

# بررسی رفتار سینتیکی انحلال طلا و نقره با استفاده از اکسیدکننده‌های مختلف در فرایند سیانوراسیون کانسنگ طلای هیرد

پویا کریمی<sup>i</sup>؛ هادی عبداللہی<sup>ii</sup>؛ احمد امینی<sup>iii</sup>؛ محمد نوع‌پرست<sup>iv</sup>

## چکیده

رفتار سینتیکی بازیابی طلا و نقره از کانسنگ طلا دار با عیار بالا، با استفاده از اکسیدکننده‌های مختلف در فرایند سیانوراسیون مورد بررسی قرار گرفت. کانسنگ مورد مطالعه حاوی ۱۰/۵ گرم بر تن طلا و ۱/۶۷ درصد آرسنیک و همچنین ۲/۱ گرم بر تن نقره بود. به منظور افزایش سینتیک انحلال طلا و نقره، تاثیر اکسیدکننده‌های مختلفی از قبیل  $H_2O_2$  با مقدار ۰/۰۱۵M، هوا (با دبی ۰/۴ لیتر بر دقیقه) و ترکیب هوا و  $H_2O_2$ ، مطالعه شد. نتایج حاصل نشان داد که سینتیک انحلال طلا و نقره از نوع درجه اول است و از رابطه  $y = y_{max}(1 - e^{-kx})$  پیروی می‌کند. با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت که ثابت سینتیکی انحلال طلا هنگام استفاده از هوا به مقدار  $min^{-1}$  ۲/۴۷ بوده و نسبت به بقیه بالاتر است و مقدار بازیابی طلا پس از ۴۸ ساعت برابر با ۹۹/۰۳ درصد به دست آمد. در صورتی که استفاده ترکیبی از هوا و پراکسید هیدروژن بیشترین تاثیر را در افزایش ثابت سینتیکی انحلال نقره به مقدار  $0.596 min^{-1}$  داشت. در این حالت بازیابی نقره پس از ۴۸ ساعت، به ۳۲/۵ درصد رسید.

## کلمات کلیدی

سیانوراسیون طلا و نقره، ثابت سینتیکی، اکسیدکننده

## *The Investigation of Kinetics Behavior of Gold and Silver Leaching by Various Oxidizing Reagents in Cyanidation of Hيراد Gold Ore*

P. Karimi, H. Abdollahi, A. Amini, M. Noaparast

### ABSTRACT

Kinetics behavior of gold and silver leaching by using of different oxidizing reagents were investigated on high gold grade sample. Studied sample contains 10.5ppm gold, 1.67% arsenic and 2.1ppm silver. In order to increase gold and silver leaching kinetics by different oxidizing reagents such as hydrogen peroxide (0.015M), air (0.5 lit/min) and mixture of  $H_2O_2$  and air were studied. According to the results, the gold and silver leaching follows by 1<sup>st</sup> order kinetics model which can be shown as  $y = y_{max}(1 - e^{-kx})$ . Results indicated that introducing of air within the leaching process was more effective in kinetics rate increase of gold leaching ( $2.47 min^{-1}$ ), whereas using mixture of air and  $H_2O_2$  yielded similar results for the silver ( $0.596 min^{-1}$ ). In addition, the gold and silver recoveries after 48 hours reached to 99.03 and 32.5%.

### KEYWORDS:

Gold and Silver Cyanidation; Reaction kinetics; Oxidizing reagent.

<sup>i</sup> کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشکده معدن دانشگاه تهران: Email: Pouya.karimi62@gmail.com

<sup>ii</sup> دانشجوی دکتری فرآوری مواد معدنی، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور:

Email: Hadi\_abdollahi2003@yahoo.com

<sup>iii</sup> کارشناس ارشد فرآوری مواد معدنی، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور: birjandy@yahoo.com

<sup>iv</sup> استاد دانشکده معدن دانشگاه تهران: mnoaparast@yahoo.com

با توجه به مطالب گفته شده یکی از عوامل موثر در افزایش سینتیک انحلال طلا و نقره در فرایند سیانوراسیون، مقدار اکسیژن موجود در محیط می‌باشد. هر چند عوامل اکسیدکننده-ای مانند آب اکسیژنه، پرمنگنات پتاسیم و پراکسیدسدیم برای سیانوراسیون طلا قابل استفاده هستند، اما هوادهی مناسب بطور معمول نتایج بهتری را به دست می‌دهد. مقدار اکسیژن حل شده در محلول سیانور به عوامل فشار هوا، درجه حرارت محلول، نوع و شدت همزنی و قدرت یونی محلول بستگی دارد. همچنین از علل اصلی در کاهش سینتیک انحلال طلا و نقره در سیانور، حضور ترکیبهای رباینده طلا مانند ترکیبهای کربناته، کانی‌های سولفیدی و آلوموسیلیکات‌ها می‌باشد. عملکرد ترکیبهای رباینده به صورت عمده بر سینتیک انحلال طلا و نقره اثر منفی دارند و بعلاوه مقادیر بازیابی انحلال طلا و نقره نیز کاهش می‌یابد. با این وجود تاثیر منفی حضور ترکیبهای رباینده طلا در غلظت‌های بالای سیانور به شدت نزول می‌کند [۱۳]، [۱۴]. لذا در حالت کلی اکسیژن اتمسفری به عنوان اکسیدکننده در فرایند سیانوراسیون عمل می‌کند. البته میزان اکسیژن حل شده در محیط لیچینگ بسیار محدود است که این موضوع باعث کاهش سینتیک فرایند سیانوراسیون می‌گردد. علاوه بر این، مقدار اکسیژن حل شده در محیط لیچینگ، با گذشت زمان و انجام فرایند سیانوراسیون کاهش می‌یابد. علت این امر، جایگزین نشدن اکسیژن کافی در محیط لیچینگ می‌باشد. این سازوکارها در نتیجه گرانبوری بالای محیط و هوادهی ناکافی است. بنابراین کاهش نرخ انحلال طلا و نقره و به دنبال آن، مقدار پایین بازیابی طلا و نقره اجتناب‌ناپذیر خواهد بود. به همین دلیل استفاده از عوامل اکسیدکننده دیگر به عنوان جایگزین‌های اکسیژن‌های اتمسفری در فرایند سیانوراسیون ضروری به نظر می‌رسد [۵].

پراکسید هیدروژن اولین عامل اکسیدکننده مورد بررسی بوده است که به نظر بسیار امیدوارکننده است [۴]، [۱۵]، [۱۶]، [۱۷]. اگرچه یون  $CN^-$  با حضور پراکسید هیدروژن به یون سیانات ( $CNO^-$ ) تبدیل می‌گردد، اما این واکنش به کندی صورت گرفته و دارای سینتیک پایینی است [۱۸] و به نظر می‌رسد برای توقف احتمالی فرایند سیانوراسیون ناکافی است. این اتفاقات تنها در شرایط غلظت بالای پراکسید هیدروژن رخ می‌دهد.

واکنش انحلال طلا و نقره در فرایند سیانوراسیون شامل دو مرحله است. مرحله اول واکنش الکتروشیمیایی در فصل مشترک جامد- محلول است. مرحله دوم به صورت تشکیل کمپلکس سیانوری می‌باشد. از سوی دیگر واکنش احتمالی بین سولفیدنقره و عامل اکسیدکننده در طی فرایند

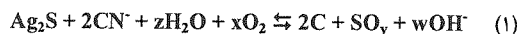
بی‌تردید سیانوراسیون هنوز مهمترین و متداولترین روش هیدرومتالورژیکی استحصال طلا و نقره از کانسنگ‌های حاوی آنها می‌باشد. متداول بودن روش سیانوراسیون بیشتر به علت سهولت فرایندی است که این امر منجر به استفاده صدساله از این فرایند شده است. با وجود این، هنوز تمام واکنشهای شیمیایی انجام گرفته در فرایند سیانوراسیون، به صورت کامل شناخته نشده است. علت این امر، پیچیده بودن واکنشهای انجام شده در طی فرایند سیانوراسیون هنگام بازیابی طلا و نقره از کانسنگ‌هایشان می‌باشد. استحصال فلزات خاص در فرآیندهای شیمیایی، ارتباط مستقیمی با میزان اکسیداسیون کانسنگ‌های فلزی و ترکیب‌های مینرالوژیکی مختلف موجود در کانسنگ دارد [۱]، [۲]، [۳].

بررسی سینتیک انحلال طلا و نقره و همچنین سازوکار انحلال آنها در فرایندهای سیانوراسیون، موضوع تحقیقات بسیاری بوده است [۴]. بر اساس این تحقیقات، غلظت یون  $CN^-$ ، یون‌های هیدروکسیل و مقدار اکسیژن حل شده در محیط لیچینگ، به عنوان عوامل اصلی و تاثیرگذار برای انحلال طلا و نقره در فرایند سیانوراسیون می‌باشد [۵].

بر اساس نتایج حاصل از مطالعات اخیر، انحلال طلا و نقره به صورت مستقیم تحت تاثیر میزان پیچیدگی کانسنگ‌های طلا و نقره می‌باشد. این تحقیقات نشان داده است که کاربرد عملی و موثر از فرایند سیانوراسیون به منظور استحصال طلا و نقره، تنها به رفتار انحلال طلا و نقره در فرایند بستگی ندارد، بلکه عامل حیاتی‌تر، عملکرد دیگر کانی‌های همراه با طلا و نقره موجود در کانسنگ در هنگام فرایند سیانوراسیون می‌باشد [۵]. تمرکز اصلی مطالعات بر رفتار و ماهیت الکتروشیمیایی ترکیبهای مختلف در طی واکنش‌های فراوان صورت گرفته در فرایند سیانوراسیون می‌باشد [۳]، [۶]، [۷]، [۸]. اما اطلاعات موجود در زمینه واکنش‌های شیمیایی متعدد و محدودیت‌های آنها برای بهینه سازی فرایند سیانوراسیون، ناکافی به نظر می‌رسد.

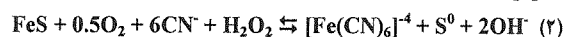
نقره به صورت چشمگیری به صورت سولفیدی یا تلوریدی در کانسنگ‌های حاوی آن، مانند کربنات‌ها و سیلیکات‌ها وجود دارد [۹]. از سوی دیگر سیانوراسیون مستقیم کانسنگ‌های طلا و نقره بازیابی پایینی به همراه دارد، به گونه‌ای که مشکل اصلی، ترکیبهای فلزی سنگین مانند آهن، مس و روی است که به صورت قابل ملاحظه‌ای مصرف سیانور و اکسیژن را افزایش می‌دهد [۴]. البته اهمیت نقش اکسیژن حل شده در محیط لیچینگ بر روی بازیابی فرایند لیچینگ طلا و نقره حیاتی و برجسته به

سیانوراسیون به صورت رابطه ۱ است [۵]:



که C یکی از ترکیب‌های  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ،  $\text{Ag}(\text{CN})_3^-$  یا  $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ ،  $\text{SO}_y$  یکی از ترکیب‌های  $\text{S}^{2-}$ ،  $\text{SO}_3$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  یا  $\text{SCN}^-$  می‌باشد. با حضور مقدار کافی عامل حلال (مانند  $\text{CN}^-$ ) طلا و نقره به صورت کمپلکس‌های  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  و  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  تشکیل می‌گردد که این عمل به دنبال اکسیداسیون طلا و نقره و تبدیل آنها به کاتیون‌های  $\text{Au}^+$  و  $\text{Ag}^+$  می‌باشد.

قابلیت اکسیداسیون سایر کانی‌های موجود در نمونه کانسنگ‌های طلا و نقره که مقدار آنها از طلا و نقره بیشتر می‌باشد، بالاتر است. بنابراین مصرف اکسیژن در فرآیند سیانوراسیون تنها محدود به طلا و نقره نیست، بلکه این مصرف اکسیژن به سایر کانی‌ها (مانند کانی‌های سولفید فلزی) نیز مربوط می‌شود. به عنوان مثال واکنش اکسیداسیون پیرویت (FeS) در محلول قلیایی سیانوری به صورت رابطه ۲ است [۵]:



که یون سولفید با یون سیانید ترکیب شده و در نهایت کمپلکس  $\text{SCN}^-$  حاصل می‌شود. از سوی دیگر در غلظت‌های کمتر سیانید و اکسیژن حل‌شده در محلول لیچینگ، واکنش اکسیداسیون پیرویت منجر به تشکیل  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  می‌گردد. در نتیجه انحلال کانی‌های سولفیدی فلزاتی مانند آهن، مس، روی، نیکل و منگنز در محلول سیانوری در حالت قلیایی، کمپلکس‌های سیانوری فلزدار تشکیل می‌گردد. تشکیل همه کمپلکس‌های سیانوری فلزدار منجر به مصرف سیانور و اکسیژن می‌گردند. بنابراین با وجود کانی‌های سولفید فلزی، اهمیت بررسی تاثیر اکسیدکننده‌های مختلف بر روی سینتیک انحلال طلا و نقره از یک سو و مقادیر بازیابی استحصال طلا و نقره از سوی دیگر، برجسته‌تر می‌گردد. در اکثر پدیده‌ها مانند فلوتاسیون، خردایش و لیچینگ، سینتیک مرتبه یک درست است. به عبارت دیگر (در عملیات ناپیوسته) رابطه ۳ برقرار است [۱۹]:

$$dc/dt = -kc$$

$$\int_{C(0)}^{C(t)} dc/c = \int_0^t -K dt \Rightarrow C(t) = C(0)e^{-kt}$$

$$R = R_{\max}(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

نمونه کانسنگ مورد بررسی، مربوط به استان خراسان جنوبی (منطقه هیرد) در شرق ایران است. محدوده اکتشافی هیرد دارای مساحتی برابر با ۹۷ کیلومتر مربع می‌باشد و در استان خراسان جنوبی در فاصله ۱۶۰ کیلومتری جنوب شهرستان بیرجند (فاصله هوایی) و ۸۰ کیلومتری شمال غرب

نهبندان واقع است [۲۰].

در این تحقیق، تاثیر اکسیدکننده‌های مختلفی مانند هوا (با دبی مشخص)، پراکسید هیدروژن و ترکیب این دو بر سینتیک انحلال طلا و نقره مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا برای مقایسه کمی تاثیر اکسیدکننده‌ها از روش کمینه مربع تفاضل‌ها، از تابع Solver نرم‌افزار صفحه گسترده (Excel) استفاده شد. از سوی دیگر بازیابی پایانی طلا و نقره در طول ۴۸ ساعت انحلال با استفاده از اکسیدکننده‌های مختلف، مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت.

## ۲- آماده‌سازی و شناسایی نمونه

### ۲-۱- نمونه‌برداری و آماده‌سازی

به منظور تهیه نمونه معرف، نمونه‌برداری به صورت سیستماتیک از کانسنگ طلای هیرد انجام گرفت، و نزدیک به ۴۰۰ کیلوگرم نمونه تهیه شد. این نمونه در آزمایشگاه پس از عبور از ۴ مرحله خردایش (سنگ شکن فکی بزرگ و کوچک، مخروطی و غلطکی)، به ابعاد ریزتر از ۲۸۳۰ میکرون (۷ مش) رسید. سپس این نمونه با استفاده از روش‌های مخروط کردن و ریفل به نمونه‌های ۲ کیلوگرمی قابل کار تقسیم شد.

### ۲-۲- آزمایش‌های XRD و XRF و تجزیه شیمیایی

به منظور شناسایی کانی‌های تشکیل دهنده نمونه و همچنین مقادیر عناصر مختلف فلزی از جمله طلا، نقره، سرب، روی و مس و همچنین ترکیب‌های اکسیدی مختلف موجود در نمونه، آزمایش‌های XRD و تجزیه شیمیایی و XRF صورت پذیرفت.

جدول (۱): نتایج آزمایش XRD.

مقدار (%)	فرمول شیمیایی	نام کانی
۶۴/۶	SiO <sub>2</sub>	کوارتز
۱۲/۱	---	کانی رسی
۱۰/۵	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	ژپس
۳	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	فلدسپار
۲/۴	CaCO <sub>3</sub>	کلسیت

جدول (۲): نتایج آنالیز شیمیایی عنصری.

نام عنصر	طلا	نقره	آرسنیک	سرب	روی	مس
مقدار (ppm)	۱۰/۵	۲/۱	۱۶۶۷۶/۵	۹۰۰۰	۴۰۰۰	۳۰۰۰

بر اساس نتایج حاصل از آنالیز XRD (جدول ۱)، نمونه کانسنگ دارای کانی‌های کوارتز، ژپس، کلسیت، فلدسپات و کانی‌های رسی (بیشترالییت) می‌باشد. همچنین نتایج آنالیز شیمیایی عنصری (جدول ۲) نشان می‌دهد که کانسنگ مورد

بررسی دارای عیار بالای طلا (۱۰/۵ppm) و عیار کمتر نقره (۲/۱ppm) و علاوه بر آن دارای مقدار بالای آرسنیک (۱/۶۷ درصد) می‌باشد.

جدول (۳): نتایج آنالیز XRF.

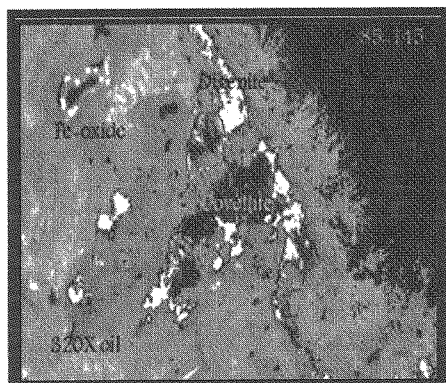
(%)	ترکیب شیمیایی	(%)	ترکیب شیمیایی
۰/۷۳	MgO	۵۹/۰۵	SiO <sub>2</sub>
۰/۴۷	TiO <sub>2</sub>	۱۷/۲۰	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۱۲	MnO	۵/۴۷	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۴۳	ZnO	۰/۱۰	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۰/۹	PbO	۴/۱۲	CaO
<۰/۱	Na <sub>2</sub> O	۰/۶۰	SO <sub>3</sub>
۶/۷۶	L.O.I	۳/۹۱	K <sub>2</sub> O
۹۹/۸۶		مجموع	

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش XRF (جدول ۳)، مقدار Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و K<sub>2</sub>O موجود در نمونه به ترتیب ۱۷/۲۰ و ۳/۹۱ درصد است، و این امر به علت حضور کانی‌های رسی و فلدسپات می‌باشد.

### ۳- نتایج مطالعات میکروسکوپی

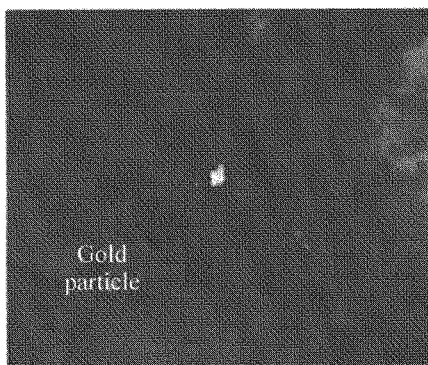
برای تعیین درجه آزادی طلا و مشخص کردن نوع کانی‌های درگیر و میزان درگیری آنها، مطالعات میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ نوری از نمونه کانسنگ طلا دار و در فراکسیون‌های ابعادی مختلف، شامل فراکسیون‌های ۲۰۰۰+، ۸۴۰+۵۹۰-، ۲۹۷+۵۹۰-، ۲۹۷+۱۴۹-، ۱۴۹+۷۴-، ۲۰۰+۸۴۰-، ۶۲+۵۳- و ۵۳- میکرون با تهیه مقاطع صیقلی و ۲ تیغه نازک از نمونه‌های سنگی انجام شد.

کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده رگه‌های کانی‌سازی، کوارتز، کانی‌های رسی و کلسیت است. همچنین دیگر کانه‌های تشکیل‌دهنده آنها با مقادیر کمتر عبارت از پیریت، کالکوپیریت، آرسنوپیریت، مالاکیت، آزوریت، بورنیت، کولیت، گالن، سروزیت، اسفالریت، همی‌مورفیت، انارژیت، لیمونیت، هماتیت، گوتیت، اولیژیست، آلونیت، ژاروسیت، روتیل و اکسیدهای تیتانیوم می‌باشد. محصول دگرسانی پیریت شامل هماتیت، گوتیت و لیمونیت است. علاوه بر آن جاروسیت و آلونیت نیز همراه با سایر کانی‌های اکسید آهن، در متن سنگ دیده می‌شوند، که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱): حضور کانی‌های سولفور همراه با دیگر کانی‌ها.

البته گفتنی است که به علت تعداد کم ذرات طلا موجود در مقاطع، امکان تعیین دقیق درجه آزادی طلا میسر نگردید، اما بزرگترین اندازه ذره طلا موجود در مقاطع نزدیک به ۳۷ میکرون بود، لذا دانه‌ریز بودن طلا در نمونه هیرد ثابت گردید و در این رابطه در شکل ۲ ذره آزاد طلا به ابعاد ۱۰ میکرون دیده می‌شود.



شکل (۲): دانه ریز طلا به صورت آزاد با ابعاد نزدیک به ۱۰ میکرون.

### ۴- مواد و تجهیزات

به منظور آسیا و تهیه نمونه برای انجام آزمایش سیانوراسیون، از آسیای گلوله‌ای آزمایشگاهی مدل دنور با مشخصات یادشده در جدول ۴ استفاده شد.

جدول (۴): مشخصات آسیای گلوله‌ای، تعداد و وزن گلوله های مورد استفاده.

نوع گلوله	قطر گلوله (سانتیمتر)	وزن گلوله (گرم)	تعداد
درشت‌ترین گلوله	۵/۴۰	۶۲۲/۷	۱
درشت	۴/۸۳	۴۴۲/۵	۱
متوسط	۳/۷۱	۲۱۱/۷	۷
کوچک	۲/۲۹	۱۴۵/۲	۲۵
ریزترین گلوله	۲/۷۲	۸۲/۴	۱۰
مجموع	—	۱۵۰۶/۵	۵۴

در آزمایش‌های سیانوراسیون، از همزن مدل Ika-RW20 با قطر پره‌های ۹/۸۵ سانتی‌متر استفاده شد. همچنین در انجام آزمایش‌ها، بشرهای پلاستیکی با حجم ۵ لیتر مورد استفاده قرار گرفت و برای نمونه‌گیری از پالپ در زمان‌های مختلف و به دست آوردن محلول شفاف، از فیلتر خلا و پس از انجام آزمایش از فیلترپرس‌های ۲۰ لیتری برای انجام فیلتراسیون استفاده شد. در آزمایش‌های تیتراسیون برای تعیین مقدار سیانور آزاد از دیور پتاسیم ۱۰٪ به عنوان شناساگر و از نیترات نقره استاندارد با مولاریته مشخص (۰/۰۱ مولار) صورت پذیرفت. کنترل pH با آهک هیدراته برای افزایش pH و با اسیدکلریدریک ۵٪ برای کاهش pH استفاده گردید و pH متر مدل Metrohm 744 در اندازه‌گیری و کنترل pH در طی فرایند سیانوراسیون به کار گرفته شد. انحلال طلا و نقره از سیانیدسدیم و برای افزایش سینتیک انحلال از هوا و پراکسید هیدروژن با غلظت مشخص، و برای تزریق هوا به داخل محیط لیچینگ از اسپارژر استفاده شد. آنالیز نمونه‌های محلول و جامد با استفاده از روش جذب اتمی و اسپکتوگراف نشری صورت گرفت و برای بررسی دقت آنالیزهای یادشده از روش ICP در مقایسه نتایج آنالیز استفاده شد.

## ۵- بررسی سینتیک انحلال طلا و نقره

در این مجموعه از آزمایش‌ها با توجه به اهمیت نقش اکسیژن در انحلال طلا و نقره در سیانور، چهار آزمایش سیانوراسیون به صورت زیر در نظر گرفته شد که عبارتند از:

- ۱- انجام آزمایش سیانوراسیون در شرایط اکسیژن اتمسفری.
- ۲- انجام آزمایش سیانوراسیون با استفاده از تزریق هوا با دبی مشخص به محیط لیچینگ.
- ۳- انجام آزمایش سیانوراسیون همراه با اضافه کردن پراکسید هیدروژن به عنوان یک ترکیب اکسیدکننده.

۴- انجام آزمایش سیانوراسیون با استفاده از تزریق هوا با دبی مشخص به محیط لیچینگ و همچنین اضافه کردن پراکسید هیدروژن به صورت ترکیبی.

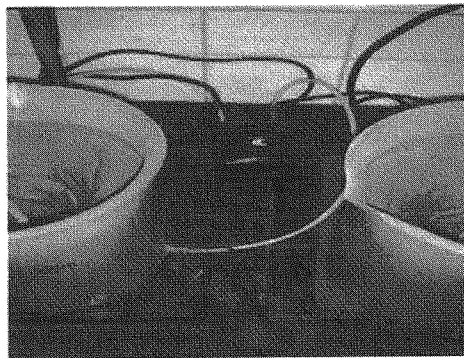
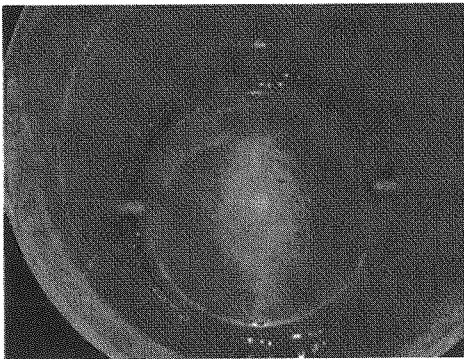
هر یک از آزمایش‌های یادشده در شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش‌های کلاسیک (۳۵ دقیقه زمان خردایش آسیای گلوله-ای با ۸۲/۱۷٪ عبوری از سرند ۷۵ میکرون، غلظت سیانورسدیم برابر با ۴۰۰۰ ppm، pH برابر با ۱۱/۱) انجام شدند، که در زمان‌های مختلف از پالپ لیچینگ نمونه‌برداری شده و با استفاده از فیلتر خلا، حجم مشخصی از محلول شفاف برای تیتراسیون با نیترات نقره و تعیین مقدار سیانور آزاد و همچنین برای آنالیز مقدار طلا و نقره حل‌شده به دست آمد.

اگر داده‌های بدست آمده بصورت I-R (R بازیابی) بر حسب T (زمان) رسم شود، مشخص می‌شود که داده‌ها در منحنی نیمه لگاریتمی از یک روند خطی پیروی می‌کنند و لذا می‌توان گفت انحلال طلا و نقره دارای سینتیک مرتبه اول می‌باشند. و لذا نتایج حاصل از محاسبه مقادیر بازیابی در زمان‌های مختلف با استفاده از فرض درجه یک بودن واکنش انحلال طلا و نقره در سیانور و همچنین استفاده از روش کمینه تفاضل مربعات و مدلسازی عددی، با استفاده از تابع Solver موجود در نرم‌افزار Excel، تاثیر اکسیدکننده‌های مختلف بر سینتیک انحلال طلا و نقره به صورت کمی مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۵-۱- سیانوراسیون در شرایط اکسیژن اتمسفری

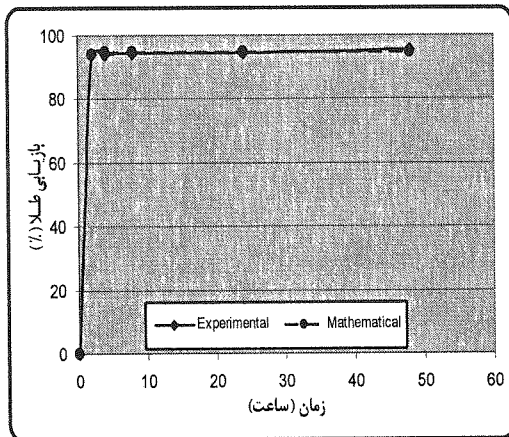
یک نمونه یک کیلوگرمی به مدت ۲۵ دقیقه به صورت تر در آسیای گلوله‌ای خرد شد و به عنوان خوراک سیانوراسیون مورد استفاده قرار گرفت. pH اولیه پالپ لیچینگ برابر با ۷/۶۵ و درصد جامد پالپ برابر با ۲۵٪ در نظر گرفته شد. در هر حالت از استفاده از اکسیدکننده‌های مختلف، دو منحنی مورد نظر قرار گرفت. منحنی اول مربوط به داده‌های واقعی حاصل از محاسبه بازیابی نمونه‌های برداشتی از پالپ لیچینگ در زمانهای مختلف است (منحنی تجربی). منحنی دوم یا منحنی مدل‌سازی شده بر اساس تولید بازیابی‌های جدید در هر مرحله بر اساس معادله درجه اول  $y=y_{max}(1-\exp(-kx))$  و روش کمینه مربع اختلافات با استفاده از تابع Solver از نرم افزار Excel حاصل شد. با توجه به منحنی‌های مدل‌سازی شده، مقدار ثابت سینتیکی k به دست می‌آید، که به عنوان ملاک کمی مقایسه اثر اکسیدکننده‌های مختلف در افزایش سینتیک انحلال طلا و نقره در فرایند سیانوراسیون در نظر گرفته شد. بر این اساس مقدار ثابت سینتیکی محاسبه شده برای آزمایش سیانوراسیون در شرایط اکسیژن اتمسفری (بدون استفاده از اکسیدکننده)،  $1/0.6 \text{ min}^{-1}$  و  $0/0.12 \text{ min}^{-1}$  به ترتیب

برای طلا و نقره به دست آمد که در شکل‌های ۳ و ۴ به این نتایج اشاره شده است.

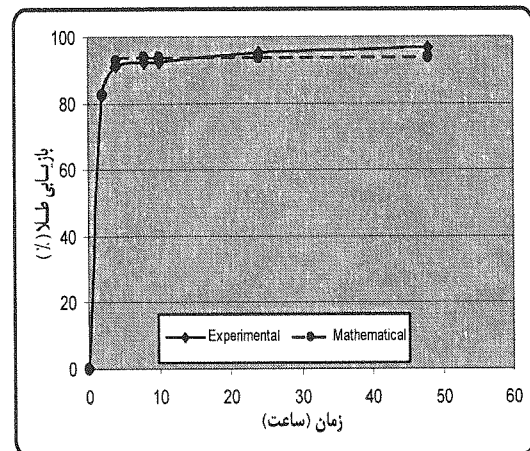


شکل (۵): نمایی از تزریق هوا به محیط سیانوراسیون.

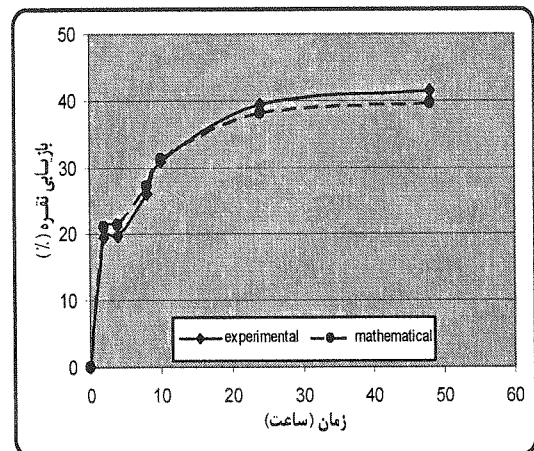
در شکل‌های ۶ و ۷ نتایج حاصل از بازیابی‌های تجربی و مدلسازی شده ارائه شده است، که بر این اساس ثابت سینتیکی  $k$  برای این آزمایش برابر با  $2/47 \text{ min}^{-1}$  و  $30 \cdot \text{min}^{-1}$  به ترتیب برای طلا و نقره محاسبه شده است.



شکل (۶): نتایج بازیابی طلا در فرآیند سیانوراسیون با استفاده از تزریق هوا به محیط لیچینگ ( $k=2.47 \text{ min}^{-1}$ ).



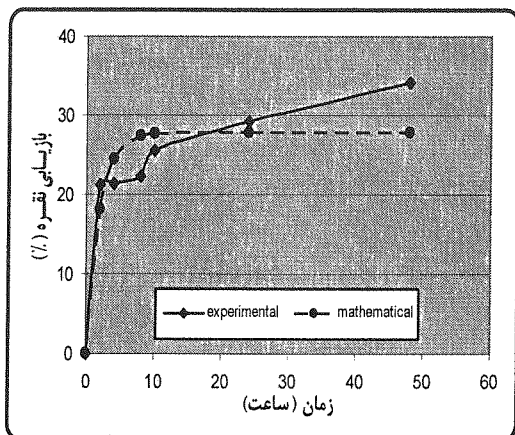
شکل (۳): نتایج بازیابی طلا در فرآیند سیانوراسیون در شرایط اکسیژن اتمسفری ( $k=1.06 \text{ min}^{-1}$ ).



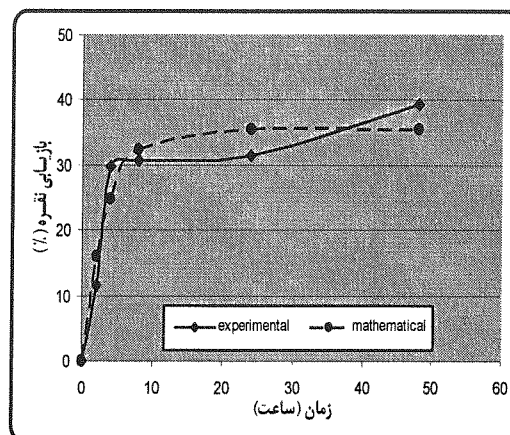
شکل (۴): نتایج بازیابی نقره در فرآیند سیانوراسیون در شرایط اکسیژن اتمسفری ( $k=0.012 \text{ min}^{-1}$ ).

#### ۴-۵- سیانوراسیون با تزریق هوا به محیط لیچینگ

در این آزمایش با استفاده از اسپارژر، هوا با دبی مشخصی (۰/۴ لیتر بر دقیقه) به داخل محیط لیچینگ تزریق شد. در شکل ۵، نمایی از سیستم تزریق هوا به داخل محیط نشان داده شده است.



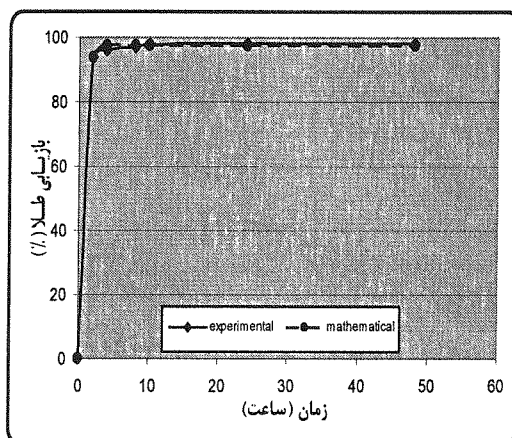
شکل (۹): نتایج بازیابی نقره در فرآیند لیچینگ با استفاده از اکسیدکننده  $H_2O_2$  ( $k=0.53 \text{ min}^{-1}$ ).



شکل (۷): نتایج بازیابی نقره در فرآیند سیانوراسیون با استفاده از تزریق هوا به محیط لیچینگ ( $k=0.30 \text{ min}^{-1}$ ).

#### ۵-۴- سیانوراسیون با استفاده از ترکیب هوا و پراکسید-هیدروژن

با توجه به بررسی‌های انجام شده در ارتباط با تاثیر اکسیدکننده‌های مختلف، نتایج استفاده همزمان از تزریق هوا به محیط و اضافه کردن پراکسید هیدروژن، ضروری به نظر می‌رسید. لذا این آزمایش نیز انجام شد تا تاثیر این شرایط نیز بر روی سینتیک انحلال طلا و نقره بررسی شده و ثابت سینتیکی این شیوه نیز محاسبه گردد. نتایج حاصل از بازیابی طلا و نقره در زمان‌های مختلف در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ به صورت کامل آورده شده است. در این آزمایش نیز غلظت  $0.015$  مولار برای پراکسید هیدروژن انتخاب شد.

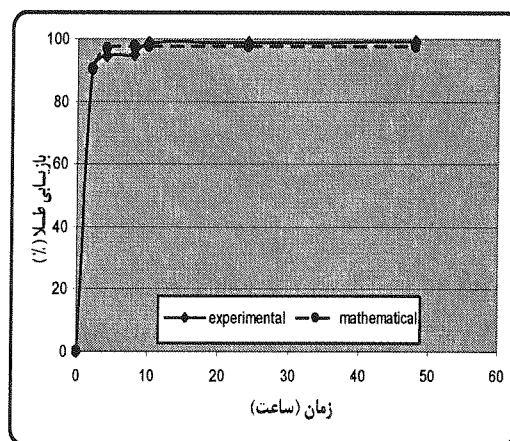


شکل (۱۰): نتایج بازیابی طلا در فرآیند لیچینگ با استفاده از اکسیدکننده ترکیبی  $H_2O_2$  و هوا ( $k=1.63 \text{ min}^{-1}$ ).

اگرچه اکسیداسیون  $CN^-$  به  $CNO^-$  توسط پراکسید هیدروژن در غلظت‌های بالا انجام می‌شود، این واکنش بسیار کند می‌باشد. به هر حال اکسید شدن یون  $CN^-$  به  $CNO^-$  برای

#### ۵-۳- سیانوراسیون با اضافه کردن پراکسید هیدروژن

با توجه به غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ( $0.015$  مولار)، آزمایش سیانوراسیون در شرایط بهینه و همراه با اضافه کردن پراکسید هیدروژن انجام شد، که نتایج حاصل از نمونه‌گیری و محاسبه بازیابی در زمان‌های مختلف در شکل‌های ۸ و ۹ آمده است.

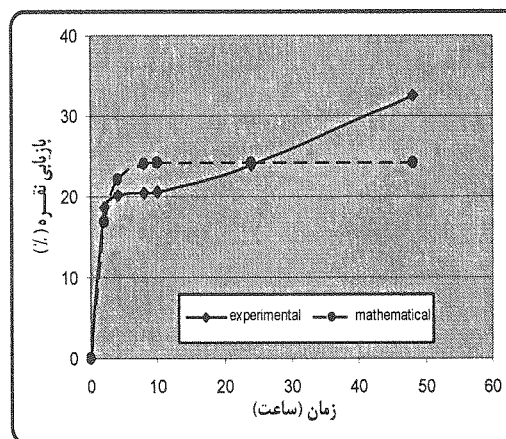


شکل (۸): نتایج بازیابی طلا در فرآیند لیچینگ با استفاده از اکسیدکننده  $H_2O_2$  ( $k=1.31 \text{ min}^{-1}$ ).

با استفاده از نتایج حاصل، بازیابی‌های ثانویه با استفاده از روش کمینه‌کردن مجموع مربع تفاضل بازیابی‌های واقعی و مدل‌سازی شده، ثابت سینتیکی  $k$  برابر با  $1/3 \text{ min}^{-1}$  برای طلا و  $0.52 \text{ min}^{-1}$  برای نقره حاصل شد.

توقف نرخ انحلال طلا و نقره کافی نیست، مگر اینکه پراکسید هیدروژن در غلظت‌های بالا به محلول لیچینگ اضافه شود. از سوی دیگر نقش پراکسید هیدروژن در غیرفعال سازی سطح طلا و نقره اثبات شده می‌باشد [۱۲].

پس از محاسبه بازیابی در زمان‌های مختلف و از روش مدل‌سازی عددی یاد شده، ثابت سینتیکی  $1/31 \text{ min}^{-1}$  برای طلا و  $0/596 \text{ min}^{-1}$  برای نقره به دست آمد. این نتیجه در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ قابل بررسی است.



شکل (۱۱): نتایج بازیابی نقره در فرآیند لیچینگ با استفاده از اکسیدکننده ترکیبی  $\text{H}_2\text{O}_2$  و هوا ( $k=0.596 \text{ min}^{-1}$ ).

#### ۶- نتیجه‌گیری

به منظور افزایش سینتیک انحلال طلا و نقره، تاثیر اکسیدکننده‌های مختلفی از قبیل  $\text{H}_2\text{O}_2$  با مقدار  $0/015 \text{ M}$ ، هوا با دبی  $0/4$  لیتر بر دقیقه و ترکیب هوا و  $\text{H}_2\text{O}_2$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که سینتیک انحلال طلا و نقره از نوع درجه اول است و از رابطه  $y = y_{\max} (1 - e^{-kx})$  پیروی می‌کند. نتایج ثابت سینتیکی در هر کدام از فرایندهای لیچینگ به شرح مندرج در جدول ۵ است.

جدول (۵): ثابت سینتیکی K برای اکسیدکننده‌های مختلف بر روی انحلال طلا و نقره.

نوع اکسیدکننده	ثابت سینتیکی طلا ( $\text{min}^{-1}$ )	ثابت سینتیکی نقره ( $\text{min}^{-1}$ )
Normal	۱/۰۶	۰/۱۲
$\text{H}_2\text{O}_2$	۱/۳۱	۰/۵۳
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Air}$	۱/۶۳	۰/۵۹۶
Air	۲/۴۷	۰/۳۰

نیمه عمر استخراج (بازیابی طلا) در تمامی آزمایش‌های سیانوراسیون کمتر از ۲ ساعت می‌باشد که این مساله از روی نمودارهای بازیابی- زمان مشخص است. از سوی دیگر بازیابی نقره در تمامی حالات به ۵۰٪ نرسیده است. همچنین گفتنی است که در این بررسی ملاحظات اقتصادی مورد توجه نبوده و تنها سینتیک فرآیند انحلال طلا و نقره مورد بررسی قرار گرفته است.

- در تمامی آزمایش‌ها بازیابی طلا به بیش از ۹۰ درصد رسید، در صورتی که بازیابی نقره حداکثر ۴۱/۵ درصد بود.

- ثابت سینتیکی انحلال طلا در مقایسه با نقره دارای مقادیر بالاتری بود، که این امر نشانگر انحلال سریع‌تر طلا در ساعت‌های اولیه سیانوراسیون می‌باشد.

- تاثیر تزریق هوا به محیط لیچینگ بر انحلال طلا بسیار بیشتر از نقره بود، به طوری که ثابت k برای انحلال طلا برابر با  $2/47 \text{ min}^{-1}$  و برای نقره  $0/30 \text{ min}^{-1}$  به دست آمد.

- بر خلاف انحلال طلا، ترکیب هوا و پراکسید هیدروژن دارای بیشترین تاثیر با مقدار  $0/596 \text{ min}^{-1}$  بر سینتیک انحلال نقره داشته است.

- مدل‌سازی انجام‌شده برای انحلال طلا دارای همبستگی بیشتری نسبت به نقره بود، که این امر از برابری مناسب (یکسان‌سازی مناسب) منحنی‌های تجربی و مدل‌سازی‌شده، روشن است.

- بازیابی طلا در حالتی که هوا به محیط تزریق شد، در دو ساعت اول نزدیک به ۹۴ درصد رسید، در صورتی که با گذشت زمان ۴۸ ساعت این مقدار تنها ۲/۵ درصد افزایش یافت. این موضوع دلالت بر تاثیر بالای تزریق هوا در افزایش سینتیک انحلال طلا می‌باشد.

#### ۷- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از زحمات جناب آقای دکتر علیرضا رئیسی، مدیریت بخش کانه‌آرایی و همچنین جناب آقای غلامرضا رعنارفتر از پرسنل آزمایشگاه کانه‌آرایی سازمان زمین‌شناسی کشور، تقدیر و تشکر می‌نمایند.

#### ۸- مراجع

- [۱] Guzman, L., Segerra, M., Chimenos, J.M., Fernandez, M.A., Espiell, F., 1999, "Gold cyanidation using hydrogen peroxide". Hydrometallurgy 52, pp. 21-35.
- [۲] Liu, G.T., Yen, W.T., 1995, "Effect of sulphide minerals and dissolved oxygen on the gold and silver dissolution in cyanide solution", Min Engng 8, pp. 111-123.
- [۳] Luna, R.M., Lapidus, G.T., 2000, "Cyanidation kinetics of silver sulfide", Hydrometallurgy 56, pp. 171-188.



- Marsden, J.O., Lain House, C., 2006, "The chemistry Of Gold extraction" published by the SME, INC, 2th edition. [۱۳]
- G. Senanayake, 2007, "A review of effects of silver, lead, sulfide and carbonaceous matter on gold cyanidation and mechanistic interpretation" hydrometallurgy 90 (2008). [۱۴]
- Ball, S.P., Monhemius, A.J., Wyborn, P.J., 1989, "The use of inorganic peroxides as accelerators for gold heap leaching", Precious Metals 89, pp. 149-162. [۱۵]
- Knorre, H., Griffiths A., Loroesch, J., Fischer, J., 1994, "Process for the leaching of gold and silver cyanide leaching solution and controlled addition of hydrogen peroxide", US Patent No. 5275791. [۱۶]
- Knorre, H., Loroesch, J., Gos, S., Stoll, M., Ziegler, A., 1993, "Process for leaching of gold and silver cyanide leaching solution", US Patent No. 5250272. [۱۷]
- Yazawa, A., 1979, "Thermodynamic evaluation of extractive metallurgical processes", Met. Trans10, pp.307-321. [۱۸]
- بنیسی، صمد، ۱۳۸۵، "جزوه کنترل و مدل سازی سیستم های کانه-آرایی"، دانشگاه شهید باهنر کرمان بخش مهندسی معدن، صفحات ۱۹-۱۵. [۱۹]
- کریم پور، محمد حسن و دیگران، ۱۳۸۵، "مطالعات زمین شناسی، ژئوشیمی، پترولوژی و ژئوفیزیک در منطقه کانی سازی طلا- قلع هیرد(خراسان جنوبی)"، مرکز تحقیقات ذخایر معدنی شرق ایران. [۲۰]
- Habashi, F., 1967, " Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution", Montana Bur. Mines Geol. 59, pp. 1-42. [۴]
- Bayat, O., Vapur, H., Akyol, F., Poole, C., 2003, "Effects of oxidizing agents on dissolution of Gumuskoy silver ore in cyanide solution", mineral engineering16, pp. 395-398. [۵]
- Wadsworth, M.E., 1989, "Precious metals industries and the role of cyanide", Precious and Rare Metal Technologies. Elsevier, Amsterdam, pp.3-15. [۶]
- Wadsworth, M.E., 1991, "Rate process in the leaching of gold and other metals forming stable complexes", Proceedings of the H.H. Kellogg International Symposium- Quantitative Description of Metal Extraction Processes, The Mineral, Metals and Material Society, pp.197-216. [۷]
- Zhang, Y., Fang, Z., Muhammed, M., 1997, "On the solution chemistry of cyanidation of gold and silver bearing sulphide ores", Hydrometallurgy 46, pp. 251-269. [۸]
- Dincer, H., Onal, G., 1998, "The improvement of plant performance of Kütahya 100th silver plant", Innovation in Mineral and Coal Processing. Belkama, Rotterdam, pp. 573-576. [۹]
- Beyers, E., 1936, " Some of the factors which influence the rates of dissolution of gold and silver in cyanide solution", J. Chem. Met. Soc. S. Afr 37, 37. [۱۰]
- Elmore, C.L., 1988, " The kamyri CILO process", Perth Gold 88, 197. [۱۱]
- Loroesch, J., Knorre, H., Merz, F., Gos, S., 1988, "The Degussa Palsystem a future technology in cyanidation", Perth Gold 88, pp.202. [۱۲]