفیدها در حضور هیدروکسید پتاسیم و هیدروژن پراکسید، در دماهای ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد، و دور همزن ثابت مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۳-۹ ارائه شده است.



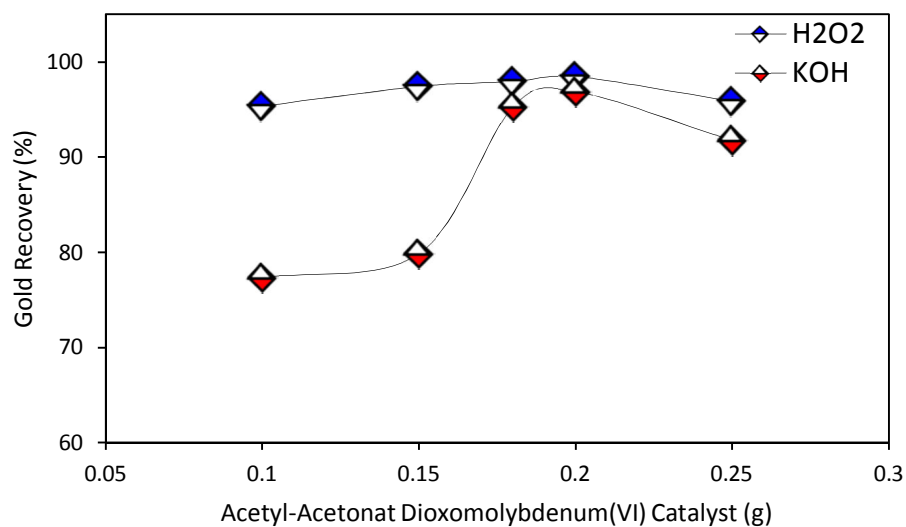
شکل ۳-۹: تأثیر پارامتر دما بر بازیابی طلا در حضور اکسید کننده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم.

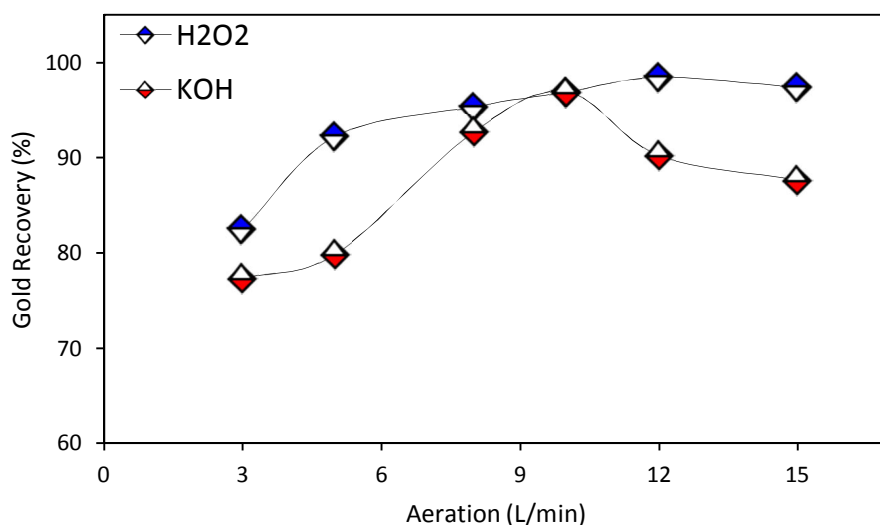
همانطور که در شکل دیده می‌شود بیشترین بازیابی برای هیدروکسید پتاسیم مربوط به دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما فعل و افعالات هیدروکسید پتاسیم بالا می‌رود و اکسیداسیون با سرعت بیشتری ادامه می‌یابد. در دمای ۴۰ درجه هیدروکسید پتاسیم باعث حذف کانی استینیت شده از این رو مقدار بازیابی در این دما تا ۹۶ درصد بالا رفته است. تحقیقات حاکی از آن است که استینیت مصرف کننده سیانید می‌باشد و حذف آن در این شرایط دمایی بهتر صورت گرفته است. همچنین بیشترین بازیابی هیدروژن پراکسید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد، افزایش دما بر کلریدهای قلیایی بیشترین تأثیر را دارد که شامل پیچیدگی خاصی است از سوی دیگر دماهای بالا باعث تخریب سیانید شده و منجر به تولید گاز سیانوژن کلرید می‌شود که به عنوان یک کاتالیزگر منجر به تولید یون  $Cl^-$  در محیط شده و در مرحله سیانوراسیون باعث تخریب بیشتر سیانید می‌شود و سیانید سدیم به جای اینکه صرف استخراج طلا شود در واکنش با  $Cl^-$  مصرف می‌شود.

### ۳-۶-۶- تأثیر حضور کاتالیزگر و هوادهی بر بازیابی طلا

تأثیر افزودن کاتالیزگر استون استونات دی‌اکسید مولیبدون و هوادهی بر اکسنددهای هیدروژن و

هیدروکسید پتاسیم، بر روی میزان اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی در شکل ۳-۱۰ آورده شده است. همانطور که در نمودار نمایان است، افزودن کاتالیزگر استیل استونات دی‌اکسید مولیبدون تأثیر بسیار مثبتی بر روی افزایش میزان اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی داشته است و می‌توان دریافت که این کاتالیزگر سرعت واکنش هیدروژن پراکسید را در زمان ابتدای فرآیند بسیار بالا می‌برد و همین امر باعث بالا رفتن بازیابی استخراج طلا تا ۹۸/۹۶ درصد و افزایش اکسیداسیون بالای سولفیدها شده است. و زمان فرآیند را از ۲۴ ساعت به ۲۰ ساعت کاهش داده است با یک بازیابی بالاتر نتایج نشان می‌دهد که کاتالیزگر تأثیر مثبتی بر روی کاهش زمان داشته است، در حضور کاتالیزگر نمودار بازیابی طلا دوباره به سقف می‌رسد و این به دلیل تبدیل شدن تمامی کانی‌های سولفیدی به اکسیدی یاسولفیت به سولفات می‌باشد میزان اضافه کردن کاتالیزگر نباید بیش از حد باشد، زیرا باعث افزایش پتانسیل محلول و باعث کاهش مصرف تیوسلفات و در نتیجه بی‌ثباتی بیشتر در مجموعه می‌شود.





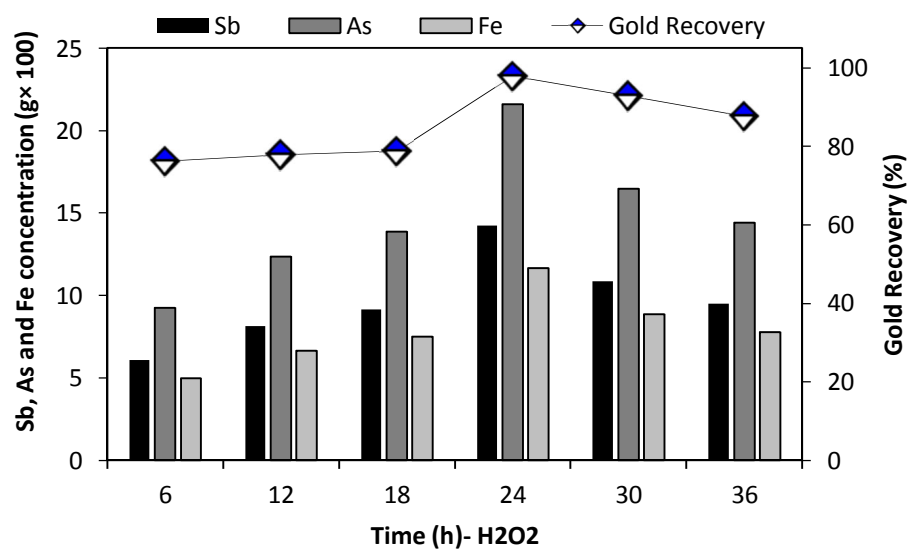
شکل ۳-۱۰: تأثیر استفاده از کاتالیزگر و اعمال هوادهی بر بازیابی طلا توسط اکسیدکننده‌ها هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم.

افزودن هوای فشرده همراه با  $H_2O_2$  شکل (۳-۱۰) تأثیر قابل توجهی بر روی اکسیداسیون سولفیدها دارد. نتایج نشان می‌دهد که افزودن هوا با یک سیستم هوادهی اکسیداسیون باعث افزایش نرخ اکسیداسیون می‌شود و بازیابی طلا ۱۱ درصد (۹۷ به ۹۸) افزایش یافته است، زیرا حضور اکسیژن باعث افزایش میزان برخورد کانی‌های سولفیدی با مواد اکسند در شرایط واکنش می‌شود و این امر سبب افزایش فرآیند اکسیداسیون می‌شود، بالا رفتن مقدار اکسیژن در محیط پالپ همراه با هیدروژن پراکسید می‌تواند مقدار مصرف هیدروژن پراکسید را کاهش دهد و این امر از لحاظ اقتصادی قابل بررسی است.

### ۳-۶-۷- اندازه‌گیری میزان عناصر آنتیموان، آرسنیک و آهن بعد از فرآیند اکسیداسیون

بعد از انجام فرآیند اکسیداسیون با اکسیدکننده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم در زمان (۶ - ۳۶)، نمونه‌ها برای برای آنالیز عناصر آرسنیک، آنتیموان و آهن به آزمایشگاه مرکز تحقیقات کرج فرستاده شد، نتایج آنالیز مربوط به غلظت این عناصر و ارتباط آن با میزان بازیابی طلا در مرحله بعد از سیانوراسیون در نمودار ۳-۱۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد، در زمان ۲۴ ساعت و جایی که راندمان بالای طلا وجود دارد، غلظت عناصر آرسنیک، آنتیموان و آهن داری

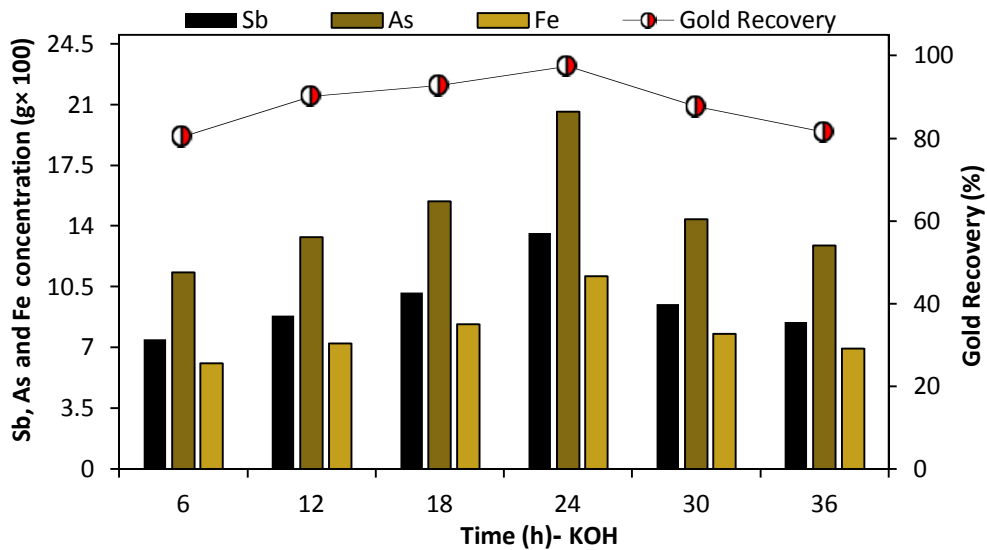
بیشترین مقدار است. در شکل ۳-۱۱ مشاهده می‌شود که میزان اکسیداسیون آرسنیک و آنتیموان بیشتر از آهن بوده هر چند از پنج کانی مصرف کننده سه کانی داری ترکیب آهن می‌باشند، اما میزان اکسیداسیون کانی استینیت بیشتر از آهن بوده، یعنی استینیت تمایل بیشتری به اکسید شدن دارد. در نهایت مقایسه پنج کانی مصرف کننده سیانید با اکسیدکننده به این صورت است، که کانی-های آرسنیک‌دار بیشتر از کانی آنتیموان و آهن اکسیده می‌شوند. نتایج در شکل ۳-۱۱ برای هر دو اکسند به ترتیب آورده شده است.



شکل ۳-۱۱: میزان غلظت عناصر آنتیموان، آرسنیک و آهن بعد از فرآیند اکسیداسیون و ارتباط آن با بازیابی طلا در زمان‌های مختلف.



ادامه شکل ۳-۱۱.



۳-۶-۸- انرژی فعال سازی فرآیند اکسیداسیون هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم

انرژی فعال سازی واکنش، مقدار انرژی مورد نیاز برای شروع واکنش است. در واکنش‌های که سرعت پایین دارند، مولکول‌ها در یک سیستم در هنگام برخورد به اندازه کافی سریع نیستند و این برخوردها یک واکنش را تولید نمی‌کند. در واکنش‌های سریع بیشتر برخوردها باعث ایجاد واکنش می‌شوند برای یک واکنش ثابت نرخ  $K$ ، به دمای سیستم بستگی دارد و با معادله آرنیوس بیان می‌گردد [۳۷].

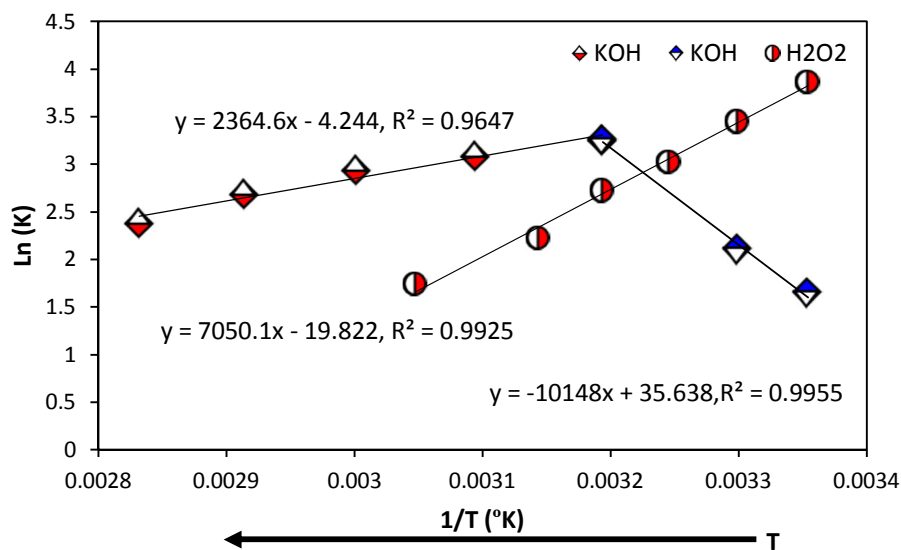
$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (۲-۳)$$

به صورت تجربی مشخص شده که برای بیش تر واکنش‌ها نمودار  $\ln K$  بر حسب  $1/T$  خطی است به همین منظور دو پارامتر معرفی می‌شوند که یکی عرض از مبدا ( $\ln A$ ) و دیگری شیب خط ( $E_a/R$ ) را نشان می‌دهد. با وارد کردن این دو پارامتر معادله خطی آرنیوس به صورت معادله ۲-۳ نوشته می‌شود.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (۳-۳)$$

که  $R$  ثابت ایده‌ال گازها ( $8.314 \text{ kJ/mol}$ )،  $T$  دمای مطلق بر حسب کلونین پارامتر  $A$  یک ثابت که

متناظر با عرض از مبدا خط است و عامل پیش نمایی یا عامل فرکانس نامیده می‌شود و پارامتر  $E_a$  بر حسب (kJ/mol) که از شیب خط ( $E_a/R$ ) به دست می‌آید انرژی فعال‌سازی نامیده می‌شود. نمودارهای معادله آرنیوس الزاما یک خط راست نیست و می‌تواند انرژی فعال‌سازی را محاسبه کند. شکل ۱۲-۳ نشان دهنده نمودار  $\ln(K)$  در مقابل  $1/T$  در حضور اکسندهای مختلف است و برای تعیین انرژی فعال‌سازی از آن استفاده می‌شود.



شکل ۱۲-۳: نمودار  $\ln(k)$  در مقابل  $1/T$  برای محاسبه انرژی فعال‌سازی فرآیند اکسیداسیون توسط اکسندهای هیدروژن پراکسید و هیدرواکسیدپتاسیم.

با توجه به شکل ۱۲-۳ انرژی فعال‌سازی از روی شیب نمودار تعیین می‌شود و به این معنی است که هر چه انرژی فعال‌سازی بیشتر باشد، در این صورت وابستگی دمایی ثابت سرعت شدیدتر است (شیب بیشتری دارد) انرژی فعال‌سازی بالا به این معنی است که ثابت سرعت شدیداً به دما وابسته است اگر برای یک واکنش انرژی فعال‌سازی صفر باشد سرعت آن مستقل از دماست. در برخی از موارد انرژی فعال‌سازی منفی است که نشان می‌دهد سرعت با افزایش دما کاهش می‌یابد. که نشان می‌دهد واکنش دارای مکانیسم پیچیده‌ای است. واکنشی که انرژی فعال‌سازی زیادی دارد به دلیل اینکه فقط کسر کوچکی از مولکول‌ها با انرژی کافی برای رسیدن به حالت انتقال مواجه هستند، کند است. سرعت واکنش با افزایش دما افزایش می‌یابد. زیرا انرژی جنبشی مولکول‌ها با افزایش دما

افزایش می‌یابد برخورد های مولکولی بیشتر با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی فعال سازی رخ می‌دهد. با افزایش دما، مولکول‌ها سریعتر حرکت می‌کنند و فرکانس برخورد افزایش می‌یابد که توسط سامی و مارزین<sup>۱</sup> (۲۰۱۶) تایید شده است. انرژی فعال سازی اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی در حضور اکسیدکننده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم در جدول ۳-۷ ارائه شده است.

جدول ۳-۷ مقدار انرژی فعال سازی اکسید کننده‌های مختلف.

R2	Ea (Kj/mol)	اکسید کننده
۰/۹۹۲۵	-۵۸/۶۱	هیدروژن پراکسید
۰/۹۹۶	-۱۹/۶۵	هیدروکسید پتاسیم Eq <sub>1</sub>
۰/۹۶۶	۸۴/۳۷	هیدروکسید پتاسیم Eq <sub>2</sub>

با توجه به جدول ۳-۷ بیشترین انرژی فعال سازی مربوط به هیدروکسید پتاسیم (Eq<sub>2</sub>) است و این بیانگر آن است که هیدروکسید پتاسیم وابستگی دمایی بیشتری دارد و سرعت واکنش شدید به دما بستگی دارد و افزایش دما باعث می‌شود نرخ واکنش افزایش یابد. در نتیجه برخورد مولکول‌ها بیشتر شده و اکسندگی می‌تواند فعالیت بیشتری داشته باشد.

### ۳-۶-۹- مدل سازی سنتیک فرآیند

بعد از انجام مراحل اکسیداسیون و سیانوراسیون پالپ موجود از صافی گذرانده شد. سپس مقداری از محلول آن برای اندازه‌گیری مقدار سولفات به یک فالكون انتقال داده شد و بعد از اضافه نمودن کلرید باریم ۱ مولار، فالكون به مدت مشخص در دستگاه سانتیفریوژ با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد، سپس فالكون را خارج کرده و مقدار رسوب موجود وزن شد. این مقدار رسوب مقدار سولفات موجود در محلول می‌باشد که مقدار آن برابر با مقدار گوگردی می‌باشد که از فاز جامد خارج شده و به سولفات تبدیل شده است. بر اساس مقدار گوگرد کل سهم گوگرد هر کانی به دست آورده شده و طبق محاسبات گوگرد سنتیک فرآیند به دست آورده شده است.

S' Sami and Murzin., 2016

سنتیک شیمیای به عنوان شاخه‌ای از شیمی فیزیک در دهه ۱۸۸۰ با کارهای منحصر به فرد هارکوت و اسون ظهور پیدا کرد. آنها نشان دادند محتوای مواد جامد در یک محلول به طور معکوس متناسب با زمان انحلال است. سینتیک شیمیایی بیانگر نظم مربوط به سرعت واکنش‌های شیمیایی است و اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی و کاملاً تجربی سرعت را در سیستم‌های نیمه پیوسته و یا راکتورهای پیوسته تعیین می‌کند. سرعت یک واکنش شیمیایی تغییر غلظت واکنش دهنده یا محصول در واحد زمان است. این میزان سرعت واکنش بستگی به غلظت واکنش دهنده دارد، زیرا زمانی که غلظت واکنش دهنده افزایش می‌یابد احتمال برخورد مولکول‌ها بیشتر می‌شود. سرعت یا نرخ واکنش که در آن واکنش اتفاق می‌افتد به صورت ریاضی تعریف می‌شود و قانون نرخ واکنش نامیده می‌شود. برای یک واکنش کلی معادله ۳-۴ بیان کننده سرعت واکنش است [۳۸].

$$V = K[A]^n \quad (۴-۳)$$

که در آن  $[A]$  غلظت واکنش دهنده‌ها و  $k$  ثابت نرخ واکنش می‌باشد که  $n$  مرتبه واکنش که می‌تواند صفر، یک، دو و... باشد و بستگی به نوع واکنش و رفتار آن دارد. گاهی ضرایب واکنش دهنده‌ها برابر با مرتبه واکنش دهنده‌ها است. با این حال نباید همیشه انتظار داشت ضرایب استوکیومتری با مرتبه واکنش برابر باشد و بستگی به نوع واکنش، شرایط آزمایش و مکانیزم آن دارد. به دست آوردن معادله سینتیکی و نرخ واکنش یک کار کاملاً تجربی است و نتایج از داده‌های تجربی در آزمایشگاه به دست می‌آید [۳۹]. در این تحقیق سینتیک فرآیند اکسیداسیون توسط هر دو اکسنده محاسبه شده است. برا اساس مدل ارائه شده توسط لوینچفیل<sup>۱</sup> می‌توان سینتیک فرآیند اکسیداسیون را بصورت مدل مغزه انقباضی یا مدل هسته کوچک شونده<sup>۲</sup> در نظر گرفت.

فرضیات این مدل به شرح ذیل است:

❖ ذرات جامد عموماً کروی شکل هستند.

<sup>۱</sup>Levenspiel, 1972

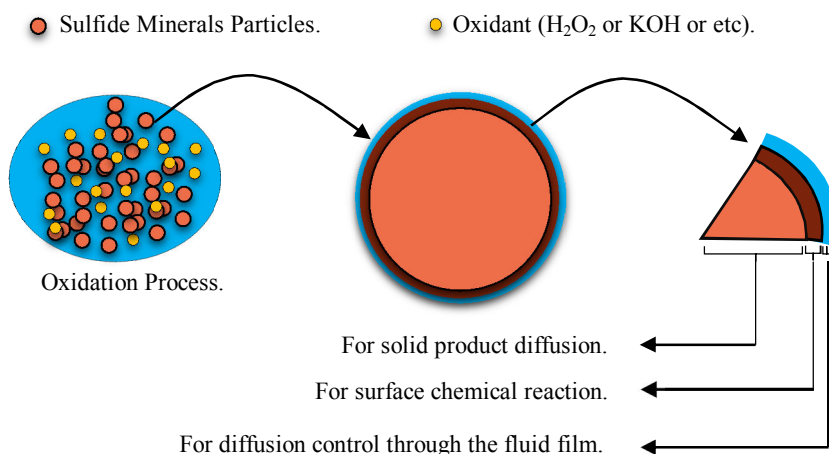
<sup>۲</sup> Shrinking-Core Model

❖ فرآیند اکسایش در ذرات توسط دو عامل سینتیک واکنش سطحی<sup>۱</sup> و نفوذ ماده اکسید کننده<sup>۲</sup> به داخل ذرات کنترل می‌گردد.

❖ ذرات کانی باید یکنواخت پخش شده باشند (نمونه همگن باشد).

❖ ذرات جامد توسط لایه بسیار نازکی از آب احاطه شده باشد.

مراحل اصلی اکسید شدن یک ذره کروی با استفاده از مدل لوینچفیل در شکل ۳-۱۳ به ترتیب آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، ماده اکسیدکننده در مرحله اول با ذرات معلق در فیلم مایع واکنش می‌دهد. مرحله بعد اکسید کننده با سطح کانی واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی می‌دهد، در مرحله آخر اکسیدکننده باعث تخریب و اکسید شدن بخش مرکزی و هسته اصلی کانی می‌شود.



شکل ۳-۱۳: نحوه اکسید شدن یک کانی سولفیدی با ماده اکسید کننده [۴۰].

چنین فرآیندی به سه صورت قابل بیان است [۴۱].

۱- مولفه‌ای نفوذ در غشای آب از رابطه ۳-۵ به دست می‌آید:

$$1 - (1 - x)^{2/3} = k \times t \quad (۳-۵)$$

۲- مولفه‌ای واکنش شیمیایی بین ذره و عامل اکسیداسیون به صورت سطحی که از معادله ۳-۶

<sup>۱</sup> Surface Reaction Kinetics

<sup>۲</sup> Rate of Oxidant Diffusion

به دست می آید:

$$1-(1-x)^{1/3}=k \times t \quad (6-3)$$

۳- نفوذ به داخل بخش جامد و درونی تر ذره که از معادله ۳-۷ به دست می آید.

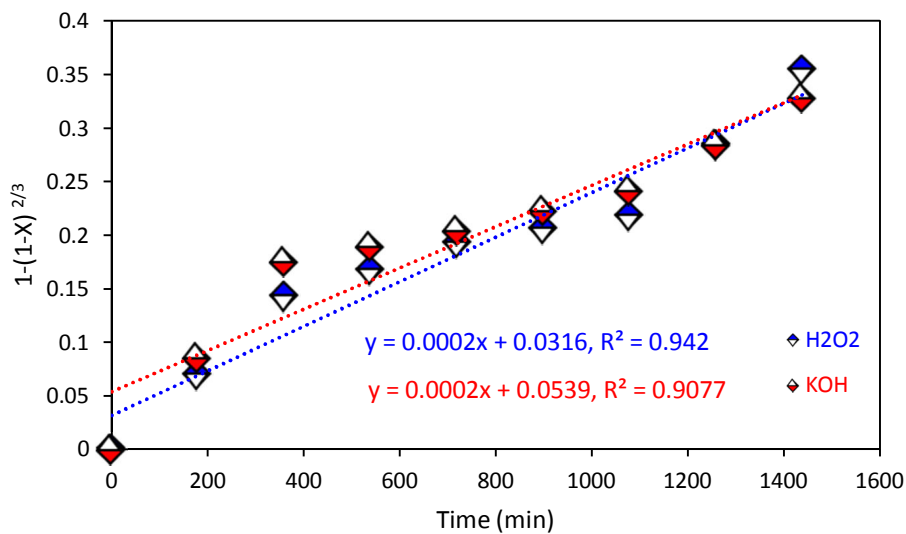
$$1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)=k \times t \quad (7-3)$$

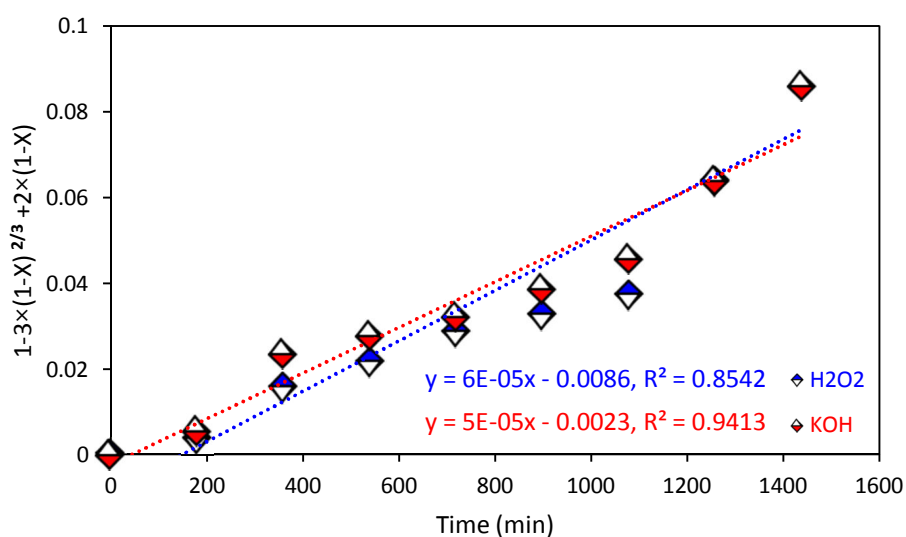
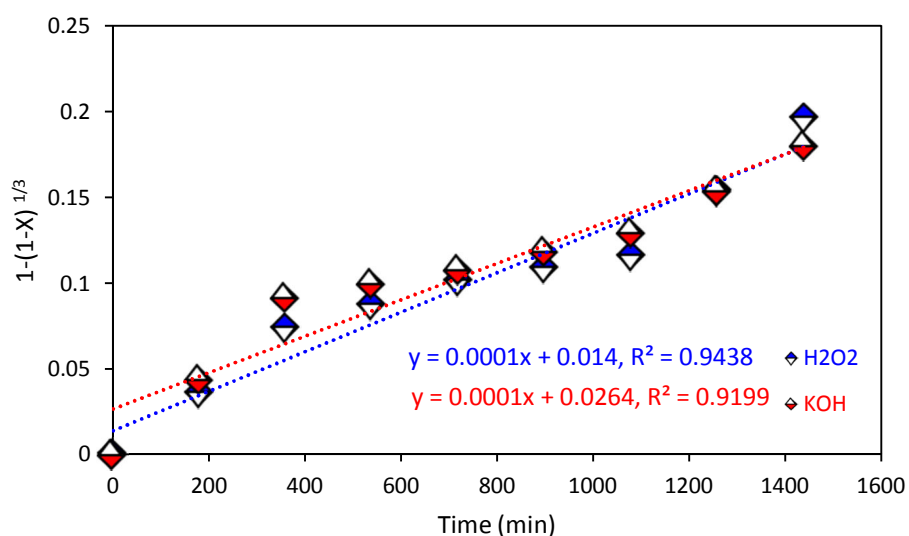
که  $x$  درصد گوگرد آزاد شده بر حسب درصد و  $k$  ثابت نرخ ظاهری بر حسب  $1/\text{min}$  می باشد. شکل

۳-۱۴ نمودارهای مربوط به سینتیک اکسیداسیون کانی های سولفیدی در حضور اکسنده هیدروژن

پراکسید و هیدروکسید پتاسیم ارائه شده است. این نمودارها با توجه به معادلات حاکم بر مدل

لوینچفیل و نوع فرآیند حاکم بر اکسیداسیون رسم شده است.





شکل ۳-۱۴: نمودارهای مدل مغزه انقباضی در مقابل زمان اکسیداسیون.

با توجه به شکل ۳-۱۴، ثابت سینتیک و ضریب برازش فرآیند اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی

توسط اکسید کننده‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم در جدول ۳-۸ آورده شده است.

جدول ۳-۸: ثابت نرخ (k) اکسنددهای مختلف.

نفوذ درغشای آب		واکنش شیمیایی بین ذره و عامل اکسیداسیون		نفوذ در بخش جامد و درونی تر		اکسید کننده‌ها
K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	
۰/۰۰۰۲	۰/۹۴۲	۰/۰۰۰۱	۰/۹۴۳۸	۰/۰۰۰۰۶	۰/۸۵۴۲	هیدروژن پراکسید
۰/۰۰۰۲	۰/۹۰۷	۰/۰۰۰۱	۰/۹۱۹۹	۰/۰۰۰۰۵	۰/۹۴۱۳	هیدروکسید پتاسیم

بر اساس جدول ۸-۳ و شکل ۳-۱۴، سینتیک فرآیند اکسیداسیون توسط هیدروژن پراکسید از معادله ۸-۳ پیروی می‌کند. همچنین اکسنده هیدروکسید پتاسیم به دلیل داشتن روند دوگانه در فرآیند اکسیداسیون بصورت تابعی از تغییرات دما، از معادله ۳-۹ برای دماهای  $T \geq 40$  و معادله ۳-۱۰ برای دماهای  $T \leq 40$  پیروی می‌کند.

$$1-(1-x)^{1/3} = 1.014 \times e^{-58.61/8.314 \times T} \times t \quad (۸-۳)$$

$$1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x) = 1.002 \times e^{-19.65/8.314 \times T} \times t \quad (۹-۳)$$

$$1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x) = 1.002 \times e^{84.37/8.314 \times T} \times t \quad (۱۰-۳)$$

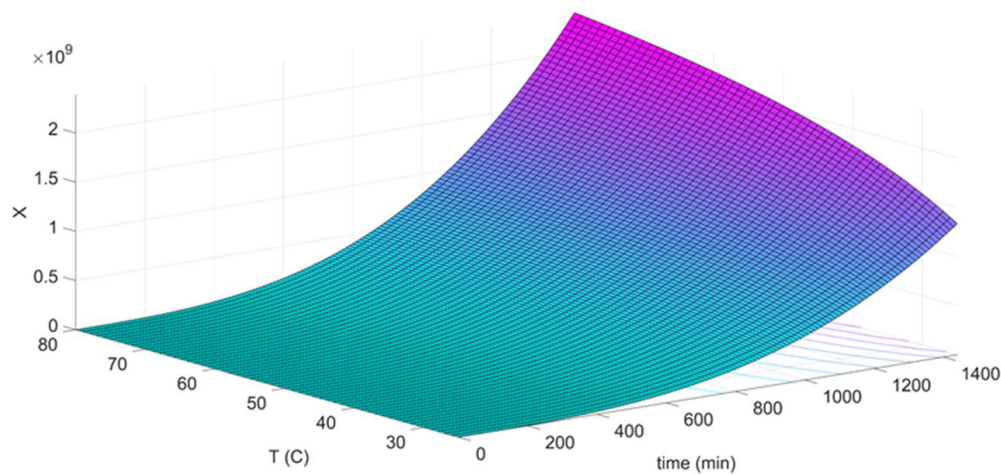
همان‌طور که قبلاً گفته شد،  $T$  دما،  $t$  زمان و  $x$  کسر مولی سولفور تولید شده می‌باشد. سینتیک اکسیداسیون نقش مهمی در بررسی اکسیده شدن کانی‌های سولفیدی طلا دار دارد. می‌توان با استفاده از مطالعات سینتیکی، واکنش اکسیداسیون را از زمانی که اکسنده وارد واکنش می‌شود مورد بررسی قرار داد، که شامل برخورد اکسنده با سطح ذرات در فیلم مایع و سپس واکنش با سطح کانی و در نهایت با مرکز کانی می‌باشد. آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه و مدت زمان‌های مختلف و مقدار اکسنده بهینه انجام شده است. از روی نمودارهای سینتیکی مقدار شیب  $R^2$  و از روی شیب نمودار مقدار نرخ واکنش  $K$  به دست آورده شده و همان‌طور که مشخص است بیشترین مقدار  $R^2$  برای نفوذ درغشای آب و واکنش شیمیایی بین ذره و عامل اکسیداسیون به دست آمده است. از سوی دیگر باتوجه به اختلافات کوچک بین غشای مایع و واکنش شیمیایی سطح بین این دو مدل تفاوت وجود دارد. علاوه بر این، در فرآیند اکسیداسیون، نسبت انحلال به طور مستقیم به انرژی فعال‌سازی بستگی دارد که طبق معادله ۳-۱ محاسبه می‌شود و در جدول ۳-۷ آورده شده است.

۳-۶-۱۰- تخمین مقدار کسر مولی سولفور به‌صورت تابعی از زمان و دما برای اکسنده هیدروژن پراکسید.

با استفاده از معادله سینتیک ۳-۸ نمودار سه بعدی در نرم افزار Matlab مطلب رسم شد و در



شکل ۳-۱۵ آورده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش زمان و دما محیط، میزان اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی افزایش یافته است و از زمان‌های ۱۲۰۰ دقیقه به بعد بیشترین مقدار اکسیداسیون رخ داده و گوگرد بیشتری به صورت گونه سولفات در محیط تشکیل می‌شود. همان‌طور که قبلاً ذکر شد با افزایش دما جنب‌جوش مولکول‌ها افزایش می‌یابد و باعث افزایش فعل انفجالات اکسیدکننده هیدروژن پراکسید می‌شود و باعث افزایش تعداد برخوردهای بین مولکولی با سطح کانی شده در نهایت اکسیداسیون افزایش می‌یابد. همان‌طور که از شکل ۳-۱۵ مشاهده می‌شود در زمان‌های کمتر از ۶۰۰ دقیقه شیب تغییرات سه بعدی کسر مولی گوگرد تولید شده، به صورت تابعی از زمان و دما پایین می‌باشد. ولی از زمان ۶۰۰ دقیقه به بعد نفوذ اکسیدکننده هیدروژن پراکسید به ذرات کانی‌های سولفیدی موجود، نرخ تولید کسر مولی گوگرد با شیب بسیار بیشتری ادامه می‌یابد.



شکل ۳-۱۵: تغییرات کسر مولی گوگرد تولید شده به صورت سولفات، و تابعی از زمان و دمای واکنش.



## فصل ۴

### نتیجه‌گیری، جمع‌بندی و پیشنهادها

خوراک روزانه کارخانه طلای زرشوران ۲۰۰۰ تن می‌باشد و این خوراک بسته به تیپ کانساری معدن دارای مقدارهای مختلف سولفور می‌باشد. که بسته به درصد کانی‌های سولفیدی مقدار مصرف مواد اکسندة افزایش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً گفته شد، کارخانه با روش قلیایی کار می‌کند و این روش دارای مقدار بازیابی کمتری می‌باشد لذا مقداری از طلای موجود وارد سد باطله می‌شود بنابراین با کم شدن کانسارهای طلا دار و افزایش تقاضا برای این فلز تلاش برای بهینه کردن مدار کارخانه امری ضروری می‌باشد. به همین منظور از اکسندة‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم که کارایی بالاتری داشته‌اند استفاده شده است.

#### ۴-۲- نتایج حاصل از اکسیداسیون

تأثیر پارامترهای pH، زمان، غلظت اکسندة، دما و هوادهی در فرآیند اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی با استفاده از اکسندة‌های هیدروژن پراکسید و هیدروکسید پتاسیم بررسی شد، و نتایج حاصل به‌صورت زیر می‌باشد:

- اکسیداسیون در pHهای قلیایی مورد بررسی قرار گرفت زیرا کانی‌های سولفیدی در pHهای بالا به‌صورت سولفات در می‌آیند و یا تشکیل کمپلکس می‌دهند، که این کمپلکس میزان کمتری سیانید مصرف می‌کند از این رو میزان سیانید سدیم کمتری مصرف می‌گردد. بهترین pH برای هیدروژن پراکسید ۱۲/۸۰ و برای هیدروکسید پتاسیم ۱۰ است.
- زمان تأثیر به‌سزایی در میزان اکسیداسیون دارد، بخصوص زمانی که کاتالیزگر وجود ندارد به دلیل کاهش سرعت واکنش (حدود ۲۴ ساعت)، نیاز است که اکسندةها بیشترین بازیابی را داشته باشند، و بتوانند به‌طور کامل کانی‌ها را اکسیده کنند.
- غلظت اکسیدکننده بر میزان اکسیداسیون تأثیر فراوانی دارد، و افزایش آن باعث افزایش اکسیداسیون می‌شود. البته افزایش مقدار آن تا یک حد بهینه می‌باشد و اشباع محیط از اکسندة باعث کاهش بازیابی استخراج طلا می‌شود زیرا مقدار اضافه هیدروژن پراکسید در

محیط باعث مصرف سیانید سدیم می‌گردد.

- افزایش دما باعث افزایش اکسیداسیون می‌شود زیرا زمانی که دما افزایش می‌یابد جنب و جوش مولکول‌ها بیشتر می‌شود در نتیجه تعداد برخوردها زیاد شده و باعث اکسیداسیون بیشتری می‌شود اما افزایش بیش از حد آن باعث تولید گازهای سمی در محیط شده و باعث ایجاد خطرات زیست محیطی می‌شود.
- حضور کاتالیزگر نقش بسیار مهمی در سرعت واکنش داشته و استفاده از کاتالیزگر استیل استونات دی‌اکسید مولیبدون باعث کاهش ۴ ساعته عملیات اکسیداسیون شده است.
- محاسبه انرژی فعال‌سازی امر مهمی است، زیرا زمانی که انرژی فعال‌سازی یک واکنش کاهش می‌یابد به معنای افزایش شیب خط نمودار با افزایش دما است، لذا افزایش دما می‌تواند کمپلکس‌های ضعیف را بشکند و مصرف سیانید را کم می‌کند.
- طبق گزارشات معدن و مقایسه درصد بازیابی کارخانه با روش کار شده می‌توان شاهد افزایش بازیابی ۲۶/۹۶ درصدی با اکسنده هیدروژن پراکسید و افزایش بازیابی ۲۵/۷۵ درصدی برای هیدروکسیدپتاسیم بود. اما به دلیل محرمانه بودن اطلاعات کارخانه محاسبه اقتصادی این طرح امکان پذیر نبوده است. اما میزان هزینه‌های آزمایشگاهی هیدروکسیدپتاسیم از هیدروژن پراکسید بیشتر بوده است.
- بعد از بهینه‌سازی پارامترها میزان بازیابی هیدروژن پراکسید با هوادهی ۹۸/۹۵ درصد و میزان بازیابی هیدروکسید پتاسیم ۹۷/۹۴ درصد بوده است. غلظت هیدروژن پراکسید کمی بیشتر از هیدروکسید پتاسیم بوده، اما به دلیل بالا بودن بازیابی ۱ درصدی آن و پایین بودن هزینه‌های هیدروژن پراکسید حائز اهمیت نمی‌باشد.

#### ۳-۴- جمع بندی

با توجه به کارهای انجام شده در سطح آزمایشگاهی، می‌توان نتیجه گرفت که در بخش اکسیداسیون استفاده از اکسنده هیدروژن پراکسید مفید می‌باشد، زیرا داری هزینه‌های کمتر و میزان بازیابی بیشتری نسبت به هیدروکسید پتاسیم می‌باشد. استفاده از هیدروکسید پتاسیم توصیه نمی‌شود زیرا این اکسنده گاز سمی  $H_2S$  تولید می‌کند و باعث ایجاد خوردگی در فلزات و خطرات زیست محیطی زیادی می‌شود.

#### ۴-۴- پیشنهادها

۱. استفاده از کاتالیزگرهای دیگر همراه با هیدروژن پراکسید به منظور کم کردن زمان اکسیداسیون.
۲. استفاده از اکسنده هیدروژن پراکسید در مدار کارخانه طلای زرشوران.
۳. مدل سازی عددی فرآیند اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی و آنالیز حساسیت پارامترهای حاکم بر مدل (برای پژوهش‌های آتی).

## منابع

- [1] M. H. Morcali, B. Zeytuncu, E. Ozlem, and S. Aktas, "Studies of Gold Adsorption from Chloride Media," *Mater. Res.*, vol. 18, no. 3, pp. 660–667, 2015.
- [2] F. Habashi. Gold—An historical introduction. In *Gold Ore Processing* (Second Edition) 2016 (pp. 1-20).
- [3] E. Yanuar, "Leaching and Adsorption of Gold from Lape-Sumbawa Rocks (Indonesia) by Hypochlorite-Chloride," *Procedia Chem.*, vol. 17, pp. 59–65, 2015.
- [4] B. Sayiner and N. Acarkan, "Effect of silver, nickel and copper cyanides on gold adsorption on activated carbon in cyanide leach solutions," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 50, 2014.
- [5] P. Navarro, C. Vargas, M. Alonso, and F. J. Alguacil, "The adsorption of gold on activated carbon from thiosulfate-ammoniacal solutions," *Gold Bull.*, vol. 39, no. 3, pp. 93–97, 2006.
- [6] F. Xie and D. B. Dreisinger, "Use of ferricyanide for gold and silver cyanidation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, no. 3, pp. 714–718, 2009.
- [7] H. Mahmoodian *et al.*, "Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA–chitosan-MWCNT nano-composite," *J. Mol. Liq.*, vol. 202, pp. 189–198, 2015.
- [8] A. Azizi and R. Ghaedrahmati, "Optimizing and evaluating the operational factors affecting the cyanide leaching circuit of the Aghdareh gold processing plant using a CCD model," *Proc. R. Soc. A*, vol. 471, no. 2184, p. 20150681, 2015.
- [9] La Brooy, S. R., H. G. Linge, and G. S. Walker. "Review of gold extraction from ores." *Minerals Engineering* 7.10 (1994): 1213-1241." .
- [10] J. Marsden and I. House, *The chemistry of gold extraction*. SME, 2006.
- [11] J. M. Y. I. House and J. Marsden, "The chemistry of gold extraction." Ellis Horwood, London, United Kingdom, 1992.
- [12] A. O. Filmer, "The dissolution of gold from roasted pyrite concentrates," *J. South. African Inst. Min. Metall.*, vol. 82, no. 3, pp. 90–94, 1982.
- [13] I. J. Muir, G. M. Bancroft, W. Shotyk, and H. W. Nesbitt, "A SIMS and XPS study of dissolving plagioclase," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 54, no. 8, pp. 2247–2256, 1990.
- [14] X. Zhang, C. Sun, Y. Xing, J. Kou, and M. Su, "Thermal decomposition behavior of pyrite in a microwave field and feasibility of gold leaching with generated elemental sulfur from the decomposition of gold-bearing sulfides," *Hydrometallurgy*, vol. 180, pp. 210–220, 2018.
- [15] R. Dunne, W. P. Staunton, and K. Afewu, "A historical review of the treatment of pregrobbing gold ores-What has worked and changed," in *Proceedings of World Gold Conference*, 2013, pp. 99–110.
- [16] H. Ciftci and A. Akcil, "Effect of biooxidation conditions on cyanide consumption and gold recovery from a refractory gold concentrate," *Hydrometallurgy*, vol. 104, no. 2, pp. 142–149, 2010.
- [17] J. Y. Baron, Y. Choi, and M. Jeffrey, "Double-refractory carbonaceous sulfidic

- gold ores,” in *Gold Ore Processing (Second Edition)*, Elsevier, 2016, pp. 909–918.
- [18] O. Celep, A. D. Bas, E. Y. Yazici, İ. Alp, and H. Deveci, “Improvement of silver extraction by ultrafine grinding prior to cyanide leaching of the plant tailings of a refractory silver ore,” *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 36, no. 4, pp. 227–236, 2015.
- [19] C. Anderson *et al.*, “Fundamentals and applications of alkaline sulfide leaching and recovery of gold,” in *CIM Gold Symposium, Calgary, Alberta, 2005*, pp. 145–164.
- [20] S. N. Groudev, I. I. Spasova, V. I. Groudeva, and I. M. Ivanov, “p39.Heap Biooxidation - Bioleaching of a Refractory Gold Bearing Ore.pdf,” *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 19, no. 1, pp. 227–234, 1998.
- [21] V. F. Natal’ya, M. I. Muravyov, T. F. Kondrat’eva, N. V. Fomchenko, M. I. Muravyov, and T. F. Kondrat’eva, “Two-stage bacterial-chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates,” *Hydrometallurgy*, vol. 101, no. 1–2, pp. 28–34, 2010.
- [22] S. Faraz, D. Hossna, B. Rezgar, and Z. Piroz, “Improved recovery of a low-grade refractory gold ore using flotation–preoxidation–cyanidation methods,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 4, pp. 537–542, 2014.
- [23] M. Z. Mubarak, R. Winarko, S. K. Chaerun, I. N. Rizki, and Z. T. Ichlas, “Improving gold recovery from refractory gold ores through biooxidation using iron-sulfur-oxidizing/sulfur-oxidizing mixotrophic bacteria,” *Hydrometallurgy*, vol. 168, pp. 69–75, 2017.
- [24] N. Marchevsky, M. M. B. QUIROGA, A. Giaveno, and E. Donati, “Microbial oxidation of refractory gold sulfide concentrate by a native consortium,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 27, no. 5, pp. 1143–1149, 2017.
- [25] G. Wang, S. Xie, X. Liu, Y. Wu, Y. Liu, and T. Zeng, “Bio-oxidation of a high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate using a two-stage process,” *Miner. Eng.*, vol. 120, pp. 94–101, 2018.
- [26] A. G. Kholmogorov, O. N. Kononova, Y. S. Kononov, G. L. Pashkov, and L. L. Zhidkov, “Gold recovery from arsenopyrite refractory concentrates using hydrometallurgical technology,” *Miner. Process. Extr. Metall.*, vol. 114, no. 1, pp. 2–6, 2005.
- [27] D. Feng and J. S. J. Van Deventer, “Oxidative pre-treatment in thiosulphate leaching of sulphide gold ores,” vol. 94, no. 1–2, pp. 28–34, 2010.
- [28] J. A. Gonzalez-Anaya, F. Nava-Alonso, and E. T. Pecina-Treviño, “Use of Ozone for Gold Extraction from a Highly Refractory Concentrate,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 33, no. 1, pp. 42–49, 2011.
- [29] M. G. Hasab, F. Rashchi, and S. Raygan, “Chloride–hypochlorite oxidation and leaching of refractory sulfide gold concentrate,” *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 49, no. 1, pp. 61–70, 2013.
- [30] İ. Alp, O. Celep, D. Paktunç, and Y. Thibault, “Influence of potassium hydroxide pretreatment on the extraction of gold and silver from a refractory ore,” *Hydrometallurgy*, vol. 146, pp. 64–71, 2014.
- [31] M. Aazami, G. T. Lapidus, and A. Azadeh, “The effect of solution parameters on the thiosulfate leaching of Zarshouran refractory gold ore,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 131, pp. 43–50, 2014.
- [32] S. L. M. Espitia and G. T. Lapidus, “Pretreatment of a refractory arsenopyritic gold ore using hydroxyl ion,” *Hydrometallurgy*, vol. 153, pp. 106–113, 2015.



- [33] T. O. Nunan *et al.*, “Improvements in gold ore cyanidation by pre-oxidation with hydrogen peroxide,” *Miner. Eng.*, vol. 108, pp. 67–70, 2017.
- [34] L. Fu, L. Zhang, S. Wang, W. Cui, and J. Peng, “Synergistic extraction of gold from the refractory gold ore via ultrasound and chlorination-oxidation,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 37, pp. 471–477, 2017.
- [35] E. Mohammadi, M. Pourabdoli, M. Ghobeiti-Hasab, and A. Heidarpour, “Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 164, pp. 6–10, 2017.
- [36] C. Kresse, L. M. Lobato, S. G. Hagemann, and R. C. F. e Silva, “Sulfur isotope and metal variations in sulfides in the BIF-hosted orogenic Cuiabá gold deposit, Brazil: Implications for the hydrothermal fluid evolution,” *Ore Geol. Rev.*, vol. 98, pp. 1–27, 2018.
- [37] D. Cosano, C. Esquinas, C. Jiménez-Sanchidrián, and J. R. Ruiz, “Use of Raman spectroscopy to assess the efficiency of MgAl mixed oxides in removing cyanide from aqueous solutions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, pp. 428–433, 2016.
- [38] R. Ibarz, A. Garvín, and A. Ibarz, “Kinetic and thermodynamic study of the photochemical degradation of patulin,” *Food Res. Int.*, vol. 99, pp. 348–354, 2017.
- [39] L. A. C. Teixeira, J. P. M. Andia, L. Yokoyama, F. V. da Fonseca Araújo, and C. M. Sarmiento, “Oxidation of cyanide in effluents by Caro’s Acid,” *Miner. Eng.*, vol. 45, pp. 81–87, 2013.
- [40] N. Karastelev, “Modeling of high pressure pretreatment process for gold leaching.” 2013.
- [41] Liu, L. J., Hao, D. U., Zhang, Y., Zheng, S. L., & Zhang, Y. (2017). Leaching of chromite ore in concentrated KOH by catalytic oxidation using CuO as catalyst. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(4), 891-900.



## Abstract

In this Thesis the potential of alternative oxidants for oxidation of refractory gold ore with emphasis on process mechanism was investigated, case study Zar-Shooran Gold Mine. The recovery of gold in Zar-Shooran Gold plant is done with ammonia and lime-based salt for oxidation, but gold recovery is low. Therefore, hydrogen peroxide and potassium hydroxide oxidants were used to sulfide minerals oxidizing. Hydrogen peroxide and potassium hydroxide oxidants were used for oxidation the refractory gold ore with aeration, without aeration, without catalyst and with Acetyl Acetonat Dioxide Molybdenum catalyst. Firstly, mineralogical studies consist of glue sections, EPMA, XRD, XRF, and ICP of Zar-Shooran gold ore were carried out. Thus, the main minerals that have reaction and consumed cyanide were determined and Pyrite, Realgar, Orpiment, Arsenopyrite and Stibnite minerals were characterized. Then, the effect of pH, oxidizing agent dosage, temperature, reaction time and aeration rate parameters on the rate of oxidation of five sulfide minerals was investigated. The optimum pH for hydrogen peroxide and potassium hydroxide was obtained at 12.80 and 10, respectively. After optimizing the parameters, the highest recovery rate of hydrogen peroxide with aeration was obtained 98.86%. Finally, the kinetic modeling and process activation energy for both oxidant was calculate, the highest and lowest kinetics rates for hydrogen peroxide and potassium hydroxide are 0.00006 and 0.00005, respectively. The results indicate that the catalyst decrease the reaction time more than 4 hours.

**Keywords:** Hydrogen peroxide, Potassium hydroxide, Refractory gold ore oxidation, Kinetic Modeling, Zar-Shooran Gold Mine.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering**

**M.Sc. Thesis in Mineral Processing**

**Investigating the potential of using alternative oxidants in refractory gold recovery by  
considering the process mechanism, case study Zar –Shooran Gold Mine**

**By: Hoshmand Mohammadian-Hsanabaad**

**Supervisor:**

**Dr. Kumars Seifpanahi-Shabani**

**Advisor:**

**Dr. Arezoo Abedei**

**Mr. Mohsen Iftekhar**

**October 2018**