نشریه علمی مهندسی معدن ایران
Iranian Journal of Mining Engineering (IJME)

دوره ۱۸، شماره ۵۸، بهار ۱۴۰۲، صفحه ۶۳ تا ۷۴
Vol 18, No 58, 2023, pp 63-74

DOI: 10.22034/ijme.2022.550568.1911
DOR: 20.1001.1.17357616.1402.18.58.5.6

انجمن مهندسی معدن ایران
Iranian Society of Mining Engineering (IRSME)

مقاله پژوهشی

بررسی پارامترهای تاثیرگذار در انحلال طلای آقدره به وسیله آمینو اسید ال- والین به روش طراحی آزمایش

وحید کیانی[۱]، سید محمد سید علیزاده گنجی[۲*]، محمدحیاتی[۳]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری موادمعدنی، دانشگاه لرستان،گروه معدن، kiani.vahid1366@gmail.com
۲. استادیار گروه فراوری، دانشگاه لرستان، گروه معدن، sms_ag@yahoo.com و Ganji.m@lu.ac.ir
۳. استادیار گروه استخراج، دانشگاه لرستان، گروه معدن، mohammad_hayaty@yahoo.com

دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۲۲ - پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۵

چکیده

کارخانه طلای پویا زرکان آق دره در ۳۲ کیلومتری شمال شهرستان تکاب در استان آذربایجان غربی قرار دارد. طلای موجود به روش سیانوراسیون، جذب بر روی کربن فعال و الکتروونینگ بازیابی می‌شود این کانسنگ با عیار ۳ گرم بر تن به ترتیب از کانی‌هایی مانند کوارتز، کلسیت، دولومیت، ایلیت، گوتیت، کائولینیت و باریت تشکیل شده است. در فرآیند سیانوراسیون طلا، یون سیانید آزاد به دلیل سمی بودن، مشکلات زیست‌محیطی زیادی ایجاد می‌کند به همین دلیل برای انحلال طلا از آمینو اسید ال- والین (به عنوان یک جایگزین مناسب از نظر زیست‌محیطی) به جای سیانید سدیم استفاده شده است. در این مقاله پارامترهایی مانند مقدار آمینو اسید ال- والین، دما، pH و زمان به عنوان پارامترهای موثر به روش طراحی آزمایش در انحلال طلا بررسی شدند و در نهایت تحت شرایط بهینه مقدار آمینو اسید ال- والین ۳۰۰ گرم بر تن جامد، دما حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد، pH برابر با ۱۱/۳۷ و زمان ۳۲ ساعت راندمان فروشویی طلا حدود ۸۸/۸۳ درصد بدست آمد. در صورتی که بر روی این ماده معدنی (با مشخصات ابعادی و عیار ثابت) با انجام فرآیند سیانوراسیون در مقدار ۳۰۰ گرم بر تن جامد حداکثر راندمان فروشویی طلا به ۹۰ درصد رسید و ۱۵۰ گرم بر تن از این سیانور به صورت مصرف نشده در محلول فروشویی باقی ماند که علاوه بر افزایش هزینه مواد شیمیایی مورد استفاده در فرآیند فروشویی، مشکلات زیست‌محیطی نیز ایجاد می‌کندکه نیاز به خنثی‌سازی محلول قبل از انتقال به سد باطله دارد.

کلمات کلیدی

آمینو اسید آل- والین، طلای پویا زرکان آق دره، فروشویی طلا، سیانوراسیون

* نویسنده مسئول مکاتبات.

۱- مقدمه

کارخانه طلای پویا زرکان آق دره در ۳۲ کیلومتری شمال شهرستان تکاب، در استان آذربایجان‌غربی قرار دارد. بار ورودی این کارخانه از معدن طلای آق دره که در ۱۲ کیلومتری آن واقع شده است، تامین می‌شود. ظرفیت این کارخانه ۲۰۰۰ تن در روز با عیار طلای ۳ گرم بر تن است [۱]. طلای موجود در این کانسنگ به روش سیانوراسیون طبق رابطه ۱ به صورت کمپلکس محلول در می‌آید و در نهایت کمپلکس‌های محلول جذب کربن فعال و به روش الکتروونینگ از محلول بازیابی می‌شوند [۲].

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaAu(CN)_2 + 4NaOH \quad (۱)$$

در فرآیند سیانوراسیون عواملی مانند غلظت یون سیانید، pH محیط، حرارت، نوع ترکیبات طلا، نور، ابعاد ذرات و مواد شیمیایی به کار رفته در فرآیند فلوتاسیون تاثیرگذارند [۳] و کانی‌ها و ترکیبات مس، سولفیدهای آهن، کانی‌های روی، کانی‌های سرب و کانی‌های آرسنیک و آنتیموان از مصرف‌کننده‌های عمده سیانور در این فرآیندند [۴]. اگرچه سیانور در غلظت‌های کم و pHهای قلیایی خطرناک نیست اما با توجه به استفاده گسترده از آن در فرآیند سیانوراسیون طلا (حدود ۱۸ درصد از کل سیانور تولید شده در جهان در فرآیند استخراج استفاده می‌شود) به دلیل سمی بودن و اثرات مخرب زیست‌محیطی آن مهم‌ترین مسایلی است که کاربرد سیانور را با محدودیت جدی رو به‌رو کرده است [۵]. امروزه جایگزین‌هایی مانند تیواوره[۱]، تیوسیانات[۲]، تیوسولفات[۳] و هالوژن‌ها (کلر، برم و ید) به عنوان جایگزین مطرح شده‌اند. با این وجود، این جایگزین‌ها برای استخراج طلا در مقیاس صنعتی، با توجه به مشکلات متعدد فنی و اقتصادی کارآمد نیستند [۵ و ۶]. در این شرایط مصرف زیاد سیانور از یک طرف و قوانین سخت‌گیرانه زیست‌محیطی از طرف دیگر باعث شده است تا محققان برای غلبه یافتن بر این مشکل به دنبال راه حلی باشند. محققان در مطالعات خود به این موضوع اشاره کردند که استفاده از آمینو اسیدها می‌تواند یک فرآیند جایگزین برای انحلال طلا باشد که خطرات زیست‌محیطی نیز ندارد [۷-۹]. تحقیقات اخیری که توسط محققان انجام شد، نشان داده است که استفاده از آمینو اسیدها در فروشویی[۴] طلا باعث کاهش مصرف عامل فروشویی می‌شود. آمینو اسیدها دارای دو گروه عاملی ($-NH_2$) و ($-COOH$) هستند و در شیمی ترکیبات آلی (کربن) بسیاری از واکنش‌ها بر روی گروه عاملی انجام می‌گیرد؛ این گروه‌های عاملی با فلز بر هم‌کنش انجام داده و به عنوان لیگاند برای فلز عمل می‌کنند و تشکیل کمپلکس می‌دهند. حدود ۳۰۰ نوع اسید آمینه وجود دارد که فقط ۲۰ نوع آن‌ها، اسید آمینه‌های استاندارد از نظر تغذیه‌ای‌اند. آل- والین با فرمول مولکولی $C_5H_{11}NO_3$ و ساختار شیمیایی $NH_2CH(C_3H_7)COOH$ یکی از سه نوع آمینو اسید شاخه‌دار و از نوع آمینواسیدهای ضروری خوراکی است که برای اولین بار در سال ۱۹۰۱ میلادی توسط ایمل فیسچر[۵] آلمانی از هیدرولیز پروتیین و تجزیه از کازیین شناسایی شد. ال- والین به صورت جامد، بی‌رنگ، بی‌بو، نقطه ذوب ۲۹۸ درجه سانتی‌گراد، خاصیت بازی، غیرقطبی و آب گریز دارد به همین دلیل در ساختار هموگلوبین گلوتوماتیک اسید آب دوست جایگزین این آمینو اسید شده تا گلبول‌های قرمز دچار لختگی نشوند. ال- والین در خوراک طیور و افزایش قدرت فیزیکی بدن نیز کاربرد دارد [۱۰].

واکنش انحلال طلا به وسیله عامل فروشویی آمینو اسید آل- والین به همراه اکسیدکننده های پراکسید هیدروژن و اکسیژن هوا طبق رابطه‌های ۲ و ۳ است [۱۰].

اکستین و اوربی (۲۰۱۵) رابطه انحلال طلا به وسیله آمینو اسید گلایسین و پراکسید هیدروژن را به صورت رابطه ۴ نشان دادند [۱۱].

$$2Au + 4[NH_2CH(N_3H_7)COOH] + 2OH^- + H_2O_2 \rightarrow 2Au[NH_2CH(N_3H_7)COO^-]_2 + 4H_2O \quad (۲)$$

$$2Au + 4[NH_2CH(N_3H_7)COOH] + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2Au[NH_2CH(N_3H_7)COO^-]_2 + 2OH^- \quad (۳)$$

$$4Au + 8NH_2CH_2COOH + 4NaOH + O_2 \rightarrow 4Na[AuNH_2(CH_2COOH)_2] + 6H_2O \quad (۴)$$

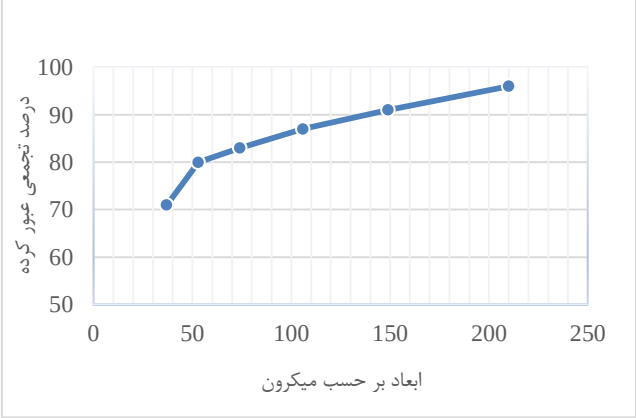
فنگ و همکاران (۲۰۱۱) نقش آمینو اسیدها در فروشویی تیوسولفاتی طلا را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که افزایش غلظت آمینو اسید L- هیستیدین راندمان فروشویی طلا را افزایش و مصرف تیوسولفات را به شدت کاهش داد [۱۲]. اوربی و همکاران (۲۰۱۴) انحلال طلا و نقره را در محلول‌های قلیایی گلایسین و پراکسید مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که این محلول می‌تواند طلا و نقره را در شرایط خنثی و قلیایی در محیط با دمای متوسط (۲۳ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد) حل کند و با افزایش غلظت گلایسین انحلال مقدار طلا و نقره نیز در محلول افزایش می‌یابد [۱۳]. اوربی و همکاران (۲۰۱۵) از

مخلوط آمینو اسیدها (گلیسین و هیستیدین) و پراکسید هیدروژن برای انحلال طلای کانسنگ سولفیدی استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که آمینو اسیدها جایگزین مناسبی برای انحلال طلا هستند و با افزایش مقدار آمینو اسیدها و pH، راندمان فروشویی طلا افزایش می‌یابد. راندمان فروشویی طلا با گلایسین نسبت به هیستیدین و آلانین بیشتر بدست آمد [۱۴]. تایوتسایل و همکاران (۲۰۱۸) پدیده جذب طلا و مس در محلول‌های قلیایی گلایسینات را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه دست یافتند که مقدار جذب گلایسینات طلا بر روی کربن فعال تابعی از غلظت گلایسین آزاد، pH محلول و غلظت اولیه طلا است. ظرفیت جذب با افزایش غلظت گلایسین آزاد، مس و کلسیم افزایش می‌یابد اما با افزایش pH محلول و غلظت اولیه طلا کاهش می‌یابد [۱۵]. تایوتسایل و همکاران (۲۰۱۸) سینتیک جذب مس و طلا در محلول‌های قلیایی گلایسینات را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه دست یافتند که بیش از ۹۸ درصد از طلا در کمتر از ۶ ساعت جذب کربن فعال می‌شود [۱۶]. پریا و رسترپو (۲۰۱۸) انحلال طلا به وسیله آمینو اسیدها را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که درصد استخراج طلا تحت تاثیر غلظت اکسیدکننده و pH قرار دارد، میزان استحصال طلا در گلایسین تقریبا ۶ برابر گلوتامات است [۱۷]. در این تحقیق از آمینو اسید مونو هیدرات به جای سیانید در فرآیند سیانوراسیون طلای کارخانه فرآوری پویا زرکان آق دره استفاده شده است و پارامترهایی مانند مقدار آمینو اسید، دما، pH و زمان به روش طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که این آمینو اسید (کراتین مونو هیدرات) توسط محققان بر روی نمونه واقعی از کانسنگ طلا مورد بررسی قرار نگرفته است، بنابراین بررسی تاثیر پارامترهایی مانند مقدار آمینو اسید، دما، زمان و pH بر روی یک نمونه واقعی می‌تواند به عنوان نوآوری‌های این مقاله باشد.

۲- مواد و روش

۲-۱- آماده‌سازی و تجزیه سرندی

۲۰ کیلوگرم از دپوی کم عیار و ۲۰ کیلوگرم از دپوی پرعیار کانسنگ کارخانه فرآوری طلای پویا زرکان آق دره، در مجموع ۴۰ کیلوگرم نمونه‌گیری به عمل آمد. کل نمونه ابتدا به وسیله سنگ‌شکن فکی مورد خردایش قرار گرفت. پس از همگن‌سازی، کل نمونه ابتدا از تقسیم‌کن شانه‌ای عبور داده شده و نصف آن بایگانی شد. نصف دیگر طی تقسیمات متوالی به وسیله ریفل به نمونه‌های ۵۰۰ گرمی تقسیم شد. چندین بسته به صورت شانسی انتخاب و به صورت خشک آسیا شده و کل نمونه از سرند ۲۷۰ میکرون عبور داده شد و پس از همگن‌سازی و تقسیم کردن مجدد به بسته‌های ۲۰۰ گرمی، نمونه‌ای برای تعیین توزیع ابعادی ذرات تحت تجزیه سرندی تر قرار گرفت و از سرندهای ۲۱۰، ۱۴۹، ۱۰۶، ۷۴، ۵۳ و ۳۷ میکرون برای تجزیه سرندی تر استفاده شد و نتایج این تجزیه سرندی نشان داد که d_{80} نمونه دارای ابعاد ۵۳ میکرون است (شکل ۱).



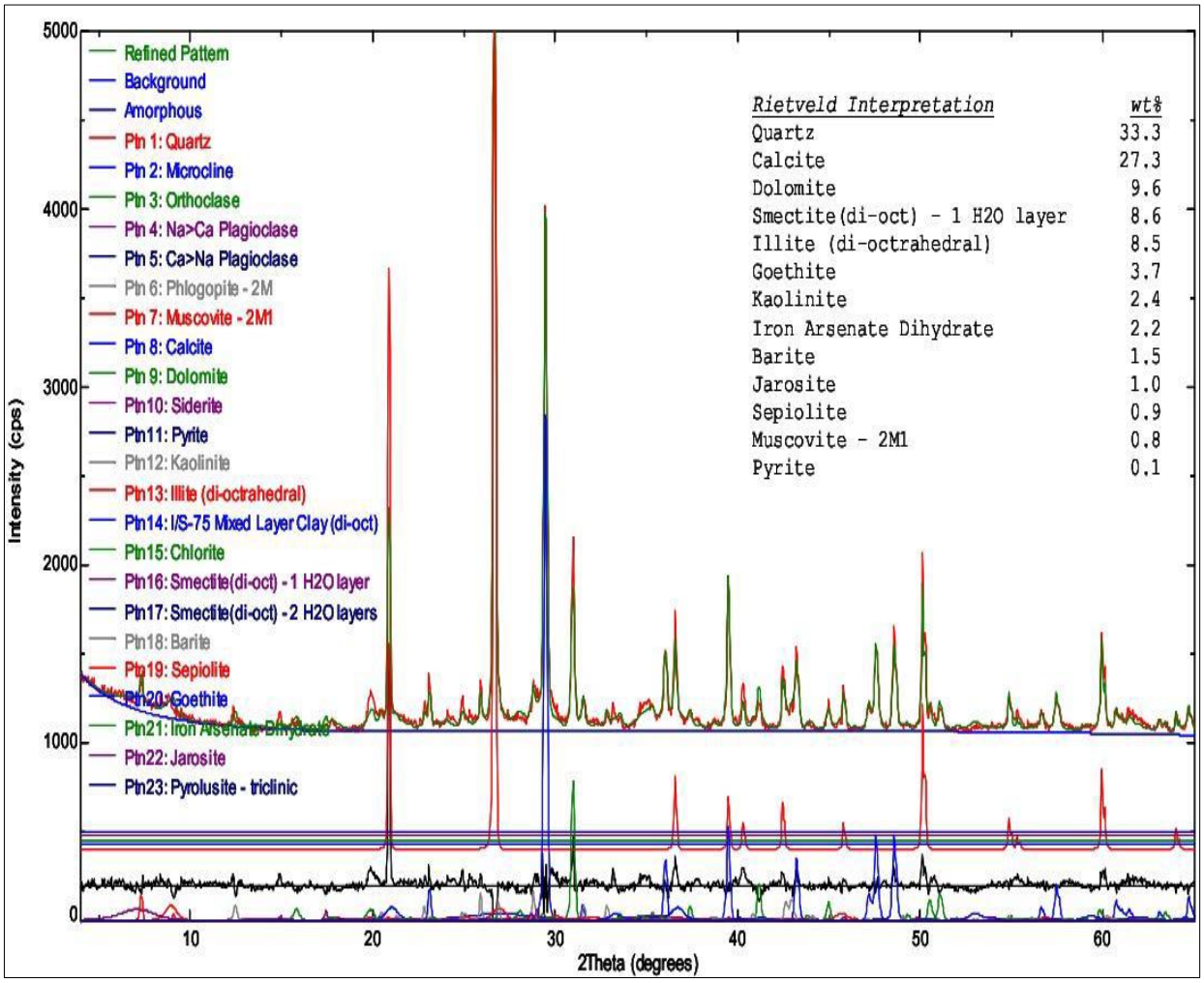
شکل ۱- نمودار توزیع ابعادی نمونه‌های مورد آزمایش فروشویی

۲-۲- نتایج گزارش مطالعات XRD، XRF و SEM

مطالعات XRF و XRD مخلوط نمونه‌های کم‌عیار و پرعیار، به ترتیب برای شناسایی ترکیبات تشکیل‌دهنده و کانی‌های تشکیل‌دهنده کانسنگ معدن طلای آق دره به وسیله شرکت امتل کانادا انجام گرفت. نتایج XRF موجود در جدول ۱ نشان می‌دهد که ترکیبات سیلیسیم، کلسیم، آلومینیم و آهن به ترتیب بیشترین مقدار کانسنگ را تشکیل می‌دهند. افت ۴٫۸۵ درصدی این کانسنگ در اثر حرارت (LOI) را می‌توان ناشی از کانی‌های کربناته مانند کلسیت و دولومیت دانست. مطالعات XRD کانی‌هایی مانند کوارتز، کلسیت، دولومیت، ایلیت، گوتیت، کائولینیت و باریت و نظایر آن بر اساس فراوانی در نمونه نشان می‌دهد و نتایج این مطالعات در شکل ۲ آمده است.

جدول ۱- نتایج گزارش آنالیز XRF انجام شده بر روی نمونه

AL_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	فرمول شیمیایی
۱۱٫۳۸	۴۹٫۵۹	<۰٫۰۱	۱٫۸۰	۱٫۸۱	۱۱٫۵۲	۰٫۴۱	۱٫۶۱	۱۰٫۲۶	درصد وزنی
ZnO	As_2O_3	SrO	Sb_2O_3	BaO	PbO	CL	MgO	L. O. I	فرمول شیمیایی
۰٫۵۴	۲٫۵۳	۰٫۰۹۹	۰٫۳۰۰	۲٫۴۳	۰٫۷۴۵	۰٫۱۰۴	<۰٫۰۱	۴٫۸۵۲	درصد وزنی

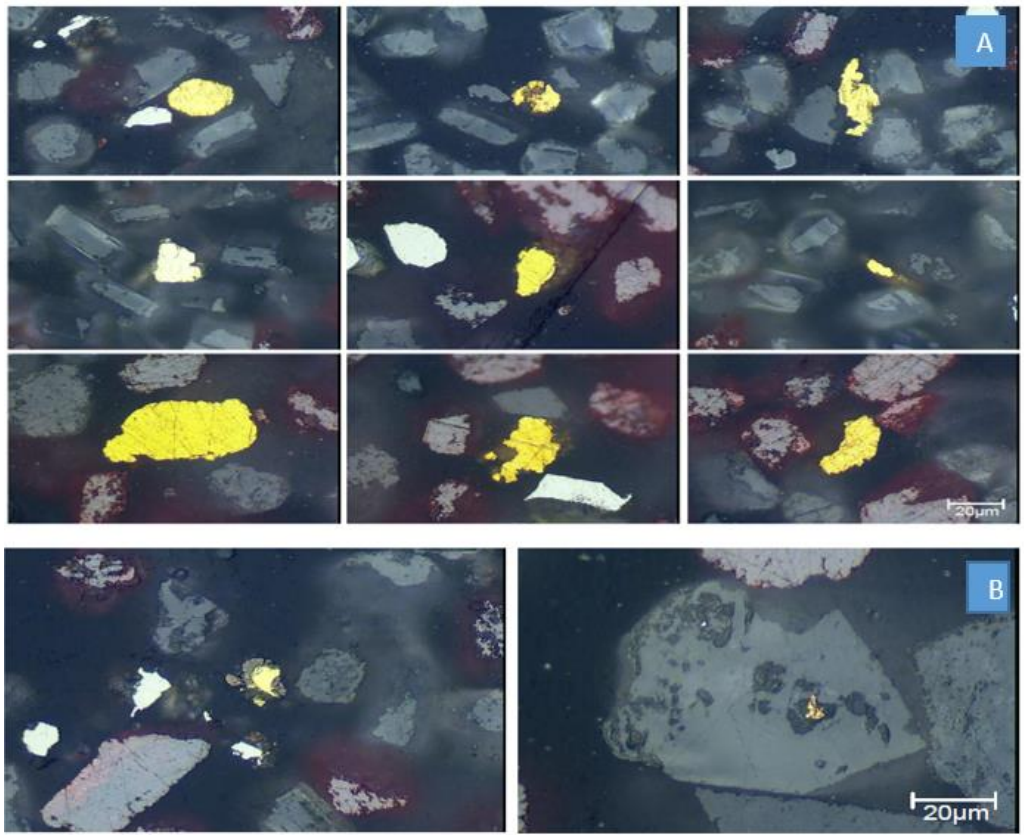


شکل ۲- نتایج گزارش آنالیز XRD نمونه کانسنگ معدن طلای آق دره [۱۸]

مطالعات کانی‌شناسی به وسیله میکروسکوپ الکترونی SEM بر روی نمونه معرف از محدوده‌های ابعادی مختلف (۰-۵، ۵-۱۰، ۱۰-۱۵، ۱۵-۲۰، ۲۰-۲۵، ۲۵-۳۰، ۳۰-۳۵، ۳۵-۴۰، ۴۰-۴۵، ۴۵-۵۰، ۵۰+ میکرون) انجام گرفت. نتایج مطالعات نشان داد که طلا به صورت درگیر با سایر کانی‌ها و عناصر موجود است، به طوری این درگیری‌ها در محدوده‌های ابعادی بالاتر بیشتر قابل رویت است. در نتیجه بهترین درجه آزادی طلا در محدوده‌های ابعادی ۵۰- میکرون است.

۲-۳- مواد و تجهیزات

برای انجام آزمایش‌های فروشویی از آمینو اسید آل- والین ($C_5H_{11}NO_3$) و پراکسید هیدروژن (با خلوص ۳۰ درصد) شرکت مرک آلمان استفاده شده است. برای کنترل دما از حمام آب و برای هم‌زدن پالپ از همزن‌های مکانیکی استفاده شده است. برای اندازه‌گیری pH از pHمتر شرکت سیتک موجود در آزمایشگاه شرکت پویا زرکان استفاده شد. از فیلتراسیون خلا برای فیلتراسیون پالپ (موجود در آزمایشگاه کارخانه پویا زرکان) استفاده شده است. برای تعیین عیار طلای نمونه جامد، مقدار ۵ گرم از نمونه جامد پودر شده به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری اضافه می‌شود و به آن ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر، ۳۰ میلی‌لیتر اسید هیدروفلوئوریک ۴۰ درصد آزمایشگاهی،



شکل ۳- نتایج گزارش مطالعات SEM [۱۸]

۳۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۳۷ درصد آزمایشگاهی، ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد آزمایشگاهی و ۵ میلی‌لیتر اسید فسفریک ۸۵ درصد آزمایشگاهی را به آن اضافه می‌شود. نمونه در زیر هود به وسیله هیتر در دمای ۸۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد در مدت یک و نیم ساعت، کل طلای موجود به صورت محلول درمی‌آید. بعد از اتمام عملیات فروشویی، رقیق‌سازی (افزودن ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر) و فیلتراسیون انجام می‌گیرد؛ سپس به محلول فیلتراسیون، ۵ میلی‌لیتر DIBK حاوی الیکوات (هر ۱۰۰ سی‌سی محلول DIBK حاوی یک سی‌سی آلیکوات (Aliquat 336) است) اضافه شده و به مدت ۳ دقیقه محلول خوب همزده می‌شود تا طلای محلول به وسیله فاز آلی استخراج شود. سپس با استفاده از آب مقطر، محلول موجود در بالن ژوژه (۲۵۰ سی‌سی) به حجم رسانده می‌شود. از آنجا که فاز آلی حاوی طلا، سبک‌تر است بالای فاز آبی قرار می‌گیرد، از قسمت فاز آلی به وسیله پیپت نمونه برای آنالیز برداشته می‌شود و به وسیله دستگاه جذب اتمی (PerkinElmer 200) برای آنالیز طلای محلول استفاده می‌شود.

۲-۴- روش فروشویی

آزمایش‌های فروشویی آمینو اسیدی در درون ظروف استوانه‌ای (با مشخصات ابعادی قطر ۱۰ و ارتفاع ۱۵ سانتی‌متر و از جنس استیل) موجود در آزمایشگاه کارخانه فرآری طلای پویا زرکان آق دره انجام گرفت. نحوه انجام آزمایش‌ها به این صورت بوده است که بعد از خردایش و آماده‌سازی نمونه برای هر آزمایش مقدار ۲۰۰ گرم از ماده معدنی با d_{80} حدود ۵۳ میکرون و با عیار ۳ گرم بر تن ابتدا به وسیله ترازوی دیجیتال جدا شد و آزمایش‌های فروشویی با آمینواسیدآل- والین و پراکسید هیدروژن در داخل حمام آب به وسیله همزن‌های مکانیکی با دور ثابت (۱۰۰۰ دور در دقیقه) انجام گرفت. پس از اتمام عملیات فروشویی، پالپ فیلتر شد و از پسماند فروشویی برای آنالیز طلا نمونه‌گیری به عمل آمد. برای محاسبه راندمان فروشویی (R) آزمایش‌های فروشویی از رابطه ۵ استفاده شد:

$$R = \frac{F \cdot f - T \cdot t}{F \cdot f} \times 100 \quad (۵)$$

که در آن:

F: وزن بار ورودی

f: بار ورودی

T: وزن باطله

t: عیار باطله

برای بررسی تاثیر هر پارامتر، اندرکنش و مدل‌سازی آن‌ها در فرآیند فروشویی آمینو اسیدی طلا، طراحی آزمایش‌ها به وسیله نرم‌افزار DX_7 و به روش سطح - پاسخ (CCD) انجام گرفت و پارامترهای مقدار آمینو اسید ال- والین (گرم بر تن)، دما (درجه سانتی‌گراد)، pH و زمان (ساعت) به عنوان

پارامترهای تاثیرگذار در فروشویی طلا و راندمان فروشویی طلا به عنوان پاسخ در این نرم‌افزار در نظرگرفته شده است. سطوح عملی پیشنهادی برای هر پارامتر در راندمان فروشویی طلا در این نرم‌افزار در جدول ۲ آمده است. بعد از انجام طراحی آزمایش به وسیله نرم‌افزار در نهایت ۲۷ آزمایش تحت شرایط جدول ۳ برای انجام پیشنهاد شد.

جدول ۲- نوع و مقدار پارامتر تاثیرگذار در فروشویی آمینو اسیدی طلای آق دره

فاکتورها	علامت	سطح پایین محوری (۲-)	سطح پایین فاکتوریل (۱-)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای فاکتوریل (۱+)	سطح بالای محوری (۲+)
مقدار ال- والین (گرم برتن جامد)	A	۵۰	۳۰۰	۵۵۰	۸۰۰	۱۰۵۰
دما (درجه سانتی‌گراد)	B	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۷۰
pH	C	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳
زمان (ساعت)	D	6	۱۴	۲۰	۲۶	۳۲

جدول ۳- طراحی آزمایش انجام فروشویی آمینو اسیدی طلای آق دره

استاندارد	شماره آزمایش	A	B	C	D	راندمان فروشویی طلا (درصد)
۷	۱	۳۰۰	۶۰	۱۲	۲۰	۸۳
۶	۲	۸۰۰	۴۰	۱۲	۲۰	۷۵
۲۲	۳	۵۵۰	۵۰	۱۳	۲۶	۵۸
۱۴	۴	۸۰۰	۴۰	۱۲	۳۲	۷۵/۵
۱۰	۵	۸۰۰	۴۰	۱۰	۳۲	۶۰/۵
۱	۶	۳۰۰	۴۰	۱۰	۲۰	۶۱
۱۵	۷	۳۰۰	۶۰	۱۲	۳۲	۸۳/۵
۲۱	۸	۵۵۰	۵۰	۹	۲۶	۵۷
۲۷	۹	۵۵۰	۵۰	۱۱	۲۶	۸۵/۵
۱۱	۱۰	۳۰۰	۶۰	۱۰	۳۲	۶۴
۲۵	۱۱	۵۵۰	۵۰	۱۱	۲۶	۸۵/۵
۵	۱۲	۳۰۰	۴۰	۱۲	۲۰	۷۶
۱۸	۱۳	۱۰۵۰	۵۰	۱۱	۲۶	۸۴
۲۰	۱۴	۵۵۰	۷۰	۱۱	۲۶	۹۰
۲۶	۱۵	۵۵۰	۵۰	۱۱	۲۶	۸۵/۵
۹	۱۶	۳۰۰	۴۰	۱۰	۳۲	۶۱/۵
۴	۱۷	۸۰۰	۶۰	۱۰	۲۰	۶۳
۳	۱۸	۳۰۰	۶۰	۱۰	۲۰	۶۴
۲	۱۹	۸۰۰	۴۰	۱۰	۲۰	۶۰
۱۳	۲۰	۳۰۰	۴۰	۱۲	۳۲	۷۶
۲۳	۲۱	۵۵۰	۵۰	۱۱	۱۴	۸۳/۵
۱۶	۲۲	۸۰۰	۶۰	۱۲	۳۲	۸۲/۵
۸	۲۳	۸۰۰	۶۰	۱۲	۲۰	۸۲
۱۲	۲۴	۸۰۰	۶۰	۱۰	۳۲	۶۳/۵
۱۹	۲۵	۵۵۰	۳۰	۱۱	۲۶	۵۷/۵
۲۴	۲۶	۵۵۰	۵۰	۱۱	۳۸	۸۵/۵
۱۷	۲۷	۵۰	۵۰	۱۱	۲۶	۸۶

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز واریانس

نتایج آنالیز واریانس برای راندمان فروشویی طلا، در جدول ۴ آورده شده است که نشان از معنی‌دار بودن مدل انتخاب شده است و از پارامترهای اصلی، pH و زمان (به دلیل مقدار F بالاتر و P کمتر) به ترتیب بیشترین و کمترین تاثیر را در انحلال طلا دارند. با توجه به نتایج مندرج تنها اندرکنش‌های توان دوم B^2 و C^2 در بازیابی طلا موثرند و اندرکنش معنی‌داری بین پارامترهای مستقل نسبت به یکدیگر در این فرآیند فروشویی مشاهده نشده است.

جدول ۴- آنالیز واریانس فروشویی طلای آق دره به وسیله آمینو اسید آل- والین

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P	
مدل	۲۴۲۷/۰۹	۸	۳۴۰/۵۱	۹/۳۳	< ۰/۰۰۰۱	معنادار
مقدار ال- والین (A)	۵/۰۴	۱	۵/۰۴	۰/۱۴	۰/۴۵۷۱	-
دما (B)	۴۵۹/۳۸	۱	۴۵۹/۳۸	۱۲/۵۸	۰/۰۰۲۳	معنادار
(C) pH	۷۹۳/۵۰	۱	۷۹۳/۵۰	۲۱/۷۴	۰/۰۰۰۲	معنادار
زمان (D)	۲/۴۱	۱	۲/۱۴	۰/۰۶۶	۰/۸۰۰۳	-
A^2	۱۶/۱۰	۱	۱۶/۱۰	۰/۴۴	۰/۵۱۵۰	-
B^2	۲۸۹/۱۰	۱	۲۸۹/۱۰	۷/۹۲	۰/۰۱۱۵	معنادار
C^2	۱۲۷۹/۲۷	۱	۱۲۷۹/۲۷	۳۵/۰۴	< ۰/۰۰۰۱	معنادار
D^2	۲۲/۶۹	۱	۲۲/۶۹	۰/۶۲	۰/۴۴۰۸	-
باقیمانده	۶۵۷/۰۹	۱۸	۳۶/۵۱			
خطای خالص	۰/۰۰۰	۲	۰/۰۰۰			
Cor Total	۳۳۸۱/۱۹	۲۶				

۳-۲- اعتبارسنجی مدل

از پارامترهای جدول ۵ برای اعتبارسنجی نتایج استفاده شده است. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود ضریب همبستگی[۶] و ضریب همبستگی تنظیم شده[۷] به ترتیب ۰/۸۰۵۷ و ۰/۷۱۹۳ بدست آمد که کارایی مدل را نشان می‌دهد. میزان خطای ۸۰ درصد زمان و ۴۵ درصدی مقدار ال- والین یکی از دلایل پایین بودن ضریب همبستگی (۸۰/۵۷ درصد) در مدل پیشنهادی بوده است. معیار دیگر برای ارزیابی مدل، دقت کافی[۸] است که معیار نسبت سیگنال به نویز است و میزان مطلوب آن باید بزرگتر از ۴ باشد. در این مورد میزان دقت کافی، ۱۲/۱۷۶ بدست آمده که نشان‌دهنده سیگنال کافی و در نتیجه مناسب بودن مدل است.

جدول ۵- جدول کارآیی مدل و ضریب همبستگی

انحراف استاندارد	میانگین	خطای نسبی[۹] (درصد)	ضریب هبستگی	ضریب همبستگی تنظیم شده	پیش بینی ضریب همبستگی[۱۰]	دقت کافی
۶/۰۴	۷۳/۶۶	۸/۲۰	۰/۸۰۵۷	۰/۷۱۹۳	۰/۱۶۵۴	۱۲/۱۷۶

مدل ریاضی راندمان فروشویی طلا بر حسب مقادیر واقعی، بر اساس نتیجه‌های حاصل از آنالیز واریانس به وسیله نرم‌افزار طبق رابطه ۵ پیشنهاد شده است:

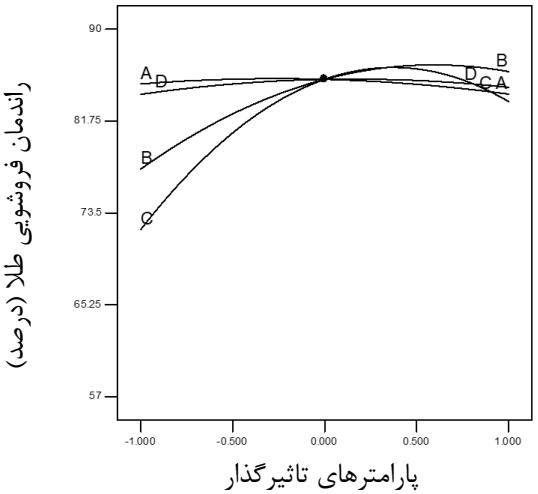
$$RAu = 85.5 - 0.46 \times A + 4.38 \times B + 5.75 \times C + 0.32 \times D - 0.87 \times A^2 - 3.68 \times B^2 - 7.74C^2 - 1.03D^2 \quad (۵)$$

۳-۳- بررسی پارامترهای تاثیرگذار در فروشویی طلا به وسیله آمینو اسید

۳-۳-۱- بررسی نمودار حساسیت فاکتورهای اصلی بر راندمان فروشویی طلا

شکل ۴ نمودار حساسیت پارامترهای اصلی بر عملکرد فرآیند فروشویی طلا به وسیله آمینو اسید ال- والین را نشان می‌دهد. در این نمودار محور افقی مقادیر فاکتورها بر اساس کد است و تاثیر همه فاکتورها در یک نقطه ویژه از فضای طرح با

هم مقایسه می‌شوند. شیب تند یا انحنا در یک پارامتر نشان می‌دهد که پاسخ (راندمان فروشویی طلا) نسبت به آن پارامتر حساس‌تر است. از شکل ۴ می‌توان نتیجه گرفت که از میان پارامترهای موثر بر راندمان فروشویی طلا به ترتیب C > B > A > D بیشترین تاثیر را دارند که تاییدکننده نتایج جدول۴ است که در آن، پارامترهای pH (C) و دما (B) به ترتیب از مهم‌ترین و تاثیرگذارترین پارامترهای بازیابی طلا است.



شکل ۴- نمودار حساسیت پارامترها بر راندمان فروشویی طلا

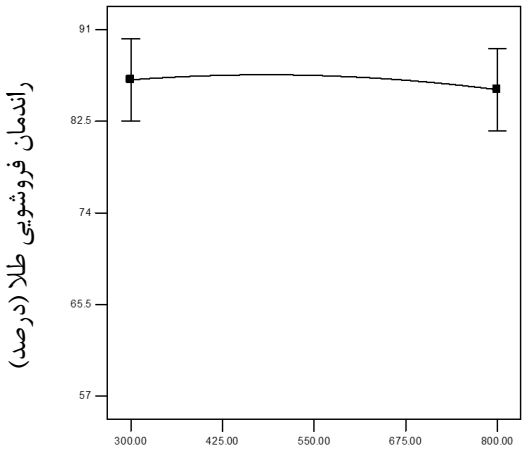
۳-۳-۲- تاثیر مقدار آمینو اسید ال- والین بر راندمان فروشویی طلا

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، هنگامی که دیگر پارامترها در سطح میانی خود یعنی زمان ۲۰ ساعت، دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد و pH برابر با ۱۱ باشند، افزایش مقدار ال- والین تاثیر چندانی بر راندمان فروشویی طلا ندارد و راندمان فروشویی در حدود ۸۵ درصد با حداقل تغییرات بدست می‌آید.

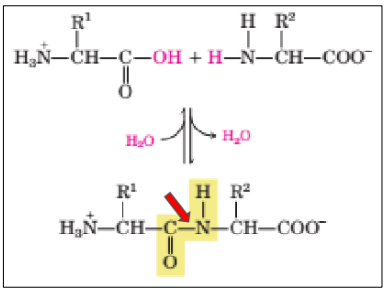
وقتی مقدار مقدار ال- والین در محلول افزایش می‌یابد این ترکیبات با خود واکنش داده و پیوند پپتیدی تشکیل می‌دهند در واقع تشکیل پیوند پپتیدی می‌تواند یکی از عوامل اصلی کاهش درصد راندمان فروشویی طلا با افزایش مقدار ال- والین باشد [۱۷]. بنابراین با افزایش مقدار ال- والین به دلیل تشکیل پیوند پپتیدی تاثیری قابل قبولی در راندمان فروشویی طلا طبق شکل ۶ مشاهده نمی‌شود.

۳-۳-۳- تاثیر دما بر راندمان فروشویی طلا به وسیله آمینو اسید ال- والین

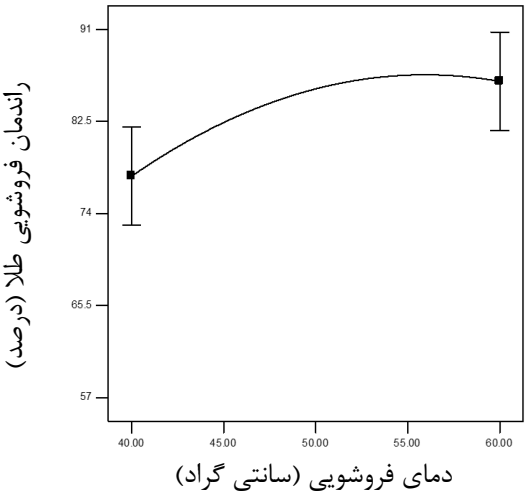
همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، هنگامی که دیگر پارامترها در سطح میانی خود یعنی زمان ۲۰ ساعت، مقدار ال- والین ۵۵۰ گرم بر تن و pH برابر با ۱۱ باشد، افزایش دما از ۴۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش راندمان فروشویی طلا از ۷۵ تا ۸۵ درصد می‌شود.



شکل ۵- نمودار تاثیر مقدار ال- والین بر راندمان فروشویی طلا



شکل ۶- تشکیل پیوند پپتیدی آمینو اسیدها [۱۰]



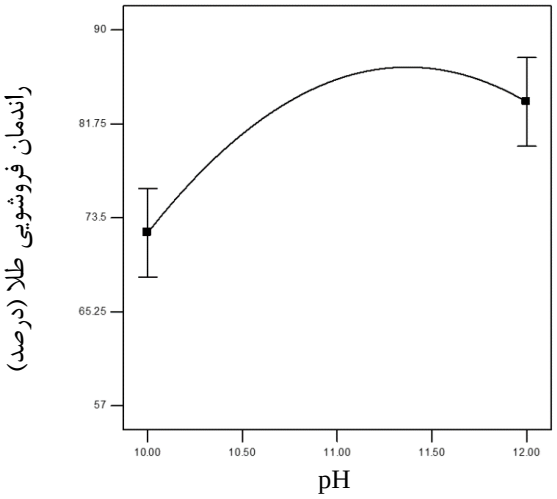
شکل ۷- نمودار تاثیر دما بر راندمان فروشویی طلا

در فرآیند سیانوراسیون طلا، دما یکی از پارامترهایی است که باعث افزایش انحلال طلا می‌شود و در ۷۵ درجه سانتی‌گراد بالاترین راندمان فروشویی طلا مشاهده می‌شود [۴]. نتایج بدست آمده از تاثیر دما بر راندمان فروشویی طلا به وسیله آمینو اسید ال- والین نیز شبیه به فرآیند سیانوراسیون است و با افزایش دما، راندمان فروشویی طلا افزایش می‌یابد.

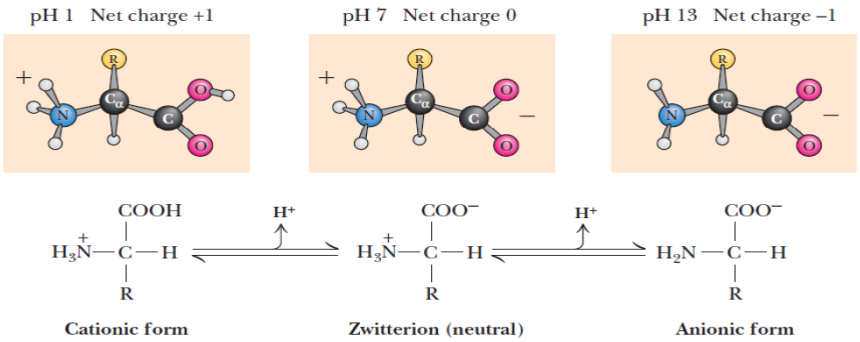
۳-۳-۴- تاثیر pH بر راندمان فروشویی طلا به وسیله آمینو اسید ال- والین

همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، هنگامی که دیگر پارامترها در سطح میانی خود یعنی زمان ۲۰ ساعت، دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار ال- والین ۵۵۰ گرم بر تن باشد، هنگامی که pH کم است، مقدار OH^- موجود در محلول کم می‌شود و بار منفی آمینو اسیدها با کاهش pH کاهش می‌یابد و این منجر به کاهش واکنش آمینو اسیدها شده و راندمان فروشویی طلا در حد ۷۳٫۵ درصد است. هنگامی که pH از ۱۱ تا ۱۱٫۵افزایش می‌یابد، هیدروژن گروه اسیدی کاهش یافته و بار منفی آمینو اسید افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌شود که آمینو اسید راحت‌تر با فلز وارد واکنش شود و راندمان فروشویی طلا تا حدود ۸۵ درصد افزایش یابد.

اما در افزایش pH بالای ۱۱٫۵، گروه آمینی بدون هیدروژن شده و به یک ترکیب هسته دوست قوی با بارمنفی تبدیل می‌شود که می‌تواند با هر ترکیب الکترون دوست (کاتیون) در محلول واکنش دهد به این دلیل راندمان فروشویی طلا با افزایش pH بالای ۱۱٫۵کاهش می‌یابد و به حدود ۸۲ درصد می‌رسد [۱۰]. شکل ۹ تصویر سه‌بعدی آمینو اسید و نوع بار در pHهای مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۸- نمودار تاثیر pH بر میزان راندمان فروشویی طلا

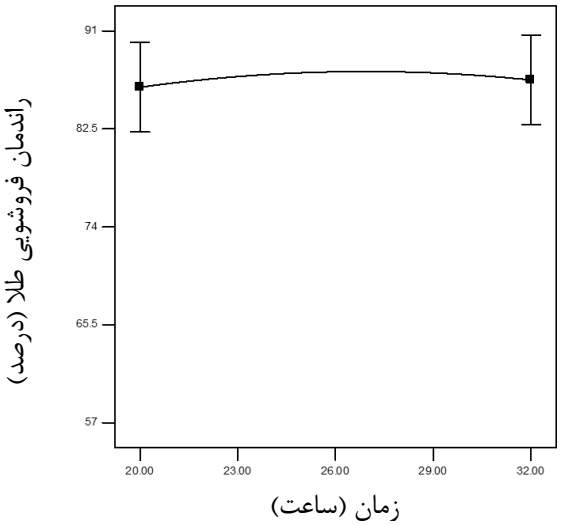


شکل ۹- تصویر سه‌بعدی آمینو اسید و نوع بار در pHهای مختلف [۱۹]

۳-۳-۵- تاثیر زمان بر راندمان فروشویی طلا به وسیله آمینو اسید ال- والین

همان‌طور که در شکل ۱۰مشاهده می‌شود، هنگامی که دیگر پارامترها در سطح میانی خود یعنی pH ۱۱٫۵، دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار ال- والین ۵۵۰ گرم بر تن باشد با افزایش زمان فروشویی از ۲۴ تا ۳۲ ساعت تغییر زیادی در راندمان فروشویی طلا مشاهده نمی‌شود و راندمان فروشویی طلا در حدود ۸۵ درصد بدست می‌آید.

به نظر می‌رسد طلای آزاد در مدت زمان مورد آزمایش به وسیله آمینو اسید حل شده باشد و طلای حل نشده بیشتر مربوط به طلای درگیر و آزاد نشده در کانسنگ باشد که می‌تواند از دلایل پایین بودن تاثیر زمان در افزایش راندمان فروشویی طلا باشد.



شکل ۱۰- نمودار تاثیر زمان بر راندمان فروشویی طلا

۳-۳-۶- بهینه‌سازی نتایج راندمان فروشویی طلا به وسیله آمینو اسید ال- والین

پس از بررسی و تحلیل تاثیر هر یک از پارامترها، بهینه‌سازی راندمان طلا به وسیله نرم‌افزار DX7 انجام شد. بهینه‌سازی پارامترها برای دست‌یابی به حداکثر راندمان فروشویی طلا تحت شرایطی که پارامترها در بازه قرار داشتند، انجام گرفت. برای اعتبارسنجی مدل، سه آزمایش تکراری در شرایط بهینه انجام شد و خطای نسبی آن مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بهینه‌سازی و اعتبارسنجی در جدول ۶ آمده است.

جدول ۶- نتایج شرایط بهینه‌سازی و اعتبارسنجی راندمان فروشویی طلا

شماره آزمایش	مقدار ال-والین (گرم بر تن)	دما (درجه)	pH	زمان (ساعت)	مقدار پیش بینی شده راندمان فروشویی طلا (درصد)	مقدار واقعی راندمان فروشویی طلا (درصد)	خطای نسبی راندمان فروشویی (درصد)
۱	۳۰۰	۵۵/۹۵	۱۱/۳۷	۳۲	۸۶/۷۶	۸۸/۵	۲/۲۵
۲	۳۰۰	۵۵/۹۵	۱۱/۳۷	۳۲	۸۶/۷۶	۸۹/۵	۳/۵۲
۳	۳۰۰	۵۵/۹۵	۱۱/۳۷	۳۲	۸۶/۷۶	۸۸/۵	۲/۲۵
میانگین	-				۸۶/۷۶	۸۸/۸۳	۲/۸۵

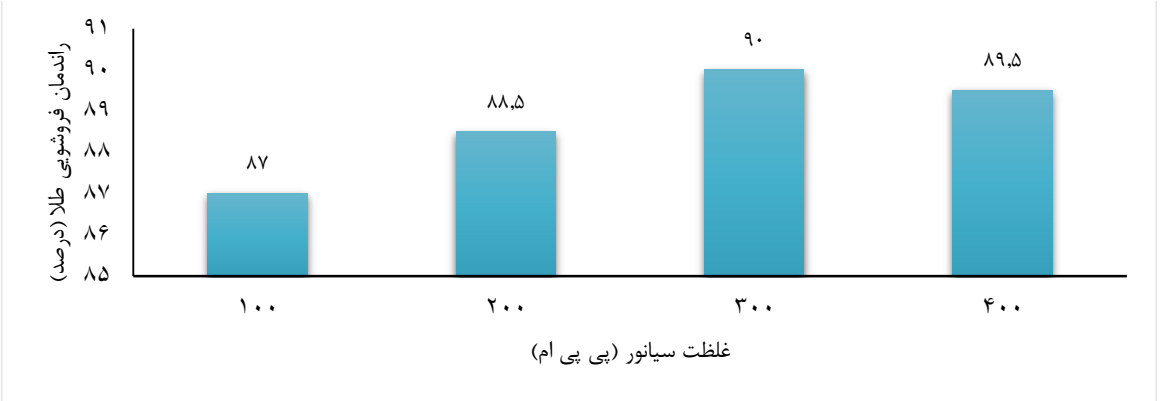
با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که بهترین راندمان فروشویی طلا در مقدار ۳۰۰ گرم بر تن جامد، تحت شرایط ثابت دمای ۳۲ درجه سانتی‌گراد، pH برابر با ۱۱/۳۷، زمان ۳۲ ساعت، اندازه ذرات ۱۰۰- میکرون، دورهم‌زنی ثابت و اکسیدکننده هوا، ۸۹/۵ درصد بدست آمد.

۴- آزمایش سیانوراسیون

برای تعیین مقدار بهینه سیانور مصرفی و باقیمانده در محلول و تعیین حداکثر راندمان فروشویی طلا در فرآیند سیانوراسیون معدن طلای آق دره، ۴ آزمایش سیانوراسیون تحت مقادیر متفاوت سیانور (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ گرم بر تن جامد ماده معدنی) مطابق نمودار ۱۱ بر روی نمونه‌های ۲۰۰ گرمی با مشخصه ابعادی d_{80} حدود ۵۳ میکرون انجام گرفت و شرایط دیگر پارامترها مانند دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد)، زمان ۲۴ ساعت، دور همزنی ثابت ۱۰۰۰ دور دردقیقه، درصد جامد پالپ ۴۰ درصد، pH برابر با ۱۰/۵ ثابت بوده است. جدول ۷ غلظت سیانید مصرفی و سیانید باقی مانده در محلول فروشویی را در شرایط بهینه راندمان فروشویی ۹۰ درصد را نشان می‌دهد. در مقدار سیانید ۳۰۰ گرم بر تن حدود ۱۵۰ گرم بر تن از سیانید مصرف شده و ۱۵۰ گرم بر تن به صورت یون سیانید آزاد در محلول باقی می‌ماند که با توجه به سمی بودن یون سیانید نیاز به مرحله خنثی‌سازی قبل از انتقال محلول به سد باطله دارد.

جدول ۷- مقادیر سیانید مصرف شده و باقی مانده در فرآیند سیانوراسیون

شماره	مقادیر سیانید (گرم بر تن)	مقادیر سیانید مصرف شده (گرم بر تن)	مقادیر سیانید باقی مانده (گرم بر تن)	راندمان فروشویی (درصد)
۱	۱۰۰	۶۲/۵	۳۷/۵	۸۷
۲	۲۰۰	۱۲۵	۷۵	۸۸/۵
۳	۳۰۰	۱۵۰	۱۵۰	۹۰
۴	۴۰۰	۲۵۰	۱۵۰	۸۹/۵



شکل ۱۱- نمودار تاثیر مقادیر سیانید سدیم بر راندمان فروشویی طلا

با توجه به نتایج XRD و XRF ترکیبات روی، سرب و آهن موجود در نمونه یکی از مصرف‌کننده‌های یون سیانید موجود در عملیات فروشویی طلا است و با افزایش غلظت یون سیانید از ۳۰۰ گرم بر تن به ۴۰۰ گرم بر تن مصرف یون سیانید از ۱۵۰ تا ۲۵۰ گرم بر تن به دلیل انحلال ترکیبات اکسیدی فوق به صورت ترکیبات کمپلکس سیانیدی افزایش می‌یابد [۴].

۵- نتیجه گیری

کارخانه طلای پویا زرکان آق دره در ۳۲ کیلومتری شمال شهرستان تکاب، در استان آذربایجان غربی قرار دارد و عملیات سیانوراسیون در این کارخانه بر روی ابعاد زیر ۱۰۰ میکرون با عیار ۳ گرم بر تن انجام گرفت. این کانسنگ به ترتیب فراوانی از کانی‌های کوارتز، کلسیت، دولومیت، ایلیت، گوتیت، کائولینیت و باریت تشکیل شده است و طلا در ابعاد زیر ۵۰ میکرون بیشتر به صورت آزاد است. یکی از مشکلات عملیات سیانوراسیون طلا، مشکلات زیست‌محیطی مبنی بر سمی بودن یون سیانید است که آمینو اسید می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای فروشویی طلا مورد استفاده قرار گیرد. نتایج نشان داد که استفاده از آمینو اسید به عنوان یک روش کارآمد می‌تواند جایگزین فرآیند سیانوراسیون در استحصال طلا شود. در نهایت پارامترهایی مانند مقادیر آمینو اسید ال-والین، دما، pH و زمان به عنوان پارامترهای موثر در روش طراحی آزمایش در انحلال طلا مورد بررسی قرار گرفتند و تحت شرایط بهینه مقدار آمینو اسید ال- والین ۳۰۰ گرم بر تن، دما حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد،pH برابر با ۱۱٫۳۷ و زمان ۳۲ ساعت راندمان فروشویی طلا حدود ۸۹٫۵ درصد بدست آمد.

پی‌نوشت‌ها

1- Thiourea Process

2- Thiosiyanat

3- Thiosolphate

4- Leaching

5- Amil fischer

6- R^2

7- Adjusted R^2

8- Adequate Precision

9- C.V (%)

10-predicted R^2

منابع

۱. کره‌ای، م. ت.، (۱۳۸۲) "بررسی عملکرد کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی فلزی استان آذربایجان غربی"، پایگاه ملی داده‌های علوم زمین.

۲. صباغ گل، م.، و وزیری نصب، م.، (۱۳۷۰)، "طلا و استحصال آن"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد جنوب.

۳. حبشی، ف.، (۱۳۹۱)، "هیدرومتالورژی جلد اول و دوم، ترجمه سید ضیاالدین شفایی و محمود عبداللهی، شاهرود، انتشارات دانشگاه شاهرود.

۴. سید علیزاده گنجی، س. م.، عزیزی. اصغر، "کتاب هیدرومتالورژی طلا"، انتشارات دانشگاه لرستان، سال ۱۳۹۶.

5. Hilson, G. and a. Monhemius, (2006)"Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future", Journal of Cleaner production, 14 (12): 1158-1167.

6. Gökelma, M.,(2016)"Review on Alternative Gold Recovery Reagents to Cyanide", Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 4(8): 8-15.

7. Oraby, E. and Eksteen, J., (2015) "The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine–peroxide solutions and their adsorption on carbon", Hydrometallurgy, 152: 199-203.

8. Oraby, E. and Eksteen, J.,(2015), "Gold leaching in cyanide-starved copper solutions in the presence of glycine", Hydrometallurgy,. 156: p. 81-88.

9. Oraby, E., Eksteen, J., and Tanda, B., (2017) "Gold and copper leaching from gold-copper ores and concentrates using a synergistic lixiviant mixture of glycine and cyanide", Hydrometallurgy, 169: 339-345.

۱۰. طهماسبی، ز. ، (۱۴۰۰)" فروشویی طلای موجود در زباله‌های تخته‌مدار چاپی به وسیله آمینواسید ال-والین"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه لرستان.

11. Eksteen, J. and E. Oraby, (2015)"The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type", Minerals Engineering, 70; 36-42.

12. Feng, D., van Deventer, J.S.J., (2011) "The role of amino acids in the thiosulphate leaching of gold", Hydrometallurgy, 24; 1022-1024.

13. Oraby, E.A., Eksteen, J.J., "The selective leaching of copper from a gold–copper concentrate in glycine solutions", Vol. 150 (2014) 14-19.

14. Oraby, E.A., Eksteen, J.J., (2015) "The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type", Hydrometallurgy, Vol. 70 36-42.

15. Tauetsile, P.J., Oraby, E.A., Eksteen, J.J., (2018) "Adsorption behaviour of copper and gold glycinates in alkaline media onto activated carbon. Part 1: Isotherms", Hydrometallurgy, 178; 202-208.

16. Tauetsile, P.J., Oraby, E.A., Eksteen, J.J., (2018)"Adsorption behaviour of Copper and Gold Glycinates in Alkaline Media onto Activated Carbon. Part 2: Kinetics", Hydrometallurgy.

17. Perea, C.G., Restrepo, O.J., (2018)" Use of amino acids for gold dissolution", Hydrometallurgy, 177; 79–85.

18. AMTEL Institute. 2008. Distribution of gold and mercury in feed hydrocyclone products of Agh-Darreh.

۱۹. قاسمی، ا.، "جزوه بیوشیمی عمومی"، دانشگاه صنعتی اصفهان.