

مقاله پژوهشی

بررسی افزایش راندمان فروشویی سیانیدی طلای مقاوم زرشوران با اکسیداسیون در حضور یون فریک

رسول نوریان^۱، سید محمد سید علیزاده گنجی^{۲*}، محمد حیاتی^۳

۱. کارشناس ارشد فرآوری مواد معدنی، rasoul.noryan@gmail.com

۲. استادیار گروه فرآوری، دانشگاه لرستان، گروه معدن، sms_ag@yahoo.com و Ganji.m@lu.ac.ir

۳. استادیار گروه استخراج، دانشگاه لرستان، گروه معدن، mohammad_hayat@yahoo.com

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۸ - پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۷

چکیده

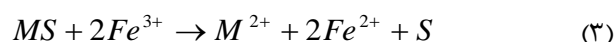
معدن طلای زرشوران (میانگین عیار ۴/۲ پی.پی.ام) یکی از مهم‌ترین ذخایر طلای ایران است و در ۳۵ کیلومتری شمال شهرستان تکاب قرار دارد. بر اساس نتایج ICP درصد سولفور و آرسنیک موجود در کانسنگ به ترتیب حدود ۲/۱۲ و ۲/۴۸ درصد است. نتایج مطالعات SEM نیز نشان می‌دهد که این کانسنگ از کانی‌های سولفیدی پیریت، رآلگار، اورپیمنت، آرسنوپیریت، استینیت، اسفالریت، گالن و سینابر و از کانی‌های غیرسولفیدی کلسیت، دولومیت، کوارتز، گیبسیت، فلورین و باریت تشکیل شده است. طلای موجود در این کانسنگ به صورت محلول جامد در داخل شبکه‌های بلوری پیریت و آرسنوپیریت وجود دارد و باعث شده است تا راندمان فروشویی طلا در فرآیند سیانوراسیون کمتر از ۸۰ درصد شود. به همین دلیل برای افزایش راندمان فروشویی طلا در گام نخست روش اکسیداسیون با یون فریک تحت شرایط بهینه غلظت یون فریک ۱۱ گرم بر لیتر، زمان ۸ ساعت، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر با ۱ و درصد جامد پالپ ۲۵ انجام گرفت و سپس با سیانوراسیون بر روی کیک فیلترشده تحت شرایط ثابت زمان ۱۸ ساعت، دمای محیط، دور همزنی ۷۵۰ دور در دقیقه، هوادهی ۳ لیتر بر دقیقه، جامد پالپ ۲۰ درصد، pH برابر با ۱۰/۵ و غلظت سیانور ۷ کیلوگرم بر تن راندمان فروشویی طلا به ۷۲ درصد افزایش یافت در صورتی که تحت فرآیند سیانوراسیون مستقیم (بدون اکسیداسیون با یون فریک) حداکثر راندمان فروشویی طلا ۴۱ درصد به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که با انجام اکسیداسیون (در حضور یون فریک) قبل از فرآیند سیانوراسیون راندمان فروشویی طلا به اندازه ۳۱ درصد قابل افزایش است.

کلمات کلیدی

سیانوراسیون مستقیم، اکسیداسیون کانسنگ مقاوم طلا، یون فریک، طلای زرشوران.

۱- مقدمه

معدن زرشوران در ۳۵ کیلومتری شمال شهر تکاب و در فاصله ۷ کیلومتری روستای زرشوران قرار دارد. این معدن با وسعت ۳۷ کیلومتر مربع از تیپ‌های پرسولفور و کم سولفور تشکیل شده است. عیار طلا و درصد سولفور در نمونه کم سولفور به ترتیب ۰/۷۱ پی‌پی‌ام و ۰/۱۹ درصد و در نمونه پرسولفور به ترتیب ۵/۶ پی‌پی‌ام و ۸/۱ درصد است. از مخلوط نمونه کانسنگ‌های پرسولفور و کم سولفور در محدوده معدن بار ورودی کارخانه تامین می‌شود. طلا اگر به صورت ذرات بسیار ریز (کمتر از یک میکرومتر) درون شبکه‌های پیریت و آرسنوپیریت محبوس شود و راندمان فروشویی طلا به وسیله فرآیند سیانوراسیون کمتر از ۸۰ درصد شود به عنوان طلای مقاوم شناخته می‌شود [۱]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که وجود ذرات زیر میکرونی طلا در شبکه کانی‌های سولفیدی مانند پیریت و آرسنوپیریت دلیل اصلی مقاومت طلا در فرآیند سیانوراسیون است [۲]. تشویه، اکسیداسیون تحت فشار، خردایش زیاد و بیواکسیداسیون از روش‌هایی است که برای اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی قبل از فرآیند سیانوراسیون برای افزایش بازیابی طلا مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. نمک‌های فریک یا کلرید فریک عامل فروشویی اکسیدکننده‌ای است که عمدتاً برای فروشویی کانی‌های سولفیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند و واکنش انحلال کانی‌های سولفیدی طبق رابطه ۱ تا ۳ انجام می‌گیرد [۴]:



یون‌های فریک در شرایط دمایی معمولی هیدرولیز شده و تشکیل ترکیبات فروشویی با فعالیت کمتر می‌دهند و هیدرولیز بیشتر یون فریک طبق رابطه ۴ باعث رسوب یون آهن به صورت هیدروکسید می‌شود:

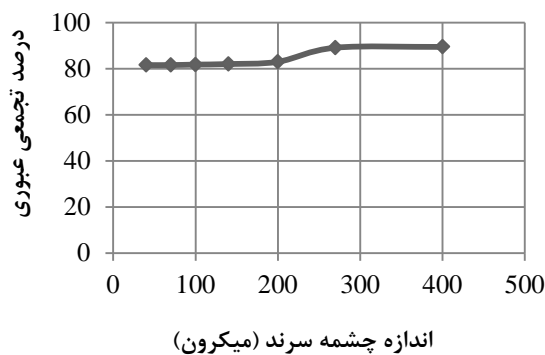


بنابراین اگر فروشویی در شرایط دمایی محیط انجام گیرد، pH محلول باید کمتر از ۳ باشد تا از راسب شدن نمک هیدروکسید فریک جلوگیری شود و اگر فروشویی در دماهای بالاتر انجام شود به دلیل تسریع در هیدرولیز یون‌های فریک، pH محلول باید کمتر از ۱/۵ باشد [۴]. کواینگسوی و دنگسین^۱

در سال (۲۰۰۹) برای فرآوری کانسنگ‌های مقاوم طلای حاوی آرسنیک و پرسولفور از روش اکسیداسیون به وسیله اوزون و یون‌های فریک در یک محیط اسیدی استفاده کردند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که راندمان فروشویی طلا بعد از اکسیداسیون از ۱۹/۵ درصد به ۹۶/۵ درصد در فرآیند سیانوراسیون افزایش یافته است [۵]. نانان^۲ و همکاران (۲۰۱۷) تحقیقاتی بر روی اثر افزودن پراکسید هیدروژن بر کاهش مصرف سیانور و افزایش بازیابی طلا انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که با افزودن ۶۰ لیتر در ساعت پراکسید هیدروژن به کانسنگ سولفیدی طلا (۲/۵ درصد پیریت) باعث افزایش بازیابی طلا از ۹۱/۳ به ۹۲/۵ درصد و کاهش مصرف سیانید سدیم از ۰/۵۲ به ۰/۴۴ کیلوگرم در تن می‌شود [۶]. مبارک و همکاران (۲۰۱۷) از بیواکسیداسیون طلا برای پیش‌فرآوری کانسنگ‌های مقاوم طلا قبل از فرآیند سیانوراسیون استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که بازیابی سیانوراسیون کانسنگ‌های مقاوم طلا بعد از بیواکسیداسیون از ۱۸ تا ۹۱/۴ درصد افزایش می‌یابد [۷]. بیداری و آقازاده^۳، (۲۰۱۸) از طریق پیش‌فرآوری فروشویی قلیایی (بوسیله هیدروکسید سدیم در pHهای بیشتر از ۱۳) قبل از فرآیند سیانوراسیون راندمان فروشویی طلا را از ۶۴/۴ به ۸۰/۷ درصد و راندمان فروشویی نقره را از ۴۴/۴ به ۸۸/۹ درصد افزایش دادند [۸]. ناصری و همکاران (۲۰۱۸) تاثیر پارامترهای نوع و غلظت اسید را روی اکسیداسیون نمونه ساختگی پیریت (به صورت دستی از پیریت خالص تهیه شده معدن مس مزرعه اهر برای تحقیقات خود استفاده کردند (بدون یون فریک و با حضور یون فریک)) در شرایط اتمسفری مورد بررسی قرار دادند و دریافتند تحت شرایط ثابت غلظت ۵ مولار برای هر یک از اسیدهای سولفوریک و هیدروکلریک به طور جداگانه به ترتیب (بدون حضور یون فریک) حداکثر راندمان فروشویی طلا به ترتیب ۹/۹ و ۸/۲ درصد به دست می‌آید اما در حضور یون فریک تحت همان شرایط قبلی برای هر یک از اسیدهای سولفوریک و هیدروکلریک به تنهایی به ترتیب راندمان فروشویی طلا به ۲۹ و ۴۳ درصد افزایش یافت [۹]. فراز سلطانی و همکاران (۲۰۲۰) تاثیر نیترات سرب را در فرآیند سیانوراسیون کانیهای مقاوم طلای زرشوران مورد بررسی قرار دادند و به این نتایج دست یافتند که با افزودن نیترات سرب (۵۰۰ گرم بر تن) به خوراک طلای زرشوران راندمان فروشویی طلا در فرآیند سیانوراسیون از ۷۹/۴ درصد تا ۸۹/۴ درصد افزایش می‌یابد [۱۰]. و مطالعات

² Nunan³ Bidari, Aghazadeh¹ Qingcui and Dengxin

۴٫۲ پی‌پی‌ام به وسیله دستگاه جذب اتمی به دست آمد. آنالیز XRF و ICP به ترتیب برای تعیین ترکیب و مقادیر عناصر تشکیل‌دهنده انجام گرفت و نتایج آن به ترتیب در جدول‌های ۲ و ۳ آمده است. از نتایج XRD و XRF می‌توان به این نتیجه رسید که کانی‌های کوارتز، کلسیت، دولومیت و گیبسیت بیشترین فراوانی را در تشکیل کانسنگ طلای زرشوران داشته است. افت حرارتی این کانسنگ نیز بیشتر به دلیل وجود کانی‌های کربناته در حد ۲۶٫۵۵ درصد است.



شکل ۱- نمودار دانه‌بندی نمونه معرف

جدول ۱- نتایج XRD کانسنگ سولفیدی طلای زرشوران

نام کانی	فرمول شیمیایی
کوارتز	SiO ₂
کلسیت	CaCO ₃
دولومیت	Ca(Mg, Fe)(CO ₃) ₂
گیبسیت	Al(OH) ₃

جدول ۲- نتایج آنالیز دستگاه XRF

ترکیب	درصد وزنی	عنصر	درصد وزنی
CaO	۲۶٫۹۱	Sr	۰٫۰۱
SiO ₂	۲۵٫۸۸	Cr	۰٫۰۱
Al ₂ O ₃	۶٫۳۰	Zn	۰٫۲۴
SO ₃	۳٫۰۷	Ba	۰٫۰۷
Fe ₂ O ₃	۳٫۰۳	Cr	۰٫۰۶
P ₂ O ₅	۰٫۰۷	Sb	۰٫۰۵
MgO	۲٫۷۲	Pb	۰٫۰۴
K ₂ O	۱٫۳۲	Zr	۰٫۰۲
TiO ₂	۰٫۴۴	Cu	۰٫۰۰۸
MnO	۰٫۱۸	Ni	۰٫۰۰۸
L.O.I	۲۶٫۵۵	As	۳٫۰۱

انجام گرفته در زمینه پیش فرآوری کانسنگ‌های مقاوم طلا نشان داد که در زمینه سایر روشها مانند تشویه، اکسیداسیون تحت فشار، خردایش زیاد و بیواکسیداسیون تحقیقات زیادی صورت گرفته است اما در زمینه اکسیداسیون با یون فریک تحقیقاتی زیادی صورت نگرفته است. نوع و درصد کانیهای سولفیدی تشکیل دهنده کانسنگ طلا در افزایش مقاومت کانسنگ طلا در فرآیند سیانوراسیون تاثیرگذار است از آنجایی که کانسنگ طلای زرشوران از کانی‌های سولفیدی آرسنوپیریت و پیریت تشکیل شده است و تحقیقی در زمینه اکسیداسیون نمونه طبیعی کانسنگ طلا بوسیله یون فریک انجام نشده است به همین دلیل پارامترهای موثر در امر اکسیداسیون کانسنگ طلای زرشوران بوسیله یون فریک در یک محیط سولفاته مورد بررسی قرار گرفت تا تاثیر آن در افزایش راندمان فروشویی طلا در فرآیند سیانوراسیون مشاهده گردد.

۲- مواد و روش

۲-۱- آماده‌سازی و تجزیه سرنده

برای انجام مطالعه‌های آزمایشگاهی حدود ۱۰۰ کیلوگرم نمونه، از دپوی بار ورودی به سنگ‌شکن اولیه کارخانه فرآوری زرشوران نمونه‌گیری به عمل آمد و در آزمایشگاه کارخانه فرآوری طلای زرشوران به وسیله سنگ‌شکن فکی مورد خردایش و تمام ابعاد به کمتر از ۳ سانتی‌متر تقلیل یافت. بعد از تجمیع و همگن‌سازی نمونه‌های خردشده، کل نمونه از تقسیم‌کن شانه‌ای (ریفل) عبور داده شد و نیمی از این نمونه بایگانی و نیمی دیگر برای خردایش بیشتر به وسیله آسیای گلوله‌ای به صورت خشک مورد خردایش قرار گرفت تا کل نمونه از سرنده ۵۰۰ میکرون عبور داده شود. برای مطالعه توزیع ابعادی ذرات، از دستگاه تجزیه سرنده موجود در آزمایشگاه معدن طلای زرشوران با سایز سرنده‌های استاندارد (ASTM)^۱ به ترتیب ۴۰، ۷۰، ۱۰۰، ۱۴۰، ۲۰۰، ۲۷۰، ۴۰۰ میکرون استفاده شد و d₈₀ نمونه معرف پس از رسم نمودار توزیع دانه‌بندی (شکل ۱) حدود ۷۵ میکرون به دست آمد.

۲-۲- مطالعه‌های XRD، ICP، XRF، SEM و جذب اتمی

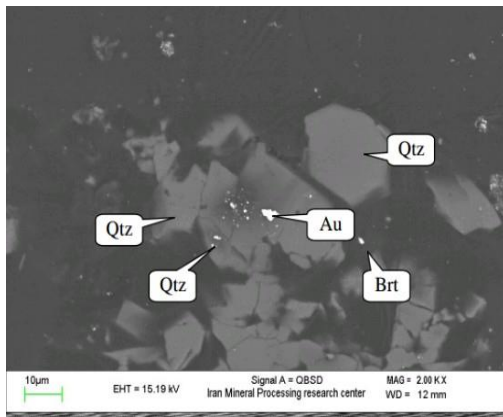
مطالعه XRD برای تعیین کانی‌های تشکیل‌دهنده کانسنگ معدن طلای زرشوران انجام گرفت. نتایج مطالعه XRD که در جدول ۱ آمده است، نشان می‌دهد که این کانسنگ از کانی‌های کوارتز و کلسیت، دولومیت، موسکویت، اورپیمنت و گیبسیت تشکیل شده است. میانگین عیار طلا در این کانسنگ سولفیدی

¹ American Standard Test Sieve Series

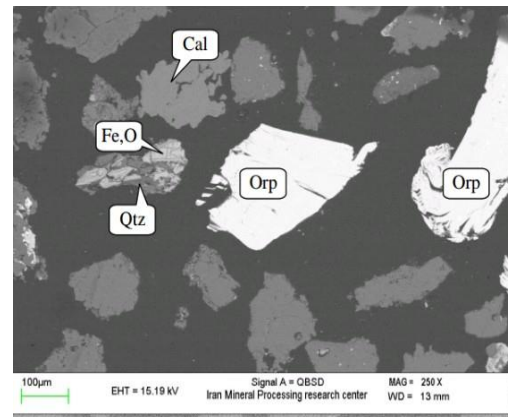
جدول ۳- نتایج آنالیز ICP

نام عنصر	عبار (پی پی ام)	نام عنصر	عبار (پی پی ام)	نام عنصر	عبار (پی پی ام)
Ag	<۵	Fe	۲۴۲۱۵	Pb	۴۸۲
Al	۲۵۰۶۷	Ga	۸	S	۲۱۴۷۷
As	۲۴۸۱۰	K	۹۷۰۶	Sb	۷۱۸
Ba	۷۲۰	La	۱۴	Sc	<۵
Be	<۵	Li	<۵	Se	<۵
Bi	<۵	Mg	۱۷۹۷۷	Sr	۱۱۸
Ca	۱۵۹۵۴۱	Mn	۷۲۴	Ti	۲۲۵
Cd	۱۵۵	Mo	۱۴	V	۳۰
Co	۵	Na	۱۸۱۲	Y	۹
Cr	۴۲	Ni	۱۹	Zn	۱۵۴۵
Cu	۱۵۲۰	P	۱۸۹	Zr	۶

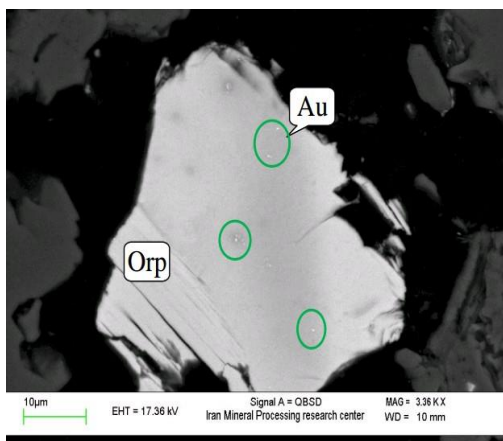
مطالعات کانی‌شناسی بر روی مقاطع نازک نمونه معرف طلای زرشوران به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد و نتایج آن (نحوه توزیع و درگیری) در شکل‌های ۲ تا ۵ آمده است. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که اورپیمنت و کوارتز بیشترین ذرات تشکیل‌دهنده را تشکیل می‌دهند. اکسیدهای آهن، اکسید آنتیموان، کلسیت، انکریت، باریت، گالن و پیریت به صورت جزئی در نمونه موجودند، طلا به صورت ذرات آزاد با اندازه‌های ۴/۵ میکرون تا ۷۰۰ نانومتر در نمونه وجود دارد. همچنین طلا به صورت محلول جامد در داخل شبکه‌های بلوری پیریت و آرسنوپیریت وجود دارد. در برخی موارد ذرات طلا به صورت ادخال در کانی اورپیمنت و با اندازه‌های بسیار کوچک در حد ۳۲۰ نانومتر است. طلا به صورت قفل‌شدگی در سیلیکات‌ها و کربنات‌ها با اندازه‌های ۳/۵ میکرون تا ۲۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود که با نتایج مطالعات میکروسکوپی انجام گرفته توسط محمدرضا احمدی (۱۳۹۲) مطابقت دارد [۱۱].



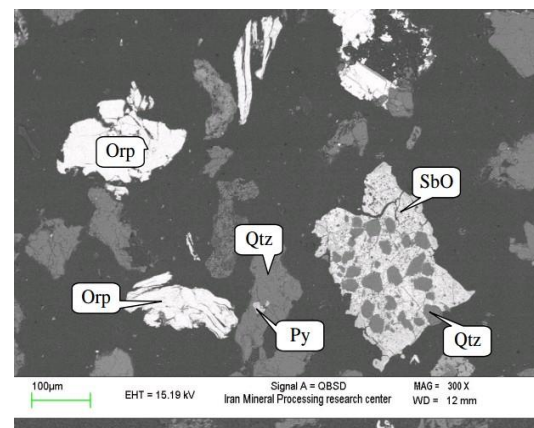
شکل ۳- ذرات آزاد باریت (Brt) و ذرات درگیر طلا با کوارتز (Qtz) ذرات طلا (Au) (به رنگ سفید) داخل کانی کوارتز (به رنگ خاکستری تیره). اندازه ذرات طلا زیر ۴ میکرون و بزرگ‌ترین ذره طلا در تصویر ۳/۵ میکرون



شکل ۲- ذرات آزاد و درگیر اورپیمان (Orp)، کوارتز (Qtz)، کلسیت (Cal) و اکسید آهن (Fe₂O₃) (محدوده ابعادی ۱۵۰+۳۰۰-)



شکل ۵- ذرات بسیار ریز طلا (به رنگ سفید) داخل کانی اورپیمنت (به رنگ خاکستری روشن)



شکل ۴- ذرات آزاد اورپیمنت (Orp) و درگیری اکسید آنتیموان (SbO) و پیریت (Py) با کوارتز (Qtz)

۳-۲- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد مصرف مانند سولفات فریک ($Fe_2(SO_4)_3$) با درصد خلوص ۹۷ درصد، هیدروکسید سدیم (NaOH) با درصد خلوص ۹۹ درصد و اسید سولفوریک (H_2SO_4) با درصد خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک آلمان بوده است. از دو راکتور شیشه‌ای با ظرفیت سه لیتری و دو دستگاه همزن مکانیکی (شیمی فن مدل MX۳) با قابلیت تنظیم دور همزن و برای دماهای از هات‌پلیت (شیمی فن مدل D۵۰۰) به صورت دیجیتالی برای انجام آزمایش‌های اکسیداسیون و فروشویی استفاده شده است. برای اندازه‌گیری pH و عیار طلا به ترتیب از pH متر (شرکت هانا مدل ۲۱۱-pH) و دستگاه جذب اتمی (مدل واریان AA240) موجود در آزمایشگاه طلای زرشوران استفاده شده است.

۳- روش انجام آزمایش‌های اکسیداسیون و سیانوراسیون

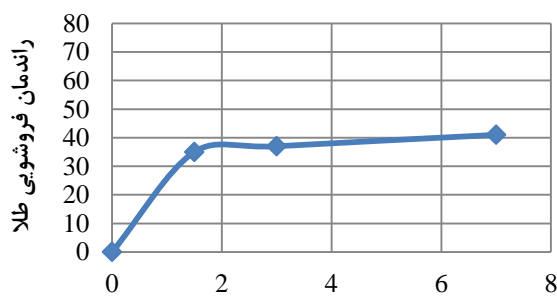
تمام آزمایش‌های اکسیداسیون به روش سناریو بر روی نمونه‌های ۳۰۰ گرمی با d_{80} حدود ۷۵ میکرون انجام گرفت. در روش سناریو تغییرات یک پارامتر تحت شرایط ثابت دیگر پارامترها مورد بررسی قرار می‌گیرد. از یون فریک به عنوان اکسیدکننده اصلی کانی‌های سولفیدی استفاده شده است. آزمایش‌های سیانوراسیون با غلظت‌های متفاوت از سیانور تحت شرایط ثابت دیگر پارامترها به صورت مستقیم بر روی نمونه‌های معرف اولیه انجام گرفت و شرایط بیشترین راندمان فروشویی سیانوراسیون بر روی کیک‌های به دست آمده از اکسیداسیون با یون فریک نیز انجام گرفت و در نهایت تاثیر افزودن یون فریک در افزایش راندمان فروشویی طلا در فرآیند سیانوراسیون با یکدیگر مقایسه شد.

۴- نتایج و تحلیل آزمایشات

۴-۱- آزمایش فروشویی مستقیم

آزمایش‌های فروشویی مستقیم بر روی نمونه‌های اولیه با غلظت‌های متفاوت از سیانید سدیم ۳، ۱/۵ و ۷ کیلوگرم بر تن تحت شرایط ثابت دیگر پارامترها مانند زمان (۱۸ ساعت)، دما (محیط)، دور همزنی (۷۵۰ دور در دقیقه) هوادهی (۳ لیتر بر دقیقه)، درصد جامد پالپ (۲۰ درصد) و pH برابر با (۱۰/۵) انجام گرفت. تغییرات غلظت سیانید سدیم بر روی راندمان فروشویی طلا در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نمودار نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سیانید سدیم راندمان فروشویی طلا به صورت خطی افزایش می‌یابد و راندمان فروشویی طلا در غلظت

۷ کیلوگرم بر تن از سیانید سدیم حدود ۴۱ درصد به دست آمد. با توجه به نمودار شکل ۶ افزایش غلظت سیانید سدیم (از ۵ تا ۷ کیلوگرم بر تن) تاثیر قابل توجهی بر روی افزایش راندمان فروشویی طلا نداشت و تنها هزینه عملیات سیانوراسیون با افزایش غلظت سیانید سدیم افزایش یافته است. از آنجا که حداکثر بازیابی طلا در غلظت سیانید سدیم ۷ کیلوگرم بر تن به دست آمد، تمامی آزمایش‌های سیانوراسیون انجام گرفته بر روی کیک‌های فیلترشده از اکسیداسیون با غلظت سیانید سدیم ۷ کیلوگرم بر تن انجام گرفت.



شکل ۶- نمودار تاثیر غلظت سیانید سدیم در فروشویی مستقیم بر راندمان فروشویی طلا، تحت شرایط ثابت زمان ۱۸ ساعت، دمای محیط، دور همزنی ۷۵۰ دور در دقیقه، هوادهی ۳ لیتر بر دقیقه، درصد جامد پالپ ۲۰ درصد و pH برابر با ۱۰/۵

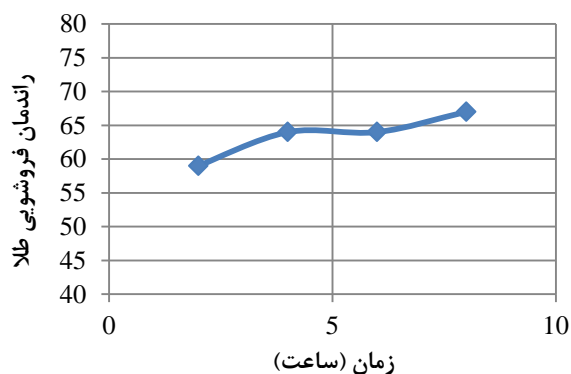
شکل ۶- نمودار تاثیر غلظت سیانید سدیم در فروشویی مستقیم بر راندمان فروشویی طلا، تحت شرایط ثابت زمان ۱۸ ساعت، دمای محیط، دور همزنی ۷۵۰ دور در دقیقه، هوادهی ۳ لیتر بر دقیقه، درصد جامد پالپ ۲۰ درصد و pH برابر با ۱۰/۵

۴-۲- بررسی پارامترهای اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی طلا به وسیله یون فریک

در آزمایش‌های اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی طلا به وسیله یون فریک پارامترهایی مانند غلظت سولفات آهن، زمان، دما، درصد جامد پالپ، pH به صورت سناریو (با تغییر یک پارامتر تحت شرایط ثابت دیگر پارامترها) مورد بررسی قرار گرفت. بعد از انجام اکسیداسیون پالپ فیلتر شد و بر روی کیک‌های به دست آمده از آزمایش‌های مختلف، عملیات سیانوراسیون تحت شرایط ثابت پارامترهایی مانند زمان (۱۸ ساعت)، دما (محیط)، دور همزنی (۷۵۰ دور در دقیقه) هوادهی (۳ لیتر بر دقیقه)، درصد جامد پالپ (۲۰ درصد)، pH برابر با (۱۰/۵) و غلظت سیانور (۷ کیلوگرم بر تن) برای مقایسه راندمان فروشویی انجام گرفت.

۴-۲-۱- غلظت سولفات آهن

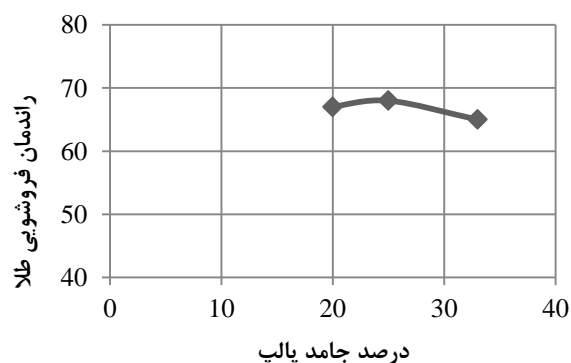
برای بررسی تاثیر غلظت سولفات آهن بر روی بازیابی طلا ابتدا ۴ آزمایش با غلظت‌های متفاوت از سولفات آهن (۳، ۷، ۱۱، ۱۷ گرم بر لیتر) تحت شرایط ثابت دیگر پارامترها مانند زمان (۴ ساعت)، درصد جامد پالپ (۲۰ درصد)، pH برابر با ۱،



شکل ۸- نمودار تاثیر زمان بر راندمان فروشویی طلا (تحت شرایط ثابت غلظت سولفات آهن (۱۱ گرم بر لیتر)، درصد جامد پالپ (۲۰ درصد)، pH برابر با ۱، دما (۷۵ درجه سانتی‌گراد) و دور همزن (۷۵۰ دور بر دقیقه))

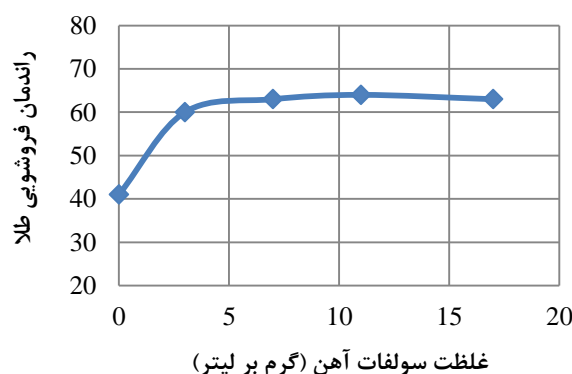
۴-۲-۳- درصد جامد پالپ

سه آزمایش با درصد جامدهای متفاوت پالپ (۲۰، ۲۵ و ۳۳ درصد) تحت شرایط ثابت دیگر پارامترها مانند غلظت سولفات آهن (۱۱ گرم بر لیتر)، زمان (۸ ساعت)، pH برابر با ۱، دما (۷۵ درجه سانتی‌گراد) و دور همزن (۷۵۰ دور بر دقیقه) انجام گرفت و نتایج این آزمایش‌ها در شکل ۹ نشان می‌دهد که با افزایش درصد جامد پالپ از ۲۰ تا ۳۳ راندمان فروشویی طلا از ۶۷ تا ۶۵ درصد کاهش می‌یابد، بنابراین درصد جامد ۲۵ درصد پالپ به دلیل بیشترین راندمان فروشویی طلا (۶۷ درصد) به عنوان درصد جامد مناسب پالپ انتخاب شد. کاهش راندمان فروشویی طلا با افزایش درصد جامد پالپ امری منطقی است به دلیل این که با افزایش درصد جامد پالپ مقدار مواد اکسیدکننده مورد نیاز برای اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی و آزادسازی طلا از کانی‌های سولفیدی نیز کاهش می‌یابد و این می‌تواند یکی از دلایل کاهش راندمان فروشویی طلا در فرآیند سیانوراسیون شود.



شکل ۹- نمودار تاثیر درصد جامد پالپ بر راندمان فروشویی طلا (تحت شرایط ثابت غلظت سولفات آهن (۱۱ گرم بر لیتر)، زمان (۸ ساعت)، pH برابر با ۱، دما (۷۵ درجه سانتی‌گراد) و دور همزن (۷۵۰ دور بر دقیقه))

دما (۷۵ درجه سانتی‌گراد) و دور همزن (۷۵۰ دور بر دقیقه) انجام گرفت. نتایج شکل ۷ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سولفات آهن بین ۷ تا ۱۱ گرم بر لیتر راندمان فروشویی طلا به اندازه یک درصد افزایش یافته است و پس از آن تقریباً یکنواخت می‌شود و افزایش غلظت سولفات آهن از یک مقدار خاص بر روی افزایش راندمان فروشویی طلا تقریباً بی‌تاثیر است. در غلظت ۱۱ گرم بر لیتر از سولفات آهن بیشترین راندمان فروشویی طلا یعنی ۶۴ درصد به دست آمد.



شکل ۷- نمودار تاثیر غلظت سولفات آهن (گرم بر لیتر) بر راندمان فروشویی طلا (تحت شرایط ثابت زمان (۴ ساعت)، درصد جامد پالپ (۲۰ درصد)، pH برابر با ۱، دما (۷۵ درجه سانتی‌گراد) و دور همزن (۷۵۰ دور بر دقیقه))

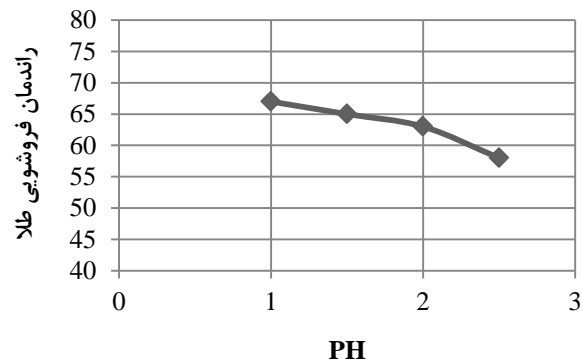
افزایش غلظت یون فریک احتمال رسوب نمک‌های سولفات فریک طبق رابطه ۴ بر روی سطح کانی‌های سولفات را افزایش می‌دهد علاوه بر این امکان هیدرولیز یون‌های آهن فریک در محیط‌های اسیدی و تشکیل انواع ترکیبات پیچیده و نامحلول وجود دارد که به عنوان یکی از عامل‌های اصلی بازدارنده فرآیند انحلال سطحی کانی‌های سولفیدی شناسایی شده است [۱۲].

۴-۲-۲- زمان اکسیداسیون

بعد از انتخاب و بهینه شدن غلظت سولفات آهن، بهینه‌سازی زمان اکسیداسیون انجام گرفت به همین منظور آزمایش‌هایی با زمان‌های متفاوت (۲، ۴، ۶، ۸ ساعت) تحت شرایط ثابت دیگر پارامتر مانند غلظت سولفات آهن (۱۱ گرم بر لیتر)، درصد جامد پالپ (۲۰ درصد)، pH برابر با ۱، دما (۷۵ درجه سانتی‌گراد) و دور همزن (۷۵۰ دور بر دقیقه) انجام گرفت. نتایج در شکل ۸ نشان می‌دهد که با افزایش زمان از ۶ تا ۸ ساعت بازایی طلا تقریباً به صورت خطی و از ۶۴ تا ۶۷ درصد افزایش می‌یابد و به عبارتی با افزایش زمان، کانی‌های سولفیدی بیشتری به وسیله سولفات آهن اکسید شده و طلا بیشتر آزاد می‌شود که این منجر به افزایش راندمان فروشویی طلا به وسیله سیانید سدیم می‌شود.

۴-۲-۴- تغییرات pH

برای بررسی تاثیر pH آزمایش‌هایی با pHهای مختلف (۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵) به وسیله اسید سولفوریک تحت شرایط ثابت دیگر پارامترها مانند غلظت سولفات آهن (۱۱ گرم بر لیتر)، زمان (۸ ساعت)، درصد جامد پالپ (۲۵ درصد)، دما (۷۵ درجه سانتی‌گراد) انجام گرفت. نتایج شکل ۱۰ نشان می‌دهد که در pH برابر با ۱ راندمان فروشویی حدود ۶۷ درصد است و با افزایش pH تا ۲/۵ راندمان فروشویی طلا از ۶۷ تا ۵۸ درصد کاهش می‌یابد. با افزایش pH در دمای ۶۷ درجه سانتی‌گراد غلظت یون فریک محلول با ترسیب یون فریک به صورت هیدروکسید فریک کاهش می‌یابد و در نهایت منجر به کاهش عملیات اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی می‌شود که این می‌تواند یکی از دلایل اصلی کاهش بازیابی طلا در فرآیند سیانوراسیون طلا شود [۴].



شکل ۱۰- نمودار تاثیر pH بر راندمان فروشویی طلا (تحت شرایط ثابت غلظت سولفات آهن (۱۱ گرم بر لیتر)، زمان (۸ ساعت)، درصد جامد پالپ (۲۵ درصد)، دما (۷۵ درجه سانتی‌گراد))

۴-۲-۵- بررسی تاثیر دمای اکسیداسیون

بعد از بررسی و بهینه‌سازی سایر پارامترها، آزمایش‌هایی با شرایط دماهای متفاوت مانند ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط ثابت دیگر پارامترها مانند غلظت سولفات آهن (۱۱ گرم بر لیتر)، زمان (۸ ساعت)، درصد جامد پالپ (۲۵ درصد)، pH برابر با ۱ انجام گرفت. نتایج نمودار در شکل ۱۱ تاثیر دما بر راندمان فروشویی طلا را نشان می‌دهد به طوری که این افزایش دما تاثیر منفی بر روی راندمان فروشویی طلا دارد و با افزایش دما از ۴۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد راندمان فروشویی طلا از ۷۲ به ۵۵ درصد کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد با افزایش دما ترسیب یون فریک طبق رابطه ۴ به صورت یک رسوب هیدروکسیدی بیشتر و سریع‌تر اتفاق می‌افتد [۴]. در واکنش‌های هیدرولیزی یون فریک، رسوب‌های جاروسیتی ترجیحا تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل

می‌شود و دما تاثیر واضحی بر روی تشکیل فازهای گوناگون آهن دارد [۱۳]. با تشکیل این رسوب، غلظت یون فریک در محلول کاهش و عمل اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی نیز کاهش می‌یابد همچنین تشکیل این رسوب می‌تواند مانع دسترسی و انحلال طلا به وسیله سیانید سدیم شود.



شکل ۱۱- نمودار تاثیر دما بر راندمان فروشویی طلا در مرحله اکسیداسیون (تحت شرایط ثابت غلظت سولفات آهن (۱۱ گرم بر لیتر)، زمان (۸ ساعت)، درصد جامد پالپ (۲۵ درصد)، pH برابر با ۱)

۵- نتیجه‌گیری

کانسنگ طلای زرشوران دارای ۴/۲ گرم بر تن طلا است و از کانی‌های کوارتز، کلسیت، دولومیت و گیبسیت تشکیل شده است. به دلیل وجود طلا در کانی‌هایی مانند پیریت و آرسنوپیریت باعث شده است تا راندمان فروشویی طلا در فرآیند سیانوراسیون کاهش یابد. برای کانسنگ‌های مقاوم قبل از فرآیند سیانوراسیون معمولا از روش‌های تشویه، اکسیداسیون تحت فشار، خردایش زیاد و بیواکسیداسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. اکسیداسیون با یون فریک نیز می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های پیش‌فرآوری کانسنگ‌های مقاوم برای آزاد کردن طلا از کانی‌های پیریت و آرسنوپیریت مورد بررسی قرار گیرد. فرآیند اکسیداسیون با یون فریک پارامترهایی مانند غلظت یون فریک (۳، ۷، ۱۱ و ۱۷ گرم بر لیتر)، دما (۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد)، زمان (۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت)، pH (۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵) و درصد جامد پالپ (۲۰، ۲۵ و ۳۳ درصد) به روش سناریو مورد بررسی قرار گرفت. از بین پارامترهای مورد بررسی غلظت یون فریک و زمان تاثیر مثبت و پارامترهایی مانند دما، درصد جامد پالپ و pH تاثیر منفی بر روی راندمان فروشویی طلا داشتند. سرانجام تحت شرایط غلظت یون فریک ۱۱ گرم بر لیتر، زمان ۸ ساعت، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد، درصد جامد پالپ ۲۵ درصد و pH برابر با ۱ عملیات اکسیداسیون انجام گرفت و بعد از فیلتراسیون بر روی کیک فیلتر شده عملیات

7. Mubarok M., Winarko R, Chaerun S., Rizki I., Ichlas Z. 'Improving gold recovery from refractory gold ores through biooxidation using iron-sulfur oxidizing/sulfur-oxidizing mixotrophic bacteria. *Hydrometallurgy*; 168:69-75, 2017.
8. Bidari E., Aghazadeh V. Alkaline leaching pretreatment and cyanidation of arsenical gold ore from the Carlin-type Zarshuran deposit", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 57, 283-293, 2018.
9. ناصری. میثم، آقازاده. والح، بیداری. احسان، " تاثیر پارامترهای نوع و غلظت اسید در اکسیداسیون پیریت با یون فریک در شرایط اتمسفری"، دومین کنفرانس معدنکاری و صنایع معدنی سبز ایران، آذر سال ۱۳۹۸.
10. Soltani F., Marzban M., Darabi H., Aazami M., Hemmati Chegeni M. Effect of Oxidative Pretreatment and Lead Nitrate Addition on the Cyanidation of Refractory Gold Ore" *Cleaner Manufacturing of Critical Metals*, 72, pages 774-781, 2020.
۱۱. احمدی. محمدرضا، " مطالعه پارامترهای طراحی مدار فرآوری طلای زرشوران، پایان نامه کارشناسی ارشد گروه معدن، دانشگاه بین المللی امام خمینی، ۱۳۹۲.
۱۲. لطفیان. مجید، رنجبر. محمد، شفیعی. میهن، "بیوفروشویی کانسنگ کالکوپیریتی کم عیار با استفاده از باکترهای ترموفیل،" نشریه علوم و مهندسی جدایش، دوره اول، شماره اول، صفحه ۵۷ تا ۶۵، سال ۱۳۸۸.
13. Li C., Wei Ch. , Yi S. , Fana G., Denga Z., Formation of iron hydroxysulphate phases in the hematite process by hydrolysis of ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 189, 1051-1062, 2019.

سیانوراسیون (تحت شرایط ثابت زمان (۱۸ ساعت)، دما (محیط)، دور همزنی (۷۵۰ دور در دقیقه) هوادهی (۳ لیتر بر دقیقه)، درصد جامد پالپ (۲۰ درصد)، pH برابر با (۱۰/۵) و غلظت سیانور ۷ کیلوگرم بر تن) انجام گرفت و در نهایت راندمان فروشویی طلا به روش سیانوراسیون از ۴۱ درصد به ۷۲ درصد افزایش یافت.

منابع

1. Haines. A.K. Van P.C. Aswegen. Process and Engineering Challenges In The Treatment of Refractory Gold Ores. *International Deep Mining Conference. Johannesburg: SAIMM, 1990.*
2. Zhou, J.Y. and Wang, K., "Gold in the jinya carlin-type Deposit: Characterization and Implications", *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 2, No.2, pp 83-100, 2003.
3. Ofori G. -Sarpong, K. Osseo-Asare, M. Tien. Fungal Pretreatment of Sulfides In Refractory Gold Ores. *Minerals Engineering*, 24, 499-504, 2011.
۴. حبشی، فتحی. " هیدرو متالورژی پیشرفته" ترجمه محمود عبداللهمی و ضیالالدین شفاهی، انتشارات شاهرود، چاپ دوم، ۱۳۹۱.
5. Qingcui L., Dengxin L., Fangjun Q., " Peroxidation of high-sulfur and higharsenic refractory gold concentrate by ozone and ferric ion in acidic media" *Hydrometallurgy* 97 , 61-66, 2009.
6. Nunan T., Viana I., Peixoto G., Ernesto H, Verster DM, Pereira JH, Bonfatti JM, Teixeira LAC. Improvements in gold ore cyanidation by pre-oxidation with hydrogen peroxide. *Miner Eng*; 108: 67-70, 2017.