



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

**ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΧΡΥΣΟΦΟΡΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ**

ΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΜΥΡΤΩ



Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Παπασιώπη Ν.

ΑΘΗΝΑ, 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

ΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΜΥΡΤΩ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Παπασιώπη Ν.

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Παπασιώπη Ν., Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ουσταδάκης Π., Διδάκτωρ Ε.Μ.Π.

Ταξιάρχου Μ., Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2023

Copyright © Γεωργοπούλου Παναγιώτα Μυρτώ, 2023.
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω την Καθηγήτριά μου κα Παπασιώπη Νυμφοδόρα, για την εμπιστοσύνη της, την επιστημονική της καθοδήγηση, το αμείωτο ενδιαφέρον της και την πολύτιμη υποστήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον κ. Ουσταδάκη Πασχάλη διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών και μέλος του Εργαστηριακού και Διδακτικού Προσωπικού (ΕΔΙΠ), στον Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, για το ειλικρινές ενδιαφέρον του και την άριστη συνεργασία μας στο εργαστήριο Υδρομεταλλουργίας της Σχολής, όπου και διεξήχθησαν οι πειραματικές δοκιμές.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα Μυλωνά Ευαγγελία μέλος του Ειδικού Τεχνικού Εργαστηριακού Προσωπικού και την Αποστολοπούλου Ίλια για την προθυμία, την κατανόηση και τις υποδείξεις τους καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής όπου έλαβαν χώρα οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στην κα Χαροκόπου Μιμάντα η οποία πραγματοποίησε τις αναλύσεις της Ατομικής Απορρόφησης στο εργαστήριο Χημικών Αναλύσεων της Σχολής και στον κ. Σπάρη Δημήτρη ο οποίος πραγματοποίησε τις αναλύσεις με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κα Ταξιάρχου Μαρία και κ. Ουσταδάκη Πασχάλη, για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση της παρουσίασης της παρούσας εργασίας, ως μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ αποδίδεται στην οικογένεια μου και στους φίλους μου για την πολύτιμη συμπαράστασή τους κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας και όχι μόνο.

Περίληψη

Η κλασική μέθοδος της κυάνωσης χρησιμοποιείται και λειτουργεί αποτελεσματικά για την αποδέσμευση του χρυσού από μεταλλεύματα εδώ και πολλές δεκαετίες. Ωστόσο, η τοξικότητα του κυανίου και οι σοβαρές επιπτώσεις που αυτή επιφέρει στο περιβάλλον και τον άνθρωπο, οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα να αναζητήσει νέες μεθόδους, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν υψηλά ποσοστά επιτυχίας, χωρίς όμως να εγκυμονούν αντίστοιχους κινδύνους. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής αποτελεί η πειραματική μελέτη, εφαρμογή και αξιολόγηση της μεθόδου Platsol™ σε ένα δυσκατέργαστο χρυσοφόρο συμπύκνωμα πυρίτη-αρσενοπυρίτη.

Κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί ότι συνδυάζει την οξείδωση υπό πίεση των θειούχων ορυκτών με την ταυτόχρονη αποδέσμευση του χρυσού στο υδατικό διάλυμα. Οι οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν εντός του αυτοκλείστου με την παρουσία των ιόντων χλωρίου, σχηματίζουν σύμπλοκα χρυσού-χλωρίου τα οποία απελευθερώνονται στο υδατικό διάλυμα. Κατά τη μελέτη της μεθόδου εξετάστηκε η επίδραση παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση του οξυγόνου που εμφυσάται στο αυτόκλειστο, η συγκέντρωση του NaCl και η πυκνότητα του πολφού.

Η ανάλυση των υδατικών δειγμάτων έγινε με Ατομική Απορρόφηση με φλόγα (AAS-FE), σε μοντέλο PE PinAAcle 900T για τις εξής παραμέτρους: Fe, As, Ca, Mg, Cu, Mn, Pb και Zn. Για την ανάλυση των στερεών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό και προσδιορισμός των μεταλλικών στοιχείων στο διάλυμα με AAS. Η συγκέντρωση του S (SO₄) στα στερεά καθορίστηκε βαρυτομετρικά και το συνολικό θείο αναλύθηκε με τη μέθοδο LECO. Η ανάλυση του χρυσού πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο MIBK, μετά τη διαλυτοποίηση των στερεών με βασιλικό νερό.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών X (XRD) με στόχο τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των στερεών δειγμάτων, με τη χρήση συσκευής Rigaku Miniflex 600 με ακτινοβολία CuK α (λ = 1.5405 Å). Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού Crystallographica Search-Match (CSM Version 3.0.1.1).

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών προέκυψε ότι με την εφαρμογή της μεθόδου Platsol μπορεί να επιτευχθεί υψηλή ανάκτηση του χρυσού στην υδατική φάση, της τάξης του 92-93%, σε σχετικά ήπιες συνθήκες λειτουργίας, δηλ. S/L=100 g/L, T=210°C, pO₂=200 kPa and NaCl=5 g/L.

Abstract

The conventional cyanide leaching process has been used for many decades to extract gold and other precious metals from auriferous ores and concentrates. Although cyanidation has given excellent results throughout these years, its negative environmental impact due to cyanide's toxicity and the ban of its use in various countries in the world has led scientists to search for alternative methods that can bring similar results. The Platsol™ process has proven to be a promising one for the treatment of refractory gold ores, as it minimizes the environmental impact as well as the overall cost of gold extraction.

This thesis is devoted to the evaluation of gold recovery from a refractory concentrate, where the main gold bearing phases are pyrite and arsenopyrite, at a ratio of approximately 50% and 20%, and gold content is close to 20 g/t, using the Platsol™ method, that combines in one treatment stage, the oxidation of gold bearing sulphides, pyrite and arsenopyrite, and the extraction of liberated gold in the aqueous phase. The oxidizing conditions in the autoclave in the presence of the chloride anions are able to form gold chloro-complexes, which are released in the aqueous solution. The experiments were conducted in a laboratory autoclave of 1 liter and the investigated parameters were the operating temperature (200-220°C), the O₂ partial pressure (200-700 kPa), NaCl concentration (5-15 g/L) and S/L mixing ration (10-20%).

The aqueous solutions were analyzed by Atomic Absorption Spectroscopy – Flame Emission (AAS-FE), model PE PinAAcle 900T and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), model PE Optima 8000, for the following parameters: Fe, As, Ca, Mg, Cu, Mn, Pb and Zn. The solids were subjected to an acid digestion treatment with aqua regia (EN 13657). The concentration of gold in the solution was determined by the MIBK method (internal method based on Perkin Elmer, 1996). The content of Fe, As, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn and Pb was determined by AAS-FE and ICP-AES (Fe,Ca,Mg). The concentration of S (SO₄) was determined gravimetrically (APHA, 2017), and total S was analyzed by the LECO method.

X-Ray Diffraction analysis was also carried out to determine the mineralogical composition of solid residues. The XRD analysis was performed using a Rigaku Miniflex 600 benchtop diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan), with CuK α radiation ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$). The identification of mineral phases was carried out using the Crystallographica Search-Match (CSM Version 3.0.1.1) software (Siegrist, 1997).

The results of the experimental work demonstrated that the Platsol method can be very efficient for the treatment of this refractory gold bearing concentrate. Namely it was possible to obtain in one step the oxidation of sulfides and a high percentage of gold recovery the aqueous phase (92-93%) applying relatively mild operating conditions, i.e. S/L=100 g/L, T= 210°C, pO $_2$ =200 kPa and NaCl=5 g/L.

Περιεχόμενα

1	Ο χρυσός.....	11
1.1	Γενικά στοιχεία.....	11
1.1.1	Εφαρμογές.....	12
1.1.2	Οικονομικά στοιχεία.....	12
1.2	Μεταλλεύματα χρυσού.....	14
1.2.1	Τύποι μεταλλευμάτων χρυσού.....	14
1.2.2	Χρυσοφόρα κοιτάσματα στην Ελλάδα.....	15
1.2.3	Μεταλλεύματα ελεύθερου χρυσού και δυσκατέργαστα μεταλλεύματα.....	16
1.2.4	Ο Αρσеноπυρίτης (FeAsS).....	16
2	Μέθοδοι κατεργασίας δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων.....	18
2.1	Εισαγωγικά στοιχεία.....	18
2.2	Φρύξη.....	18
2.3	Βιοοξείδωση.....	22
2.4	Οξείδωση υπό πίεση.....	26
2.5	Οι αντιδράσεις κατά την οξείδωση υπό πίεση πυρίτη-αρσеноπυρίτη.....	28
3	Μέθοδοι εκχύλισης του χρυσού.....	31
3.1	Κυάνωση.....	31
3.2	Εκχύλιση με εναλλακτικά αντιδραστήρια.....	31
3.2.1	Θειουρία.....	33
3.2.2	Θειοκυανικά.....	34
3.2.3	Θειοθειικά.....	34
3.2.4	Αλογονίδια.....	35
3.2.5	Βασιλικό ύδωρ.....	36
4	Μέθοδος Platsol.....	37
4.1	Γενική περιγραφή.....	37
4.2	Επεξεργασία μεταλλευμάτων Cu-Ni-PGM.....	38

4.3	Επεξεργασία δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων	41
4.4	Απαιτήσεις Σχεδιασμού	42
4.5	Συμπεράσματα	43
5	Πειραματικό μέρος	44
5.1	Χαρακτηρισμός του συμπυκνώματος πυρίτη-αρσеноπυρίτη	44
5.1.1	Χημικές αναλύσεις	44
5.1.2	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ	44
5.1.3	Δοκιμή κυάνωσης.....	44
5.2	Δοκιμές στο αυτόκλειστο	45
5.2.1	Συνθήκες.....	45
5.2.2	Όξινη προκατεργασία συμπυκνώματος.....	46
5.2.3	Οξείδωση υπό πίεση στο αυτόκλειστο	46
5.2.4	Διήθηση και ξήρανση	47
5.3	Χημικές αναλύσεις υδατικών διαλυμάτων και στερεών	48
5.3.1	Ανάλυση χρυσού στα στερεά δείγματα.....	48
6	Αποτελέσματα	51
6.1	Χαρακτηρισμός χρυσοφόρου συμπυκνώματος	51
6.1.1	Χημική σύσταση και προσεγγιστική περιεκτικότητα σε ορυκτά.....	51
6.1.2	Ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων με περίθλαση ακτίνων-Χ.....	52
6.1.3	Κατανομή μεγέθους σωματιδίων.....	53
6.1.4	Δοκιμή κυάνωσης.....	53
6.2	Οξείδωση των θειούχων ορυκτών στο αυτόκλειστο	54
6.2.1	Χημικές αναλύσεις οξειδωμένων στερεών.....	54
6.2.2	Ορυκτολογική ανάλυση οξειδωμένων στερεών	58
6.2.3	Σύσταση υδατικών διαλυμάτων	60
6.3	Εκχύλιση του χρυσού.....	61
6.3.1	Επίδραση μερικής πίεσης οξυγόνου.....	62

6.3.2	Επίδραση θερμοκρασίας.....	62
6.3.3	Επίδραση συγκέντρωσης NaCl	63
6.3.4	Επίδραση λόγου στερεού προς υγρό	64
6.3.5	Δεύτερη σειρά πειραμάτων υπό τις βέλτιστες συνθήκες με προσθήκη Lignosol 65	
7	Συμπεράσματα.....	67
8	Βιβλιογραφία	69
	Προσάρτημα Α	72
	Α1. Υδρομεταλλουργία	72
	Γενικά στοιχεία.....	72
	Ιστορία της υδρομεταλλουργίας.....	73
	Α.2 Δοκιμές λειοτριβήσης.....	74

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Nugget Χρυσού, (Σαββίδης, 2014)	11
Εικόνα 2. Χρυσός με Χαλαζία, (Σαββίδης, 2014).....	11
Εικόνα 3. Αρσеноπυρίτης (Σαββίδης, 2014).....	17
Εικόνα 4. Δομή θειουρίας και διθειούχου φαρμαμιδίνης.....	33
Εικόνα 5. Δομή θειοκυανικού ανιόντος	34
Εικόνα 6. Δομή θειοθειικού ανιόντος.....	34
Εικόνα 7. Σχηματικό διάγραμμα ροής των πιλοτικών δοκιμών επεξεργασίας μεταλλεύματος Cu-Ni-PGM-Au με την μέθοδο Platsol (Fleming, 2002)	41
Εικόνα 8. Το αυτόκλειστο με το θερμαντικό μανδύα και την μονάδα ελέγχου της θερμοκρασίας και της ανάδευσης.....	47
Εικόνα 9. Διήθηση του πολφού και έκπλυση του στερεού υπολείμματος με επαναπολφοποίηση σε απιονισμένο νερό υπό ανάδευση.....	47
Εικόνα 10: Σφαιρόμυλος λειοτρίβησης.....	75

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Τύποι Μεταλλευμάτων Χρυσού (Zhou, et al., 2004)	15
Πίνακας 2. Ενώσεις αρσενικού σιδήρου που καταβυθίζονται κατά την οξείδωση υπό πίεση συμπυκνωμάτων πυρίτη- αρσеноπυρίτη.....	30
Πίνακας 3. Εναλλακτικά αντιδραστήρια του κυανίου (Aylmore, 2016)	32
Πίνακας 4. Τυπικές συνθήκες εκχύλισης με τα διάφορα αλογόνα (Aylmore, 2016).....	36
Πίνακας 5. Αποτελέσματα εξαγωγής των μετάλλων κατά την επεξεργασία του μεταλλεύματος Ni-Cu-PGM με την μέθοδο Platsol σε πιλοτική κλίματα	40
Πίνακας 6. Προέλευση και σύσταση των μεταλλευμάτων και αποτελέσματα της επεξεργασίας με την μέθοδο Platsol (Feron et al., 2003).....	42
Πίνακας 7. Πειραματικές συνθήκες κατά τις δοκιμές Platsol στο αυτόκλειστο	45
Πίνακας 8. Σύσταση του συμπυκνώματος πυρίτη-αρσеноπυρίτη Py-AsPy που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της Platsol	51
Πίνακας 9. Σύσταση στερεών υπολειμμάτων κατά την επεξεργασία του συμπυκνώματος με την μέθοδο Platsol	55
Πίνακας 10. Περιεκτικότητα των κρυσταλλικών φάσεων στα πλήρως οξειδωμένα στερεά	60
Πίνακας 11. Σύσταση των υδατικών διαλυμάτων.....	61

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μεταβολές στην τιμή του χρυσού στην αγορά σε €/kg για τα έτη 2013-2023 (GoldHub, n.d.).....	13
Διάγραμμα 2: Ζήτηση στην αγορά χρυσού ανά τομέα.....	13
Διάγραμμα 3: Προσφορά στην αγορά χρυσού ανά τομέα.....	14
Διάγραμμα 4: Τυπικό διάγραμμα ροής της επεξεργασίας δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων, με την μέθοδο της φρύξης (Ruonala et al., 2016).	18
Διάγραμμα 5: Τυπικό διάγραμμα ροής της επεξεργασίας δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων, με την μέθοδο της βιο-οξείδωσης (Ruonala et al., 2016).....	22
Διάγραμμα 6: Τυπικό διάγραμμα ροής της επεξεργασίας διπλά δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων, με την μέθοδο της οξείδωσης υπό πίεση (Ruonala et al., 2016).....	27
Διάγραμμα 7: Επίδραση (α) της συγκέντρωσης NaCl (225°C, 2 hours) και (β) της θερμοκρασίας (5 g/L NaCl, 2 hours) στην εκχύλιση των μετάλλων Au, PGM και Cu με την μέθοδο Platsol (Ferron et al., 2003).....	39
Διάγραμμα 8: Ακτινογράφημα XRD του συμπυκνώματος.....	52
Διάγραμμα 9: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων του συμπυκνώματος πριν και μετά την λειοτρίβηση	53
Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση του χρυσού στο αρχικό συμπύκνωμα και στο υπόλειμμα κυάνωσης.....	54
Διάγραμμα 11: Ποσοστό οξείδωσης θείου κατά την επεξεργασία του συμπυκνώματος με την μέθοδο Platsol. Κεντρικές συνθήκες (*) S/L=100 g/L, T=210°C, pO ₂ =200 kPa, NaCl=10 g/L.....	56
Διάγραμμα 12: Ποσοστά καταβύθισης Fe, As και S. Κεντρικές συνθήκες (*): S/L=100 g/L, T=210°C, pO ₂ =200 kPa, NaCl=10 g/L.....	57
Διάγραμμα 13: Ποσοστά καταβύθισης Ca, Pb, Cu και Zn. Κεντρικές συνθήκες(*): S/L=100 g/L, T=210°C, pO ₂ =200 kPa, NaCl=10 g/L	57
Διάγραμμα 14: Περιθλασίγραμμα ακτίνων X υπολείμματος ECOPL-6S. Συνθήκες: S/L=100 g/L, T=210°C, pO ₂ =200 kPa, NaCl=10 g/L	58
Διάγραμμα 15: Περιθλασίγραμμα ακτίνων X υπολείμματος ECOPL-10S. Συνθήκες: S/L=100 g/L, T=210°C, pO ₂ =200 kPa, NaCl=5 g/L	59
Διάγραμμα 16: Περιθλασίγραμμα ακτίνων X υπολείμματος ECOPL-9S. Συνθήκες: S/L=100 g/L, T=200°C, pO ₂ =200 kPa, NaCl=10 g/L	59

Διάγραμμα 17: Η επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην διαλυτοποίηση του χρυσού σε σύγκριση με την οξείδωση του θείου. Συνθήκες: NaCl=10 g/L, T=210°C, S/L 100 g/L.....	62
Διάγραμμα 18: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην διαλυτοποίηση του χρυσού σε σύγκριση με την οξείδωση του θείου. Συνθήκες: NaCl=10 g/L, pO ₂ =200 kPa , S/L 100 g/L.....	63
Διάγραμμα 19: Η επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην διαλυτοποίηση του χρυσού σε σύγκριση με την οξείδωση του θείου. Συνθήκες: T=210°C, pO ₂ =200 kPa , S/L 100 g/L.	64
Διάγραμμα 20: Η επίδραση του λόγου στερεό προς υγρό στην διαλυτοποίηση του χρυσού σε σύγκριση με την οξείδωση του θείου. Συνθήκες: T=210°C, pO ₂ =200 kPa, NaCl=10 g/L.	64
Διάγραμμα 21: Έλεγχος επαναληψιμότητα της εκχύλισης του χρυσού στις ήπιες συνθήκες λειτουργίας: S/L=100 g/L, T=210°C, pO ₂ =200 kPa, NaCl=5 g/L.	66
Διάγραμμα 22: Διαλυτοποίηση του χρυσού σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και μερικής πίεσης οξυγόνου: T=220°C, pO ₂ =700 kPa, NaCl=10 g/L.....	66

1 Ο χρυσός

1.1 Γενικά στοιχεία

Ο χρυσός είναι ένα ευγενές μέταλλο, το οποίο παίρνει το όνομά του από την ινδογερμανική ρίζα *ghel*, που σημαίνει λαμπερό κίτρινο. Στη χημεία συμβολίζεται με τα γράμματα *Au*, συμβολισμός που προέρχεται από τη λατινική λέξη *Aurum*, «Χρυσίζουσα Δύση». (Σαββίδης, 2014) (Αnon., n.d.)

Εμφανίζεται στη φύση σε ελεύθερη μορφή ως αυτοφύες ορυκτό, συνήθως σε μορφή ελασμάτων, κόκκων ψηγγμάτων (*nuggets*), δενδριτικών συσσωμάτων ή ως επιφλοίωση πάνω σε χαλαζία. Συχνά εμφανίζεται σε μικροσκοπικά ή υπομικροσκοπικά εγκλείσματα μέσα σε σιδηροπυρίτη (FeS_2) με μέγιστη συγκέντρωση 13.200 ppm ή αρσеноπυρίτη ($FeAsS$) με μέγιστη συγκέντρωση 15.200 ppm. Το ειδικό βάρος του αυτοφύους χρυσού κυμαίνεται μεταξύ 13 και 19 g/cm^3 ανάλογα με τις πρόσθετες προσμίξεις. Ο αυτοφύης χρυσός περιέχει πάντα λίγο *Ag* και σπανιότερα προσμίξεις χαλκού, σιδήρου, καθώς επίσης και ίχνη άλλων μετάλλων κυρίως της ομάδας του λευκόχρυσου, δηλαδή της πλατίνας. Εάν περιέχει 20-30% *Ag*, λαμβάνει την ονομασία «ήλεκτρο» (Σαββίδης, 2014) (Αnon., n.d.). Κρυσταλλώνεται στο κυβικό ολοεδρικά κεντρωμένο πλέγμα και παρουσιάζεται σε λεπτοκοκκώδη συσσωματώματα, φυλλώδη ελάσματα ή σπανιότερα ως δενδρίτες. Οι φυσικοχημικές ιδιότητές του αφορούν το έντονο χρυσοκίτρινο χρώμα με έντονη μεταλλική λάμψη ανάλογα με τις προσμίξεις, γραμμή κόνεως έντονη κίτρινη, σκληρότητα από 2,5 έως 3 σύμφωνα με την κλίμακα Moh's, καθόλου σχισμό και ακιδωτό θραυσμό (Μανουσάκη-Ορφανουδάκη, 2005).



Εικόνα 1. Nugget Χρυσού, (Σαββίδης, 2014)



Εικόνα 2. Χρυσός με Χαλαζία, (Σαββίδης, 2014)

1.1.1 Εφαρμογές

Ο χρυσός αποτελεί ένα από τα πιο σπάνια στοιχεία στον πλανήτη και το πιο πολύτιμο μέταλλο. Αυτό οφείλεται στην σπανιότητα του και στις φυσικές και χημικές ιδιότητες που κατέχει. Σε αντίθεση με άλλα πολύτιμα μέταλλα ο χρυσός είναι πολύ μαλακός, καλός αγωγός της θερμότητας, ανθεκτικός στη διάβρωση και μη τοξικός και αναμειγνύεται με άλλα μέταλλα για να προσδώσει ακόμα καλύτερες ιδιότητες. Χάρη στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του ο χρυσός βρίσκει πληθώρα χρήσεων και εφαρμογών σε κλάδους όπως:

- Η Ηλεκτρονική για επιχρυσωμένες επαφές και υποδοχές, σε εφαρμογές νανοτεχνολογίας στα κυκλώματα, στην επιχρύσωση, στα σύρματα κ.ά.
- Η Ιατρική όπως σε stents, ιατρικές συσκευές, συστατικό φαρμάκων κ.ά.
- Η περιβαλλοντική προστασία σε καταλύτες για μηχανές diesel για τον έλεγχο καυσαερίων, σε υαλοπίνακες για αντανάκλαση ηλιακής ακτινοβολίας και μόνωσης
- Η αεροδιαστημική, η υαλουργία, η τέχνη, ακόμα και η γαστρονομία

(Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων , 2013)

1.1.2 Οικονομικά στοιχεία

Οι μεταβολές της τιμής των πολύτιμων μετάλλων είναι ζωτικής σημασίας για κάθε αγορά. Ο χρυσός δεν έχει μόνο μια spot τιμή, αλλά και την LBMA Gold Price, καθώς και διάφορες περιφερειακές τιμές. Η LBMA Gold Price χρησιμοποιείται ως σημαντικός δείκτης αναφοράς σε ολόκληρη την αγορά χρυσού, ενώ οι άλλες περιφερειακές τιμές χρυσού είναι σημαντικές για τις τοπικές αγορές.

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει τη μεταβολή στην τιμή του χρυσού σε ευρώ ανά κιλό (€/kg) την τελευταία δεκαετία, από τον Ιανουάριο του 2013 έως και τον Ιανουάριο του 2023. Παρατηρείται ότι η χαμηλότερη (EUR: 28,303.20 kg) και υψηλότερη τιμή (EUR: 57,965.90 kg) σημειώθηκαν το Δεκέμβριο του 2013 και το Μάιο του 2022, αντίστοιχα (GoldHub, n.d.).



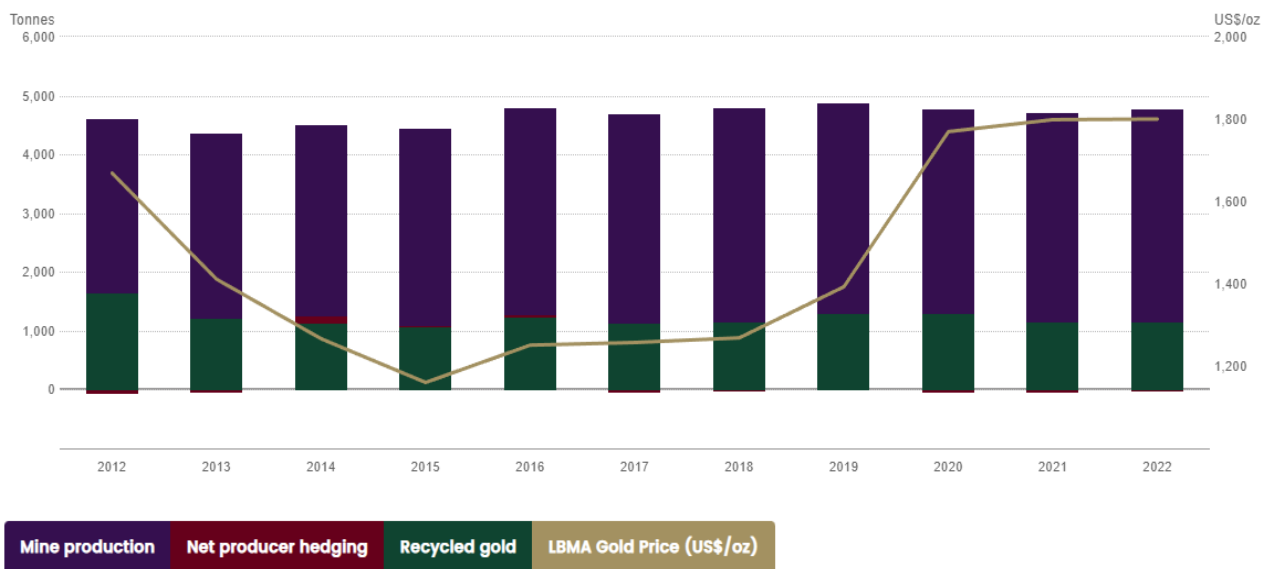
Διάγραμμα 1: Μεταβολές στην τιμή του χρυσού στην αγορά σε €/kg για τα έτη 2013-2023 (GoldHub, n.d.)

Οι ποικίλες χρήσεις του χρυσού διαμορφώνουν τα δεδομένα προσφοράς-ζήτησης αναδεικνύοντας διαφορετικά σημεία του παγκόσμιου οικονομικού κύκλου. Αυτή η ποικιλομορφία και ο αυτοεξισορροπητικός χαρακτήρας της αγοράς χρυσού στηρίζουν τις ισχυρές ιδιότητες του χρυσού ως επενδυτικού περιουσιακού στοιχείου.

Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζεται μια ολοκληρωμένη σειρά ζήτησης και προσφοράς χρυσού με ανάλυση ανά τομέα για τα έτη 2012 έως 2022. Παρατηρείται ότι ανά έτος η κατασκευή κοσμημάτων απαιτεί το μεγαλύτερο ποσοστό ζήτησης χρυσού, ενώ όσον αφορά την προσφορά το μεγαλύτερο μέρος αυτής καλύπτει η παραγωγή από ορυχεία.



Διάγραμμα 2: Ζήτηση στην αγορά χρυσού ανά τομέα



Διάγραμμα 3: Προσφορά στην αγορά χρυσού ανά τομέα

(GoldHub, n.d.)

1.2 Μεταλλεύματα χρυσού

1.2.1 Τύποι μεταλλευμάτων χρυσού

Το κυριότερο ορυκτό του χρυσού είναι ο αυτοφυής χρυσός. Απαντάται πρωτογενώς σε υδροθερμικά κοιτάσματα συνδεδεμένα σε πλουτωνικές χρυσοφόρες φλέβες μαζί με χαλαζία. Τα κυριότερα κοιτάσματα αυτού του τύπου βρίσκονται στην Καλιφόρνια, τον Καναδά, τη Ν. Ντακότα και την Αυστραλία.

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα κυριότερα ορυκτά και κράματα του χρυσού τα οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 11 τύπους με βάση τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά και τις απαιτούμενες τεχνικές επεξεργασίας τους (Zhou, et al., 2004).

Πίνακας 1. Τύποι Μεταλλευμάτων Χρυσού (Zhou, et al., 2004)

ΤΥΠΟΙ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΧΡΥΣΟΥ	
Προσχωματικό κοίτασμα	Σε μοριακή κλίμακα το μέσο μέγεθος του ποικίλλει από 50 έως 100 μm, και η αποδέσμευση των τεμαχιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα πριν τις μεθόδους εμπλουτισμού του.
Χαλαζιακές φλέβες	Βρίσκεται υπό την μορφή αυτοφυή χρυσού εντός χαλαζιακών φλεβών, κόμβων ή αποθηκών και συνυπάρχει με τελουρίδια, μαλτονίτη καθώς και με ορυκτά του αντιμονίου. Συνήθως ο χρυσός είναι συγκεντρωμένος ενιαία, ενδέχεται ωστόσο να βρίσκεται και σε διάσπαρτα σημεία.
Οξειδωμένα μεταλλεύματα	Συνήθως ο χρυσός είναι ήδη αποδεσμευμένος, με τον βαθμό αποδέσμευσης να αυξάνεται ανάλογα με την οξείδωση.
Μεταλλεύματα πλούσια σε άργυρο	Υφίσταται μαζί με άργυρο υπό την μορφή ήλεκτρο (Au, Ag). Σε τέτοιου είδους μεταλλεύματα υπάρχει και αυτοφυής άργυρος.
Σουλφίδια χαλκού	Ο χρυσός συναντάται σε αποδεσμευμένα χονδρομερή τεμάχια, με μικρό μοριακό μέγεθος, εγκλεισμένος ανάμεσα σε σιδηροπυρίτη και σουλφίδια χαλκού.
Σουλφίδια σιδήρου	Εντοπίζεται αποδεσμευμένος και προσκολλημένος σε σιδηρούχα σουλφίδια συνήθως σε σιδηροπυρίτη και σπανιότερα σε μαρκασίτη, καθώς και ως υπομικροσκοπικός χρυσός στο εσωτερικό των σουλφιδίων.
Σουλφίδια αρσενικού	Βρίσκεται αποδεσμευμένος και σε υπομικροσκοπική μορφή, σε συσσωματώματα με αρσενοπυρίτη και οξειδωμένα προϊόντα.
Σουλφίδια αντιμονίου	Βρίσκεται συχνότερα στην αυτοφυή κατάσταση, είτε αποδεσμευμένος, είτε εγκλεισμένος εντός των σουλφιδίων με την ταυτόχρονη συνύπαρξη του με χρυσαντιμονίτη, η ποσότητα του οποίου αλλάζει με βάση τις συνθήκες που επικρατούν.
Σουλφίδια βισμούθιου	Βρίσκεται υπό την αυτοφυή μορφή του, συνυπάρχοντας με χαμηλές έως μέτριες ποσότητες μαλδονίτη. Υπομικροσκοπικός χρυσός είναι πιθανό να βρίσκεται επίσης εντός των σουλφιδίων.
Τελουρίδια	Επικρατεί συνύπαρξη αυτοφυούς χρυσού και τελουριδίων χρυσού με ενδεχόμενη την υπομικροσκοπική μορφή του
Ανθρακούχα και θειούχα πετρώματα	Τα τεμαχίδια είναι λεπτόκοκκα και βρίσκονται είτε εντός των θειούχων ενώσεων, είτε στην εξωτερική επιφάνεια των ανθρακούχων και των οξειδίων του σιδήρου (FeO _x).

1.2.2 Χρυσοφόρα κοιτάσματα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα υπάρχουν σημαντικά χρυσοφόρα κοιτάσματα κυρίως σε Κεντρική Μακεδονία και Θράκη. Με βάση στοιχεία του 2013, οι εκτιμώμενες ποσότητες χρυσού ανέρχονται σε 8,5 εκ. ουγκιές και οι αντίστοιχες αργύρου σε 65 εκ. ουγκιές (Καβαλόπουλος, 2013).

Συγκεκριμένα τα σημαντικότερα κοιτάσματα είναι τα ακόλουθα:

- Πολυμεταλλικό κοίτασμα μικτών θειούχων Ολυμπιάδος. Εκτιμάται ότι υπάρχουν αποθέματα που ανέρχονται σε 3,8 εκ. ουγκιές χρυσού, 57,7 εκ. ουγκιές αργύρου, 600.000

τον. μολύβδου, 800.000 τον. ψευδαργύρου. Ακόμη στις παλιές αποθέσεις από παλαιότερες εκμεταλλεύσεις υπάρχουν 270.000 ουγκιές χρυσού και 1,1 εκ. ουγκιές αργύρου. Πορφυρητικό κοιτάσμα Χαλκού-Χρυσού στις Σκουριές από το μεταλλευτικό Κέντρο Κασσάνδρας Το κοιτάσμα αυτό περιέχει 3.590.000 ουγκιές χρυσού, 378.000 τον. χαλκού. Πορφυρητικό κοιτάσμα Περάματος Θράκης Από το κοιτάσμα αυτό προβλέπεται ότι μπορεί να αποληφθούν 966.000 ουγκιές χρυσού και 3 εκ. ουγκιές αργύρου. Κοίτασμα Σαπών Ροδόπης Στο κοιτάσμα αυτό προβλέπεται ότι μπορούν να παραχθούν συνολικά με τη μορφή συμπτκνωμάτων 510.000 ουγκιές χρυσού, 250.000 ουγκιές αργύρου και 3.000 τον. χαλκού (Καβαλόπουλος, 2013).

1.2.3 Μεταλλεύματα ελεύθερου χρυσού και δυσκατέργαστα μεταλλεύματα

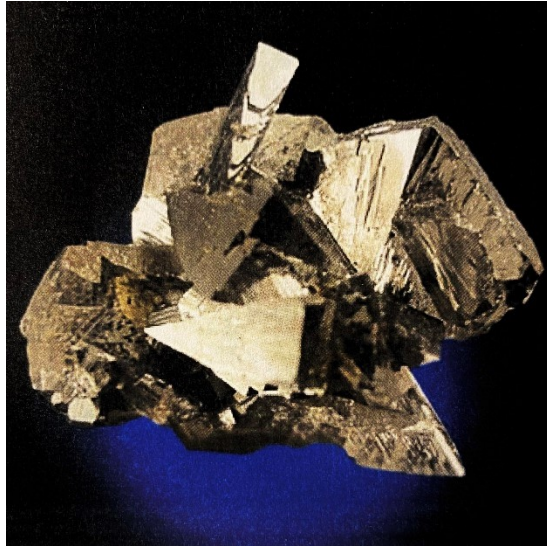
Τα μεταλλεύματα χρυσού ταξινομούνται συνήθως σε δύο μεγάλες κατηγορίες τα μεταλλεύματα ελεύθερου χρυσού μετά από άλεση (αγγλ. free-milling gold ores) και τα δυσκατέργαστα μεταλλεύματα (αγγλ. refractory ores). Συνήθως, ως μεταλλεύματα ελεύθερου χρυσού ορίζονται εκείνα στα οποία πάνω από το 90% του χρυσού μπορεί να ανακτηθεί με τη συμβατική μέθοδο με τη χρήση κυανίου. Τα δυσκατέργαστα μεταλλεύματα ορίζονται ως εκείνα που δίνουν χαμηλή ανάκτηση χρυσού ή δίνουν αποδεκτή ανάκτηση χρυσού μόνο με τη χρήση σημαντικά περισσότερων αντιδραστηρίων ή πιο πολύπλοκων διαδικασιών προ επεξεργασίας.

1.2.4 Ο Αρσеноπυρίτης (FeAsS)

Μια σημαντική κατηγορία δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων αποτελούν τα μεταλλεύματα αρσеноπυρίτη, όπως αυτό που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία. Ο αρσеноπυρίτης (αγγλ. Arsenopyrite) ανήκει στην ομάδα των σουλφιδίων και αποτελεί το κυριότερο μετάλλευμα του αρσενικού. Από τα ορυκτά του αρσενικού ο αρσеноπυρίτης αποτελεί το πιο διαδεδομένο στη φύση και απαντάται κυρίως σε υδροθερμικές φλέβες και κοιτάσματα απόθησης μαζί με κοιτάσματα κασσιτέρου (Sn) και βολφραμίου (W). Συχνά συνυπάρχει με τα ορυκτά γαληνίτη (PbS), σφαλερίτη (ZnS), σιδηροπυρίτη (FeS₂) και χαλκοπυρίτη (CuFeS₂). Εκτός από αρσενικό απ' τον αρσеноπυρίτη εξάγονται επίσης χρυσός, άργυρος, κοβάλτιο και νικέλιο (Σαββίδης, 2014) (Θεοδωρίκας, 2017).

Η φυσικές του ιδιότητες περιλαμβάνουν χρώμα λευκό του κασσιτέρου, το οποίο μετατρέπεται ενίοτε σε σκούρο ή εμπριμέ, μεταλλική λάμψη, μαύρη γραμμή κόνεως και σκληρότητα 5,5-6 στην κλίμακα Mohs (Σαββίδης, 2014).

Ο αρσеноπυρίτης έχει πολύ συχνή παρουσία σε κοιτάσματα ελληνικών εδαφών, με κυριότερο παράδειγμα το κοιτάσμα της Ολυμπιάδας, όπου ο αρσеноπυρίτης είναι χρυσοφόρος (χρυσός στο πλέγμα). Άλλο παράδειγμα «χρυσοφόρου αρσеноπυρίτη» αποτελεί αυτός του Αγγίστρου, όπου εντοπίζεται χρυσός υπό μορφή μικροσκοπικών εγκλεισμάτων (Δήμου-Χωνιανάκη, 2008).



Εικόνα 3. Αρσеноπυρίτης (Σαββίδης, 2014)

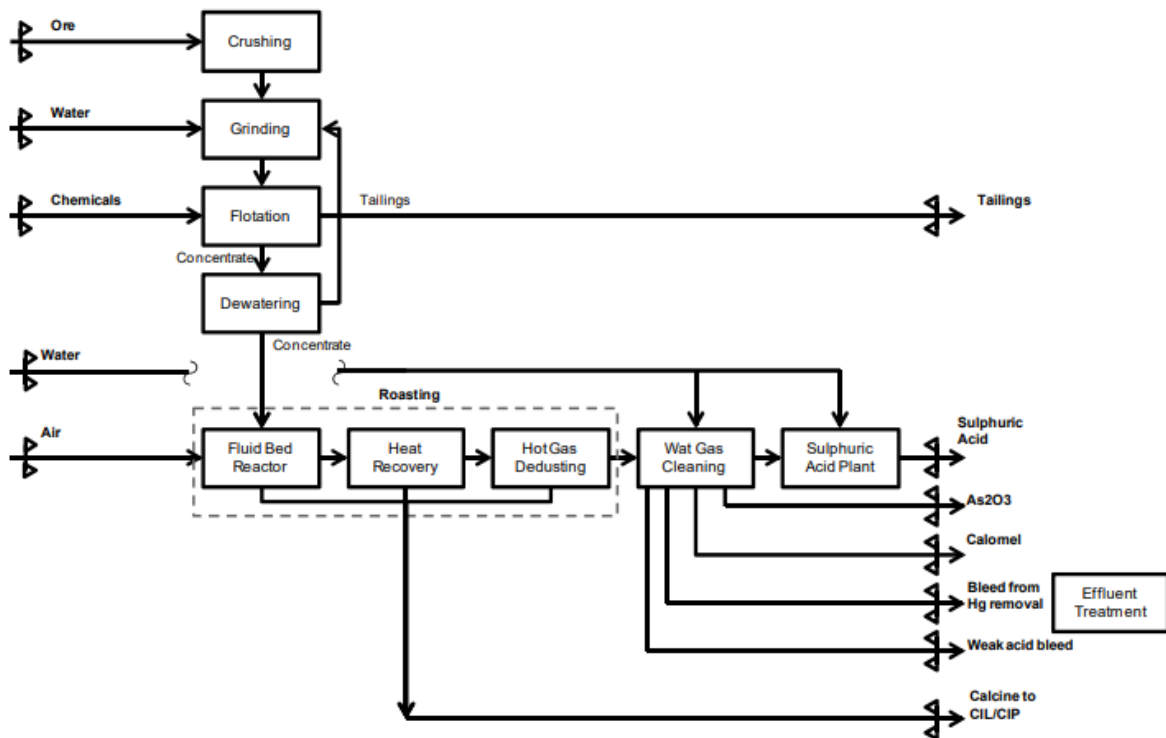
2 Μέθοδοι κατεργασίας δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων

2.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Οι σύγχρονες τάσεις στη μεταλλουργία του χρυσού υποδεικνύουν αύξηση της χρήσης των δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων χρυσού στο μέλλον. Στα δυσκατέργαστα μεταλλεύματα, ο χρυσός δεσμεύεται εντός των θειούχων ορυκτών, γεγονός που καθιστά τα μεταλλεύματα αυτά ακατάλληλα για εκχύλιση με τη συμβατική μέθοδο με κυάνιο, χωρίς προ επεξεργασία. Τρεις κατάλληλες μέθοδοι που έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικές για την επεξεργασία τέτοιων μεταλλευμάτων, μετατρέποντας τον χρυσό σε εύκολα εκχυλιζόμενη μορφή, είναι η Φρύξη (Roasting), η Βιοοξείδωση (Biooxidation) και η Οξείδωση υπό πίεση (Pressure Oxidation) (Ruonala, et al., 2016).

2.2 Φρύξη

Ένα τυπικό διάγραμμα ροής της επεξεργασίας δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων με την μέθοδο φρύξης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.



Διάγραμμα 4: Τυπικό διάγραμμα ροής της επεξεργασίας δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων, με την μέθοδο της φρύξης (Ruonala et al., 2016).

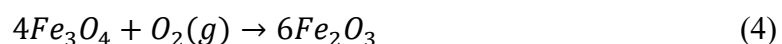
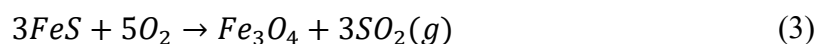
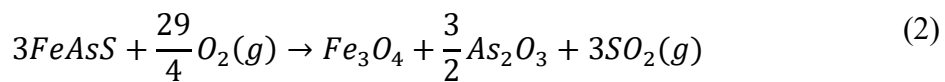
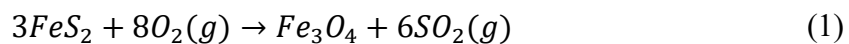
Η διαδικασία της φρύξης μπορεί να γίνει σε ένα ή δύο στάδια. Η επιλογή μεταξύ των δύο εξαρτάται από τον τύπο του μεταλλεύματος. Η φρύξη ενός σταδίου γίνεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Στα δύο στάδια το πρώτο στάδιο λειτουργεί σε συνθήκες χαμηλής μερικής πίεσης οξυγόνου για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων όπως το αρσενικό και το αντιμόνιο, ακολουθούμενη από φρύξη δεύτερου σταδίου σε πλήρως οξειδωτική ατμόσφαιρα για να ολοκληρωθεί η οξείδωση.

Η φρύξη θειούχων μεταλλευμάτων είναι μια καθιερωμένη τεχνολογία για την παραγωγή χρυσού. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4, ολόκληρη η αλυσίδα φρύξης χρειάζεται μόνο νερό, ηλεκτρική ενέργεια και αέρα για να λειτουργήσει. Η φρύξη μετατρέπει τα θειούχα ορυκτά σε οξείδια. Το θειούχο θείο χρησιμεύει πρακτικά ως καύσιμο για την αντίδραση, διατηρώντας σε χαμηλά επίπεδα την απαιτούμενη κατανάλωση ενέργειας. Στην περίπτωση υλικού τροφοδοσίας με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (<8%), μπορεί να εφαρμοστεί προθέρμανση του υλικού και προσθήκη οξυγόνου για να αποφευχθεί η κατανάλωση επιπλέον καυσίμου. Ειδικά για τα δυσκατέργαστα μεταλλεύματα, ο εμπλουτισμός με οξυγόνο είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος μείωσης του όγκου των αερίων, ο οποίος έχει σημαντική επίδραση στο μέγεθος της εγκατάστασης και κατά συνέπεια στο κόστος επένδυσης.

Ο κύριος στόχος της φρύξης είναι η απομάκρυνση του θείου και του άνθρακα που περιέχονται στο συμπύκνωμα, η απομάκρυνση προσμίξεων όπως το αρσενικό και η παραγωγή ενός οξειδωμένου φρύγματος, καθώς και ενός αερίου που περιέχει SO₂. Το καταλληλότερο εύρος θερμοκρασιών για την φρύξη είναι 500-800°C, ανάλογα με χαρακτηριστικά του μεταλλεύματος.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:

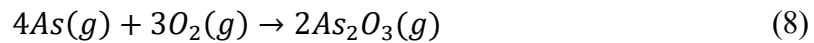
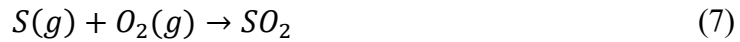
Οξείδωση του πυρίτη, του αρσеноπυρίτη και του πυρροτίτη από μοριακό οξυγόνο



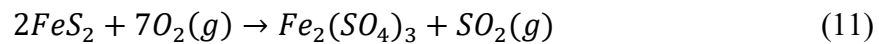
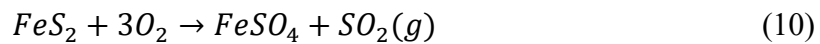
Υπό αναγωγικές συνθήκες ο πυρίτης και ο αρσеноπυρίτης αποσυντίθενται ως εξής:



Το θείο και το αρσενικό στην αέρια φάση οξειδώνονται:



Το τριοξείδιο του αρσενικού μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω και να αντιδράσει με αιματίτη για τη δημιουργία αρσενικού σιδήρου:

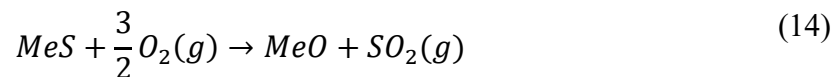


Η αναλογία Fe_2O_3 , Fe_3O_4 και $FeSO_4/Fe_2(SO_4)_3$ εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας, π.χ. θερμοκρασία και την περίσσεια οξυγόνου στον κλίβανο.

Διάσπαση των ανθρακικών αλάτων και οξείδωση του οργανικού άνθρακα:



Οξείδωση των άλλων θειούχων ενώσεων MeS , όπου Me είναι π.χ. Cu , Zn ή/και Pb :



Τα προϊόντα που προκύπτουν από τη διαδικασία φρύξης είναι το φρύγμα και το αέριο φρύξης. Το φρύγμα αποτελείται από Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeSO_4$ και αδρανή υλικά, ενώ το αέριο φρύξης περιέχει SO_2 , SO_3 , O_2 , N_2 και H_2O ως ατμό. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε χλωριόντα στην τροφοδοσία του φούρνου, μπορεί επίσης να υπάρχει HCl στο αέριο φρύξης σε αντίστοιχες συγκεντρώσεις, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί στην μονάδα καθαρισμού των αερίων.

Σε περίπτωση υψηλής περιεκτικότητας αρσενικού στην τροφοδοσία, απαιτείται ειδική επεξεργασία με διεργασία φρύξης δύο σταδίων. Συνήθως το αρσενικό εμφανίζεται σε αρσеноπυρίτη (FeAsS). Υπό τις συνήθειες συνθήκες φρύξης ενός σταδίου, με περίσσεια οξυγόνου σε σχέση με τη στοιχειομετρική απαίτηση για τη μετατροπή του περιεχόμενου σιδήρου του πυρίτη σε αιματίτη, το μεγαλύτερο μέρος του αρσενικού οξειδώνεται σε As(V) και θα αντιδράσει με τον αιματίτη σχηματίζοντας σταθερό αρσενικό σίδηρο (FeAsO_4). Με αυτόν τον τρόπο, περίπου 70-80% του αρσενικού που περιέχεται στην τροφοδοσία δεσμεύεται στο φρύγμα. Το υπόλοιπο αρσενικό, το οποίο οξειδώνεται σε As(III) , όπως φαίνεται στην εξίσωση (8), εξατμίζεται και παρασύρεται στα απαέρια του φούρνου και πρέπει να διαχωριστεί στο σύστημα υγρού καθαρισμού των αερίων.

Στις περιπτώσεις όπου το τελικό φρύγμα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή χάλυβα, η παρουσία του As είναι ανεπιθύμητη και οι πυρίτες με υψηλή περιεκτικότητα σε αρσενικό πρέπει να υποβληθούν σε επεξεργασία φρύξης δύο σταδίων. Χρησιμοποιούνται συνήθως διατάξεις ρευστοστερεής κλίνης (αγγλ. fluid-bed roasters). Στο πρώτο στάδιο, που λειτουργεί σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, δεν σχηματίζεται αιματίτης ούτε αρσενικός σίδηρος. Το αρσενικό εξατμίζεται σχεδόν πλήρως και αποβάλλεται με τα αέρια της αναγωγικής φρύξης. Στο δεύτερο στάδιο, η διαχωρισμένη τέφρα (cinder) του πρώτου σταδίου οξειδώνεται σε αιματίτη. Οι κύριες χημικές αντιδράσεις στο στάδιο 1 (roaster) κατά τη φρύξη ενός συμπυκνώματος χρυσού πυρίτη/αρσеноπυρίτη δίνονται στις εξισώσεις (1), (2) και (3), όπου και το As_2O_3 μεταφέρεται στα αέρια. Στο στάδιο 2 (oxidizer) ο μαγνητίτης μετατρέπεται σε αιματίτη (αντίδραση 4).

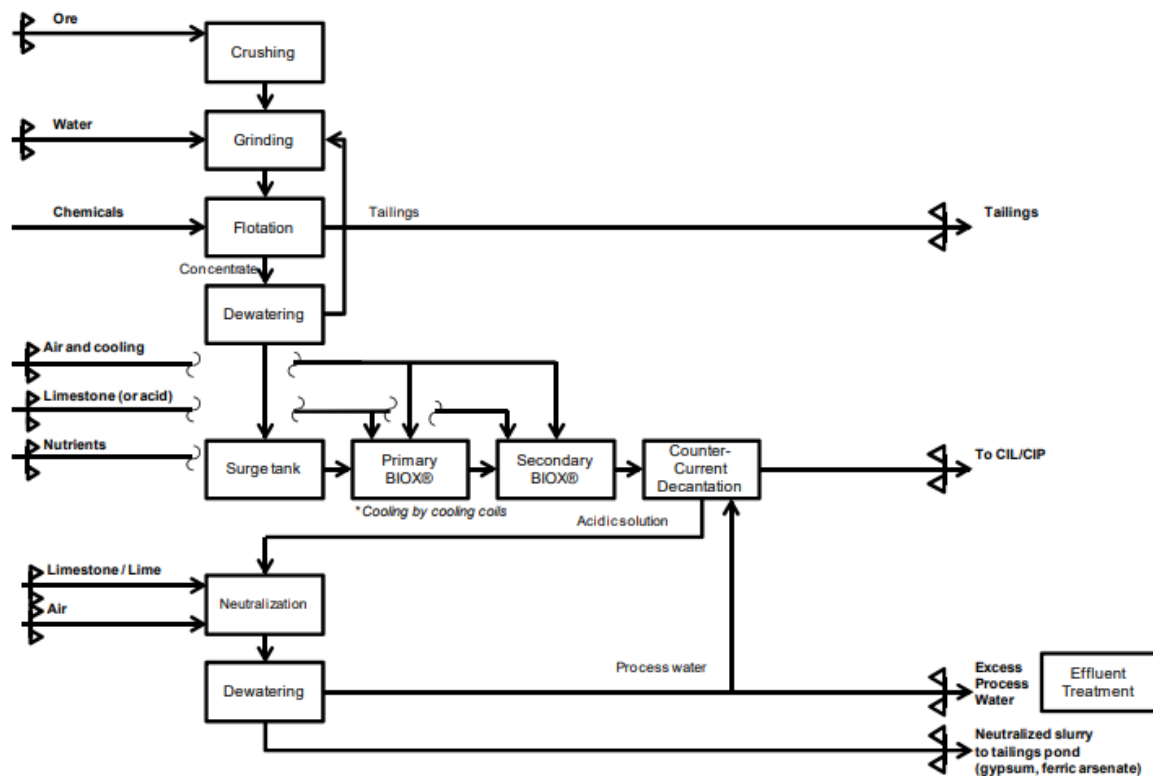
Το φρύγμα από τον φούρνο, καθώς και οι διάφορες σκόνες που συλλέγονται από τα απαέρια, οδηγούνται στη μονάδα εκχύλισης χρυσού.

Το αέριο SO_2 από το τμήμα ψύξης και καθαρισμού αερίων μεταφέρεται στην μονάδα παραγωγής θεικού οξέος. Μόλις το αέριο θερμανθεί μέσω εναλλακτών θερμότητας, εισέρχεται στον μετατροπέα διευκολύνοντας την εξώθερμη οξείδωση του SO_2 σε SO_3 . Στο τμήμα απορρόφησης το SO_3 απορροφάται από το κυκλοφορούν θεικό οξύ σε ποσοστό 98,5%. Το αέριο που εξέρχεται από τον τελικό πύργο απορρόφησης διέρχεται από ένα συμπληρωματικό στάδιο καθαρισμού για την απομάκρυνση των παρασυρόμενων σταγονιδίων οξέος (mist eliminator) πριν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα μέσω μιας καπνοδόχου ως καθαρό αέριο. Το παραγόμενο οξύ ψύχεται σε ξεχωριστό εναλλάκτη θερμότητας και συγκεντρώνεται στη δεξαμενή οξέος. Η θερμότητα που παράγεται στο τμήμα της μονάδας οξέος ανακτάται και σχηματίζει μαζί με την απορριπτόμενη θερμότητα από τμήμα φρύξης ένα ολοκληρωμένο

σύστημα ανάκτησης θερμότητας, για την ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων της μονάδας.

2.3 Βιοοξείδωση

Ένα τυπικό κύκλωμα βιοοξείδωσης για δυσκατέργαστα μεταλλεύματα αποτελείται από τα ακόλουθα κύρια στάδια κατεργασίας: (i) λειοτριβήση και επίπλευση, (ii) βιοοξείδωση, (iii) διαχωρισμός του όξινου διαλύματος και κατά αντιρροή έκπλυση του στερεού υπολείμματος της βιοοξείδωσης, το οποίο οδηγείται στο στάδιο ανάκτησης του χρυσού (συνήθως με κυάνωση), και (iv) εξουδετέρωση του όξινου διαλύματος. Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής της επεξεργασίας δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων, με την μέθοδο της βιοοξείδωσης παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.



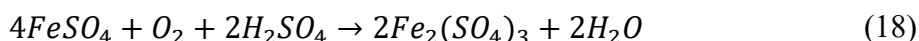
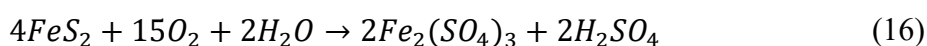
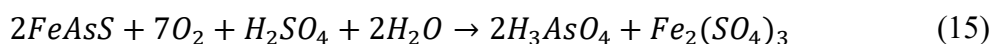
Διάγραμμα 5: Τυπικό διάγραμμα ροής της επεξεργασίας δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων, με την μέθοδο της βιοοξείδωσης (Ruonala et al., 2016).

Το θειούχο συμπύκνωμα από την μονάδα επίπλευσης αντλείται στη δεξαμενή τροφοδοσίας του κυκλώματος της βιοοξείδωσης. Από τον πολφό του συμπυκνώματος επίπλευσης απομακρύνεται η υδατική φάση, με τελική πυκνότητα τουλάχιστον 50% σε στερεά, για να ελαχιστοποιηθεί η μεταφορά αντιδραστηρίων επίπλευσης στους αντιδραστήρες βιοοξείδωσης. Συνήθως απαιτείται ελάχιστη συγκέντρωση θειούχου θείου περίπου 4-6% για να εξασφαλιστεί επαρκής βακτηριακή δραστηριότητα κατά το στάδιο της βιοοξείδωσης.

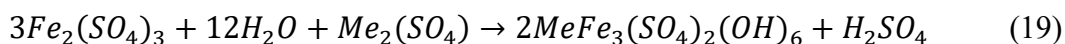
Το συμπύκνωμα που τροφοδοτείται στο στάδιο της βιοοξειδωσης έχει τυπικά μέγεθος σωματιδίων που να διέρχονται σε ποσοστό 80% κ.β. από κόσκινο 75μm, και πρέπει να περιλαμβάνει ελάχιστο ποσοστό σωματιδίων με μέγεθος >150μm. Μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων θα μείωνε τον ρυθμό οξειδωσης των θειούχων και θα οδηγούσε σε χαμηλότερη συνολική οξειδωση για παρόμοιο χρόνο επεξεργασίας. Λεπτομερέστερη άλεση, ώστε ποσοστό 80% να περνάει από 20μm, θα αυξήσει το ρυθμό οξειδωσης των θειούχων, αλλά μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τις επόμενες διεργασίες.

Το κύκλωμα της βιοοξειδωσης περιλαμβάνει συνήθως δύο στάδια, δηλαδή το πρωτογενές και το δευτερογενές στάδιο. Τα δύο στάδια περιλαμβάνουν ισοδιάστατους αντιδραστήρες που διατάσσονται παράλληλα στο πρωτογενές στάδιο και σε σειρά στο δευτερογενές. Το συμπύκνωμα από τη δεξαμενή τροφοδοσίας αραιώνεται σε 20% στερεά κατά μάζα πριν τροφοδοτηθεί στους πρωτεύοντες αντιδραστήρες. Η πυκνότητα του πολφού καθορίζεται κυρίως από τους περιορισμούς που επιβάλλει η μεταφορά μάζας του απαιτούμενου οξυγόνου. Εάν η συγκέντρωση των θειούχων είναι χαμηλή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί υψηλότερη συγκέντρωση στερεών.

Οι αντιδράσεις οξειδωσης των κύριων θειούχων ορυκτών που συνήθως υπάρχουν στα δυσκατέργαστα μεταλλεύματα είναι οι εξής και γίνονται με παρουσία βακτηρίων σε ρόλο καταλυτών:



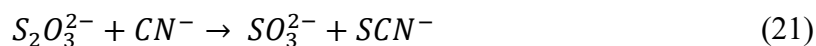
Στο στάδιο της βιοοξειδωσης κάποια ποσότητα σιδήρου καταβυθίζεται στην μορφή ζαροσιτών σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



όπου $Me^+ = K^+, Na^+, NH_4^+, H_3O^+$

Είναι σύνηθες κατά τη διαδικασία της βιοοξειδωσης μια μικρή ποσότητα θειούχων να μην οξειδώνεται πλήρως σε θειικά, αλλά να δημιουργούνται ενδιάμεσα είδη θείου, όπως τα πολυσουλφίδια και τα θειοθειικά άλατα. Αυτά τα είδη θείου είναι πολύ δραστικά με το

κυάνιο και σχηματίζουν θειοκυανικά ανιόντα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις (Luthy & Bruce, 1979):



Η κατανάλωση κυανίου μετά την επεξεργασία βιοοξειδωσης είναι συνήθως υψηλότερη από ό,τι εφαρμόζοντας την οξείδωση υπό πίεση ή την φρύξη. Εντούτοις η κατανάλωση μπορεί να βελτιστοποιηθεί κατά τη φάση των πιλοτικών δοκιμών με αποτέλεσμα το συνολικό λειτουργικό κόστος να είναι συγκρίσιμο με τις εναλλακτικές διεργασίες.

Ο χρόνος παραμονής στους αντιδραστήρες βιοοξειδωσης είναι συνήθως 4 έως 6 ημέρες, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε θειούχο θείο και την ορυκτολογική σύσταση του συμπυκνώματος. Το ήμισυ του χρόνου παραμονής σχεδιάζεται συνήθως για τους πρωτεύοντες αντιδραστήρες, ώστε να εξασφαλίζεται η εγκατάσταση ενός σταθερού βακτηριακού πληθυσμού και να αποφεύγεται η έκπλυση των βακτηρίων (washout).

Η διεργασία βιοοξειδωσης λειτουργεί συνήθως στους 40-45°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να επιτευχθούν υψηλότεροι ρυθμοί οξείδωσης των θειούχων και να ελαχιστοποιηθούν οι απαιτήσεις ψύξης. Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών είναι μια εξώθερμη διαδικασία. Οι αντιδραστήρες βιοοξειδωσης ψύχονται με την κυκλοφορία νερού μέσω των σπειρών ψύξης που είναι εγκατεστημένες στους αντιδραστήρες. Για την απομάκρυνση θερμότητας από το νερό ψύξης χρησιμοποιούνται συνήθως πύργοι ψύξης με εξάτμιση (evaporative cooling towers) (Ruonala, et al., 2016).

Στους βιοαντιδραστήρες διοχετεύεται αέρας χαμηλής πίεσης για την παροχή του οξυγόνου που απαιτείται για τις αντιδράσεις οξείδωσης. Είναι σημαντικό η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου να διατηρείται συνεχώς πάνω από 2 mg/L.

Στους πρωτογενείς αντιδραστήρες προστίθενται επίσης θρεπτικά συστατικά με τη μορφή αλάτων αζώτου, φωσφόρου και καλίου για την προώθηση της βακτηριακής ανάπτυξης. Στο συμπύκνωμα ενδέχεται να υπάρχουν χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών, γεγονός που μπορεί να μειώσει τις απαιτήσεις προσθήκης θρεπτικών συστατικών, όταν έχει επιτευχθεί σταθερή λειτουργία.

Εκτός από τον αέρα και τα θρεπτικά συστατικά, απαιτείται συνήθως μια ελάχιστη περιεκτικότητα ανθρακικών αλάτων, περίπου 2% στο συμπύκνωμα επίπλευσης, για να

διασφαλιστεί ότι είναι διαθέσιμο επαρκές CO₂ για την προώθηση της παραγωγής βακτηριακών κυττάρων. Εάν δεν υπάρχουν ανθρακικά άλατα, πρέπει να προστεθεί ασβεστόλιθος ή αέριο διοξείδιο του άνθρακα στους πρωτογενείς αντιδραστήρες ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή κυττάρων.

Ανάλογα με την ορυκτολογία του συμπυκνώματος, η διεργασία της βιοοξειδωσης μπορεί να παράγει ή να καταναλώνει οξύ. Για τον έλεγχο του pH στους αντιδραστήρες εντός του βέλτιστου εύρους τιμών pH 1,2-1,8 χρησιμοποιούνται συνήθως ασβεστόλιθος ή θειικό οξύ.

Ο οξειδωμένος πολφός από το στάδιο βιοοξειδωσης πλένεται συνήθως σε ένα κύκλωμα αντιρροής τριών σταδίων (CCD) πριν από την εκχύλιση με κυάνιο. Το πλυμένο προϊόν θα περιέχει κανονικά λιγότερο από 1 g/L ολικού σιδήρου σε διάλυμα με pH 1-3. Η απομάκρυνση του σιδήρου και του χαλκού πριν από την εκχύλιση με κυάνιο είναι απαραίτητη για την αύξηση της ανάκτησης του χρυσού και τη μείωση της κατανάλωσης κυανίου.

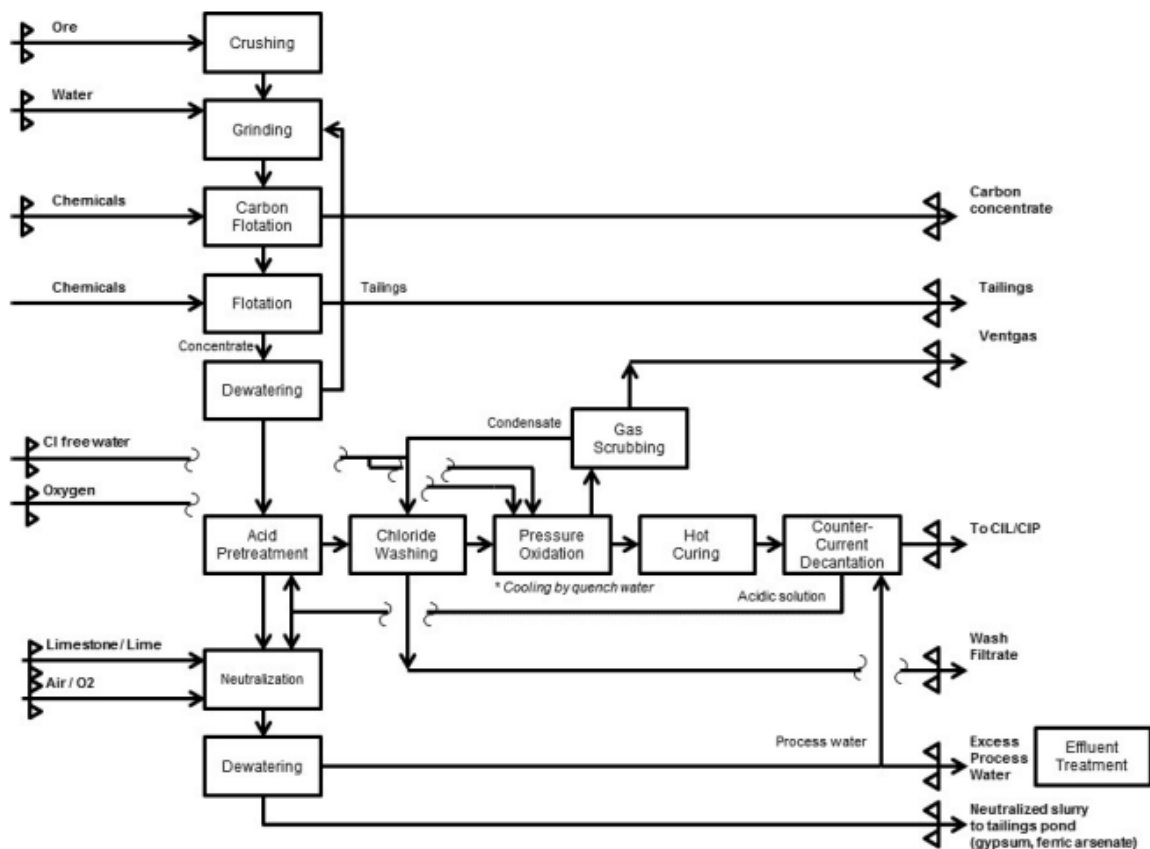
Η βακτηριακή οξείδωση των συμβατικών πυριτικών και αρσενοπυριτικών συμπυκνωμάτων παράγει διάλυμα που περιέχει πεντασθενές αρσενικό, As(V), και θειικό σίδηρο. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα και ανάπτυξη για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του τμήματος εξουδετέρωσης στο κύκλωμα της βιοοξειδωσης. Αυτό έγινε για να εξασφαλιστεί ότι τα απόβλητα συμμορφώνονται με τους αυστηρότερους διεθνείς περιβαλλοντικούς κανονισμούς όσον αφορά τη σταθερότητα του προϊόντος και τις συγκεντρώσεις υπολειμματικού αρσενικού. Το πιο αποτελεσματικό διάγραμμα ροής εξουδετέρωσης βρέθηκε να είναι μία διεργασία δύο σταδίων που πραγματοποιείται σε μια σειρά δεξαμενών ανάδευσης συνήθως έξι ή επτά. Στο πρώτο στάδιο το pH αυξάνεται σε 4 έως 5 με ασβεστόλιθο ή ασβέστη για να σχηματιστεί αρσενικός σίδηρος και γύψος. Στη συνέχεια, το pH αυξάνεται περαιτέρω σε 7 στο δεύτερο στάδιο, ώστε τα απόβλητα να συμμορφώνονται με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς.

Η συμβατική μέθοδος για τη δέσμευση του αρσενικού από το διάλυμα είναι η εξουδετέρωση με ασβεστόλιθο, κατά προτίμηση παρουσία περίσσειας σιδήρου, για την παραγωγή ιζημάτων αρσενικού σιδήρου (FeAsO₄). Για παράδειγμα, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US-EPA) θεωρεί τη χημική καταβύθιση του αρσενικού σιδήρου ως την αποδεδειγμένα βέλτιστη διαθέσιμη τεχνολογία (BDAT) για την επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν αρσενικό (Rosegrant & Fargo, 1990). Οι δοκιμές σε πιλοτικές εγκαταστάσεις καθώς και τα λειτουργικά αποτελέσματα από τις εμπορικές

εγκαταστάσεις έχουν δείξει ότι σχηματίζεται ένα επαρκώς σταθερό ίζημα αρσενικού, υπό την προϋπόθεση ότι ο μοριακός λόγος σιδήρου προς αρσενικό είναι μεγαλύτερος από 3:1. Τα ιζήματα, τα οποία υποβλήθηκαν στην πρότυπη καθώς και στην τροποποιημένη πρότυπη δοκιμή TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) της EPA των ΗΠΑ, αποδείχθηκαν σταθερά σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH (5 έως 9). Σε δοκιμές διαδοχικών κύκλων διαβροχής-αποστράγγισης, οι οποίες προσομοιώνουν τις εποχιακές διακυμάνσεις σε φράγμα απόθεσης, διαπιστώθηκε επίσης αύξηση της σταθερότητας του αρσενικού.

2.4 Οξείδωση υπό πίεση

Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής για την επεξεργασία διπλά δυσκατέργαστων (double refractory) μεταλλευμάτων με την μέθοδο της οξείδωσης υπό πίεση. Ως διπλά δυσκατέργαστα χαρακτηρίζονται τα μεταλλεύματα στα οποία η δυσκολία ανάκτησης του χρυσού με κυάνωση οφείλεται σε δύο παράγοντες: (α) τον εγκλωβισμό του χρυσού σε θειούχα ορυκτά και (β) την ύπαρξη οργανικού άνθρακα ο οποίος δεσμεύει τον χρυσό και μειώνει την αποτελεσματικότητα του κυανίου. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα ροής περιλαμβάνονται τα ακόλουθα στάδια επεξεργασίας: (i) κατάτμηση (ii) επίπλευση δύο σταδίων για την απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα και των αδρανών, (iii) όξινη προκατεργασία για την απομάκρυνση των ανθρακικών, (iv) απομάκρυνση χλωριόντων, (v) οξείδωση υπό πίεση, (vi) πλύση αερίων, (vii) διαχωρισμό όξινου διαλύματος και έκπλυση των στερεών τα οποία οδηγούνται στο κύκλωμα της κυάνωσης, (viii) εξουδετέρωση του όξινου διαλύματος. Η τεχνολογία οξείδωσης υπό πίεση εφαρμόζεται τόσο για μεταλλεύματα όσο και για συμπυκνώματα. (Ruonala, et al., 2016) (Simmons, et al., 1998) (Fomenko, et al., 2013)

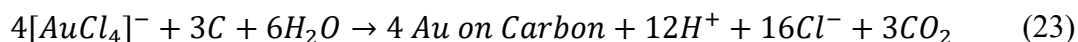
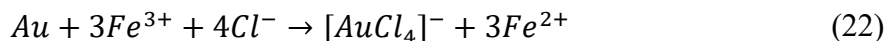


Διάγραμμα 6: Τοπικό διάγραμμα ροής της επεξεργασίας διπλά δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων, με την μέθοδο της οξείδωσης υπό πίεση (Ruonala et al., 2016).

Το συμπύκνωμα, είτε ως πολφός από την υπορροή πυκνωτών (thickened underflow slurry), είτε ως πολφοποιημένος πλακούντας διήθησης (pulped filtered cake slurry), υφίσταται όξινη προκατεργασία πριν από την οξείδωση υπό πίεση, εάν υπάρχουν ανθρακικά άλατα στο συμπύκνωμα. Τα ανθρακικά άλατα απομακρύνονται με τη χρήση οξέος που παράγεται στο αυτόκλειστο για να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός διοξειδίου του άνθρακα και να μεγιστοποιηθεί η χρήση οξυγόνου στο αυτόκλειστο.

Η όξινη προκατεργασία μπορεί επίσης να διευκολύνει τη διάλυση των χλωριόντων που υπάρχουν στο συμπύκνωμα. Για τα ανθρακούχα θειούχα μεταλλεύματα (carbonaceous sulfidic ores), δηλαδή τα διπλά δυσκατέργαστα μεταλλεύματα, αναφέρεται ότι τα χλωριόντα, ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την ανάκτηση χρυσού. Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί λεπτομερώς από τους Fomenko et al. (2013). Αναφέρουν ότι στο αυτόκλειστο, ο χρυσός μπορεί να οξειδωθεί από τον τρισθενή σίδηρο και παρουσία χλωριόντων να μεταφερθεί στο διάλυμα στην μορφή χλωροσυμπλόκου (αντίδραση 22). Στην συνέχεια το χλωροσύμπλοκο ανάγεται από τον

οργανικό άνθρακα, δηλ. ο τρισθενής χρυσός, Au(III), γίνεται και πάλι μεταλλικός, Au(0) και ενσωματώνεται στον οργανικό άνθρακα (αντίδραση 23).



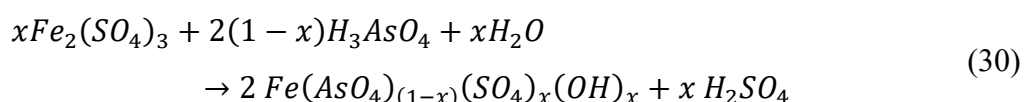
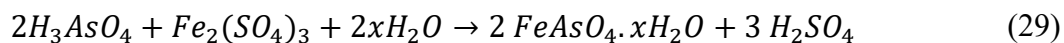
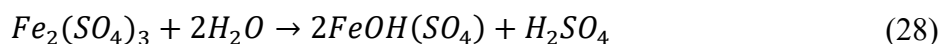
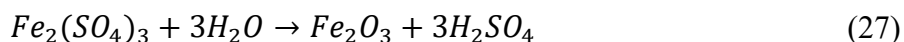
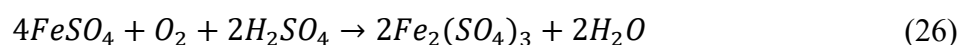
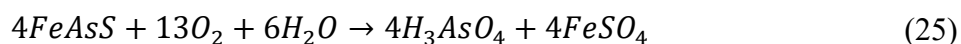
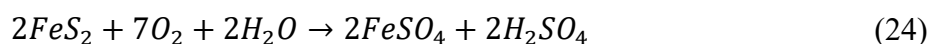
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η αποδέσμευση του χρυσού από τον άνθρακα με τη χρήση κυανίου δεν είναι αποτελεσματική. Για αυτό το λόγο εφαρμόζεται ένα στάδιο έκπλυσης με νερό για την απομάκρυνση των διαλυμένων χλωριόντων πριν από την εισαγωγή του συμπυκνώματος στο αυτόκλειστο.

Σκοπός της οξείδωσης υπό πίεση είναι να οξειδωθούν τα θειούχα ορυκτά, π.χ. ο αρσеноπυρίτης/πυρίτης, σε θειικά άλατα και να απελευθερωθεί ο χρυσός που είναι εγκλωβισμένος μέσα στην κρυσταλλική τους δομή. Ο χρυσός δε διαλύεται αλλά παραμένει στο στερεό υπόλειμμα. Η οξείδωση πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασία 190-230°C και μερική πίεση οξυγόνου 3-7 bar με την τροφοδοσία αέριου οξυγόνου, με καθαρότητα άνω του 98%, στο αυτόκλειστο. Οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες και η θερμοκρασία στο αυτόκλειστο ελέγχεται με την διοχέτευση νερού ψύξης σε κάθε διαμέρισμα του αυτοκλείστου ξεχωριστά. Οι αντιδράσεις οξείδωσης και καταβύθισης που λαμβάνουν χώρα στο αυτόκλειστο περιγράφονται στην επόμενη ενότητα. Από την επεξεργασία προκύπτει ένας όξινος πολφός ο οποίος οδηγείται στο κύκλωμα έκπλυσης κατ' αντιρροή (CCD). Τα όξινα νερά οδηγούνται στην εξουδετέρωση και τα στερεά στο στάδιο της κυάνωσης.

Τα όξινα διαλύματα που προκύπτουν από όξινη προκατεργασία και από την οξείδωση στα αυτόκλειστα, υποβάλλονται σε εξουδετέρωση. Ανάλογα με την τοπική διαθεσιμότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ασβεστόλιθος ή ασβέστης. Στο στάδιο της εξουδετέρωσης λαμβάνει χώρα η καταβύθιση συστατικών όπως ο σίδηρος, το αρσενικό, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος κλπ.. Ο πολφός που προκύπτει μεταφέρεται στην λίμνη τελμάτων, όπου τα στερεά καθιζάνουν και τα νερά επιστρέφουν στο κύκλωμα επεξεργασίας. Τα στερεά που προκύπτουν πρέπει να πληρούν την τοπική νομοθεσία και τους κανονισμούς.

2.5 Οι αντιδράσεις κατά την οξείδωση υπό πίεση πυρίτη-αρσеноπυρίτη

Οι κύριες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την οξείδωση υπό πίεση στο αυτόκλειστο συμπυκνωμάτων πυρίτη-αρσеноπυρίτη είναι οι ακόλουθες (Papangelakis & Demopoulos, 1990) (Papangelakis & Demopoulos, 1991), (Long, 2000), (Ruonala, et al., 2016):



Η πλειοψηφία των ερευνητών δέχεται ότι κατά την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και του αρσενοπυρίτη (αντιδράσεις 24 και 25) ο σίδηρος μεταφέρεται αρχικά στο διάλυμα ως δισθενής (Long, 2000). Στην συνέχεια τα ιόντα δισθενούς σιδήρου οξειδώνονται από το μοριακό οξυγόνο σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου (αντίδραση 26). Σύμφωνα με τους (Parangelakis & Demopoulos, 1990) το As μεταφέρεται στο διάλυμα στην πέμπτη οξειδωτική βαθμίδα, As(V).

Προϊόντα καταβύθισης του Fe

Μετά την οξείδωση του σιδήρου στην τρίτη οξειδωτική βαθμίδα λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υδρόλυσης οι οποίες οδηγούν στην καταβύθιση του σιδήρου. Σε θερμοκρασίες πάνω από 150°C, καταβυθίζονται κυρίως αιματίτης, Fe₂O₃, και βασικός θεικός σιδήρος, FeOHSO₄, (αντιδράσεις 27 και 28), ενώ έχει αναφερθεί και η καταβύθιση ζαροσιτών (αντίδραση 19).

Η αναλογία σχηματισμού Fe₂O₃ και FeOHSO₄ ή και ζαροσιτών εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας, δηλαδή τη θερμοκρασία λειτουργίας, την οξύτητα και το χρόνο παραμονής στο αυτόκλειστο. Τα βασικά θεικά άλατα σιδήρου, FeOHSO₄, που σχηματίζονται στο αυτόκλειστο τείνουν στη συνέχεια να διασπαστούν, δημιουργώντας υδροξείδια του σιδήρου και απελευθερώνοντας τις θεικές ρίζες. Αυτό λαμβάνει χώρα κατά την επακόλουθη εξουδετέρωση και συμβάλλει σε αυξημένη κατανάλωση του εξουδετερωτικού αντιδραστηρίου, συνήθως υδράσβεστο.

Καταβύθιση του As

Το αρσενικό στην πέμπτη οξειδωτική βαθμίδα καταβυθίζεται μαζί με τον τρισθενή σίδηρο, δημιουργώντας διάφορες ενώσεις αρσενικού σιδήρου, οι οποίες έχουν μελετηθεί συστηματικά από την δεκαετία του '90 (Ugarte & Monhemius, 1992) (METVA, 1991), (Papassiopi, et al., 1994), (Dutrizac & Jambor, 2007), (Strauss, et al., 2018). Οι κύριες παράμετροι που καθορίζουν τη σύνθεση και τη δομή αυτών των ενώσεων είναι η θερμοκρασία και ο λόγος Fe/As (βλ. Πίνακας 2). Κάτω από τη θερμοκρασία των 180°C περίπου, η κύρια ένωση σιδήρου-αρσενικού είναι ο σκοροδίτης, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ανεξάρτητα από τη μοριακή αναλογία των συστατικών. Πάνω από τη θερμοκρασία των 180°C και όταν υπάρχει μοριακή περίσσεια Fe σε σχέση με το As, σχηματίζεται μια άλλη ένωση με τον προσεγγιστικό τύπο $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x$, όπου το x μπορεί να κυμαίνεται από 0.3 έως 0.7. Η ένωση αυτή αναφέρεται συνήθως ως βασικός θεικός σιδηρούχος αρσενικός σίδηρος (BFAS). Όταν ο μοριακός λόγος Fe/As είναι χαμηλός (>1.5) και η θερμοκρασία λειτουργίας υψηλή ($T > 180^\circ\text{C}$), το αρσενικό κατακρημνίζεται με τη μορφή υποϋδρικής ένωσης αρσενικού σιδήρου ($\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$).

Πίνακας 2. Ενώσεις αρσενικού σιδήρου που καταβυθίζονται κατά την οξείδωση υπό πίεση συμπυκνωμάτων πυρίτη-αρσеноπυρίτη

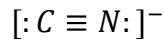
Ένωση	Μοριακός τύπος	T (°C)	Fe/As (M/M)	Αναφορές
Σκοροδίτης	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<180	≥ 1	
Βασικός αρσενικός θεικός σίδηρος (Basic Ferric Arsenate-sulphate, BFAS)	$\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{(1-x)}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x$	>180	>3	(METVA, 1991), (Papassiopi, et al., 1994)* (Ugarte & Monhemius, 1992) (Dutrizac & Jambor, 2007) (Gomez, et al., 2013) (Strauss, et al., 2018)
Υπο-υδρικός αρσενικός σίδηρος	$\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$	>180	< 1.5	(Ugarte & Monhemius, 1992) (Dutrizac & Jambor, 2007)* (Gomez, et al., 2010) (Strauss, et al., 2018)

*Με δεδομένα XRD

3 Μέθοδοι εκχύλισης του χρυσού

3.1 Κυάνωση

Ο όρος κυάνιο αναφέρεται σε μια ομάδα χημικών ενώσεων που αποτελούνται από άτομο άνθρακα ενωμένο με τριπλό δεσμό με ένα άτομο αζώτου.



Το κυάνιο είναι ένα από τα λίγα χημικά αντιδραστήρια που μπορούν να αποδεσμεύσουν τον χρυσό παρουσία νερού, καθώς ο χρυσός διαθέτει μοναδικά χαρακτηριστικά που τον καθιστούν ανθεκτικό στον αέρα, στην υγρασία και σε διάφορα οξέα. Λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής του CN, επικράτησε στην ανάκτηση μεταλλευμάτων χρυσού και χρησιμοποιείται ως κύρια μέθοδος από το 1887. Η μέθοδος της κυάνωσης χρησιμοποιεί πολύ αραιά διαλύματα κυανιούχου νατρίου περιεκτικότητας 0,01% έως 0,05% σε CN.

Υπάρχουν παραπάνω από 2.000 φυσικές πηγές κυανίου, συμπεριλαμβανομένων διαφόρων εντόμων, βακτηρίων, μυκήτων, ενώ οι κυριότερες μορφές με τις οποίες το κυάνιο παράγεται από τους ανθρώπους είναι το αέριο υδροκυάνιο και τα στερεά άλατα κυανιούχου νατρίου και καλίου. Ο κλάδος της μεταλλουργίας χρησιμοποιεί το 20% περίπου της συνολικής παραγωγής κυανίου κυρίως για την εξαγωγή χρυσού και αργύρου από μεταλλεύματα τα οποία δεν θα μπορούσαν να αντιμετωπιστούν μέσω απλών φυσικών διαδικασιών και δευτερευόντως ως αντιδραστήριο επίπλευσης για την ανάκτηση βασικών μετάλλων, όπως μόλυβδος χαλκός και ψευδάργυρος (Logsdon, et al., 1999).

3.2 Εκχύλιση με εναλλακτικά αντιδραστήρια

Παρά την αποτελεσματικότητα της χρήσης του κυανίου στην αποδέσμευση χρυσού από τα χρυσοφόρα μεταλλεύματα, η τοξικότητά του το καθιστά επιβλαβές για το περιβάλλον και τον άνθρωπο και ως αποτέλεσμα πολλά κράτη όπως η Γερμανία, η Ουγγαρία και η Τσεχία έχουν ήδη απαγορεύσει τη χρήση του. Η εξέλιξη αυτή δημιούργησε την ανάγκη αναζήτησης εναλλακτικών, μη κυανιούχων αντιδραστηρίων που στοχεύουν στην μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος αλλά και στην εξίσου αποτελεσματική ανάκτηση του χρυσού (Aylmore, 2016). Τέτοια αντιδραστήρια παρουσιάζονται στον Πίνακας 3:

Πίνακας 3. Εναλλακτικά αντιδραστήρια του κυανίου (Aylmore, 2016)

1. Θειοθειικά (Cu-NH ₃ -S ₂ O ₃)	7. Βακτήρια και φυσικά οξέα
2. Θειουρία (Fe(III), CS(NH ₂) ₂)	a. Αμινοξέα
3. Αλογονίδια (Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	b. Υπερσυσσωρευτικά φυτά
4. Οξειδωτικές διεργασίες χλωριδίων	8. Θειοκυανικό/Fe(III)
a. Βασιλικό ύδωρ	9. Νιτρίδια/O ₂ ή Cu(II)
b. Όξινος χλωριούχος σίδηρος (III)	10. Κυάνιο + άλλοι συνδυασμοί
c. Haber-Platsol	a. Αμμωνία - Κυάνιο
d. Intec/N-Chlo	b. Αλκαλικό κυανοφόρμιο
e. Kell	c. Κυανίδιο του ασβεστίου
5. Συστήματα Σουλφιδίων	d. Βρωμοκυάνιο
a. Σουλφίδιο του νατρίου	11. Άλλα
b. Πολυσουλφίδια	a. Ηλεκτρόλυση πολφού μεταλ.
c. Όξινα θειικά ανιόντα βιοκατάλυσης	b. CSUT
d. Υδρόθειο/Διοξείδιο του θείου	c. DMSO, DMF
e. Καταλύτης αζώτου υψηλής πίεσης	d. BioD leachant
6. Αμμωνία/O ₂ ή Cu(II)	

Πολλές από τις εναλλακτικές μεθόδους βρίσκονται ακόμα σε εργαστηριακό επίπεδο ή πραγματοποιούνται πιλοτικές δοκιμές τους, καθώς είναι σημαντικό εκτός από πρακτική να μπορούν να έχουν και εμπορική επιτυχία. Βασικός παράγοντας που επηρεάζει το αν μία μέθοδος στέφεται με επιτυχία ή όχι είναι η σταθερότητα του εκάστοτε αντιδραστήριου και των συμπλόκων του χρυσού που προκύπτουν από αυτό. Οι παράγοντες που ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά το τελικό αποτέλεσμα είναι:

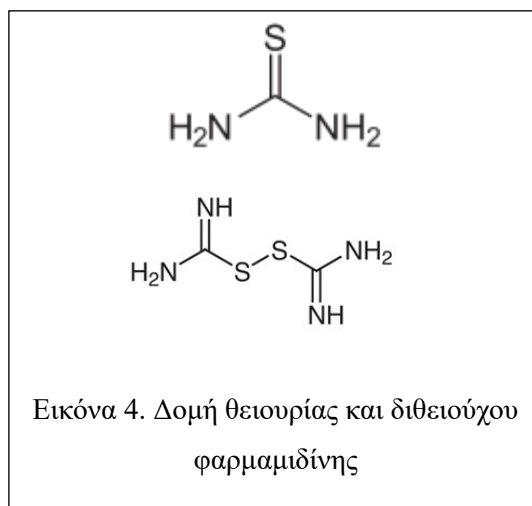
- οι δυσκολίες προσδιορισμού αξιόπιστων δεδομένων ισορροπίας για τα διάφορα σύμπλοκα του χρυσού Au (I/III)
- οι ελλείψεις γνώσεις σχετικά με τα μικτά σύμπλοκα του χρυσού, δηλαδή σύμπλοκα με συμμετοχή δύο η περισσότερων υποκαταστατών.
- οι αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής των συμπλόκων μονοσθενούς Au(I) που λαμβάνουν χώρα σε ορισμένα συστήματα.

Από τις μέχρι στιγμής επιτυχημένες εναλλακτικές μεθόδους αποδέσμευσης του χρυσού την τελευταία δεκαετία το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται κυρίως προς την εκχύλιση με τη βοήθεια θειουρίας, θειοκυανικών αντιδραστηρίων, αλογονιδίων, θειοθειικών και με βασιλικό ύδωρ.

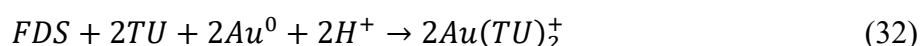
3.2.1 Θειουρία

Η θειουρία [SC(NH₂)₂ ή σε συντομογραφία TU] είναι μια οργανική ένωση, οι κρύσταλλοι της οποίας μπορούν να διαλυθούν στο νερό ή σε όξινο περιβάλλον και να σχηματίσουν σχετικά σταθερά υδατικά διαλύματα. Στην υδατική αυτή φάση η θειουρία μπορεί να αντιδράσει με τον χρυσό και να δώσει ως προϊόντα σταθερά σύμπλοκα χρυσού (Groenewald, 1976), (Gonen & Korpe , 2007), (Aylmore, 2016) (Makamu, 2018).

Κατά την εκχύλιση μεταλλευμάτων χρυσού με θειουρία είναι απαραίτητη η παρουσία μιας ισχυρά οξειδωτικής ουσίας, συνηθέστερα θειικός σίδηρος (III) [Fe₂(SO₄)₃] ή υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), και υψηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό, μεταξύ 0,4V και 0,6V (vs. SHE). Σύμφωνα με τους (Gonen & Korpe , 2007) , η θειουρία οξειδώνεται αρχικά μετατρέπόμενη σε διθειούχο φορμαμιδίνη (FDS, formamidine disulfide, H₂NC(NH)SSC(NH)NH₂), όπως φαίνεται στην



αντίδραση (31). Στην συνέχεια η FMS, παρουσία περίσσειας θειουρίας, οξειδώνει τον χρυσό, ανάγεται η ίδια και πάλι σε TU, και δημιουργεί τα σύμπλοκα Au(TU)₂⁺ σύμφωνα με την αντίδραση (32):



Η συνολική αντίδραση οξείδωσης και διάλυσης του χρυσού, μπορεί να αποτυπωθεί ως πρόσθεση των (31) και (32):



Μια ανεπιθύμητη παράπλευρη αντίδραση είναι η αναγωγική διάσπαση της διθειούχου φορμαμιδίνης σε θειουρία, κυαναμίδιο και στοιχειακό θείο, η οποία συμβάλει στην κατανάλωση της θειουρίας και στην παθητικοποίηση του χρυσού από το S⁰ (Aylmore, 2016), (Gonen & Korpe , 2007).

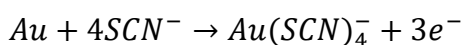
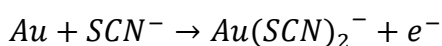


Για την ανάκτηση του μετάλλου χρησιμοποιείται συνήθως ενεργός άνθρακας εφαρμόζοντας τεχνικές είτε CIP (Carbon In Pulp) είτε CIL (Carbon In Leaching). Η εκρόφιση από τον ενεργό άνθρακα γίνεται στην συνέχεια με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Makamu, 2018).

Η χρήση θειουρίας ως διάλυμα εκχύλισης σε μεταλλεύματα χρυσού διαθέτει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την κλασική μέθοδο κυάνωσης, τα οποία περιλαμβάνουν χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, εύκολη διαχείριση του αντιδραστηρίου και αντιδράσεις ταχείας κινητικής. Ωστόσο υπάρχουν και σημαντικοί αρνητικοί παράγοντες, όπως το υψηλό κόστος του αντιδραστηρίου, η μεγάλη απαιτούμενη ποσότητα, και κυρίως το γεγονός ότι η θειουρία έχει πρόσφατα χαρακτηριστεί ως πιθανώς καρκινογόνος. Αυτοί οι λόγοι που έχουν περιορίσει σε πολύ μεγάλο βαθμό την αξιοποίηση της συγκεκριμένης μεθόδου (Aylmore, 2016).

3.2.2 Θειοκυανικά

Τα θειοκυανικά ανιόντα δημιουργούν σταθερά υδατικά σύμπλοκα τόσο με τον μονοσθενή Au(I) , όσο και με τον τρισθενή χρυσό Au(III) .

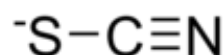


Απαιτείται η παρουσία ισχυρού οξειδωτικού μέσου, όπως ο Fe(III) ή το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 . Η εκχύλιση λαμβάνει χώρα σε όξινα pH 1-3 και σε υψηλές τιμές δυναμικού 0.4-0.45 V (SHE) (Aylmore, 2016).

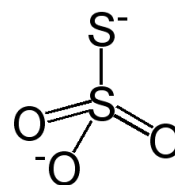
3.2.3 Θειοθειικά

Πρόκειται για ένα μέσο εκχύλισης που μπορεί να αξιοποιηθεί στην υδρομεταλλουργία χρυσού, αργύρου και ευγενών μετάλλων (Aylmore, 2016). Το θειοθειικό ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) είναι ένα δισθενές συμπλοκοποιητικό ανιόν, με την τάση να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με τα ακόλουθα μεταλλικά κατιόντα: Pd^{II} , Pt^{II} , Au^{III} , Au^{I} , Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} , Hg^{II} . Συνήθως η εκχύλιση πραγματοποιείται με

την χρήση θειοθειικού αμμωνίου. Για την εκχύλιση του χρυσού και των άλλων ευγενών μετάλλων, απαιτείται επίσης η ύπαρξη μιας οξειδωτικής ουσίας, η οποία είναι συνηθέστερα

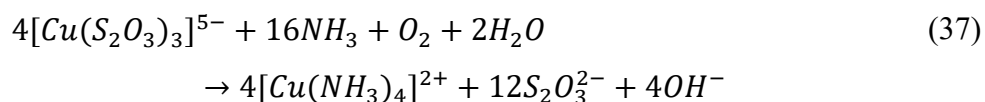
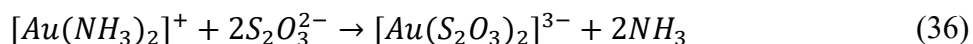


Εικόνα 5. Δομή θειοκυανικού ανιόντος

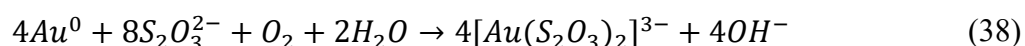


Εικόνα 6. Δομή θειοθειικού ανιόντος

τα κατιόντα δισθενούς χαλκού. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την εν λόγω διαδικασία κατά την εκχύλιση είναι οι ακόλουθες:



Συνολική αντίδραση

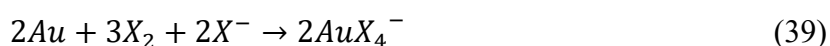


Έχει αποδειχθεί πως η προσθήκη αμμωνίας κατά την εκχύλιση, βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό την διαλυτοποίηση του χρυσού, μειώνοντας ταυτόχρονα την κατανάλωση σε θειοθειικό και δίνει επιπλέον την δυνατότητα για μεγαλύτερες ανακτήσεις. Έναντι της συμβατικής μεθόδου της κυάνωσης, η χρήση θειοθειικού αμμωνίου ως διάλυμα εκχύλισης πλεονεκτεί λόγω πιο αποδοτικής λειτουργίας και μειωμένου κόστους. Επιπροσθέτως, οι ουσίες στα αντιδραστήρια της κυάνωσης είναι πιο ευάλωτες στην προσβολή από ανεπιθύμητα κατιόντα. Ένα ωστόσο σημαντικό ελάττωμά της είναι η παρουσία της αμμωνίας, μιας και επρόκειτο για πτητική ένωση μπορεί εύκολα να διαφύγει από ανοιχτούς πόρους κατά την εκχύλιση και να μολύνει τον περιβάλλοντα χώρο (Grosse, et al., 2002).

3.2.4 Αλογονίδια

Το χλώριο, το βρώμιο, και το ιώδιο είναι γνωστά εκχυλιστικά αντιδραστήρια για την εξαγωγή του χρυσού. Ιδιαίτερα το χλώριο χρησιμοποιούνταν για την εκχύλιση του χρυσού από τον 19^ο αιώνα πριν από την διάδοση της κυάνωσης (Aylmore, 2016). Οι τυπικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση του χρυσού με την χρήση των αλογόνων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Και στα τρία αλογόνα ο οξειδωτικός παράγοντας είναι το αλογόνο στην στοιχειακή του μορφή, ενώ τα αντίστοιχα ανιόντα συμπλοκοποιούν τα οξειδωμένα κατιόντα του χρυσού και τα συγκρατούν στο υδατικό διάλυμα.

Η τυπική αντίδραση οξείδωσης και συμπλοκοποίησης με το χλώριο και το βρώμιο είναι η ακόλουθη:



όπου X=Cl, Br.

Αρχικά προκύπτει το σύμπλοκο του μονοσθενούς χρυσού AuX_2^- το οποίο οξειδώνεται γρήγορα σε AuX_4^- .

Στο σύστημα του ιωδίου, το στοιχειακό ιώδιο I_2 αντιδρά με το ιωδικό ανιόν μέσα στο υδατικό διάλυμα και δημιουργεί το ανιόν I_3^- το οποίο οξειδώνει και συμπλοκοποιεί τον χρυσό σύμφωνα με την αντίδραση (40):



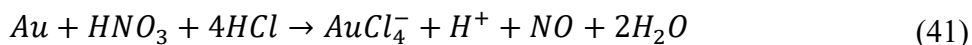
Πίνακας 4. Τυπικές συνθήκες εκχύλισης με τα διάφορα αλογόνα (Aylmore, 2016)

Αλογόνο	Συμπλοκοποιητής (Ligand)	Οξειδωτικό	Σύμπλοκο Χρυσού	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

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης αλογόνων για την εκχύλιση του χρυσού σε σύγκριση με τα κυανιόντα είναι ότι η κινητική της αντίδρασης είναι πολύ ταχύτερη. Από την άλλη όμως πλευρά τα σύμπλοκα του χρυσού με τα κυανιόντα είναι σταθερότερα από αυτά με τα αλογόνα. Για την διατήρηση του χρυσού στο διάλυμα πρέπει να αποφεύγεται η παρουσία αναγωγικών παραγόντων, π.χ. θειούχα ορυκτά, και να διατηρούνται ισχυρώς οξειδωτικές συνθήκες. Η σταθερότητα των συμπλόκων ακολουθεί την σειρά $I > Br > Cl$, ενώ η ταχύτητα της αντίδρασης την σειρά $Cl > Br > I$ (Aylmore, 2016).

3.2.5 Βασιλικό ύδωρ

Αποτελεί μείξη νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος με γραμμομοριακή αναλογία 1:3 και κατέχει το συγκεκριμένο όνομα λόγω της δυνατότητας του να διαλύει τον χρυσό, ιδιότητα που το κατατάσσει στα πιο ισχυρά αντιδραστήρια. Το οξειδωμένο νιτρικό οξύ διαλύει μια πολύ μικρή ποσότητα χρυσού και έπειτα τα ιόντα του χρυσού αντιδρούν με τα χλωριόντα προς την δημιουργία ιόντων ($AuCl_4^-$) και έχει την δυνατότητα να φτάσει σε ποσοστά εξαγωγής 100% μέσα σε μερικές ώρες, ανάλογα με τις συνθήκες:



4 Μέθοδος Platsol

4.1 Γενική περιγραφή

Η πειραματική μέθοδος Platsol™ είναι μία διαδικασία εκχύλισης υπό πίεση O₂, κατά την οποία τα θειούχα ορυκτά των βασικών μετάλλων οξειδώνονται προς διαλυτές ενώσεις θεικών μετάλλων και θεικό οξύ. Ο χρυσός (Au) και τα πολύτιμα μέταλλα της ομάδας του λευκοχρυσού (PGMs, Platinum Group Metals) διαλυτοποιούνται ως σύμπλοκα χλωρίου, με την προσθήκη μικρής ποσότητας άλατος χλωρίου στην τροφοδοσία του αυτοκλείστου. Η διαδικασία εκτελείται σε υψηλή θερμοκρασία 200°C-220°C.

Ο χρυσός και τα PGMs περνούν στην υδατική φάση και μπορούν να ανακτηθούν απευθείας από το διάλυμα ή τον πολφό με τη χρήση κατάλληλου προσροφητικού μέσου όπως ο ενεργός άνθρακας, ή μετά το διαχωρισμό με καταβύθιση με θειούχες ενώσεις.

Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις στις οποίες η επεξεργασία συμπυκνωμάτων χρυσού ή PGM είναι ανεπιθύμητη ή μη συμφέρουσα οικονομικά, εάν χρησιμοποιηθούν συμβατικές μέθοδοι. Μερικές από τις περιπτώσεις αυτές είναι:

- η επεξεργασία των συμπυκνωμάτων που περιέχουν μεικτά βασικά μέταλλα, σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις πολύτιμων μετάλλων, και πιθανώς χαμηλά επίπεδα θειούχων. Το χαμηλότερο κόστος κεφαλαίου μιας μονάδας εκχύλισης Platsol™ σε σύγκριση με μια μονάδα πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας μειώνει την οικονομική-διαχειρίσιμη ποιότητα του συμπυκνώματος

- η επεξεργασία «ακάθαρτων» (dirty) συμπυκνωμάτων που περιέχουν περιβαλλοντικά επιβλαβή στοιχεία όπως Bi, As, Se, Te, Hg, Ph ή Sb. Η διεργασία Platsol™ δεν είναι ευαίσθητη στην παρουσία αυτών των ειδών, αλλά οι πυρομεταλλουργικές μονάδες θέτουν αυστηρά όρια ως προς την αποδεκτή περιεκτικότητα σε αυτά τα στοιχεία. Τα υψηλά επίπεδα σε συμπυκνώματα μπορεί να εμποδίσουν την επεξεργασία τους σε υψηλές θερμοκρασίες, ή να επιβάλλουν σοβαρές κυρώσεις κόστους.

- η επεξεργασία συμπυκνωμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου και μαγνησίου. Τα στοιχεία αυτά έχουν μειωμένη διαλυτότητα στις σκωρίες τήξης σε συμβατικές θερμοκρασίες. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η τήξη σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες, σε ειδικά σχεδιασμένες καμίνους, γεγονός που αυξάνει το κόστος της τήξης. Πολλά μεταλλεύματα PGM έχουν υψηλές συγκεντρώσεις ταλκ (πηγή Mg), ενώ άλλα μεταλλεύματα, όπως ορισμένα μεταλλεύματα Νότιας Αφρικής έχουν πολύ υψηλή

περιεκτικότητα σε χρωμίτη. Κατά την επεξεργασία αυτών των τροφοδοσιών, είναι δύσκολο να μειωθεί η περιεκτικότητα σε Mg και Cr στο συμπύκνωμα επίπλευσης σε αποδεκτά επίπεδα για τη μονάδα τήξης χωρίς να επηρεαστεί αρνητικά η ανάκτηση των PGMs. Αντιθέτως, η ανάκτηση των PGM με τη διαδικασία Platsol™ δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση Mg και Cr στην τροφοδοσία.

- καταστάσεις όπου η ποσότητα του μεταλλεύματος είναι πολύ μικρή για να δικαιολογήσει το κόστος κεφαλαίου για τη δημιουργία μίας μεμονωμένης εγκατάστασης τήξης (stand-alone smelter facility) στην περιοχή του μεταλλείου, ή όπου το κόστος της μεταφοράς του συμπυκνώματος από μια απομακρυσμένη τοποθεσία σε υφιστάμενη μονάδα τήξης είναι απαγορευτικό.

- την επεξεργασία συμπυκνωμάτων δυσκατέργαστου χρυσού (refractory gold) σε περιοχές του κόσμου όπου η τοπική περιβαλλοντική νομοθεσία μπορεί να απαγορεύει τη χρήση της διαδικασίας κυάνωσης. Τέτοια συμπυκνώματα πρέπει να οξειδωθούν για να απελευθερωθεί ο χρυσός, και η ενσωμάτωση της διαδικασίας Platsol™ σημαίνει ότι, ενώ τα θειούχα οξειδώνονται, ο χρυσός εκχυλίζεται με ελάχιστο πρόσθετο κόστος, και σε ένα μη κυανιούχο μέσο διάλυσης.

4.2 Επεξεργασία μεταλλευμάτων Cu-Ni-PGM

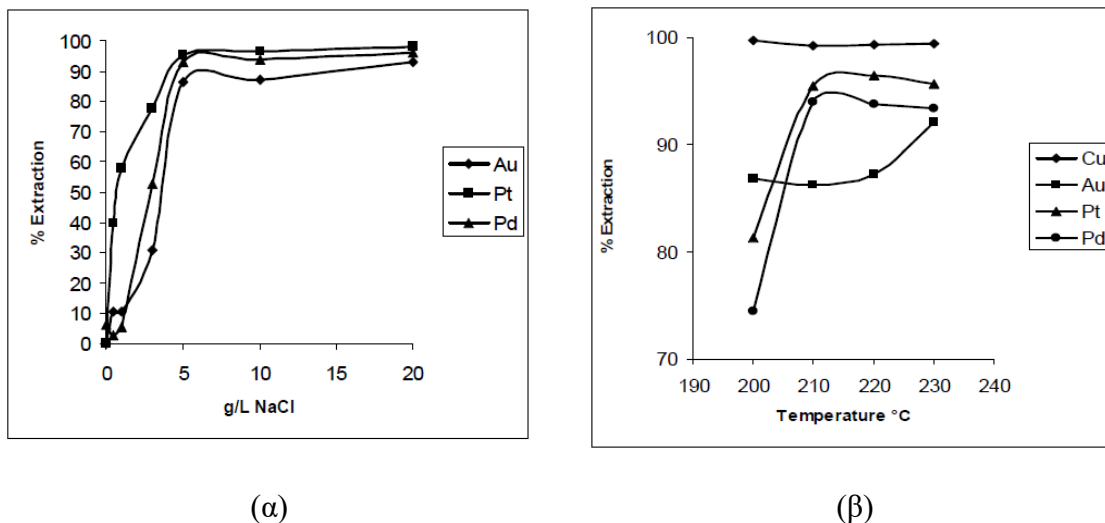
Η διεργασία Platsol™ αναπτύχθηκε αρχικά για την επεξεργασία μεταλλευμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε Cu, Ni και PGM από το μεταλλείο NorthMet της PolyMet Mining στη Μινεσότα των Η.Π.Α (Fleming, 2002).

Από την ανακάλυψη του κοιτάσματος NorthMet στα τέλη της δεκαετίας του 1960, παρά τις συστηματικές προσπάθειες δεν έχει βρεθεί μια οικονομικά βιώσιμη μέθοδος με βάση τις διαθέσιμες τεχνολογίες. Για πρώτη φορά το 1999, η εταιρεία SGS ανέφερε ότι αναπτύχθηκε ένα οικονομικά και τεχνικά βιώσιμο διάγραμμα ροής, μέσω εργαστηριακής και ολοκληρωμένης πιλοτικής δοκιμής.

Χαρακτηριστικά αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι η θερμοκρασία στην οποία λειτουργεί το αυτόκλειστο και η συγκέντρωση των χλωριόντων στην τροφοδοσία. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7: για μέγιστη διαλυτότητα πολύτιμων μετάλλων απαιτείται θερμοκρασία >210°C και συγκέντρωση >5g/L NaCl. Άλλες λιγότερο καθοριστικές παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την ανάκτηση χρυσού και άλλων πολύτιμων

μετάλλων είναι η κοκκομετρία στην τροφοδοσία του αυτοκλείστου και η συγκέντρωση ελεύθερου οξέος στην εκροή του αυτοκλείστου (ιδανικά 10-50 g/L H₂SO₄).

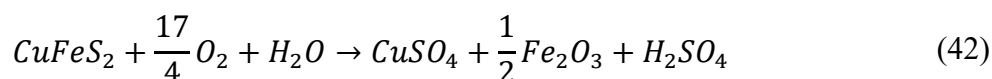


Διάγραμμα 7: Επίδραση (α) της συγκέντρωσης NaCl (225°C, 2 hours) και (β) της θερμοκρασίας (5 g/L NaCl, 2 hours) στην εκχύλιση των μετάλλων Au, PGM και Cu με την μέθοδο Platsol (Ferron et al., 2003)

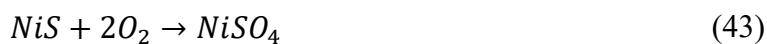
Χημικές Αντιδράσεις κατά την εφαρμογή της Platsol σε μεταλλεύματα Cu- Ni-PGM

Οι τυπικές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εφαρμογή της Platsol στα μεταλλεύματα Cu-Ni- PGM, όπως περιγράφονται από τον Fleming είναι οι εξής (Fleming, 2002):

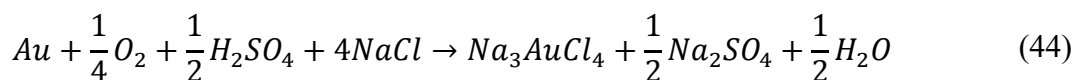
Οξείδωση Χαλκοπυρίτη και Υδρόλυση Σιδήρου



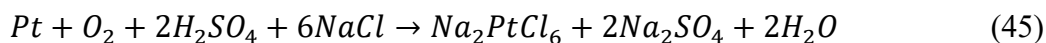
Οξείδωση Θειούχου Νικελίου



Οξείδωση Χρυσού/Σχηματισμός Συμπλόκων Χλωρίου



Οξείδωση Πλατίνας/Σχηματισμός Συμπλόκου Χλωρίου



Αποτελέσματα πιλοτικών δοκιμών

Το διάγραμμα ροής περιελάβανε άλεση και επίπλευση του μεταλλεύματος, Cu, Ni, PGM, ακολουθούμενο από εκχύλιση του συμπυκνώματος με τη μέθοδο Platsol™. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που επιτευχθήκαν κατά τη διάρκεια πιλοτικής λειτουργίας στις εγκαταστάσεις της Lakefiled.

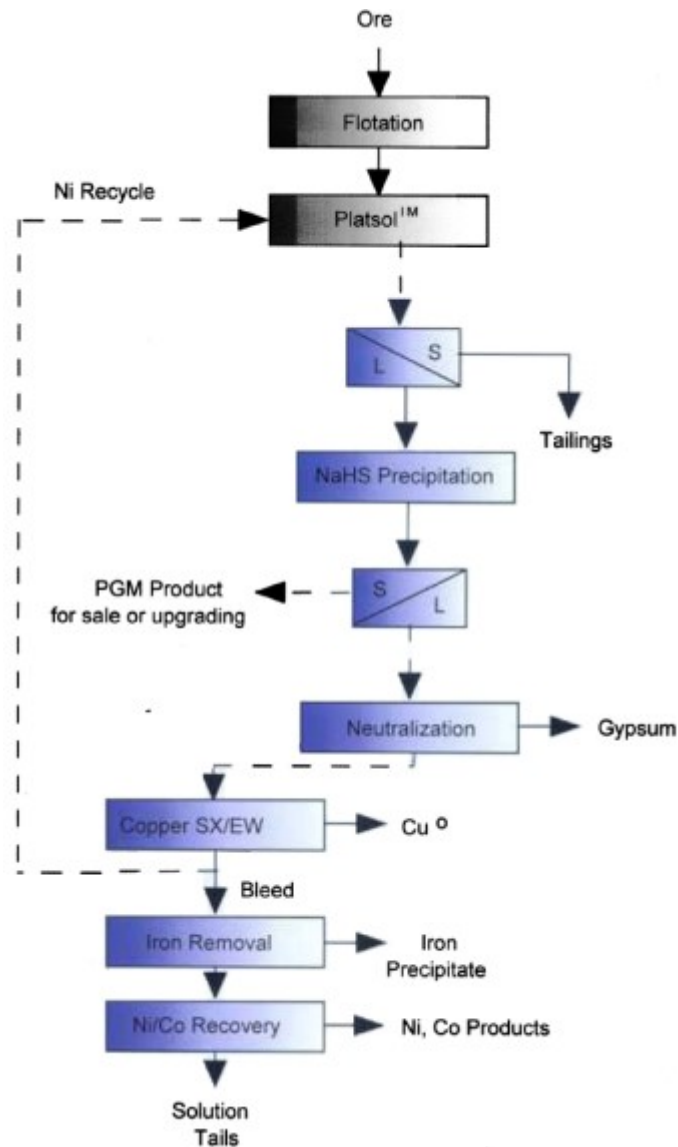
Πίνακας 5. Αποτελέσματα εξαγωγής των μετάλλων κατά την επεξεργασία του μεταλλεύματος Ni-Cu-PGM με την μέθοδο Platsol σε πιλοτική κλίμακα

Στοιχείο	Τροφοδοσία	Ημέρες 1-3		Ημέρες 7-10	
		Υπόλειμμα	Επί τοις % εξαγωγή	Υπόλειμμα	Επί τοις % εξαγωγή
Cu (%)	14.7	0.086	99.6	0.074	99.6
Fe (%)	32.9	45.04	-	44.07	-
Ni (%)	3.05	0.047	98.9	0.047	98.9
Co (%)	0.14	0.004	97.1	0.006	96.0
Pd (g/t)	9.90	1.33	90.2	0.72	94.6
Pt (g/t)	2.22	0.164	94.6	0.12	96.0
Au (g/t)	1.41	0.22	88.6	0.2	89.4

Δοκιμάστηκαν δύο εναλλακτικές μέθοδοι για την τελική ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων. Στη μία μέθοδο, χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας για την προσρόφηση του χρυσού και των PGMs και αξιολογήθηκαν δύο παραλλαγές: α. η παραλλαγή CIP (Carbon In Pulp) στην οποία ο ενεργός άνθρακας προστέθηκε απευθείας τον πολφό στην εκροή του αυτοκλείστου και β. η παραλλαγή CIC (Carbon in Column or Carbon in Clear Solution) στην οποία πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός στερεών-υγρών με διήθηση υπό κενό και ο ενεργός άνθρακας προστέθηκε στο διάλυμα. Οι διεργασίες αυτές λειτούργησαν αρκετά καλά, αλλά δεν βελτιστοποιήθηκαν. Στη δεύτερη μέθοδο, ο χρυσός και τα PGMs ανακτήθηκαν από το όξινο υγρό του αυτοκλείστου μετά τη διαδικασία της διήθησης, εφαρμόζοντας την τεχνική της καταβύθισης με NaHS.

Ο χαλκός ανακτήθηκε στη συνέχεια με συμβατικές μεθόδους εκχύλισης σε οργανικό διαλύτη και ηλεκτροανάκτηση (solvent extraction, electrowinning). Το μεγαλύτερο μέρος του χαλκού (75%) ανακυκλώθηκε στην τροφοδοσία του αυτοκλείστου, ενώ ένα ρεύμα εκροής οδηγήθηκε σε μια μικρότερη πιλοτική μονάδα όπου το νικέλιο και το κοβάλτιο ανακτήθηκαν επίσης με εκχύλιση με οργανικό διαλύτη. Η απόδοση της ανάκτησης των μετάλλων σε αυτές τις διάφορες ροές προϊόντων ήταν πολύ υψηλή (>98%), όπως και η

καθαρότητα των προϊόντων. Το απλουστευμένο διάγραμμα ροής της πιλοτικής μονάδας φαίνεται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7. Σχηματικό διάγραμμα ροής των πιλοτικών δοκιμών επεξεργασίας μεταλλεύματος Cu-Ni-PGM-Au με την μέθοδο Platsol (Fleming, 2002)

4.3 Επεξεργασία δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων

Μετά την αρχική ανάπτυξη της μεθόδου σε μεταλλεύματα Cu-Ni-PGM, η αποτελεσματικότητα της Platsol αξιολογήθηκε και σε μια σειρά από δυσκατέργαστα χρυσοφόρα μεταλλεύματα (Ferron, et al., 2003). Η προέλευση και η σύσταση των μεταλλευμάτων και τα αποτελέσματα της επεξεργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακας 6.

Πίνακας 6. Προέλευση και σύσταση των μεταλλευμάτων και αποτελέσματα της επεξεργασίας με την μέθοδο Platsol (Feron et al., 2003)

Προέλευση Συμπκνώματος	Νότια Αφρική	Νότια Αμερική	Ελλάδα	Ρουμανία
Τύπος	Au σε Fe ₂ O ₃	Au σε πυρίτη	Au σε αρσеноπυρίτη	Au σε αρσеноπυρίτη
Χημική Ανάλυση				
g/t Au	17.7	50.9	19.9	11.2
g/t Ag	6.8	350	19.4	146
Συνθήκες Platsol				
Θερμοκρασία (°C)	225	225	225	225
Διάρκεια (hrs)	6	4	3	3
g/L NaCl	10	20	20	20
P (μm)	25	16	15	16
Αποτελέσματα Platsol				
Εξαγωγή Au (%)	90	96	96	92
Εξαγωγή Ag (%)	41	5	99.5	7

Η εκχύλιση του χρυσού με απλή κυάνωση στα συγκεκριμένα μεταλλεύματα ήταν μικρότερη του 20%. Με την εφαρμογή της μεθόδου Platsol επιτεύχθηκε εξαγωγή του χρυσού από 90% έως 96%.

4.4 Απαιτήσεις Σχεδιασμού

Σύμφωνα με την εταιρεία SGS η οποία ανέπτυξε τη συγκεκριμένη τεχνολογία, οι απαιτήσεις σχεδιασμού για μια μονάδα λειτουργίας PlatsolTM είναι συμβατικές (Fleming, 2002). Οι προδιαγραφές του αυτοκλείστου σε σχέση με τη θερμοκρασία και την πίεση είναι παρόμοιες με τις εγκαταστάσεις οξείδωσης υπό πίεση του χρυσού, όπως στην Goldstrike στις ΗΠΑ. Για τη διαχείριση της παρουσίας χλωριόντων στην τροφοδοσία του αυτοκλείστου, ένα δοχείο με επένδυση από τούβλα και επένδυση από μόλυβδο θα είναι πιθανώς αποδεκτό, λόγω του σχετικά χαμηλού επιπέδου χλωριόντων (3 έως 10 g/l Cl), αν και μια πολυμερής μεμβράνη όπως η Pyroflex, που χρησιμοποιείται στο αυτόκλειστο Macraes στη Νέα Ζηλανδία, αναφέρεται ότι μπορεί να είναι η προτιμώμενη επιλογή.

Ο υπόλοιπος εξοπλισμός (διαχωρισμός στερεών υγρών, δεξαμενές, αντλίες, solvent extraction κλπ.) θα πρέπει να είναι κατασκευασμένος από κατάλληλα υλικά για να χειρίζεται τα όξινα χλωριούχα διαλύματα.

4.5 Συμπεράσματα

Η μέθοδος Platsol δημιουργήθηκε για να αποδεσμεύει γρήγορα και οικονομικά χρυσό, PGMs και βασικά μέταλλα στο αυτόκλειστο. Η διαδικασία αναπτύχθηκε αρχικά για θειούχα μεταλλεύματα χαλκού ή/και νικελίου (nickel sulphide), τα οποία δεν είναι κατάλληλα για τήξη, αλλά η αποτελεσματικότητα επιβεβαιώθηκε με προκαταρκτικές δοκιμές και για δυσκατέργαστα θειούχα μεταλλεύματα πυρίτη-αρσеноπυρίτη.

Η μέθοδος περιλαμβάνει την προσθήκη ιόντος χλωρίου στην τροφοδοσία του αυτοκλείστου σε περιεκτικότητες από 5 έως 20 g/l NaCl. Σε υψηλή θερμοκρασία ($\approx 220^{\circ}\text{C}$) και πίεση οξυγόνου ($\approx 100\text{psi}$) συν την οξύτητα 10-15g/l H_2SO_4 , οι συνθήκες στο αυτόκλειστο είναι επαρκώς οξειδωτικές ώστε να πραγματοποιηθεί οξείδωση του χρυσού και των PGMs και να σταθεροποιηθούν στο διάλυμα ως σύμπλοκα χλωρίου.

Η διεργασία έχει αποδειχθεί ότι είναι αρκετά ευέλικτη και οι πολλές διαφορετικές τροφοδοσίες που περιέχουν χρυσό και έχουν δοκιμαστεί μέχρι στιγμής έχουν παράγει γενικά υψηλές αποδόσεις ανάκτησης χρυσού, παλλαδίου, χαλκού και νικελίου. Η πλατίνα είναι συνήθως το πιο ανθεκτικό από τα πολύτιμα μέταλλα, αλλά μπορεί να ανακτηθεί με απόδοση 80-95% υπό βέλτιστες συνθήκες.

5 Πειραματικό μέρος

5.1 Χαρακτηρισμός του συμπυκνώματος πυρίτη-αρσενοπυρίτη

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε χρυσοφόρο συμπύκνωμα πυρίτη-αρσενοπυρίτη, για τον χαρακτηρισμό του οποίου πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες δοκιμές και αναλύσεις:

- Χημικές αναλύσεις
- Προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ
- Δοκιμή κυάνωσης για τον προσδιορισμό του ελεύθερου χρυσού

5.1.1 Χημικές αναλύσεις

Οι χημικές αναλύσεις περιλάμβαναν:

- α. την διαλυτοποίηση του δείγματος με μίγμα οξέων HCl/ HNO₃ σε αναλογία 1:3 (βασιλικό νερό) σε φούρνο μικροκυμάτων (ΕΛΟΤ EN 13657) και τον προσδιορισμό 13 κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων (As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn) σε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS) Perkin Elmer 2100 με χρήση φλόγας και σε Φασματόμετρο οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP OES) του οίκου Thermo 17294.02, καθώς και τον προσδιορισμό του αδιάλυτου στερεού υπολείμματος,
- β. τον προσδιορισμό ολικού άνθρακα/θείου σε αναλυτή LECO CS200
- γ. τον προσδιορισμό θείου με τη μορφή θεικών. Η μέθοδος περιλαμβάνει κατεργασία του στερεού δείγματος με περίσσεια ανθρακικών, οξίνιση με διάλυμα HCl και καταβύθιση των ευδιάλυτων θεικών ενώσεων με τη μορφή θεικού βαρίου.
- δ. την ανάλυση του περιεχόμενου χρυσού με την μέθοδο MIBK (περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.3.1)

5.1.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ

Η ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε σε συσκευή Rigaku Miniflex 600 (Rigaku, Tokyo, Japan), με ακτινοβολία CuK α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). Για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Crystallographica Search-Match (CSM Version 3.0.1.1)).

5.1.3 Δοκιμή κυάνωσης

Πραγματοποιήθηκε μία δοκιμή αναφοράς εφαρμόζοντας εκχύλιση με κυάνιο για να προσδιοριστεί το ποσοστό του ελεύθερου χρυσού. 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 100 mL.

5.2 Δοκιμές στο αυτόκλειστο

5.2.1 Συνθήκες

Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο Parr 4523 με συνολική χωρητικότητα 1L. Οι συνθήκες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 7. Πειραματικές συνθήκες κατά τις δοκιμές Platsol στο αυτόκλειστο

Δοκιμή	S/L	T	pO ₂	pH ₂ O	Ολική P	NaCl,		Κωδικός	Ημερ/νία
	g/L	°C	kPa	kPa	kPa	g/L			
1	100	210	200	2158	2360	10		ECOPL-6	12/5/22
2	100	210	200	2158	2360	5		ECOPL-10	25/5/22
3	100	210	200	2158	2360	15		ECOPL-7	18/5/22
4	100	200	200	1743	1940	10		ECOPL-9	23/5/22
5	100	220	200	2647	2850	10		ECOPL-8	20/5/22
6	100	210	350	2158	2510	10		ECOPL-3	6/5/22
7	100	210	700	2158	2860	10		ECOPL-5	11/5/22
8	150	210	200	2158	2360	10		ECOPL-11	26/5/22
9	100	210	200	2158	2360	5		ECOPL-10b	19/7/22
10	100	210	200	2158	2360	5	L	ECOPL-10c	20/7/22
11	100	220	700	2647	3350	10	L	ECOPL-12	21/7/22
12	100	220	700	2647	3350	10	L	ECOPL-12b	22/7/22

L: προσθήκη Lignosol 2 mg ανά g συμπυκνώματος

Στην πρώτη σειρά δοκιμών περιλαμβάνονται 8 πειράματα και οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν (i) η θερμοκρασία, 200-220°C, (ii) η μερική πίεση του οξυγόνου, 200-700 kPa (29-102 psi) και (iii) η συγκέντρωση NaCl, 5-15 g/L. Για τις παραμέτρους αυτές οι κεντρικές συνθήκες ήταν T=210°C, pO₂=200 kPa (29 psi) and NaCl=10 g/L.

Στη δεύτερη σειρά δοκιμών (ECOPL 9-12) περιλαμβάνονται 4 πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν υπό τις άριστες συνθήκες όπως αυτές προσδιορίστηκαν από την πρώτη

σειρά. Στις δοκιμές 10 έως 12 προστέθηκε στο αυτόκλειστο λιγνοσουλφονικό νάτριο (εμπορική ονομασία Lignosol) σε αναλογία 2 mg ανά g συμπυκνώματος. Ο ρόλος του Lignosol είναι να εμποδίσει το σχηματισμό συσσωματωμάτων θείου.

5.2.2 Όξινη προκατεργασία συμπυκνώματος

Οι δοκιμές στο αυτόκλειστο πραγματοποιούνταν αναμιγνύοντας 70 g (ή 105 g) συμπυκνώματος με 700 mL υδατικού διαλύματος.

Πριν από κάθε δοκιμή το συμπύκνωμα υποβάλλονται σε όξινη προεπεξεργασία, με σκοπό την απομάκρυνση των ανθρακικών, η οποία περιλάμβανε την προσθήκη περίπου 0.25 mmol H₂SO₄ ανά g συμπυκνώματος στους 70°C. Συγκεκριμένα, 70 g (ή 105 g) συμπυκνώματος αναμιγνύονταν με 160 mL νερό και θερμαίνονταν μέχρι τους 70°C. Όταν επιτυγχάνονταν η θερμοκρασία αυτή ακολουθούσε προσθήκη στάγδην 5.8 mL (8.7 mL) από διάλυμα H₂SO₄ συγκέντρωσης 300 mg/L και ο πολφός αφήνονταν σε ανάδευση για μία περίπου ώρα.

5.2.3 Οξείδωση υπό πίεση στο αυτόκλειστο

Μετά την όξινη προκατεργασία ο πολφός μεταφέρονταν στο αυτόκλειστο, ακολουθούσε η προσθήκη 350 mL από διάλυμα NaCl διπλάσιας συγκέντρωσης ως προς την επιθυμητή και συμπλήρωση του όγκου της υδατικής φάσης μέχρι τα 700 mL.

Μετά την σφράγιση του αυτοκλείστου ακολουθούσε ρύθμιση των στροφών ανάδευσης στις 600 rpm και της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή (200, 210 ή 220 °C). Λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα των αντιδράσεων η εμφύσηση O₂ πραγματοποιούνταν περίπου 10 βαθμούς κάτω από την επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας. Η διατήρηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, P_{O_2} , στην επιθυμητή τιμή πραγματοποιούνταν με ρύθμιση της ολικής πίεσης, P , λαμβάνοντας υπόψη την τάση ατμών P_{H_2O} στην συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις. Η τάση ατμών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Magnus, όπου P_{H_2O} εκφράζεται σε kPa και T σε °C.

$$P = P_{H_2O} + P_{O_2}$$

$$P_{H_2O}(kPa) = 0.61094 * \exp\left(\frac{17.625 * T(^{\circ}C)}{T(^{\circ}C) + 243.04}\right)$$



Εικόνα 8. Το αυτόκλειστο με το θερμαντικό μανδύα και την μονάδα ελέγχου της θερμοκρασίας και της ανάδευσης

Η διάρκεια της επεξεργασίας ήταν 2 ώρες σε όλες τις δοκιμές. Μετά το πέρας των δύο ωρών, διακόπτονταν η παροχή οξυγόνου και το αυτόκλειστο αφήνονταν να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

5.2.4 Διήθηση και ξήρανση

Αφού ο πολφός έφθανε σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούσε διαδικασία διήθησης υπό κενό και έπειτα από τη μέτρηση του όγκου του διηθήματος αυτό αποθηκεύονταν σε πλαστικό μπουκάλι 1 L για χημική ανάλυση. Το στερεό υπόλειμμα αναμιγνύονταν εκ νέου με απιονισμένο H_2O και πραγματοποιούνταν ανάδευση για άλλα 30 min. Ακολουθούσε



Εικόνα 9. Διήθηση του πολφού και έκπλυση του στερεού υπολείμματος με επαναπολοποίηση σε απιονισμένο νερό υπό ανάδευση

δεύτερη διήθηση από την οποία το διήθημα ανάγονταν στο λίτρο με απιονισμένο νερό και λαμβάνονταν δείγμα 100 mL. Το στερεό υπόλειμμα ξηραίνονταν σε φούρνο στους 100°C.

5.3 Χημικές αναλύσεις υδατικών διαλυμάτων και στερεών

Στα υδατικά διαλύματα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS) Perkin Elmer 2100 με χρήση φλόγας και Φασματόμετρο οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP OES) του οίκου Thermo 17294.02, για τα στοιχεία Fe, As, Ca, Mg, Cu, Mn, Pb και Zn.

Στα στερεά δείγματα εφαρμόστηκαν οι ίδιες μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού που είχαν εφαρμοσθεί και στο αρχικό συμπύκνωμα (βλ. παρ. 5.1). Ο χρυσός αναλύθηκε στα στερεά δείγματα και η μεθοδολογία περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

5.3.1 Ανάλυση χρυσού στα στερεά δείγματα

Τα στερεά δείγματα υφίστανται κατεργασία με πυκνά οξέα (HNO_3 , HCl) ώστε να διαλυτοποιηθούν και να μετατραπεί ο χρυσός σε χλωροσύμπλοκα (AuCl_4). Δείγματα και πρότυπα διαλύματα εκχυλίζονται σε MIBK και ο χρυσός μετράται στην οργανική φάση σε ΦΑΑ (φλόγα). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι: (i) πυκνά οξέα (HNO_3 , HCl και HBr), (ii) MIBK (Methyl Isobutyl Ketone), (iii) Διάλυμα εκπλύσεων (2% HCl , 2% HBr) και (iv) Πρότυπο διάλυμα Au 1000 ppm.

Διαλυτοποίηση των στερεών

Για τη διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων αρχικά φέρονται 5 g (± 1 mg) δείγματος σε ποτήρι ζέσεως των 400 mL με ύαλο και ράβδο. Προστίθενται 5 mL πυκνό HNO_3 και το δείγμα αφήνεται σε χώνευση έως ότου σταματήσει η έντονη δράση. Η προσθήκη πυκνού νιτρικού οξέος συνεχίζεται μέχρι σταματήσουν να εκλύονται νιτρώδεις ατμοί (χρειάζονται περίπου 4 φορές). Στη συνέχεια μετακινείται προσεκτικά σε θερμαντική πλάκα με ήπια θέρμανση σχεδόν μέχρι ξηρού, ψύχεται και τέλος προστίθενται 40 mL HCl , 10 mL HNO_3 και 20 mL νερό.

Η θέρμανση επαναλαμβάνεται φέροντας το δείγμα σε ήπιο βρασμό μέχρι να συμπυλωθεί στο 1/3 του αρχικού όγκου του. Αφού το διάλυμα αφηθεί να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου προστίθενται 40mL πυκνό HCl , νερό μέχρι τα 100 mL και αφήνεται σε βρασμό για 10 min. Το δείγμα ψύχεται, διηθείται από λευκό ηθμό και γίνονται εκπλύσεις με ζεστό νερό και αραιό διάλυμα HCl . Το διήθημα συμπληρώνεται μέχρι τα 200 mL και φυλάσσεται

προς αποστολή για ανάλυση χρυσού και αργύρου. Ο ηθμός φυλάσσεται μόνο στην περίπτωση σταθμικού προσδιορισμού των αδιαλύτων.

Προετοιμασία προτύπων Au σε MIBK

Από το πρότυπο διάλυμα των 1000 ppm λαμβάνονται με πιπέτα 5 mL, προστίθενται 100 mL HCl και το διάλυμα αραιώνεται έως τα 500 mL. Κάθε mL του διαλύματος περιέχει 10 µg Au (10 ppm). Το διάλυμα τοποθετείται σε προχοΐδα των 25 mL από την οποία μεταφέρονται σε διαχωριστικές χωάνες τις παρακάτω ποσότητες:

V προτύπου 10ppm (mL)	3	6	9	12	15	20
Ποσότητα Au (µg)	30	60	90	120	150	200

Στις διαχωριστικές χωάνες προστίθενται επίσης: 20 mL HCl, H₂O έως τα 100 ml και 2 mL HBr. Οι χωάνες πωματίζονται, ανακινούνται και στη συνέχεια προστίθενται με ακρίβεια 15.0 mL MIBK. Τέλος οι χωάνες ανακινούνται καλά για 60 sec και αφήνονται σε ηρεμία έως ότου διαχωριστούν οι στιβάδες. Η υδατική στιβάδα απορρίπτεται και η οργανική συλλέγεται σε καλά πωματισμένα φυαλίδια.

Εκχύλιση Au σε MIBK από τα διαλύματα διαλυτοποίησης των στερεών

Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται με τις εξής ποσότητες:

≤100mL δείγματος και νερό έως τα 100 mL, 2 mL HBr και 15.0 mL MIBK

Εάν χρειαστεί να μεταβληθεί η ποσότητα του δείγματος ώστε η συγκέντρωση του Au να είναι εντός της περιοχής μέτρησης του οργάνου πρέπει απαραίτητα να ρυθμίσουμε την περιεκτικότητά του προς εκχύλιση διαλύματος σε 20% HCl σύμφωνα με τον Πίνακα:

V δείγματος (mL)	100	50	25
Ποσότητα HCl (mL)	0	10	15

Εκπλύσεις

Μετά την ολοκλήρωση των διαδικασιών εκχύλισης, πραγματοποιούνται εκπλύσεις τόσο στα δείγματα όσο και στα πρότυπα. Η υδατική στιβάδα απορρίπτεται. Στην οργανική φάση προστίθενται 10 mL διαλύματος εκπλύσεων και ανακινείται για 10 sec. Η έκπλυση επαναλαμβάνεται και η οργανική στιβάδα συλλέγεται σε καλά πωματισμένο φυαλίδιο.

Μέτρηση στην ατομική απορρόφηση

Η συσκευή ατομικής απορρόφησης που χρησιμοποιείται είναι PimAAcl 900T και δουλεύει με εκνεφωτή High Sensitivity για οργανικά διαλύματα.

Οι μετρήσεις για το χρυσό πραγματοποιούνται σε μεγάλο καυστήρα με μείγμα αερίων και μονοστοιχειακή λυχνία Au. Οι ροές αερίων που διοχετεύονται είναι ασετιλίνη 4 L/min και αέρας 12 L/min. Ανά 10 δείγματα γίνεται έλεγχος της καμπύλης βαθμονόμησης (nonlinear to 0) με μέτρηση του προτύπου του 1ppm (Τσιτούρης, 1989).

6 Αποτελέσματα

6.1 Χαρακτηρισμός χρυσοφόρου συμπυκνώματος

6.1.1 Χημική σύσταση και προσεγγιστική περιεκτικότητα σε ορυκτά

Η χημική ανάλυση του συμπυκνώματος δίνεται στον Πίνακα 8. Τα κύρια στοιχεία του συμπυκνώματος είναι ο Fe 33.0%, το As 10.3% και το S 35.2%. Το συμπύκνωμα περιέχει επίσης 11.1% αδιάλυτα συστατικά. Η περιεκτικότητα σε χρυσό ανέρχεται σε 19.9 g/t.

Πίνακας 8. Σύσταση του συμπυκνώματος πυρίτη-αρσеноπουρίτη Py-AsPy που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της Platsol

Χημική σύσταση		Προσεγγιστική περιεκτικότητα σε ορυκτά	
Στοιχείο	%	Ορυκτό	%
Fe	32.95	FeS ₂	54.22
As	10.27	FeAsS	22.31
S total	35.16		
S(SO ₄)	0.21		
Ca	2.14	CaCO ₃	3.77
Mg	0.38	CaMg(CO ₃) ₂	2.91
C	2.26		
Pb	0.57	PbS	0.60
Zn	0.84	ZnS	1.25
Cu	0.066	CuFeS ₂	0.16
Mn	0.166	MnS	0.26
Sb	0.0390	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	0.09
Cd	0.0054		
Αδιάλυτα	11.06	SiO ₂	11.06
Au (g/t)	19.9		

Από την χημική σύσταση του δείγματος υπολογίστηκε προσεγγιστικά η περιεκτικότητα των διάφορων ορυκτών με τις ακόλουθες παραδοχές:

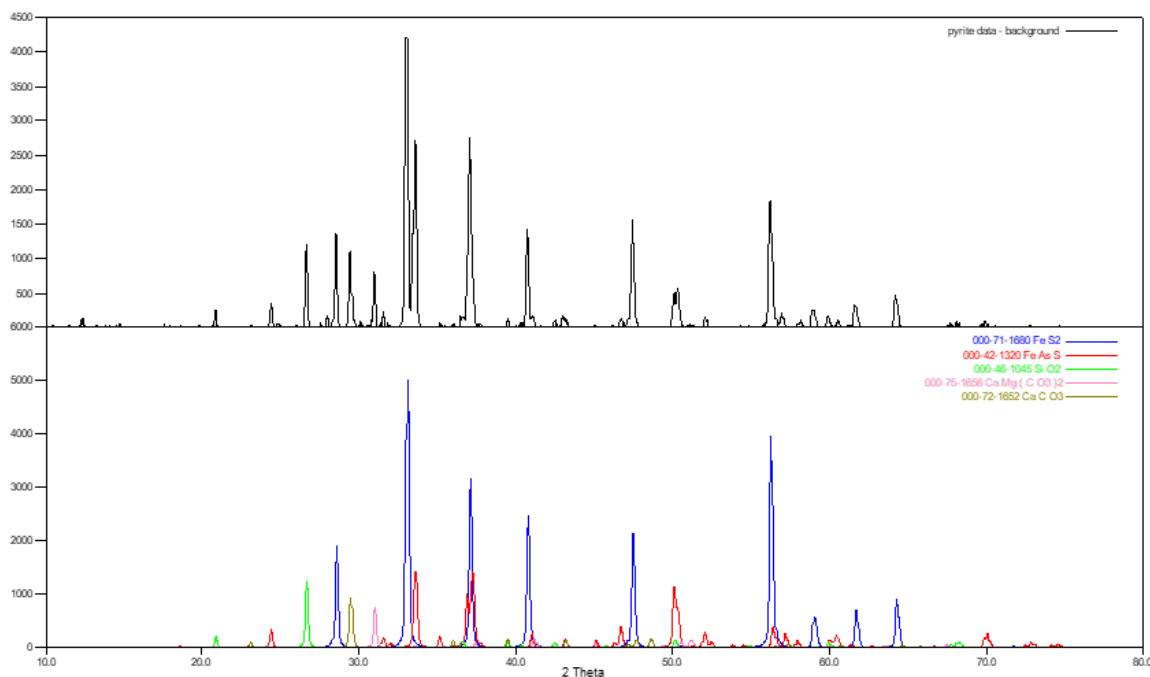
- Από την συγκέντρωση του As υπολογίστηκε η περιεκτικότητα σε FeAsS
- Από τις συγκεντρώσεις Cu, Zn, Mn και Sb υπολογίστηκε η περιεκτικότητα σε CuFeS₂ (χαλκοπυρίτη), ZnS (σφαλερίτη), MnS και Pb₅Sb₄S₁₁ (μπολανζεριτης)

- Από τις συγκεντρώσεις Mg και Ca, υπολογίστηκε η περιεκτικότητα σε $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (δολομίτη) και CaCO_3 (ασβεστίτη).
- Η περιεκτικότητα σε FeS_2 (σιδηροπυρίτη) υπολογίστηκε από την συγκέντρωση του Fe αφαιρώντας την ποσότητα Fe που αντιστοιχεί στον αρσеноπυρίτη και στον χαλκοπυρίτη
- Η περιεκτικότητα σε PbS (γαληνίτη) υπολογίστηκε από τον Pb αφαιρώντας την ποσότητα που αντιστοιχεί στον μπουλανζερίτη.
- Τα αδιάλυτα αποδόθηκαν στον χαλαζία (SiO_2).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8 το μεγαλύτερο ποσοστό στην σύσταση του συμπυκνώματος αντιπροσωπεύει ο σιδηροπυρίτης (54.2%) και ακολουθούν ο αρσеноπυρίτης (22.3%) και ο χαλαζίας (11.1%). Σε μικρότερα ποσοστά συμμετέχουν τα ανθρακικά ορυκτά ασβεστίτης (3.8%) και δολομίτης (2.9%).

6.1.2 Ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων με περίθλαση ακτίνων-X

Το ακτινογράφημα XRD του συμπυκνώματος παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 8. Αναγνωρίστηκαν οι εξής πέντε ορυκτολογικές φάσεις: πυρίτης (FeS_2), αρσеноπυρίτης (FeAsS), χαλαζίας (SiO_2), δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) και ασβεστίτης (CaCO_3).

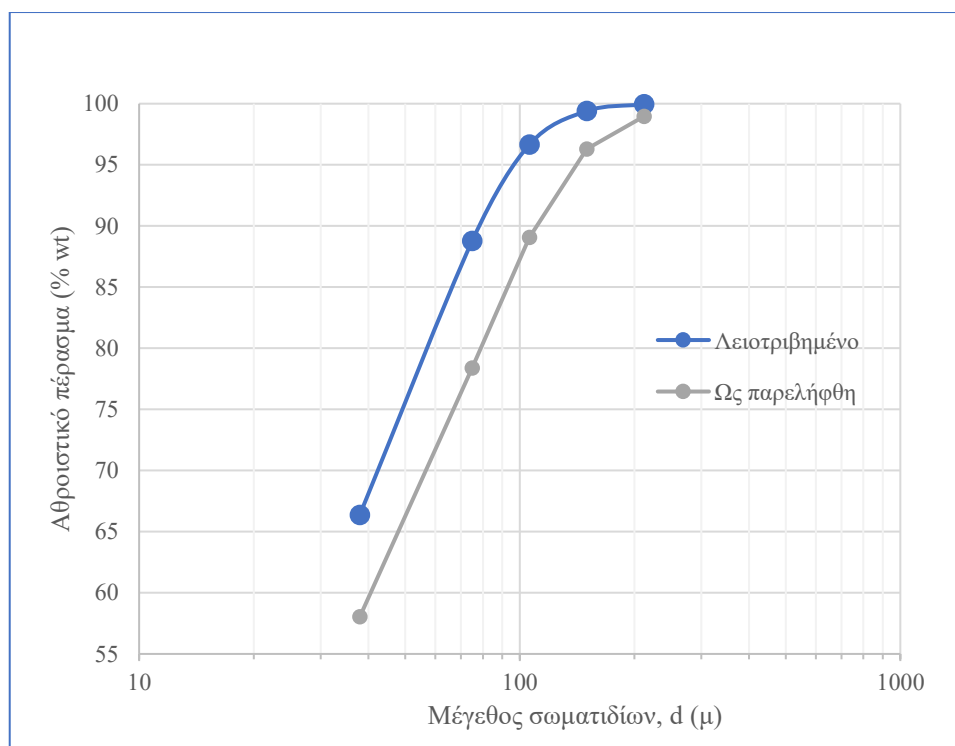


Διάγραμμα 8: Ακτινογράφημα XRD του συμπυκνώματος

6.1.3 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Στο συμπύκνωμα εφαρμόστηκε λειοτριβήση για να μειωθεί το μέγεθος σωματιδίων, με στόχο το 80% να διέρχεται από κόσκινο ανοίγματος 63 μm .

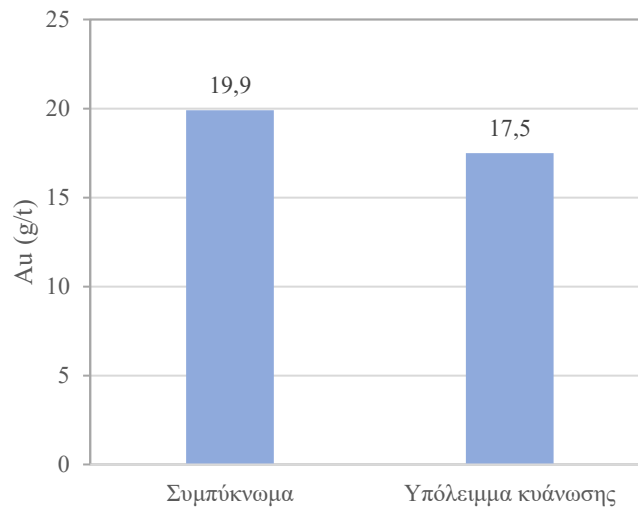
Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους σωματιδίων του δείγματος, όπως παραλήφθηκε και μετά την λειοτριβήσή του. Στο αρχικό δείγμα η διάμετρος d_{80} ήταν ίση με 80 περίπου μm και μετά την λειοτριβήση μειώθηκε κάτω από τα 60 μm .



Διάγραμμα 9: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων του συμπυκνώματος πριν και μετά την λειοτριβήση

6.1.4 Δοκιμή κυάνωσης

Στο Διάγραμμα 10 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του χρυσού στο αρχικό συμπύκνωμα και στο υπόλειμμα της κυάνωσης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η κυάνωση δεν μπορεί να εκχυλίσει τον χρυσό από το συγκεκριμένο χρυσοφόρο συμπύκνωμα. Από την αρχική συγκέντρωση Au 19.9 g/t μετά την κυάνωση παρέμειναν στο στερεό 17.5 g/t. Η εκχύλιση δηλαδή του χρυσού με τη χρήση κυανίου, ήταν μόλις 12%, επιβεβαιώνοντας ότι πρόκειται για δυσκατέργαστο συμπύκνωμα στο οποίο το μεγαλύτερο ποσοστό του χρυσού, 88%, βρίσκεται εγκλωβισμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα των θειούχων ορυκτών.



Διάγραμμα 10: Συγκέντρωση του χρυσού στο αρχικό συμπύκνωμα και στο υπόλειμμα κιάνωσης

6.2 Οξείδωση των θειούχων ορυκτών στο αυτόκλειστο

6.2.1 Χημικές αναλύσεις οξειδωμένων στερεών

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των στερεών δειγμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 9. Το βάρος του στερεού υπολείμματος σε σχέση με την αρχική μάζα του δείγματος, μπορεί να υπολογιστεί από την περιεκτικότητα σε Pb σύμφωνα με τη σχέση:

$$W_{R/C} = \frac{Pb_C}{Pb_R} - \frac{Pb_{aq}}{Pb_R * 10} * \frac{1}{S/L} \approx \frac{Pb_C}{Pb_R}$$

Όπου Pb_C και Pb_R η συγκέντρωση του μολύβδου στο δείγμα και στο υπόλειμμα αντίστοιχα, Pb_{aq} η συγκέντρωση στην υδατική φάση σε mg/L και S/L η αναλογία στερεού ως προς το υγρό σε g/L.

Σημειώνεται ότι σχεδόν όλος ο Pb (>98%) παραμένει στο στερεό υπόλειμμα, διότι μετά την οξείδωση του γαληνίτη (PbS) ο μολύβδος κατακρημνίζεται με τη μορφή αγγλεσίτη (PbSO₄). Για το λόγο αυτό, ο λόγος βάρους μπορεί να υπολογιστεί από τον απλουστευμένο τύπο $W_{R/C} = Pb_C/Pb_R$.

Πίνακας 9. Σύσταση στερεών υπολειμμάτων κατά την επεξεργασία του συμπυκνώματος με την μέθοδο Platsol

No	Code	Συνθήκες	$\frac{W_{Res}}{W_{Con}}$ g/g	Fe %	As %	S(SO ₄) %	St, %	Sox %	Ca %	Pb %	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Au mg/kg
		Συμπύκνωμα		32.95	10.27	0.21	35.16		2.14	0.57	3833	1659	661	8400	19.6
1	ECOPL-6S	*	0.765	26.95	14.27	5.59	7.75	95.3	1.78	0.75	241	160	80	479	16.4
2	ECOPL-10S	NaCl=5 g/L	0.908	27.89	14.50	6.13	8.50	93.8	0.77	0.63		82	77	953	1.6
3	ECOPL-7S	NaCl=15 g/L	0.672	26.26	14.54	5.57	14.96	82.0	1.92	0.85		58	55	161	15.0
4	ECOPL-9S	T=200°C	0.739	29.41	13.77	4.35	22.51	61.6	1.78	0.77		176	113	791	23.5
5	ECOPL-8S	T=220°C	1.000	28.02	9.60	7.26	8.88	95.4	0.92	0.57		61	43	150	1.4
6	ECOPL-3S	pO ₂ = 350 kPa	1.034	28.06	10.08	8.29	9.92	95.2	0.87	0.55	139	54	64	142	6.9
7	ECOPL-5S	pO ₂ = 700 kPa	1.034	28.58	9.34	7.55	9.95	92.9	0.84	0.55	185	49	50	101	1.4
8	ECOPL-11S	S/L = 150 g/L	0.576	25.63	15.71	3.20	23.93	65.8	2.65	0.99		99	146	472	22.5
9	ECOPL-10bS	NaCl=5 g/L	0.786	19.35	13.12				0.85	0.73		114	104	1033	6.3
10	ECOPL-10cS	NaCl= 5 g/L + lignosol	0.856	29.10	12.79				0.48	0.67		73	80	605	1.8
11	ECOPL-12S	T=220°C, pO ₂ =700, + lignosol	0.954	28.78	10.65				0.68	0.60		46	58	103	1.8
12	ECOPL-12bS	>>	0.899	28.80	9.58				0.46	0.64		64	31	359	1.9

* Κεντρικές συνθήκες: S/L=100 g/L, T=210oC, pO₂=200 kPa, NaCl=10 g/L

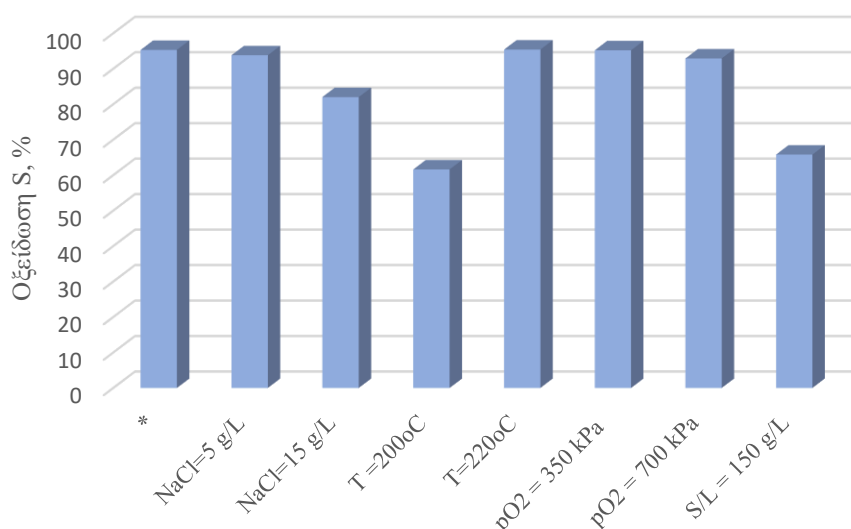
Οξείδωση των θειούχων ορυκτών

Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S_{ox} = \frac{S(-II) \text{ στο συμπύκνωμα} - S(-II) \text{ στο υπόλειμμα} * W_{R/C}}{S(-II) \text{ στο συμπύκνωμα}}$$

$$S(-II) = S_t - S(SO_4)$$

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9 και στο Διάγραμμα 11, παρατηρήθηκε χαμηλή οξείδωση των θειούχων, 61.6% και 65.8%, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στη χαμηλότερη θερμοκρασία, 200°C, και στη σχετικά υψηλή πυκνότητα πολτού, 150 g/L, αντίστοιχα.

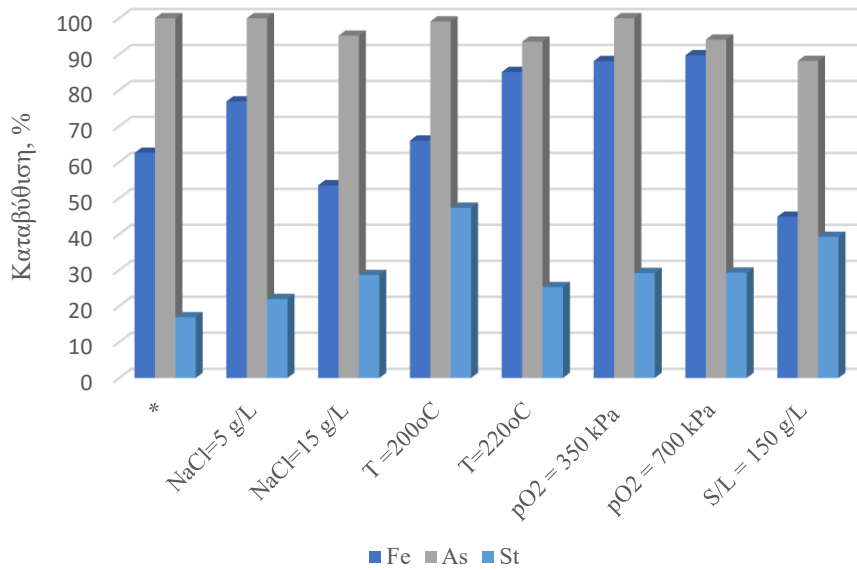


Διάγραμμα 11: Ποσοστό οξείδωσης θείου κατά την επεξεργασία του συμπυκνώματος με την μέθοδο Platsol. Κεντρικές συνθήκες (*) S/L=100 g/L, T=21 °C, pO2=200 kPa, NaCl=10 g/L

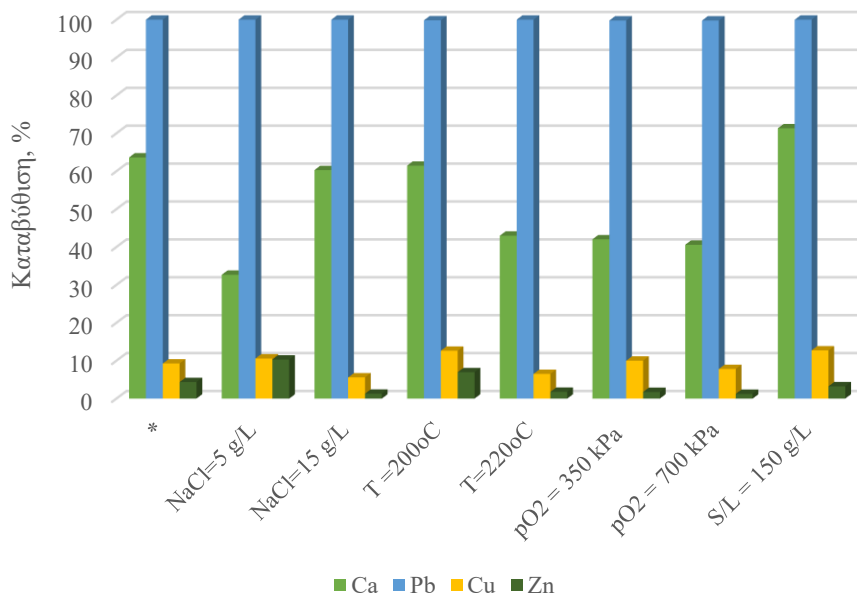
Προηγούμενες μελέτες (METVA, 1991) δείχνουν ότι υψηλή οξείδωση του θείου (> 98%) μπορεί να επιτευχθεί σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, 180-190°C, υπό την προϋπόθεση ότι η μερική πίεση του οξυγόνου είναι της τάξης των 350-400 kPa. Από την άλλη πλευρά, η Metso Outotec (2022) επεξεργάστηκε το συμπύκνωμα της Ολυμπίας στους 200°C και με αυξημένη πυκνότητα πολφού, 140 g/L, και ανέφερε 98% οξείδωση του θείου. Και πάλι, σε αυτή τη δοκιμή η μερική πίεση του οξυγόνου ήταν κοντά στα 400 kPa. Επιπλέον, η διάρκεια της επεξεργασίας ήταν 3 ώρες.

Ποσοστά καταβύθισης των κύριων στοιχείων

Τα ποσοστά καταβύθισης των κύριων στοιχείων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 12 και το Διάγραμμα 13. Από τα τρία κύρια στοιχεία, η καταβύθιση του Fe κυμαίνεται από 45 έως 90%, του As είναι μεγαλύτερη του 88%, και του S κυμαίνεται από 17 έως 47% (Διάγραμμα 12). Ως προς τα άλλα στοιχεία τα ποσοστά καταβύθισης κυμαίνονται στο εύρος 33-71% για το Ca, 99-100 % για τον Pb, 6-13% για τον Cu και 1-10% για τον Zn.



Διάγραμμα 12: Ποσοστά καταβύθισης Fe, As και S. Κεντρικές συνθήκες (*): S/L=100 g/L, T=210°C, pO₂=200 kPa, NaCl=10 g/L



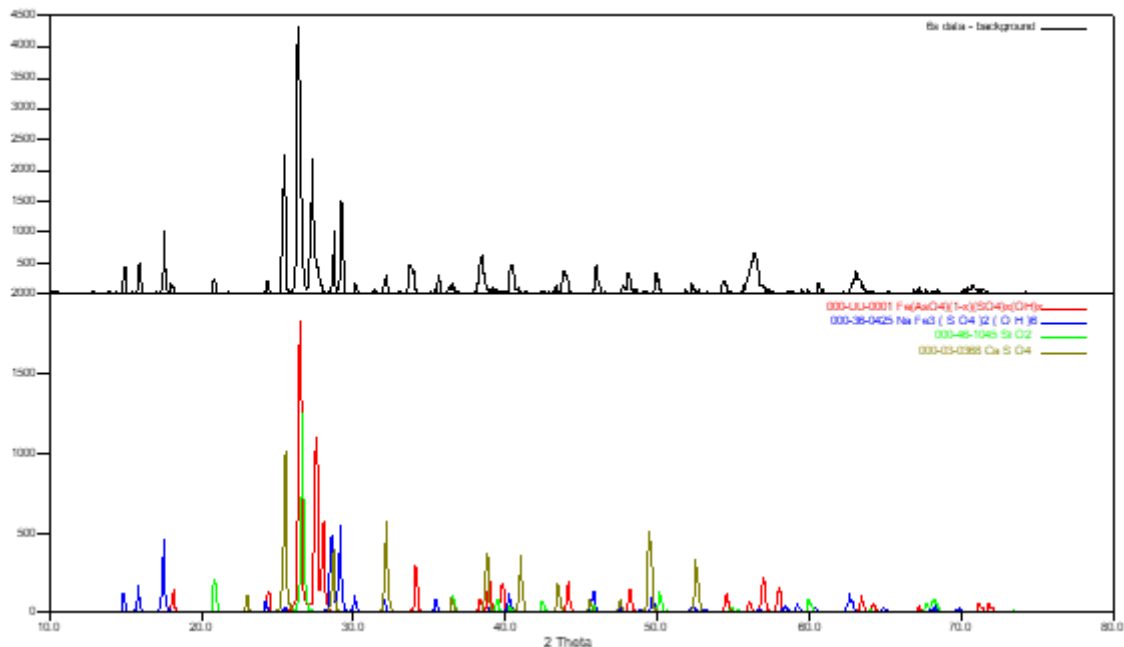
Διάγραμμα 13: Ποσοστά καταβύθισης Ca, Pb, Cu και Zn. Κεντρικές συνθήκες(*): S/L=100 g/L, T=210°C, pO₂=200 kPa, NaCl=10 g/L

6.2.2 Ορυκτολογική ανάλυση οξειδωμένων στερεών

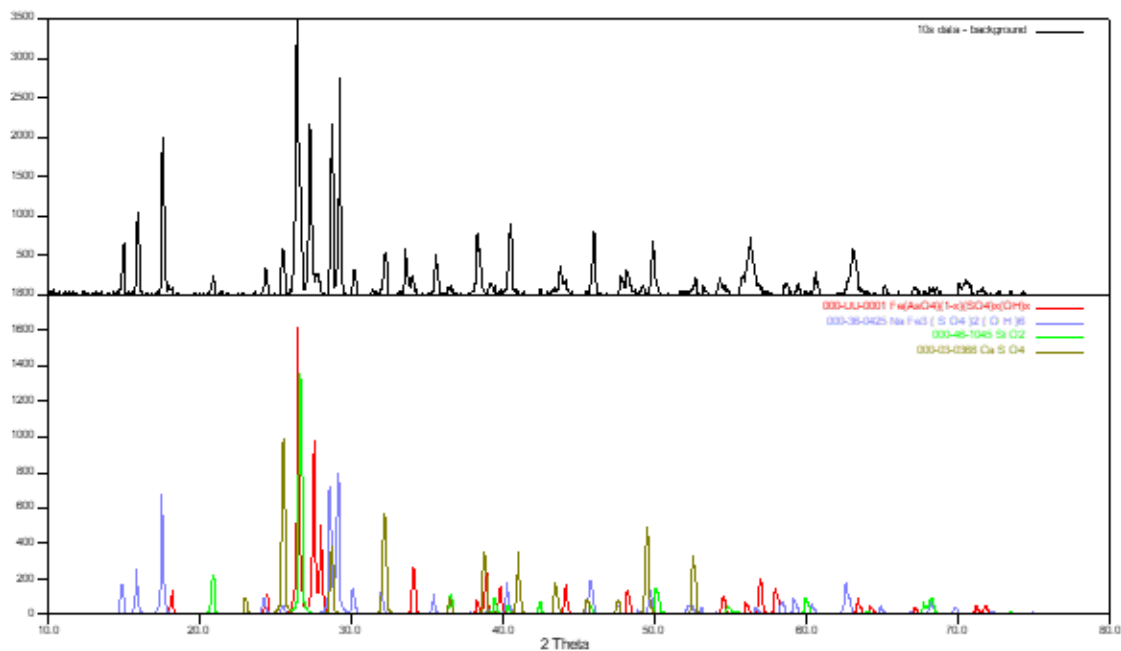
Τα φάσματα XRD τριών αντιπροσωπευτικών οξειδωμένων στερεών, ECOPL-6S, -10S και -9S, παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 14 έως 16 (σελ. 58-59).

Τα υπολείμματα ECOPL-6S και -10S αντιστοιχούν σε δείγματα με υψηλό ποσοστό οξείδωσης θείου, 95.3% και 93.8% αντίστοιχα. Τα κύρια στοιχεία στα δείγματα αυτά είναι Fe 27-28%, As 14.3-14.5% και S(SO₄) 5.6-6.1% (Πίνακας 9). Όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 11 και 12 (σελ. 56-57) στα δείγματα αυτά δεν ανιχνεύονται τα θειούχα ορυκτά (FeS₂, FeAsS) του συμπυκνώματος, σε συμφωνία με τα υψηλά ποσοστά οξείδωσης του θείου. Επίσης δεν ανιχνεύονται τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης και δολομίτης) τα οποία αναμένεται ότι έχουν πλήρως διαλυτοποιηθεί κατά την αρχική όξινη προκατεργασία, αλλά και λόγω του όξινου περιβάλλοντος που δημιουργείται κατά την οξείδωση των θειούχων στο αυτόκλειστο. Οι κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν οι ακόλουθες:

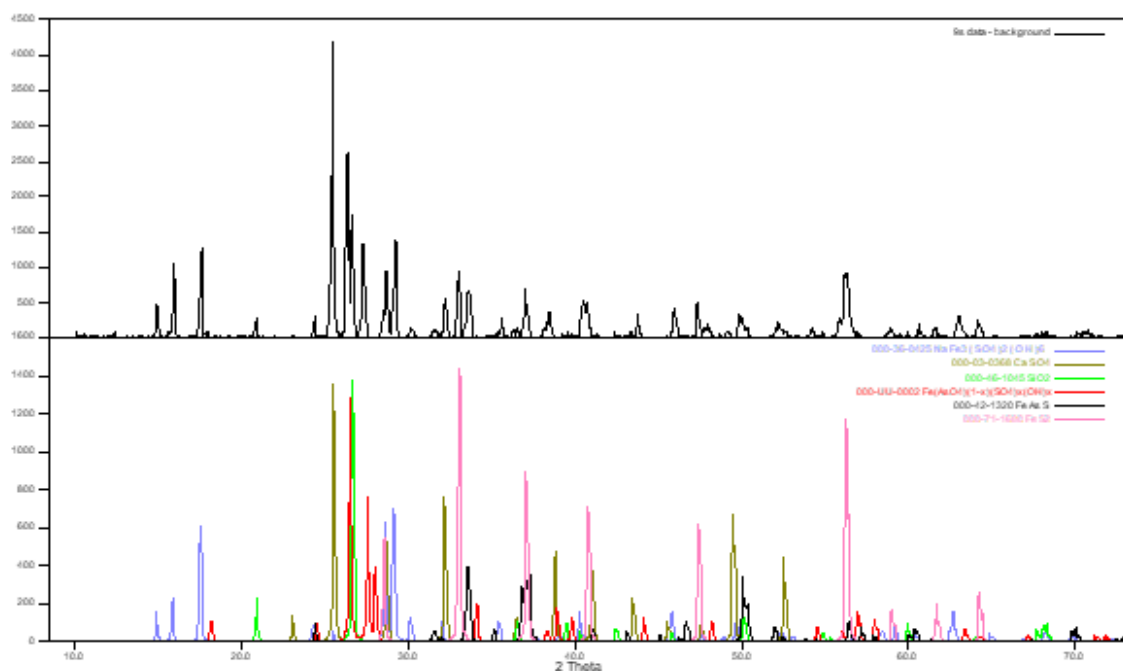
- i. Ζαροσίτης-Na- (NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆) ως η κύρια φάση που περιέχει Fe και S(SO₄)
- ii. Βασικός αρσενικός θειικός σίδηρος, (BFAS, Fe(AsO₄)_(1-x)(SO₄)_x(OH)_x), ως κύρια κρυσταλλική φάση του αρσενικού
- iii. Χαλαζίας (SiO₂) και
- iv. Ανυδρίτης (CaSO₄)



Διάγραμμα 14: Περιθλασίγραμμα ακτίνων X υπολείμματος ECOPL-6S. Συνθήκες: S/L=100 g/L, T=210°C, pO₂=200 kPa, NaCl=10 g/L



Διάγραμμα 15: Περιθλασίγραμμα ακτίνων X υπολείμματος ECOPL-10S. Συνθήκες: $S/L=100$ g/L, $T=210^{\circ}\text{C}$, $p\text{O}_2=200$ kPa, $\text{NaCl}=5$ g/L



Διάγραμμα 16: Περιθλασίγραμμα ακτίνων X υπολείμματος ECOPL-9S. Συνθήκες: $S/L=100$ g/L, $T=200^{\circ}\text{C}$, $p\text{O}_2=200$ kPa, $\text{NaCl}=10$ g/L

Στα μερικώς οξειδωμένα υπολείμματα, όπως το ECOPL-9S, ανιχνεύονται και οι χαρακτηριστικές κορυφές των FeS_2 και FeAsS που δεν έχουν ακόμη οξειδωθεί (Διάγραμμα 16).

Η κατά προσέγγιση περιεκτικότητα των κρυσταλλικών φάσεων στα πλήρως οξειδωμένα στερεά παρατίθεται στον Πίνακα 10. Λαμβάνονται υπόψη μόνο οι φάσεις που

αναγνωρίζονται στα διαγράμματα XRD. Η περιεκτικότητα σε BAFS, ζαροσίτη-Na και CaSO₄ εκτιμήθηκε με βάση την παρουσία As, Fe και Ca, αντίστοιχα. Το SiO₂ θεωρήθηκε ότι αντιπροσωπεύει το υπόλοιπο ποσοστό, μέχρι το 100%. Όπως φαίνεται στον Πίνακα, το κύριο συστατικό των υπολειμμάτων είναι η αρσενική ένωση (BAFS), που αντιπροσωπεύει το 45-70% της συνολικής μάζας. Ο ζαροσίτης-Na κυμαίνεται μεταξύ 18 και 40%, το CaSO₄ είναι παρόν σε ποσοστό 2-6% και το SiO₂ μπορεί να αποδοθεί στο υπόλοιπο 8-12%.

Πίνακας 10. Περιεκτικότητα των κρυσταλλικών φάσεων στα πλήρως οξειδωμένα στερεά

		Συνθήκες	Fe(AsO ₄) _{0.5} (SO ₄) _{0.5} (OH) _{0.5}	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	SiO ₂	CaSO ₄
1	ECOPL-6S	*	45.3	37.7	11.0	6.1
2	ECOPL-10S	NaCl=5 g/L	66.8	21.3	9.3	2.6
5	ECOPL-8S	T=220°C	70.6	18.3	8.0	3.1
6	ECOPL-3S	pO ₂ = 350 kPa	46.8	39.6	10.7	3.0
7	ECOPL-5S	pO ₂ = 700 kPa	60.4	29.0	7.8	2.9

* Κεντρικές συνθληκες: S/L=100 g/L, T=210°C, pO₂=200 kPa, NaCl=10 g/L

6.2.3 Σύσταση υδατικών διαλυμάτων

Μετά την οξείδωση, τα κύρια συστατικά της υδατικής φάσης είναι Fe 4,5-16 g/L, As 1,4-6,3 g/L και SO₄ 58-100 g/L, τα οποία διαλύονται από το συμπύκνωμα και NaCl 5-15 mg/L, το οποίο προστέθηκε αρχικά στον πολφό (Πίνακας 11). Τα Zn, Ca, Mn και Cu είναι παρόντα σε χαμηλότερα επίπεδα, στο εύρος 810-1200, 570-1010, 160-260 και 57-78 mg/L, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του διαλυμένου χρυσού υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα του χρυσού στα στερεά υπολείμματα και βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 0,6 και 1,8 mg/L.

Μια σημαντική πρόκληση της διεργασίας Platsol είναι να επιτευχθεί η εκλεκτική ανάκτηση του χρυσού από το διάλυμα αυτό, όπου ο χρυσός υπάρχει σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις άλλων συνυπαρχόντων μετάλλων και μεταλλοειδών.

Πίνακας 11. Σύσταση των υδατικών διαλυμάτων

No	Code	Συνθήκες (διαφορετικές από τις κεντρικές)	Fe g/L	As g/L	SO ₄ ** g/L	Ca g/L	Pb mg/L	Mn mg/L	Cu mg/L	Zn mg/L	Au** mg/L
1	ECOPL-6L	*	11.7	1.81	90.2	0.73	8.31	165	62.6	813	0.70
2	ECOPL-10L	NaCl=5 g/L	11.1	1.84	84.9	0.98	2.27	177	61.2	814	1.82
3	ECOPL-7L	NaCl=15 g/L	9.80	3.78	77.9	0.62	4.22	188	62.3	892	0.95
4	ECOPL-9L	T=200°C	4.47	1.37	58.2	0.61	8.88	173	57.0	828	0.22
5	ECOPL-8L	T=220°C	10.1	1.81	81.3	0.97	3.88	182	64.8	878	1.82
6	ECOPL-3L	pO ₂ = 350 kPa	6.85	1.93	77.2	0.86	6.12	172	62.7	821	1.25
7	ECOPL-5L	pO ₂ = 700 kPa	6.92	2.33	77.2	1.01	8.78	176	65.5	837	1.81
8	ECOPL-11L	S/L = 150 g/L	15.7	6.32	100.0	0.57	9.83	261	78.0	1270	1.00
9	ECOPL-10bL	NaCl=5 g/L									1.47
10	ECOPL-10cL	NaCl= 5 g/L + lignosol									
11	ECOPL-12L	T=220°C, pO ₂ =700, + lignosol									
12	ECOPL-12bL	>>									

* Κεντρικές συνθήκες: S/L=100 g/L, T=210°C, pO₂=200 kPa, NaCl=10 g/L,

** Υπολογίστηκαν από τις αναλύσεις των στερεών

6.3 Εκχύλιση του χρυσού

Στην συμβατική οξείδωση υπό πίεση το σύνολο του Au παραμένει στο στερεό υπόλειμμα. Το πλεονέκτημα της μεθόδου Platsol είναι ότι χρυσός οξειδώνεται και μεταφέρεται στην υδατική φάση ως χλωροσύνμπλοκο λόγω της παρουσίας του NaCl.

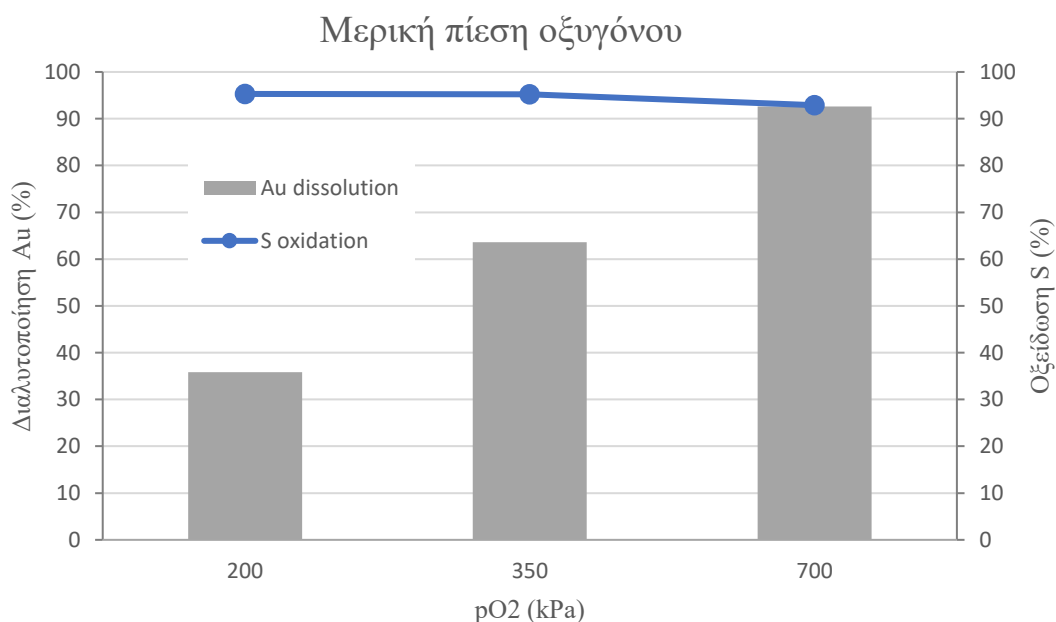
Η διαλυτοποίηση του χρυσού υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$Au(\% \text{ diss}) = \frac{Au_C - Au_R * W_{R/C}}{Au_C} * 100$$

όπου Au_C και Au_R είναι η συγκέντρωση χρυσού στο συμπύκνωμα και στο οξειδωμένο υπόλειμμα, αντίστοιχα, και $W_{R/C}$ ο λόγος βάρους μεταξύ του οξειδωμένου υπολείμματος και του συμπυκνώματος.

6.3.1 Επίδραση μερικής πίεσης οξυγόνου

Η επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 17. Αυτή η σειρά πειραμάτων διεξήχθη σε θερμοκρασία 210°C, όπου η πίεση των υδρατμών είναι κοντά στα 2160 kPa. Κατά συνέπεια, η συνολική πίεση λειτουργίας ήταν ίση με 2160, 2510 και 2860 kPa (313, 364 και 415 psi). Η διάλυση του χρυσού αυξήθηκε από 36% στα 200 kPa σε 64% στα 350 kPa και 93% στα 700 kPa. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 17, η οξείδωση των θειούχων ήταν υψηλή, 93%-95%, σε όλα τα εξεταζόμενα επίπεδα pO_2 , υποδεικνύοντας ότι η υψηλή οξείδωση του θείου αποτελεί προϋπόθεση, αλλά δεν είναι η μόνη συνθήκη που καθορίζει το ποσοστό διάλυσης του χρυσού.

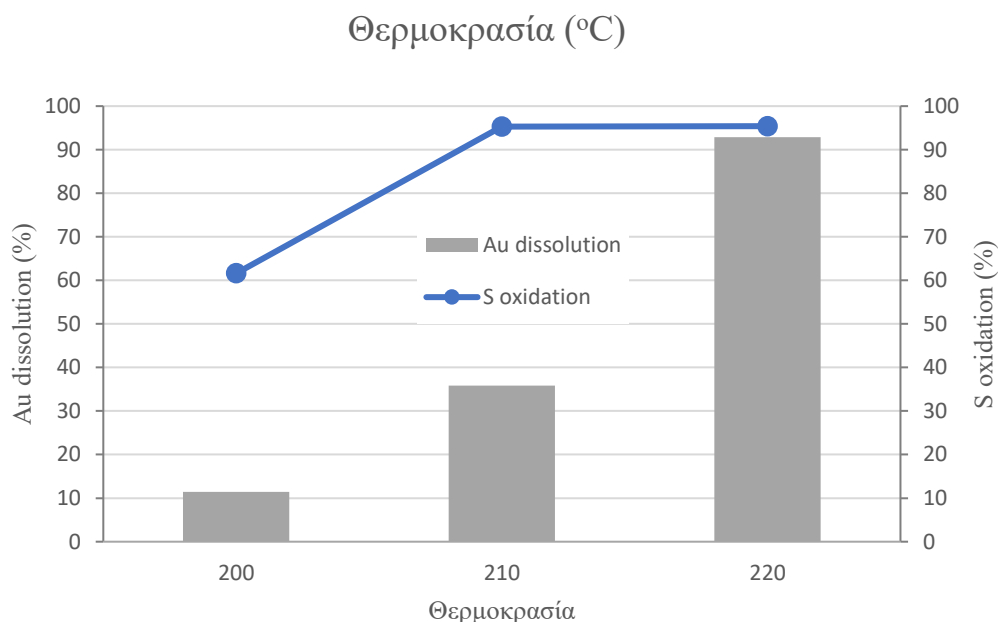


Διάγραμμα 17: Η επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην διαλυτοποίηση του χρυσού σε σύγκριση με την οξείδωση του θείου. Συνθήκες: $NaCl=10$ g/L, $T=210^\circ C$, S/L 100 g/L

6.3.2 Επίδραση θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 18. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με σταθερή μερική πίεση οξυγόνου $pO_2=200$ kPa και η συνολική πίεση λειτουργίας κυμάνθηκε μεταξύ 1940 και 2850 kPa (282 και 413 psi). Όπως φαίνεται στο

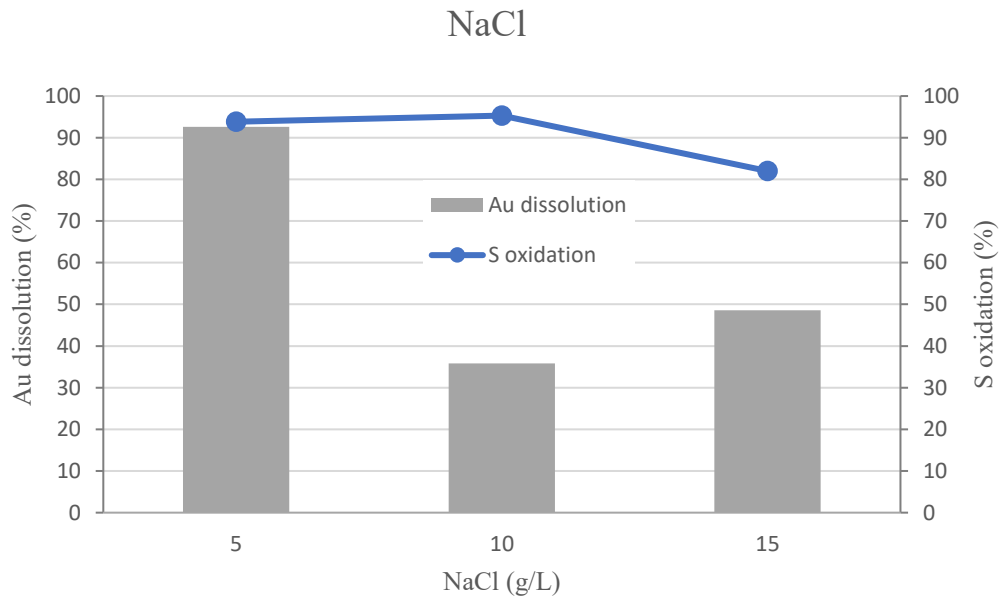
Διάγραμμα, σε αυτή τη σχετικά χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου, είναι απαραίτητη η αύξηση της θερμοκρασίας στους 220°C, προκειμένου να επιτευχθεί υψηλός βαθμός διάλυσης του Au κοντά στο 93%. Στη χαμηλότερη θερμοκρασία των 200°C, η διάλυση του χρυσού ήταν 11,5%, ενώ η οξείδωση των σουλφιδίων ήταν επίσης σχετικά χαμηλή, δηλαδή 61,6%.



Διάγραμμα 18: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην διαλυτοποίηση του χρυσού σε σύγκριση με την οξείδωση του θείου. Συνθήκες: NaCl=10 g/L, p_{O_2} =200 kPa, S/L 100 g/L

6.3.3 Επίδραση συγκέντρωσης NaCl

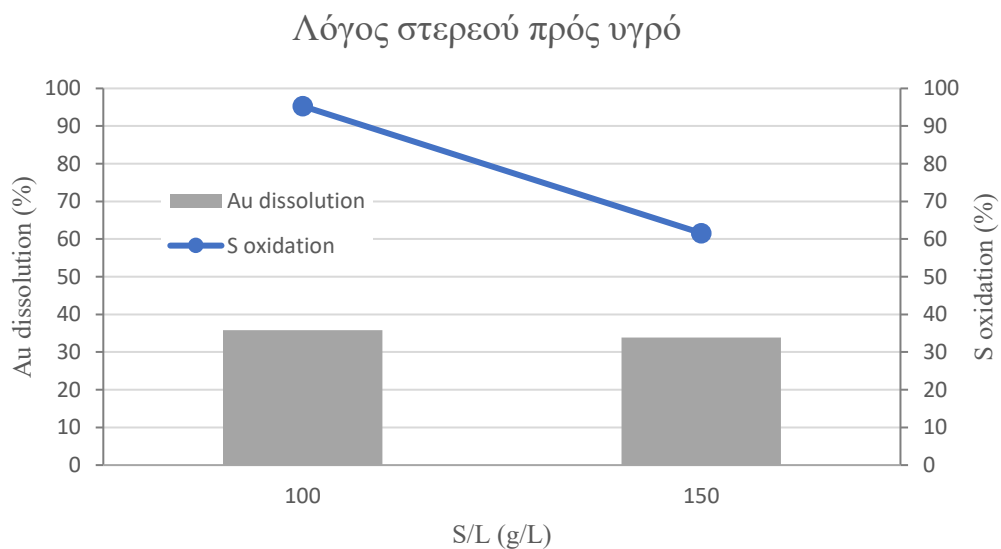
Η επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl δίνεται στο Διάγραμμα 19. Αντίθετα με ό,τι αναμενόταν, η υψηλότερη διάλυση του χρυσού, 93%, επιτεύχθηκε στη χαμηλότερη συγκέντρωση NaCl 5 g/L. Σε NaCl 10 και 15 g/L η εκχύλιση του χρυσού περιορίστηκε σε 36% και 49%, αντίστοιχα. Σημειώνεται, επίσης, ότι η οξείδωση του θείου ήταν ελαφρώς χαμηλότερη (82%) στην υψηλότερη τιμή NaCl=15 g/L, σε σύγκριση με τον υψηλό βαθμό οξείδωσης, 94-95%, στο NaCl 5 και 10 g/L.



Διάγραμμα 19: Η επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην διαλυτοποίηση του χρυσού σε σύγκριση με την οξείδωση του θείου. Συνθήκες: $T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p\text{O}_2=200\text{ kPa}$, $S/L\ 100\text{ g/L}$.

6.3.4 Επίδραση λόγου στερεού προς υγρό

Η επίδραση του λόγου στερεού προς υγρό φαίνεται στο Διάγραμμα 20 Σχήμα 9. Το ποσοστό διάλυσης του χρυσού είναι παρόμοιο στις δύο δοκιμές, 34-36%. Στην υψηλή πυκνότητα πολτού, $S/L = 150\text{ g/L}$, υπήρξε επίσης χαμηλός βαθμός οξείδωσης του θείου της τάξης του 62%.



Διάγραμμα 20: Η επίδραση του λόγου στερεό προς υγρό στην διαλυτοποίηση του χρυσού σε σύγκριση με την οξείδωση του θείου. Συνθήκες: $T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p\text{O}_2=200\text{ kPa}$, $\text{NaCl}=10\text{ g/L}$.

6.3.5 Δεύτερη σειρά πειραμάτων υπό τις βέλτιστες συνθήκες με προσθήκη Lignosol

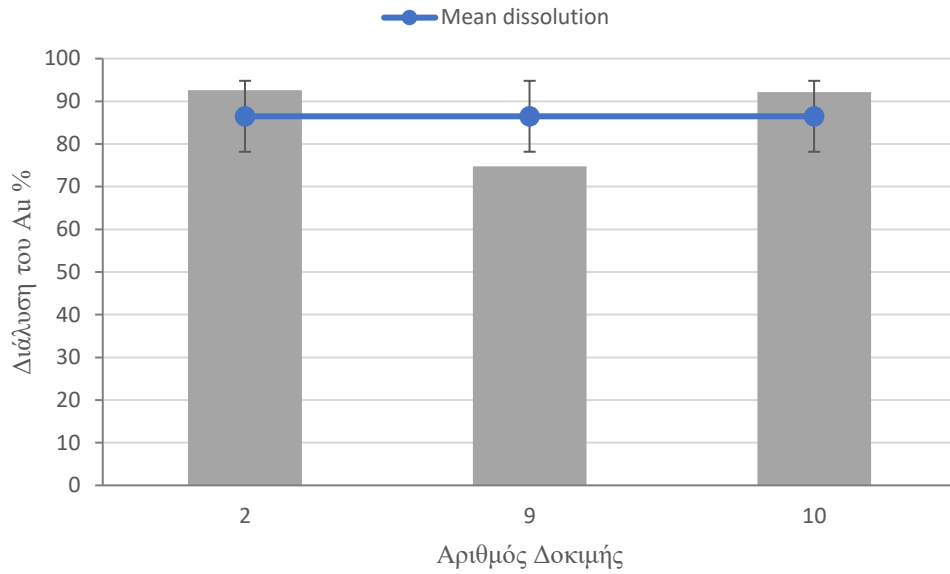
Πραγματοποιήθηκαν δύο πρόσθετες δοκιμές υπό σχετικά ήπιες συνθήκες λειτουργίας, δηλαδή $T=210^{\circ}\text{C}$, $p\text{O}_2=200\text{ kPa}$, $\text{NaCl}=5\text{ g/L}$, για να ελεγχθεί αν μπορεί να επιβεβαιωθεί η παρατηρούμενη υψηλή διάλυση του χρυσού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 21. Στη δοκιμή αριθ. 10, η διάλυση του χρυσού ήταν εξίσου υψηλή, δηλαδή 92%, ενώ στη δοκιμή αριθ. 9 η διάλυση ήταν 75%. Ο υπολογισμένος μέσος όρος διάλυσης στις τρεις παρόμοιες δοκιμές είναι $86,5\pm 8,3\%$.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης δύο ακόμη δοκιμές συνδυάζοντας τις ισχυρότερες συνθήκες λειτουργίας όσον αφορά τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση του οξυγόνου, δηλαδή $p\text{O}_2=700\text{ kPa}$ και $T=220^{\circ}\text{C}$, για να διερευνηθεί εάν είναι δυνατόν να επιτευχθεί υψηλότερο ποσοστό διάλυσης του χρυσού. Η διάλυση που επιτεύχθηκε ήταν 92%.

Παρόμοιο δείγμα συμπυκνώματος πυρίτη-αρσеноπυρίτη είχε υποβληθεί σε επεξεργασία με τη μέθοδο Platsol στα εργαστήρια της SGC (Ferron, et al., 2003) . Η αναφερθείσα διάλυση του χρυσού ήταν 96%. Όπως φαίνεται στον παρακάτω συγκριτικό πίνακα, οι δοκιμές είχαν διεξαχθεί με λεπτόκοκκο συμπύκνωμα και η διάρκεια ήταν 3 ώρες, συνθήκες που πιθανώς συνέβαλαν στην υψηλότερη διάλυση του χρυσού.

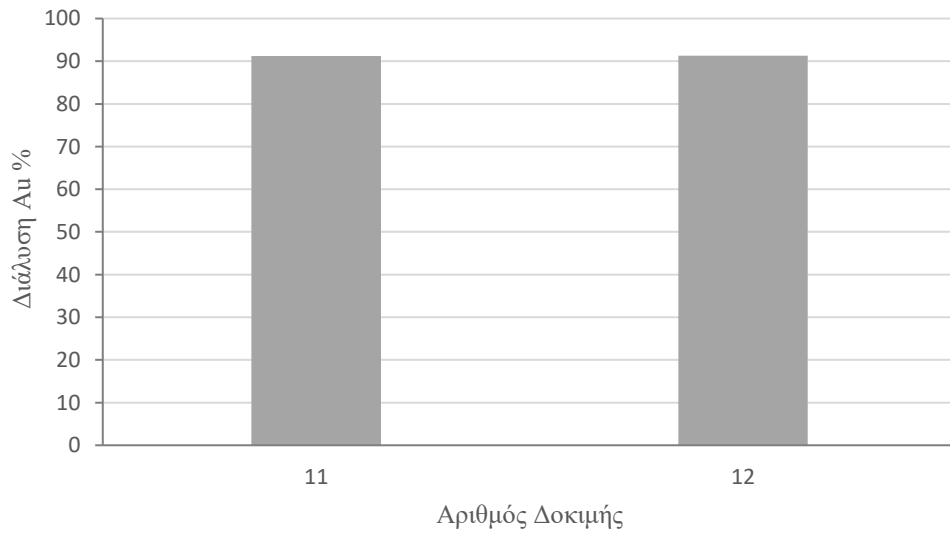
Συνθήκες	T (°C)	pO ₂ (kPa)	NaCl (g/L)	t (h)	d80 (μm)	Διάλ/ση Au
Ferron et al., SGC (2003)	225	700	20	3	15	96%
Παρούσα εργασία	220	700	10	2	64	92%

Επαναληψιμότητα σε ήπιες συνθήκες



Διάγραμμα 21 :Έλεγχος επαναληψιμότητα της εκχύλισης του χρυσού στις ήπιες συνθήκες λειτουργίας: $S/L=100$ g/L, $T=210$ °C, $pO_2=200$ kPa, $NaCl=5$ g/L.

Υψηλές τιμές θερμοκρασίας και μερικής πίεσης O_2



Διάγραμμα 22: Διαλυτοποίηση του χρυσού σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και μερικής πίεσης οξυγόνου: $T=220$ °C, $pO_2=700$ kPa, $NaCl=10$ g/L.

7 Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής αποτελούσε η πειραματική μελέτη και αξιολόγηση της μεθόδου Platsol™ ως προς την αποτελεσματικότητά της για την διαλυτοποίηση του χρυσού από ένα δυσκατέργαστο χρυσοφόρο συμπύκνωμα πυρίτη-αρσενοπυρίτη. Κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί ότι συνδυάζει την οξείδωση υπό πίεση των θειούχων ορυκτών με την ταυτόχρονη αποδέσμευση του χρυσού στο υδατικό διάλυμα. Κατά τη μελέτη της μεθόδου εξετάστηκε η επίδραση παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση του οξυγόνου που εμφυσάται στο αυτόκλειστο, η συγκέντρωση του NaCl και η πυκνότητα του πολφού. Τα κύρια ευρήματα της παρούσας εργασίας είναι συνοπτικά τα ακόλουθα:

- Η λειτουργία σε χαμηλή πυκνότητα πολφού ($\approx 10\%$) και η θερμοκρασία $T \geq 210^\circ\text{C}$ είναι απαραίτητες συνθήκες προκειμένου να επιτευχθεί υψηλός βαθμός οξείδωσης του S και υψηλή διάλυση του Au.
- Είναι δυνατόν να επιτευχθεί υψηλή διάλυση Au (έως 93%) σε σχετικά ήπιες συνθήκες, δηλαδή $\text{NaCl}=5 \text{ g/L}$, $T=210^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2=200 \text{ kPa}$
- Η αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl σε 10 και 15 g/L (υπό τις ίδιες συνθήκες T και $p\text{O}_2$) είχε αρνητική επίδραση στην εκχύλιση του Au.
- Υψηλή εκχύλιση χρυσού Au (92-93%) επιτεύχθηκε επίσης αυξάνοντας τη μερική πίεση του οξυγόνου $p\text{O}_2$ σε 700 kPa (διατηρώντας τη θερμοκρασία σε $T=210^\circ\text{C}$) ή τη θερμοκρασία T σε 220°C (διατηρώντας τη μερική πίεση του οξυγόνου σε $p\text{O}_2=200 \text{ kPa}$).
- Δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω βελτίωση, όταν τόσο η $p\text{O}_2$ όσο και η T αυξήθηκαν στα 700 kPa και στους 220°C , αντίστοιχα

Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας έδειξαν ότι η Platsol αποτελεί μία πολύ αποτελεσματική μέθοδο για την κατεργασία του συγκεκριμένου δυσκατέργαστου χρυσοφόρου συμπυκνώματος. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- α. Επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη οξείδωση των θειούχων ορυκτών και η διαλυτοποίηση του χρυσού σε πολύ υψηλά ποσοστά σε ένα μόνον στάδιο.
- β. Επιτυγχάνεται η παραλαβή του χρυσού στην υδατική φάση χωρίς τη χρήση κυανίου το οποίο αποτελεί ένα αντιδραστήριο, που θεωρείται διεθνώς ιδιαίτερα επικίνδυνο και περιβαλλοντικά επιβλαβές.

Εντούτοις για να είναι δυνατή η ανάπτυξη της μεθόδου σε πλήρη κλίμακα απαιτείται η διερεύνηση και των επόμενων σταδίων επεξεργασίας. Συγκεκριμένα αντικείμενα έρευνας αποτελούν:

- η αναζήτηση ενός αποτελεσματικού προσροφητικού μέσου, π.χ. ενεργό άνθρακα ή ανιοντική ρητίνη, και των κατάλληλων συνθηκών για εκλεκτική παραλαβή του χρυσού από το υδατικό διάλυμα
- ο προσδιορισμός του κατάλληλου διαλύματος και των συνθηκών επεξεργασίας για την εκρόφιση του Au και την τελική ανάκτησή του σε ένα διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης και καθαρότητας.

8 Βιβλιογραφία

Anon., χ.χ. *orykta.gr*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: www.orykta.gr

[Πρόσβαση Δεκέμβριος 2022].

Aylmore, M., 2016. *Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores*. Second edition επιμ. Amsterdam: Curtin University.

Dutrillac, J. & Jambor, J., 2007. Characterization of the iron arsenate-sulphate compounds precipitated at elevated temperatures. *Hydrometallurgy*, pp. 147-163.

Ferron, G., Flemming, C., Dreisinger, D. & O' Kane, T., 2003. *Chloride as an alternative to cyanide for extraction of gold-Going full circle?*, s.l.: SGS Mineral Services.

Fleming, C. A., 2002. Platsol Process provides a viable alternative to smelting. *SGS Minerals Services*, pp. 1-5.

Fomenko, I. και συν., 2013. *Pressure oxidation of double refractory gold concentrates*. s.l.:ALTA gold Proceedings.

GoldHub, χ.χ. *www.GoldHub.com*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.gold.org/goldhub/data/gold-demand-by-country>

[Πρόσβαση Φεβρουάριος 2023].

Gomez, M. και συν., 2010. Vibrational spectroscopy study for hydrothermally produced scordite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ferric arsenate subhydrate ($\text{FAsH}; \text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) and basic ferric arsenate sulphate ($\text{BFAS}; \text{Fe}[(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x] \cdot n\text{H}_2\text{O}$). *Spectroscopy*, Τόμος 41, pp. 212-221.

Gomez, M. και συν., 2013. *The nature of synthetic basic ferric arsenate sulphate ($\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x$) and basic ferric sulphate (FeOHSO_4): their crystallographic, molecular and electronic structure with applications in the environment and energy*. 3 επιμ. s.l.:RSC.

Gonen, N. & Korpe, E., 2007. Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions. *Minerals Engineering*, Τόμος 20, pp. 559-565.

- Groenewald, T., 1976. The Dissolution of Acidic Solutions of Thiourea. *Hydrometallurgy*, pp. 277-290.
- Grosse, A. C., Dicoski, G. W., Shaw, M. J. & Haddad, P. R., 2002. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). *Hydrometallurgy*, Τόμος 69, pp. 1-21.
- Logsdon, M. J., Hagelstein, K. & Mudder, T. I., 1999. The Management of Cyanide in Gold Extraction. *International Council on Metals and the Environment*, pp. 1-2.
- Long, H., 2000. *A fundamental study of the acidic pressure oxidation of orpiment and pyrite and high temperature*, s.l.: University of British Columbia.
- Luthy, R. & Bruce, S., 1979. Kinetics of Reaction of Cyanide and Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution. *Environmental Science & Technology*, Τόμος 13, pp. 1481-1487.
- Makamu, S., 2018. Comparison of cyanide and selected alternative lixiviants for the treatment of free milling gold ore. pp. 213-225.
- METVA, 1991. *Structure and stability of ferric arsenates*, s.l.: Project funded by General Secretariat of Research and Technology, GSRT.
- Papangelakis, V. & Demopoulos, G., 1990. Acid pressure oxidation of arsenopyrite: reaction kinetics. *Can. Metall. Quart.*, pp. 1-20.
- Papangelakis, V. & Demopoulos, G., 1991. Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics. *Hydrometallurgy*, pp. 309-325.
- Papassiopi, N., Stefanakis, M. & Kontopoulos A., 1994. Crystalline ferric arsenates; structure and stability studies. Στο: *Proceedings of the 2nd European Metals Conference*. Freiburg: EMC'94, pp. 203-212.
- Rosegrant, L. & Fargo, L., 1990. *Final best demonstrated available technology (BDAT) back-ground document for K031, K084, K101, K102, characteristic arsenic wastes (D004), Characteristic selenium wastes (D010), and P and U wastes containing arsenic and selenium listing constituents*, s.l.: United States Environmental Protection Agency.
- Ruonala, M. και συν., 2016. *Outotec Refractory Gold Technologies; Comparison and discussion of different pre-treatment methods*, s.l.: ALTA free library.
- Siegrist, T., 1997. Crystallographica, a soft ware toolkit for crystallography. pp. 418-419.

- Simmons, G., Baughman, D., Gathje, J. & Oberg, J., 1998. Pressure oxidation problems and solutions: Treating carbonaceous gold ores containing trace amounts of chlorine (halogens). *Minerals Engineering*, pp. 69-73.
- Strauss, J., Yahorava, O. & Gomez, M., 2018. Practical insights from fundamental studies on iron-arsenic POX residues. Στο: s.l.:ALTA, pp. 252-274.
- Ugarte, F. & Monhemius, A., 1992. Characterization of high temperature arsenic containing residues from hydrometallurgical processes. *Hydrometallurgy*, pp. 69-86.
- Zhou, J., Jago, B. & Martin, C., 2004. Establishing the process mineralogy of gold ores. *SGS Lakefield Research Limited*, p. 4.
- Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ., 2017. *Εισαγωγικές Σημειώσεις Υδρομεταλλουργίας*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Δήμου-Χωνιανάκη, Ε., 2008. *Τα Μεταλλικά Ορυκτά Της Ελλάδας (κάτω από το μικροσκόπιο)*. Αθήνα: Leader Books.
- Θεοδωρίκας, Σ. Σ., 2017. *Ορυκτολογία-Πετρολογία*. Θεσσαλονίκη: Γραφικές τέχνες "ΜΕΛΙΣΣΑ".
- Καβαλόπουλος, Χ., 2013. *Τελικά, πόσο χρυσό έχουμε; [Συνέντευξη]* 2013.
- Μανουσάκη-Ορφανουδάκη, Α., 2005. *Ορυκτολογία (Συστηματική-Οπτική)*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Σαββίδης, Σ. Γ., 2014. *Βασικές Αρχές και Εφαρμογές Ορυκτολογίας*. Κοζάνη: SGS .
- Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων , 2013. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.orykta.gr/images/xrysos/xrysos-istoria-texni-epistimi-oikonomia-periballon.pdf>
[Πρόσβαση Δεκέμβριος 2022].
- Τσιτούρης, Χ., 1989. *Προσδιορισμός χρυσού με ΦΑΑ (φλόγα)*, s.l.: METBA A.E..

Προσάρτημα Α

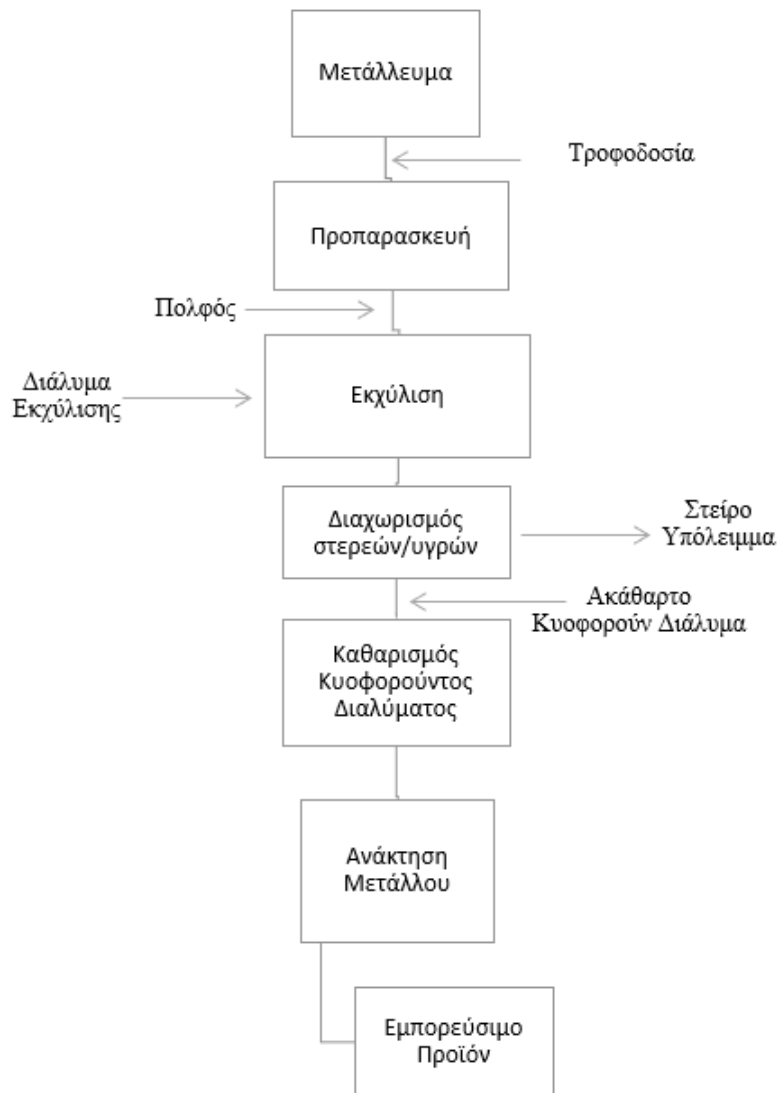
A1. Υδρομεταλλουργία

Γενικά στοιχεία

Η υδρομεταλλουργία αποτελεί έναν από τους δύο μεγάλους κλάδους της Μεταλλουργίας, ο οποίος στοχεύει στην εκλεκτική εξαγωγή μετάλλων ή άλλων ανόργανων ουσιών από μεταλλεύματα και βιομηχανικά πετρώματα ή προϊόντα μεταλλουργίας. Οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μερικώς ή ολικά στην υδατική φάση και σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες, χαρακτηριστικό που διακρίνει την υδρομεταλλουργία από την πυρομεταλλουργία.

Εφαρμόζεται για την εξαγωγή αλουμινίου, χαλκού, νικελίου, κοβαλτίου, χρυσού, αργύρου, ψευδαργύρου, ουρανίου, σπανίων γαιών κ.ά. από τα μεταλλεύματά τους. Κύρια πλεονεκτήματά της είναι ότι επιτρέπει την αξιοποίηση «φτωχών» μεταλλευμάτων, τα οποία θα ήταν ασύμφορο να επεξεργαστούν με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, καθώς και ο περιορισμός της αέριας ρύπανσης και των τεράστιων ποσοτήτων αποβλήτων που προέρχονται από τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες. Επίσης σημαντική είναι η μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας που απαιτεί η πυρομεταλλουργική διεργασία για οικονομικούς αλλά και περιβαλλοντικούς σκοπούς (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2017).

Μια υδρομεταλλουργική μέθοδος περιλαμβάνει 5 βασικές διεργασίες με τη σειρά που αυτές παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα ροής



Λεζάντα: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής οποιασδήποτε μεταλλουργικής μεθόδου

Ιστορία της υδρομεταλλουργίας

Αναφορές σε υδρομεταλλουργικές μεθόδους υπάρχουν ήδη από τα προχριστιανικά χρόνια όταν οι Αιγύπτιοι επεξεργάζονταν τα υφάσματα με μία ουσία την οποία χρησιμοποιούσαν ως στερεωτικό βαφής και πιθανολογείται πως ήταν ένυδρο διπλό άλας θειικού καλίου και θειικού αργιλίου ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$). Οι Ρωμαίοι την αποκαλούσαν «alumen», οι Έλληνες «στυπτηρία» σύμφωνα με τον Ηρόδοτο και οι Τούρκοι «alum».

Αργότερα, η εν λόγω ουσία έβρισκε εφαρμογές στη μαγειρική και τη φαρμακευτική στην Τουρκία ήδη από το 13^ο αι. μ.Χ. με συνταγή από την Κίνα που ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούταν αλουνίτης ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2(OH)_6$).

Ορόσημο για τη σύγχρονη μεταλλουργία αποτέλεσε το έτος 1887 όταν ο Karl Josef Bayer (1847-1904) κατοχύρωσε ως εφεύρεσή του την εκχύλιση βωξίτη με καυστικό νάτριο, ενώ οι Dr. Robert Forrest, Dr. William Forrest και John Mc Arthur κατοχύρωσαν τη μέθοδο κυάνωσης για την εξαγωγή χρυσού, διεργασίες που εφαρμόζονται μέχρι και σήμερα σχεδόν απαράλλακτες.

Η πρώτη (Bayer) αναπτύχθηκε για την παραγωγή Al_2O_3 και τη χρήση του ως μέσο βαφής βαμβακερών υφασμάτων για την κάλυψη αναγκών της υφαντουργικής βιομηχανίας και όχι για μεταλλουργικές εφαρμογές. Αργότερα, με την εφεύρεση της ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου από τον Paul Heroult (1863-1914), η μέθοδος Bayer χρησιμοποιήθηκε στη μεταλλουργική βιομηχανία. Η δεύτερη (μέθοδος της κυάνωσης) εισήγαγε στη Μεταλλουργία, για πρώτη φορά, τους παχυντές και τα φίλτρα κενού. (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2017).

A.2 Δοκιμές λειοτρίβησης

Η λειοτρίβηση του υλικού έγινε σε σφαιρόμυλο. Τελικός στόχος της διαδικασίας ήταν να περνάει τουλάχιστον το 80% του υλικού από κόσκινο 63 μ m. Για να επιτευχθεί η ζητούμενη κοκκομετρία χρειάστηκαν πέντε προσπάθειες άλεσης.

Τα αποτελέσματα τις άλεσης ήταν τα εξής:

Δοκιμή	Διάρκεια	+63	-63	Ποσοστό
1	5 min	18.95g	51.71g	73%
2	1 min	14.83g	38.06g	72%
3	2 min	19.87g	57.18g	74%
4	2 min	15.00g	43.56g	74%
5	5 min	13.34g	46.27g	78%

Άρα τελικά χρειάστηκαν περίπου 15 min άλεσης στο σφαιρόμυλο για να περάσει $\approx 80\%$ του υλικού από κόσκινο <63 μ m και να επιτευχθεί η ζητούμενη κοκκομετρία.



Εικόνα 10. Σφαιρόμυλος λειοτρίβησης