



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΥΣΤΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

**Θέμα: «Ανάκτηση χρυσού (Au) με τη χρήση μη κυανιούχων
εναλλακτικών αντιδραστηρίων»**



Επιβλέπουσα Καθηγήτρια :

Παπασιώπη Νυμφοδώρα

Καθηγήτρια ΕΜΠ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΥΣΤΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

**Θέμα: «Ανάκτηση χρυσού (Au) με τη χρήση μη κυανιούχων
εναλλακτικών αντιδραστηρίων»**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια :
Παπασιώπη Νυμφοδώρα
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις :

Παπασιώπη Νυμφοδώρα, Καθηγήτρια.....(Υπογραφή)

Αδάμ Αικατερίνη, Καθηγήτρια.....(Υπογραφή)

Ταξιάρχου Μαρία, Καθηγήτρια.....(Υπογραφή)

Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Ανάκτηση χρυσού (Au) με τη χρήση μη κυανιούχων εναλλακτικών αντιδραστηρίων» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ειλικρινά την καθηγήτρια Παπασιώπη Νυμφοδόρα η οποία επέβλεπε καθ' όλη την διάρκεια την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Όλες οι συμβουλές και η καθοδήγηση που μου προσέφερε, καθώς και ο χρόνος που αφιέρωσε στην ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων της διπλωματικής εργασίας, ήταν καθοριστικής σημασίας για την τελική διεκπεραίωσή της.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την διδάκτορα Μυστριώτη Χριστιάνα, η οποία βρισκόταν δίπλα μου σε καθημερινή βάση, και χωρίς την καθοδήγησή της δεν θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιήσω όλα τα πειράματα και τις εργασίες που εκτελέστηκαν στο εργαστήριο. Ήταν πάντα πρόθυμη να προσφέρει την βοήθεια της και έπαιξε σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη των πειραμάτων και τελικά στην ανάλυση των αποτελεσμάτων. Έπειτα, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους ερευνητές και υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένειά μου για την καθημερινή τους υποστήριξη και συμπαράσταση όλα τα χρόνια φοίτησής μου στην Σχολή, καθώς χωρίς αυτούς δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω τον στόχο μου.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος – Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	6
Abstract	7
Κεφάλαιο 1.: Κυάνιο	9
1.1 Γενικά στοιχεία.....	9
1.2 Χημεία Κυανίου.....	9
1.3 Χρήση NaCN στην εκχύλιση χρυσού	10
1.4 Επικινδυνότητα κυανίου	12
1.4.1 Ατύχημα Baia Mare (2000).....	13
1.4.2 Ατύχημα Proyecto Magistral (2014).....	14
1.4.3 Ατύχημα Kumtor Gold (1998).....	15
Κεφάλαιο 2: Εναλλακτικά μη κυανιούχα αντιδραστήρια εκχύλισης χρυσού.....	17
2.1 Κρισιμές παράμετροι επιλογής εναλλακτικών αντιδραστηρίων εκχύλισης.....	18
2.2 Εκχύλιση Au με θειουρία	20
2.2.1 Εφαρμογές εκχύλισης με θειουρία.....	22
2.3 Εκχύλιση με Αλογονίδια.....	24
2.4 Διεργασίες οξειδωτικής χλωρίωσης.....	25
2.5 Εκχύλιση με Αμμωνία.....	28
Κεφάλαιο 3.: Εκχύλιση Au με χρήση θειοθειικών	31
3.1 Χημεία θειοθειικών αντιδραστηρίων	32
3.2 Κινητική της εκχύλισης χρυσού.....	35
3.3 Μελέτες που εστιάζουν στην χρήση θειοθειικού ασβεστίου.....	37
3.4 Βιομηχανική εφαρμογή εκχύλισης χρυσού με θειοθειικό ασβέστιο στο μεταλλείο Goldstrick της Barrick Gold.....	39
Κεφάλαιο 4 : Πειραματική Διαδικασία	43
4.1 Εισαγωγή	43
Κεφάλαιο 5 : Υλικά & Μέθοδοι.....	44
5.1 Υλικά.....	44
5.1.1 Υπόλειμμα οξείδωσης υπό πίεση (Pressure Oxidation Residue, POX)	44
5.1.2 Αντιδραστήρια.....	44
5.2 Πειράματα εκχύλισης χρυσού.....	45
5.2.1 Προετοιμασία πολφού	45
5.3 Δοκιμές αναφοράς με την χρήση NaCN.....	48
5.4 Ανάλυση	48

5.4.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης θειοθειικού ασβεστίου με ιωδομετρική τιτλοδότηση.....	48
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα	51
6.1 Χαρακτηρισμός υπολείμματος ΡΟΧ.....	51
6.2 Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης.....	53
6.2.1 Επίδραση του pH.....	53
6.2.2 Επίδραση της συγκέντρωσης CaTS.....	58
6.2.3 Επίδραση του λόγου ανάμιξης στερεού-υγρού.....	61
6.2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	63
6.2.5 Προσθήκη ρητίνης κατά την εκχύλιση	65
6.2.6 Συμπληρωματικές δοκιμές με προσθήκη ρητίνης	66
6.3 Εκχυλισιμότητα χρυσού σε θειοθειικό ασβέστιο και κυανιόντα	68
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα	70
Βιβλιογραφικές αναφορές	71
Σχήματα	78

Περίληψη

Λαμβάνοντας υπόψιν την τοξικότητα και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργεί η χρήση κυανίου σε βιομηχανικές εφαρμογές εκχύλισης χρυσού, έχει αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την αναζήτηση εναλλακτικών μη κυανιούχων αντιδραστηρίων. Για τα περισσότερα από αυτά τα αντιδραστήρια η έρευνα βρίσκεται ακόμη σε εργαστηριακό ή πιλοτικό επίπεδο δοκιμών, με μοναδική εξαίρεση τα θειοθειικά, τα οποία έχουν πρόσφατα εφαρμοσθεί σε βιομηχανική κλίμακα. Για τον λόγο αυτό στην συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκε να αξιολογηθεί η δυνατότητα αξιοποίησης θειοθεικών ενώσεων, συγκεκριμένα του θειοθειικού ασβεστίου (CaTS), για την ανάκτηση του χρυσού από το στερεό υπόλειμμα της οξειδωσης υπό πίεση (POX) θειούχων χρυσοφόρων συμπυκνωμάτων, σε αντικατάσταση της συμβατικής μεθόδου που στηρίζεται στη χρήση κυανίου.

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν να προσδιορισθούν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης χρυσού από το οξειδωμένο υπόλειμμα. Εξετάστηκαν η επίδραση της αναλογίας ανάμιξης στερεού-υγρού (S/L), της θερμοκρασίας (T), της αρχικής τιμής pH, της αρχικής συγκέντρωσης θειοθεικών. Εξετάστηκε επίσης η αποτελεσματικότητα της παρουσίας ανιοντικής ιοντοανταλλακτικής ρητίνης στον πολφό κατά την διαδικασία της εκχύλισης του Au (Resin in Leach). Τέλος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αναφοράς με τη χρήση κυανίου για την εκχύλιση Au από το οξειδωμένο στερεό υπόλειμμα και από το ως έχει χρυσοφόρο συμπύκνωμα.

Τα κύρια συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι τα ακόλουθα:

Η μέγιστη εκχύλιση χρυσού που επιτεύχθηκε με τη χρήση του θειοθειικού ασβεστίου ήταν 70%, με CaTS=0.15 M, αρχικό pH 7, θερμοκρασία 50°C και διάρκεια επεξεργασίας 6 ώρες.

Η προσθήκη της ρητίνης Purogold (MTA5011SO4) κατά την εκχύλιση αύξησε την εκχύλιση του χρυσού από 38% σε 52% σε δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με διάρκεια 24 ώρες και CaTS=0.1 M. Εντούτοις στα πειράματα διάρκειας 6 ωρών η εκχύλιση Au ήταν από 30% μέχρι 65% υψηλότερη χωρίς την ρητίνη.

Ένα άλλο πρόβλημα που παρατηρήθηκε κατά την χρήση της ρητίνης ήταν ότι σημαντικό ποσοστό των θειοθεικών, από 30% έως 60%, προσροφήθηκε στην ρητίνη, ενώ στα πειράματα χωρίς την ρητίνη η συγκέντρωση των θειοθεικών παρέμεινε σχετικά σταθερή.

Abstract

Considering the toxicity and environmental problems created by the use of cyanide in industrial applications of gold extraction, intensive research has been developed during the decades for identifying new effective reagents able to replace cyanide in gold extraction operations. A wide variety of reagents have been thoroughly investigated with laboratory and pilot scale tests, but thiosulfates is the only one that has recently found industrial application. For this reason thiosulfates were selected for evaluation in the framework of the present thesis, as a promising non-cyanide reagent for obtaining the recovery of gold from the pressure oxidation (POX) residue of gold bearing sulfide concentrates.

The main purpose of the thesis was to determine the optimal conditions for gold extraction from the oxidized residue. The effect of solid-liquid mixing ratio (S/L), temperature (T), initial pH value, initial thiosulfate concentration was investigated. The effectiveness of the presence of anionic ion exchange resin in the pulp during the Au extraction process (Resin in Leach) was also examined. Finally, two reference tests were carried out using cyanide to extract Au from the oxidized solid residue and from the as-is gold-bearing concentrate.

The main conclusions of this thesis are the following:

The maximum gold extraction achieved using calcium thiosulfate was 70%, with CaTS=0.15 M, initial pH 7, temperature 50°C and treatment duration 6 hours.

The addition of Purogold resin (MTA5011SO₄) during the extraction of gold increased from 38% to 52% in a test carried out with a duration of 24 hours and CaTS=0.1 M. However, in the experiments lasting 6 hours the extraction of Au was from 30% to 65% higher without the resin.

Another problem observed when using the resin was that a significant percentage of the thiosulfates, from 30% to 60%, was adsorbed to the resin, while in the experiments without the resin the concentration of thiosulfates remained relatively constant.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1.: Κυάνιο

1.1 Γενικά στοιχεία

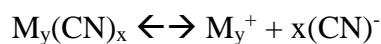
Ο όρος «Κυάνιο» αναφέρεται στην χημική ομάδα CN: ένα άτομο άνθρακα (C) και ένα άτομο αζώτου (N) που ενώνονται με τριπλό δεσμό $-C\equiv N$. Η ομάδα αυτή ενσωματώνεται τόσο σε οργανικές, όσο και σε ανόργανες ενώσεις, με χαρακτηριστικότερα παραδείγματα τις οργανικές ενώσεις των νιτριλίων (π.χ. ακετονιτρίλιο, CH_3-CN) και τα κυανιούχα ανόργανα άλατα (π.χ. $NaCN$). Αυτό έχει σαν συνέπεια το κυάνιο να αντιδρά εύκολα με τους ιστούς των ζωντανών οργανισμών, ενώ παράλληλα συμπλοκοποιείται με πολλά μέταλλα –καθιστώντας το χρήσιμο στον διαχωρισμό μετάλλων όπως ο χρυσός από το μετάλλεμά του [1].

Το κυάνιο είναι ένα δηλητήριο με ταχεία δράση και η τοξικότητα του σχετίζεται με τους τύπους των συμπλόκων του κυανίου που υπάρχουν. Το κυάνιο στον οργανισμό του ανθρώπου συνδέεται με ένζυμα και πρωτεΐνες που περιέχουν σίδηρο, χαλκό και θείο που απαιτούνται για την μεταφορά οξυγόνου στα κύτταρα. Επίσης η ρύπανση με κυάνιο μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε αποθέματα πόσιμου νερού, όσο και σε γεωργικές εκτάσεις εάν το κυάνιο διατεθεί/απελευθερωθεί στο περιβάλλον [2].

1.2 Χημεία Κυανίου

Το υδροκυάνιο (HCN) είναι ένα άχρωμο υγρό με κανονική θερμοκρασία βρασμού $25,6^{\circ}C$, δηλαδή ελάχιστα πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου. Έχει χαρακτηριστική οσμή (οσμή πικραμύγδαλου) και συνδέεται ευρέως με την βιομηχανία εξόρυξης χρυσού. Ο όρος κυανίδιο αναφέρεται σε όλες τις ενώσεις του κυανίου που μπορούν να προσδιοριστούν ως ιόν CN^- . Το υδροκυάνιο είναι αναμίξιμο με το νερό, δίνοντας ένα ασθενές οξύ. Ο τριπλός δεσμός CN υδρολύεται εύκολα από ένα ισχυρό αλκάλιο ή οξύ δίνοντας μυρμηκικό οξύ ή αμμωνία, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί αυτές τις αντιδράσεις.

Τα κυανίδια μετάλλων δίνονται με τους τύπους $M(CN)_x$, όπου το M είναι ένα μέταλλο και το x είναι ο αριθμός των κυανο-ομάδων, ανάλογα με τον αριθμό του σθένους του M. Ανάλογα με τον τύπο του μετάλλου, μερικά απλά κυανιούχα μπορούν να διαλυθούν σε νερό που σχηματίζει μεταλλικά ιόντα και ιόντα κυανίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Η διαλυτότητα του κυανίου επηρεάζεται από την θερμοκρασία, το pH καθώς και την παρουσία αμμωνίας [2].

1.3 Χρήση NaCN στην εκχύλιση χρυσού

Η χρήση του κυανιούχου νατρίου ως αποτελεσματικό αντιδραστήριο για την εκχύλιση του χρυσού από κοιτάσματα ξεκίνησε στην Νότια Αφρική και χρησιμοποιήθηκε παγκοσμίως για περίπου έναν αιώνα. Ο χρυσός εμφανίζεται συνήθως σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα μεταλλεύματα, λιγότερο από 10g/tn. Ο χρυσός είναι ανθεκτικός στην οξείδωση σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και την θερμότητα. Όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις το πρότυπο δυναμικό αναγωγής για την μετατροπή του χρυσού από τις δύο κύριες οξειδωτικές του βαθμίδες (+1) και (+3) στην μεταλλική του μορφή είναι πολύ υψηλό, συνεπώς η αντίστροφη δράση λαμβάνει χώρα πολύ δύσκολα. Χρειάζονται δηλαδή έντονα οξειδωτικές συνθήκες για να οξειδωθεί ο μεταλλικός χρυσός και να μεταφερθεί στην υδατική φάση.



Το κυάνιο μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα δημιουργεί ισχυρότατο σύμπλοκο με τον οξειδωμένο χρυσό στην πρώτη οξειδωτική βαθμίδα, όπως φαίνεται από την μεγάλη τιμή της σταθεράς συμπλοκοποίησης β_2 :



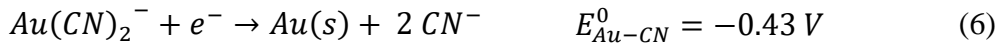
$$\beta_2 = \frac{\{Au(CN)_2^-\}}{\{Au^+\}\{CN^-\}^2} \quad (4)$$

Το πρότυπο δυναμικό αναγωγής του χρυσού σε ένα διάλυμα κυανιόντων μπορεί να υπολογιστεί, λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση Nerst, από την ακόλουθη εξίσωση:

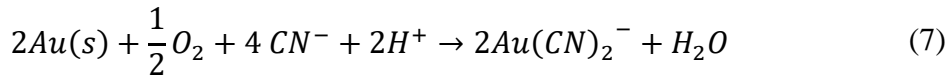
$$E_{Au-CN}^0 = E_1^0 - \frac{RT}{zF} 2.3 * \log \beta_2 \quad (5)$$

όπου $R=8.314 J^{-1} K^{-1} mol^{-1}$ η παγκόσμια σταθερά των τελείων αερίων, $T=298.15 K$ η πρότυπη θερμοκρασία, $F=96485 C mol^{-1}$ η σταθερά Faraday και z ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην συγκεκριμένη αντίδραση ημιαναγωγής.

Με βάση αυτή την εξίσωση υπολογίζεται:



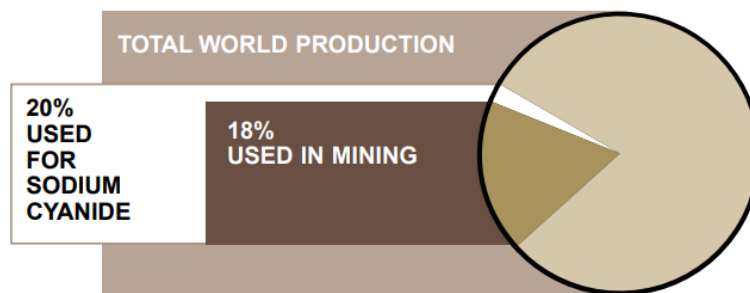
Δηλαδή για την οξείδωση του μεταλλικού χρυσού στο διάλυμα κυανιόντων απαιτούνται πολύ πιο ήπιες οξειδωτικές συνθήκες. Πρακτικά η οξείδωση επιτυγχάνεται από το διαλυμένο οξυγόνο στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η πλήρης αντίδραση οξειδοαναγωγής σε διάλυμα κυανιόντων περιγράφεται ως ακολούθως:



Η πιο κοινή διεργασία ανάκτησης χρυσού είναι η υδρομεταλλουργική ανάκτηση, η οποία περιλαμβάνει ένα στάδιο «εκχύλισης» κατά το οποίο ο χρυσός διαλύεται σε υδατικό διαλύτη και ακολουθεί η εκλεκτική ανάκτηση του χρυσού από τα συνδιαλυόμενα μέταλλα [6].

Υπάρχουν δύο μέθοδοι εκχύλισης :

- Η εκχύλιση σε σωρούς (heap leaching): Το διάλυμα κυανιούχου νατρίου διοχετεύεται μέσω ψεκασμού πάνω από σωρούς λεπτομερούς μεταλλεύματος. Έτσι, το κυάνιο διαλύει τον χρυσό από το μετάλλευμα στο διάλυμα καθώς διαρρέει στον σωρό. Τα πλούσια σε χρυσό στραγγίσματα επαναψεκάζονται στους σωρούς και εμπλουτίζονται μέχρι να εξαντληθεί ο χρυσός από το μετάλλευμα.
- Η εκχύλιση σε δεξαμενή (Vat or tank leaching): Το μετάλλευμα αναμιγνύεται με διάλυμα κυανιούχου νατρίου σε μεγάλες δεξαμενές. Οι πιθανότητες διαρροών είναι μικρότερες επειδή η διαδικασία εκχύλισης είναι ελεγχόμενη και τα απόβλητα αποθηκεύονται σε λεκάνες απόθεσης τελμάτων.



Σχήμα 1.1: Μέρος της παγκόσμιας παραγωγής κυανίου που χρησιμοποιείται στην εξόρυξη:

<https://sci.tanta.edu.eg/files/Ahmed.pdf>

Η διαδικασία ανάκτησης χρυσού στην συνέχεια περιλαμβάνει τον διαχωρισμό του από το διάλυμα με προσρόφηση του σε άνθρακα ή σε ρητίνες [2]. Η εκχύλιση με κυάνιο είναι πολύ αποτελεσματική και επιτρέπει την κερδοφόρα ανάκτηση χρυσού από φτωχά χρυσοφόρα κοιτάσματα [1].

1.4 Επικινδυνότητα κυανίου

Το κυάνιο είναι ένα ταχείας δράσης δηλητήριο και η βιοδιαθέσιμη τοξικότητα του σχετίζεται με τους τύπους των συμπλόκων κυανιδίου που υπάρχουν. Η τοξικότητα του σχετίζεται με το αντίστροφο της αντοχής του δεσμού των ατόμων μετάλλου και των κυανιούχων υποκαταστατών. Συστηματική μελέτη για την τοξικότητα του κυανίου ξεκίνησε από το 1980, καθώς τότε άρχισε η ευρεία χρήση του σε διεργασίες εκχύλισης χρυσού σε σωρούς.

Η πανίδα και η χλωρίδα μίας συγκεκριμένης περιοχής, ενός οικοτόπου ή μίας γεωργικής περιοχής, απορροφά εύκολα τις ενώσεις κυανίου και μπορεί να προκληθεί δηλητηρίαση μέσω εισπνοής, κατάποσης, απορρόφησης (μέσω βλεννογόνου ή μέσω άμεσης επαφής με το δέρμα) [2].

Περισσότερα από τα μισά ορυχεία χρυσού και αργύρου στον κόσμο βασίζονται στην χρήση κυανίου, συμπεριλαμβανομένων των ορυχείων χρυσού στη Σουηδία και στη Φιλανδία. Ωστόσο, η χρήση κυανίου είναι αμφιλεγόμενη καθώς οι πιθανές αστοχίες και διαρροές τελμάτων δύναται να προκαλέσουν σε ένα οικοσύστημα ρύπανση υψηλής τοξικότητας. Τρία ατυχήματα διαρροής κυανίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν λάβει χώρα, τα οποία ήταν στις πόλεις Stava (Ιταλία 1985), Los Frailes (Ισπανία 1998) και Baia Borsa (Ρουμανία 2000).

Οι βιομηχανίες ισχυρίζονται ότι το κυάνιο είναι σχετικά ασφαλές αντιδραστήριο καθώς ακόμα και αν υπάρξει διαρροή στο περιβάλλον το κυάνιο θα διασπαστεί γρήγορα στα επιφανειακά ύδατα. Ωστόσο, οι ενώσεις στις οποίες διασπάται το κυάνιο μπορεί να είναι εξαιρετικά επιβλαβείς.

Οι διαρροές κυανίου στα υπόγεια ύδατα μπορούν να παραμείνουν για μεγάλες χρονικές περιόδους και να ρυπάνουν τα υδροφόρα στρώματα του πόσιμου νερού. Τα ρυπασμένα με κυάνιο υπόγεια ύδατα μπορούν επίσης να ρυπάνουν και τα υδρολογικά συνδεδεμένα γειτονικά ρεύματα.

1.4.1 Ατύχημα Baia Mare (2000)

Η βιομηχανία εξόρυξης χρυσού Aurul Gold βρίσκεται στην Baia Mare της Ρουμανίας. Το 2000 ένα φράγμα τελμάτων έσπασε και υπήρξε διαρροή 3,5 εκατομμυρίων κυβικών ποδιών αποβλήτων με κυάνιο στους ποταμούς Τίσα και Δούναβη. Το ατύχημα αυτό προκάλεσε τον θάνατο των ψαριών και τη δηλητηρίαση αποθεμάτων νερού έως και 250 μίλια κάτω από τον ποταμό στην Ουγγαρία και την Γιουγκοσλαβία. Μετά από αίτημα των κυβερνήσεων της Ρουμανίας, της Ουγγαρίας και της Ομοσπονδιακής Δημοκρατίας της Γιουγκοσλαβίας, τα Ηνωμένα Έθνη έστειλαν εμπειρογνώμονες διεθνών αποστολών στην περιοχή του ατυχήματος.



Σχήμα 1.2 : Εθελοντές στον ποταμό Tisza , Ιανουάριος 2000

Αρχικά, η πηγή πρώτων υλών που χρησιμοποιούσε η εταιρεία Aurul ήταν τα υπολείμματα εξόρυξης που συσσωρεύονταν στο φράγμα εξόρυξης Meda. Αυτά τα στερεά απόβλητα προέκυπταν από παλαιότερες εξορύξεις χρυσού και αργύρου. Η τεχνολογία που εισήγαγε η Aurul χρησιμοποιούσε υψηλές συγκεντρώσεις ελεύθερου κυανίου στα νερά της διεργασίας για την εξόρυξη πολύτιμων μετάλλων. Η όλη διεργασία είχε σχεδιαστεί για να λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα με τα νερά που περιέχουν κυάνιο να επαναχρησιμοποιούνται, μετά από καθίζηση των στερεών στην λίμνη.

Η μονάδα επεξεργασίας πολύτιμων μετάλλων του Aurul σχεδιάστηκε με χωρητικότητα 2,5 εκατομμυρίων τόνων ετησίως, ενώ το όλο έργο παράγαγε περίπου 1,6 τόνους χρυσού και 9 τόνους αργύρου ετησίως. [8]

Στις 30 Ιανουαρίου 2000 η εταιρεία ενημέρωσε την EPA Baia Mare για τα γεγονότα στις τεχνικές εγκαταστάσεις. Μία επιτόπια παρατήρηση έδειξε ότι λόγω της μεγάλης στάθμης των νερών στην λίμνη, το φράγμα υπερχειλίσε και ξέβρασε ένα τμήμα περίπου 25 μέτρων και βάθους 2,5 μέτρων.

Στις 8 Φεβρουαρίου 2000, εμπειρογνώμονες από την Ρουμανία και την Ουγγαρία συναντήθηκαν επιτόπου και στην συνέχεια μετέβησαν στην πόλη Satu Mare για μία τεχνική αξιολόγηση των επιπτώσεων. Ενδεικτικά αξίζει να αναφερθεί πως στο χωριό Bozanta Mare καταγράφηκαν 8 πηγάδια ρυπασμένα με κυανιούχα.

Στις 25 Φεβρουαρίου 2000, αποστολή UNEP (United Nations Environment Programme) /OCHA (Office for the Co-ordination of Humanitarian Affairs) ξεκίνησε τις εργασίες αξιολόγησης σύμφωνα με επίσημα αιτήματα από τις τρεις πληγείσες χώρες. Η αξιολόγηση διήρκησε ως τις 6 Μαρτίου 2000 και περιλάμβανε δειγματοληψία, αναλύσεις, συνεντεύξεις με σχετικούς εθνικούς και τοπικούς εμπειρογνώμονες και συζητήσεις με εθνικές αρχές και τοπικές μη κυβερνητικές οργανώσεις [7].

Η διαρροή επηρέασε κυριώς την ιχθυοπανίδα του Tisza, με θανάτους και αρνητικές επιπτώσεις σε 62 είδη ιχθύων, εκ των οποίων 20 προστατευόμενα. Το κυάνιο έφτασε μέχρι τον Δούναβη, αλλά ο μεγάλος όγκος νερών συνετέλεσε στην αραιώσή του. Δύο χρόνια μετά την διαρροή, το οικοσύστημα του Tisza άρχισε να ανακάμπτει αλλά δεν είχε ακόμη επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Οι ψαράδες της Ουγγαρίας ανέφεραν ότι τα αλιεύματα τους το 2002 ήταν μόλις το ένα πέμπτο σε σύγκριση με τα αρχικά επίπεδα.

1.4.2 Ατύχημα Proyecto Magistral (2014)

Αντίστοιχο ατύχημα σημειώθηκε το 2014 στην πολιτεία Ντουράνγκο του Μεξικό, νότια της Σονόρα. Οι βροχοπτώσεις στο Ντουράνγκο οδήγησαν στην υπερχειλίση σχεδόν μισού εκατομμυρίου γαλονιών αποβλήτων με κυάνιο από το φράγμα απορριμμάτων του Proyecto Magistral, ρυπαίνοντας έτσι τον ποταμό La Cruz και σκοτώνοντας ζώα όπως βοοειδή που έπιναν το ρυπασμένο νερό [11].

Αρχικά, μία εκπρόσωπος της McEwen Mining Inc. με έδρα το Τορόντο δήλωσε ότι η εταιρεία ήταν ιδιοκτήτης του ορυχείου, ενώ στην πορεία είπε ότι κατέχει ένα άλλο παρόμοιο ορυχείο με παρεμφερές όνομα σε άλλη Πολιτεία.

Τον Αύγουστο 2014, ο Γενικός Εισαγγελέας για την Προστασία του Περιβάλλοντος δήλωσε ότι το διάλυμα με κυάνιο προκάλεσε ρύπανση σε μια περιοχή περίπου μισού τετραγωνικού χιλιομέτρου.

Παράλληλη δράση είχε και η περιβαλλοντική υπηρεσία Propefa, η οποία κύρηξε περιβαλλοντική έκτακτη ανάγκη και διέταξε τους χειριστές του ορυχείου να εγκαταστήσουν μεμβράνες σε λιμνές και να αυξήσουν τα ύψη των φραγμάτων των αποβλήτων.

Επιπλέον, η Εθνική Επιτροπή Ανθρωπίνων Δικαιωμάτων ξεκίνησε έρευνα στην περιοχή με στόχο να ερευνήσει τις επιπτώσεις και να αντιμετωπίσει τα παράπονα των κατοίκων της περιοχής που επλήγησαν από την διαρροή. [9]

1.4.3 Ατύχημα Kumtor Gold (1998)

Σε υψόμετρο σχεδόν 4000 μέτρων στα βουνά του Tien Shan του Κιργιστάν, το ορυχείο Kumtor Operating Company, KOC, θεωρείται ως το όγδοο μεγαλύτερο πεδίο χρυσού στον κόσμο.

Το 1998 μία διαρροή κυανίου και υποχλωριούχου νατρίου που σχετιζόνταν με το ορυχείο άφησε πολλούς νεκρούς, εκατοντάδες που αναζήτησαν ιατρική περίθαλψη και πολλές περιοχές εκκενώθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, στις 20 Μαΐου 1998, ένα φορτηγό μεταφοράς της KOC το οποίο μετέφερε δυνητικά θανατηφόρο κυανιούχο νάτριο συνετρίβη μέσα σε μία γέφυρα καθοδόν προς το ορυχείο Kumtor και στη συνέχεια βυθίστηκε στον ποταμό Barskoon με συνέπεια να απελευθερωθούν περίπου δύο τόνοι κυανίου στον ποταμό. Η εταιρεία δεν ενημέρωσε αμέσως τους ανθρώπους που ζούσαν σε ένα χωριό κατάντη παρά την πιθανή βλάβη στην ανθρώπινη υγεία από την δηλητηρίαση με κυάνιο. Περίπου 5 ώρες μετά την διαρροή ένας Ρώσος συνοριοφύλακας που περιπολούσε την περιοχή ανακάλυψε τελικά το ατύχημα.

Εβδομάδες μετά την δηλητηρίαση με κυάνιο, χωριά που εκτέθηκαν σε κυάνιο και υποχλωριώδες νάτριο (που εμφανίστηκε στο νερό και το έδαφος μετά την διαρροή) απευθύνθηκαν σε τοπικά νοσοκομεία με δερματικά εξανθήματα, πληγές και άλλες παθήσεις. Ακολούθησαν λάθος χειρισμοί λόγω έλλειψης αξιόπιστων δημόσιων πληροφοριών σχετικά με τις επιπτώσεις των χημικών ουσιών αυτών.

Η KOC απάντησε αμφισβητώντας το μέγεθος του ατυχήματος, αν και αργότερα αναγνώρισε ότι απέτυχε να ειδοποιήσει εγκαίρως τις κατάντη κοινότητες. Το IFC

(International Financial Corporation) αναγνώρισε αυτό το μειονέκτημα και έδωσε δημόσιες διαβεβαιώσεις ότι παρόμοια συμβάντα σαν αυτό θα μπορούσαν να αποφευχθούν στο μέλλον με ένα αναθεωρημένο Σχέδιο Αντιμετώπισης Έκτακτης Ανάγκης [12].

Αξιωματούχοι της εταιρείας και ορισμένα μέλη της τότε κυβέρνησης του Κιργιστάν αμφισβητούσαν την σχέση μεταξύ της διαρροής του κυανίου και των αναφερόμενων θανάτων. Απορρίπτοντας τις δυνητικά θανατηφόρες συνέπειες της δηλητηρίασης από κυάνιο, ένα δελτίο τύπου της Cameco στις 29 Μαΐου 1998 αναφέρει ότι το κυάνιο «βρίσκεται φυσικά στα περισσότερα πυρηνόκαρπα φρούτα». Σε μία αποστολή της 22^{ας} Ιουνίου 1998 σε διάφορα χρηματοπιστωτικά ιδρύματα που υποστηρίζουν την κοινοπραξία, ο τότε Πρόεδρος της KOC, Len Homeniuk, περιέγραψε την τοπική αντίδραση στην διαρροή ως «εντυπωσμό των μέσων ενημέρωσης, πολιτικό οπορτουνισμό και ιατρικό λάθος».

Τον Ιανουάριο 1999, αναφέρθηκε ότι η KOC κατέληξε σε συμφωνία να καταβάλει στην κυβέρνηση του Κιργιστάν 4,6 εκατομμύρια δολάρια ως αποζημίωση για το εκτιμώμενο κόστος της διαρροής.

Στην μελέτη που δημοσίευσε το Center for International Environmental Law για αυτό το περιστατικό αναφέρεται ότι η αμυντική αντίδραση και οι υπεκφυγές των IFC και KOC μετά την διαρροή κυανίου δημιούργησαν ένα εχθρικό περιβάλλον δυσπιστίας μεταξύ των πολιτών. Η απόκρυψη σημαντικών πληροφοριών για την ασφάλεια και την ευημερία τους, λειτούργησαν αρνητικά και ακύρωσαν στην συνείδησή τους τις όποιες τυχόν θετικές επιπτώσεις στην ανάπτυξη της περιοχής από την συγκεκριμένη δραστηριότητα [12].

Κεφάλαιο 2: Εναλλακτικά μη κυανιούχα αντιδραστήρια εκχύλισης χρυσού

Η κύρια ώθηση στην αναζήτηση εναλλακτικών μη κυανιούχων αντιδραστηρίων εκχύλισης χρυσού προκύπτει από τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που προκαλεί η τοξικότητα του κυανίου. Πολλά κράτη έχουν ήδη απαγορεύσει τη χρήση του κυανίου, όπως η Γερμανία, η Ουγγαρία και η Τσεχία στην Ευρωπαϊκή Ένωση [60]. Σημαντική ανησυχία στις εταιρείες εξόρυξης χρυσού προκαλεί η αυστηροποίηση του κανονιστικού ελέγχου των νέων έργων εκχύλισης χρυσού καθώς και η ελάττωση των αποδεκτών τιμών απόρριψης κυανίου. Η αξιολόγηση εναλλακτικών αντιδραστηρίων έχει προκύψει από την υψηλή τιμή του χρυσού και την αυξανόμενη επεξεργασία των πιο σύνθετων μεταλλευμάτων.

Υπάρχουν πάνω από 1000 αναφορές που σχετίζονται με την εφαρμογή εναλλακτικών μη κυανιούχων αντιδραστηρίων για την εκχύλιση χρυσού. Συνολικά 27 αντιδραστήρια έχουν διερευνηθεί ως εναλλακτικά μη κυανιούχα αντιδραστήρια για την εκχύλιση χρυσού και συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 : Εναλλακτικά αντιδραστήρια αντί κυανίου

Εναλλακτικά μη κυανιούχα αντιδραστήρια	
1. Thiosulfate [Cu(II)-NH ₃ -S ₂ O ₃]	7. Βακτηρίδια/ φυσικά οξέα (Αμινοξέα)
2. Θειουρία [Fe(III), CS(NH ₂) ₂]	8. Θειοκυανικό/ Fe(III)
3. Αλογονίδια Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	9. Νιτρίδια/O ₂ ή Cu (III)
4. Οξειδωτικές διεργασίες χλωριδίου (Aqua regia, Haber – Platsol, Intec/ N-Chlo, Kell, οξύ χλωριούχο- σιδηρούχο)	10. Άλλοι συνδυασμοί κυανίου (Αμμωνία-κυανίδιο, Αλκαλικό κυανοφόρμιο, Βρωμοκυάνιο, Κυαναμίδιο του ασβεστίου)
5. Συστήματα σουλφιδίων (σουλφίδιο νατρίου, polysulfide, διαδικασία πίεσης καταλύτη αζώτου)	11. Άλλα αντιδραστήρια (CSUT, DMSO, DMF, Απόπλυμα BioD, ηλεκτρόλυση του πυλού μεταλλεύματος)
6. Αμμωνία (O ₂ ή Cu(III))	

Παρά το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον που υπάρχει γύρω από τα μη κυανιούχα αντιδραστήρια για την εξαγωγή χρυσού, πολλές τέτοιες εναλλακτικές διεργασίες βρίσκονται ακόμη σε εργαστηριακό επίπεδο. Ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει την τελική εμπορική επιτυχία είναι η σταθερότητα του εκάστοτε αντιδραστηρίου και των συμπλόκων χρυσού που προκύπτουν. Αυτό συνδέεται εν μέρει με:

- τις δυσκολίες προδιορισμού αξιόπιστων δεδομένων ισορροπίας για τα διάφορα σύμπλοκα του χρυσού Au (I/III)
- την έλλειψη γνώσεων σχετικά με τα μικτά σύμπλοκα του χρυσού, δηλαδή σύμπλοκα με συμμετοχή δύο ή περισσότερων υποκαταστατών.
- τις αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής των συμπλόκων μονοσθενούς Au(I) που λαμβάνουν χώρα σε ορισμένα συστήματα. Π.χ. $3AuCl_2^{-1} \rightarrow Au(s) + AuCl_4^{-1} + 2Cl^{-}$

Αξίζει να σημειωθεί πως την τελευταία δεκαετία, το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας έχει καταλήξει και εστιάζει στην εκχύλιση χρυσού με τη χρήση θειοθειικών, θειουρίας, αλογονιδίων και θειοκυανικών συστημάτων [15]. Τα αντιδραστήρια αυτά έχουν μελετηθεί σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα, ενώ η χρήση των θειοθειικών έχει πρόσφατα εφαρμοσθεί και σε βιομηχανικό επίπεδο από την εταιρία Barrick Gold στη Νεβάδα των ΗΠΑ.

2.1 Κρισιμές παράμετροι επιλογής εναλλακτικών αντιδραστηρίων εκχύλισης

Η σημαντικότερη παράμετρος που καθορίζει την αποτελεσματικότητα των εναλλακτικών αντιδραστηρίων εκχύλισης είναι η ικανότητά τους να σχηματίζουν ισχυρά υδατοδιαλυτά σύμπλοκα χρυσού. Όπως έχει αναφερθεί η ιδιότητα αυτή επηρεάζει καθοριστικά και την αποτελεσματικότητα οξείδωσης του χρυσού από την μεταλλική μορφή στην μορφή μονοσθενών ή τρισθενών κατιόντων.

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων (β_2/ β_4) για τα διάφορα σύμπλοκα Au(I) και Au(III), μαζί με τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής. Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής E^0 έχουν υπολογισθεί με την μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στις εξισώσεις (1) έως (6). Στα δημοσιευμένα δεδομένα υπάρχουν αποκλίσεις τιμών που οφείλονται στις διαφορές μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων διαφορετικών ερευνητικών ομάδων. Όπως φαίνεται στον Πίνακα το σταθερότερο

σύμπλοκο είναι αυτό των κυανιδίων και ακολουθούν τα σύμπλοκα των θειοθειικών και της θειουρίας.

Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι τυπικές συνθήκες στις οποίες έχει δοκιμασθεί η αποτελεσματικότητα των διαφόρων εναλλακτικών αντιδραστηρίων εκχύλισης του χρυσού.

Πίνακας 2.2 : Σταθερές συμπλοκοποίησης & Πρότυπα Δυναμικά Αναγωγής (προσαρμογή από [15])

Αντιδραστήριο	Σύμπλοκο Au(I) ή Au(III)	Log β ₂ or β ₄	E° Au(I or III)/Au (V vs. SHE ^a)	Κλίμακα pH
CN ⁻	Au(CN) ₂ ⁻	38.3	-0.44	>9
S ₂ O ₃ ²⁻	Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	28.7	0.17	8–10
CS(NH ₂) ₂	Au(NH ₂ CSNH ₂) ₂ ⁺	23.3	0.38	<3
Cl ⁻	AuCl ₂ ⁻	09.1	1.11	<3
	AuCl ₄ ⁻	25.3	1.00	
Br ⁻	AuBr ₂ ⁻	12.0	0.98	5–8
	AuBr ₄ ⁻	32.8	0.97	
I ⁻	AuI ₂ ⁻	18.6	0.58	5–9
	AuI ₄ ⁻	47.7	0.69	
HS ⁻	Au(HS) ₂ ⁻	29.9	-0.25	<9
NH ₃	Au(NH ₃) ₂ ⁺	13	0.57	>9
Γλυκίνη	Au(NH ₂ CH ₂ COO) ₂ ⁻	18	0.63	9
SCN ⁻	Au(SCN) ₂ ⁻	17.1	0.66	<3
	Au(SCN) ₄ ⁻	43.9	0.66	
SO ₃ ²⁻	Au(SO) ₂ ³⁻	15.4	0.77	>4

^a Standard hydrogen electrode (Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου)

Πίνακας 2.3 : Τυπικές συνθήκες λειτουργίας εναλλακτικών αντιδραστηρίων [15a]

Αντιδραστήριο	Συγκέντρωση M	Κλίμακα pH	Οξειδωτικό	Θερμοκρασία °C	Καταλύτες/Πρόσθετα
Cyanide	0.01–0.02	10–11	Oxygen	Ambient	
Thiosulphate	0.05–0.8	8–10	Oxygen	30–60	Cu (II), NH ₃
Thiourea	0.03–0.2	1–3	Fe(III)	Ambient	EDTA
Thiocyanate	0.01–0.5	1–3	Fe (III)/H ₂ O ₂	85	Iodine/ Iodide
Ammonia	5.5	>9	Cu (II)	100–300	

Glycine	0.01–1.0	>9	Cu (II)/O ₂ , Fe(III)/H ₂ O ₂	40–60	
Sulphide/Polysulphide	2	>12	H ₂ S /S ⁰	Ambient to 150	
Sulphite	0.2–0.8	4–5	Oxygen	Ambient	
Chloride	1–4	<3	HNO ₃ /Cl ₂ /HClO/ Fe(III)/Cu(II)	Ambient to 220	
Bromide	0.06	5–8	Br ₂	Ambient	
Iodide	0.04–0.16	5–9	I ₂	Ambient	

Δίνεται στην συνέχεια μια συνοπτική περιγραφή για τις μεθόδους εκχύλισης με θειουρία, θειοκυανικά και αμμωνία.

2.2 Εκχύλιση Au με θειουρία

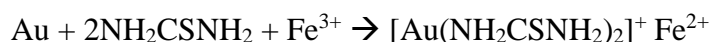
Το ενδιαφέρον γύρω από την χρήση της θειουρίας, CS(NH₂)₂, για την εκχύλιση χρυσού εκδηλώθηκε έντονα την δεκαετία του '80 και στις αρχές της δεκαετίας του '90. Πολυάριθμες εργαστηριακές και πιλοτικές δοκιμές έδειξαν ότι η εκχύλιση χρυσού με χρήση θειουρίας έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το κυάνιο και με άλλα εναλλακτικά αντιδραστήρια [15].

Η θειουρία δεν είναι ιδιαίτερα τοξική. Οι τοξικές δόσεις για τα θηλαστικά αντιστοιχούν σε υψηλές τιμές και η θανατηφόρα δόση είναι 10 g/kg για τον άνθρωπο. Σε αυτήν την βάση, θεωρείται πιο ασφαλής από το κυάνιο. Η θειουρία έχει χρησιμοποιηθεί για την θεραπεία ασθενειών του θυρεοειδούς και μέχρι σήμερα δεν θεωρείται καρκινογόνος για τον άνθρωπο. Εντούτοις σε πρόσφατες μελέτες έχει αναφερθεί καρκινογόνος δράση σε τρωκτικά και πέστροφες και για τον λόγο αυτό υπάρχουν επιφυλάξεις για την χρήση της.

Η κινητική της εκχύλισης χρυσού με θειουρία έχει μελετηθεί εκτενώς. Το αρχικό ενδιαφέρον για την θειουρία ως μέσο εκχύλισης/συμπλοκοποίησης χρυσού χρονολογείται γύρω στο 1941 από τους Plaskin & Kozhukhona. Η σχετική έρευνα αναζωπυρώθηκε το 1960 και γνώρισε την ευρύτερη διάδοσή της από τις αρχές του 1980 μέχρι τα μέσα της δεκαετίας '90. Υπό κατάλληλες συνθήκες οξέος και προστιθέμενου οξειδωτικού έχει αποδειχθεί πως η θειουρία διαλύει τον χρυσό έως και δώδεκα φορές πιο γρήγορα από το κυάνιο. Σύμφωνα με τους Pyper και Hendix, η εκχύλιση χρυσού μέσω θειουρίας έχει χαμηλότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και ταχύτερη κινητική σε σύγκριση με το κυάνιο [23].

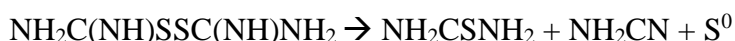
Ένα άλλο χαρακτηριστικό της θειουρίας είναι ότι παρουσιάζει δραστικότητα σε όξινα pH 1-3 (Πίνακας 2.3). Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα όταν η εκχύλιση εφαρμόζεται στα στερεά που προκύπτουν από την οξείδωση θειούχων μεταλλευμάτων. Τα στερεά αυτά δημιουργούν όξινο pH στο υδατικό διάλυμα. Στην περίπτωση της χρήσης κυανίου πρέπει η παραγόμενη οξύτητα να εξουδετερωθεί με την προσθήκη βάσης και να αυξηθεί το pH προς τις αλκαλικές τιμές, 10-11. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3, το ίδιο ισχύει και για πολλά από τα άλλα εναλλακτικά αντιδραστήρια.

Στην πράξη, η εκχύλιση Au με θειουρία πραγματοποιείται συνήθως σε συγκεντρώσεις 0.13 M (10 g/L), συγκεντρώσεις ιόντων σιδήρου 0.09M (5 g/L), τιμές pH 1-3 και σε δυναμικό 0.4-0.45 V. Η συνολική αντίδραση που περιγράφει την διάλυση χρυσού σε διαλύματα θειουρίας, με χρήση τρισθενούς σιδήρου ως οξειδωτικού παράγοντα, δίνεται παρακάτω:



Διάφορα οξειδωτικά, συμπεριλαμβανομένων του τρισθενούς σιδήρου, του υπεροξειδίου του υδρογόνου, του διοξειδίου του μαγγανίου, των μονο-υπεροξυθειικών ενώσεων και του όζοντος έχουν εξεταστεί, αλλά το ιόν σιδήρου παραμένει το πιο κοινό. Η αντίδραση εκχύλισης χρυσού είναι πολύ ευαίσθητη στην τιμή του pH και στο δυναμικό οξειδοαναγωγής.

Επιπλέον η θειουρία είναι εγγενώς ασταθής και αποσυντίθεται γρήγορα σε ουσίες που δεν είναι σε θέση να εκχυλίσουν τον χρυσό. Το υψηλό οξειδωαναγωγικό δυναμικό κατά την διάρκεια της εκχύλισης προκαλεί οξειδωτική αποδόμηση της θειουρίας που οδηγεί σε δισουλφίδιο φορμαμίδινης ($\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSSC}(\text{NH})\text{NH}_2$), το οποίο τελικά αποσυντίθεται σε κυαναμίδιο (NH_2CN) και στοιχειακό θείο (S^0) όπως φαίνεται στις κάτωθι αντιδράσεις. Η όξινη υδρόλυση της θειουρίας σχηματίζει επίσης NH_2CONH_2 και H_2S .



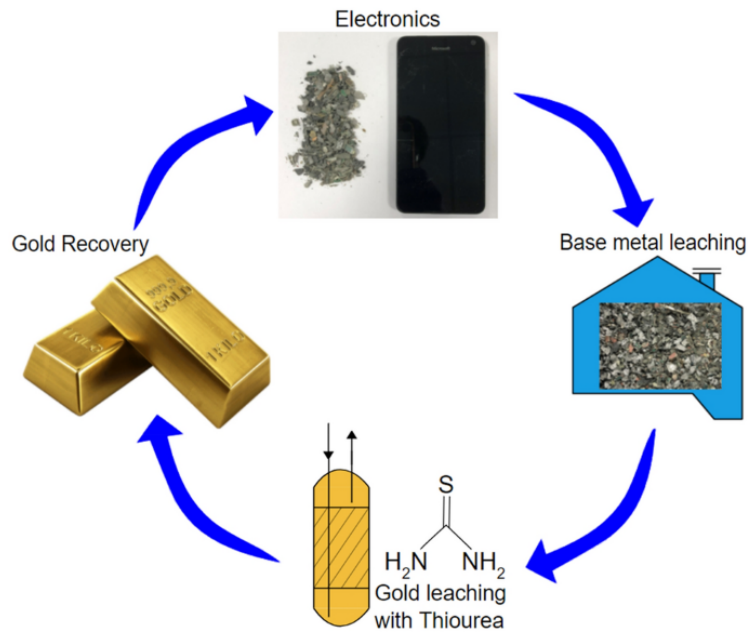
Οι Tremblay et al. κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για να περιοριστεί η αποσύνθεση της θειουρίας και να βελτιστοποιηθεί η εκχύλιση του χρυσού, ήταν αναγκαίο να διατηρηθεί το δυναμικό εκχύλισης μεταξύ 0.42-0.45 V [24].

Ένα άλλο πρόβλημα είναι ότι η θειουρία σχηματίζει επίσης ισχυρά σύμπλοκα με μέταλλα όπως ο χαλκός και σε μικρότερο βαθμό ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος, τα οποία μπορούν να αυξήσουν την κατανάλωση της θειουρίας.

Με τη χρήση της θειουρίας έχουν αναφερθεί έως και 10 φορές ταχύτεροι ρυθμοί εκχύλισης από ότι με το κυάνιο, με τον άργυρο και τον χρυσό να αντιδρούν διαφορετικά, πράγμα που σημαίνει ότι οι μηχανισμοί διάλυσης δεν είναι οι ίδιοι. Οι σημαντικές κινητικές παράμετροι που διέπουν την κινητική της διάλυσης χρυσού σε διαλύματα όξινης θειουρίας που χρησιμοποιούν θειικό σίδηρο ως οξειδωτικό μέσο έχουν μελετηθεί από τους Li και Miller (2007) [25].

2.2.1 Εφαρμογές εκχύλισης με θειουρία

Η εκχύλιση Au με θειουρία, σε εργαστηριακή κλίμακα, έχει εφαρμοσθεί σε μεταλλεύματα μετά από προκατεργασία λεπτής άλεσης, μηχανοχημικής άλεσης, βακτηριακής οξείδωσης, οξείδωσης υπό πίεση και φρύξης. Όπως προαναφέρθηκε σημαντικό πλεονέκτημα στην περίπτωση των προ-οξειδωμένων θειούχων μεταλλευμάτων είναι ότι το υλικό μπορεί να εκπλυθεί απευθείας με θειουρία χωρίς το στάδιο εξουδετέρωσης που θα απαιτούνταν για την εκχύλιση με κυάνιο. Οι περισσότερες επιτυχείς εφαρμογές με θειουρία έχουν πραγματοποιηθεί σε μεταλλεύματα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ουσίες που καταναλώνουν τα κυανιόντα, όπως αντιμόνιο, ή σε θειούχα μεταλλεύματα που έχουν υποστεί βακτηριακή οξείδωση ή οξείδωση υπό πίεση. Πρόσφατα, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μελετήθηκε και για την ανάκτηση χρυσού και αργύρου από πλακέτες κινητών τηλεφώνων [22].



Σχήμα 2.1 : Εκχύλιση θειουρίας για την ανάκτηση χρυσού από πλακέτες παλιών κινητών τηλεφώνων [22]

Στις διάφορες εργαστηριακές και πιλοτικές δοκιμές οι συγκεντρώσεις θειουρίας κυμαίνονταν από 2 έως 15 g/L, οξύς από 1 έως 150 g/L και pH 1-3. Η ποσότητα οξειδωτικού κυμαίνονταν από 0 έως 20 g/L, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί ο σίδηρος από το μετάλλευμα. Είναι ενδιαφέρον ότι η εκχύλιση χρυσού δεν ήταν πάντα τόσο υψηλή όσο αυτή που λαμβάνεται με τη χρήση κυανίου [15].

Μολονότι η θειουρία έχει εκτενέστατα μελετηθεί και σε πολλές περιπτώσεις έχει παρουσιάσει σημαντικά πλεονεκτήματα, είναι δύσκολο να τη δούμε να αντικαθιστά το κυάνιο στο εγγύς μέλλον, κυρίως εξαιτίας του γεγονότος ότι έχει χαρακτηριστεί ως πιθανή καρκινογόνος ουσία.

2.3 Εκχύλιση με Αλογονίδια

Το χλώριο, το βρώμιο και το ιώδιο είναι πολύ διαδεδομένα εναλλακτικά αντιδραστήρια για την εκχύλιση χρυσού. Η χλωρίωση σαν μέθοδος εφαρμόστηκε εκτενώς στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, πριν από την εκχύλιση με κυάνιο. Η χρήση βρωμίου για την εκχύλιση χρυσού από μεταλλεύματα αναφέρεται ήδη από το 1846. Η χλωρίωση εφαρμόστηκε για την προ-επεξεργασία θειούχων και ανθρακικών μεταλλευμάτων σε διάφορα εργοστάσια στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1980. Τα τελευταία χρόνια με την αύξηση των δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων και την υψηλότερη τιμή του χρυσού, έχει αναζωπυρωθεί η ανάπτυξη διεργασιών εκχύλισης χρυσού με βάση τα αλογονίδια.

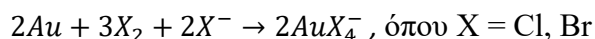
Για πλήρως οξειδωμένα υλικά, οι διεργασίες εκχύλισης με βάση το χλώριο έχουν ένα σαφές πλεονέκτημα σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλός ρυθμός διάλυσης και αυτό αξιοποιείται στην διεργασία Kell, η οποία εφαρμόζει χλωρίωση στα προϊόντα ενός σταδίου προκατεργασίας οξείδωσης υπό πίεση. Ωστόσο, όταν τα αλογόνα εφαρμόζονται απευθείας σε μεταλλεύματα που περιέχουν θειούχα ορυκτά, παρατηρείται μεγάλη κατανάλωση των αντιδραστηρίων λόγω της ταυτόχρονης οξείδωσης των θειούχων.

Οι τυπικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση χρυσού από αλογόνα παρατίθενται στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4: Τυπικές συνθήκες εκχύλισης χρυσού με αλογόνα, [15]

Αντιδραστήριο	Συμπλοκοποιητής	Οξειδωτικό	Σύμπλοκο Au	Τυπικές συνθήκες Εκχύλισης	pH
Χλώριο	Cl ⁻	Cl ₂ or HClO	AuCl ₄ ⁻	5-10 g/l Cl ₂ , 5-10 g/L NaCl	<3
Βρώμιο	Br ⁻	Br ₂	AuBr ₄ ⁻	2-5 g/l Br ₂ , 0-10 g/L NaBr	5-8
Ιώδιο	I ⁻	I ₂	AuI ₂ ⁻	1 g/L I ₂ , 9 g/L NaI	5-9

Η γενική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση χρυσού με χλώριο ή βρώμιο είναι η εξής :



Αρχικά σχηματίζεται το σύμπλοκο AuX_2^- το οποίο οξειδώνεται γρήγορα σε AuX_4^- . Αντίθετα από το χλώριο και το βρώμιο, στην περίπτωση του ιωδίου επικρατεί το σύμπλοκο AuI_2^- .

Σε αντίθεση με το σύμπλοκο του κυανιούχου χρυσού, το οποίο είναι πολύ σταθερό και δεν αποσυντίθεται εύκολα στις περισσότερες εφαρμογές, η σταθερότητα των συμπλόκων αλογονιδίου-χρυσού εξαρτάται από το pH του διαλύματος, τη συγκέντρωση του αλογονιδίου, το δυναμικό του διαλύματος και την παρουσία αναγωγικών παραγόντων (όπως μέταλλα και θειούχα ορυκτά) στα μεταλλεύματα.

Ο ρυθμός διάλυσης του χρυσού μπορεί να είναι πολύ υψηλός και εξαρτάται από το pH του διαλύματος και τις συγκεντρώσεις του οξειδωτικού. Η σταθερότητα των συμπλόκων ακολουθούν την σειρά $I > Br > Cl$, ενώ ο ρυθμός αντίδρασης είναι $Cl > Br > I$, με την εκχύλιση με αλογονίδια να είναι σημαντικά πιο γρήγορη από ότι με το κυάνιο.

Η εκχύλιση Au με αλογονίδια παρουσιάζει μεγαλύτερη ευελιξία από την εκχύλιση με κυάνιο, καθώς οι δόσεις των αντιδραστηρίων μπορούν να ελεγχθούν για να αυξηθεί ο ρυθμός διάλυσης. Αυτό φαίνεται ιδιαίτερα χρήσιμο για την επεξεργασία αδρομερών κόκκων χρυσού σε οξειδωμένα υλικά. Ωστόσο τα σύμπλοκα των αλογονιδίων με τον χρυσό είναι ασταθή υπό ορισμένες συνθήκες και απαιτείται προσεκτικός έλεγχος των συνθηκών κατά την διάρκεια της επεξεργασίας για την διατήρησης του χρυσού στο διάλυμα [15].

2.4 Διεργασίες οξειδωτικής χλωρίωσης

Η εκχύλιση Au με οξειδωτική χλωρίωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαδικασία ολικής διαλυτοποίησης θειούχων ορυκτών για την ταυτόχρονη ανάκτηση βασικών και πολυτίμων μετάλλων. Οι περισσότερες διεργασίες οξειδωτικής χλωρίωσης, συμπεριλαμβανομένης άλλους εκχύλισης με χλωριούχο σίδηρο, έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως ως διαδικασία προ-επεξεργασίας και όχι ως διεργασία εκχύλισης χρυσού. Η διεργασία Platsol™ έχει δοκιμαστεί για την εκχύλιση και την

ανάκτηση βασικών μετάλλων, χρυσού και μετάλλωνάλλουστης ομάδας του λευκόχρυσου (Platinum Group Metals, PGM) από θειούχα μεταλλεύματα και συμπυκνώματα και περιλαμβάνει επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Οι διεργασίες Intec, Nirpon N-Chlo, Gold Chloride Outotec άλλουςν όλες δοκιμαστεί για την εκχύλιση χρυσού με πυκνά διαλύματα χλωριόντων σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας των διαφόρων μεθόδων οξειδωτικής χλωρίωσης συνοψίζονται στον Πίνακα 2.5. Περισσότερες λεπτομέρειες παρουσιάζονται στην συνέχεια για την διεργασία Platsol

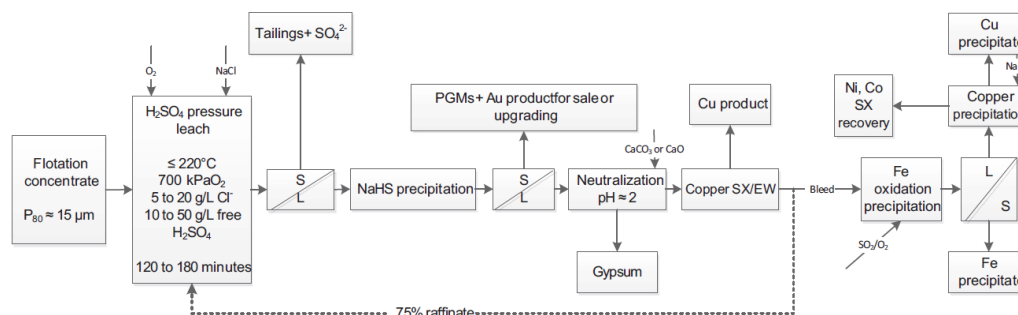
2.4.1 Διεργασία Platsol™

Η διεργασία Platsol™, που αρχικά σχεδιάστηκε για την ανάκτηση PGM από τα μεταλλεύματα και τα σμάλλουζώματα τους, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία και για τα δυσκατέργαστα θειούχα μεταλλεύματα χρυσού. Η διεργασία αναπτύχθηκε αρχικά με την συνεργασία του University of British Columbia, της Kane Consultάλλουζς Ltd και της Lakefield Research στον Καναδά, γιαάλλουζ επεξεργασία ενός θειούχου συμπυκνώματος επίπλευσης που παράγονταν από την Polymet Mining Company στη Μινεσότα. Στην συνέχεια δοκιμάάλλουζκαι σε άλλουζ παρόμοιουζ τύπου συμπυκνωμάτων [35]. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής δίνεται στο Σχήμα 2.2.

Πίνακας 2.5: Τυπικές συνθήκες εκχύλισης χρυσού με οξειδωτική χλωρίωση [15]

Διεργασία	Συμπλ.	Οξειδωτικό	Σύμπλοκο Au	Τυπικές συνθήκες	pH
Aqua regia	Cl ⁻	HNO ₃	[AuCl ₄] ⁻	3:1 HCl:HNO ₃	<0
Ferric chloride	Cl ⁻	Fe ³⁺	[AuCl ₄] ⁻	3–6% FeCl ₃	<2
Platsol™	Cl ⁻	O ₂ (700 kPa)	[AuCl ₄] ⁻	5–10 g/L NaCl, T>220 °C	~2
Intec	Cl ⁻ / Br ⁻	Cu ²⁺ , Fe ³⁺	[AuCl/Br ₄] ⁻	280 g/L NaCl, 28 g/L NaBr T = 85-95 °C Air or O ₂ , 20-60 g/L Cu ²⁺	<2
Nichromet	Cl ⁻ / Br ⁻	Cl ₂ / Br ₂	[AuCl/Br ₄] ⁻	275-300 g/L NaCl 2.7-3 g/L NaBr T =35-45 °C	1-2

Neomet	Cl ⁻	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , HNO ₃ , O ₂ , H ₂ O ₂	[AuCl ₄] ⁻	T 105-110°C 30–35% HCl	<2
Outotec	Cl ⁻ / Br ⁻	Cu ²⁺ , Fe ³⁺	[AuCl/Br ₄] ⁻	T 80-90 °C 225 g/L Cl- NaBr 100 g/L 50-100 g/L Cu ²⁺	1.8
Kell process	Cl ⁻	Cl ₂	[AuCl ₄] ⁻	3.5 M HCl, T =80 °C	<2

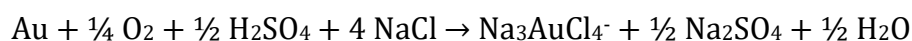


Σχήμα 2.2: Διάγραμμα ροής της διαδικασίας PlatsolTM για ανάκτηση βασικών και πολύτιμων μετάλλων από συμπυκνώματα θειούχων μεταλλευμάτων

<https://studylib.net/doc/18317050/platsol%E2%84%A2-process-provides-a-viable-alternative-to-smelting>

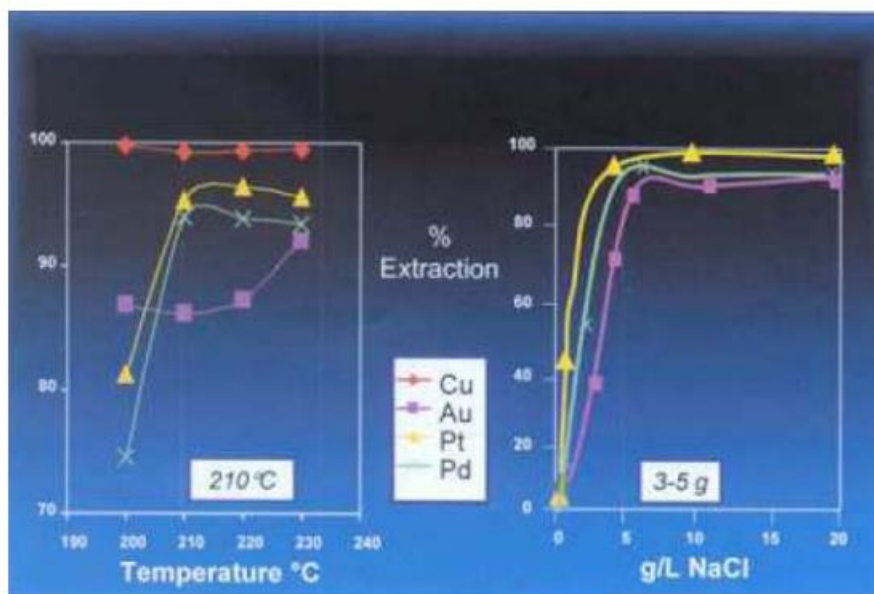
Η Platsol περιλαμβάνει τη διάλυση σε ένα στάδιο των βασικών μετάλλων (χαλκός και νικέλιο) καθώς και του χρυσού και των PGM μέσω της προσθήκης μικρών ποσοτήτων (5-10 g/L) χλωριούχου νατρίου (NaCl) κατά την εκχύλιση των μεταλλευμάτων σε αυτόκλειστο.

Η εκχύλιση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες $T > 210^{\circ}\text{C}$, με διοχέτευση O_2 σε υπερπίεση περίπου 700 kPa. Στις συνθήκες αυτές οξειδώνονται πλήρως τα θειούχα ορυκτά, ενώ η παρουσία των χλωριόντων προκαλεί την συνδυάλυση των PGMs και του χρυσού, σύμφωνα με την αντίδραση [15]:



Οι πιο σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διάλυσης χρυσού και των PGM είναι η θερμοκρασία του αυτόκλειστου και η συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στην τροφοδοσία. Αυτό φαίνεται και από το κάτωθι σχήμα, στο οποίο οι τάσεις που εμφανίζονται υποδεικνύουν ότι απαιτείται

θερμοκρασία > 210 °C και συγκέντρωση χλωρίου > 5 g/l NaCl για την μέγιστη διάλυση πολύτιμων μετάλλων.



Σχήμα 2.3: Επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης NaCl στην εκχύλιση Cu, Au, Pt, Pd κατά την Εκχύλιση με την Platsol™ [46]

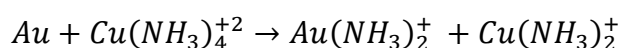
Άλλες λιγότερο κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων είναι το μέγεθος των σωματιδίων της τροφοδοσίας στο αυτόκλειστο, το οποίο θα πρέπει να βελτιστοποιείται για κάθε εφαρμογή και η συγκέντρωση ελεύθερου οξέος στην έξοδο του αυτόκλειστου (ιδανικά 10-50 g/L H₂SO₄) [35].

2.5 Εκχύλιση με Αμμωνία

Η αμμωνία έχει καθιερωθεί ως ένα αποτελεσματικό μέσο συμπλοκοποίησης για μέταλλα μετάπτωσης όπως ο χαλκός, το νικέλιο, το κοβάλτιο, ο άργυρος και η πλατίνα. Συχνά χρησιμοποιείται ως πρόσθετο αντιδραστήριο στην εκχύλιση με κυάνιο για μεταλλεύματα που περιέχουν χαλκό. Ωστόσο, έχει εξετασθεί σε εργαστηριακή κλίμακα και η χρήση αμμωνίας ως εκχυλιστικό μέσο για θειούχα χρυσοφόρα μεταλλεύματα σε υψηλές θερμοκρασίες [15].

Η αμμωνία έχει μια σειρά από εγγενή πλεονεκτήματα ως αντιδραστήριο λόγω του χαμηλού κόστους, της χαμηλής τοξικότητας, της χαμηλής διαβρωτικής ικανότητας, της εύκολης αναγέννησης λόγω της χαμηλής τάσης ατμών και κυρίως της ικανότητας συμπλοκοποίησης [15].

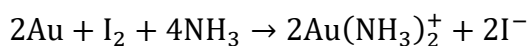
Η εκχύλιση χρυσού με αμμωνία παρουσία οξειδωτικού πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 100 - 300 °C και πίεση 600 - 1000 kPa χρησιμοποιώντας 5-10 g/L Cu(II) ως οξειδωτικό, 5.5 M ελεύθερη αμμωνία και 0.5 M θεικό αμμώνιο. Οι χρόνοι εκχύλισης είναι σύντομοι περίπου 1 - 4 ώρες. Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ο χρυσός παθητικοποιείται και η διάλυση χρυσού σε διαλύματα αμμωνίας παρατηρείται μόνο σε θερμοκρασίες άνω των 80°C. Το πιο αποτελεσματικό οξειδωτικό για την διάλυση χρυσού σε αμμωνιακά διαλύματα είναι ο δισθενής χαλκός Cu(II), όπως απεικονίζεται στην ακόλουθη αντίδραση.



Ο ρυθμός διάλυσης του χρυσού αυξάνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων χαλκού και αμμωνίας με την προϋπόθεση ότι υπάρχει επαρκής αμμωνία στο διάλυμα για την συμπλοκοποίηση του χαλκού. Οι βέλτιστες συνθήκες pH είναι περίπου στο 9.5, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει επίσης τον ρυθμό διάλυσης χρυσού [15].

Εναλλακτικά και λιγότερο αποδοτικά οξειδωτικά μέσα είναι το οξυγόνο, το υποχλωριώδες οξύ, το υπεροξειδίο και το κοβάλτιο (III). Ο συνδυασμός αλογονιδίων και αμμωνίας ως αντιδραστήρια για την εκχύλιση χρυσού έχει επίσης εξετασθεί. Υψηλές ανακτήσεις χρυσού επιτυγχάνονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 100 °C με προσθήκη ιωδίου, το καλύτερο οξειδωτικό από την άποψη του ρυθμού διάλυσης των πολύτιμων μετάλλων.

Ο χρυσός μπορεί να αντιδράσει με την αμμωνία παρουσία ιωδίου ως οξειδωτικού για να σχηματίσει σύμπλοκο χρυσού με αμμωνία όπως φαίνεται στην εξίσωση παρακάτω.



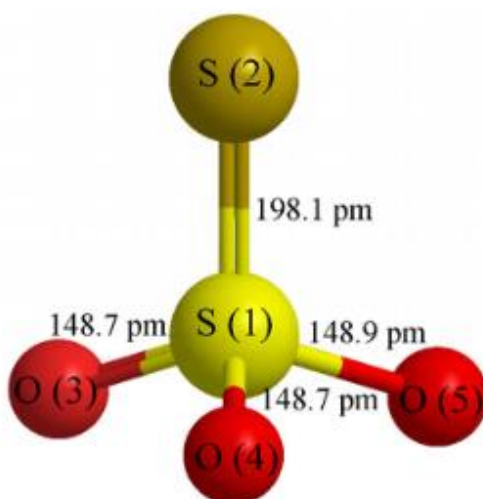
Ένα από τα πλεονεκτήματα μιας τέτοιας αντίδρασης είναι η ικανότητα αναγέννησης του ιωδίου μέσω της αντίδρασης με το οξυγόνο [15].

Η εκχύλιση Au με αμμωνία εφαρμόστηκε σε θειούχα και ανθρακικά δυσκατέργαστα μεταλλεύματα και αναφέρεται ότι επιτεύχθηκε 95% εξαγωγή σε 2-4 ώρες, ενώ μέσω της συμβατικής εκχύλισης με κυάνιο η ανάκτηση Au από τα αντίστοιχα μεταλλεύματα ήταν 70%.

Ωστόσο περιοριστικοί παράγοντες για την εφαρμογή της εχύλισης χρυσού με αμμωνία είναι το υψηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας. Κατά συνέπεια είναι βιώσιμη μόνο σε μεμονωμένες περιπτώσεις όπως για παράδειγμα σε συμπυκνώματα υψηλής περιεκτικότητας σε Au [15].

Κεφάλαιο 3.: Εκχύλιση Au με χρήση θειοθεικών

Τα τελευταία χρόνια η χρήση θειοθεικών αντιδραστηρίων θεωρείται μια ελκυστική εναλλακτική λύση σε αντικατάσταση του κυανίου για την εκχύλιση χρυσού. Τα κύρια πλεονεκτήματα της διεργασίας αυτής είναι η χαμηλή τοξικότητα του αντιδραστηρίου και η ικανοποιητική του απόδοση σε μεταλλεύματα που δεν μπορούν εύκολα να υποστούν επεξεργασία με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης με κυάνιο. Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, η εκχύλιση χρυσού με την χρήση θειοθεικών αντιδραστηρίων εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα στο μεταλλείο Goldstrike από την Barrick Gold.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα δομής θειοθεικού ιόντος [55]

Ωστόσο η χρήση των θειοθεικών δεν έχει γνωρίσει μέχρι σήμερα ευρεία εφαρμογή, διότι το συγκεκριμένο αντιδραστήριο παρουσιάζει μια σειρά από μειονεκτήματα και περιορισμούς, όπως τα ακόλουθα:

- Σχηματισμός στρώματος παθητικοποίησης στην επιφάνεια του χρυσού. Η κινητική εκχύλισης του χρυσού αναστέλλεται σε κάποιο βαθμό από την οξείδωση των θειοθεικών. Τα παραπροϊόντα των θειοθεικών κατά την διάρκεια της οξείδωσης προσροφούνται στην επιφάνεια του μεταλλεύματος και εμποδίζουν το διάλυμα να φτάσει στην επιφάνεια του χρυσού και να διαλυθεί στο διάλυμα.

- Υψηλή αποδόμηση των θειοθεικών σε πολυθειονικά που οδηγεί σε υψηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων και μειώνει την απόδοση της διεργασίας [47].

3.1 Χημεία θειοθεικών αντιδραστηρίων

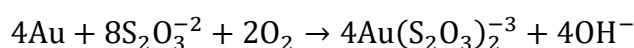
Η χημεία της εκχύλισης με θειοθεικά είναι σχετικά πιο περίπλοκη σε σύγκριση με τη χημεία της εκχύλισης με κυάνιο. Ωστόσο, διατηρώντας κατάλληλες συνθήκες Eh και pH και ελέγχοντας την συγκέντρωση του θειοθεικού αντιδραστηρίου, του οξειδωτικού μέσου και των άλλων πρόσθετων στο διάλυμα εκχύλισης, μπορούν να επιτευχθούν υψηλές εκχυλίσεις χρυσού με χαμηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων για ορισμένα μεταλλεύματα.

Αρκετά διαφορετικά οξειδωτικά έχουν προταθεί για το θειοθεικό σύστημα αντιδραστηρίων συμπεριλαμβανομένου του οξυγόνου, του χαλκού, Cu(II), του κοβαλτίου, Co(III), και του σιδήρου, Fe(III). Τα διάφορα θειοθεικά συστήματα που έχουν διερευνηθεί παρατίθενται στον πίνακα παρακάτω.

Πίνακας 3.1: Διάφορα εναλλακτικά συστήματα εκχύλισης θειοθεικών για ανάκτηση Au

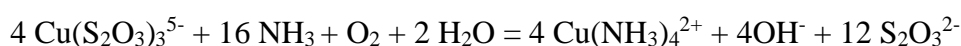
Οξειδωτικό μέσο	Μέσο συμπλοκοποίησης	Αντιδραστήριο	Άλλα πρόσθετα	pH
Cu ²⁺	NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	-	9.5
Cu ²⁺	-	Ca S ₂ O ₃		7
O ₂	-	Na ₂ S ₂ O ₃	Υπό πίεση	7-10
Fe ³⁺	EDTA	Na ₂ S ₂ O ₃	Θειουρία	6-7
Fe ³⁺	Oxalate	Na ₂ S ₂ O ₃	Θειουρία	4-5
Ni ²⁺ / Co ³⁺	NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	-	9.5

Σε αλκαλικό ή σχεδόν ουδέτερο διάλυμα θειοθεικού, ο χρυσός διαλύεται αργά παρουσία ενός ήπιου οξειδωτικού. Η διάλυση του χρυσού είναι μία ηλεκτροχημική διαδικασία όπου το οξειδωτικό είναι το οξυγόνο και το θειοθεικό το συμπλοκοποιητικό αντιδραστήριο.



Σχηματίζονται λοιπόν δύο σύμπλοκα χρυσού, τα $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ και $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, με το τελευταίο να είναι και το πιο σταθερό.

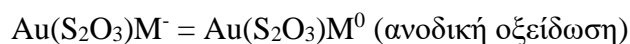
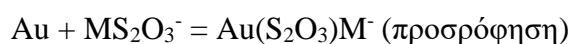
Η οξείδωση του μεταλλικού χρυσού Au^0 σε θειοθειική αμμωνία 0.10 M παρουσία $\text{Cu}(\text{II})$ λαμβάνει χώρα σε $E_h = 0 \text{ V}$ και παρουσιάζεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:



Ο μηχανισμός περιλαμβάνει τον σχηματισμό μεικτών συμπλόκων θειοθειικής αμμωνίας $\text{Cu}(\text{II})$ στην επιφάνεια του χρυσού με ταυτόχρονη οξείδωση του χρυσού και του θειοθειικού. Ο δισθενής χαλκός $\text{Cu}(\text{II})$ χρησιμοποιείται ως καταλύτης για αυτήν την αντίδραση σε συγκεντρώσεις $10^{-3} - 10^{-4} \text{ M}$, με το οξυγόνο να ενεργεί για να επαναοξειδώσει τον χαλκό από μονοσθενή $\text{Cu}(\text{I})$ σε δισθενή $\text{Cu}(\text{II})$ [48].

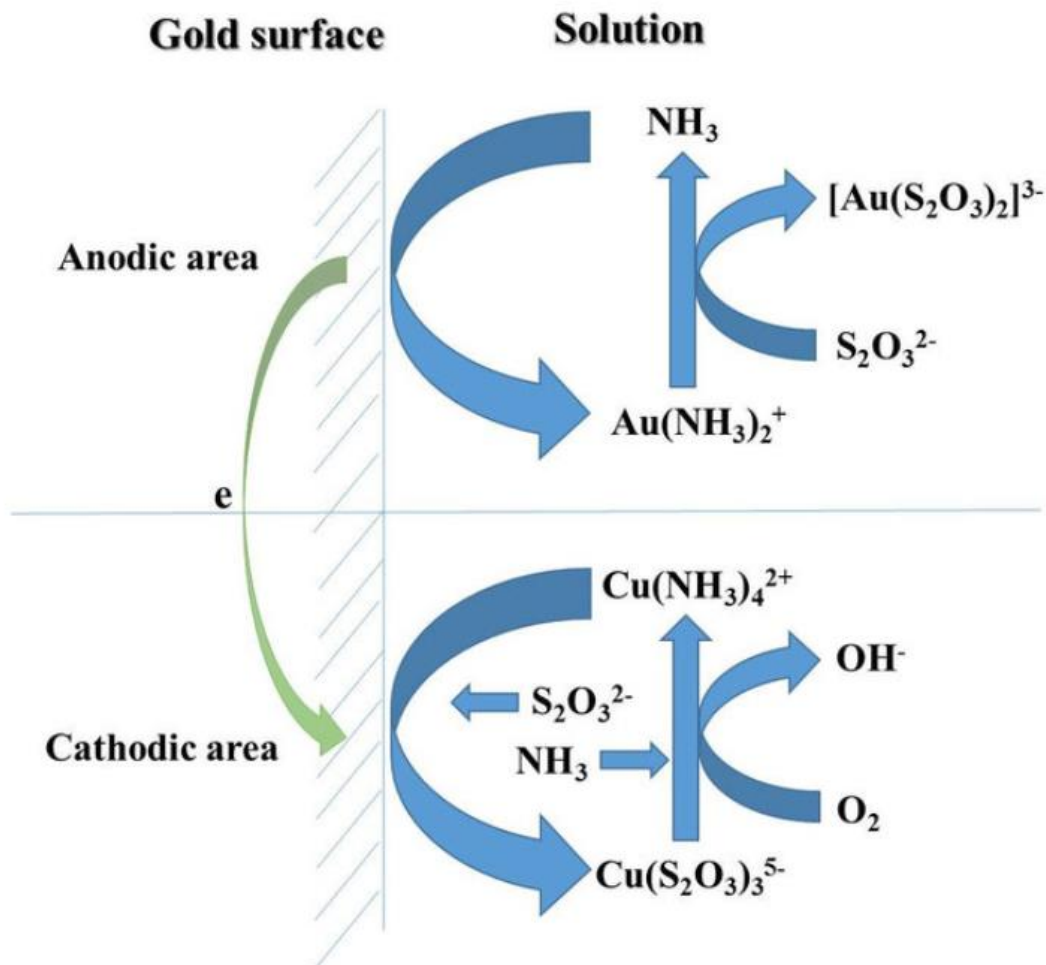
Επιπλέον, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξείδωσης του θειοθειικού, οι οποίες καταλήγουν στον σχηματισμό πολυθειονικών όπως το τετραθειονικό και το τριθειονικό. Η μορφή και η ποσότητα αυτών των προϊόντων αποδόμησης εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις του αντιδραστήριου, τις συγκεντρώσεις διαλελυμένου οξυγόνου (DO), την τιμή pH, το E_h , την θερμοκρασία και τέλος την ορυκτολογική σύσταση του εκάστοτε μεταλλεύματος [15].

Μία λεπτομερής ανάλυση της ανοδικής οξείδωσης του χρυσού έδειξε ότι η ανιονική οξείδωση λαμβάνει χώρα μέσω της προσρόφησης του ζεύγους ιόντων MS_2O_3 ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) όπως φαίνεται από τις κάτωθι αντιδράσεις.



Ο ρόλος του κατιόντος (M) είναι να σταθεροποιεί τα προϊόντα ενδιάμεσης οξείδωσης του χρυσού κατά την διάρκεια της ανοδικής ή χημικής οξείδωσης. Ωστόσο, ανάλογα με τα κατιόντα και τα άλλα υδατικά είδη που υπάρχουν, η εξαγωγή χρυσού με τα θειοθειικά αντιδραστήρια ελατώνεται λόγω των επικαλύψεων θείου στην επιφάνεια του χρυσού που οφείλεται στην αποδόμηση του θειοθειικού.

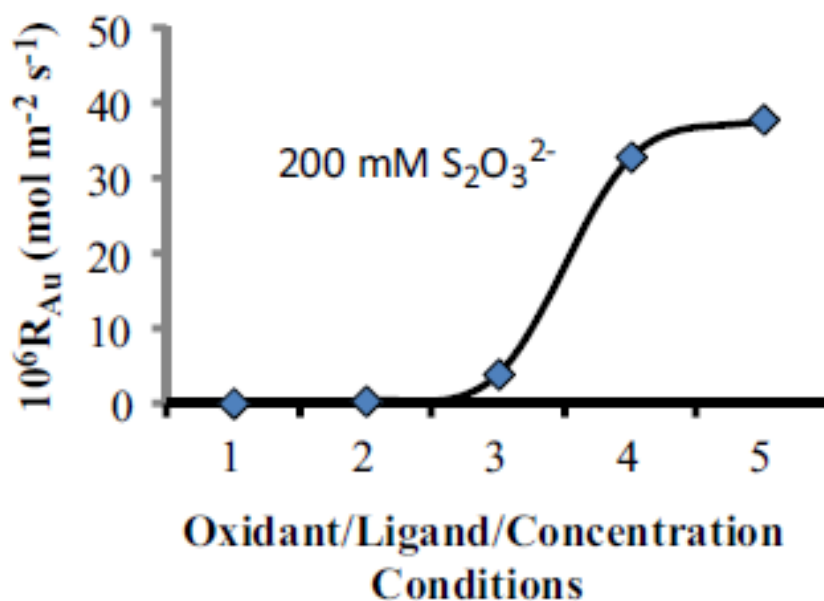
Τέλος, η χρήση άλατος $\text{Ca S}_2\text{O}_3$ αντί του άλατος $\text{Na S}_2\text{O}_3$ ή $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_3$ στην εκχύλιση, έχει ευεργετικά αποτελέσματα στην εξαγωγή χρυσού, καθώς το ασβέστιο φαίνεται να εμποδίζει τον σχηματισμό προϊόντων αποδόμησης θειοθεικών στην επιφάνεια του χρυσού και βοηθά στην διατήρηση σταθερού και υψηλού ρυθμού εκχύλισης [15].



Σχήμα 3.2 : Σκαρίφημα του ηλεκτροχημικού – καταλυτικού μηχανισμού εκχύλισης του χρυσού με τα θειοθειικά [52]

3.2 Κινητική της εκχύλισης χρυσού

Στην Σχ. 3.3 ο ρυθμός εκχύλισης του χρυσού σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με σταθερή συγκέντρωση θειοθειικών 200 mM και παρουσία O₂, ενώ μεταβάλλονταν το κατιόν, το οξειδωτικό μέσο, η παρουσία NH₃ ή η συνύπαρξη αργύρου [56]. Ο υψηλότερος ρυθμός εκχύλισης παρατηρήθηκε στις δοκιμές 4 και 5 οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με Cu(II) και περίσσεια αμμωνίας (0.4 M).



1. Au/O₂/Na₂S₂O₃ O₂ saturated
2. Au/O₂/Na₂S₂O₃
3. Au/O₂/(NH₄)₂S₂O₃
4. Au/S₂O₃²⁻/NH₃(0.4M) Cu(II) no O₂
5. Au-Ag(5%)/Cu(II)/S₂O₃²⁻/NH₃(0.4M)

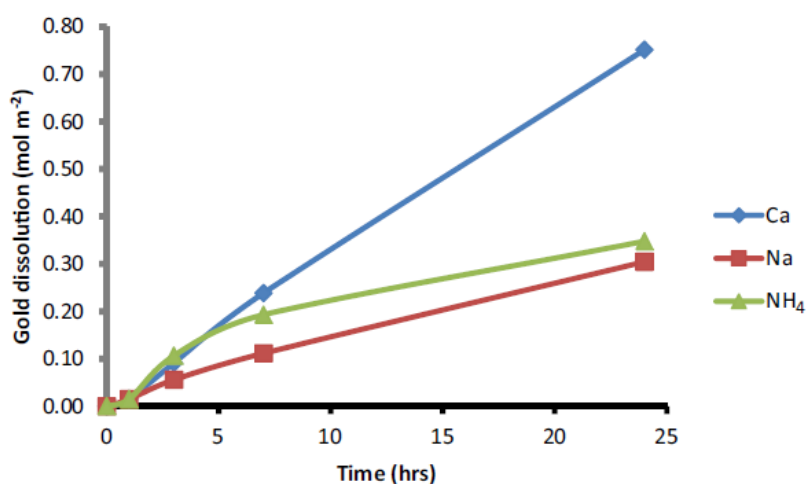
Σχήμα 3.3: Εκχύλιση χρυσού με διάφορα αντιδραστήρια [56]

Σε αμμωνιακά θειοθειικά διαλύματα, η σχετική επίδραση των κατιόντων στον ρυθμό διάλυσης του χρυσού είναι της τάξης $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Ca}^{2+}$. Ομοίως, σε μη αμμωνιακά διαλύματα, η ηλεκτροχημική οξείδωση του χρυσού με χρήση θειοθειικού καλίου είναι ταχύτερη από την χρήση άλατος νατρίου. Οι ρυθμοί διάλυσης του χρυσού με το CaS₂O₃ είναι σημαντικά ταχύτεροι από ότι με το NaS₂O₃ και υπό όλες τις συγκρίσιμες συνθήκες ενισχύονται από την παρουσία ορυκτών Cu (II) ή/και θειούχων ορυκτών.

Η συσχέτιση μεταξύ των θειοθειικών ιόντων και του δισθενούς κατιόντος Ca^{2+} για τον σχηματισμό ζευγών ιόντων είναι πιθανώς ισχυρότερη από αυτή μεταξύ των θειοθειικών ιόντων και των μονοσθενών κατιόντων (K^+ , Na^+) [41].

Τα κατιόντα αμμωνίου και αλκυλο-αμμωνίου αυξάνουν τον ρυθμό οξείδωσης του χρυσού σε σύγκριση με τα κατιόντα νατρίου και άλλων αλκαλίων.

Η χρήση άλατος CaS_2O_3 αντί του άλατος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ή $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ στην εκχύλιση, έχει ευεργετικά αποτελέσματα στην εξαγωγή χρυσού. Στο διάγραμμα 3.4 παρουσιάζεται η εκχύλιση με τα τρία αυτά θειοθειικά αντιδραστήρια, όπου το ασβέστιο φαίνεται να έχει σημαντική θετική επίδραση στον ρυθμό διάλυσης του χρυσού.



Σχήμα 3.4: Επίδραση 0.2 mol/L θειοθειικών αλάτων Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} στη διάλυση χρυσού (0.5 mol/L NH_3 , 4 mmol/L Cu(II) , 25°C [57])

Τα οφέλη των ιόντων ασβεστίου στο αμμωνιακό θειοθειικό σύστημα εκχύλισης έχουν επίσης παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες, αν και σημειώθηκε πως ο σχηματισμός αρσενικού ασβεστίου επιτάχυνε την παθητικοποίηση της επιφάνειας αντίδρασης του αρσενοπυρίτη. Η προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου για τον έλεγχο και την διατήρηση της τιμής του pH των διαλυμάτων εκχύλισης θειοθειικών φαίνεται αρκετά αποτελεσματική για την διαδικασία εκχύλισης χρυσού.

3.3 Μελέτες που εστιάζουν στην χρήση θειοθειικού ασβεστίου

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, η χρήση θειοθειικού άλατος ασβεστίου έναντι αλάτων θειοθειικού αμμωνίου ή νατρίου έχει σημαντικό όφελος στην κινητική της εξαγωγής του χρυσού. Οι Fan & Van Deventer (2010) παρατήρησαν βελτιωμένες ανακτήσεις χρυσού κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας συμπυκνώματος θειούχου μεταλλεύματος, χρησιμοποιώντας 0.1 - 0.2 mol/L θειοθειικό άλας ασβεστίου. Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με 0.5 mol/L αμμώνιο και 4 mmol/L Cu (II) σε pH περίπου 11.5 [57].

Ο ρόλος του χαλκού στο σύστημα θειοθειικού ασβεστίου είναι διαφορετικός από το σύστημα θειοθειικού αμμωνιακού χαλκού. Όταν δεν υπάρχει αμμωνία για να δημιουργήσει σταθερά αμμωνιακά σύμπλοκα δισθενούς χαλκού ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) επικρατούν στο διάλυμα τα θειοθειικά σύμπλοκα μονοσθενούς χαλκού ($\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$). Χωρίς την παρουσία Ca^{2+} θα προκαλούνταν σημαντική πτώση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού. Τα κατιόντα ασβεστίου δεσμεύουν το σύμπλοκο $\text{Cu(I)} - \text{S}_2\text{O}_3$ και διατηρείται υψηλό το δυναμικό του διαλύματος. Επιπλέον το ασβέστιο σταθεροποιεί το σύμπλοκο $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (ads/aq) που σχηματίζεται στην ανοδική αντίδραση πριν από τον σχηματισμό του συμπλόκου $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ [37].

Η συσχέτιση μεταξύ των θειοθειικών ιόντων και του δισθενούς κατιόντος Ca^{2+} για τον σχηματισμό ζευγών ιόντων είναι πιθανώς ισχυρότερη από αυτή μεταξύ των θειοθειικών ιόντων και των μονοσθενών κατιόντων (K^+ , Na^+ , NH_4^+), καθώς τα σύμπλοκα δισθενών κατιόντων – θειοθειικών έχουν υψηλότερες σταθερές ισορροπίας από τα μονοσθενή κατιόντα. [40]

Οι Zhang et al. [56] μελέτησαν τις παραμέτρους που επηράζουν την εκχύλιση του χρυσού με θειοθειικά, χωρίς την παρουσία αμμωνίας, χρησιμοποιώντας την τεχνική ηλεκτροχημικού περιστρεφόμενου δίσκου. Επιβεβαίωσαν την θετική επίδραση του Cu(II) και την καλύτερη απόδοση του άλατος θειικού ασβεστίου σε σύγκριση με το άλας Na. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η παρουσία ενός θειούχου ορυκτού διευκολύνει την οξείδωση του χρυσού. Σε μια επόμενη σειρά δοκιμών, οι ερευνητές εξέτασαν την αποδοτικότητα της εκχύλισης με το σύστημα οξυγόνο-θειοθειικό ασβέστιο και χαλκός ($\text{O}_2\text{-CaTS-Cu}$), σε διαφορετικούς τύπους υλικών (Πίνακας 3.2). Η επεξεργασία εφαρμόστηκε σε οξειδωμένο μετάλλευμα, σε συμπυκνώματα Cu-Au και σε συμπυκνώματα σιδηροπυρίτη. Οι ανακτήσεις χρυσού συγκρίθηκαν με τα

αποτελέσματα της εκχύλισης με κυάνιο. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2 στα περισσότερα μεταλλεύματα η επεξεργασία με NaCN ήταν αποδοτικότερη, με ποσοστά εκχύλισης 90-98%. Μόνον σε ένα συμπύκνωμα Cu-Au, η εκχύλιση με NaCN ήταν 63%, ενώ με τα θειοθειικά έφτασε το 77%. Σε όλα τα άλλα υλικά, η εκχύλιση του χρυσού με το σύστημα O₂-CaTS-Cu κυμάνθηκε από 30 μέχρι 52%.

Πίνακας 3.2: Σύγκριση συστήματος Οξυγόνο– Θειοθειικό Ασβέστιο-Χαλκός-Cu (O₂-CaTS-Cu) με το NaCN για διάφορα μεταλλεύματα-συμπυκνώματα (0.3 mol/L CaS₂O₃, pH 10, 48h)

Δείγμα	Au grade (g/t)	T °C	Air/O ₂	[Cu] (mM)	Εκχυλιστικό	Ανάκτηση Au %	Τελικός [Cu] (mM)	% [S ₂ O ₃] καταναλώση
Oxidized ore P₁₀₀₋₉₀ μm	4.4	25	Air	-	NaCN	95	-	-
		40	Air	2	0.3 mol/L CaS ₂ O ₃	9.2	-	16.7
		50	O ₂	2		30.1	1.7	19.7
		50	O ₂	10		35.1	3.9	51.0
Cu-Au flotation conc P₈₀₋₆₀ μm	7.7	50	Air	-	50 kg/t NaCN	63	-	-
		40	Air	2	0.3 mol/L CaS ₂ O ₃	58.1	-	52.7
		50	O ₂	2		71.4*	10.2*	77.7*
Cu-Au flotation conc	15	25	O ₂		241 kg/t NaCN	98	-	-
		50	O ₂	2	0.3 mol/L CaS ₂ O ₃	74	35.8	61.0
Pyrite conc. P₈₀₋₁₀ μm	45				Intensive NaCN	90	-	-
P₈₀ -26μm		40	Air	2	0.3 mol/L CaS ₂ O ₃	41.5	-	68.7
		50	O ₂	2		50.9	0.52	98.3
		50	O ₂	10		48.4	1.1	66.7
		50	O ₂	2		52.4	2.4	51.0

*At 24h (Zhang et al., 2014)

Το σύστημα O₂-CaTS-Cu μελετήθηκε εκτενώς από την Barrick Gold Corporation για την επεξεργασία των διπλά δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων του μεταλλείου Goldstrick στην Νεβάδα (ΗΠΑ). Δεν έχουν δημοσιευθεί λεπτομέρειες της σχετικής έρευνας. Ωστόσο, ορισμένα αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί από τον Choi (2013). Αφορούν δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο στερεό υπόλειμμα της οξειδωσης υπό πίεση του μεταλλευματος χρησιμοποιώντας 0.03 mol/L θειοθειικό ασβέστιο και 0.8 mmol/L Cu(II), σε τιμή pH 8 και θερμοκρασία περίπου 50 °C [58]. Για να

επιτευχθούν υψηλές ανακτήσεις χρυσού της τάξης του 80%, απαιτούνταν η προσθήκη ρητίνης, διαφορετικά οι ανακτήσεις χρυσού ήταν περίπου 40% λόγω της προσρόφησης του χρυσού στην επιφάνεια των στερεών. Η διαδικασία βρέθηκε να είναι αποδοτικότερη σε pH=8, τιμή χαμηλότερη από αυτή της συμβατικής εκχύλισης με θειοθειικό – αμμωνιακό σύστημα εκχύλισης. Αναφέρεται ότι η εκχύλιση σε υψηλότερη τιμή pH οδηγούσε σε μειωμένη ανάκτηση χρυσού, λόγω της αντίδρασης του θειοθειικού με τα υδροξύλια και τον σχηματισμό θεικών, τα οποία παρουσία ασβεστίου ευνοούν το σχηματισμό γύψου και την καταβύθιση στους κόκκους του μεταλλεύματος.

Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε από την Barrick Gold για εφαρμογή πλήρους κλίμακας και αποτέλεσε την πρώτη βιομηχανικής κλίμακας εφαρμογή ενός εναλλακτικού μη κυανιούχου αντιδραστηρίου για την εκχύλιση του χρυσού. Περισσότερες λεπτομέρειες παρουσιάζονται στην συνέχεια.

3.4 Βιομηχανική εφαρμογή εκχύλισης χρυσού με θειοθειικό ασβέστιο στο μεταλλείο Goldstrick της Barrick Gold

Το μεταλλείο της Goldstrike, στην βόρεια Νεβάδα των ΗΠΑ, ξεκίνησε το 1970 με την επεξεργασία οξειδωμένων μεταλλευμάτων εφαρμόζοντας εκχύλιση σε σωρό. Όταν αγοράστηκε από την Barrick το 1987, άρχισε η επεξεργασία *«θειούχων δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων»*, ενώ από το 1999 ξεκίνησε η επεξεργασία *«διπλά δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων»*.

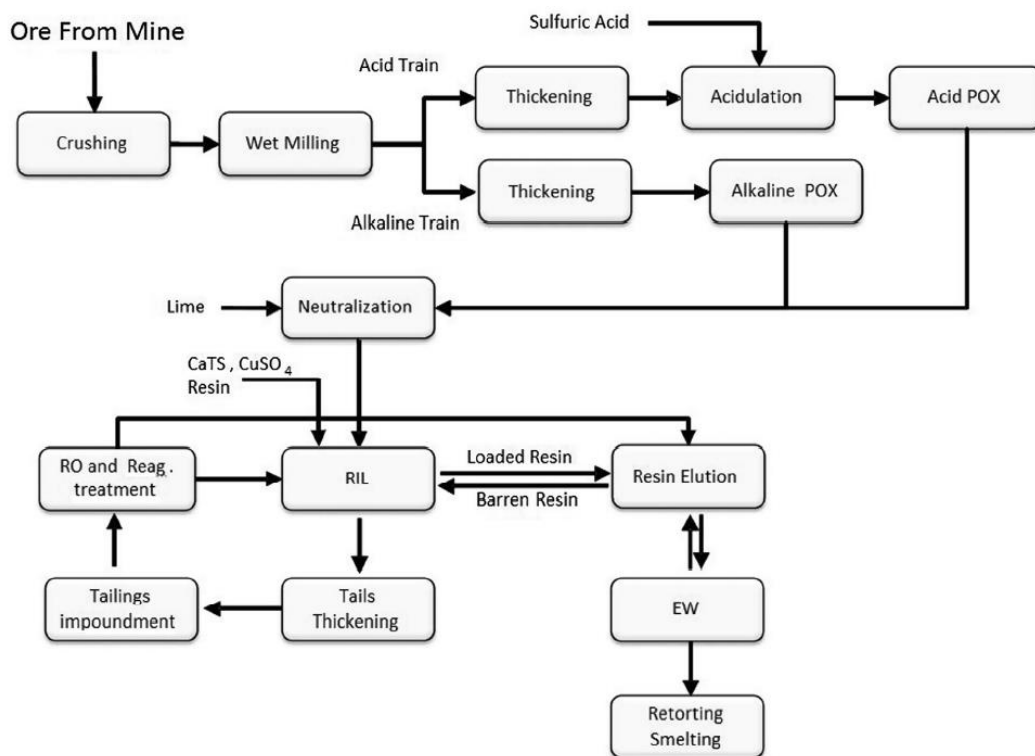
Ο όρος *«δυσκατέργαστο μέταλλευμα»* χρησιμοποιείται για να περιγράψει χρυσοφόρα μεταλλεύματα στα οποία η παραδοσιακή κύνωση δεν είναι αποτελεσματική για την εκχύλιση του χρυσού. Ο συνηθέστερος τύπος δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων είναι τα *θειούχα μεταλλεύματα* στα οποία ο χρυσός βρίσκεται εγκλωβισμένος σε υπομικροσκοπική μορφή συνήθως μέσα στους κόκκους των ορυκτών αρσενοπυρίτη και πυρίτη. Αυτής της κατηγορίας είναι και το χρυσοφόρο μέταλλευμα της Ολυμπιάδας. Σε αυτά τα μεταλλεύματα πρέπει να προηγηθεί η οξείδωση των θειούχων ορυκτών για να αποδεσμευθεί ο χρυσός. Η οξείδωση πραγματοποιείται συνήθως με τις τεχνολογίες της οξείδωσης υπό πίεση, της βιοεκχύλισης ή της οξειδωτικής φρύξης. Στην συνέχεια εφαρμόζεται κύνωση στα στερεά προϊόντα της οξειδωτικής προκατεργασίας. Ο δεύτερος τύπος δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων είναι αυτά που περιέχουν άνθρακα σε στοιχειακή μορφή ή σε οργανική ύλη και ο

χρυσός βρίσκεται προσροφημένος πάνω στον άνθρακα. Κατά την κυάνωση ο χρυσός μεταφέρεται αρχικά στο διάλυμα, αλλά ο άνθρακας προκαλεί ανάγωγή και επανακαταβύθιση του διαλυτοποιημένου χρυσού (φαινόμενο preg-robbing). Σε αυτή την κατηγορία δυσκατέργαστων η προκατεργασία έχει σαν στόχο την οξείδωση του άνθρακα και γίνεται συνήθως με φρύξη. Η οξείδωση υπό πίεση και η βακτηριακή οξείδωση δεν έχουν επίδραση στον άνθρακα.

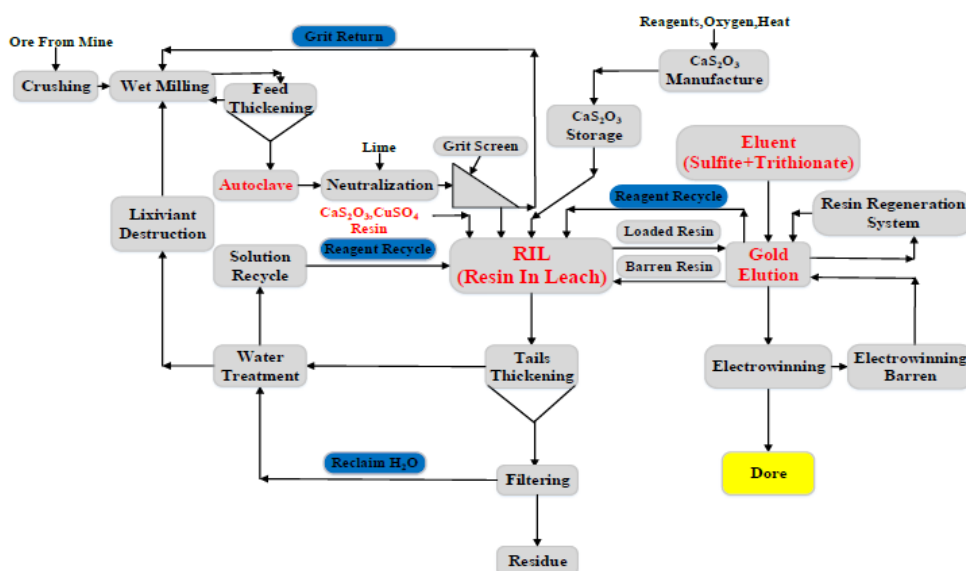
Μεταλλεύματα στα οποία ο χρυσός βρίσκεται εγκλωβισμένος στα θειούχα και ταυτόχρονα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό και στοιχειακό άνθρακα ονομάζονται *διπλά δυσκατέργαστα μεταλλεύματα*. Στα μεταλλεύματα αυτά μπορεί να εφαρμοσθεί προκατεργασία φρύξης με την οποία επιτυγχάνεται οξείδωση τόσο των θειούχων, όσο και του άνθρακα. Όταν όμως στο μέταλλευμα περιλαμβάνονται πτητικά στοιχεία όπως As ή Hg, η φρύξη αποφεύγεται λόγω της δυσκολίας διαχείρισης των αερίων. Η τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί από την Barrick για να αποφευχθεί η φρύξη περιλαμβάνει οξείδωση υπό πίεση για την διάσπαση των θειούχων ορυκτών και επεξεργασία του στερεού υπολείμματος με θειοθειικά για την εκχύλιση του χρυσού. Τα σύμπλοκα χρυσού-θειοθειικών δεν επηρεάζονται από την παρουσία του άνθρακα που έχει παραμείνει στο στερεό υπόλειμμα.

Τα κύρια στάδια της βιομηχανικής εφαρμογής που ανέπτυξε η Barrick Gold Corporation φαίνονται στα διάγραμμα ροής που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.5 και 3.6 [51]. Για το στάδιο της οξειδωτικής προκατεργασίας χρησιμοποιούνται δύο παράλληλες γραμμές οξείδωσης υπό πίεση, η μία σε όξινες συνθήκες και η άλλη σε αλκαλικές (Σχ. 3.5). Με την ανάμιξη των δύο ρευμάτων επιτυγχάνεται μερική εξουδετέρωση της οξύτητας που παράγεται από την οξείδωση των θειούχων και εξοικονόμηση της ασβέστου που απαιτείται για την ρύθμιση του pH πριν από το στάδιο της εκχύλισης του χρυσού. Η εκχύλιση γίνεται με χρήση θειοθειικού άλατος ασβεστίου (Σχ. 3.6). Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, η χρήση του άλατος ασβεστίου έναντι θειοθειικού αμμωνίου ή νατρίου έχει σημαντικό όφελος στην κινητική της εξαγωγής του χρυσού.

Το 2014 το κύκλωμα εκχύλισης θειοθειικών μπήκε σε παραγωγή πλήρους κλίμακας με αποτέλεσμα το μεταλλείο Goldstrike της Barrick Gold να θεωρηθεί το μεγαλύτερης κλίμακας εργοστάσιο που κάνει χρήση εναλλακτικών αντιδραστηρίων χωρίς την παρουσία αμμωνίας [59].



Σχήμα 3.5: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της εγκατάστασης επεξεργασίας διπλά δυσκατέργαστου μεταλλεύματος στην Barrick Goldstrike, με προκατεργασία οξείδωσης υπό πίεση και εκχύλισης με θειοθειικό ασβέστιο [51]



Σχήμα 3.6: Λεπτομέρειες του κυκλώματος εκχύλισης-ανάκτησης του χρυσού με θειοθειικό ασβέστιο από την Barrick Gold Corporation [51]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4 : Πειραματική Διαδικασία

4.1 Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σαν στόχο την αξιολόγηση της ανάκτησης χρυσού από το στερεό υπόλειμμα της οξειδωσης υπό πίεση (POX) θειούχων χρυσοφόρων συμπυκνωμάτων χρησιμοποιώντας τα θειοθειικά ως εναλλακτικά μη κυανιούχα αντιδραστήρια.

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν να προσδιορισθούν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης χρυσού από το οξειδωμένο υπόλειμμα. Εξετάσθηκαν η επίδραση της αναλογίας ανάμιξης στερεού-υγρού (S/L), της θερμοκρασίας (T), της αρχικής τιμής pH, της αρχικής συγκέντρωσης θειοθεικών. Εξετάσθηκε επίσης η αποτελεσματικότητα της παρουσίας ανιοντικής ιοντοανταλλακτικής ρητίνης στον πολφό κατά την διαδικασία της εκχύλισης του Au (Resin in Leach). Τέλος πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές αναφοράς με τη χρήση κυανίου για την εκχύλιση Au από το οξειδωμένο στερεό υπόλειμμα και από το ως έχει χρυσοφόρο συμπύκνωμα.

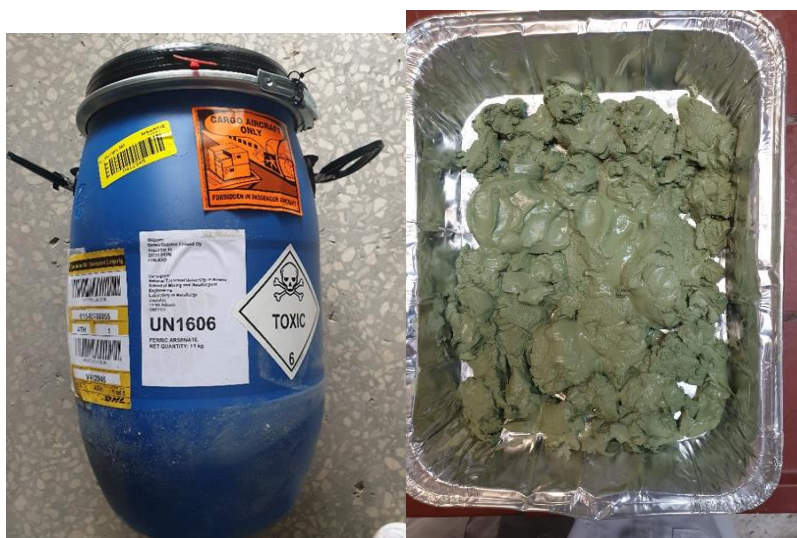
Κεφάλαιο 5 : Υλικά & Μέθοδοι

5.1 Υλικά

5.1.1 Υπόλειμμα οξείδωσης υπό πίεση (Pressure Oxidation Residue, POX)

Το υπόλειμμα οξείδωσης υπό πίεση του συμπυκνώματος χρυσού (POX) παραχωρήθηκε από την Metso Outotec (Haanpää 2022).

Το οξειδωμένο υλικό παραδόθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) σε ένα βαρέλι. Το POX παραλήφθηκε σε δύο σακούλες που περιείχαν 5,3 kg και 5,7 kg αντίστοιχα. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία (42,62%), το POX τοποθετήθηκε σε ξηραντήριο στους 100°C για 24 ώρες για να αφαιρεθεί όλη η υγρασία που περιείχε. Το αποξηραμένο πλέον POX λειοτριβήθηκε και ομογενοποιήθηκε πριν χρησιμοποιηθεί στις δοκιμές εκχύλισης.



Σχήμα 5.1 : Υλικό POX όπως παρελήφθη

Το POX εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων Χ. Η ανάλυση διεξήχθη χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο Rigaku Miniflex 600 benchtop diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan), με ακτινοβολία CuKα ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το λογισμικό Crystallographica Search-Match (CSM Version 3.0.1.1).

5.1.2 Αντιδραστήρια

Κατά την διάρκεια των δοκιμών εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα χημικά αντιδραστήρια :

- Θειοθειικό ασβέστιο, διάλυμα 30-50% σε νερό (Thermoscientific, Βέλγιο)
- Πενταένυδρος θειικός χαλκός (ChemLab, Βέλγιο)
- Υδροξείδιο του ασβεστίου >95% (ChemLab, Βέλγιο)

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης θειοθειικού ασβεστίου (CaTS) περιλάμβαναν τις ακόλουθες χημικές ουσίες :

- Θειοθειικό νάτριο πενταένυδρο >99% (Alfa Aesar, Γερμανία)
- Άμυλο starch (ChemLab, Βέλγιο)
- Ιωδικό κάλιο για ανάλυση (Sigma Aldrich, Καναδάς)
- Ιωδιούχο κάλιο για ανάλυση (Merck, Germany)

Μερικά πειράματα εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν παρουσία ρητίνης (ρητίνη κατά την εκχύλιση). Ο τύπος ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε ήταν Puromet MTA5011 και ένα δείγμα 500 γραμμάρια παραχωρήθηκε δωρεάν από την εταιρεία Purolite.

Τέλος, για τις δύο δοκιμές αναφοράς χρησιμοποιήθηκε κυανιούχο νάτριο >98% (Thermoscientific, Γερμανία).

5.2 Πειράματα εκχύλισης χρυσού

5.2.1 Προετοιμασία πολφού

Το pH του στερεού υπολείμματος προσδιορίστηκε με την μέθοδο EPA 9045D και βρέθηκε να είναι όξινο, ίσο με 2,61. Αυτό οφείλεται στη παρσγωγή θειικού οξέος κατά την οξείδωση υπό πίεση των θειούχων ορυκτών του συμπυκνώματος. Το θειοθειικό ασβέστιο είναι σταθερό σε τιμές pH μεγαλύτερες του 7. Για αυτό είναι σημαντικό να εξουδετερωθεί αρχικά η εγγενής οξύτητα του POX πριν από την προσθήκη του διαλύματος θειοθειικού ασβεστίου (CaTS) στον πολφό.

Η εξουδετέρωση της οξύτητας του POX επετεύχθει προσθέτοντας στάγδην διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1% w/v (το υπερκείμενο εναιώρημα) σε ένα πολφό που περιείχε 20 g POX και 50 mL απιονισμένου νερού (DW). Το αρχικό pH ήταν ίσο με 2,7 και αυξήθηκε σε τιμές pH ίσες με 7, 8.5 και 10 αντίστοιχα ανάλογα με τη δοκιμή εκχύλισης.

Μετά από τη ρύθμιση του pH, 10 mL πυκνού διαλύματος CaTS (με συγκέντρωση 0,5M, 1M, 1,5M) και 1 ml θειικού χαλκού CuSO_4 80 mM προστέθηκαν στον πολφό.

Οι δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες των 250 mL υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες με διάρκεια 2, 6 και 24 ωρών. Οι πειραματικές συνθήκες συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 5.1: Οι πειραματικές συνθήκες των δοκιμών εκχύλισης

No	S/L, %	T, °C	pH	S ₂ O ₃ , M	Άλλο
1	20	40	7	0.1	Εις διπλούν
2	20	40	8.5	0.1	
3	20	40	10	0.1	
4	20	40	7	0.05	
5	20	40	7	0.15	
6	20	30	7	0.1	
7	20	50	7	0.1	
8	10	40	7	0.1	
9	30	40	7	0.1	
10	20	40	7	0.1	Ρητίνη (100 g/L)

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του θειοθειικού ασβεστίου, του pH, της θερμοκρασίας και της αναλογίας στερεού/υγρού S/L στην εκχύλιση Au από POX διερευνήθηκαν με την υλοποίηση τεσσάρων ομάδων δοκιμών.

Στο πρώτη σειρά δοκιμών αξιολογήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης θειοθειικού ασβεστίου στην ανάκτηση χρυσού. Μελετήθηκαν τρεις αρχικές συγκεντρώσεις θειοθειικού ασβεστίου (0,05, 0,1, 0,15 M). Οι υπόλοιπες παράμετροι εκχύλισης παρέμειναν σταθερές, δηλαδή η αναλογία S/L ήταν ίση με 20%, το pH του πολφού ήταν ίσο με 7 και οι δοκιμές εκχύλισης έγιναν σε θερμοκρασία ίση με 40°C.

Στη δεύτερη σειρά δοκιμών εκχύλισης διερευνήθηκε η επίδραση του pH μεταβάλλοντας το αρχικό pH του πολφού σε τιμές ίσες με 7, 8,5 και 10. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας στάγδην διάλυμα Ca(OH)₂ με συγκέντρωση 1% w/v. Οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν σταθερές, δηλαδή η αρχική συγκέντρωση CaTS ήταν ίση με 0,1M, η αναλογία ανάμιξης S/L ήταν ίση με 20% και η θερμοκρασία εκχύλισης 40°C.

Το τρίτο σετ δοκιμών διεξήχθη για να αξιολογηθεί η επίδραση του λόγου ανάμιξης S/L. Εξετάσθηκαν τρία επίπεδα ανάμιξης στερεού υγρού 10, 20 και 30% αντίστοιχα. Όλες οι άλλες συνθήκες παρέμειναν σταθερές.

Η τελευταία σειρά πειραμάτων στόχευε στην μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ανάκτηση χρυσού. Εφαρμόσθηκαν τρεις θερμοκρασίες (30, 40 και 50°C) ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν σταθερές (pH πολφού ίσο με 7, αρχική συγκέντρωση θειοθειικού ασβεστίου 0,1 M και αναλογία S/L ίση με 20%).

Η δοκιμή με προσθήκη ρητίνης (resin in leach) πραγματοποιήθηκε σε σταθερές πειραματικές συνθήκες με ανάμιξη 10 g ρητίνης Puromet MTA5011 με 20 g POX σε διάλυμα CaTS με συγκέντρωση 0,1 M, σε θερμοκρασία 40°C και σε pH ίσο με 7.

Ορισμένες δοκιμές παρτίδας (batch tests) πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν για να αξιολογηθεί η επαναληψιμότητα των δοκιμών εκχύλισης. Οι κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε επωαστήρα (incubator), διατηρώντας σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και εφαρμόζοντας ανάδευση 250 rpm. Μετά το τέλος της προκαθορισμένης διάρκειας εκχύλισης (2, 6 και 24 ωρών), οι αναδευόμενες φιάλες απομακρύνθηκαν από τον επωαστήρα και τα στερεά διαχωρίστηκαν από το διάλυμα εκχύλισης με διήθηση κενού.



Σχήμα 5.2 : Προετοιμασία πολφού στο εργαστήριο

5.3 Δοκιμές αναφοράς με την χρήση NaCN

Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα αναφοράς εφαρμόζοντας εκχύλιση με κυάνιο στο χρυσοφόρο συμπύκνωμα πυρίτη-αρσενοπυρίτη και στο υπόλειμμα POX. Οι πειραματικές συνθήκες περιλάμβαναν ανάμιξη των στερεών με NaCN σε συγκέντρωση 2,1 g/L, σε αναλογία S/L ίση με 20%. Αρχικά το pH του πολφού ρυθμίστηκε σε τιμή ίση με 11 με την προσθήκη διαλύματος Ca(OH)₂. Στην συνέχεια προστέθηκαν στον πολφό, 10 ml πυκνού διαλύματος NaCN 21 g/L και τελικά προστέθηκε απιονισμένο νερό (DW) μέχρι τελικό όγκο ίσο με 100mL.

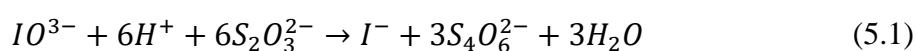
5.4 Ανάλυση

Στο διάλυμα εκχύλισης μετά την διήθηση πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής (ORP) και διαλελυμένου οξυγόνου (DO). Το pH του διαλύματος εκχύλισης μετρήθηκε με την χρήση της συσκευής Metrohm 827 pH Lab, το διαλελυμένο οξυγόνο αναλύθηκε με οξύμετρο (OXI 196, WTW) και το ORP προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας το πολύμετρο Hach HQ40d. Ένα μέρος του διαλύματος κρατήθηκε για ανάλυση των μετάλλων (Cu, Fe, As, Zn, Pb, Si, Mn), η οποία πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS). Η τελική συγκέντρωση του θειοθειικού ασβεστίου στο διάλυμα εκχύλισης προσδιορίστηκε με ιωδομετρική τιτλοδότηση, η οποία περιγράφεται στην ενότητα 5.4.1.

Τα στερεά υπολείμματα εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν στο ξηραντήριο για 24 ώρες στους 100°C για να ξηραθούν. Τα στερεά αναλύθηκαν για την περιεκτικότητά τους σε χρυσό με την μέθοδο της υγρής όξινης χώνευσης με βασιλικό νερό σε συνδυασμό με εκχύλιση σε διαλύτη (MIBK).

5.4.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης θειοθειικού ασβεστίου με ιωδομετρική τιτλοδότηση

Η συγκέντρωση του θειοθειικού ασβεστίου προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ιωδομετρικής τιτλοδότησης. Η μέθοδος στηρίζεται στην παρακάτω αντίδραση οξειδοαναγωγής:



Η μέτρηση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας σαν τιτλοδότη διάλυμα Na₂S₂O₃ (NaTS) συγκέντρωσης περίπου 0,1 M. Λόγω της αστάθειας των θειοθειικών, το

διάλυμα παρασκευάζεται την ημέρα της δοκιμής και ο τίτλος του υπολογίζεται με ακρίβεια πραγματοποιώντας μια μέτρηση με διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης KIO_3 , με βάση την εξίσωση (5.2):

$$C_{NaTS} = \frac{C_{KIO_3} V_{KIO_3}}{V_{NaTS}/6} \quad (5.2)$$

Για την μέτρηση της συγκέντρωσης του θειοθειικού ασβεστίου ($CaTS$) που χρησιμοποιείται κατά την εκχύλιση ένας όγκος V_{CaTS} προστίθεται αρχικά στο διάλυμα KIO_3 και προκαλεί την μερική αναγωγή των ιωδικών ιόντων. Η παραμένουσα ποσότητα ιωδικών προσδιορίζεται και πάλι μέσω τιτλοδότησης με το $NaTS$. Η συγκέντρωση του θειοθειικού ασβεστίου υπολογίζεται από την εξίσωση 5.3

$$C_{CaTS} = \frac{C_{KIO_3} V_{KIO_3} - C_{NaTS} V_{NaTS}/6}{V_{CaTS}/6} \quad (5.3)$$

Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται στην συνέχεια:

Σε ένα ποτήρι ζέσεως προστίθενται 20 mL διαλύματος KIO_3 (0,01M), 15 mL απιονισμένο νερό, 1 mL διαλύματος KI (1M), 1 mL H_2SO_4 (3M) και 5 mL δείγματος. Το μίγμα αυτό τιτλοδοτείται με διάλυμα $Na_2S_2O_3 \approx 0,1M$ ενώ αναδεύεται συνεχώς μέχρι το χρώμα του διαλύματος να μετατραπεί από έντονο καφέ-μωβ σε ανοιχτό κίτρινο. Στο σημείο αυτό προστίθενται λίγες σταγόνες από το διάλυμα άμυλου 1%, που λειτουργεί ως δείκτης, για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου.



Σχήμα 5.3 : Ανοιχτό κίτρινο χρώμα διαλύματος κατά την τιτλοδότηση



Σχήμα 5.4 : Μετατροπή μπλε διαλύματος σε διαφανές, τέλος τιτλοδότησης

Με την προσθήκη του δείκτη αμύλου το διάλυμα παίρνει ένα μπλε χρώμα. Από το σημείο αυτό και μετά ο τιτλοδότης διοχετεύεται στάγδην. Το τελικό σημείο της ογκομέτρησης εντοπίζεται στην αλλαγή χρώματος από μπλε σε διαφανές.

Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα

6.1 Χαρακτηρισμός υπολείμματος POX

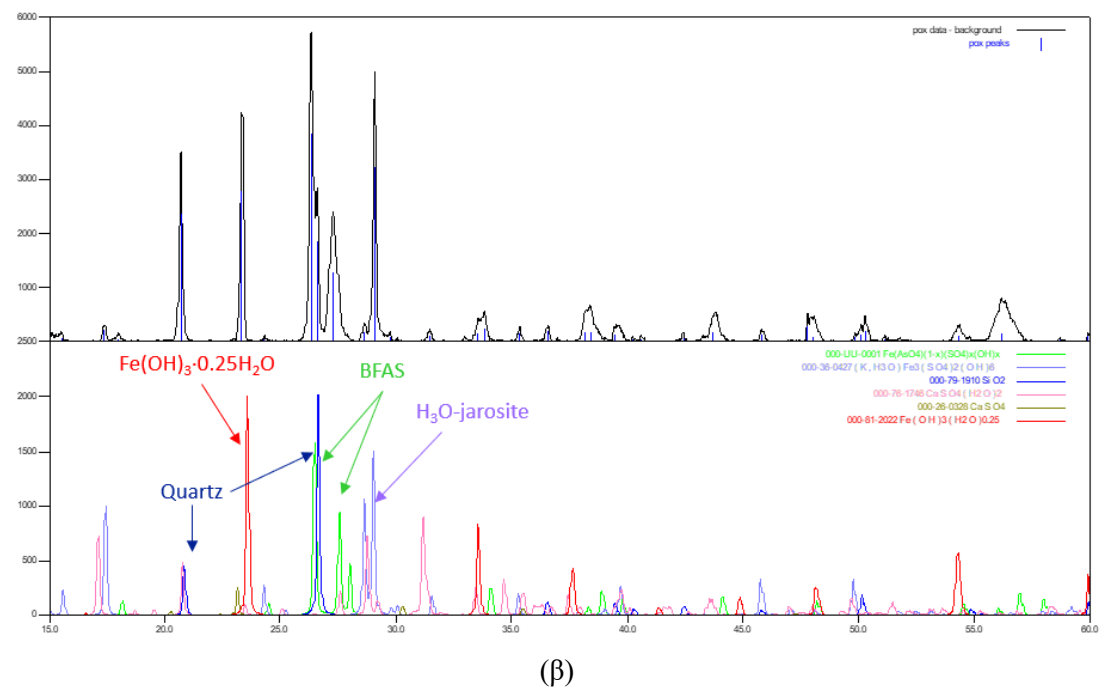
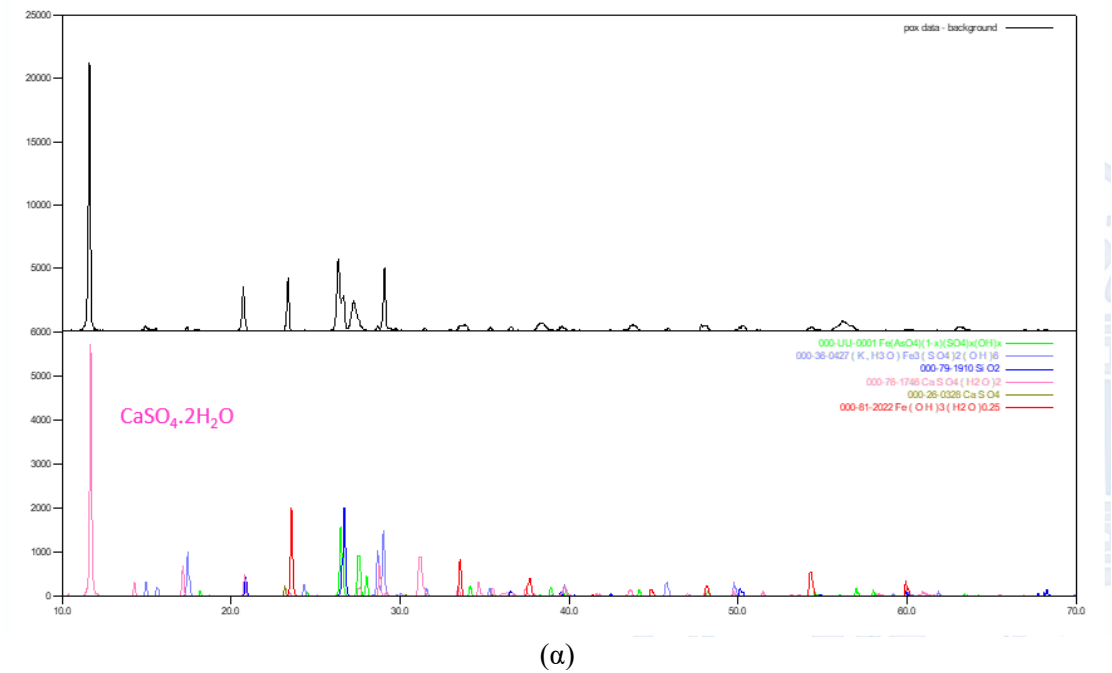
Τα χαρακτηριστικά των δύο παρτίδων POX, όπως παραδόθηκαν στο ΕΜΠ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Με βάση την αναλογία βαρών υπολογίστηκε η σύσταση του μίγματος στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές εκχύλισης. Η περιεκτικότητα του Au προσδιορίστηκε στο ομογενοποιημένο μίγμα από το Εργαστήριο Μεταλλουργίας.

Πίνακας 6.1 : Χαρακτηριστικά του υπολείμματος οξείδωσης υπό πίεση (POX)

		Στερεό 1	Στερεό 2	Μίγμα
Ξηρό βάρος	kg	3.55	3.82	7.37
Στοιχείο				
Fe	%	20.3	20.7	20.5
As	%	14.0	15.7	14.9
S total	%	6.79	5.74	6.25
S(SO ₄)	%	4.90	3.87	4.36
Ca	%	3.33	3.42	3.38
Mg	%	0.102	0.086	0.09
Pb	%	1.56	1.45	1.50
Zn	g/t	0.31	0.42	0.37
Cu	g/t	0.031	0.42	0.23
Cd	g/t	<0.01	<0.01	<0.01
Mn	g/t	0.027	0.034	0.03
Au	g/t			45.4±1.5

Το ακτινοδιάγραμμα XRD του υπολείμματος οξείδωσης υπό πίεση POX παρουσιάζεται στο Σχ. 6.1α. Η πολύ έντονη κορυφή στην γωνία $2\Theta=11.6^\circ$ αποδόθηκε στην γύψο $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Οι άλλες κορυφές φαίνονται ευκρινέστερα στο Σχ. 6.2β. Από τις κρυσταλλικές φάσεις σιδήρου που υπάρχουν στη βάση δεδομένων του Crystallographica εντοπίστηκαν χαρακτηριστικές κορυφές του υδροξειδίου του σιδήρου bernalite $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ και του ζαροσίτη $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Το αρσενικό φαίνεται δεσμευμένο στην κρυσταλλική φάση βασικού αρσενικού θεικού σιδήρου (BFAS) $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x$ (όπου $x=0.4-0.6$). Είναι επίσης πιθανή η παρουσία του χαλαζία (SiO_2 , quartz), αν και η κεντρική χαρακτηριστική του κορυφή

($2\Theta=26.6^\circ$) συμπίπτει με την κεντρική κορυφή του BFAS και η δεύτερη σε ένταση κορυφή ($2\Theta=20.6^\circ$) συμπίπτει με κορυφή της γύψου.



Σχήμα 6.1 : Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας POX

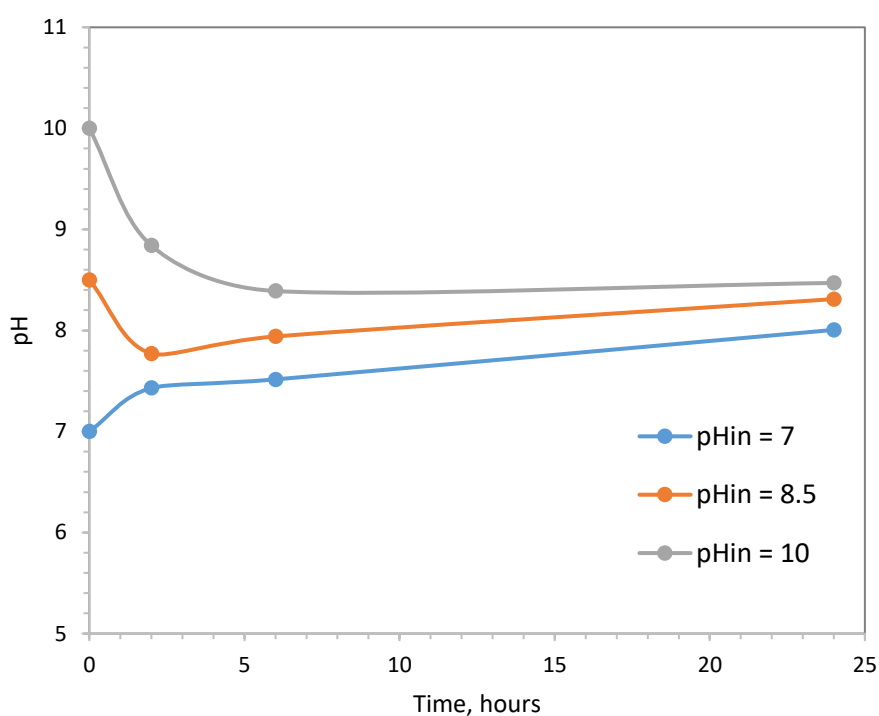
6.2 Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης

6.2.1 Επίδραση του pH

Μεταβολές του pH συναρτήσει του χρόνου

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με ρύθμιση του αρχικού pH σε τρεις διαφορετικές τιμές, 7, 8,5 και 10. Παρατηρήθηκε εντούτοις ότι κατά την διάρκεια των δοκιμών λάμβανε χώρα σημαντική διολίσθηση του pH.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.1 στις δοκιμές με αρχικό pH 7 παρατηρήθηκε διολίσθηση προς υψηλότερες τιμές και στις 24 ώρες έφθασε στην τιμή pH=8. Η αντίστοιχη τάση παρατηρήθηκε σε όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με αρχικό pH 7. Λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των μετρήσεων, υπολογίστηκε ότι στις δοκιμές αυτές η μέση οξύτητα του διαλύματος αντιστοιχούσε σε τιμή pH=7.3.

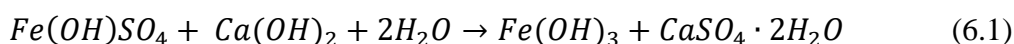


Σχήμα 6.1 : Η εξέλιξη του pH στα πειράματα με διαφορετικές αρχικές τιμές pH (0,1M CaTS, 40°C, S/L = 20%)

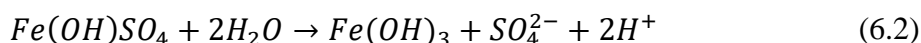
Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με αρχικό pH 8.5 παρατηρήθηκε μικρή μείωση στις 2 ώρες και στην συνέχεια αύξηση προς την τιμή 8.3 στις 24 ώρες. Η εντονότερη μεταβολή παρατηρήθηκε στο αρχικό pH 10, με μείωση του pH προς την τιμή 8.5 στις 24 ώρες.

Τα στερεά που προκύπτουν από την οξειδωτική εκχύλιση των θειούχων ορυκτών έχουν την τάση παραγωγής οξύτητας λόγω των θειικών ιόντων που περιέχονται στην δομή τους. Αυτό μπορεί να εξηγήσει την μείωση του pH στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε αρχικό pH 10. Με την αρχική ρύθμιση του pH είναι πιθανό ότι απομακρύνονται τα προσροφημένα θειικά ιόντα, αλλά στην συνέχεια αρχίζουν να αποδεσμεύονται, με βραδύτερη κινητική SO₄ ενσωματωμένα στην δομή των στερεών.

Οι Strauss et al. [62] μελέτησαν την σταθερότητα του βασικού θειικού σιδήρου, (BFS, Fe(OH)SO₄) και του βασικού αρσενικού θειικού σιδήρου (BFAS, Fe(AsO₄)(1-x)(SO₄)_x(OH)_x), που αποτελούν δύο τυπικά προϊόντα καταβύθισης κατά την οξείδωση σιδηροπυρίτη και αρσενοπυρίτη, στο αλκαλικό pH που απαιτείται για την κυάνωση. Παρατήρησε ότι ο καθαρός βασικός θειικός σίδηρος είναι πολύ ασταθής και διασπάται σχεδόν κατά 100%, σύμφωνα με την αντίδραση 6.1, όταν γίνεται ρύθμιση του pH στην τιμή 11 με προσθήκη Ca(OH)₂.



Όταν η ποσότητα υδρασβέστου δεν είναι αρκετή η τάση αποδέσμευσης των θειικών στο διάλυμα απελευθερώνει υδρογονοκατίοντα (Εξ. 6.2), με συνέπεια την μείωση του pH όπως παρατηρήθηκε στην δοκιμή με αρχικό pH=10.



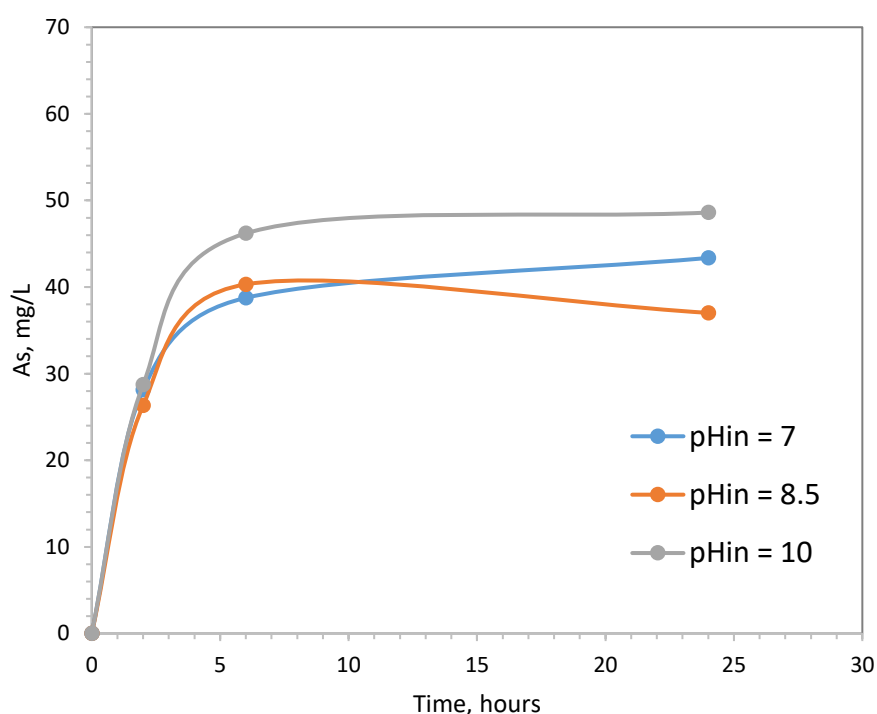
Αντίθετα από ότι αναμένονταν σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό, στα πειράματα με αρχικό pH 7 παρατηρήθηκε αύξηση του pH. Αυτό πιθανά οφείλεται στην παρουσία σωματιδίων Ca(OH)₂ τα οποία παρέμειναν στο στερεό κατά την διαδικασία της αρχικής ρύθμισης. Παρά την προσπάθεια παραλαβής όγκου από το υπερκείμενο διάλυμα του αιωρήματος 1%, δεν μπορεί να αποκλεισθεί η συμπαράσυρση στερεών σωματιδίων τα παρέμειναν αδιάλυτα στο στερεό.

Διαλυτοποίηση αρσενικού συναρτήσει του χρόνου

Σύμφωνα με την εργασία των Strauss et al. [62], αντίθετα από τον BFS, ο βασικός αρσενικός θειικός σίδηρος (BFAS) είναι σταθερός όταν το As είναι πάνω από

16.5%, δηλαδή όταν το $(1-x)$ στον μοριακό τύπο της ένωσης BFAS είναι μεγαλύτερο του 0.4.

Η σταθερότητα των αρσενικούχων στερεών επιβεβαιώθηκε και στα πειράματά μας. Οι συγκεντρώσεις As στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό αρχικό pH παρουσιάζονται στο σχήμα 6.2. Μετά από τις 6 ώρες, η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 46 και 49 mg/L στις δοκιμές με αρχικό pH 10, ενώ στις δοκιμές με αρχικό pH 7 και 8.5 κυμαίνεται σε τιμές 37-43 mg/L. Δεδομένου ότι τα στερεά περιέχουν 15% αρσενικό και τα πειράματα γίνονται με 20% πυκνότητα πολφού, υπολογίζεται η διαλυτοποίηση του As είναι της τάξης του 0.12-0.16%

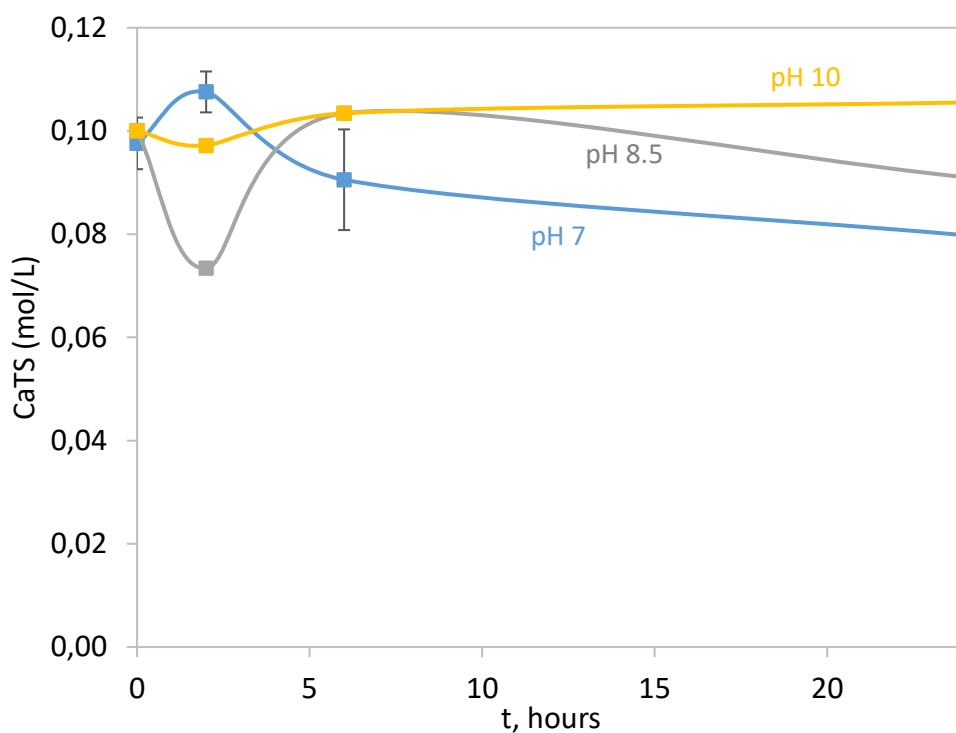


Σχήμα 6.2 : Διαλυτοποίηση του As στα πειράματα με διαφορετικές αρχικές τιμές pH (0,1M CaTS, 40°C, S/L = 20%)

Συγκέντρωση CaTS συναρτήσει του χρόνου

Οι μετρήσεις της συγκέντρωσης των θειοθεικών δίνονται στο Σχήμα 6.3. Οι παρατηρούμενες διακυμάνσεις είναι ενδεικτικές της ευαισθησίας της αναλυτικής μεθόδου και της αστάθειας των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται κατά την

ανάλυση. Από τα αποτελέσματα των 24 ωρών φαίνεται ότι τα θειοθειικά διατηρούνται σταθερά στην δοκιμή με αρχικό pH 10, ενώ εμφανίζεται μια μείωση της τάξης του 10% σε pH 8.5 και 20% σε pH 7.

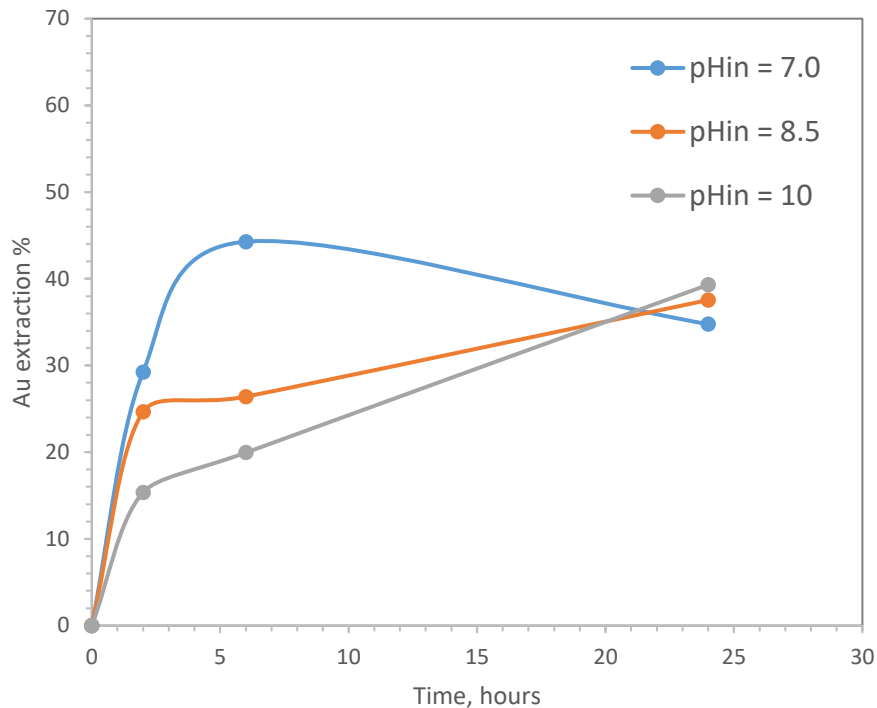


Σχήμα 6.3 : Συγκέντρωση θειοθειικών στα πειράματα με διαφορετικές αρχικές τιμές pH (0,1M CaTS, 40°C, S/L = 20%)

Εκχύλιση του χρυσού

Τα αποτελέσματα της εκχύλισης του χρυσού συναρτήσει του χρόνου στις δοκιμές με διαφορετικές αρχικές τιμές pH δίνονται στο σχήμα 6.4.

Η υψηλότερη ανάκτηση χρυσού επιτεύχθηκε στις δοκιμές με αρχικό pH = 7,0 και ήταν ίση με 40,6% στις 6 ώρες. Σε υψηλότερες αρχικές τιμές pH, δηλαδή pH = 8,5 και pH = 10, καταγράφηκαν αργές κινητικές εκχύλισης χρυσού.



Σχήμα 6.3 : Εκχύλιση του χρυσού στα πειράματα με διαφορετικές αρχικές τιμές pH (0,1M CaTS, 40°C, S/L = 20%)

Οξειδοαναγωγικό δυναμικό και διαλυμένο οξυγόνο

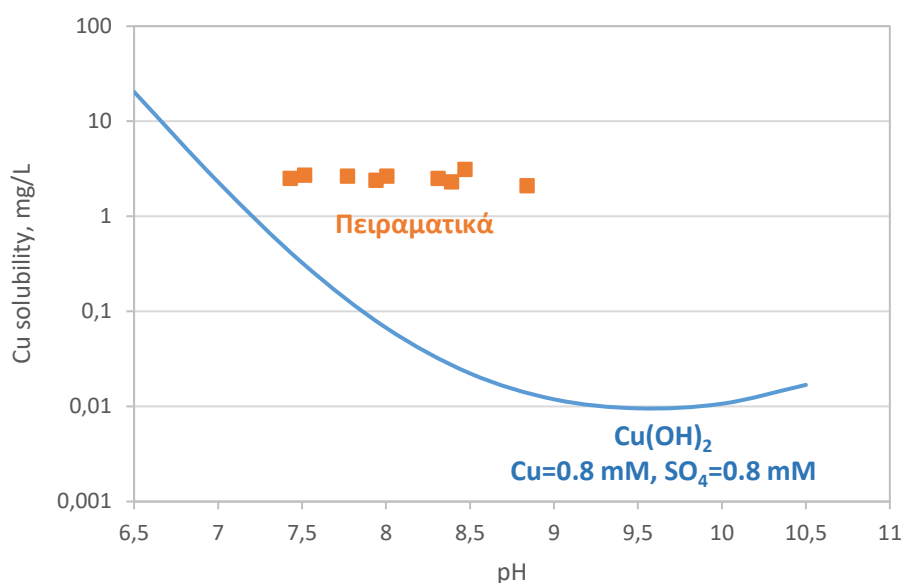
Οι τιμές οξειδοαναγωγικού δυναμικού κυμαίνονταν σε όλες τις δοκιμές μεταξύ 100 και 180 mV (ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl/KCl sat.), και το διαλυμένο οξυγόνο μεταξύ 6 και 9.5 mg/L χωρίς σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Συγκέντρωση Cu

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με προσθήκη 0.8 mM Cu(II), δηλ. 51 mg/L. Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα διαλύματα της εκχύλισης σε όλους τους χρόνους και ανεξαρτήτως των συνθηκών κυμαίνονταν από 2.1-5.1 mg/L. Είναι φανερό ότι στα συγκεκριμένα διαλύματα προκαλείται καταβύθιση του Cu.

Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζεται η θεωρητική διαλυτότητα του Cu(OH)₂ συναρτήσει του pH. Οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση του λογισμικού VMinteq για ένα διάλυμα στο οποίο προστίθεται Cu(II) και SO₄ σε συγκέντρωση 0.8 mM. Η ρύθμιση του pH σε τιμές από 6.5 μέχρι 10.5 θα προκαλούσε θεωρητικά την καταβύθιση Cu(OH)₂ και η

παραμένονσα συγκέντρωση Cu(II) στο διάλυμα θα ήταν χαμηλότερη από αυτή που μετρήθηκε πειραματικά.



Σχήμα 6.4: Θεωρητική διαλυτότητα $\text{Cu}(\text{OH})_2$ συναρτήσει του pH (υπολογισμοί με λογισμικό VMinteq). Συγκριση με πειραματικές τιμές συγκέντρωσης Cu.

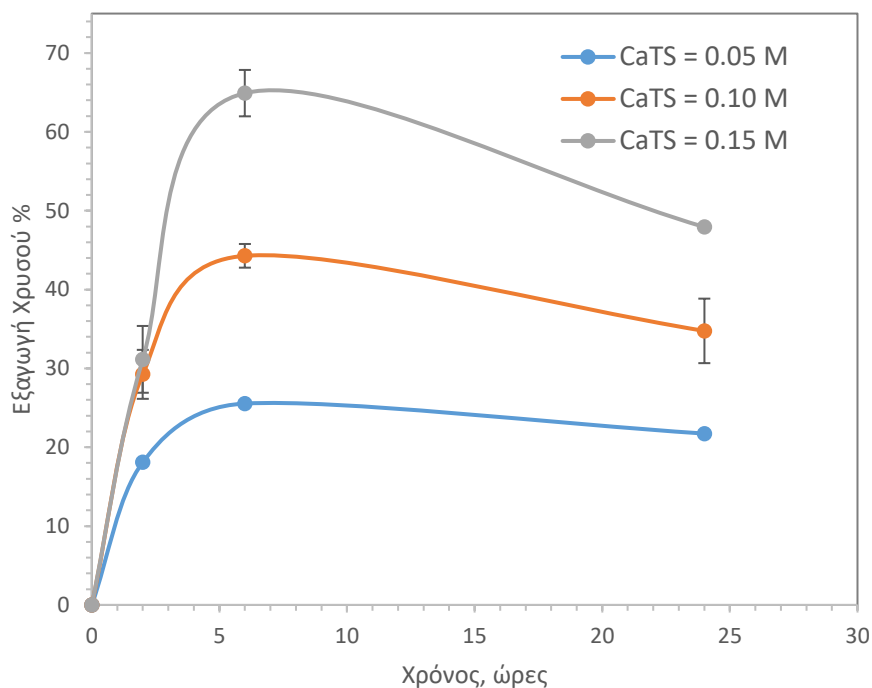
Ο δισθενής χαλκός δεν δημιουργεί σύμπλοκα με τα θειοθειικά ιόντα. Όπως όμως έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές είναι πιθανό μέρος του να ανάγεται σε μονοσθενή Cu(I) και να συγκρατείται στο διάλυμα σε μορφή Cu(I)-TS συμπλόκων.

6.2.2 Επίδραση της συγκέντρωσης CaTS

Εκχύλιση του χρυσού

Η επίδραση της συγκέντρωσης του θειοθειικού ασβεστίου στην εκχύλιση του χρυσού παρουσιάζεται στο σχήμα 6.5. Η υψηλότερη ανάκτηση χρυσού, 65%, επιτεύχθηκε με την χρήση 0,15 M CaTS και για χρόνο εκχύλισης ίσο με 6 ώρες. Στο ίδιο χρόνο εκχύλισης 6 ωρών, η ανάκτηση χρυσού ήταν 25,5% με 0,05 M CaTS και 44,3% με 0,1 M CaTS.

Η ανάκτηση χρυσού ελαττώθηκε όταν ο χρόνος εκχύλισης επιμηκύνθηκε από έξι σε 24 ώρες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα καταβύθισης-προσρόφησης του θειοθειικού συμπλόκου του χρυσού μετά από 6 ώρες εκχύλισης.

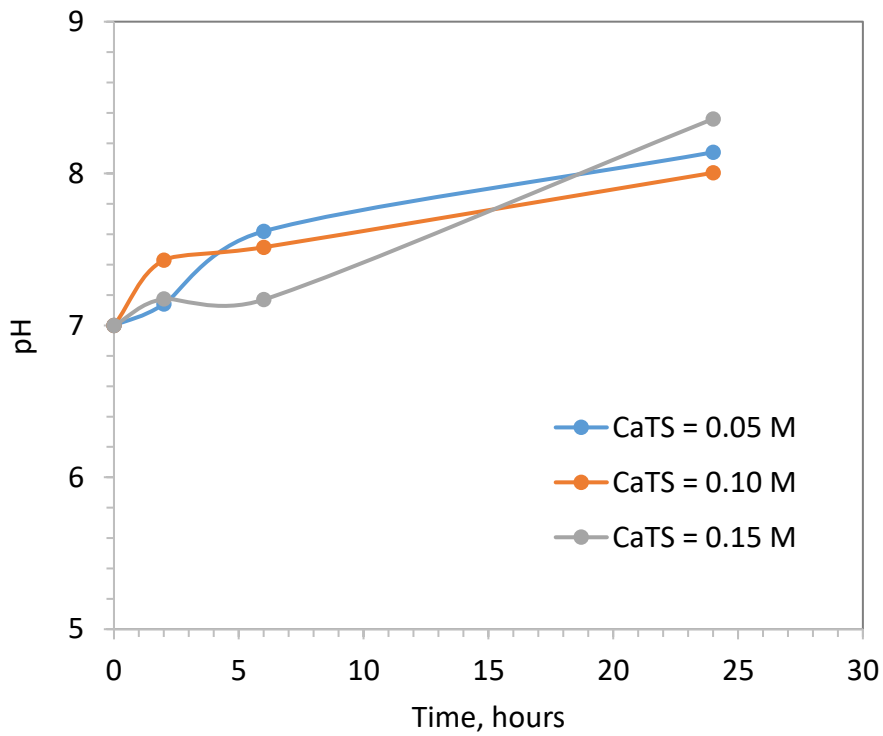


Σχήμα 6.5 : Η επίδραση της συγκέντρωσης CaTS στην εξαγωγή χρυσού ($pH = 7$, $40^{\circ}C$, $S/L = 20\%$)

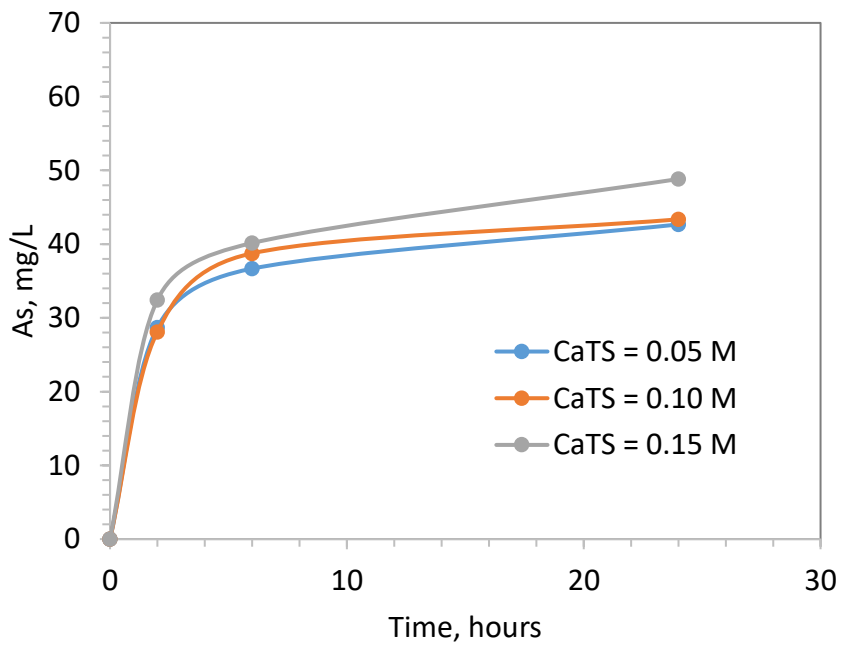
Εξέλιξη του pH και διαλυτοποίηση As

Η εξέλιξη του pH κατά την διάρκεια των δοκιμών εκχύλισης με διαφορετική συγκέντρωση CaTS δίνεται στο σχήμα 6.6. Η τάση είναι παρόμοια και στα τρία επίπεδα συγκέντρωσης, με αύξηση από την αρχική τιμή 7 σε τιμές pH ελαφρώς υψηλότερες από 8 μετά από 24 ώρες εκχύλισης.

Στο σχήμα 6.7 παρουσιάζεται η διαλυτοποίηση του As στις δοκιμές με διαφορετική συγκέντρωση CaTS. Διακρίνεται μια μικρή αύξηση της διαλυτοποίησης του As στην υψηλότερη συγκέντρωση CaTS



Σχήμα 6.6: Η επίδραση της συγκέντρωσης του CaTS στην εξέλιξη του pH (pH = 7, 40°C, S/L = 20%)

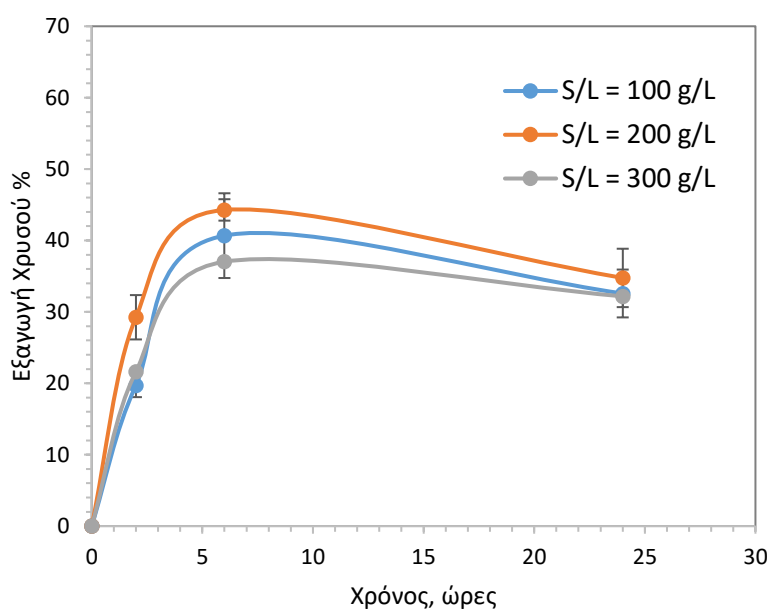


Σχήμα 6.7: Η διαλυτοποίηση του αρσενικού στις δικιμές με διαφορετική συγκέντρωση CaTS (S/L = 20%, 40°C, pH=7, 24h)

6.2.3 Επίδραση του λόγου ανάμιξης στερεού-υγρού

Εκχύλιση του χρυσού

Στο σχήμα 6.8 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου ανάμιξης S/L στην εκχύλιση χρυσού. Όπως παρατηρείται, η αναλογία ανάμιξης S/L δεν επηρεάζει την ανάκτηση χρυσού. Παρατηρείται επίσης σε όλες τις δοκιμές ότι η επιμήκυνση του χρόνου επεξεργασίας πέραν των 6 ωρών έχει αρνητική επίπτωση στην απόδοση της εκχύλισης

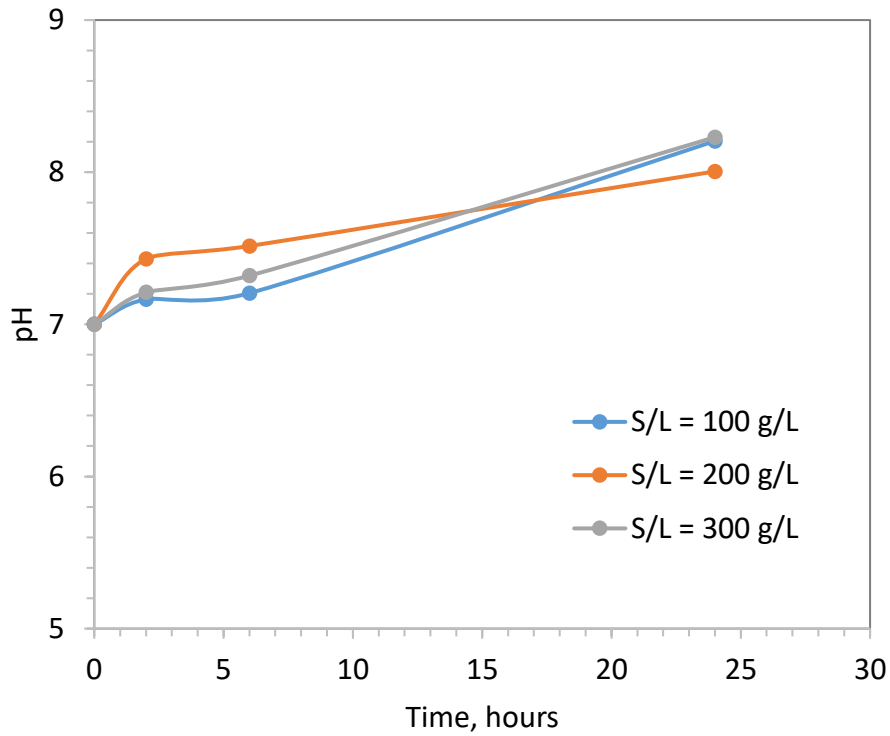


Σχήμα 6.8 : Η επίδραση του λόγου S/L στην εξαγωγή χρυσού (0,1M, pH=7, 40°C)

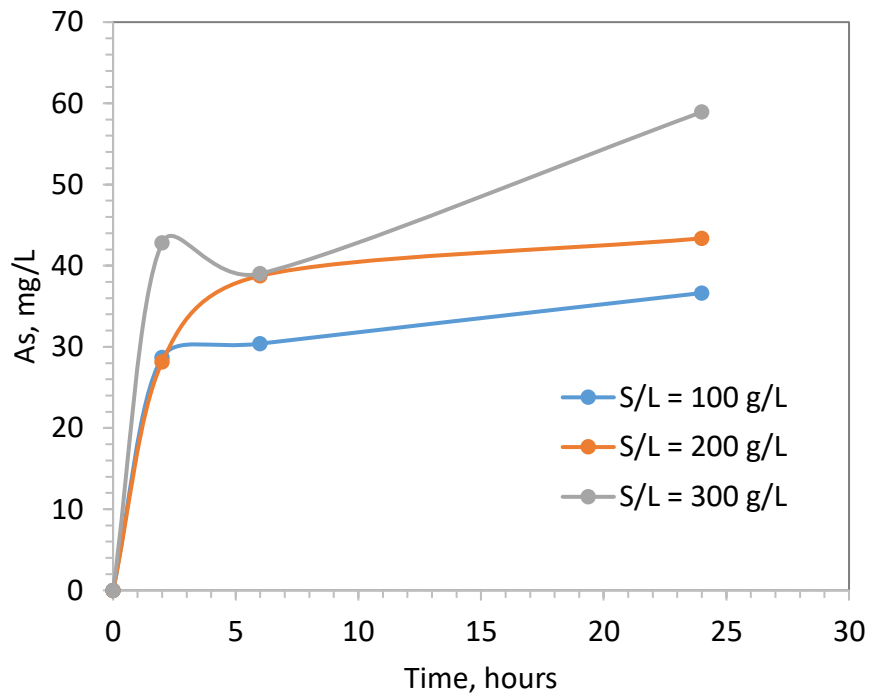
Εξέλιξη του pH και διαλυτοποίηση As

Η εξέλιξη του pH και η διαλυτοποίηση του As παρουσιάζονται στα σχήματα 6.9 και 6.10. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.9, η εξέλιξη του pH δεν επηρεάζεται από τις διαφορετικές αναλογίες ανάμιξης S/L από 100 mg/L έως 300 mg/L.

Η αναλογία ανάμιξης S/L επηρεάζει την διαλυτοποίηση As στα εκχυλίσματα, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.10. Στις 24 h η συγκέντρωση του As στο διάλυμα είναι 36.6, 43.4 και 58.9 mg/L στις δοκιμές με S/L 10, 20 και 30% αντίστοιχα. Βέβαια, ως ποσοστό διαλυτοποίησης του As από το στερεό προς το διάλυμα, η χαμηλότερη αποδέσμευση του As αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη πυκνότητα πολφού, δηλ. 0.13% σε S/L 30%, έναντι 0.24% σε S/L 10%.



Σχήμα 6.9: Η επίδραση του λόγου S/L στην εξέλιξη του pH (pH = 7, 40°C, CaTS = 0.1M)



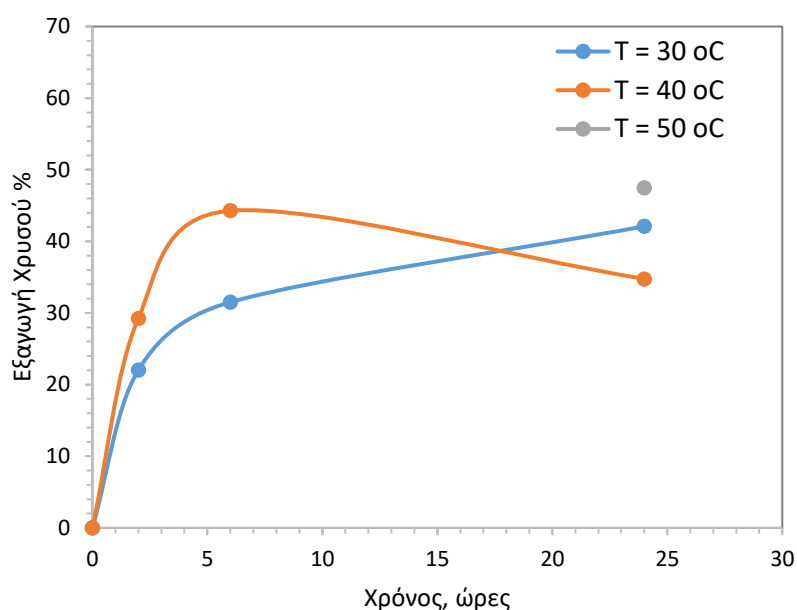
Σχήμα 6.10: Η διαλυτοποίηση του αρσενικού στις δικιμές με διαφορετικό λόγο S/L (S/L = 20%, 40°C, pH=7, CaTS=0.1M)

6.2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας

Εκχύλιση του χρυσού

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην εξαγωγή χρυσού απεικονίζεται στο σχήμα 6.11. Ο ρυθμός εξαγωγής χρυσού στους 30°C εξελίσσεται με βραδύτερο ρυθμό σε σύγκριση με τους 40°C. Ποσοστά εκχύλισης 42-44% επιτυγχάνονται στις 6 ώρες στους 40°C, ενώ απαιτούνται 24 ώρες στους 30°C. Παρατηρείται επίσης ότι στους 30°C η εξέλιξη του φαινομένου εξακολουθεί να είναι ανοδική στις 24 ώρες και δεν έχει εμφανισθεί ακόμη το φαινόμενο της επανακαταβύθισης του χρυσού.

Στους 50°C πραγματοποιήθηκε μόνον η δοκιμή των 24 ωρών. Στην δοκιμή αυτή η εκχύλιση ήταν ίση με 47.5%.

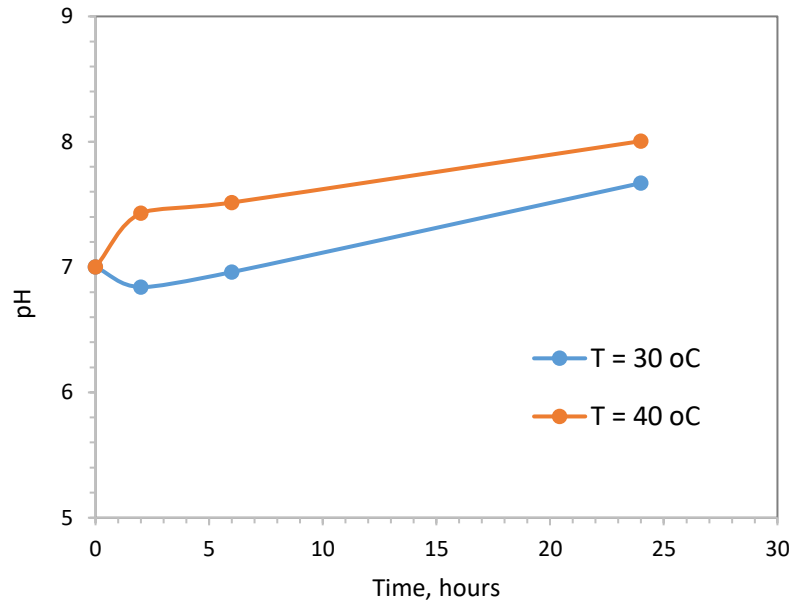


Σχήμα 6.11: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην εξαγωγή χρυσού (0,1M CaTS, pH= 7, S/L = 20%)

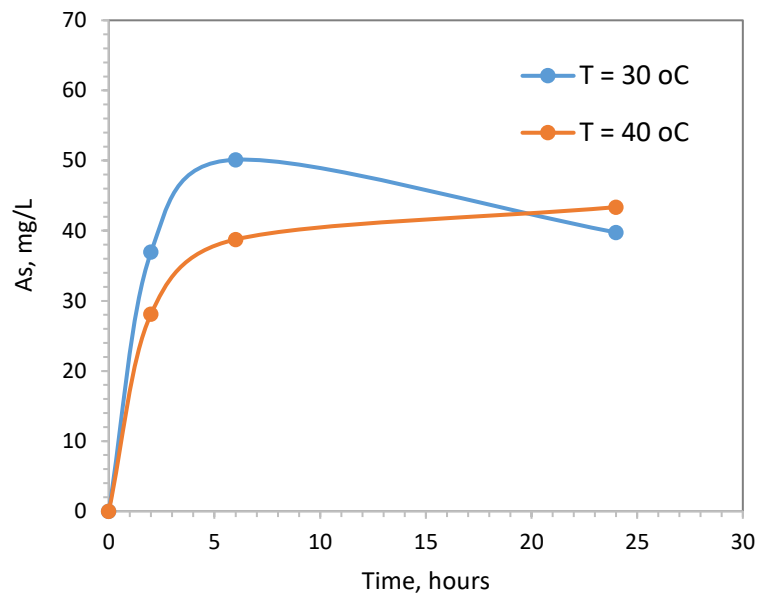
Εξέλιξη του pH και διαλυτοποίηση As

Η εξέλιξη του pH παρουσιάζεται στο σχήμα 6.12. Στη θερμοκρασία 30°C οι τιμές pH κυμάνθηκαν σε λίγο χαμηλότερα επίπεδα 6.8-7.7, σε σύγκριση με τους 40°C. Και πάλι παρατηρήθηκε αυξητική τάση κατά την διάρκεια της δοκιμής

Οι συγκεντρώσεις του As στο διάλυμα ήταν λίγο υψηλότερες τις πρώτες 6 ώρες στην δοκιμή των 30°C και έφθασαν μέχρι τα 50 mg/L. Στις 24 ώρες έπεσαν πάλι στο επίπεδο των 40 mg/L.



Σχήμα 6.12: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην εξέλιξη του pH (pH = 7, S/L=20%, CaTS = 0.1M)

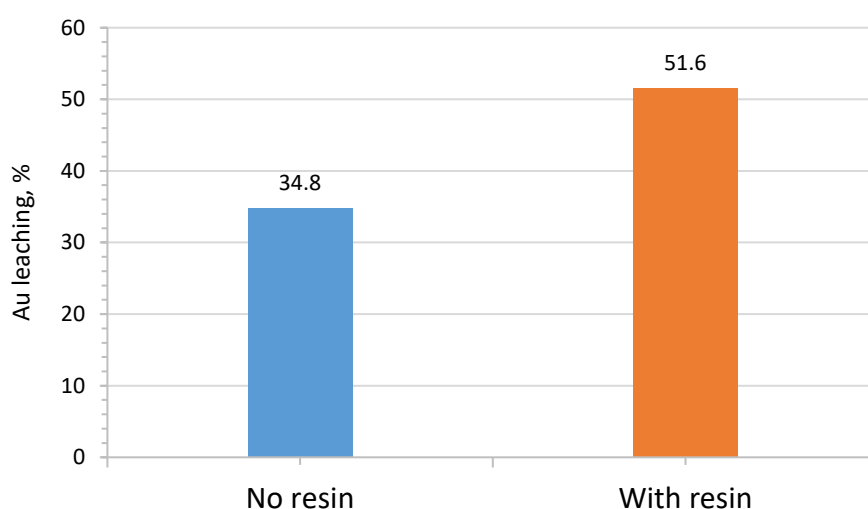


Σχήμα 6.13: Η διαλυτοποίηση του αρσενικού στις δικιμές με διαφορετική θερμοκρασία (S/L = 20%, pH=7, CaTS=0.1M)

6.2.5 Προσθήκη ρητίνης κατά την εκχύλιση

Εκχύλιση χρυσού

Η επίδραση της προσθήκης ρητίνης κατά την εκχύλιση του χρυσού (resin in leach) εξετάστηκε στις συνθήκες $CaTS=0.1M$, $T=40^{\circ}C$, $S/L=20\%$ και για 24 ώρες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.14 με την προσθήκη της ρητίνης βελτιώθηκε σημαντικά η εξαγωγή του χρυσού, από 34.8% σε 51.6%.

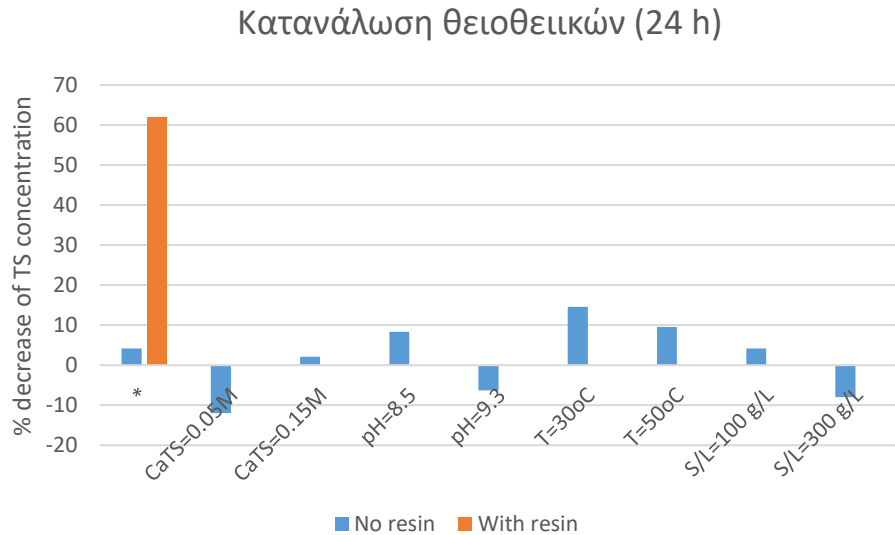


Σχήμα 6.14: Επίδραση προσθήκης της ρητίνης κατά την εκχύλιση του χρυσού ($CaTS=0.1M$, $T=40^{\circ}C$, $S/L=20\%$, $t=24$ ώρες)

Κατανάλωση θειοθεικών

Στο σχήμα 6.15 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα της κατανάλωσης των θειοθεικών σε όλες τις δοκιμές των 24 ωρών. Από τα αποτελέσματα είναι φανερό ότι χωρίς την προσθήκη της ρητίνης η συγκέντρωση των θειοθεικών παραμένει πρακτικά σταθερή σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν.

Η προσθήκη της ρητίνης προκάλεσε μείωση της συγκέντρωσης των θειοθεικών κατά 60% και αυτό αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα της διεργασίας.



Σχήμα 6.14: Συγκριτικά αποτελέσματα κατανάλωσης θειοθεικών σε όλες τις δοκιμές 24 ωρών (Κεντρικές συνθήκες*: $CaTS=0.1\text{ M}$, $pH=7$, $T=40oC$, $S/L=20\%$)

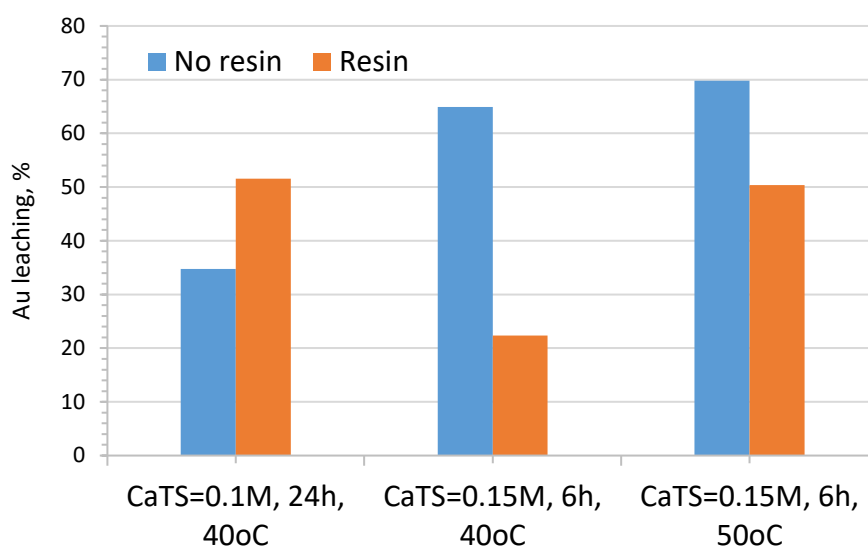
6.2.6 Συμπληρωματικές δοκιμές με προσθήκη ρητίνης

Λόγω των ενθαρρυντικών πρώτων αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την χρήση της ρητίνης όσον αφορά την εκχύλιση του χρυσού πραγματοποιήθηκαν 4 συμπληρωματικές δοκιμές στις βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης του χρυσού με και χωρίς την προσθήκη ρητίνης. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση $CaTS\ 0.15\text{ M}$ και διάρκειας 6 ωρών στα οποία είχε επιτευχθεί η υψηλότερη εκχύλιση χρυσού. Εξετάσθηκαν δύο θερμοκρασίες 40 και $50^{\circ}C$, ενώ διατηρήθηκαν σταθερές η πυκνότητα πολφού $S/L\ 20\%$ και το αρχικό pH . Οι συνθήκες συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα:

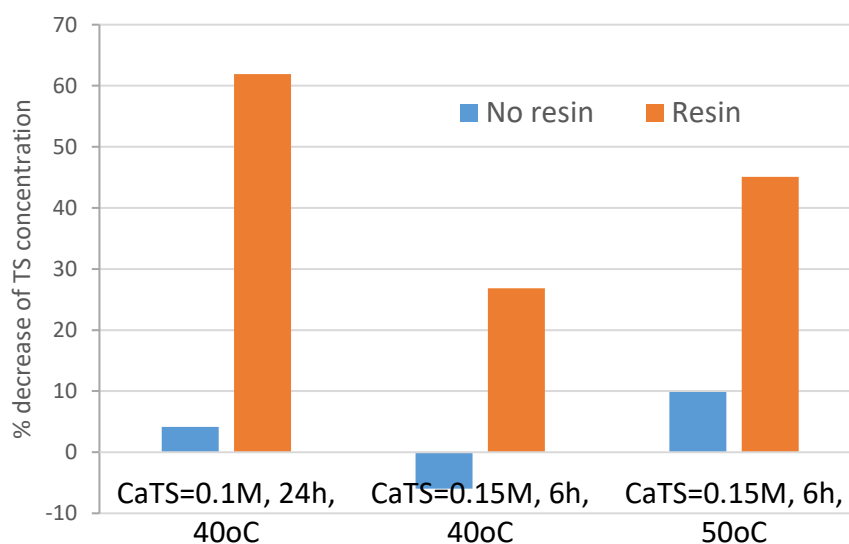
S/L, %	T, °C	pH	S_2O_3 , M	t, h	
20	40	7	0.15	6	
20	40	7	0.15	6	Ρητίνη (100 g/L)
20	50	7	0.15	6	
20	50	7	0.15	6	Ρητίνη (100 g/L)

Τα αποτελέσματα δεν επιβεβαίωσαν την θετική επίδραση της ρητίνης στις συνθήκες που εξετάστηκαν (Σχήμα 6.15). Χωρίς την ρητίνη η εξαγωγή του χρυσού στις 6 ώρες

και με CaTS = 0.1 M ήταν 65% στους 40°C και 70% στους 50°C. Η αντίστοιχη απόδοση με την προσθήκη της ρητίνης μειώθηκε σε 22% και 50%.



Σχήμα 6.15: Συγκριτικά αποτελέσματα εκχύλισης χρυσού με και χωρίς την προσθήκη ρητίνης (S/L=20%, pH=7)



Σχήμα 6.16: Συγκριτικά αποτελέσματα κατανάλωσης θειοθεικών με και χωρίς την προσθήκη ρητίνης (S/L=20%, pH=7)

Η προσθήκη της ρητίνης κατά την εκχύλιση έχει δύο δράσεις που λειτουργούν αντιθετικά ως προς την απόδοση της μεθόδου. Η θετική της δράση οφείλεται στο

γεγονός ότι προσροφά τα θειοθειικά σύμπλοκα του χρυσού Au-TS που σχηματίζονται στο διάλυμα αποτρέποντας την επανακαταβύθισή τους. Ταυτόχρονα όμως προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης των θειοθειικών (Σχήμα 6.16) με αρνητική επίπτωση στην κινητική της εκχύλισης. Στα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν η θετική επίδραση παρατηρήθηκε στην δοκιμή των 24 ωρών, ενώ στις 6 ώρες η απόδοση παρουσία ρητίνης ήταν σαφώς χαμηλότερη. Είναι πιθανό η προσθήκη της ρητίνης στον πολφό μετά τις 6 ώρες, εφαρμόζοντας την παραλλαγή Resin in Pulp (RIP) και όχι Resin in Leach (RIL), να έδινε καλύτερα αποτελέσματα.

6.3 Εκχυλισιμότητα χρυσού σε θειοθειικό ασβέστιο και κυανιόντα

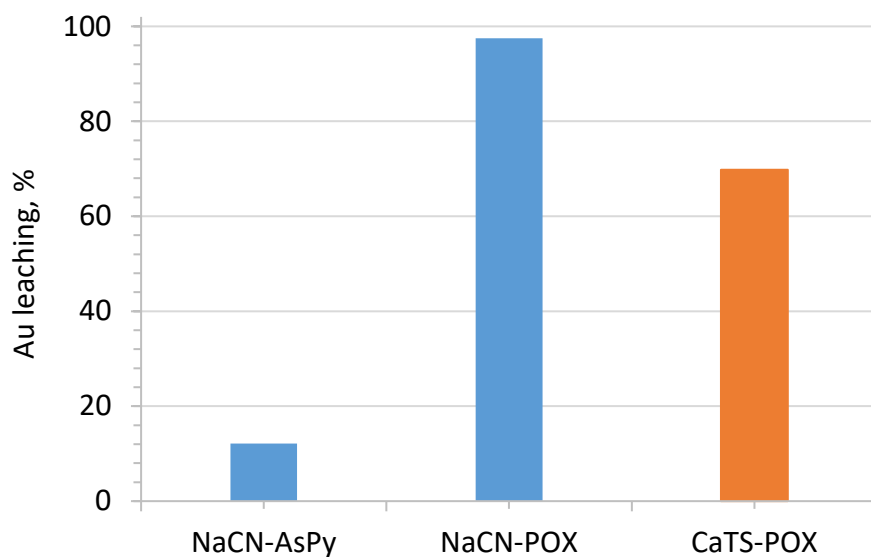
Στο σχήμα 6.17 παρουσιάζεται η μέγιστη εκχύλιση χρυσού που επιτεύχθηκε με την χρήση του θειοθειικού ασβεστίου από το συγκεκριμένο οξειδωμένο στερεό (POX) σε σύγκριση με την εκχύλιση που επιτυγχάνεται με την συμβατική μέθοδο της κυάνωσης. Παρουσιάζεται επίσης για σύγκριση η εκχύλιση του χρυσού με κυάνιο από το συμπύκνωμα πυρίτη-αρσενοπυρίτη με υποβλήθηκε στην κατεργασία οξείδωσης υπό πίεση.

Η εκχύλιση του χρυσού από το συμπύκνωμα ως έχει, με τη χρήση κυανίου, είναι μόλις 12%, επιβεβαιώνοντας ότι πρόκειται για δυσκατέργαστο συμπύκνωμα και ότι επιβάλλεται η προκατεργασία οξείδωσης. Στο οξειδωμένο στερεό μετά την εκχύλιση με κυάνιο δεν ανιχνεύτηκε χρυσός, η διαλυτοποίηση δηλαδή ήταν >98%. Με το θειοθειικό ασβέστιο η μέγιστη εξαγωγή που επιτεύχθηκε ήταν 70%.

Σημειώνεται ότι από τα διαθέσιμα δημοσιευμένα αποτελέσματα με χρήση θειοθειικού ασβεστίου, αναφέρεται μόνο μια περίπτωση στην οποία επιτεύχθηκε υψηλότερη εκχύλιση χρυσού [56]. Πρόκειται για συμπύκνωμα Cu-Au με ελεύθερο Au (98% εκχύλιση σε NaCN), στο οποίο εφαρμόστηκε επεξεργασία με CaTS 0.3 M, στους 50°C με διοχέτευση καθαρού O₂ και επιτεύχθηκε 74% εκχύλιση χρυσού. Οι ερευνητές απέδωσαν την καλή επίδοση στην ταυτόχρονη διαλυτοποίηση Cu, η οποία συνέβαλε στην αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού από την αρχική τιμή των 2 mM σε 38 mM.

Παρά τα προφανή περιβαλλοντικά του πλεονεκτήματα φαίνεται ότι το θειοθειικό ασβέστιο δεν μπορεί να ανταγωνιστεί το παραδοσιακό κυάνιο. Το προνομιακό πεδίο

εφαρμογής του φαίνεται ότι είναι κυρίως τα διπλά δυσκατέργαστα μεταλλεύματα, όπου η παρουσία του οργανικού-στοιχειακού άνθρακα καθιστά μη αποτελεσματικό το κυάνιο. Και πάλι πρόκειται για ένα σχετικά ασταθές αντιδραστήριο, η χρήση του οποίου απαιτεί αυστηρές συνθήκες ρύθμισης. Είναι ενδεικτικό ότι η Barrick για την ανάπτυξη της μεθόδου από την αρχική της σύλληψη μέχρι την πλήρη βιομηχανική εφαρμογή διέθεσε περισσότερο από δύο δεκαετίες.



Σχήμα 6.22: Η εκχύλιση του χρυσού από το οξειδωμένο προϊόν (POX) με τη χρήση θειοθειικού ασβεστίου σε σύγκριση με την χρήση NaCN

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Τα κύρια συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι τα ακόλουθα:

Η μέγιστη εκχύλιση χρυσού που επιτεύχθηκε με τη χρήση του θειοθειικού ασβεστίου ήταν 70%, με $\text{CaTS}=0.15 \text{ M}$, αρχικό pH 7, θερμοκρασία 50°C και διάρκεια επεξεργασίας 6 ώρες.

Αυξάνοντας την συγκέντρωση του CaTS από 0.05 M σε 0.15 M παρατηρήθηκε σαφής βελτίωση στην εκχύλιση του Au.

Η μέγιστη εκχύλιση επιτεύχθηκε στις 6 ώρες. Επέκταση του χρόνου επεξεργασίας είχε σαν αποτέλεσμα την επανακαταβύθιση του χρυσού.

Η αύξηση του αρχικού pH από 7 σε 10 είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της εκχύλισης του χρυσού στις 6 ώρες.

Η προσθήκη της ρητίνης Purogold (MTA5011SO_4) κατά την εκχύλιση την εκχύλιση του χρυσού από 38% σε 52% σε δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με διάρκεια 24 ώρες και $\text{CaTS}=0.1 \text{ M}$. Εντούτοις στα πειράματα διάρκειας 6 ωρών η εκχύλιση Au ήταν από 30% μέχρι 65% υψηλότερη χωρίς την ρητίνη.

Ένα άλλο πρόβλημα που παρατηρήθηκε κατά την χρήση της ρητίνης ήταν ότι σημαντικό ποσοστό των θειοθειικών, από 30% έως 60%, προσροφήθηκε στην ρητίνη, ενώ στα πειράματα χωρίς την ρητίνη η συγκέντρωση των θειοθειικών παρέμεινε σχετικά σταθερή.

Παρά τα προφανή περιβαλλοντικά του πλεονεκτήματα φαίνεται ότι το θειοθειικό ασβέστιο δεν μπορεί να ανταγωνιστεί το παραδοσιακό κυάνιο, με το οποίο διαπιστώθηκε ότι η εξαγωγή του χρυσού είναι πλήρης, τουλάχιστον από το συγκεκριμένο οξειδωμένο υλικό που εξετάστηκε στην παρούσα πειραματική εργασία. Το προνομακό πεδίο εφαρμογής των θειοθειικών φαίνεται ότι είναι κυρίως τα διπλά δυσκατέργαστα μεταλλεύματα, όπου η παρουσία του οργανικού-στοιχειακού άνθρακα καθιστά μη αποτελεσματικό το κυάνιο.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Earthworks: Cyanide Use in Gold Mining Available at: <https://earthworks.org/issues/cyanide/>
- [2] Donato D.B., Nichols O., Possingham H., Moore M., Ricci P.F., Nolle B.N, 2007 “A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife”, Environment International, Volume 33, Issue 7, October 2007, Pages 974-984, doi.org/10.1016/j.envint.2007.04.007
- [3] U.S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2006, “Toxicological Profile for Cyanide”, Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp8.pdf>
- [4] Logsdon J.M., MSc Hagelstein K., PhD, CIH Terry I. Mudder, PhD,1999, “The management of cyanide in gold extraction” International Council on metals and the Environment, ICME. Available at: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.502.6034&rep=rep1&type=pdf>
- [5] U.S DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 1991, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, “Cyanide Toxicity”, Available at: https://scholar.google.gr/scholar_url?url=https://stacks.cdc.gov/view/cdc/7593/cdc_7593_DS1.pdf&hl=el&sa=X&ei=wTybYszpL56Ty9YPpIScuAE&scisig=AAGBfm0Ci yUIIYiQxHYViGMAB0vgZ3zGbw&oi=scholar
- [6] European Parliament COMMITTEE ON THE ENVIRONMENT, PUBLIC HEALTH AND FOOD SAFETY, 2013 ,“Background note on cyanide in gold mining”, Available at : https://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/envi/dv/envi20130925_info-cyanide /envi20130925_info-cyanide_en.pdf
- [7] UNEP / OCHA, Assessment Mission ,2000 ,“The Cyanide Spill at Baia Mare, Romania: Before, During and After” , Available at: <https://reliefweb.int/report/romania/cyanide-spill-baia-mare-romania-unepocha-assessment-mission-advance-copy>

- [8] P. Soldan, M. Pavonic, J. Boucek, J. Koke, 2001, “Baia Mare Accident Brief Ecotoxicological Report of Czech Experts”, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 49, 255-261 - Environmental Research, Section B
- [9] AP News, August, 2014, “Mexico mine spills 500,000 gallons of cyanide”. Retrieved from <https://apnews.com/article/2c74912a5ea84d12aed6e6bad271276a>
- [10] Kanthak J., April 2000, “The Baia Mare Gold Mine Cyanide Spill: Causes, Impacts and Liability, Reliefweb”. Retrieved from <https://reliefweb.int/report/hungary/baia-mare-gold-mine-cyanide-spill-causes-impacts-and-liability>
- [11] Earthworks: Mine Waste pollutes more rivers in Mexico (Online) Available at: https://earthworks.org/blog/mine_waste_pollutes_more_rivers_in_mexico/
- [12] Norlen D., September 2000 , “The Kumtor Gold Mine: Spewing Toxics From On High, Pacific Environment and Resources Center”, Available at: https://bankwatch.org/wp-content/uploads/2000/09/kumtor_toxics_09_02.pdf
- [13] Turgunbaeva A., January 2022, “Kyrgyzstan: Pit wall cracks raise questions over future of giant Kumtor gold mine” , Article at: <https://eurasianet.org/kyrgyzstan-pit-wall-cracks-raise-questions-over-future-of-giant-kumtor-gold-mine>
- [14] Vella H.,2016, “Should cyanide still be used in modern-day mining”. Available at: <https://www.mining-technology.com/analysis/featureshould-cyanide-still-be-used-in-modern-day-mining-4809245/>
- [15] Aylmore, G.M., 2016. Chapter 27: Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores. Elsevier. In: Adams, M.D. (Ed.), *Gold Ore Processing, Project Development and Operations*, second ed. Elsevier B.V., Amsterdam, Netherlands, pp. 447-484.
- [15a] Makamu, S., 2018. Comparison of cyanide and selected alternative lixivants for the treatment of free milling gold ore. *ALTA* 2018, pp. 213-225
- [16] S. Ubaldini, D. Guglietta, F. Vegli, V. Giuliano, 1995. Valorization of Mining Waste by Application of Innovative Thiosulphate Leaching for Gold Recovery, *Project Development and Operations* 2016, Pages 447-484.

- [17] S. Ardiwilaga 1999. Effects of cysteine and oxygen on recovery of cemented gold from leach liquors in a thiourea system. *Min. Eng.* 12 (6), 645-653.
- [18] F.T. Awadalla and G.M. Ritcey, 1991. Recovery of gold from thiourea, thiocyanate, or thiosulfate solutions by reduction-precipitation with a stabilized form of sodium borohydride. *Metals* 7(12): 555.
- [19] Aylmore, M.G., Muir, D.M., 2001. "Thiosulfate leaching of gold. A review" *Minerals Engineering*, V 14(2), 135-174, doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2
- [20] Xu B., Yang Y., Jiang T., Li Q., Zhang X., Wang D. , 2015 , "Improved thiosulfate leaching of a refractory gold concentrate calcine with additives", *Hydrometallurgy*, V 152,, 214-222, doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.016
- [21] Xu R., Nan X., Meng F., Li Q., Chen X., Yang Y., Xu B., Jiang T., 2020, "Analysis and Prediction of the Thiourea Gold Leaching Process Using Grey Relational Analysis and Artificial Neural Networks"
- [22] Jing-ying L., Xiu-li X., Wen-quan L. , 2012, "Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones", *Waste Management* 32 (2012) 1209–1212, doi:10.1016/j.wasman.2012.01.026.
- [23] Online article: R.A Pyper, J.L Hendrix "Thiourea Gold Leaching", 911 Metallurgist Available at: <https://www.911metallurgist.com/thiourea-gold-leaching/>
- [24] Tremblay, L., Deschênes, G., Ghali, E., McMullen, J., Lanouette, M., 1996, "Gold recovery from a sulfide bearing gold ore by percolation leaching with Thiourea". *Int. J. Min. Proc.* 48, 225-244.
- [25] Li, J., Miller, J.D., 2002. "Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant". *Hydrometallurgy* 63,215-223.
- [26] S. Ubaldini, P. Fornari, R. Massidda, C. Abbruzzese, 1998. "An innovative thiourea gold leaching process", *Hydrometallurgy* 48, 1998 113–124, 1997.
- [27] Sousa, R., Futuro, A., Fiúza, A., Vila, M.C., Dinis, M.L. 2018. "Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution", *Minerals Engineering* Volume 118, 15 March 2018, Pages 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.019>.

- [28] Puvvada, G.V.K., Murthy, D.S.R., 2000. "Selective precious metals leaching from a chalcopyrite concentrate using chloride/hypochlorite media". *Hydrometallurgy* 58, 185-191.
- [29] Ahtiainen R., Lundstrom M., 2019 "Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions", *Journal of Cleaner Production*. Volume 234, 10 October 2019, Pages 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.197>
- [30] Yuanzhao Wu, Qingming Fang, Xiaohui Yi, Gang Liu, Run-Wei Li , 2017, "Recovery of gold from hydrometallurgical leaching solution of electronic waste via spontaneous reduction by polyaniline", *Progress in Natural Science: Materials International*, V27(4), 514-519. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.06.009>
- [31] Online article "Halide leaching", 911 Metallurgist. Available at: <https://www.911metallurgist.com/halide-leaching/>
- [32] Zhang Y., Cui M., Wang J., Liu X., Lyu X., 2022, "A review of gold extraction using alternatives to cyanide: Focus on current status and future prospects of the novel eco-friendly synthetic gold lixivants", *Minerals Engineering*, V176, 107336. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107336>
- [33] Altinkaya P., Wang Z., Koroleva I., Hamuyuni J., Haapalainen M., Kolehmainen E., Yliniemi K., Lundström M., 2020 "Leaching and recovery of gold from ore in cyanide-free glycine media", *Minerals Engineering*, V158, 106610, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106610>.
- [34] Ferron, C.J., Fleming, C.A., Dreisinger, D., O'Kane, T., 2003. "Chloride as an alternative to cyanide for the extraction of gold - going full circle?" In: Young, C.A., Alfantazi, A., Anderson, C., James, A., Dreisinger, D., Harris, B. (Eds.), *Hydrometallurgy 2003, Leaching and Solution Purification*, vol. 1. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, pp. 89-104.
- [35] Fleming, C.A., 2002. "Platsol™ process provides a viable alternative to smelting". Technical paper #2002-01 in SGS technical services. Available at: <https://studylib.net/doc/18317050/platsol%E2%84%A2-process-provides-a-viable-alternative-to-smelting>

- [36] Wardell-Johnson, M., Steiner, G., Dreisinger, D., 2009. "Engineering aspects of the Platsol process". In: ALTA 2009 Nickel-Cobalt, Copper and Uranium Conference. ALTA Metallurgical Services, Melbourne
- [37] Senanayake, G., Zhang, X.M., 2012. "Gold leaching by Cu(II) in ammoniacal thiosulfate solutions in the presence of additives. Part II: effect of residual Cu(II), pH and redox potentials on reactivity of colloidal gold". *Hydrometallurgy* 115-116, pp. 21-40.
- [38] Senanayake, G., 2005a. "Kinetic model for anodic oxidation of gold in thiosulfate media based on the adsorption of $MS_2O_3^-$ ion-pair". *Hydrometallurgy* 76, pp. 233-238.
- [39] Senanayake, G., 2005b. "The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold". *Gold Bull.* 38 (4), pp. 170-179.
- [40] Senanayake, G., 2005c. "Catalytic role of ammonia in the oxidation of gold in copper free thiosulfate solutions". *Hydrometallurgy* 77, pp. 287-293.
- [41] Senanayake, G., 2004. "Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications". *Minerals Engineering*, 17, pp. 785-801.
- [42] Xia, C., Yen, W.-T., 2008. "Effect of lead ion and minerals on thiosulfate-gold leaching". In: *Hydrometallurgy 2008, 6th International Symposium*. SME, Littleton, pp. 760-768.
- [43] Wan, R.Y., 1997. "Importance of solution chemistry for thiosulfate leaching of gold". In: *Proceedings, World Gold '97*. The Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, CO, USA, pp. 159-162.
- [44] Zhang, Y., 2012. "Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards". *Procedia Environmental Sciences*, 16, pp. 560-568.
- [45] Zhang, S., Nicol, M.J., 2003. "An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions". Part I - Alkaline solutions. *J. Appl. Electrochem* 33, pp. 767-775.
- [46] Mpinga C.N., Eksteen J.J., Aldrich C., Dyer L., 2015. "Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review". *Minerals Engineering* 78, pp. 93-113

- [47] Masih Soleymani, Farzaneh Sadri, Ahmad Ghahreman ,2021 “Effect of mixing acidic and alkaline pressure oxidation discharges with different ratios on gold thiosulfate leaching efficiency”. Hydrometallurgy and Environment Laboratory
- [48] M.G. Aylmore, 2016, “Thiosulfate as an Alternative Lixiviant to Cyanide for Gold Ores”, Chapter 28
- [49] J.Y. Baron, Y. Choi, M. Jeffrey “Double-Refractory Carbonaceous Sulfidic Gold Ores”, Chapter 50
- [50] Yanbo C., Guanglin Q., Guangsheng L., Xingfu Z., Congquan Y., Zhongbo L., Qiang J., Juntong Z., Chao X., Mingming C., Tengyue G., 2021, “Experimental study on thiosulfate leaching of gold from a high copper gold concentrate”, ICEPE
- [51] Dong Z., Jiang T., Xu B., Yang Y., Li Q. ,2017, “Recovery of Gold from Pregnant Thiosulfate Solutions by the Resin Adsorption Technique”, MDPI
- [52] Bin Xu, Wenhao Kong, Qian Li, Yongbin Yang, Tao Jiang, Xiaoliang Liu, 2017, “A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution”, MDPI
- [53] Review Article “Sodium Thiosulfate Gold Leaching” at 911 Metallurgist. Available at: <https://www.911metallurgist.com/blog/sodium-thiosulphate-gold-leaching>
- [54] O. Sitando, G. Senanayake, X. Daib, A.N. Nikoloskia, P. Breuerb, 2017, “A review of factors affecting gold leaching in non-ammoniacal thiosulfate solutions including degradation and in-situ generation of thiosulfate”, Hydrometallurgy. V178, 151-175, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.016>
- [55] Xie, F., Chen, J., Wang, J., Wang, W., 2021, “Review of gold leaching in thiosulfate-based solutions”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China V31(11), 3506-3529. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65745-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65745-X)
- [56] Zhang, H., Dai, X., Breuer, P., 2014. Factors affecting gold leaching in thiosulfate-O₂ solutions. In: Proceedings of the ALTA Gold Conference Perth WA, 30-31rd . ALTA Metallurgical Services, Melbourne, Australia, p. 9
- [57] Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2010. “Effect of thiosulfate salts on ammoniacal leaching of gold”. Hydrometallurgy 105, pp. 120-126.

[58] Choi, Y., Baron, J.Y., Wang, Q., Langhans, J., Kondos, P., 2013. "Thiosulfate processing e from lab curiosity to commercial application". In: World Gold Conference Proceedings, Brisbane, Qld, 26-29th September 2013, pp. 45-50

[59] "Thiosulfate going commercial", CIM Magazine 2013, pp.42-43

[60] Laitos, J.G. 2013, "Cyanide, mining, and the environment. Pace Environ. Law Rev". 30, 869.

[62] Strauss, J.A., Yahorava, O. and Gomez, M., 2018. Practical insights from fundamental studies on iron-arsenic POX residues. ALTA 2018 Gold PM Conference Proceedings, pp. 252-274.

Σχήματα

Σχήμα 1.1 : <https://sci.tanta.edu.eg/files/Ahmed.pdf>

Σχήμα 1.2 : https://www.wikiwand.com/en/2000_Baia_Mare_cyanide_spill

Σχήμα 1.3 :

https://www.researchgate.net/publication/11901679_Baia_Mare_Accident--Brief_Ecotoxicological_Report_of_Czech_Experts

Σχήμα 1.4 : <https://eurasianet.org/kyrgyzstan-pit-wall-cracks-raise-questions-over-future-of-giant-kumtor-gold-mine>

Σχήμα 2.1 : <https://link.springer.com/article/10.1007/s40831-022-00499-8>

Σχήμα 2.2 : <https://studylib.net/doc/18317050/platso1%E2%84%A2-process-provides-a-viable-alternative-to-smelting>

Σχήμα 2.3 : Mpinga C.N., Eksteen J.J., Aldrich C., Dyer L., 2015. “Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review”.
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0892687515001557?token=60E4AF1BD81E2F7402E58862C5693A26B1DD3B7A23AD55571DA6E8BF7382E98C78C5F61B9022F4D5F4304D88870B277C&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220731101733>

Σχήμα 3.1 : Feng XIE, Jun-nan CHEN, Jian WANG, Wei WANG “Review of gold leaching in thiosulfate-based solutions”, September 2021
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S100363262165745X?token=51A30DF368477C71DBD3BCBE3AAE15BDF4B155D0F320608CC170BEAD7DB0B77D3E547D35276E7D59A3AC9A46DABE70BD&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220802100631>

Σχήμα 3.2 : Bin Xu, Wenhao Kong, Qian Li “ A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution”

https://www.researchgate.net/publication/317610032_A_Review_of_Thiosulfate_Leaching_of_Gold_Focus_on_Thiosulfate_Consumption_and_Gold_Recovery_from_Pregnant_Solution

Σχήμα 3.3 : Zhang, H., Dai, X., Breuer, P., 2014. “Factors affecting gold leaching in thiosulfate-O₂ solutions”. In: Proceedings of the ALTA Gold Conference Perth WA, 30-31rd May 2014. ALTA Metallurgical Services, Melbourne, Australia, p. 9

Σχήμα 3.4 : Feng, D., van Deventer, J.S.J., 2010. “Effect of thiosulfate salts on ammoniacal leaching of gold”. Hydrometallurgy 105, pp. 120-126.

Σχήμα 3.5 : Zhonglin Dong, Tao Jiang, Bin Xu , Yongbin Yang , Qian Li “Recovery of Gold from Pregnant Thiosulfate Solutions by the Resin Adsorption Technique” MDPI November 2017

Σχήμα 3.6 : Zhonglin Dong, Tao Jiang, Bin Xu , Yongbin Yang , Qian Li “Recovery of Gold from Pregnant Thiosulfate Solutions by the Resin Adsorption Technique”
MDPI November 2017

Haanpää A., Metso Outotec Report. 6.6.2022, POR-R-2022-10612