بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک

رشته‌ی مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر اکسیداسیون قلیایی کانه مقاوم طلای زرشوران

نگارنده:

فواد محمودی

استاد راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

استاد مشاور:

مهندس رضا الوان دارستانی

شهریور ماه ۱۳۹۷

تقدیم به

پدر،

مادر

و خواهرانم

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. به‌خصوص از استاد فرزانه جناب آقای دکتر اصغر عزیزی و مشاور گرامی‌ام جناب آقای مهندس رضا الوان دارستانی که در کلیه مراحل انجام این پژوهش با خوشرویی، یاری و راهنماییم نمودند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

در پایان از آقای مهندس محمد جعفری، مهندس محسن افتخاری و مهندس امیر عیوض‌خانی که در به سرانجام رساندن این پایان‌نامه نقش بسزایی داشتند، کمال تشکر را دارم.

تعهدنامه

اینجانب **فواد محمودی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فرآوری مواد معدنی دانشکده معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع **بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر اکسیداسیون قلیایی کانه مقاوم طلای زرشوران** تحت راهنمایی دکتر **اصغر عزیزی** متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های 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 است 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 تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده(یا بافت‌های 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، برنامه‌های رایانه ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پژوهش، پیش‌فرآوری اکسیداسیون قلیایی کانه‌ی مقاوم طلای زرشوران و تاثیر آن بر عملکرد فرآیند سیانوراسیون موردبررسی قرار گرفت. روش تاگوچی برای ارزیابی و بهینه‌سازی تاثیر پنج فاکتور اصلی شامل pH محلول، نرخ هوادهی، سرعت همزنی، دما و زمان اکسیداسیون بکار گرفته شد. یک مدل رگرسیون خطی با ضریب تعیین (R^2) ۰/۹۷۰۶ بر داده‌های آزمایشگاهی برای ارتباط بین نرخ انحلال طلا و فاکتورهای تاثیرگذار برازش شد. نتایج نشان داد که سرعت همزنی تاثیر مهمی روی بازیابی طلا در محدوده‌ی موردبررسی ندارد، درحالی‌که زمان اکسیداسیون و دما مهم‌ترین فاکتورها بودند. بازیابی طلا با افزایش نرخ هوادهی، زمان پیش فرآوری و دما و کاهش pH محلول افزایش یافت. همچنین با استفاده از تکنیک بهینه‌سازی آرایه‌ی ارتوگونال تاگوچی (OAOT) ماکزیمم بازیابی طلا ۹۶/۷ درصد به دست آورده شد. به‌علاوه شرایط بهینه، ۱۱ برای pH محلول، ۱۵۰ میلی-لیتر بر دقیقه برای نرخ هوادهی، ۲۴۰ دور بر دقیقه برای نرخ همزنی، ۵۰ درجه سانتی‌گراد برای دما و ۲۴ ساعت برای زمان اکسیداسیون تعیین گردید.

کلمات کلیدی: بازیابی طلا، کانه مقاوم، معدن طلای زرشوران، پیش‌فرآوری اکسیداسیون قلیایی، طرح تاگوچی

لیست مقالات مستخرج از پایان‌نامه:

کنفرانسی: تاثیر pH و زمان اکسیداسیون بر بازیابی طلا از کانه‌های مقاوم طلا، کنگره بین المللی شیمی و نانوشیمی از پژوهش تا فناوری، تهران، ۲۰-۲۱ شهریور ۹۷

فهرست مطالب

۱- فصل اول: کلیات ۱

۱-۱- مقدمه و بیان مسئله ۲

۱-۲- موقعیت جغرافیایی معدن زرشوران ۳

۱-۳- دسته‌بندی کانی‌های طلا ۴

۱-۴- سیانوراسیون و محدودیت‌های آن ۶

۱-۵- اکسیداسیون ۷

۱-۶- ضرورت انجام تحقیق و هدف تحقیق ۸

۱-۷- ساختار پایان‌نامه ۸

۲- فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته ۱۱

۲-۱- مقدمه ۱۲

۲-۱-۱- تشویه ۱۳

۲-۱-۲- اکسیداسیون بیولوژیکی ۱۵

۲-۱-۳- اکسیداسیون تحت‌فشار ۱۶

۲-۱-۴- اکسیداسیون قلیایی ۱۷

۲-۲- مروری بر کارهای انجام شده قبلی ۱۸

۳- فصل سوم: مواد و روش تحقیق ۲۵

۳-۱- مقدمه ۲۶

۳-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۶

۳-۳- تجهیزات مورد استفاده ۲۶
۳-۴- تهیه و آماده‌سازی نمونه همگن ۲۷
۳-۵- آنالیز سرندی به روش‌تر ۲۸
۳-۶- نتایج آنالیزهای شیمیایی ۳۱
۳-۶-۱ آنالیز XRF و کانی‌شناسی ۳۱
۳-۷- روش انجام آزمایش‌های اکسیداسیون و سیانوراسیون ۳۲
۳-۸- تعیین عیار کانه کم‌عیار وپرعیار معدن زرشوران ۳۳
۴- فصل چهارم: آزمایش‌ها و نتایج ۳۵
۴-۱- مقدمه ۳۶
۴-۲- بررسی تاثیر فاکتورها تحت شرایط عملیاتی ثابت برای کانه کم‌عیار ۳۷
۴-۳- طراحی آزمایش ۴۲
۴-۳-۱- روش تاگوچی ۴۳
۴-۴- تاثیر پارامترهای مهم بر اکسیداسیون کانسار پرعیار ۴۴
۴-۴-۱- مدل‌سازی و تجزیه‌وتحلیل آماری ۴۴
۴-۵- بهینه‌سازی و اثر متغیرهای فرآیند بر بازیابی طلا ۴۹
۵- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۵۳
۵-۱- نمای کلی تحقیق ۵۴
۵-۲- جمع‌بندی نتایج حاصل از مرحله بهینه‌سازی پارامترهای اکسیداسیون کم‌عیار ۵۵
۵-۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از مرحله بهینه‌سازی پارامترهای اکسیداسیون پرعیار ۵۵

۵-۴- پیشنهادها ۵۶

منابع ۵۷

فهرست شکل‌ها

شکل ۱-۱ موقعیت جغرافیایی معدن زرشوران ۳

شکل ۱-۲ موقعیت محدوده در نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ تخت سلیمان ۴

شکل ۱-۳ انتخاب روش فرآوری طلا ۵

شکل ۳-۱ مراحل کاهش نمونه ۲۸

شکل ۳-۲ نتایج آنالیز سرندی نمونه کمعیار و پرعیار بعد آسیای گلولهای ۳۰

شکل ۳-۴ نمایی از تجهیزات مورداستفاده در آزمایشگاه ۳۳

شکل ۴-۱ تصویر شماتیک ساده از set up آزمایشگاهی ۳۷

شکل ۴-۲ تاثیر pH اکسیداسیون بر بازیابی طلا ۳۹

شکل ۴-۳ تاثیر سرعت همزدن اکسیداسیون بر بازیابی طلا ۴۰

شکل ۴-۴ تاثیر میزان هوادهی اکسیداسیون بر بازیابی طلا ۴۰

شکل ۴-۵ تاثیر زمان اکسیداسیون بر بازیابی طلا ۴۱

شکل ۴-۶ تاثیر دمای اکسیداسیون بر بازیابی طلا ۴۲

شکل ۴-۷ نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای فرآیند اکسیداسیون قلیایی طلا ۴۸

شکل ۴-۸ مقایسه مقادیر واقعی بازیابی‌های طلا و پیش‌بینی‌شده توسط مدل ۴۸

شکل ۴-۹ مقادیر پیشنهادشده برای به حداکثر رساندن طلا در آرایه افقی L_{16} توسط DX10 ۴۹

شکل ۴-۱۰ اثرات هر عامل بر عملکرد فرآیند پیش فرآوری اکسیداسیون طلا زمانی که سایر عوامل در سطح مطلوب خود نگهداری میشوند (A: 1، B: 2، C: 3، D: 3 و E: 4) ۵۲

شکل ۵-۱ طراحی آزمایش‌ها ۵۴

فهرست جداول

جدول ۳-۱ مواد و ترکیبات شیمیایی مورداستفاده ۲۶

جدول ۳-۲ آنالیز سرندی کم‌عیار بعد آسیای گلوله‌ای اول ۲۹

جدول ۳-۳ آنالیز سرندی بعد از دومین آسیای گلولهای برای کانه کم‌عیار و پرعیار ۳۰

جدول ۳-۴ نتایج حاصل از آنالیز XRF ۳۱

جدول ۳-۵ عیار طلا در نمونه‌های مورداستفاده ۳۴

جدول ۷-۱ شرایط اجرای آزمایش‌های اکسیداسیون تحت شرایط عملیاتی ثابت ۳۸

جدول ۷-۲ تفاوت تعداد آزمایش‌ها در روش کلاسیک و روش تاگوچی ۴۴

جدول ۷-۳ سطوح انتخاب شده فاکتورها ۴۵

جدول ۷-۴ نتایج ماتریس L_{16} و مقادیر آزمایشگاهی ۴۵

جدول ۷-۵ آنالیز واریانس (ANOVA) پارامترهای موثر بر پیش فرآوری اکسیداسیون قلیایی کانه مقاوم طلای زرشوران ۴۷

جدول ۷-۶ شرایط بهینه‌شده با نرم‌افزار Design Expert بر اساس مقادیر واقعی در اکسیداسیون طلا ۴۹

فصل اول

کلیات

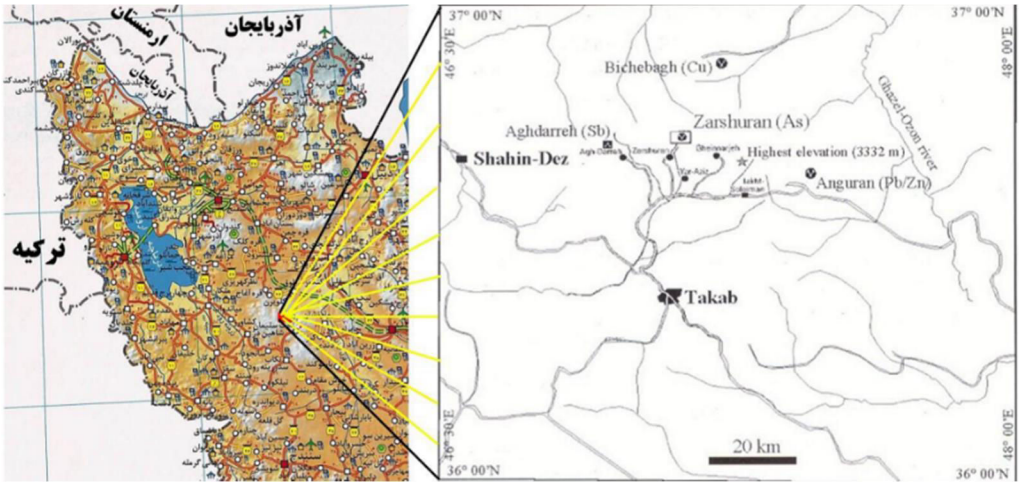
۱-۱- مقدمه و بیان مسئله

طلا فلزی گران‌بها که به علت کمیابی آن در طبیعت و پایداری و جلای فلزی از اهمیت بالایی برخوردار است. افزایش قیمت طلا در سال‌های گذشته باعث شده است که توجه زیادی به کانسارهای طلا و ذخایری که به علت پایین بودن عیار و پیچیدگی بافت اقتصادی نبوده‌اند، معطوف شود و فرآیندهای تولید و بازیابی طلا از اهمیت خاصی برخوردار شوند. اولین روشی که برای استحصال طلا به کار گرفته شد روش ثقلی بود که در استخراج طلا از ذخایر رسوبی و ماسه‌های رودخانه‌ای به کار گرفته شد. در این روش طلا به خاطر وزن مخصوص بالای آن به‌راحتی از باطله‌ی همراه آن جدا می‌شد. با توجه به این‌که این روش بازیابی بالایی نداشت لذا روش‌های مختلف انحلال طلا موردبررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که روش سیانوراسیون و متعاقبا جذب طلا بر روی کربن فعال‌شده بهترین روش برای استحصال طلا است، به‌طوری‌که در دو دهه اخیر حدود ۹۲ درصد استخراج طلا در جهان به روش سیانوراسیون انجام‌گرفته است. هدف اصلی تولیدکنندگان طلا، دستیابی به بیشترین بازیابی ممکن با صرف کمترین هزینه است. اگرچه افزایش یک‌درصدی بازیابی طلا چندان قابل‌توجه به نظر نمی‌رسد اما همین یک درصد به معنای کاهش چشمگیر هدرروی طلا به باطله خواهد بود [۱]. هنگامی‌که طلا همراه با کانی‌هایی مانند آرسنیک، آنتیموان، تلوریم، جیوه و بعضی از دیگر عناصر باشد در بیشتر مواقع مقدار کمی از طلا در فرآیند سیانوراسیون به‌صورت محلول درمی‌آید که برای چنین کانسارهایی اصطلاح کانسنگ‌های مقاوم طلا را بکار می‌برند. در این کانسارها بازیابی طلا با فرآیند سیانوراسیون کم بوده و نیاز به توسعه روش یا روش‌های جدیدی برای استحصال بیشتر طلا است. در این حالت اصطلاح کانسنگ‌های مقاوم طلا را می‌توان ناشی از مقاومت این کانسنگ‌ها در مقابل روش متداول بازیابی طلا یعنی سیانوراسیون دانست. این حالت در کانه‌های سولفیدی طلا بیشتر دیده می‌شود چراکه در کانه‌های سولفیدی طلا (کانه مقاوم)، طلا عمدتاً به‌صورت آزاد نبوده و در داخل شبکه کانی‌های سولفیدی به‌صورت محبوس است. لذا لازم است تا قبل از انجام عملیات لیچینگ، طی عملیات پیش فرآوری، طلا آزاد شده تا در معرض عامل لیچینگ قرار بگیرد. روش‌های

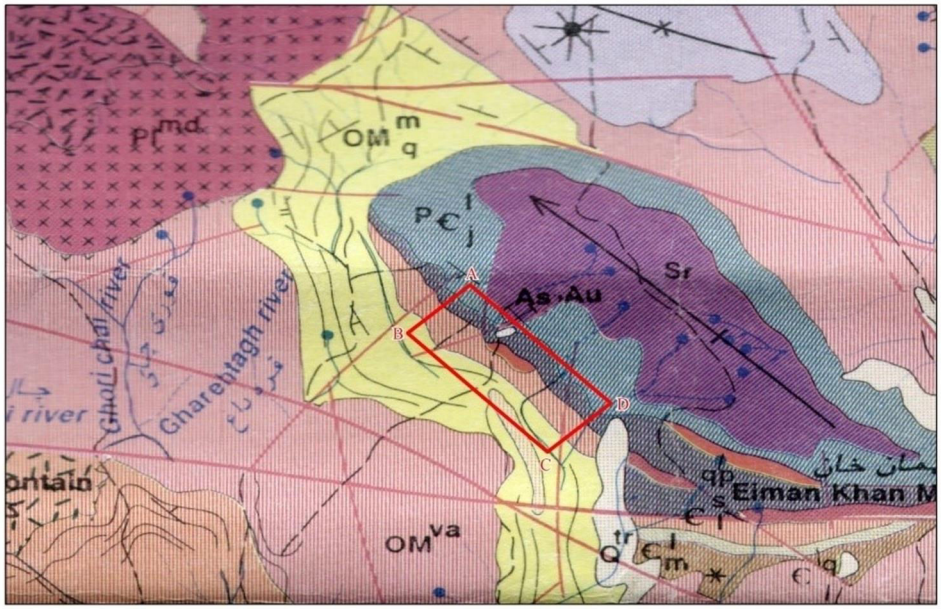
مختلفی از قبیل پیش هوادهی، کلریناسیون، تشویه، اکسیداسیون تحت‌فشار، بیواکسیداسیون، خردایش زیاد و اکسیداسیون شیمیایی برای پیش فرآوری کانه‌های سولفیدی وجود دارد این تحقیق بر استفاده از اکسیداسیون قلیایی در مرحله‌ی قبل از لیچینگ سیانیدی و تاثیر آن بر عملکرد فرآیند سیانوراسیون متمرکز شده است؛ که در این راستا، پارامترهای موثر بر درجه اکسیداسیون کانه سولفیدی قبل از مرحله لیچینگ سیانیدی به‌منظور دستیابی به حداکثر بازیابی طلا از مرحله سیانیداسیون موردبررسی قرار می‌گیرند. در این تحقیق معدن طلای زرشوران واقع در شهرستان تکاب (آذربایجان غربی) به‌عنوان مطالعه‌ی موردی مورداستفاده قرار می‌گیرد.

۱-۲- موقعیت جغرافیایی معدن زرشوران

معدن زرشوران در ۳۵ کیلومتری شمال شهر تکاب در محدوده‌ای حدودا ۳۷ کیلومترمربعی در فاصله ۷ کیلومتری روستای زرشوران واقع گردیده است. ارتفاع متوسط منطقه حدودا ۲۳۵۰ متر از سطح دریا است. برای دسترسی به محل از پایتخت دو مسیر تهران – زنجان – بیجار – تکاب – زرشوران و تهران – زنجان – دندی – تخت سلیمان – زرشوران وجود دارد. در شکل ۱-۱ موقعیت کانسار و در شکل ۱-۲ موقعیت محدوده در نقشه زمین‌شناسی مشخص است.



شکل ۱-۱ موقعیت جغرافیایی معدن زرشوران



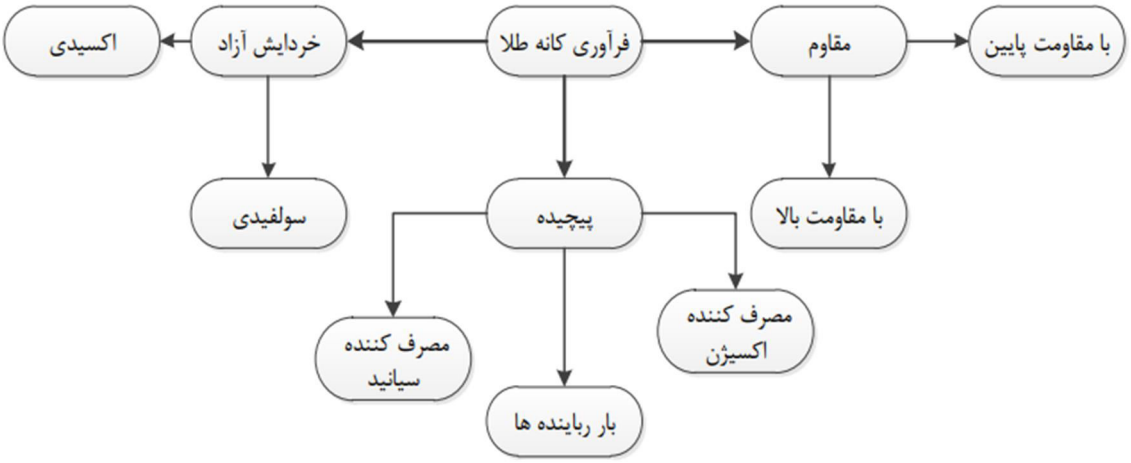
شکل ۱-۲ موقعیت محدوده در نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ تخت سلیمان

به‌طورکلی عملیات اجرایی طرح طلای زرشوران از سال ۸۹ آغازشده و هم‌اکنون این معدن در اختیار سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران (ایمیدرو) قرار دارد و صد درصد سهام این شرکت متعلق به سازمان ایمیدرو است. سابقه فعالیت معدن طلای زرشوران که یکی از بزرگ‌ترین معادن طلای روباز خاورمیانه است به زمان‌های بسیار دور بازمی‌گردد و نشانه‌هایی از معدنکاری شدادی در آن دیده می‌شود. بر اساس آخرین اطلاعات حاصل عیار متوسط در این معدن ppm ۴ بوده و تلاش‌ها برای افزایش تولید طلا از این معدن ادامه دارد.

۱-۳- دسته‌بندی کانی‌های طلا

درواقع کانه‌های طلا را می‌توان به‌صورت خردایش آزاد، پیچیده یا مقاوم دسته‌بندی کرد که در شکل ۱-۳ نشان داده‌شده است. کانه‌های خرد شده آزاد (d80>75µm) توسط لیچ سیانیدی ۲۰-۳۰ ساعت معمول زمانی که سیانور کافی با غلظت ppm ۱۰۰۰ - ۲۵۰ در ۱۰ =pH اضافه شود، بازیابی بیشتر از ٪۹۰ را نتیجه می‌دهد. کانه‌هایی را که با سیانوراسیون مستقیم نمی‌توان به‌صورت اقتصادی بازیابی کرد، مقاوم می‌نامند. (کانه‌هایی که با استفاده از مقادیر به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از غلظت

سیانور یا اکسیژن بازیابی اقتصادی طلا را به همراه دارند، پیچیده می‌نامند، درحالی‌که واژه‌ی مقاوم برای کانه‌هایی استفاده می‌شود که باوجود افزایش بیشتر واکنشگر اما هنوز بازیابی طلا، ناقص است) [۲].



شکل ۱-۳ انتخاب روش فرآوری طلا

کانه‌ها ممکن است به سه دلیل به سیانوراسیون متداول پاسخ ندهند. اول در کانه‌های بسیار مقاوم، طلا در کانی‌های دیگر قفل‌شده است و واکنشگر فروشویی به آن دسترسی ندارد. دوم، در کانه‌های پیچیده، کانی‌های واکنش‌پذیر در کانه می‌توانند واکنشگرهای لیچ را مصرف کنند و این باعث می‌شود که سیانور و یا اکسیژن در پالپ برای لیچ طلا کافی نباشد. سوم، اجزای موجود در کانه ممکن است که کمپلکس سیانوری طلا را جذب کند یا رسوب دهد به‌طوری‌که در آن مایع لیچ کاهش یابد. برخی از این کانه‌ها تعدادی از این فاکتورها را دارا می‌باشند که بر شیوه‌ی فرآوری آن‌ها تاثیر خواهد گذاشت [۲].

طلای خیلی ریزدانه می‌تواند با یک خردایش خیلی ریز آشکار شود، اگرچه با این کار بازیابی طلا افزایش می‌یابد اما به دلیل هزینه‌های فرآوری اضافی، ممکن است این کار به‌صرفه نباشد. در کانه‌ی اکسیده، طلا می‌تواند توسط یک فاز اکسیدی آهن پوشیده شود که این رخداد سرعت سیانوراسیون را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد، طلا می‌تواند در یک آلیاژ با نقره، به‌صورت الکتروم، یا به شکل

شیمیایی ترکیب‌شده، برای مثال در تلوریدها همانند کالوریت ($AuTe_2$) یا در موارد کمتری به‌صورت آئورواستیبلیت ($AuSb_2$)، یا گاهی به‌صورت مالدونیت (Au_2Bi)، وجود داشته باشد. ترکیب‌های شیمیایی طلا همچنین می‌توانند در کانی‌های سولفیدی به‌صورت فیزیکی قفل شوند. حتی وقتی‌که در دسترس عامل لیچ باشند، این ترکیب‌های طلا به‌کندی با اکسیژن و سیانور واکنش می‌دهند، بنابراین انحلال طلا در بازه‌ی زمانی لیچینگ استاندارد ناکامل بوده و بازیابی طلا نیز به طبع آن کاهش می‌یابد. اکثر این کانه‌ها مقاوم هستند زیرا طلا با ماتریکس سولفیدی قفل‌شده است، بنابراین برای در معرض گذاشتن طلا، کانه باید خرد شود [۲].

روش سیانوراسیون بیش از یک قرن به‌عنوان بهترین روش برای انحلال طلا به کار گرفته‌شده است. علیرغم مزایای بسیار زیاد این روش، با توجه به مشکلات زیست‌محیطی آن، امروزه تحقیقات زیادی برای یافتن جایگزینی برای این روش انجام می‌گیرد [۳].

۱-۴- سیانوراسیون و محدودیت‌های آن

روش سیانوراسیون در سال ۱۷۸۳ شناخته شد و طی سال‌های ۱۸۴۰ تا ۱۸۵۰ موردبررسی و مطالعات فراوانی قرارگرفته است. فرآیند سیانوراسیون بر این اصل استوار است که فلز طلا با یون‌های سیانور پیوند محکمی برقرار کرده و تشکیل یک کمپلکس دی سیانور را در محیط آبی می‌دهد. در حقیقت ثابت پایداری برای این گونه‌ها به‌قدری بزرگ است که می‌تواند طلا را به‌وسیله اکسیژن در حضور یون سیانور اکسید کند؛ بنابراین لیچینگ طلا از کانه آن به‌وسیله هوادهی در داخل پالپ کانه در محلول سیانور قلیایی تکمیل می‌شود. فرآیند سیانوراسیون به‌قدری ساده و اقتصادی است که استفاده از این روش در سراسر دنیا به‌سرعت رواج پیداکرده و در دو دهه قبل حدود ۹۲ درصد استخراج طلا در جهان به روش سیانوراسیون انجام‌گرفته است [۴].

اگرچه فرایند سیانوراسیون روش بسیار موثری برای انواع زیادی از کانه‌های طلا است اما این روش دارای معایبی نیز است که ازجمله این دلایل می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد:

الف) سیانور یک ترکیب بسیار سمی بوده و درنتیجه هزینه‌های حمل‌ونقل، نگهداری و از بین بردن آن بالا است. ازلحاظ زیست‌محیطی نیز موجب مشکلات بسیاری می‌شود. لذا این روش از دیدگاه زیست‌محیطی تا حد بسیار زیادی قابل‌قبول نیست [۵].

ب) سینتیک لیچینگ طلا و نقره با سیانور دارای سرعت پایینی است و درواقع توسط غلظت اکسیژن موجود در محلول کنترل می‌شود. در بسیاری از کارخانه‌ها، لیچینگ طلا به‌طورمعمول حداقل ۲۴ ساعت طول می‌کشد [۵].

ج) روش سیانوراسیون در بازیابی طلا از کانه‌های مقاوم سولفیدی و کربنی طلا از کارایی پایینی برخوردار است.

۱-۵- اکسیداسیون

در سال‌های اخیر بازیابی طلا از کانسنگ‌های مقاوم طلا موردتوجه زیادی قرارگرفته است به‌طوری‌که فرآیندهای جدیدی در این راستا برای فرآوری این کانسنگ‌ها از قبیل تشویه، خردایش مجدد یا خردایش زیاد، اکسیداسیون تحت‌فشار، کلریناسیون، اکسیداسیون شیمیایی و بیواکسیداسیون معرفی‌شده است. روش‌های مذکور هزینه‌های زیادی را بر فرآوری طلا تحمیل می‌کنند و درواقع از اقتصادی بودن بازیابی طلا می‌کاهند [۶].

استفاده از فرآیند اکسیداسیون قلیایی کانه‌های مقاوم دارای مزایای فنی است که به شرح ذیل است [۷،۸]:

۱) فلوشیت ساده‌تر برای بازیابی طلا به روش سیانوراسیون؛

۲) دمای موردنیاز کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد؛

۳) نسبت به روش‌های دیگر خوردگی کمتر تجهیزات؛

۴) هزینه سرمایه‌گذاری و عملیات کمتر؛

۱-۶- ضرورت انجام تحقیق و هدف تحقیق

علی رغم مطالعات زیادی که درزمینه‌ی عمل‌آوری کانه‌های طلا به‌ویژه کانه‌های مقاوم شده است، تحقیقات همچنان به دلیل پیچیدگی‌های کانی‌شناسی، ماهیت شیمیایی واکنش‌های انجام‌شده و نیز پارامترهای زیادی که بر عملکرد فرآوری این نوع کانه‌های طلا تاثیر دارند، کم و میزان بازیابی طلا پایین است. از طرفی، روش اکسیداسیون قلیایی و لیچینگ کانه‌های سولفیدی طلا یکی از روش‌های هیدرومتالورژی است که دارای ظرفیت زیاد و مکانیزم شیمیایی است. این روش هزینه‌ی متوسط دارد و چندین مزیت اجرایی دارد که شامل دما و فشار پایین عملیات، کمتر بودن مشکلات خوردگی تجهیزات و مناسب بودن برای کانسنگ‌های کربناته که اسید زیادی مصرف می‌کنند و همچنین برای عناصر زیادی مانند طلا، نقره، آنتیموان و مس در عیارهای پایین نیز کاربرد دارد. ازاین‌رو این تحقیق بر فرآیند اکسیداسیون قلیایی کانه مقاوم طلا متمرکز شد. هدف از این مطالعه مشاهده تاثیر آهک در قلیایی کردن محیط و افزودن هوا به‌عنوان اکسنده است و سعی می‌شود تا با تغییر مقدار پارامترها مناسب‌ترین شرایط را به دست آورد. بعلاوه هدف اصلی تولیدکنندگان طلا، دستیابی به بیشترین بازیابی ممکن با صرف کمترین هزینه است. اگرچه افزایش یک‌درصدی بازیابی طلا چندان قابل‌توجه به نظر نمی‌رسد اما همین یک درصد به معنای کاهش چشمگیر هدرروی طلا به باطله خواهد بود. این نگرش می‌تواند بیانگر ضرورت مطالعه درزمینه‌ی مکانیزم و بررسی عوامل موثر بر انحلال و بازیابی طلا باشد، هرچند تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام‌شده است. هدف اصلی انجام این پایان‌نامه به دست آوردن شرایط بهینه‌ی اکسیداسیون کارخانه فرآوری مواد معدنی زرشوران است.

۱-۷- ساختار پایان‌نامه

ساختار این پایان‌نامه از پنج فصل تشکیل‌شده که در ادامه محتوای هر فصل به‌صورت مختصر آورده شده است. در فصل اول به مقدمه‌ای از تحقیق، ضرورت انجام آن و معرفی معدن موردمطالعه

پرداخته شد. برای به دست آوردن بینش دقیق‌تر و درکی روشن‌تر نسبت به مسئله تحقیق و زوایای آن و نیز شناخت خلأهای پژوهشی، در فصل دوم مروری بر کارهای انجام‌شده مرتبط با این تحقیق شرح داده‌شده است. فصل سوم تجهیزات و مواد موردنیاز و هم‌چنین روش‌های آزمایشگاهی به‌کاربرده شده در این تحقیق را توصیف می‌کند. نتایج آزمایش‌های انجام‌شده و تجزیه‌وتحلیل آن موضوع موردبحث فصل چهارم است و در پایان نتیجه‌گیری و پیشنهادها برای کارهای آتی در فصل پنجم ارائه شد.

فصل دوم

مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱- مقدمه

افزایش قیمت طلا در سال‌های اخیر باعث شده است که توجه زیادی به کانسارهای طلا معطوف شود و ذخایری که تا آن زمان به علت پایین بودن عیار و پیچیدگی بافت اقتصادی نبوده‌اند مورد بهره‌برداری قرار گیرند. هنگامی‌که طلا همراه با کانی‌هایی مانند آرسنیک، آنتیموان، تلور، جیوه و بعضی از دیگر عناصر باشد در بیشتر مواقع مقدار کمی از طلا در فرایند سیانوراسیون به‌صورت محلول درمی‌آید و مشکل این نوع کانسنگ‌ها بیشتر از نوع فیزیکی است تا اینکه یک مشکل شیمیایی باشد؛ بنابراین بازیابی طلا از چنین کانسارهای با روش‌های متداول مانند سیانوراسیون کم بوده و لذا روش-های برای استحصال بیشتر طلا ابداع و توسعه‌یافته است که هر یک از این روش‌ها برای بعضی از انواع کانسارهای طلا مناسب است. اصطلاح کانسنگ‌های مقاوم طلا را می‌توان ناشی از مقاومت این کانسنگ‌ها با روش سیانوراسیون کمتر از یک حد قابل‌قبول باشد، آن کانسنگ را در رده کانسنگ‌های مقاوم طلا می‌نامند. حد بازیابی قابل‌قبول در نقاط مختلف دنیا متفاوت است به‌طوری‌که در بعضی از کشورها بازیابی ۸۵ درصد را ملاک قرار می‌دهند. به‌هرحال کامل‌ترین تعاریف برای اصطلاح کانسنگ-های طلا، به شرح ذیل است:

۱. اگر بازیابی طلای یک کانسنگ با روش سیانوراسیون بیشتر از ۹۵ درصد باشد، به آن اصطلاحا طلای آزاد گفته می‌شود.
۲. اگر بازیابی طلای یک کانسنگ با روش سیانوراسیون بین ۸۰ تا ۹۵ درصد باشد، به آن اصطلاحا طلای کم مقاوم گفته می‌شود.
۳. اگر بازیابی طلای یک کانسنگ با روش سیانوراسیون بین ۵۰ تا ۸۰ درصد، به آن اصطلاحا طلای مقاوم گفته می‌شود.
۴. اگر بازیابی طلای یک کانسنگ با روش سیانوراسیون کمتر از ۵۰ درصد باشد، به آن اصطلاحا طلای بسیار مقاوم گفته می‌شود.

مصرف سیانور و بازیابی کم از عوامل منفی مقاوم بودن کانسنگ طلا در فرایند سیانوراسیون است. کانی‌های مانند پیروتیت، آرسنوپیریت و گرافیت یکی از عوامل مقاومت کانسنگ طلا است و از این میان آرسنوپیریت و مواد کربن‌دار داری اهمیت بیشتری هستند. تحقیقات نشان داده است که اگر کانسنگی شامل هر دو کانی پیریت و آرسنوپیریت باشد معمولا طلا در وهله اول در ارتباط با آسنوپیریت است و حدود ۴۰ برابر پیریت طلا دارد. برای تشخیص مقاوم بودن طلا، از آزمون استاندارد سیانوراسیون و یا آزمون تشخیص استفاده می‌شود [۶].

در سال‌های اخیر بازیابی طلا از کانسنگ‌های مقاوم طلا موردتوجه زیادی قرارگرفته است به‌طوری‌که فرایندهای جدیدی در این راستا برای فرآوری این کانسنگ از قبیل تشویه، خردایش مجدد یا خردایش زیاد، اکسیداسیون تحت‌فشار، کلریناسیون، اکسیداسیون قلیایی و بیواکسیداسیون معرفی‌شده است [۶].

متداول‌ترین روش‌ها که به‌منظور پیش فرآوری برای کانسنگ طلای مقاوم انجام می‌شود عبارت‌اند از:

۱. تشویه (اکسیداسیون حرارتی)
۲. اکسیداسیون بیولوژیکی
۳. اکسیداسیون تحت‌فشار
۴. اکسیداسیون قلیایی

۲-۱-۱- تشویه

تشویه معمولی‌ترین و سنتی‌ترین روش مورداستفاده در فرآوری کانسنگ‌های مقاوم طلاست. این روش برای اولین بار در سال ۱۸۸۹ در نیوزیلند و سپس در سال ۱۸۹۰ در آفریقای جنوبی به‌کاربرده شد. در این روش کانسنگ طلا حدود ۴۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود تا کانسنگ-های مقاوم اکسیده شوند و مواد فرار نظیر آرسنیک، گوگرد و ... جدا شوند. جامد باقی‌مانده را (تکلیس

شده) می‌نامند.

واکنش‌های موردنظر تشویه برای کانی‌های پیریت و آرسنوپیریت به‌صورت زیر است.

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$2FeAsS + 5O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + As_2O_3 + 2SO_2$$

روش تشویه دارای دو عیب اصلی است. اولا بازیابی ممکن است همچنان پایین باشد به‌عنوان‌مثال حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد قابل‌دستیابی است. دوما، گازهای سمی آرسنیک باعث به وجود آمدن مشکلات زیست‌محیطی می‌شود؛ بنابراین مدیریت زیست‌محیطی لازم می‌شود؛ بنابراین مدیریت زیست‌محیطی گازهای تولیدشده موجب افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. کنترل شرایط فرایند تشویه ضروری است تا مواد تکلیس شده مطلوبی برای بازیابی طلا تولید شود.

هدف از تشویه، تبدیل فلزات پایه به‌صورت ترکیب غیرقابل‌حل آن‌ها بوده و یا در صورت قابل‌حل بودن ترکیب آن‌ها، به‌عنوان عامل احیاکننده در محلول عمل نکنند. هدف دیگر نسبتا کم‌اهمیت تشویه این است که اگر ترکیب به‌دست‌آمده محلول باشند، باعث تجزیه محلول نشوند. وقتی پیریت تشویه می‌شود هدف این است که به اکسید آهن تبدیل شود که این ترکیب توسط سیانور موردحمله قرار نمی‌گیرد و حتی اگر در تماس طلا و نقره فلزی قرار گیرد در حل آن‌ها کمک می‌کند؛ اما اگر مقداری FeS_2 و یا محصول اکسیدشده ناقص در کانی تشویه شده باقی بماند تا حدی حل‌شده، درنتیجه محلولی به‌دست می‌آید که کمی خاصیت احیاکنندگی دارد و می‌تواند باعث کندی حلالیت طلا شود. اگر سولفیدی‌هایی که بیشتر قابل‌حل می‌باشند در محلول نهایی باقی بمانند، ازجمله سولفید سدیم یا سولفید کلسیم، سرعت حلالیت طلا و نقره به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کند شده و این بستگی به نسبت سولفید حل‌شده دارد [۹].

۲-۱-۲- اکسیداسیون بیولوژیکی

در حال حاضر اکسیداسیون باکتریایی به‌عنوان یک روش تجاری برای بازیابی طلا از کانسنگ‌های سولفیدی مقاوم به اثبات رسیده است. این روش در سال ۱۹۸۶ در مقیاس تجاری برای حذف پیریت و آرسنوپیریت و دستیابی به بازیابی بالا در سیانوراسیون استفاده‌شده است. در سال ۱۹۹۳ تا ۱۹۹۴، دو کارخانه استحصال میکروبی طلا با انتقال دانش فنی از کشور افریقای جنوبی به استرالیا بنا شد. هزینه سرمایه‌گذاری در این روش کم است، ولی محیط کاملا باید کنترل‌شده باشد. بازیابی طلا در این روش نیز می‌تواند تا ۹۵ درصد و بیشتر برسد.

انحلال باکتریایی کانی‌های سولفیدی شامل دو مکانیزم مستقیم و غیرمستقیم است. در طول لیچینگ مستقیم، باکتری‌ها خود را به بلورهای فلزات سولفیده درون سنگ می‌چسباند. در مدت فعالیت بیوشیمیایی که به نام اکسیداسیون شناخته می‌شود، باکتری‌ها بلورهای سولفید فلزی را تغییر داده و به‌صورت محلول سولفات که فلزات در آن حل‌شده‌اند، درمی‌آورند. در طول لیچینگ غیرمستقیم باکتری‌ها به تماس مستقیم، با سطح کانی‌ها نیازی ندارند. نقش باکتری‌ها، اکسیده کردن مجدد آهن‌های فرو و تبدیل به فرم فریک همانند عناصر سولفوری اکسیده شده است که در بعضی از نمونه‌ها تشکیل‌شده‌اند. سپس آهن فریک، آهن (III) به‌صورت شیمیایی کانی‌های سولفیده را اکسیده کرده و آهن (II) تولید می‌نماید. باکتری‌ها تنها اثر کاتالیزوری داشته و باعث سرعت بخشیدن به اکسیداسیون مجدد آهن (II) به فریک شده که در صورت عدم وجود باکتری‌ها بسیار آهسته انجام خواهد شد.

فرمول‌های زیر درباره عمل میکروارگانیسم‌ها بر روی پیریت و آرسنوپیریت ارائه‌شده است:

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$$

$$FeS_2 + H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow FeSO_4 + H_2O + 2S$$

$$2FeAs + \frac{11}{2}O_2 + 3H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_3AsO_3$$

$$2FeSO_4 + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$H_3AsS_3 + O_2 \longrightarrow H_3AsO_4$$

$$2S + 3O_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2SO_4$$

این میکروارگانیسم‌ها انرژی برای بقای خود را به‌وسیله اکسیده کردن قسمت‌های سولفیده کانی‌ها و یون‌های آهن (II) به دست می‌آورند. پارامترهای اصلی که در یک مدار اکسایش بیولوژیکی بایستی در نظر داشت عبارت‌اند از: طراحی راکتور، روش و سرعت هوادهی (هوا رسانی)، تعادل حرارتی و روش کنترل، شکل تانک، مواد تشکیل‌دهنده، پالایش پساب و تخلیه و کنترل فرآیند.

پس از اکسیداسیون، محصول بایستی قبل از لیچ سیانیدی خنثی شود. در مرحله خنثی‌سازی ترجیح داده می‌شود تا از تشکیل جاروسیت بیش‌ازحد جلوگیری شود؛ مثلا در اولین مرحله از کلسیم کربنات آسیا شده ($CaCO_3$) استفاده می‌شود تا pH اسلاری به ۳/۵ تا ۴ برسد سپس در دومین مرحله آهک $Ca(OH)_2$ اضافه می‌گردد تا pH به حدود ۱۰/۵ و مناسب برای سیانوراسیون برسد [۹].

۲-۱-۳- اکسیداسیون تحت‌فشار

این روش برای اکسید کردن کانی‌های سولفیدی به کار می‌رود. در این روش سولفور حل می‌شود و آرسنیک به‌صورت نامحلول درمی‌آید. فرآیند در محیط اسیدی (pH= ۱/۸) و در دمای ۲۰۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و تحت‌فشار بین ۱۵۰۰ تا ۲۲۰۰ کیلو پاسکال و در حضور اکسیژن انجام می‌شود. جنس اتوکلاو باید از جنس تیتانیوم و فولاد کربن دار ضد اسید باشد تا در مقابل اسید، فشار و دمای بالا مقاومت کند. پس از پایان فرآیند مواد اکسیده در تیکنر با آب شسته می‌شود و پس از اضافه کردن آهک (pH=۱۰/۵) پالپ برای سیانوراسیون آماده می‌شود. بازیابی در این روش بالای ۹۸٪ است ولی میزان سرمایه‌گذاری برای این روش نیز زیاد است و فرآیند نسبتا پیچیده است.

سرعت اکسیداسیون سولفیدی در سیستم‌های تحت‌فشار عموما بستگی به انتقال جرم اکسیژن به سطح کانی، درجه حرارت، فشار، غلظت اسید، پتانسیل محلول، درجه به هم زدن، دانسیته پالپ، اندازه ذرات دارد.

اکسیداسیون تحت‌فشار غیر اسیدی از پارامترهای درجه حرارت، فشار و اکسیژن دهی شبیه به فرآیند اسیدی استفاده می‌کند، اما عملیات در شرایط خنثی و یا کمی قلیایی انجام می‌گیرد. این فرآیند برای عمل‌آوری کانسنگ‌های رفراکتوری (مقاوم) که مقدار زیادی کربنات‌های مصرف‌کننده‌ی اسید داشته و سولفید آن‌ها کم بوده و کمتر مناسب فرآیند اکسیداسیون اسیدی می‌باشند، قابل بهره-برداری است. تفاوت اصلی آن است که اسیدی به فرآیند اضافه نمی‌شود و هر اسیدی که تولید شود سریعاً توسط کربنات‌های موجود در خوراک خنثی می‌شوند [۹].

۲-۱-۴- اکسیداسیون قلیایی

یکی از اصلی‌ترین مشکلاتی که در صنعت طلا تجربه‌شده است بازیابی فلزات باارزش از کانسنگ‌های مقاوم است که شامل سولفیدهای آرسنیک (رآلگار و اورپیمنت)، آرسنوپیریت (FeAsS) و پیریت (FeS_2) هستند. اخیراً روش‌های جدیدی را اکسیداسیون کانسنگ‌های سولفیدی طلا در محلول‌های قلیایی پیشنهادشده است. اکسایش قلیایی برای اولین بار در سال ۱۹۵۰ برای فرآوری مواد سولفیدی آرسنیک‌دار به‌صورت تجاری استفاده شد. استفاده از اکسیداسیون قلیایی دارای چندین مزیت اجرایی بوده که شامل دما و فشار پایین عملیات، کمتر بودن مشکلات خوردگی تجهیزات و مناسب برای کانسنگ‌های کربناته که اسید زیادی مصرف می‌کنند، است.

آرسنیک به‌صورت گسترده در قالب ۳۰۰ نوع کانی در پوسته زمین توزیع‌شده است. معمول‌ترین کانی سولفیدی آرسنیک، کانی قرمز تا پرتقالی رآلگار (As_4S_4) و محصول هوازده آن اورپیمنت زردرنگ (As_2S_3) است. تحت شرایط قلیایی لیچینگ طلا توسط فرآیند سیانوراسیون، بسته به ترکیب محلول، پتانسیل اکسیداسیون و pH، سولفیدهای آرسنیک در حضور اکسیژن به آرسنیت ($As0_3^{3-}$) و آرسنات ($As0_4^{3-}$) اکسید می‌شوند. حلالیت سولفیدهای آرسنیک با افزایش pH افزایش می‌یابد. به‌عنوان‌مثال در pH مساوی ۱۲، اورپیمنت و رآلگار هر دو حل می‌شوند درحالی‌که در pH برابر ۱۰ تنها اورپیمنت قابل‌حل است. سولفیدهای آنتیموان نیز رفتاری مشابه دارند و انحلال آن‌ها در pH

کمتر از ۱۰ کاهش می‌یابد.

با توجه به اینکه ازنظر ترمودینامیکی، کانی‌های سولفیدی اورپیمنت، آرسنوپیریت و پیریت در pHهای بالا و پتانسیل‌های پایین پایدار نیستند و به‌راحتی اکسید می‌شوند، اکسیداسیون قلیایی ممکن است مناسب‌ترین گزینه برای پیش فرآوری کانسنگ‌های سولفیدی آرسنیکی باشد. در اکسیداسیون قلیایی ابتدا کلیه ذرات طلای ریزدانه و غیرقابل مشاهده موجود در داخل کانی‌های سولفوره آزادشده و سپس کاتیون‌های مزاحم نظیر آرسنیک و آنتیموان به‌صورت کمپلکس‌های پایدار راسب می‌شوند، درنتیجه ضمن کاهش مصرف سیانور مشکلات زیست‌محیطی بعدی نیز مرتفع خواهد شد. در این روش با فشار اتمسفر، دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و محیط قلیایی با pH بالای ۱۲، کاتیون‌های ۳ ظرفیتی آرسنیک و آنتیموان به‌صورت کمپلکس‌های ۵ ظرفیتی پایدار راسب می‌شوند. همچنین کلیه سولفیدهای حاصل‌شده به سولفات تبدیل و راسب می‌گردند [۹].

۲-۲- مروری بر کارهای انجام‌شده قبلی

برخی از مهم‌ترین تحقیقات صورت گرفته درزمینه‌ی پیش فرآوری و اکسیداسیون کانه مقاوم طلا و تأثیر آن روی عملکرد فرآیند لیچینگ سیانیدی در ادامه آورده شده است:

بر اساس نتایج آزمایش‌های فروشویی تشخیصی، کلپ و همکاران آن نتیجه‌گیری کرده‌اند که مقاومت کانسنگ‌های طلای مقاوم با انتشار ذرت خیلی ریز طلا تا حد زیادی در کربنات‌ها، اکسیدها و سولفیدها و به میزان کم با سیلیکات‌های موجود در ماتریس کانسنگ همره است [۱۰].

حذف ابتدایی کانی‌های میزبان مانند پیریت و پیروتیت با استفاده از اکسیداسیون، اثر منفی کانی-های سولفیدی بر روی سیانوراسیون (با استفاده از شکستن کانی‌های میزبان و آزاد کردن طلای درگیر با آن‌ها) را کاهش داده است [۱۱].

ژو و همکاران (۱۹۹۴) مکانیزم انحلال طلا را در محلول تیوسولفات موردبررسی قراردادند و گزارش دادند که بازیابی ۹۰ درصد طلا از کانه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با افزودن آمونیاک،

کاتالیست مس و اکسیژن تحت‌فشار به دست می‌آید [۱۲].

هونگ و راوسون (۲۰۰۰) از امواج مایکروویو برای اکسیداسیون کانه‌های مقاوم طلا استفاده کردند. در این تحقیق، مشاهده شد که با افزایش میزان تابش این امواج حرارت کانه بالاتر رفته و میزان حذف گوگرد با افزایش زمان، افزایش خواهد یافت. هونگ و راوسون همچنین گزارش دادند که ابعاد ذرات تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای بر روی نرخ اکسیداسیون دارد. در اثر این فرآیند پیریت و مارکاسیت به Fe_2O_3 با تخلخل بسیار بالا تبدیل می‌شود. آن‌ها بیان کردند درنهایت با این پیش فرآوری میزان استخراج طلا به‌شدت افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که از مقدار ۳۷ درصد به ۸۱/۲ درصد می‌رسد [۱۳].

بر طبق نظر کلگ و کدریک (۲۰۰۰) درحالی‌که فرآیند انحلال توسط نفوذ یون‌های سیانور کنترل می‌شود، سرعت انحلال طلا به‌طور خطی با غلظت سیانور افزایش می‌یابد تا به بیشترین مقدار خود در غلظت KCN ۰/۱۷۵ درصد می‌رسد. البته در غلظت‌های بالاتر از این مقدار سرعت لیچینگ بیشتر نشده و از این به بعد سرعت توسط انتشار اکسیژن به سطح طلا و نه به خاطر یون‌های سیانور کنترل می‌شود [۱۴].

مارسی و همکاران (۲۰۰۳) مطالعاتی بر روی کانه مقاوم و کم‌عیار طلا دریکی از مناطق هندوستان با استفاده از تیواوره انجام دادند. لیچینگ مستقیم کانه بدون انجام عملیات پیش فرآوری منجر به بازیابی ۱۶ درصد با استفاده از تیواوره شد. در مرحله بعد کانه توسط فلوتاسیون تغلیظ شده و عیار آن از ۱/۴ گرم بر تن به مقدار ۶/۱ گرم بر تن رسد. سپس اکسیداسیون تحت‌فشار بر روی آن انجام گرفت و حدود ۹۴ درصد از طلا استخراج شد. بازیابی طلا توسط تیواوره نیز ۷۴ درصد بود [۱۵].

یوگان (۲۰۰۴) پیش‌فرآوری قلیایی کانه مقاوم طلا به شکل آرسنوسولفید را تحت شرایط دما و فشار نرمال با استفاده از هیدروکسید سدیم موردبررسی قراردادند. در این تحقیق میزان انحلال طلا با استفاده از سیانید سدیم از ۲۴/۶ درصد به مقدار ۹۵/۴ درصد رسید و میزان جذب بر روی کربن فعال نیز به مقدار ۹۹/۲ درصد رسید [۱۶].

نانتاکومار و همکارانش (۲۰۰۷) امواج مایکروویو را برای کانه‌های مقاوم طلا شامل پیریت و مواد

کربناتی به کاربردند. با به کار بردن این امواج در پیش‌فرآوری کانه موردبررسی، میزان بازیابی در فرآیند سیانوراسیون به بیش از ۹۸ درصد رسید. همچنین در این روش مقایسه‌ای بین روش‌های تشویه مستقیم و تشویه غیرمستقیم با استفاده از امواج مایکروویو انجام شد که نتایج نشان دادند که نتایج تشویه غیرمستقیم با استفاده از امواج به‌مراتب بهتر از تشویه مستقیم است [۱۷].

کینگ سوی لی در سال ۲۰۰۹ روش پراکسیداسیون برای فرآوری کانی‌های HGC (کنسانتره‌های طلای مقاوم حاوی آرسنیک و سولفور بالا) توسط اوزون و یون‌های فریک در محیط اسیدی و بعد لیچینگ اسیدی را بررسی کردند. فرآوری موثر HGC می‌تواند فرآیند زیست‌محیطی و اقتصادی خوبی را به ارمغان بیاورد. نتایج آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که استخراج طلا بعد از پراکسیداسیون تحت غلظت بهینه از ۱۹/۵ درصد فروشویی سیانیدی مستقیم به ۹۶/۵ درصد افزایش می‌یابد [۱۸].

محمودی و همکاران (۲۰۱۰) کانه طلای اُرقش را که شامل دو بخش سولفیدی و اکسیدی بود موردمطالعه قرار دارند. برای بخش سولفیدی میزان بازیابی طلا در سیانوراسیون مستقیم نسبتاً پایین حاصل شد (۶۶ درصد) و لذا این کانه، مقاوم تشخیص داده شد. پیش‌فرآوری آن ابتدا به‌وسیله فلوتاسیون و سپس روش تشویه و خردایش تا ابعاد بسیار دانه‌ریز انجام شد. نتایج نشان داد حداکثر بازیابی برای طلا حدود ۹۰ درصد به دست می‌آید [۱۹].

کلی و همکاران (۲۰۱۲) یافتند که حلالیت سولفیدهای آرسنیک با افزایش pH افزایش می‌یابد که در pH، ۱۲ رآلگار و اورپیمنت هر دو حل می‌شوند. همچنین محصولات تجزیه‌شده بر روی سطح طلا می‌چسبند و به‌صورت جزئی مانع از واکنش یون‌های سیانید و اکسیژن با طلا می‌شوند. نیترات سرب به محلول اضافه می‌شود تا آرسنیت‌ها و آنتیمونیت‌ها رسوب کند [۲۰].

لی شن سان در سال ۲۰۱۲ اثر شدت تحریکات بر روی فرایندهای بیواکسیداسیون کانسنگ‌های مقاوم طلا با فرواکسیدان‌های تیوباسیلیوس در بیوراکتورهای تانک‌های همزنی آزمایشگاهی (STRS) بررسی کرده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که ، سرعت‌های بیواکسیداسیون و غلظت سلول‌ها با شدت تحریک کاهش می‌یابد. شدت تحریکات بالا نه‌تنها به سلول‌های معلق آسیب می‌رساند بلکه از جذب

سلول‌ها بر روی سطح مواد معدنی جلوگیری می‌کند. فرواکسیدان‌ها با شدت تحریکات در طول فرایندهای بیواکسیداسیون کاهش می‌یابد و ممکن است دلیل کاهش سرعت‌های بیواکسیداییون به‌شدت تحریکات باشد [۲۱].

جوانشیر و همکاران (۱۳۹۱) در پژوهشی که بر روی استخراج طلا از محلول لیچ کلوریدی لجن مس آندی سرچشمه با حلال دی بوتیل کربیتول (DBC) و در یک دستگاه همزن آزمایشگاهی انجام شد و تاثیر پارامترهای مختلفی مانند دور همزن، دبی فاز آبی و آلی، غلظت طلا، غلظت استخراج‌کننده و درصد حجمی بر استخراج طلا در فرآیند پیوسته بررسی‌شده است. نتایج نشان داد که با افزایش دور همزن تا ۶۰۰ rpm بازیابی طلا تا میزان ۸۰ درصد افزایش می‌یابد. همچنین افزایش درصد حجمی فاز آلی تا نقطه بحرانی اثر مثبت بر فرایند داشته و با افزایش بیش‌ازحد آن سیستم دچار اختلال می‌شود [۲۲].

سیفتسی و همکاران (۲۰۱۳) آزمایش‌های بیوهیدرومتالوژی را روی معدنی در ترکیه انجام دادند. در پژوهش آن‌ها از سه نوع باکتری مزوفیل، ترموفیل معتدل و ترموفیل مطلق استفاده شد که نتیجه آزمایش آن‌ها نشان داد که در غلظت‌های ppm ۱/۲ به دلیل محدودیت اکسیژن، فرایند بیواکسیداسیون دچار محدودیت خواهد شد [۲۳].

مرادی و همکاران (۱۳۹۲) در نتایج کار خود که بهینه‌سازی پارامترهای موثر در لیچینگ سیانیدی کانسنگ طلای محدوده اکتشافی زایلیک بوده است با استفاده از نرم‌افزار DX8 ابتدا برای سیانوراسیون بدون عمل پیش فرآوری چندین آزمایش را طراحی کردند که نرم‌افزار شرایط بهینه را pH =۱۰/۵، غلظت سیانور ppm۱۲۰۰، d_{80} برابر با ۱۰۶ میکرون و زمان لیچینگ ۹ ساعت با بازیابی ۹۰/۱۴ درصد به دست آمد. پس‌ازآن هشت آزمایش دیگر برای اکسیداسیون کانه طلا انجام دادند که حداکثر بازیابی به ۹۳/۹۳ درصد رسید [۲۴].

عبدا... و همکاران (۱۳۹۳) در مطالعه بر روی پیش‌فرآوری بیولوژیکی کنسانتره آرسنوپیریتی طلادار در راکتور همزن دار با استفاده از میکروارگانیسم‌های ترموفیل معادل گزارش دادند که محتوای

سولفور کانه ۵۳ درصد کاهش می‌یابد و بازیابی طلا به ۷۲/۷۴ درصد می‌رسد [۲۵].

اسپیتا و لاپیدوس (۲۰۱۵) در تحقیقاتشان بر اکسیداسیون کانه طلا که شامل آرسنوپیریت بود از یون هیدراکسیل (OH) استفاده کردند. آن‌ها گزارش دادند که ساختار آرسنیک موجود توسط یون هیدروکسیل تغییر پیداکرده و باعث می‌شود طلا از ماتریکس آرسنوپیریت آزاد گردد. آن‌ها گزارش دادند که بازیابی طلا ۸۱ درصد به دست می‌آید درحالی‌که با لیچینگ سیانیدی و تیوسولفاته درصد استخراج طلا به ترتیب ۲۳ و ۲۹ درصد بود و درجه حرارت اثر قابل‌توجهی بر بازیابی ندارد [۲۶].

وانگ و همکاران (۲۰۱۶) از دو مرحله اکسیداسیون میکروبی برای اکسیداسیون کانه مقاوم طلا استفاده کردند و نشان دادند که سطح اکسیداسیون گوگرد مهم‌ترین عامل است که بازیابی را تحت تاثیر قرار می‌دهد و بازیابی طلا از کنسانتره رابطه خطی با سطح اکسیداسیون گوگرد دارد. آن‌ها گزارش دادند تحت این شرایط ۹۳ درصد طلا می‌تواند بازیابی شود [۲۷].

بیرول و اوکرام (۲۰۱۶) گزارش دادند که با روش پیش فرآوری خردایش زیاد کانه‌ی سولفیدی طلا-نقره، بازیابی طلا به حدود ۹۱/۹۲ درصد و بازیابی نقره به ۸۲/۱۵ درصد می‌رسد. آزمایش‌ها در شرایط ۱۵۰ کیلوگرم بر تن مصرف آهک، پالپ با درصد جرمی ۲۵ درصد، دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت سیانور مصرفی ۵۰۰ گرم بر تن و زمان سیانوراسیون حدود ۹۰ ساعت انجام شد [۲۸].

ذبیحی و مجتبی (۱۳۹۶) بر روی معدن طلای زرشوران به‌عنوان بزرگ‌ترین معدن طلای ایران، در شهرستان تکاب آذربایجان غربی واقع‌شده است. پژوهشی برای اولین بار با فراهم کردن شرایط بهینه برای رشد میکروارگانیسم‌های طبیعی موجود در سنگ معدن طلای زرشوران و بررسی تاثیر عوامل مختلف مانند pH، زمان جداسازی و نسبت حجم سنگ معدن به محلول فروشویی، توانایی جداسازی عنصر طلا بررسی شد.آن‌ها یافتند که بیشترین سهم مربوط به عامل حجم سنگ معدن به محلول لیچ کننده با مقدار ۱۷/۲۰ درصد بود. کمترین سهم مربوط به عامل زمان با میزان ۷/۸۴ درصد به دست آمد. مناسب‌ترین سطح برای pH سطح ۳ بود که مقدار آن ۵۹/۴۶ درصد با pH =۳ محاسبه شد. همچنین مناسب‌ترین سطح برای حجم سنگ معدن به محلول لیچ کننده سطح ۱ با مقدار ۶۶/۱۴

درصد با نسبت ۱/۱ و برای زمان سطح ۱ با مقدار ۵۶/۷۸ درصد با مدت‌زمان ۳۰ روز بود[۲۹].

جوانشیر و همکاران (۱۳۹۶) تحقیقاتی بر روی بازیابی طلا از محلول لیچ کلریدی لجن آندی مس زدایی شده سرچشمه با استفاده از احیاء کننده فرو اگزالات و تاثیر پارامترهای موثر بر آن را بررسی کردند. اسید اگزالیک که یک احیاء کننده مرسوم است، سینتیک کندی دارد و طلای حاصل نیز بسیار ریز و چسبنده است. در این مطالعه احیاء کننده فرو اگزالات معرفی و تاثیر دما، pH، زمان و غلظت احیاء کننده بر رسوب طلا بحث شد. مقایسه اسید اگزالیک و فرواگزالات تایید کرد که در محلول فرو اگزالات به علت حضور یون‌های آهن (II) قدرت احیاء کنندگی تقویت‌شده و سرعت واکنش افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که بازیابی طلا در فرواگزالات نسبت به اسید اگزالیک ۱۰-۱۵٪ بیشتر است. با افزایش دما سرعت فرایند به‌شدت افزایش می‌یابد و با تغییر دما از C°۲۵ به C°۵۰، رسوب طلا بین ۲تا ۱/۵ برابر بهبود می‌یابد. تاثیر تغییرات pH نیز نشان داد که تاثیر یون اگزالات و بی‌اگزالات بر بازیابی طلا از گونه‌های بی‌بار آن بیشتر است، ازاین‌رو در pH= ۶ بیشینه بازیابی را به دست می‌آورند. درنهایت در شرایط بهینه‌دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت فرواگزالات ۱/۵ گرم بر لیتر وpH= ۶ بازیابی ۹۹ ٪ طلا حاصل می‌شود [۳۰].

ضیاء و همکارانش (۱۳۹۶) نقش مزاحم کانی‌های سولفیدی آرسنیک به‌طور مشخص کانی اورپیمنت در فرآیند سیانوراسیون طلا را مورد بررسی قراردادند؛ و با توجه به نتایج آزمایشگاهی و مدل‌سازی هر دو امکان طلاربایی اورپیمنت را تایید کردند.نتایج آزمایشگاهی آن‌ها نشان داد این فرایند در pHهای بالاتر و با افزایش میزان انحلال اورپیمنت تشدید شده و در غلظت یک درصد آرسنیک به حداکثر میزان خود رسید [۳۱].

فو و همکارانش (۲۰۱۷) مقایسه‌ای بین دو روش پیش فرآوری کلراسیون و التراسنیک انجام دادند که آزمایش‌های کلراسیون در شرایط ۱.۵مول بر لیتر NaClO و ۱/۵ مول بر لیتر NaOH و نسبت مایع به جامد ۵ انجام شد که نتیجه حاصله از این آزمایش‌ها بازیابی ۶۸/۵۵ درصد طلا بود. روش پیش فرآوری التراسنیک با شرایط ۲۰۰ وات در ۲ ساعت انجام شد که بازیابی ۴۵/۸ درصد به دست

آمد [۳۲].

در مطالعاتی که نانان و همکارانش (۲۰۱۷) برای تعیین تاثیر پراکسید هیدروژن بر مصرف سیانور و بازیابی طلا انجام دادند، به این نتیجه رسیده‌اند که با اضافه کردن ۶۰ لیتر در ساعت پراکسید هیدروژن به پالپ ۶۰ درصد جامد از سنگ معدن سولفیدی حاوی طلا که دارای ۲/۵ درصد پیریت است، باعث افزایش اکسیژن در پالپ شده است و نتیجه‌ی آن افزایش بازیابی طلا از ۹۱/۳ درصد به ۹۲/۵ درصد و کاهش مصرف سیانور سدیم از میانگین ۰/۵۲ کیلوگرم بر تن به ۰/۴۴ کیلوگرم در تن بود [۳۳].

مبارک و همکاران (۲۰۱۷) در پیش فرآوری طلا با روش بایواکسیداسیون گزارش دادند که نتیجه آن بازیابی ۹۱/۴ درصدی طلا بود که ۱۸ درصد از روش سیانوراسیون مستقیم بالاتر بود. لازم به ذکر است زمان آزمایش ۱۴ ساعت و مصرف سیانور به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت [۳۴].

بیداری و آقازاده (۲۰۱۸)، پیش فرآوری لیچینگ قلیایی و فرآیند سیانوراسیون کانه طلای آسنیکی از ذخایر نوع کارلین طلای زرشوران را مطالعه نمودند. آن‌ها حضور بالای محتوای آرسنیک حدود ۳/۷ ٪ را در طلای زرشوران گزارش دادند. آن‌ها همچنین گزارش دادند که پیش فرآوری قلیایی با استفاده از هیدروکسید سدیم می‌تواند در pHهای بالای ۱۳ منجر به بازیابی‌های بالای طلا شود و متعاقبا در فرآیند سیانوراسیون، درصد استخراج طلا و نقره از ۶۹/۴ به ۸۰/۷ درصد برای طلا و از ۴۴/۴ به ۸۸/۹ درصد برای نقره بهبود یافت [۳۵].

فصل سوم

مواد و روش تحقیق

۳-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا به مواد و وسایل موردنیاز آزمایش اشاره می‌شود و سپس به تهیه نمونه، شناسایی نمونه به روش XRF و کانی‌شناسی توسط میکروسکوپ نور انعکاسی، بهینه‌ی خردایش، تجزیه سرندی تر، تعیین دانه‌بندی، پرداخته می‌شود.

۳-۲- مواد شیمیایی مورداستفاده

ماده معدنی مورداستفاده در این تحقیق، از کانسنگ معدن طلای زرشوران واقع در تکاب آذربایجان غربی تهیه‌شده است. مواد شیمیایی مورداستفاده در این کار، مواد با خلوص بالا هستند که عمدتا از شرکت مرک تهیه‌شده‌اند. در تمام فرآیندها و آزمایش‌های انجام‌شده نیز از آب مقطر یک‌بار تقطیرشده استفاده شد. مواد شیمیایی مورداستفاده در این تحقیق در جدول ۳-۱ آورده شده‌اند.

جدول ۳-۱ مواد و ترکیبات شیمیایی مورداستفاده

مواد	فرمول	فراهم‌کننده
کانه طلا	----	معدن زرشوان
آهک	$Ca(OH)_2$	Merck
آمونیاک	NH_3	Merck
سیانور سدیم	NaCN	Merck
اسیدسولفوریک	H_2SO_4	Merck

۳-۳- تجهیزات مورداستفاده

۱. هود آزمایشگاهی: تمام آزمایش‌های انجام‌شده در زیر هودهای آزمایشگاهی موجود در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد.

۲. اندازه‌گیری pH: برای اندازه‌گیری pH در حین تمام آزمایش‌ها از pH سنج دیجیتالی استفاده

شد.

۳. رآکتور: برای انجام واکنش‌های لیچینگ و اکسیداسیون از یک راکتور یک لیتری استفاده شد.

۴. همزن: به‌منظور انجام اختلاط در واکنش‌های لیچینگ و اکسیداسیون از یک همزن با قابلیت تنظیم دور و یک همزن فلزی سه پره‌ای استفاده شد.

۵. سیستم هوادهی: برای انجام عمل هوادهی در حین فرایند اکسیداسیون از یک پمپ آکواریوم باقابلیت تنظیم هوا در دو حالت کم و زیاد استفاده شد.

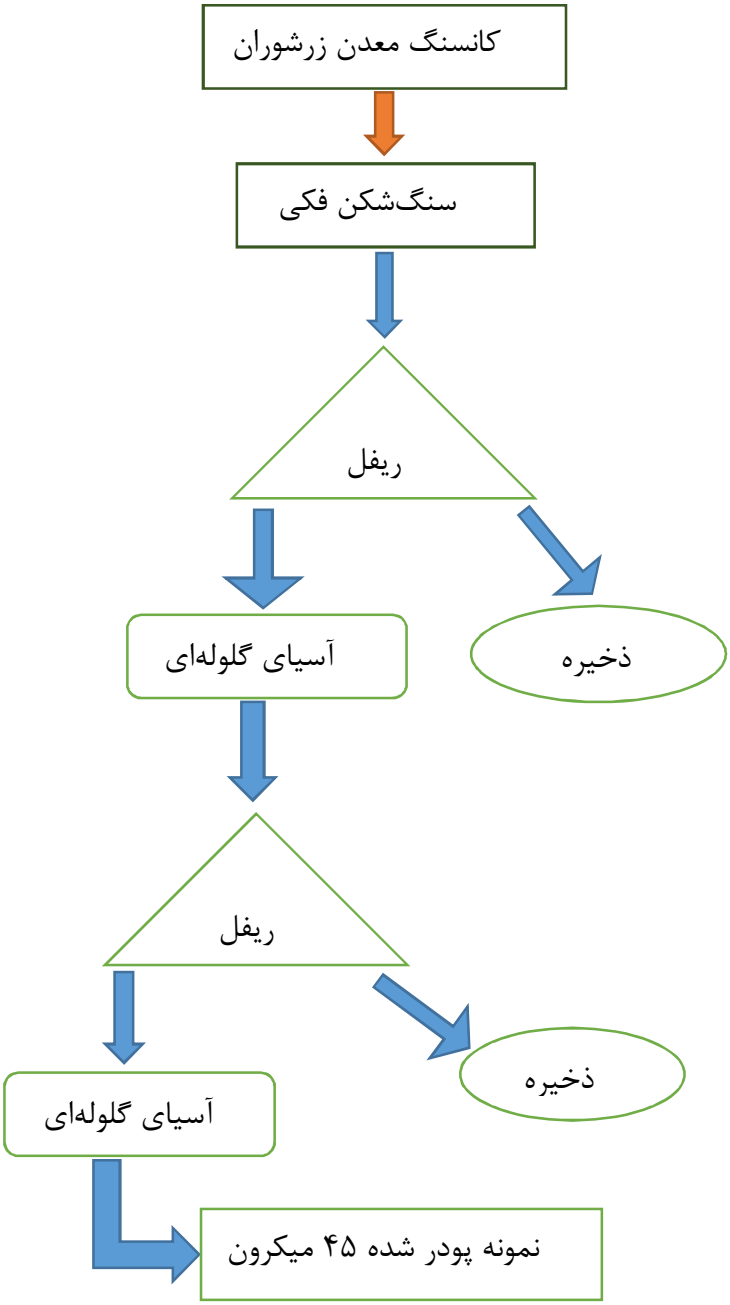
۶. سیستم فیلتراسیون: برای فیلتر کردن پالپ از کاغذ و قیف استفاده شد.

۷. بنماری: برای انجام واکنش‌های اکسیداسیون در دماهای مختلف از یک دستگاه بنماری استفاده شد.

۸. ترازو: برای اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها و مواد مصرفی از ترازوی دو رقم اعشار استفاده شد.

۳-۴- تهیه و آماده‌سازی نمونه همگن

از دپوهای کم‌عیار و پر عیار معدن زرشوران دو نمونه کانسنگ جهت انجام آزمایش به وزن ۴۰ کیلوگرم برداشت شد. آماده‌سازی نمونه‌ها طی سه مرحله خردایش انجام شد. نمونه‌ها در مرحله‌ی اول با سنگ‌شکن فکی آزمایشگاهی خرد شدند و در مرحله دوم و سوم با آسیای گلوله‌ای آسیا شدند سپس با استفاده از تقسیم‌کننده ریفل همگن‌سازی شد و مقداری از آن را، به‌عنوان نمونه معرف به کمک سرند تر آنالیز سرندی شد چون هدف بهینه‌سازی کارخانه بود پس باید اندازه خاک مورد استفاده ۴۵ میکرون باشد و به دلیل دست نیافتن به سایز موردنظر دوباره عملیات آسیاکنی و سرند تکرار شد تا ۸۰ درصد ذرات کوچک‌تر از ۴۵ میکرون به دست آید.



شکل ۳-۱ مراحل کاهش نمونه

۳-۵- آنالیز سرندی به روش‌تر

یکی از متداول‌ترین روش‌های تعیین دانه‌بندی، روش تجزیه سرندی است. به‌طورکلی انتخاب سرندها به‌گونه‌ای است که بیشتر از ۵ درصد بار اولیه در سرند بزرگ‌تر باقی نماند و در صورت امکان همین میزان نیز در درصد عبور کرده از سرند آخر رعایت شود. ابتدا پالپ مواد را بر روی درشت‌ترین

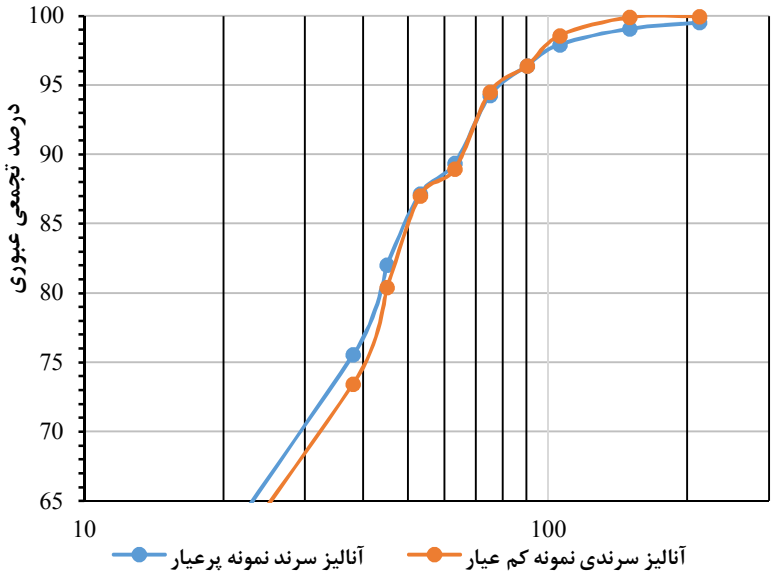
سرند ریخته و سرند لرزان را روشن کرده و در حین لرزش به سرند آب با دبی پایین به‌صورت پیوسته اضافه می‌کنیم مواد عبور کرده از آخرین سرند در یک سطل نگهداری شد. مواد روی هر یک از سرندها را با آب شسته و از روی سرند جمع‌آوری و خشک شد. نتایج آنالیز به‌صورت جدول زیر حاصل شد.

جدول ۳-۲ آنالیز سرندی کم‌عیار بعد آسیای گلوله‌ای اول

مش	درصد تجمعی عبوری از سرند				میانگین درصد تجمعی عبوری
	نمونه یک	نمونه دو	نمونه سه	نمونه چهار	
۸۰	۸۹/۸	۸۸/۶	۹۰/۵	۹۱/۴	۹۰/۱
۱۰۰	۸۰/۲	۷۵/۱	۷۶/۶	۷۹/۳	۷۷/۸
۱۴۰	۶۱/۳	۵۶/۱	۶۰/۰	۶۳/۸	۶۰/۳
۱۷۰	۳۹/۹	۴۰/۳	۴۶/۸	۵۲/۱	۴۴/۸
۲۰۰	۱۷/۷	۲۰/۷	۲۸/۶	۳۶/۱	۲۵/۸
۲۷۰	۴/۵	۵/۱	۱۴/۳	۲۱/۷	۱۱/۴
۳۲۵	۲	۱	۱/۸	۶/۷	۲/۹
Pan	۰	۰	۰	۰	۰

جدول ۳-۳ آنالیز سرندی بعد از دومین آسیای گلوله‌ای برای کانه کم‌عیار و پرعیار

میکرون	مش	درصد تجمعی عبوری پرعیار	درصد تجمعی عبوری کم‌عیار
Pan	Pan	۰	۰
۳۸	۴۰۰	۷۵/۵	۷۳/۴
۴۵	۳۲۵	۸۲/۰	۸۰/۴
۵۳	۲۷۰	۸۷/۲	۸۷/۰
۶۳	۲۳۰	۸۹/۴	۸۹/۰
۷۵	۲۰۰	۹۴/۳	۹۴/۵
۹۰	۱۷۰	۹۶/۴	۹۶/۴
۱۰۶	۱۴۰	۹۷/۹	۹۸/۶
۱۵۰	۱۰۰	۹۹/۱	۹۹/۹
۲۱۲	۷۰	۹۹/۵	۱۰۰



شکل ۳-۲ نتایج آنالیز سرندی نمونه کم‌عیار و پرعیار بعد آسیای گلوله‌ای

از شکل ۳-۲ مشاهده می‌شود که ٪۸۰ وزنی نمونه کم‌عیار و پرعیار حدود ۴۵ میکرون است، لذا

d_{80} نمونه حاصل از تجزیه سرندی به روش‌تر ۴۵ میکرون است که در این پایان‌نامه از آنالیز سرندی به روش‌تر جهت کاهش میزان خطاهای مختلف و افزایش دقت آنالیز سرندی، استفاده‌شده است.

۳-۶- نتایج آنالیزهای شیمیایی

۳-۶-۱- آنالیز XRF و کانی‌شناسی

بر اساس آنالیز XRF درصد عناصر و برخی انواع ترکیبات موجود در نمونه به‌صورت اکسید تعیین می‌شوند. نتایج آنالیز XRF نمونه در جدول ۳-۴ آمده است.

.

جدول ۳-۴ نتایج حاصل از آنالیز XRF

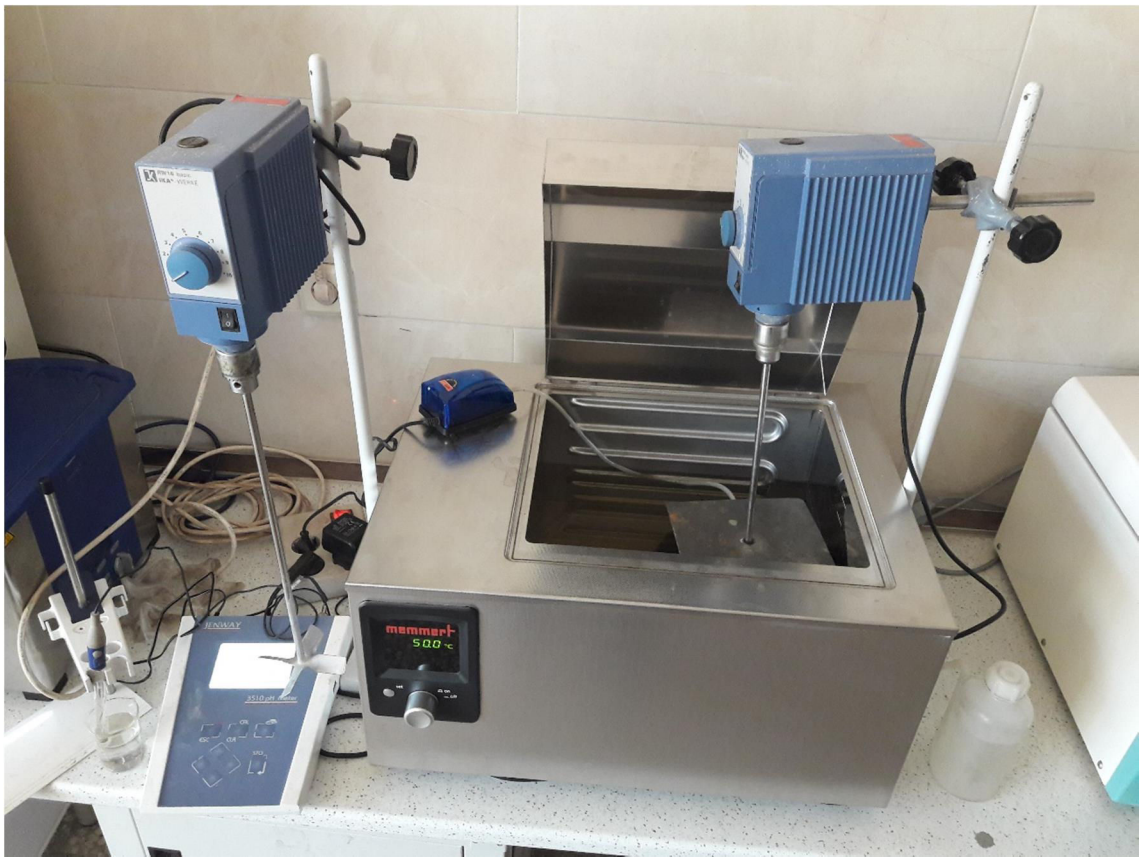
ترکیب	درصد	ترکیب	درصد
SiO_2	۵۰/۶۳	Al_2O_3	۷/۹۹
CaO	۱۰/۴۶	K_2O	۲/۵۳
TiO_2	۰/۸۵	Fe_2O_3	۶/۱۶
P_2O_5	۰/۱۳	As	۲/۹۴
MgO	۲/۳۵	Ba	۰/۳۸
Na_2O	۰/۴۹	Pb	۰/۲۱
SO_3	۲/۳۵	Sb	۰/۴۸
Zn	۰/۴۸	L.O.I	۱۱/۵۶

با توجه به جدول، کوارتز مقدار زیادی از نمونه را به خود اختصاص داده است. مقدار L.O.I آن حدود ۱۱/۵۶ درصد است که می‌تواند نشان‌دهنده‌ی کانی‌های کربناته و آب موجود در نمونه باشد که در اثر حرارت اتلاف شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار آرسنیک در این نمونه بسیار بالا بوده و نزدیک به ppm ۳۰۰۰ نشان داده‌شده است که این امر یکی از مشکلات اصلی بازیابی طلا توسط روش سیانوراسیون است.

۳-۷- روش انجام آزمایش‌های اکسیداسیون و سیانوراسیون

آزمایش‌های اکسیداسیون در یک بشر یک لیتری همراه یک همزن در زیر هود آزمایشگاهی انجام گرفتند. جرم نمونه مورداستفاده در هر یک از آزمایش‌ها ۱۵۰ گرم بود که با ۳۵۰ میلی‌لیتر آب (پالپ با چگالی ۳۰ درصد) مخلوط می‌شوند برای تنظیم pH از آهک و اسیدسولفوریک با غلظت ۱۰ درصد استفاده شد. تمام آزمایش‌های اکسیداسیون، جهت تنظیم دماهای مختلف درون بنماری انجام شدند. پس از تعیین شرایط مشخص‌شده مقدار ۰/۶ گرم آمونیاک به پالپ اضافه گردید تا به‌عنوان بافر pH ثابت بماند. پس از انجام اکسیداسیون سریع شرایط سیانوراسیون که برای تمام آزمایش‌ها یکسان بود، اعمال گردید که این شرایط به این شرح می‌باشد: تنظیم مجدد pH و به ۱۲ رساندن محیط آزمایش و اضافه کردن ۰/۶ گرم سیانور سدیم و همچنین زمان سیانوراسیون برابر ۲۴ ساعت است. پس از پایان آزمایش‌ها انجام‌شده، با کاغذ فیلتر محلول را از پالپ جدا کرده و برای آزمایش جذب اتمی فرستاده شد تا عیار محلول مشخص شود و درنهایت با در دست داشتن مقادیر میزان فلز دربار اولیه و محلول میزان درصد استخراج یا بازیابی محاسبه گردید. برای محاسبه بازیابی نیز از روی نتایج حاصل‌شده از آزمایش، از رابطه زیر استفاده گردید:

$$\text{بازیابی} = \frac{\text{مقدار فلز محلول}}{\text{مقدار فلز خوراک}} * ۱۰۰$$



شکل ۳-۳ نمایی از تجهیزات مورداستفاده در آزمایشگاه

لازم به ذکر است که در زمان انجام آزمایش‌ها نظارت دقیقی بر مراحل انجام آزمایش به عمل آمد تا اطمینان حاصل شود که تمام مراحل آزمایش طبق برنامه پیش می‌رود، چراکه ایجاد خطا در این مرحله باعث بی‌اعتبار شدن نتایج آزمایش خواهد شد. در هر آزمایش روال به این صورت بود که بعد از برقراری کلیه‌ی شرایط اولیه‌ی لازم، پس از طی شدن زمان اکسیداسیون و لیچینگ، پالپ فیلتر شده و یک محلول حاصل شد، محلول را به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده می‌شود تا مقدار آن اندازه‌گیری شود و جامد هم پس از خشک شدن بایگانی شد.

۳-۸- تعیین عیار کانه کم‌عیار و پرعیار معدن زرشوران

همچنین برای مشخص شدن مقدار بازیابی در هر یک از آزمایش‌ها نیاز به عیار نمونه معرف است که برای مشخص کردن عیار نمونه نیاز به آنالیز Fire Assay بود و قرار بود که کارخانه زرشوران از تمام باطله‌های آزمایش‌ها و نمونه معرف این آنالیز را بگیرد اما متأسفانه بنا به دلایلی این کار انجام

نشد و به‌ناچار از روش تیزاب سلطانی برای تعیین عیار نمونه معرف استفاده شد.

برای اینکه تعیین عیار نمونه معرف صحت کافی را داشته باشد از نمونه اصلی چهار نمونه معرف که هر یک به وزن یک گرم بود را ابتدا به مدت دو ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا عمل تشویه به‌صورت کامل انجام شود، سپس درون بشر جداگانه توزین نموده و به هریک ۵ میلی-لیتر اسید نیتریک و ۱۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید اضافه شد و به مدت نیم ساعت در دمای محیط قرار گرفت سپس بشر را روی هیتر در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ تا ۴۵ دقیقه قراردادیم تا عملیات هضم کامل شود بعدازآن به کمک کاغذ فیلتر محلول را جدا کرده و به آزمایشگاه جذب اتمی فرستاده شد که نتایج هر چهار نمونه در جدول ۳-۶ ذکرشده است. با توجه به نتایج آزمایش‌ها عیار نمونه معرف برای دو خاک کم‌عیار و پرعیار به ترتیب برابر ۳/۳ppm و ۹/۹ ppm تعیین شد.

جدول ۳-۵ عیار طلا در نمونه‌های مورداستفاده

نمونه یک پرعیار	نمونه دو پرعیار	نمونه سه پرعیار	نمونه چهار پرعیار
۹/۸	۱۰/۱	۹/۹	۹/۸
نمونه یک کم‌عیار	نمونه دو کم‌عیار	نمونه سه کم‌عیار	نمونه چهار کم‌عیار
۳/۳	۳/۲	۳/۵	۳/۳

فصل چهارم

آزمایش‌ها و نتایج

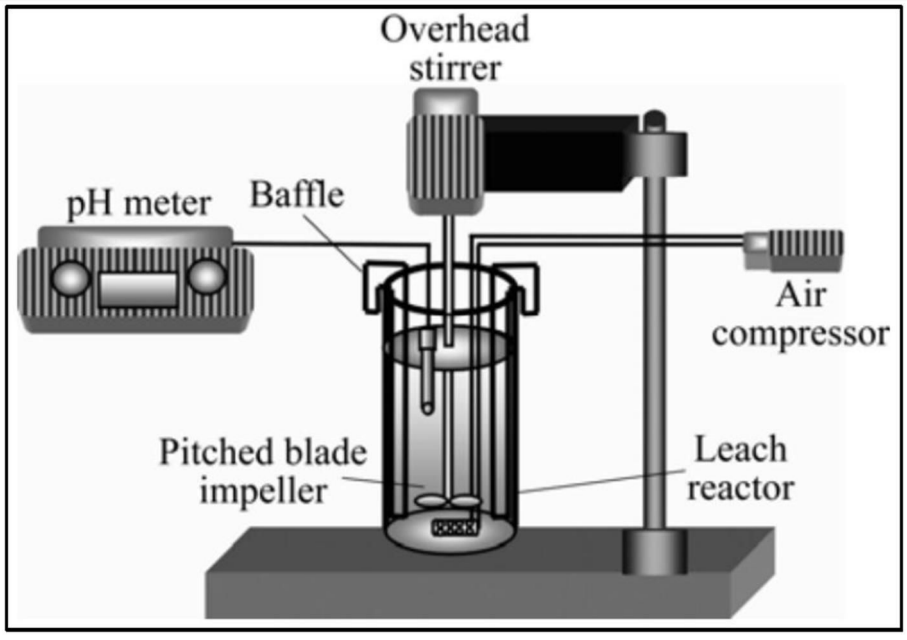
۴-۱- مقدمه

سیانوراسیون روشی عمومی برای استخراج طلا است، چون‌که ارزان، به‌راحتی قابل‌دسترس و خیلی مؤثر است. انحلال‌پذیری طلا در محلول آبی سیانور از ابتدای قرن ۱۹، شناخته‌شده است اما از سال ۱۸۹۰ به‌صورت اقتصادی استفاده‌شده است. سیانوراسیون در ابتدا برای استخراج طلا از جامد باقی-مانده‌ی روش آمالگاسیون استفاده‌شده بود و به علت تاثیرگذاری بالا، برای بازیابی طلا از همه‌ی کانه‌ها بکار گرفته شد. محلول رقیق سیانور سدیم و پتاسیم یک اثر انحلالی چشمگیر روی ذرات طلا و نقره در کانه‌ی طلا دارند. اگرچه طلا به اکسیداسیون حساس نیست، اما در حضور عامل کمپلکس ساز مناسب مانند سیانور (CN-)، وقتی طلا اکسیده باشد، یک کمپلکس سیانوری $[Au(CN)_2]^-$، تشکیل می‌دهد [۱۹].

هدف مطالعه‌ی حاضر بررسی شرایط اکسیداسیون قلیایی طلا کم‌عیار و پرعیار از نمونه‌ی گرفته‌شده از بخش دپو طلای زرشوران و سپس بهینه‌سازی مقادیر پارامترهای گوناگون فرآیند است. مطالعه‌ی کانی‌شناختی روی نمونه‌های تهیه‌شده نشان داد که طلا به‌صورت خیلی ریز در کانه پراکنده شده است و قابل‌مشاهده نیست؛ بنابراین، با توجه به ارزیابی‌های کانی‌شناسی نتیجه گرفته شد که روش سیانوراسیون مستقیم، برای نمونه‌ی سولفیدی حاضر روشی مناسب نیست؛ بنابراین، قبل از سیانوراسیون عمل پیش فرآوری به روش اکسیداسیون قلیایی برای عمل‌آوری این نمونه بکار گرفته شد. برای دستیابی به شرایط بهینه‌ی اکسیداسیون با توجه به منابع پیشین و محدودیت‌های موجود تصمیم بر این شد که از روش‌های طراحی آزمایش استفاده شود. نتیجتاً پایان‌نامه در دو فاز کاری انجام شد. ابتدا تأثیر فاکتورهای مختلف تحت شرایط عملیاتی با استفاده روش کلاسیک تغییر یک پارامتر در چند محدوده و ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها مورد ارزیابی قرار گرفت و سپس فاکتورهای مهم‌تر با استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها و با به‌کارگیری طرح تاگوچی مدل‌سازی و بهینه شدند.

۴-۲- بررسی تاثیر فاکتورها تحت شرایط عملیاتی ثابت برای کانه کم‌عیار

یکی از راه‌های افزایش بازیابی کانی‌های مقاوم طلا توسط روش سیانوراسیون، پیش فرآوری کانه مقاوم توسط اکسیداسیون قلیایی است. با توجه به این‌که حدود چند درصد از کانه‌ی موردمطالعه را کانی‌های سولفید آرسنیکی به‌ویژه اورپیمنت و رآلگار تشکیل می‌دهند، به علت قرار گرفتن طلا در ساختار کانی‌ها لذا وجود آرسنیک‌ها و سولفیدها از عواملی است که در بازیابی طلا در فرآیند سیانوراسیون اختلال ایجاد می‌کنند. با توجه به مراجع و منابع مختلف، اورپیمنت و رآلگار در یک محیط قلیایی در pHهای بین ۱۱ تا ۱۲ به‌صورت کامل در محلول حل می‌شوند و ساختار آن‌ها را به هم می‌ریزند [۳۶]. لذا در این مطالعات اکسیداسیون قلیایی با استفاده از آهک و ایجاد محیط قلیایی در pH بین ۱۰/۵ تا ۱۲/۵ انجام شد. شکل ۱-۴ تصویر شماتیک روش اجرای تست‌ها را نشان می‌دهد. شرایط ثابت عملیاتی آزمایش‌های اکسیداسیون نیز شامل درصد جامد ۳۰ و مقدار نمونه‌ی جامد ۱۵۰ گرم بود.



شکل ۴-۱ تصویر شماتیک ساده از set up آزمایشگاهی

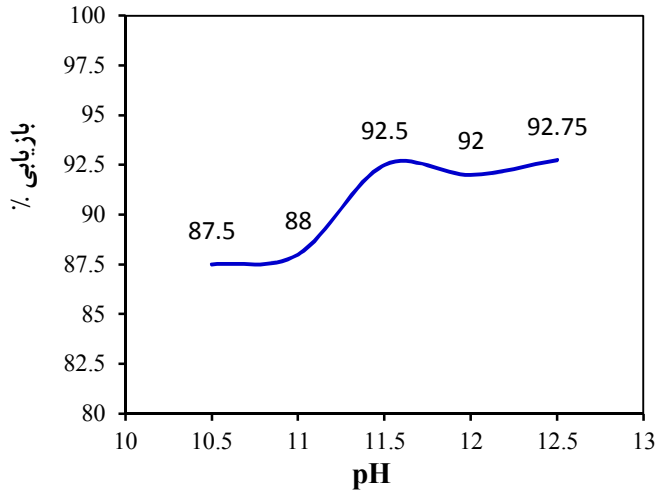
برای بررسی پارامترهای مهم به روش کلاسیک از خاک پرعیار استفاده شد که نتایج آزمایش‌ها در جدول۴-۱ و شکل‌های ۴-۲ تا ۴-۶ آورده شده‌اند. جدول ۴-۱ شرایط انجام آزمایش‌ها و مقادیر بازیابی‌های به‌دست‌آمده را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱ شرایط اجرای آزمایش‌های اکسیداسیون تحت شرایط عملیاتی ثابت

pH	دور همزن	هوادهی	زمان	دما	بازیابی(٪)
۱۰/۵	۲	۲	۲۴	۲۵	۸۷/۵
۱۱	۲	۲	۲۴	۲۵	۸۸
۱۱/۵	۲	۲	۲۴	۲۵	۹۲/۵
۱۲	۲	۲	۲۴	۲۵	۹۲
۱۲/۵	۲	۲	۲۴	۲۵	۹۲/۷۵
۱۱/۵	۱	۲	۲۴	۲۵	۸۹/۵
۱۱/۵	۲	۲	۲۴	۲۵	۹۲/۵
۱۱/۵	۳	۲	۲۴	۲۵	۸۴/۵
۱۱/۵	۲	۰	۲۴	۲۵	۶۵/۷۵
۱۱/۵	۲	۱	۲۴	۲۵	۸۷/۵
۱۱/۵	۲	۲	۲۴	۲۵	۹۲/۷۵
۱۱/۵	۲	۲	۲	۲۵	۸۰/۲۵
۱۱/۵	۲	۲	۴	۲۵	۸۵/۵
۱۱/۵	۲	۲	۸	۲۵	۸۹/۲۵
۱۱/۵	۲	۲	۱۸	۲۵	۹۰/۲۵
۱۱/۵	۲	۲	۲۴	۲۵	۹۲/۵
۱۱/۵	۲	۲	۸	۲۵	۹۲/۵
۱۱/۵	۲	۲	۸	۵۰	۹۳/۷۵
۱۱/۵	۲	۲	۸	۷۵	۹۵/۵

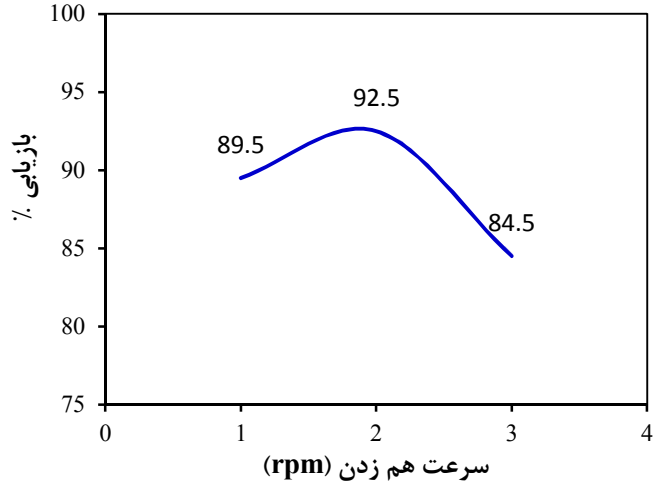
با توجه به این موضوع که محلول سیانیدی در pHهای پایین، گاز سمی اسید سیانیدریک (HCN) آزاد می‌کند و هر چه این pH اسیدتر باشد، آزاد شدن این گاز بیشتر و شدیدتر خواهد شد، بنابراین در صنعت برای جلوگیری از آزاد شدن این گاز، pH را تا حدی بالا می‌برند تا آزاد شدن این گاز به حداقل برسد؛ این عمل با استفاده از قلیایی‌هایی مانند آهک و سود انجام می‌گیرد. با افزایش pH تا مقدار معینی، سرعت انحلال طلا افزایش می‌یابد و بیش از آن سرعت انحلال طلا کاهش می‌یابد به‌طوری‌که این کاهش سرعت انحلال طلا برای آهک در بالای ۱۲ رخ می‌دهد [۳۷].

همان‌طور که در شکل ۴-۲ به‌وضوح قابل‌مشاهده است با افزایش pH انحلال طلا افزایش می‌یابد که می‌تواند دلیل اصلی آن آغاز انحلال رآلگار و اورپیمنت که از کانی‌های اصلی طلادار هستند، باشد [۲۰].



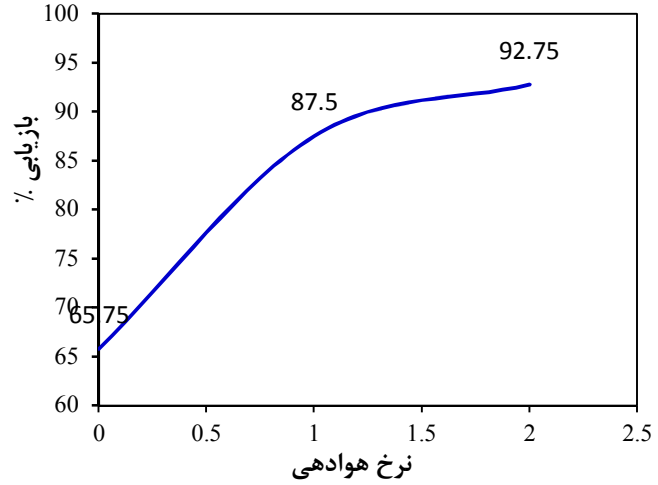
شکل ۴-۲ تاثیر pH اکسیداسیون بر بازیابی طلا

انحلال طلا فرآیندی کنترل‌شده تحت انتقال جرم بوده و بنابراین سرعت آن بستگی به ضخامت لایه نفوذ و مشخصات به هم خوردن محلول دارد. افزایش به هم زدن باعث افزایش سرعت انحلال تا یک مقدار بیشینه‌ای می‌شود. بالاتر از این حد هم زدن بی‌اثر است و باعث می‌شود که محیط محلول متلاطم شود و مقدار بازیابی کاهش یابد [۹].



شکل ۴-۳ تاثیر سرعت هم‌زدن اکسیداسیون بر بازیابی طلا

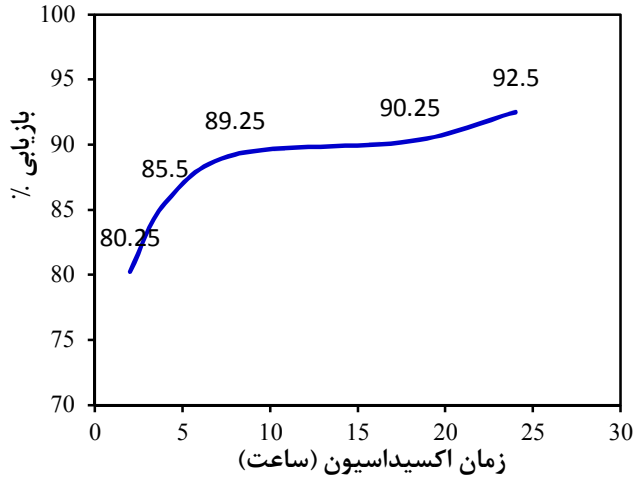
اثر اکسیژن در انحلال طلا نمی‌تواند بی‌اهمیت تلقی شود، هرچند از اکسنده‌های مختلفی برای انحلال طلا استفاده می‌شود، اما هوادهی مناسب می‌تواند نتایج بهتری از اکسیدکننده‌های شیمیایی داشته باشد. همان‌طور که در شکل ۴-۴ قابل‌مشاهده است، در صورت نبود هوادهی انحلال طلا بسیار پایین‌تر از زمان هوادهی می‌باشد که بیانگر اهمیت هوادهی است [۹].



شکل ۴-۴ تاثیر میزان هوادهی اکسیداسیون بر بازیابی طلا

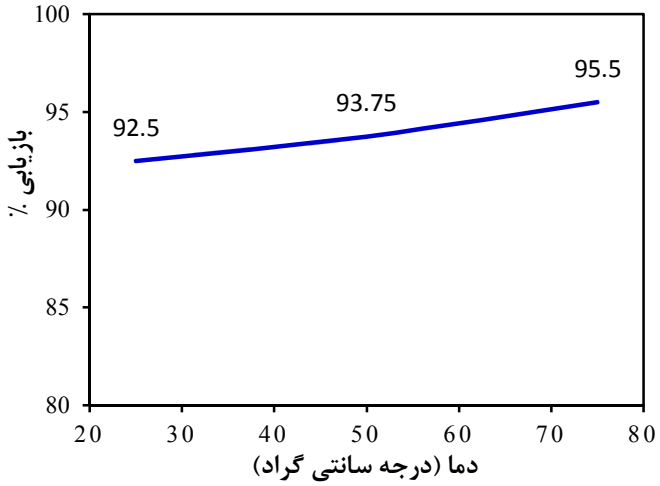
بی‌شک با افزایش زمان چه در مرحله‌ی اکسیداسیون و چه در مرحله‌ی سیانوراسیون باعث می‌شود تا فرآیند به‌طور کامل انجام شود. در مرحله‌ی اکسیداسیون هر چه زمان افزایش یابد، ترکیبات

سولفیدی بیشتری اکسیده می‌شوند و طلای آن آزاد می‌شود، این واکنش‌ها تا زمانی که هیچ کانی سولفیدی وجود نداشته باشد ادامه دارد و پس‌ازآن افزایش زمان تاثیری بر سیانوراسیون ندارد [۶].



شکل ۴-۵ تاثیر زمان اکسیداسیون بر بازیابی طلا

با افزایش دما سرعت انحلال افزایش می‌یابد این افزایش دما حداکثر تا ۸۵ درجه باعث افزایش حلالیت طلا و اکسیداسیون می‌شود افزایش درجه حرارت باعث کاهش میزان اکسیژن محلول می‌شود اما به دلیل افزایش قدرت فعالیت محلول، میزان انحلال افزایش یافت. اگر دما از ۸۵ درجه سانتی‌گراد بیشتر باشد باعث سرعت انحلال طلا می‌شود اما با توجه به این‌که با افزایش دما غلظت اکسیژن محلول کاهش می‌یابد مقدار اکسیداسیون کاهش می‌یابد [۶]. هرچند در این مطالعه دما تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد موردبررسی قرار گرفت و بیشتر از آن ممکن نبود و از طرفی در کارخانه فرآوری زرشوران نیز حداکثر دما مورداستفاده حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد است. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود در محدوده‌ی موردبررسی با افزایش دما درصد بازیابی طلا افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۶ تاثیر دمای اکسیداسیون بر بازیابی طلا

۴-۳- طراحی آزمایش

امروزه روش‌های طراحی آماری آزمایش‌ها از قدرتمندترین تکنیک‌های آماری هستند که قابلیت بالای آن‌ها در کارهای مختلف در زمینه‌های مهندسی مشاهده‌شده‌اند و برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی سیستم‌های پیچیده کارایی زیادی دارند. طراحی آزمایش‌ها به دلیل کاهش زمان و هزینه به‌عنوان یک روش دقیق در فرآوری مواد معدنی در مقیاس آزمایشگاهی تایید شده است. نرم‌افزار Design Expert یک برنامه قوی و با استفاده آسان برای طراحی آزمایش‌ها است. تنظیم سریع آزمایش، تجزیه‌وتحلیل داده و نمایش گرافیکی نتایج از مزایای عمده این نرم‌افزار بصری است [۳۸].

فرآیند یا یک سیستم را می‌توان به‌صورت یک مدل با یک سری متغیرهای ورودی و خروجی نمایش داد. برخی از متغیرهای فرآیند، کنترل‌پذیر هستند مانند دما، مقدار pH، غلظت سیانور و برخی دیگر از متغیرها مانند ترکیب کانه، واکنش‌های شیمیایی که در حین فرآیند اتفاق می‌افتند کنترل ناپذیر هستند؛ بنابراین هدف از آزمایش ممکن است در بردارنده موارد زیر باشد [۳۹].

۱- تعیین این‌که کدام متغیرها بیشترین تاثیر را بر متغیر پاسخ دارند.

۲- تعیین این‌که متغیرهای کنترل‌پذیر باید چگونه تنظیم شوند تا مقدار پاسخ همیشه نزدیک به مقدار اسمی مطلوب باشد.

۳- تعیین متغیرهای قابل‌کنترل به‌طوری‌که تغییرات متغیر پاسخ اندک باشد.

۴- تعیین متغیرهای کنترل‌پذیر به‌نحوی‌که اثر متغیرهای کنترل ناپذیر بر فرآیند موردنظر کمینه باشد.

هر آزمایشی همواره دارای چندین عوامل مختلف است که در سطح‌های مختلفی مورد آزمایش قرار می‌گیرند تا عوامل گفته‌شده در بالابر روی آن‌ها بررسی شوند. برای انجام این کار معمولا از روش طراحی آزمایش‌ها استفاده می‌کنند؛ بنابراین با توجه به عوامل متعدد موثر بر فرآیند هیدرومتالورژی طلا، در این بخش به مدل‌سازی، بهینه‌سازی و ارزیابی پارامترهای مهم موثر بر فرآیند پیش فرآوری اکسیداسیون قلیایی طلا به‌وسیله روش‌های طراحی آزمایش‌ها پرداخته می‌شود. دستیابی به این هدف نیازمند انجام آزمایش‌های دقیق و تحلیل صحیح نتایج است. به این منظور از روش طراحی آماری آزمایش‌ها استفاده گردید. طراحی آماری ابزاری کارآمد در طرح آزمایش‌ها و تحلیل آماری نتایج آن‌ها برای دستیابی به مدل ریاضی حاکم بر فرآیند با لحاظ کردن عوامل مستقل و همچنین اندرکنش‌های احتمالی موثر بر آن است.

۴-۳-۱- روش تاگوچی

در اواخر سال ۱۹۴۰ میلادی، دکتر تاگوچی مفاهیم آماری جدیدی را مطرح نمود که بعدها ارزش این مفاهیم در مقوله کنترل و بهبود کیفیت اثبات گردید. یکی از مزایای روش تاگوچی کاهش تعداد آزمایش‌ها با استفاده از آرایه‌های متعدد است. این آرایه‌ها با روش خاصی از بین تعداد کل آزمایش‌ها روش فاکتوریل کامل انتخاب می‌شود.

کاهش تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌ها، امکان بررسی فاکتورهای گسسته مانند نوع و شرایط ماده،

تعیین سهم و میزان اثر هر فاکتور، امکان تخمین نتایج در شرایط بهینه، امکان تخمین نتایج در سطوح دلخواه، تعیین سهم خطا، تعیین سهم اثرات متقابل در نظر گرفته‌شده، امکان به دست آوردن هم‌زمان شرایط بهینه برای چندین پاسخ، امکان بررسی فاکتورها در سطوح مختلف و بررسی تعداد فاکتورهای نامحدود از مزایای روش تاگوچی است. تفاوت تعداد آزمایش در طراحی آزمایش‌های کلاسیک و روش طراحی آزمایش تاگوچی در جدول زیر نشان داده‌شده است.

جدول ۴-۲ تفاوت تعداد آزمایش‌ها در روش کلاسیک و روش تاگوچی

فاکتور	سطح	طراحی فاکتوریل	طراحی تاگوچی
۲	۲	۴	۴
۳	۲	۸	۴
۴	۲	۱۶	۸
۷	۲	۱۲۸	۸
۱۵	۲	۳۲۷۶۸	۱۶

۴-۴- تاثیر پارامترهای مهم بر اکسیداسیون کانسار پرعیار

۴-۴-۱- مدل‌سازی و تجزیه‌وتحلیل آماری

عوامل مختلفی بر اکسیداسیون طلا تاثیر دارند که از آن بین پارامترهای موثر که قابل‌کنترل و اندازه‌گیری بودند شامل pH، هوادهی، زمان اکسیداسیون، دور همزنی و دما انتخاب شدند و برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی این مرحله موردبررسی قرار گرفتند (جدول ۴-۳).

همچنین ماتریس طرح آزمایش‌های انجام‌شده از ترکیب سطوح مختلف پارامترهای موردنظر (۱۶ آزمایش) و مقادیر محاسبه‌شده متغیر پاسخ هر آزمایش در جدول ۴-۴ آورده شده است. ترتیب انجام این آزمایش‌ها به‌صورت تصادفی بوده است. در این تحقیق از طرح L_{16} در چهار سطح و پنج فاکتور که درمجموع شامل ۱۶ آزمایش است استفاده شد.

جدول ۴-۳ سطوح انتخاب‌شده فاکتورها

فاکتور	نماد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
pH	A	۱۱	۱۱/۵	۱۲	۱۲/۵
هوادهی (mL/min)	B	۱۰۰	۱۵۰	None	None
دور همزن (rpm)	C	۱۲۰	۱۸۰	۲۴۰	۳۰۰
دما (°C)	D	۲۵	۴۰	۵۰	۶۰
زمان اکسیداسیون (hour)	E	۴	۸	۱۸	۲۴

جدول ۴-۴ نتایج ماتریس L_{16} و مقادیر آزمایشگاهی

شماره آزمایش	A	B	C	D	E	بازیابی طلا (٪)
۱	۳	۱	۳	۴	۲	۷۷/۶۵
۲	۲	۲	۱	۴	۳	۸۶/۴۷
۳	۳	۲	۱	۲	۴	۹۳/۸۲
۴	۴	۱	۴	۲	۳	۸۲/۶۵
۵	۱	۲	۲	۲	۲	۷۴/۴۱
۶	۲	۲	۴	۱	۲	۷۱/۱۸
۷	۱	۲	۳	۳	۳	۸۹/۱۲
۸	۲	۱	۲	۳	۴	۹۵/۲۹
۹	۱	۱	۱	۱	۱	۶۸/۸۲
۱۰	۴	۲	۳	۱	۴	۸۳/۲۳
۱۱	۲	۱	۳	۲	۱	۷۰/۸۸
۱۲	۴	۱	۱	۳	۲	۷۶/۴۷
۱۳	۱	۱	۴	۴	۴	۹۲/۶۵
۱۴	۴	۲	۳	۴	۱	۷۳/۸۲
۱۵	۳	۱	۳	۱	۳	۷۲/۶۰
۱۶	۳	۲	۴	۳	۱	۷۲/۹۴

به‌منظور بررسی تاثیر هر پارامتر بر اکسیداسیون طلا، در ابتدا لازم است که یک مدل مناسب انتخاب شود؛ بنابراین داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های مختلف ریاضی تطبیق داده شد. سپس جدول

آنالیز واریانس (ANOVA) تشکیل شد. در آنالیز واریانس هدف شناسایی عوامل موثر و ترتیب آن‌ها ازنظر اهمیت در پاسخ آزمایش‌ها با انجام یک سلسله عملیات ریاضی است. مدل انتخاب‌شده بر اساس نتایج حاصل از آنالیز واریانس باید مدلی معنی‌دار بوده و بالاترین توانایی را در برازش اطلاعات داشته باشد که ازلحاظ آماری بدین معنی است که به ترتیب مقدار احتمال P آن کم‌تر از ۰/۰۵ و R^2 آن بیشتر از ۰/۸ باشد. نتایج آنالیز در جدول ۴-۵ آورده شده است.

همان‌طور که در جدول ۴-۵ ملاحظه می‌شود، خلاصه تجزیه تحلیل آماری برای مدل‌سازی فرآیند اکسیداسیون قلیایی کانه مقاوم طلا نشان می‌دهد که یک مدل خطی، بهترین مدل با میزان ضریب تعیین (R^2)، ۰/۹۷۰۶ است.

معیار دیگر برای ارزیابی مدل، دقت کافی است که معیار نسبت سیگنال به نویز است و میزان مطلوب آن باید بزرگ‌تر از ۴ باشد. در این مورد میزان دقت کافی، ۶/۹۱۱ است که نشان‌دهنده‌ی سیگنال نسبتا کافی و درنتیجه مناسب بودن مدل برای هدایت فضای طرح است. بنابراین می‌توان ادعا نمود که مدل رگرسیون پیشنهادی، متغیر پاسخ (بازیابی طلا) را در محدوده پارامترهای موردبررسی به‌خوبی پیش‌بینی می‌کند. علاوه بر موارد فوق، به‌منظور بررسی صحت معادله رگرسیون برازش شده در پیش‌بینی مقادیر متغیر پاسخ به ازای سطوح مختلف فاکتورها، لازم است که باقی‌مانده‌ها (تفاوت مقادیر به‌دست‌آمده به‌وسیله مدل و مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایش‌ها) بررسی شوند. معیار بسیار مهم برای دستیابی به این هدف، نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها است. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها باید در امتداد یک خط راست و حول مقدار صفر متمرکز باشند. نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها، در شکل ۴-۷ آورده شده است و ملاحظه می‌شود که تقریباً در امتداد یک خط راست واقع‌شده‌اند و می‌توان نتیجه گرفت که مدل انتخابی نسبتاً مناسب است. به‌علاوه مقادیر پیش‌بینی بازیابی طلا در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده بازیابی طلا (مقادیر واقعی) در شکل ۴-۸ نمایش داده‌شده است. در این نمودار هر چه نقاط به خط ۴۵ درجه نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده‌ی کارآیی بیشتر مدل انتخابی است. نهایتاً مدل ریاضی پیشنهادی شامل پارامترهای موردبررسی بر اساس مقادیر

کد به‌وسیله نرم‌افزار Design Expert به دست آمد (معادله ۴-۱).

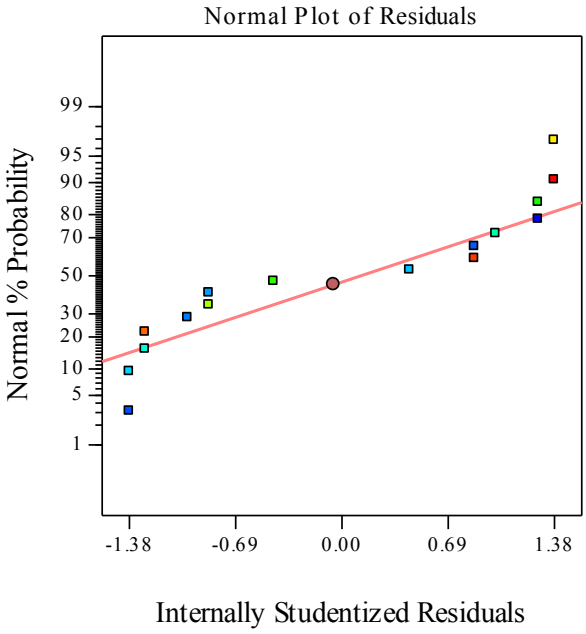
جدول ۴-۵ آنالیز واریانس (ANOVA) پارامترهای موثر بر پیش فرآوری اکسیداسیون قلیایی کانه مقاوم طلای زرشوران

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F
مدل	۱۱۷۷/۷۷	۱۳	۹۰/۶۰	۵/۰۸
(A) pH	۱۷/۵۱	۳	۵/۸۴	۰/۳۳
نرخ هوادهی (B)	۴/۵۴	۱	۴/۵۴	۰/۲۵
دور همزن (C)	۱۱/۰۴	۳	۳/۶۸	۰/۲۱
دما (D)	۲۲۴/۲۱	۳	۷۴/۷۴	۴/۱۹
زمان اکسیداسیون (E)	۸۹۴/۷۹	۳	۲۹۸/۲۶	۱۶/۷۳
باقیمانده	۳۵/۶۶	۲	۱۷/۸۳	
Cor Total	۱۲۱۳/۴۳	۱۵		
Std. Dev.	۴/۲۲			
Mean	۸۰/۰۹			
C.V. %	۵/۲۷			
PRESS	۳۹۵۹/۲۳			
R-Squared	۰/۹۷۰۶			
Adeq Precision	۶/۹۱۱			

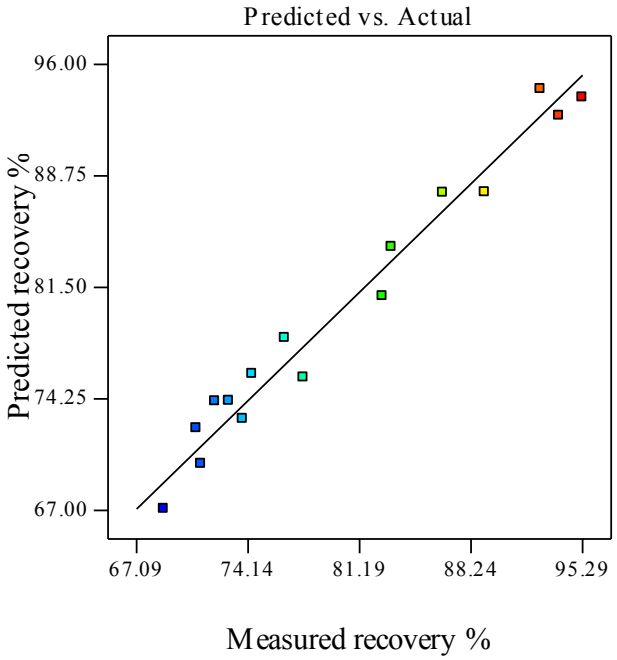
$$R_{Au} = 79.9 + 1.35 \times A[1] + 1.05 \times A[2] - 1.16 \times A[3] + 0.53 \times B + 1.49 \times C[1] - 1.49 \times C[2] + 0.037 \times C[3] - 6.46 \times D[1] + 0.54 \times D[2] + 3.55 \times D[3] - 8.67 \times E[1] - 4.97 \times E[2] + 2.29 \times E[3]$$

معادله ۴-۱

در مدل وجود ضریب در یک پارامتر نشان می‌دهد که پاسخ نسبت به آن پارامتر حساس است. مطابق با جدول و مدل ترتیب درجه اهمیت تاثیر فاکتورها روی بازیابی طلا به ترتیب زمان اکسیداسیون > دما > pH > نرخ هوادهی > دور همزنی است.



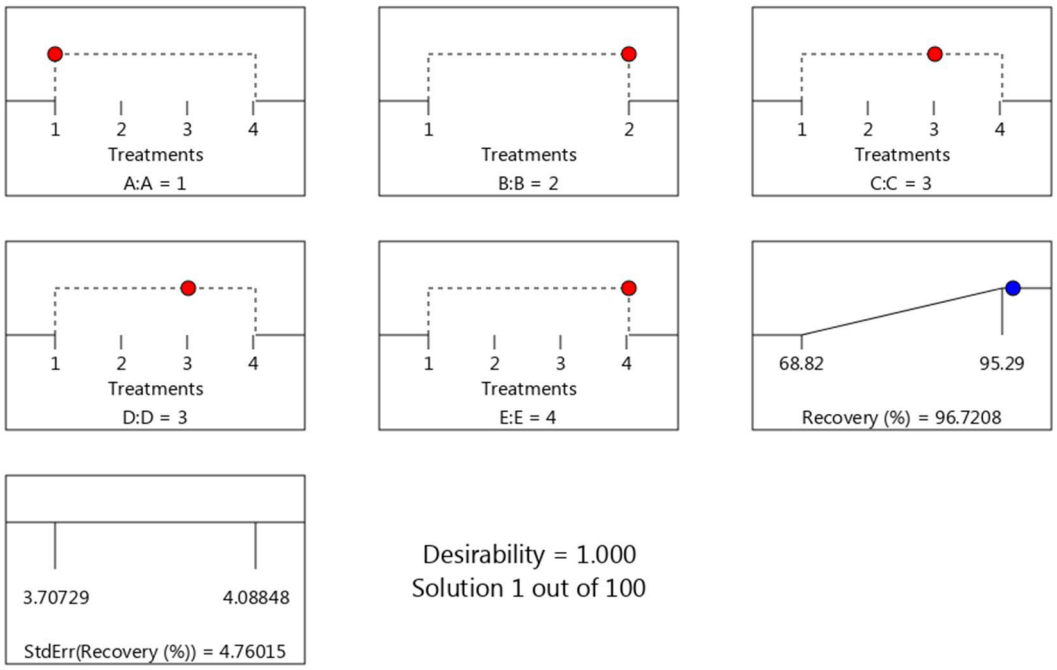
شکل ۴-۷ نمودار احتمال نرمال باقیمانده‌ها برای فرآیند اکسیداسیون قلیایی طلا



شکل ۴-۸ مقایسه مقادیر واقعی بازیابی‌های طلا و پیش‌بینی‌شده توسط مدل

۴-۵- بهینه‌سازی و اثر متغیرهای فرآیند بر بازیابی طلا

ازآنجایی‌که هدف اصلی این مطالعه یافتن بهینه پارامترهای فرآیند برای به حداکثر رساندن بازیابی طلا، برای یافتن شرایط بهینه با بیشترین مقدار بازیابی، بهینه‌سازی عددی با استفاده از نرم‌افزار DX10 انجام‌شده است که شرایط اپتیمم در جدول و شکل زیر نشان داده‌شده است. حداکثر بازیابی طلا در حدود ۹۶/۷۲٪ پیش‌بینی شد و برای اعتبار سنجی این نتایج یک آزمایش با این شرایط انجام شد که بازیابی طلا در این آزمایش برابر با مقدار ۹۵/۸۸٪ به دست آمد که نشان می‌دهد با شرایط پیش‌بینی‌شده تطابق خوبی دارد.



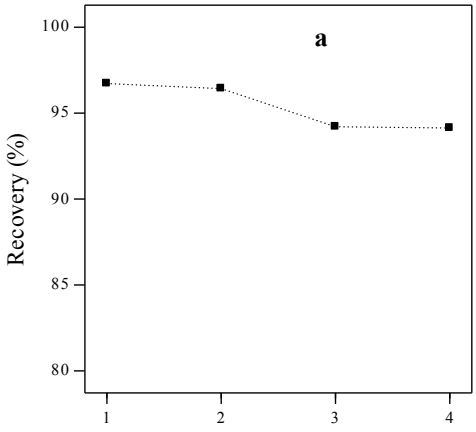
شکل ۴-۹ مقادیر پیشنهادشده برای به حداکثر رساندن طلا در آرایه افقی L_{16} توسط DX10

جدول ۴-۶ شرایط بهینه‌شده با نرم‌افزار Design Expert بر اساس مقادیر واقعی در اکسیداسیون طلا

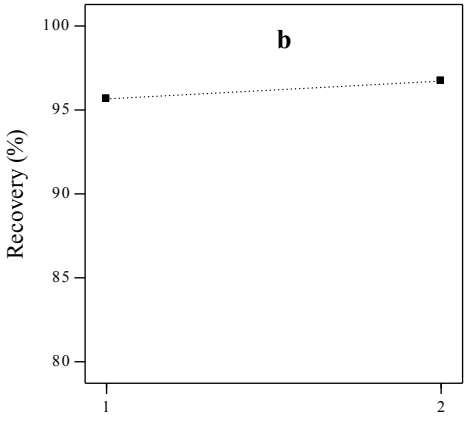
pH	هوادهی (ml/min)	سرعت همزنی (rpm)	دما (°C)	زمان (h)
۱۱	۱۵۰	۲۴۰	۵۰	۲۴

علاوه بر بهینه‌سازی عوامل تاثیرگذار و به حداکثر رساندن میزان طلا، اثرات هر یک از پارامترها برای رسیدن به نقطه مطلوب موردبررسی قرارگرفته است که نتایج آن در شکل ۴-۱۰ ارائه‌شده است. از شکل ۴-۱۰ a مشاهده می‌شود که میزان انحلال طلا با افزایش pH در مرحله قبل از اکسیداسیون از ۱۱ (سطح ۱) تا ۱۲/۵ (سطح ۴) کاهش می‌یابد و این رفتار ممکن است به دلیل انحلال سولفیدها مانند پیریت در سنگ معدن باشد که ممکن است علت آن رقابت سولفیدها با طلا برای مصرف اکسیژن باشد که نتیجه آن کاهش استخراج Au است [۴۰]. همچنین دیده می‌شود که افزایش میزان دور همزنی تأثیر قابل‌توجهی بر بازیافت طلا ندارد (شکل ۴-۱۰ c) و این رفتار ممکن است به علت محدوده‌ی انتخابی برای تاثیر دور همزنی باشد. ضمناً نتایج نشان داد که میزان هوادهی باعث بهبود بازیابی طلا شد (شکل ۴-۱۰ b)؛ بااین‌حال تنها تاثیرات جزئی بر انحلال طلا داشت که علت آن ممکن است به دلیل هوادهی در فرایند سیانوراسیون باشد. چون در هر دو فرآیند هوادهی انجام می‌شود و باعث می‌شود که زمان هوادهی بالا رود و تاثیر آن به‌خوبی قابل‌مشاهده نباشد.

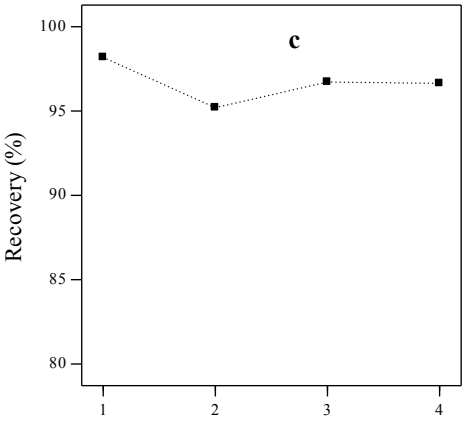
علاوه بر این، دما اثرات قابل‌توجهی بر درصد بازیابی طلا و بهبود سینتیک اکسیداسیون سنگ معدن طلا از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۴-۱۰ d دیده می‌شود، با افزایش دما از ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ۵۰ درجه سانتی‌گراد، بازیابی Au از ۸۶/۷۱٪ به ۹۶/۷۲٪ افزایش می‌یابد و پس‌ازآن تقریباً ثابت می‌ماند. همچنین از شکل ۴-۱۰ می‌توان نتیجه گرفت که مهم‌ترین پارامتر مربوط به بازیابی طلا، زمان اکسیداسیون است که بازیابی طلا با افزایش زمان پیش‌فرآوری افزایش می‌یابد.



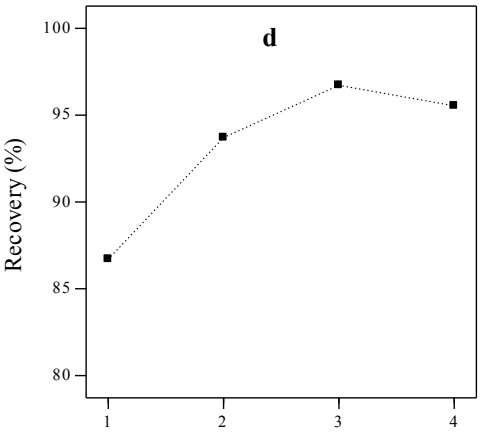
A: pH



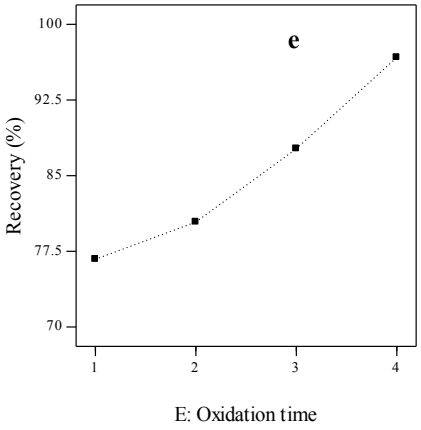
B: Aeration rate



C: Agitation rate



D: Temperature



شکل ۴-۱۰ اثرات هر عامل بر عملکرد فرآیند پیش فرآوری اکسیداسیون طلا زمانی که سایر عوامل در سطح مطلوب خود نگه‌داری می‌شوند (A: 1، B: 2، C: 3، D: 3 و E: 4)

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و

پیشنهادها

۵-۱- نمای کلی تحقیق

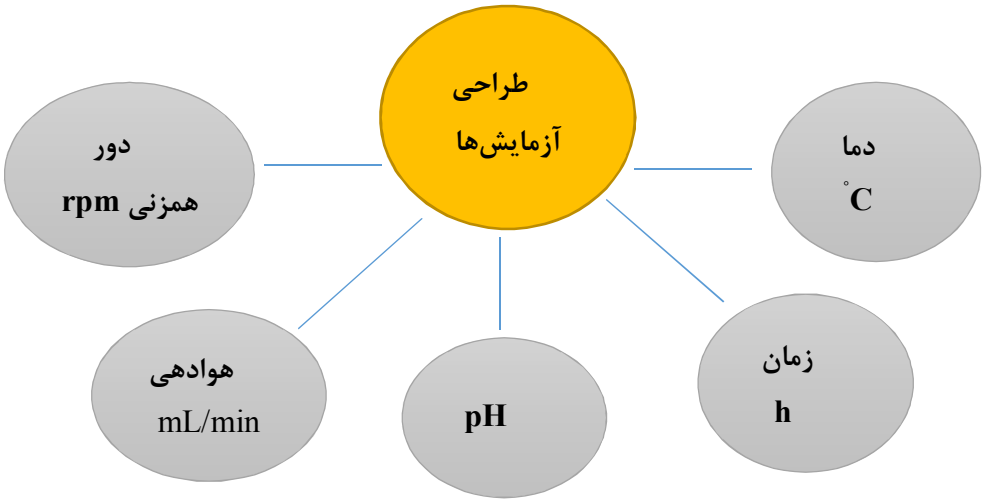
هدف اصلی این تحقیق، بررسی شرایط اکسیداسیون قلیایی طلا بر روی کانه مقاوم معدن طلای زرشوران بود. به‌منظور دستیابی به این هدف، برنامه تحقیقاتی به سه دسته تقسیم شد:

۱) شناخت خصوصیات نمونه و آماده‌سازی آن در آزمایشگاه

۲) انجام آزمایش‌های اکسیداسیون و لیچینگ سیانیدی بر روی نمونه‌ها

۳) مشخص شدن تاثیر اکسیداسیون بر بازیابی طلا

بر مبنای مطالعات و نتایج قسمت اول، فاز دوم عملیات به‌منظور بهینه‌سازی پارامترهای اکسیداسیون و رسیدن به بیشینه بازیابی طراحی شد. آهک به‌عنوان عامل تنظیم‌کننده pH و اکسنده و سیانور سدیم برای جذب طلا از محلول انتخاب شد. پارامترهای موثر بر اکسیداسیون مانند دما، هوادهی، دور همزنی، زمان و pH موردبررسی قرار گرفت. جزییات این مرحله در شکل ۱-۵ نمایش داده‌شده است. در مرحله سوم هم با استفاده از نتایج فاز دوم شرایط بهینه مشخص شد.



شکل ۵-۱ طراحی آزمایش‌ها

۵-۲- جمع‌بندی نتایج حاصل از مرحله بهینه‌سازی پارامترهای اکسیداسیون کم‌عیار

آزمایش‌های اکسیداسیون مختلفی بر روی کانه کم‌عیار انجام گرفت. با توجه به نتایج ذکرشده در فصل قبل، مشخص شد که بازیابی طلا با استفاده از اکسیداسیون قلیایی و انحلال سیانیدی در حالتی که هوادهی به آن انجام می‌شود، مقدار بیشتری نسبت به حالت بدون هوادهی دارد و مقدار آن در حالت بهینه ۸ ساعت با pH ۱۱/۵، هوادهی ml/min ۱۵۰، همزنی rpm ۱۸۰و دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد برابر ۹۵/۵ درصد است؛ که علت این بازیابی می‌تواند بیانگر آزاد شدن حداکثری طلای موجود در کانی‌های سولفیدی و آرسنیکی باشد.

۵-۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از مرحله بهینه‌سازی پارامترهای اکسیداسیون پرعیار

ابتدا مدل‌سازی فرآیند اکسیداسیون کانه‌ی کم‌عیار طلای زرشوران به‌منظور شناخت بیشتر و پیش‌بینی رفتار انحلال طلا، ارتباط ریاضی میان پارامترهای موثر بر فرآیند اکسیداسیون و نرخ بازیابی طلا و تعیین اثر متقابل احتمالی میان فاکتورها باهدف دستیابی به حداکثر میزان بازیابی طلا با استفاده از روش طراحی آماری آزمایش‌ها انجام شد. بدین منظور از روش تاگوچی L_{16} استفاده شد که در آن پنج پارامتر مهم به‌عنوان متغیر در چهار سطح مشخص گردید. با توجه به محدودیت هوادهی در آزمایشگاه به‌جای تعیین چهار سطح از دو سطح استفاده شد. یک مدل ریاضی خطی با ضریب همبستگی (R^2) ۰/۹۷۰۶ بر داده‌های آزمایشگاهی برای ارتباط بین نرخ انحلال طلا و فاکتورهای تاثیرگذار برازش شد. نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) که برای تعیین درجه اهمیت فاکتورها به کار گرفته شد، نشان داد که سرعت همزنی تاثیر مهمی روی بازیابی طلا در محدوده‌ی موردبررسی ندارد،

درحالی‌که زمان اکسیداسیون و دما بیشترین تاثیر را بر نرخ انحلال طلا دارند. بعلاوه بهینه‌سازی عددی با استفاده از نرم‌افزار Design Expert و تابع مطلوبیت انجام گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین میزان بازیابی (۹۶/۷۲ درصد) تحت شرایط اپتیمم شامل pH محلول ۱۱، نرخ هوادهی ۱۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، سرعت هم زدن ۲۴۰ دور بر دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان اکسیداسیون ۲۴ ساعت به دست می‌آید. در شرایط بهینه یک آزمایش تاییدیه نیز انجام شد و درصد بازیابی ۹۵/۸۸ درصد به دست آمد که نشان از صحت شرایط بهینه و مدل پیشنهادی بود.

۵-۴- پیشنهادها

۱- بررسی عامل دانه‌بندی و مشاهده تاثیر آن بر زمان اکسیداسیون

۲- بررسی امکان پرعیار سازی اولیه به روش فلوتاسیون

۳- عوامل قلیایی دیگر مورد بررسی قرار گیرد و زمان اکسیداسیون و لیچینگ سیانیدی فرایند ارزیابی شود.

۴- بررسی روش‌های اکسیداسیون اسیدی و مقایسه آن با اکسیداسیون قلیایی

۵- به دلیل خطرات زیست محیطی سیانور از عامل لیچ دیگر مانند تیواوره و تیوسولفات

منابع

۱ Lorenzen, L. and J. Van Deventer, The mechanism of leaching of gold from refractory ores. Minerals Engineering, 1992. 5(10-12): p. 1377-1387.

۲ La Brooy, S.R., et al., Review of gold extraction from ores. Minerals Engineering, 1994. 7(10): p. 1213-1241

۳ Jeffrey, M.I. and I.M. Ritchie, The leaching of gold in cyanide solutions in the presence of impurities II. The effect of silver .Journal of the Electrochemical Society, 2000. 147: p. 3272.

۴ Marsden, J. and I. House, The chemistry of gold extraction. 2006: Society for Mining Metallurgy.

۵ Han, K.N. and X. Meng, Ammonia extraction of gold and silver from ores and other materials ,1992 .Google Patents.

۶ عزیزی، اصغر. سید علی‌زاده گنجی، سید محمد. هیدرومتالورژی طلا، انتشارات دانشگاه لرستان، ۱۳۹۶.

۷ Deng, T., Chemical oxidation of iron sulfide minerals for metals recovery. Mineral Processing and Extractive Metullargy Review, 1992. 10(1): p.325-345.

۸ Deng, T., Aqueous pressure oxidation of minerals-A salient development in hydrometallurgy. Mineral Procesing and Extractive Metallurgy Review, 1993. 12(2-4): p. 185-222.

۹ افتخاری، محسن. علیایی، یاسر. تکنولوژی استحصال طلا، نشر کیفیت، ۱۳۹۴.

۱۰ O. CELEP, ALP, H. DEVEC, M. VICIL," Characterization of refractory behavior of complex gold/silver ore by diagnostic leaching" 2009.

۱۱ Senanayake, G., A review of effects of silver, lead, sulfide and carbonaceous matter on gold cyanidation and mechanistic interpretation. Hydrometallurgy, 2008. 90(1): p. 46-73.

۱۲ Zhu, G. and Chen, J., Electrochemical studies on the mechanism of gold dissolution in thiosulfate solutions. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 4(1), 50-58, 1994

۱۳ Huang, J. and N. Rowson, An application of microwave pre-oxidation in improving gold recovery of a refractory gold ore, Rare Met. 19(3), 170-171, 2000.

۱۴ Gupta, C.K., Mukherjee, T. K.,, Hydrometallurgy in Extraction Processes. CRC Press, 2000. 2: p. 1-47.

۱۵ Murthy D., Kumar V., and Rao K., Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiourea leaching. Hydrometallurgy, 68 (1), 125-130, 2003.

۱۶ Yuqun, M., Alkaline Pre-oxidation for Refractory Gold Arsenosulfide Concentrates under Normal Temperature and Pressure, Precious Metals, 2004.

۱۷ Nanthakumar, B., C. Pickles, and S. Kelebek, Microwave pretreatment of a double refractory gold ore. Miner Eng. 20, 1109–1119, 2007.

۱۸ Qingcui Li, Dengxin Li, Fangjun Qian," Per-oxidation of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentare by ozone and ferric ione in acidic media" Hydrometallurgy 97 (2009) 61-66.

۱۹ Mahmoodi, A., Noaparast, M., Aslani, S., Ghorbani, A., The arghash gold ore sample treatment. Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B: Engineering, 34, 577-589, 2010.

۲۰ Kyle, J.H., Breuer, P.L., Bunney, K.G. and Pleysier, R., Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing. Part II: Deportment in gold ore processing by cyanidation. Hydrometallurgy, 111-112, 10–21, 2012.

۲۱ Li Xin Sun, Xu Zhang, Wen Song Tan, Ming Long Zhu," Effect of agitation intcnsity on thy biooxidation proccess of refractory gold ores by acidithiobacillus ferrooxidans" Hydrometallourgy 127-128 (2012) 99-103

۲۲ جوانشیر، سپیده و همکاران. "بررسی تاثیر شرایط عملیاتی بر استخراج با حلال طلا در فرآیند پیوسته با استفاده از میکسر- ستلر آزمایشگاهی" نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، دوره هفتم، شماره پانزدهم، سال ۱۳۹۱، ص ۶۶-۵۷.

۲۳ Ciftci, H. and Akcil, A., Biohydrometallurgy in Turkish gold mining: First shake

flask and bioreactor studies, Miner Eng. 46-47, 25-33, 2013.

۲۴ مرادی، محمد رضا و همکاران." بهینه‌سازی پارامترهای موثر در لیچینگ سیانیدی کانسنگ طلا" نشریه علمی- پژوهشی مهندسی معدن، دوره نهم، شماره ۲۴، پاییز ۱۳۹۳، ص ۴۴-۲۹.

۲۵ هادی عبداللهی و همکاران. ۱۳۹۳، " پیش فرآوری بیولیژیکی کنسانتره آرسنوپیریتی طلادار در راکتور همزن‌دار با استفاده از کشت مخلوط میکروارگانیسم‌های ترموفیل معادل" پانزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی.

۲۶ Espitia, S.L.M. and Lapidus, G.T. Pretreatment of a refractory arsenopyritic gold ore using hydroxyl ion. Hydrometallurgy, 153, 106–113, 2015.

۲۷ Wang, G.H., Xie, J.P., Li, S.P., Guo, Y.J., Pan, Y., Wu, H. and Liu, X.X., Two-Step Oxidation of Refractory Gold Concentrates with Different Microbial Communities. J. Microbiol. Biotechnol. 26(11), 1871–1880, 2016.

۲۸ Birol O, Uçurum M. Investigation of the cyanide leaching optimization for ultra-fine grinding gold-silver ore. Part Sci Technol 2016; 34: 633-638.

۲۹ ذبیحی، مهدی. تارتان، مجتبی. " بهینه سازی عوامل محیطی موثر برفروشویی میکروبی فلز طلا در سنگ معدن زرشوران با استفاده از باکتری‌های بومی" دنیای میکروب‌ها، سال دهم، شماره سوم پاییز ۱۳۹۶. ص ۲۰۹-۲۰۲.

۳۰ جوانشیر، سپیده و همکاران. "رسوب‌دهی طلای فلزی از محلول کلریدی با استفاده از احیاء کننده فرواگزالات" نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، دوره دوازدهم، شماره ۳۴، بهار ۱۳۹۶، ص ۱۱۴-۱۰۵.

۳۱ ضیاء، یاسین. " اثر مزاحم کانی‌های سولفیدی آرسنیک بر هیدرومتالورژی طلا" پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، گروه معدن، بخش فرآوری مواد معدنی، آبان ۱۳۹۶.

۳۲ Fu L, Zhang L, Wang S, Cui W, Peng J. Synergistic extraction of gold from the refractory gold ore via ultrasound and chlorination-oxidation. Ultrason Sonochem 2017; 37: 471–477.

۳۳ Nunan TO, Viana IL, Peixoto GC, Ernesto H, Verster DM, Pereira JH, Bonfatti JM, Teixeira LAC. Improvements in gold ore cyanidation by pre-oxidation with hydrogen peroxide. Miner Eng 2017; 108: 67–70.

۳۴ Mubarok MZ, Winarko R, Chaerun SK, Rizki IN, Ichlas ZT. Improving gold

recovery from refractory gold ores through biooxidation using iron-sulfur-oxidizing/sulfur-oxidizing mixotrophic bacteria. Hydrometallurgy 2017; 168: 69-75.

۳۵ Bidari E, Aghazadeh V. Alkaline leaching pretreatment and cyanidation of arsenical gold ore from the Carlin-type Zarshuran deposit. Can Metall Q 2018; 57: 283-293.

۳۶ اعظمی، مختار. "بررسی اکسیداسیون و انحلال قلیایی تیوسولفاتی هم زمان طلا از کانی‌های سولفیدی" رساله دوره دکتری دانشگاه تربیت مدرس گروه معدن بخش فرآوری موادمعدنی، زمستان ۱۳۸۹.

۳۷ فتحی حبشی، ۱۹۹۲، "هیدرومتالورژی"، جلد دوم، محمود عبداللهی، سید ضیاء الدین شفایی، چاپ دوم، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

۳۸ Golshani T., Jorjani E., Chelgani S. Ch., Shafaei S.Z. and Nafechi Y. H. “Modeling and process optimization for microbial desulfurization of coal by using a two-level full factorial design” International Journal of Mining Science and Technology, 2013; 23, pp 261-265.

۳۹ شفیعی، فرخ." بازیابی طلا از کانی اورپیمنت معدن طلای زرشوران" پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، گروه معدن، بخش فرآوری مواد معدنی، زمستان ۱۳۹۱.

۴۰ Parga JR, Valenzuela JL, Francisco CT. Pressure cyanide leaching for precious metals recovery. JOM 2007; 59: 43–47

Abstract

In this research, alkaline oxidation pretreatment of Zarshuran refectory gold ore and its influence on the performance of cyanidation process was investigated. Taguchi method-orthogonal array design was applied to evaluate and optimize the influence of five main factors including solution pH, aeration rate, agitation speed, temperature and oxidation time. A linear regression model with R^2 of 0.9706 was fitted to experimental data for relationship between the gold dissolution rate and influential factors. The results indicated that the agitation speed didn't have significant impact on the gold recovery in the range studied, while oxidation time and temperature were the most significant factors. Au recovery increased with increasing the aeration rate, pretreatment time and temperature and decreasing the solution pH. Using Taguchi orthogonal array optimization technique, the maximum gold recovery was obtained to be ~96.72%. The optimal condition was also found to be 11 for solution pH, 150 mL/min for aeration rate, 240 rpm for agitation rate, 50 °C for temperature and 24 hours for oxidation time.

Keywords: Gold recovery; Refractory ore; Zarshuran gold mine; Alkaline oxidation pretreatment; Optimization; Orthogonal array design

Shahrood University of Technology

Faculty of Mining, Petroleum & Geophysics Engineering

MSc Thesis in Mineral Processing Engineering

Title of Thesis:

Optimizing the parameters affecting the alkaline oxidation of Zarshuran gold refractory ore

By:

Foad Mahmoodi

Supervisor:

Dr. Asghar Azizi

Advisor:

Reza Alvan Darestani

September 2018