

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

LUT KEMIA

Kandidaatintyö

Kullan tuotanto tiosulfaattiprosessilla: prosessi- ja tasetarkastelu

Työn tarkastaja

Professori Ilkka Turunen

Työn ohjaaja

Nuorempi tutkija Matti Lampinen

Harri Nieminen

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	2
2 TIOSULFAATTI KULLAN EROTUKSESSA	3
3 PROSESSIVAIHEET	4
3.1 Rikasteen esikäsittely	4
3.1.1 Painehapetus	4
3.1.2 Biohapetus	5
3.1.3 Hienojauhatus	6
3.1.4 Pasutus	6
3.2 Kullan liuotus	6
3.3 Kullan talteenotto	8
4 TIOSULFAATIN VALMISTUS	9
5 PROSESSIN ESISUUNNITTELU	10
5.1 Lähtötiedot ja tavoitteet.....	10
5.2 Reagenssit ja käyttöhyödykkeet.....	11
5.3 Prosessivaiheet	11
5.4 Kierrätysvirrat ja jätteiden käsittely.....	15
5.5 Tase	15
6 YHTEENVETO	18
LÄHDELUETTELO	19

LIITTEET

LIITE I: Lohkokaavio

1 JOHDANTO

Tämän työn tarkoituksena on suunnitella ja esitellä prosessi, jossa kulta erotetaan malmista käyttäen tiosulfaattiuuttoa.

Kullan tuotannossa pienet kultapitoisuudet tulee pystyä erottamaan suurista malmimassoista. Tämä tapahtuu murskaamalla ja jauhamalla sekä muilla tavoin esikäsittelemällä malmi ja yleensä liuottamalla kulta liuokseen. Jo pitkään pääasiallisena liuotusreagenssina on käytetty syanidia, joka muodostaa kullan kanssa vesiliukoisia kulta-syanidikomplekseja.

Syanidin käytöllä on kuitenkin haittansa: syanidiyhdisteet ovat hyvin myrkyllisiä ja haitallisia ympäristölle. Tästä syystä syanidin käyttö kaivostoiminnassa on kielletty joillain alueilla. Lisäksi syanidi ei sovellu kullan erottamiseen tietyntyyppisistä malmeista. Näitä ovat muun muassa runsaasti kuparia ja hiiltä sisältävät malmit.

Tiosulfaattiuutto on yksi esitetyistä vaihtoehtoista syanidiuutolle. Tiosulfaattia ei ole toistaiseksi hyödynnetty laajalti kaupallisesti, mutta se on varteenotettava vaihtoehto tulevaisuudessa kullanjalostuksessa sekä turvallisuutensa että taloudellisen potentiaalinsa ansiosta. Tässä työssä esitellään tiosulfaattiliuotuksen perusteet sekä esitetään vaihtoehtoisia tiosulfaattiprosessin toteutustapoja. Työssä tehdään esisuunnitelma prosessille, jolla tuotetaan kultaa tiosulfaattiliuotuksella. Esisuunnitelma sisältää yksikköprosessien tarkastelun ja valinnan sekä tasetarkastelun.

2 TIOSULFAATTI KULLAN EROTUKSESSA

Tiosulfaatti on tällä hetkellä kaupallisesti ja teknisesti varteenotettavin syanidin korvaava reagenssi kullan erotuksessa liuottamalla. Tiosulfaattiliuotuksen kaupallisen hyödyntämisen suurimmat esteet ovat olleet syanidin käytön erinomainen kannattavuus perinteisiä malmityyppejä käsiteltäessä sekä pitkäaikaisen syanidin käytön ja tutkimuksen tuottama tekniikan tuntemus. Tiosulfaattiliuotuksen suurimmat edut syanidiin verrattuna ovat turvallisuuden ja ympäristöystävällisyyden lisäksi parempi suorituskyky ja kannattavuus käsiteltäessä tietyn tyyppisiä malmeja. Näitä ovat

- runsaasti kuparia, maametalleja tai mangaania sisältävä malmi
- hiiltä tai hiilyyhdisteitä sisältävä malmi

Kullan saanto voi jäädä alhaiseksi tai reagenssin runsas tarve voi tehdä prosessista kannattamattoman, kun näitä malmityyppejä käsitellään syanidilla. Runsa kuparin tai maametallien läsnäolo malmissa johtaa kyseisten metallien liukenemiseen syanidiliuokseen ja täten suureen reagenssin kulutukseen. Hiilipitoisissa malmeissa ongelmana on kulta-syanidikompleksien adsorboituminen hienojakoisten hiilipartikkelien pinnalle.

Tiosulfaatti-kultakompleksit eivät adsorboidu yhtä voimakkaasti hiilipartikkeleihin. Kuparimineraalit puolestaan eivät reagoi yhtä herkästi tiosulfaatti-, kuin syanidiliuoksen kanssa, jolloin suurempi osa liuoksesta kuluu kullan liuottamiseen.

Tiosulfaatin käyttöön liittyvät suurimmat ongelmat ovat tiosulfaatin reagenssikulutus sekä liunneen kullan talteenottaminen liuoksesta. Reagenssihäviöt johtuvat tiosulfaatin epästabiilisuudesta sekä haitallisista sivureaktioista.

Kullan talteenotossa liuoksesta on syanidia käytettäessä useimmiten hyödynnetty joko aktiivihiltä tai Merrill-Crowe -tyyppistä saostusta. Tiosulfaattikompleksit eivät adsorboidu hiileen yhtä tehokkaasti, kuin syanidikompleksit, joten aktiivihilen käyttö talteenotossa on haasteellista. Saostuksen osalta ongelmana on lopputuotteen kontaminoituminen. Tiosulfaattia käytettäessä on turvauduttava vaihtoehtoihin menetelmiin. Näistä ioninvaihtohartsit ovat potentiaalisin vaihtoehto. Hartsit sisältävät kultakompleksille vastakkaisesti varautuneita funktionaalisia ryhmiä, joihin kompleksit sitoutuvat.

Prosessivaiheet ovat tiosulfaattia käytettäessä karkeasti samat kuin syanidia käytettäessä. Käsittely alkaa malmin jauhatuksella ja rikastuksella, jonka jälkeen seuraa esikäsittely. Tarvittavat esikäsittelymenetelmät riippuvat malmityypistä. Tämän jälkeen kulta liuotetaan

rikasteesta. Lopuksi kulta erotetaan liuksesta käyttäen sopivaa erotusmenetelmää. (Aylmore 2001, Fleming et al. 2002, Chen et al. 2002, Thomas et al. 1998)

3 PROSESSIVAIHEET

Seuraavassa kuvataan kullan erotusprosessin vaiheet sekä vaiheiden mahdolliset vaihtoehtoiset toteutustavat. Eri vaihtoehtojen soveltuvuutta arvioidaan tiosulfaattiproessin näkökulmasta.

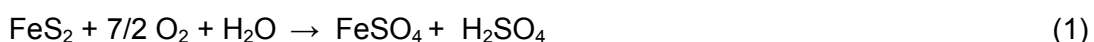
3.1 Rikasteen esikäsittely

Esikäsittelymenetelmiä ovat hienojauhatus, painehapetus, biohapetus sekä pasutus. Esikäsittelyn tarkoitus on saada rikasteen sisältämä kulta sellaiseen muotoon, että se saadaan liuotettua tehokkaasti ja hyvällä saannolla. Sulfidimineraaleja sisältävässä malmissa kulta on tiukasti sulfidimatriisin ympäröimänä eikä liutusregenssi malmia sellaisenaan käsiteltäessä pääsisi kunnolla kontaktiin kultapartikkelien kanssa. Tästä syystä rikaste tulee käsitellä sulfidimatriisin hajottamiseksi. (Chen et al. 2002, Fleming et al. 2002, Rusanen et al. 2012)

3.1.1 Painehapetus

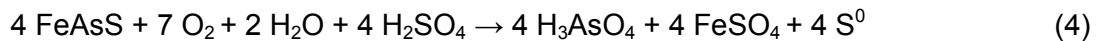
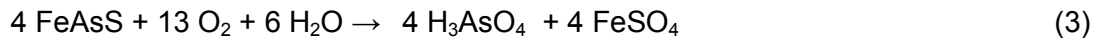
Painehapetus tapahtuu autoklaavissa, johon syötetään rikasteen lisäksi happea tai ilmaa. Sulfidit hapettuvat korkeassa paineessa muodostaen rikkihappoa sekä sulfaatteja eksotermisissä reaktioissa. Olosuhteet autoklaavissa ovat happamat syntyvän rikkihapon vuoksi.

Rikkikiisu hapettuu sulfaatiksi ja alkuainerikiksi seuraavien reaktioiden mukaisesti:



Hapettuminen sulfaatiksi on toivottu reaktio, koska alkuainerikki häiritsee kullan liuotusta. Reaktio-olosuhteita kontrolloimalla voidaan pyriä hapettaa käytännössä täysin sulfaattimuotoon. Tämä vaatii korkeaa lämpötilaa ja painetta, tyypillisesti lämpötila on 190 –

230 °C ja hapen osapaine 350 – 700 kPa (Fleming et al. 2002). Arsenopyriitti hapettuu seuraavien reaktioiden mukaisesti (Rusanen et al. 2012):



Painehapetus on laajalti käytetty menetelmä pyriittisen ja arsenopyriittisen rikasteen käsittelyssä. (Marsden et al. 1992, Deng 1993). Suomessa Kittilän kultakaivos on ottanut painehapetuksen käyttöön.

3.1.2 Biohapetus

Biohapetuksessa hyödynnetään sulfidien hapettumista katalysoivia bakteereja. Etuina painehapetukseen nähden ovat laitteiston tekninen yksinkertaisuus ja sen seurauksena matalat pääomakustannukset verrattuna muihin tekniikoihin. Käyttökustannukset ovat matalat johtuen hapetuksen tapahtumisesta ilmakehän paineessa ja matalammissa lämpötiloissa.

Toistaiseksi biohapetusta on hyödynnetty etenkin kuparin liuottamisessa kuparikiisusta. Kullan erotuksen osalta tekniikka on vielä keskeneräistä ja vaatii lisätutkimuksia ennen kaupallisen ratkaisun saavuttamista. Yleensä prosessi on toteutettu kasaamalla murskattu ja jauhettu rikaste läpäisemättömälle alustalle. Bakteerien kasvua auttavaa laimeaa rikkihappoa lasketaan tasaisesti kasan huipulle, josta se valuu vähitellen alaspäin. Kasan pohjalta puhalletaan ilmaa hapen ja hiilidioksidin riittävyuden varmistamiseksi. Hiilidioksidista bakteerit saavat kasvuun tarvittavaa hiiltä.

Biohapetus voidaan suorittaa myös sekoitussäiliöissä jolloin happoliuoksen ja ilman sekoittuminen mineraalin sekaan tehostuu. Tällöin pääoma- ja käyttökustannukset ovat kuitenkin merkittävästi suuremmat eikä etenään köyhemmän malmin käsittely ole kannattavaa.

Biohapetus on merkittävästi painehapetusta hitaampaa. Hyvän kullan saannon kannalta riittävä sulfidien hapettuminen vaatii kymmenien jopa satojen päivien viipymäaika. Lisäksi biohapetuksen käyttöönotto kullan erottamisprosessissa olisi tekniikan tämänhetkisen keskeneräisyyden vuoksi riskialtista. (Pradhan, et al. 2008)

3.1.3 Hienojauhatus

Hienojauhatuksessa rikaste jauhetaan jopa 10 µm partikkelikokoluokkaan. Tällöin liuotusreagenssit pääsevät paremmin kontaktiin kullan kanssa. Sulfidista rikastetta käsiteltäessä hienojauhatus itsessään ei välttämättä takaa riittävää sulfidien hapettumista, mutta menetelmä voidaan yhdistää muihin esikäsitteilymenetelmiin.

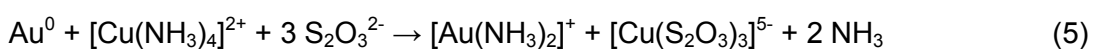
3.1.4 Pasutus

Pasutuksessa sulfidit hapetetaan rikkidioksidiksi kuumentamalla rikaste noin 500 °C – 600 °C:een ja syöttämällä riittävästi happea. Hapetusreaktio on eksoterminen, joten sen ylläpitäminen vaatii vähän tai ei ollenkaan polttoainetta. Sulfidien ohella pasuttamalla saadaan poltettua rikasteessa mahdollisesti esiintyvä hiilimateriaali. Perinteiset uunityyppiset reaktorit voidaan korvata esimerkiksi leijupetireaktorilla, jossa rikaste pääsee paremmin kontaktiin hapen kanssa.

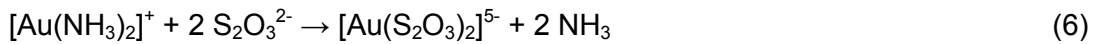
Pasutus sopii parhaiten rikkaille malmeille sekä alueille, joissa painehapetuksen vaatimaa vettä ei ole riittävästi tarjolla. Pasutuksen poistokaasut on korkeasta rikkidioksidipitoisuudesta johtuen puhdistettava ennen ilmakehään pääsyä erillisessä pesuoperaatiossa, joka lisää kustannuksia. (Aylmore, 2001)

3.2 Kullan liuotus

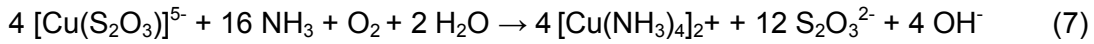
Kullan liuotus perustuu kullan hapettumiseen ja kompleksin muodostukseen liuotusreagenssin kanssa. Tiosulfaatti-ioneja sisältävässä liuoksessa kulta kompleksoituu vesiliukoiseksi kulta-tiosulfaattikompleksiksi. Liuoksen on hyvä sisältää kupari-ioneja sekä ammoniakkia, sillä kupari(II)ammiinikompleksi katalysoi kompleksien muodostusta toimimalla kullan hapettimena. Tuloksena syntyy diaminokultakompleksi reaktioyhtälön 5 mukaisesti.



Kompleksi muuntuu kontaktissa vapaiden tiosulfaatti-ionien kanssa stabiilimmaksi kultatiosulfaattikompleksiksi:



Hapen läsnäollessa kupari(II)ammiinikompleksi regeneroituu ja tiosulfaatti-ionit vapautuvat takaisin liuokseen:



Tiosulfaattia käytettäessä ongelmana on tiosulfaatin muuntuminen muiksi rikki-happiyhdisteiksi, kuten sulfiitiksi, sulfaatiksi, sekä tri-, tetra- (reaktio 8) ja polytionaateiksi. Nämä reaktiot voivat olla olosuhteista riippuen hyvinkin nopeita ja johtaa mittaviin reagenssihäviöihin.



Tiosulfaattia käytävässä prosessissa reagenssihäviöitä voidaan minimoida pitämällä liuotuksen viipymäaika lyhyenä tai parantamalla tiosulfaatin stabiilisuutta esimerkiksi käyttämällä EDTA:ta. Koska kupari(II)ammiini katalysoi tiosulfaatin hapettumisreaktioita, tulee kuparin ja ammoniakkin alkukonsentraatiot pitää mahdollisimman matalina. Lisäksi liuoksen pH on hyvä pitää korkeana, sillä tiosulfaatin hajoaminen nopeutuu happamassa ympäristössä. Lämpötila tulisi pitää maksimissaan 60° C:ssa, sillä korkeammassa lämpötiloissa ammoniakkin haihtuminen muodostuu ongelmaksi. Kuparin pitoisuus liuoksessa tulee olla riittävä varmistamaan kullan hapettuminen. Liiallinen kuparipitoisuus voi aiheuttaa ongelmia kullan talteenottovaiheessa. (O'Malley 2002, Thomas et. al 2002)

Kupari-ammoniakki-tiosulfaattisysteemin vaihtoehtoina on esitetty systeemejä, joissa tiosulfaatin hapettuminen on vähäisempää. Tällaisia systeemejä ovat rauta(III)-EDTA-tiosulfaattiliuotus sekä kupari-DETA-tiosulfaattiliuotus. Näissä prosesseissa ammoniakkia ei tarvita liuotukseen, jolloin tiosulfaatin stabiilisuus paranee sekä ammoniakkin käsittelyyn liittyvät ongelmat poistuvat. Breuerin et al. (2012) mukaan rauta(III)-EDTA-tiosulfaattiliuotus sopii erityisesti in-situ liuotukseen. Katalyyttinä liuotuksessa käytetään lisäksi tioureaa.

Chen (2012) on tutkinut kupari-DETA –kompleksin hyödyntämistä tiosulfaattiliuotuksessa. Koeolosuhteissa menetelmällä saavutettiin jopa 90 % kullan saanto sulfidista malmia käsiteltäessä. Lisäksi tiosulfaatin kulutus oli vähäisempää verrattuna ammoniakki-kupari-tiosulfaattiliuotukseen.

3.3 Kullan talteenotto

Kullan talteenottamiseksi liuksesta on useita menetelmiä. Kirjallisuudessa ioninvahtohartseja on kuitenkin pidetty selkeästi parhaana vaihtoehtona käytettäessä tiosulfaattia liuotusreagenssina. Ioninvaihtohartsit ovat rakenteeltaan huokoisia polymeerejä, joihin on liitetty adsorbtion aikaansaavia funktionaalisia ryhmiä. Ryhmät voivat olla emäksisiä tai happamia soveltuen eri käyttötarkoituksiin.

Aktiivihiiliadsorbtio on tehokas ja yleisesti käytetty menetelmä kullan erottamiseksi käytettäessä syanidia liuotusreagenssina. (Marsden et al. 1992) Aktiivihiiliadsorbtio vaatisi tiosulfaattikompleksien muuntamista syanidikomplekseiksi, sillä näiden adsorboituminen aktiivihiileen on huomattavasti tehokkaampaa. Tämä mitätöisi tiosulfaatin käytön tuomat ympäristö- ja turvallisuusedut sekä hankaloittaisi liuksen kierrätystä.

Merrill-Crowe –prosessissa kulta saostetaan lisäämällä hienojakoista metallia, yleensä kuparia tai sinkkiä, joka pelkistää kullan ja korvaa sen liuksessa. Kuparin käyttö olisi järkevämpää, sillä kuparia sisältävä tiosulfaattiliuos voidaan kierrättää kullan liuotusvaiheeseen. Ongelmina ovat lopputuotteen kontaminoituminen kuparista tai muista liuksessa mahdollisesti esiintyvistä kationeista. Lisäksi saostusmetallit pelkistävät tiosulfaatti-ioneja, joka hankaloittaa liuksen kierrätystä.

Kulta voidaan uuttaa käyttäen sopivaa orgaanista liuotinta. Sopivaa liuotinta uuttoreagenssia käyttämällä kulta liukenee orgaaniseen faasiin muiden metallien jäädessä vesifaasiin. Faasit erotetaan toisistaan ja kulta erotetaan strippaamalla. Mahdollisia liuottimia ovat esimerkiksi bentseeni, kerosiini ja 1- ja 2-oktanoli. Tutkitut uuttoreagenssit ovat esimerkiksi amiineja tai fosfiineja. Liuotinuutto ei ole tässä yhteydessä järkevä vaihtoehto, sillä se soveltuu ainoastaan selkeytetylle syöttöliuokselle. Lisäksi liuotin- ja reagenssihäviöt ja erotuslaitteiston tarve heikentävät prosessin kannattavuutta.

Elektrolyttisessä erotuksessa kulta saostetaan käyttäen galvaanista kennoa. Johtamalla sähkövirtaa kultatiosulfaattikompleksia sisältävään liukseen kulta voidaan pelkistää elektrodille. Kullan on todettu erottuvan lähes täydellisesti tiosulfaattiliuksesta, joskin suurella virrankulutuksella. Energian tarpeen lisäksi ongelmana on muiden metallien saostuminen epäpuhtauksiksi kullan sekaan.

Elektrolyysi ei vaikuta taloudelliselta kullan ensisijaiseen erottamiseen rikasteesta, mutta sitä voidaan käyttää myös kullan lopulliseen saostamiseen muiden erotusmenetelmien jälkeen. Tässä tapauksessa kulta pelkistetään elektrolyysin avulla eluutioliuksesta kiinteäksi lopputuotteeksi. Lopputuotteen puhtauden kannalta on olennaista, että rikasteen sisältämät

muut metallit, tässä tapauksessa pääasiassa kupari, rauta ja arseeni saadaan erotettua prosessin aiemmissa vaiheissa.

Ioninvaihtohartsien käyttö on tämänhetkisen tiedon perusteella toimivin menetelmä kullan erotukseen tiosulfaattiliuoksesta. Grosse et al. ovat koonneet tutkimustietoa eri hartsien toimivuudesta. Käytetyt hartsit ovat emästyyppisiä, joissa heikkona tai vahvana emäksenä toimiva funktionaalinen ryhmä on sidottu polymeerirunkoon. Toimivin vaihtoehto on vahva emäsharts, jossa kvartäärinen amiiniryhmä on sidottu polystyreenihelmiin. Vahva emästyyppisten hartsien kapasiteetti on heikko emäshartseja suurempi ja ne toimivat liuoksen pH:sta riippumatta. Lisäksi ne ovat laajemmin käytettyjä ja siten todennäköisesti edullisempia. Vaihtoehtoiset hartsit ovat seuraavat:

- Amberlite IRA 900 ja Amberjet 4200, valmistaja Rohm & Haas
- A-500C, valmistaja Purolite

O'Malley on tutkinut ioninvaihtohartsien käyttöä kullan erotukseen tiosulfaattiliuoksesta. Testatuista hartseiksi tehokkaimmikin kultaa adsorboiviksi osoittautuivat vahvat emäshartsit Amberjet 4200 sekä Vitrocele 911. Näistä ensimmäinen on rakenteeltaan geelimäinen eli pienihuokoinen (microporous) ja jälkimmäinen huokoskooltaan suurempi (macroporous). Erona näiden välillä oli kullan nopeampi adsorboituminen sekä eluoituminen käytettäessä geelimäistä hartsia. Lisäksi Amberjet 4200 –hartsin adsorptiokapasiteetti oli hieman suurempi. Saatavilla olevan tutkimustiedon perusteella Amberjet 4200 –hartsit vaikuttaa potentiaalisimmalta vaihtoehdolta tässä työssä suunniteltavan prosessin tarpeisiin.

4 TIOSULFAATIN VALMISTUS

Tiosulfaatin valmistus osana prosessia (in-situ) on mielenkiintoinen mahdollisuus vähentää reagenssikustannuksia. Valmistus perustuu malmin hapetuksessa syntyvien rikkipitoisten sivutuotteiden hyödyntämiseen.

Painehapetusta käytettäessä tiosulfaatti valmistetaan hyödyntämällä hapetuksessa muodostunutta rikkiä. Tiosulfaattia muodostuu lisättäessä emäksiseen liuokseen ammoniumsulfidiä:



Pasutuksen yhteydessä syntyvä rikkidioksidi voidaan myös hyödyntää tiosulfaatin valmistuksessa. Pesemällä reaktorin poistokaasut ammoniumhydroksidilla ja palauttamalla

pesuliuos rikasteeseen ammoniumtiosulfaattia muodostuu seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti:



Alkuainerikkiä muodostuu myös pasutuksen yhteydessä. Rikkidioksidi on joka tapauksessa pestävä ilmakehään päästettävästä poistokaasusta, joten ammoniumtiosulfaatin lisäys on menetelmän ainoa lisäkustannus.

Tiosulfaatin in-situ valmistusta on toistaiseksi tutkittu melko vähäisesti, joten tässä yhteydessä mahdollisuus sivuutetaan siihen sisältyvien epävarmuustekijöiden vuoksi.

(Choi et al. 2009)

5 PROSESSIN ESISUUNNITTELU

Seuraavassa valitaan kussakin prosessivaiheessa käytettävät menetelmät sekä rakennetaan näiden perusteella lohkoavaio (Liite 1). Prosessivaiheet pyritään kuvaamaan alustavalla tarkkuudella, eli yksityiskohtaisia toimintaolosuhteita tai yksiköiden lukumääriä ei välttämättä esitetä. Pääprosessivaiheiden lisäksi tarkastellaan jätteiden käsittelyä sekä prosessivirtojen kierrätystä. Suunnittelun lähtökohtana pidetään kirjallisuudessa esitettyä kokeellista tietoa, sekä saatavilla olevia patenteja. Kokeellisen tiedon puuttuessa tehdään oletuksia ja yksinkertaistuksia.

5.1 Lähtötiedot ja tavoitteet

Tavoitteena on tuottaa kultaa 5000 kg vuodessa. Rikasteen oletetaan sisältävän kultaa 22 g/t. Rikasteen koostumus on 60 % rikkikiisua ja 40 % arseenikiisua. Malmin jauhatus ja rikastus sivuutetaan tässä yhteydessä, eli prosessin syöttömateriaalin oletetaan olevan sopivassa partikkelikoossa ja kiintoainepitoisuudessa (50 %).

Kaivos ja rikastuslaitos sijaitsevat Suomen Lapissa. Vaadittuja käyttöhyödykkeitä ovat vesi, höyry ja sähkö. Höyry tuotetaan paikan päällä. Prosessissa tarvitaan happea, joka tuotetaan rikastusalueelle perustetussa erillisessä happitehtaassa.

5.2 Reagenssit ja käyttöhyödykkeet

Käyttöhyödykkeinä prosessiin tarvitaan vettä sekä höyryä. Vettä tuodaan ympäristöluvan salliessa läheisistä vesistöistä. Höyry tuotetaan paikan päällä.

Tarvittavat reagenssit on esitetty Taulukossa I.

Taulukko I. Prosessissa käytettävät reagenssit.

Reagenssi	Rakennekaava
Kalsiumhydroksidi	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Rikkihappo	H_2SO_4
Ammoniumtiosulfaatti	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$
Kuparisulfaatti	CuSO_4
Ammoniakki	NH_3
Natriumkloridi	NaCl
Natriumtiosulfaatti	Na_2SO_3

5.3 Prosessivaiheet

Lietteytys

Lietteytyksessä jauhettuun rikasteeseen lisätään vettä käsittelyn helpottamiseksi. Vaiheessa käytetään pääasiassa prosessin myöhemmistä vaiheista kierrätettyä vettä. Tarvittaessa lisätään raakavettä. Vaiheesta poistuva liete sisältää kiintoainetta noin 50 %.

Happamoittaminen

Rikasteen sisältämien karbonaattien neutraloimiseksi rikasteeseen lisätään rikkihappoa niiden neutraloimiseksi ja poistamiseksi hiilidioksidina. Happamoittaminen tapahtuu 1-3 säiliössä, joista hiilidioksidi päästetään ilmaan.

Painehapetus

Painehapetus tapahtuu osastoidussa, sekoittimin varustetussa autoklaavissa, jossa rikasteen arvioitu viipymäaika on 1 h. Autoklaavin tulee kestää korkeaa lämpötilaa ja painetta sekä matalaa pH:ta. Teräksinen autoklaavi vaatii esimerkiksi titaanivaipan kestääkseen näitä olosuhteita. Lämpötila autoklaavissa on 190-200 °C. Rikaste esilämmitetään ennen syöttöä noin 190 °C:een hapetusreaktion käynnistämiseksi. Reaktio on eksoterminen ja sopivan lämpötilan ylläpito saattaa vaati jäähdytystä autoklaaviin syötettävän veden avulla. Hapetta syötetään niin, että hapen osapaine on 7-10 bar. (Rusanen et al. 2012, Thomas et al. 2002)

Hapetuksessa sulfidien hapettuessa muodostuu rikkihappoa sekä rauta- ja arseenisulfaatteja. Kulta vapautuu liuotettavaksi sulfidimatriisiin hajotessa. Sulfidista 90 % oletetaan hapettuvan autoklaavissa. Lietteiden kiintoainepitoisuudeksi hapetuksen jälkeen oletetaan 35 %. Lietteiden oletetaan sisältävän 60 % rautaa, 30 % arseenia ja 10 % rikkiä, kultapitoisuuden ollessa noin 30 g/t.

Jäähdytys

Hapetuksesta poistuvaa slurryä jäähdytetään flash-periaatteella vapauttamalla höyrynpainetta. Höyry johdetaan splash-lauhdittimiin, jotka lämmittävät autoklaavin syöttövirtausta. Lietteiden lämpötila tulee olla jäähdytyksen jälkeen alle 60 °C, mieluiten noin 55 °C.

Sakan pesu ja metallien saostus

Rikastesakka pestään hapen ja liuenneiden metallien poistamiseksi. Pesuvesi johdetaan neutralointipiiriin, jossa sulfidimatriisista peräisin olevat rauta ja arseeni saostetaan. Samalla rikki saostuu sulfaatteina. 80-100 % rikasteen sisältämästä rikistä oletetaan poistuvan sakan pesun yhteydessä.

Pesuvesi johdetaan neutralointipiiriin, jossa pH:ta nostamalla liuenneet metallit (rauta ja arseeni) saostetaan hydroksisakkoina. Neutralointi nosto tapahtuu asteittain 2-4 reaktorissa. pH:n säätöön käytetään kalkkia. Neutraloitu liuos pumpataan loppusijoitusalueelle. (Bolin and Sundkvist, 2008)

Valmennus

Valmennusvaiheessa pestyn sakan pH säädetään liuotuksen vaatimalle tasolle, noin 10:een, lisäämällä kalkkia.

Liuotus

Neutralointipiiristä liete siirretään liuotuspiiriin. Liuotusreaktorit ovat sarjaan asennettuja sekoitussäiliöitä. Reaktorien tulee olla suljettuja ammoniakkin haihtuvuuden vuoksi. Lämpötila reaktoreissa pidetään noin 30° C:ssa ja pH noin 10:ssa.

Kokonaisviipymäaika liuotuspiirissä on noin 6 tuntia. Tehokkaan liuotuksen kannalta olennaista on tiosulfaatin, ammoniakkin ja kupari(II)-ionien sopivat pitoisuudet. Sopivat alkukonsentraatiot valitaan kirjallisuuden perusteella (Lampinen et al., 2015):

- $[S_2O_3^{2-}] = 0,2 \text{ M}$
- $[NH_3] = 0,2 \text{ M}$
- $[Cu^{2+}] = 0,1 \text{ g/l}$

Lampisen et al. mukaan kullan saanto on näissä olosuhteissa hyvä (89 %), mutta tiosulfaatin kulutus on minimaalista. Kuuden tunnin liuotuksen jälkeen tiosulfaatin konsentraatio oli 0,19 M ja kuparin 0,08 g/l. Tutkimuksen (Lampinen et al., 2015) perusteella voidaan todeta, että tiosulfaatin epävakaas ei aiheuta merkittäviä reagenssihäviöitä käytettäessä matalampia alkukonsentraatioita. Tämä tarkoittaa myös, että liuos on hyvin kierrätettävissä prosessissa.

Talteenotto

Talteenotto tapahtuu resin-in-pulp (RIP) –periaatteella, jolloin liuotus ja erotus (hartsin lisäys) tapahtuvat peräkkäin eri säiliöissä. Prosessissa käytetään Amberjet 4200 -hartsia O'Malley'n (2002) tutkimuksiin perustuen. Prosessi on kuusivaiheinen ja kokonaisviipymäaika on noin 24 tuntia (Nicol & O'Malley, 2002) Hartsia siirretään ketjussa vastavirtaan. Hartsia voidaan kierrättää useita kertoja ja uusitaan vasta tarvittaessa.

Viimeisestä adsorptiovaiheesta poistuva liete suodatetaan. Kiintoaine poistetaan jätteenä. Tiosulfaattia sisältävä ylite käsitellään ja kierrätetään prosessiin. Ladattu hartsia jatkaa eluointiin.

O'Malley'n (2002) tutkimuksiin perustuen Amberjet 4200 -hartsin adsorptiokapasiteetti on 85 g kultaa/litra hartsia. Tämä kapasiteetti on maksimi, jonka hartsi saavuttaa adsorption ollessa tasapainotilassa. Todellisissa prosessiolosuhteissa kullan adsorptio heikkenee kilpailevien anionien läsnäollessa. Näitä anioneja ovat tiosulfaatin hapetustuotteet sekä eri metallikompleksit, pääasiassa kuparin kompleksit.

O'Malley (2002) suoritti laboratoriokokeita (RIP)kuusivaiheisella RIP-talteenottolaitteistolla (Mini-Plant). Neljän tunnin viipymäajalla saavutettiin kullan adsorptio 6050 mg/litra hartsia. Tällöin kuparin adsorptio oli 123 mg/litra hartsia. Tulosten mukaan kuparin määrä hartsissa vähenee kullan määrän kasvaessa, joten kullan voidaan todeta syrjäyttävän kuparin hartsissa.

Eluointi

Eluointi perustuu CSIRO:n (Breuer et al., 2012) patentoimaan menetelmään. Menetelmässä kupari eluoidaan käyttäen ammoniumtiosulfaattia. Tiosulfaatti syrjäyttää tehokkaasti kuparin hartsissa ja kuparin sisältävä esieluentti voidaan kierrättää, mikäli kupari saostetaan esimerkiksi sulfidilla. Esieluontin määrä on 2 hartsipedin tilavuutta (bed volume, BV).

Kulta eluoidaan natriumkloridilla sekä sulfiitilla. Sulfiitti kompleksoituu hartsissa kullan ja tiosulfaatin kanssa. Kloridi-ionit korvaavat tämän kompleksin hartsissa. Kullan eluointi voidaan toteuttaa kaksivaiheisesti: ensin käytetään 2 BV eluenttia ja johdetaan tämä enemmän kultaa sisältävä liuos suoraan elektrolyysiin. Toisen vaiheen liuos (8 BV) kierrätetään seuraavaan eluointikierrrokseen eluentiksi. Tässä liuoksessa kullan pitoisuus on pienempi, jolloin kullan pelkistäminen elektrolyysillä ei ole taloudellista. Eluointikierroksen jälkeen hartsi kierrätetään.

Kompleksinmuodostamisen lisäksi sulfiitti muuntaa liuoksessa olevat, adsorptiota häiritsevät polytionaatit tiosulfaatiksi. Myös kierrätettävä hartsi käsitellään sulfiitilla hartsin jääneen tritonaatin muuntamiseksi tiosulfaatiksi. Sulfiitin lähteenä käytetään esimerkiksi natriumsulfiittiliuosta.

Elektrolyysi

Elektrolyysin käsittely sivuutetaan tässä yhteydessä. Breuer et al., (2012) sekä O'Malley'n tutkimuksiin perustuen voidaan elektrolyysin kuitenkin todeta olevan toimiva ja taloudellinen menetelmä kullan pelkistämiseksi.

5.4 Kierrätysvirrat ja jätteiden käsittely

Lähtökohtaisesti prosessi pyritään toteuttamaan mahdollisimman suljettuna kiertona sekä taloudellisista- että ympäristösyistä. Prosessivedet kierrätetään erotusprosessin eri vaiheisiin, jolloin ympäröiville vesistöille ei aiheudu kuormitusta. Reagenssit erotetaan vesistä uudelleen käyttöön mahdollisuuksien mukaan, jolloin säästetään kustannuksista. Prosessista poistuva aine on kiinteää jätettä (rikaste sekä metalli- ja sulfaattisakka), joka eristetään ympäristöstä.

Vesi poistuu prosessista metallien saostuksen jälkeen sekä prosessin lopussa kullan erotuksen jälkeen. Nämä virrat kierrätetään lietteytysvaiheeseen. Metallien saostuksesta poistuva vesi ei vaadi käsittelyä ennen kierrätystä. Prosessin loppuvaiheesta poistuva vesi sisältää ammoniakkaa. Ammoniakin määrä tulee laskea hyväksyttävälle tasolle, ennen kuin vesi voidaan poistaa prosessista. Nostamalla liuoksen lämpötilaa vapautuu merkittävä osa ammoniakista kaasuna. Ammoniakki pestään poistokaasusta vedellä strippaamalla ja saatu liuos johdetaan takaisin prosessin liuotusvaiheeseen. Strippauskolonnista poistuvan kaasun ammoniakkipitoisuuden tulee luonnollisesti olla ympäristöluvan sallimissa rajoissa. Ammoniakki voidaan tarvittaessa hajottaa typeksi katalyyttien avulla, mutta siihen ei todennäköisesti ole tarvetta. (Organics, Branch Environmental)

Tiosulfaatti pyritään kierrättämään mahdollisuuksien mukaan liuotus- ja erotusvaiheiden välillä. Tiosulfaatin epävakauden ja liuotusveteen kertyvien epäpuhtauksien vuoksi liuotuspiirin vettä joudutaan kuitenkin vaihtamaan suhteellisen usein.

5.5 Tase

Prosessiin syötetään rikaste, joka sisältää 60 % pyriittiä ja 40 % arsenopyriittiä ja 22 g/t kultaa. Kullan tuotantotavoite on 5000 kg vuodessa. Prosessin oletetaan olevan käynnissä 11 kuukautta vuodessa 24 tuntia vuorokaudessa, jolloin kullan tuntituotannoksi tulee 0,631 kg/h. Kullan saannoksi oletetaan 95 %, jolloin rikastetta käsitellään 30,21 tonnia tunnissa. Lietteytyksen jälkeen lietteen kiintoainepitoisuus on 50 %, joten lietettä käsitellään 60,41 tonnia tunnissa.

Prosessin alustavan taseen laskennassa käytettiin Excel-taulukkolaskentaa. Tase on suuntaa-antava ja yksinkertaistettu: kierrätysvirtoja ei huomioida laskennassa ja fysikaaliset

tekijät kuten paine ja lämpötila on laskennassa sivuutettu. Tavoitteena oli selvittää tarvittava rikasteen syöttömäärä sekä arvioida tärkeimpien reagenssien kulutusta tavoitellun kullan tuotannon saavuttamiseksi.

Lietettyssäliiössä rikasteeseen lisätään vettä tavoitekiintoainepitoisuuden saavuttamiseksi. Liete siirretään happamoittamissäiliöön, jossa siihen lisätään rikkihappoa karbonaattien hajottamiseksi. Reaktiossa syntyy hiilidioksidia, joka päästetään ilmaan. Rikasteen karbonaattipitoisuus sivuutetaan, joten laskennallisia arvoja lisättävälle rikkihapolle ja poistuvalla hiilidioksidille ei tässä yhteydessä tiedetä.

Painehapetuksessa autoklaaviin syötetään happea pyriitin ja arsenopyriitin hapettumisreaktioihin perustuen (reaktiot 1 ja 3). Oletetaan pyriitin ja arsenopyriitin täydellinen hapettuminen sulfaatiksi, jolloin sivureaktiot 2 ja 4 sivuutetaan. Happea syötetään siis kertoimilla 7 moolia / 2 moolia pyriittiä ja 13 moolia / 4 moolia arsenopyriittiä. Hapen osapaineen arviointi sivuutetaan yksinkertaistuksena, vaikka se onkin käytännössä merkittävä parametri hapetuksessa. Myös jäähdytysveden määrän laskenta sivuutetaan ja kulutukseksi oletetaan 25 t/h.

Puskusäiliössä liete jäähdytetään vapauttamalla kuumaa höyryä. Poistuvaksi vesimääräksi oletetaan 20 t/h.

Laskeutuspiirissä erotetaan ylitteeseen 50 % vedestä sekä sen mukana vesiliuokoiset rikin yhdisteet. Rikistä oletetaan poistuvan 80 %. Ylite johdetaan neutralointiin, jossa rikki saostetaan lipeää lisäämällä. Lipeää lisätään 1 mooli moolia rikkiä kohden. Kulutus on tällöin noin 7 tonnia tunnissa. 100 % rikistä oletetaan saostuvan, jolloin prosessista poistuva vesi on käytännössä puhdasta.

Laskeutuksen alite, joka sisältää hapetuksesta jäljelle jääneen kiintoaineen, kullan sekä 10 % laskeutukseen tulleesta vedestä, siirretään pH-säätöön. pH säädetään lipeää lisäämällä liuotuksen vaatimalle tasolle. Lipeää kuluu laskennallisesti 1 mooli / moolia arseenia ja rautaa, eli noin 1,6 tonnia tunnissa.

Liuotuspiirissä tiosulfaatin tavoitekonsentraatio on 0.2 M, kupari-ionien 0,1 g/l ja ammoniakkin 0.2 M. Koska tulevan lietteen laskennallinen tilavuusvirta on 20,6 m³ tunnissa, on tiosulfaattia lisättävä 460 kg tunnissa, kuparisulfaattia 2,1 kg tunnissa ja ammoniakkia 70 kg tunnissa. Käytännössä nämä kaikki lisätään vesiliuoksina, mutta tulevan veden määrää ei tässä huomioida. Reagensseja voidaan käytännössä myös kierrättää prosessin myöhemmistä vaiheista, jolloin lisättävät määrät ovat pienempiä.

RIP-erotuspiirissä ioninvaihtohartsipedin tilavuudeksi arvioidaan noin 111 litraa perustuen hartsin arvioituun adsorptiokykyyn 6 g Au / litra hartsia (O'Malley 2002). Hartsia kierrätetään, kunnes sen adsorptiokyvyssä havaitaan merkittävää laskua. Erotuspiiristä poistuva liete siirretään neste-kiintoaineerotukseen (laskeutus, tarvittaessa suodatus), jonka jälkeen pääasiassa raudan ja arseenin yhdisteitä sisältävä kiintoaine poistetaan jätteenä. Jätettä syntyy noin 9 tonnia tunnissa. Liuos, joka sisältää pääasiassa liuotusreagensseja sekä tiosulfaatin hapettumistuotteita, kierrätetään liuotusvaiheeseen.

Ladattu harts siirretään eluointiin. Eluointireagensseja ovat ammoniumtiosulfaatti, natriumkloridi sekä natriumsulfiitti. Ammoniumtiosulfaatin tarve on 5 hartsipedin tilavuutta (BV), natriumkloridin 8 BV ja natriumsulfiitin 2 BV. Tällöin ammoniumtiosulfaattia kuluu 930 kg, natriumkloridia 1920 kg ja natriumsulfiittia 410 kg eluointikierrrosta kohden. Tiosulfaatti ja sen eluoima kupari kierrätetään liuotukseen. Kullan sisältävä liuos jatkaa elektrolyysiin, jossa kulta pelkistetään.

Prosessin tulevat ja poistuvat virrat on esitetty Taulukossa II.

Taulukko II. Prosessin tulevat ja poistuvat virrat.

Tulevat virrat	Sisältö ja massavirrat
Rikaste	30 t/h kiintoainetta (18 t/h FeS ₂ ; 12 t/h FeAsS; 0,7 kg/h Au), 30 t vettä
Liuotus	0,5 t/h S ₂ O ₃ ; 0,002 t/h Cu; 0,07 t NH ₃
Eluointi	0,9 t/h (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ ; 1,9 t/h NaCl; 0,4 t/h Na ₂ SO ₃
Poistuvat virrat	Sisältö ja massavirrat
Neutralointi, vesi	19 t/h vesi
Neutralointi, kiinteä	12,4 t/h S; 0,8 t/h Fe; 0,2 t/h As
Erotus, kiinteä	5,6 t/h Fe; 2,4 t/h As; 1 t/h S
Kulta	0,63 kg/h Au

Lisäksi prosessista poistuu veden kierrätysasteesta riippuen vaihteleva määrä ympäristölle suhteellisen vaaratonta prosessivettä. Tämän veden koostumusta ei tässä yhteydessä tarkastella.

6 YHTEENVETO

Tiosulfaattiliuotus on saatavilla olevan tutkimustiedon perusteella potentiaalinen vaihtoehto vakiintuneen syanidiliuotuksen korvaajaksi. Tiosulfaatin etuja syanidiin nähden ovat turvallisuus sekä ympäristöystävällisyys. Lisäksi tiosulfaatti soveltuu paremmin tietyn tyyppisille malmeille. Näitä ovat esimerkiksi kuparia tai mangaania sisältävät malmit sekä hiiltä sisältävät malmit.

Prosessiin liittyviä haasteita ovat toistaiseksi olleet tiosulfaatin epästabiilisuus sekä toimivien talteenottomenetelmien kehittäminen. Tiosulfaatin epästabiilisuus aiheuttaa reagenssihäviöitä sekä ongelmia prosessissa. Syanidiprosessissa kullan talteenottoon käytetty aktiivihili ei sovellu tiosulfaattiprosessiin. Ioninvaihtohartsien käyttö talteenotossa on todettu toimivaksi menetelmäksi.

Tässä työssä tarkasteltiin tiosulfaattiprosessin prosessivaiheita sekä vaiheiden toteutusvaihtoehtoja kirjallisuudessa esitettyyn tietoon perustuen. Tämän jälkeen laadittiin esisuunnitelma varsinaisen prosessin toteutuksesta. Suunnitelmassa valittiin prosessivaiheet ja esiteltiin alustavat prosessiolosuhteet. Lopulta laskettiin prosessin ainetase syötettävien ja poistuvien virtojen laadun ja suuruusluokan tunnistamiseksi.

Prosessin lähtökohtana oli sulfidisen, pyriittiä ja arsenopyriittiä sisältävän rikasteen käsittely. Tämän tyyppinen rikaste vaatii esikäsittelyä kullan vapauttamiseksi sulfidimatriisista. Esikäsittelymenetelmäksi valittiin painehapetus, koska se on pasutusta ympäristöystävällisempi sekä energiatehokkaampi vaihtoehto. Painehapetuksessa sulfidit hapettuvat pääasiassa sulfaateiksi. Hapetusolosuhteista riippuen myös alkuainerikkiä voi syntyä sivureaktiona. Syntyvä rikki on mahdollista hyödyntää tiosulfaatin in-situ valmistuksessa. Tällä voitaisiin mahdollisesti saavuttaa kustannussäästöjä, mutta toistaiseksi mahdollisuutta on vielä tutkittu niukasti.

Kullan liuotus perustuu vesiliukoisen kulta-tiosulfaattikompleksin muodostumiseen. Kullan hapettuminen tapahtuu kupari(II)ammiinikompleksin katalysoimana, joten liuoksen tulee sisältää ammoniakkia sekä kupari(II)-ioneja. Koska kupari(II)ammiinikompleksi katalysoi myös tiosulfaatin hapettumista, tulee kuparin ja ammoniakin konsentraatiot kuitenkin pitää mahdollisimman matalina. Lampinen et al (2014) ovat esittäneet liuotusvaiheeseen seuraavat alkukonsentraatiot:

- $[S_2O_3^{2-}] = 0,2 \text{ M}$
- $[NH_3] = 0,2 \text{ M}$
- $[Cu^{2+}] = 0,1 \text{ g/l}$

Näillä konsentraatioilla tiosulfaatin hapettuminen on todettu vähäiseksi, jolloin reagenssihäviöt pysyvät pieninä. Tällöin poistuva liuos on kullan talteenoton jälkeen hyvin kierrätettävissä takaisin liuotusvaiheeseen.

Tiosulfaatti-kupari-ammoniakkisysteemin vaihtoehtoina on tutkittu systeemejä, joissa tiosulfaatin hapettuminen on vähäisempää. Tällaisia ovat rauta(III)-EDTA-tiosulfaattiliuotus sekä kupari-DETA-tiosulfaattiliuotus. Näissä prosesseissa ammoniakkia ei tarvita liuotukseen, jolloin tiosulfaatin stabiilisuus paranee sekä ammoniakkin käsittelyyn liittyvät ongelmat poistuvat.

O'Malley (2002) on tutkinut ioninvahtohartsien käyttöä kulta-tiosulfaattikompleksin adsorbtiossa. Tulokset ovat lupaavia: kompleksi adsorboituu tehokkaasti käytettäessä sopivaa vahva emäs -tyyppistä hartsia. Lisäksi kulta syrjäyttää hartsin adsorboituneen kuparin. Breuer et al (2012) ovat esittäneet eluointisysteemin, jossa kupari ja kulta eluoidaan hartsista ammoniumtiosulfaatin, natriumkloridin ja hartsin regeneroidaan natriumsulfaatin avulla. Hartsia voidaan kierrättää eluoinnin jälkeen uudelleen talteenottoon useita kertoja.

Koska prosessiliuokset ovat hyvin kierrätettävissä, on prosessista poistuva vesimäärä suhteellisen pieni. Prosessista poistuvat jätevedet eivät lisäksi ole ympäristölle erityisen vaarallisia. Prosessin vaarallisin komponentti, arseeni, saadaan erotettua kiintoaineena, jolloin sen käsittely on vaarattomampaa. Myös suurin osa ammoniakista voidaan kierrättää.

LÄHDELUETTELO

Aylmore, M.G., 2001. Treatment of refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching, *Minerals Engineering*, Vol. 14, No 6, 615-637

Bolin, N.J, Sundkvist, J.E, 2008. Two-stage precipitation process of iron and arsenic from acid leaching solutions, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18, 1513-1517.

Branch Environmental Corp: Ammonia stripping [verkkodokumentti]. [Viitattu 9.11.2014]. Saatavilla http://www.branchenv.com/air_strippers/Ammonia%20Stripping.pdf

Breuer, B., Dai, X., Zhang, H., Hewitt, D., 2012. The increased activity in the development of thiosulfate based processes for gold recovery, *ALTA 2012 Gold proceedings*, Australia, 2012.

Chen, X., 2012. Cu-DETA catalyzed non-ammoniacal thiosulfate leaching from a sulfidic gold ore, 44th Annual Canadian Mineral Processors Operators Conference.

Chen T.T., Cabri, L.J., Dutrizac, J.E., 2002. Characterizing Gold in Refractory Sulfide Gold Ores and Residues, JOM, December 2002.

Choi, Y., Kondos, P., Aylmore, M.G., McMullen, J., Van Weert, G., 2009. Thiosulfate generation in situ in precious metal recovery, United States Patent 7,572,317.

Deng, T. 1993. Aqueous pressure oxidation of minerals, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Volume 12, Issue 2-4, 185-222.

Fleming, C., Wells, J., Thomas, K.G., 2002. Process for recovering gold from thiosulfate leach solutions and slurries with ion exchange resin, United States Patent 6,344,068.

Grosse, A.C., Dicoski, G.W., Shaw, M.J., Haddad, P.R., 2003. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors, Hydrometallurgy 69, 1-21.

Lampinen, M. Laari, A., Turunen, I., 2015. Ammoniacal thiosulfate leaching of pressure oxidized sulfide gold concentrate with low reagent consumption, Hydrometallurgy 151, 1-9.

Marsden, J., House, I., 1992. The Chemistry of Gold Extraction, Chichester: Ellis Horwood.

Nicol, M., O'Malley, G., 2002. Recovering Gold from Thiosulfate Leach Pulps via Ion Exchange. JOM, October 2002, 44-46.

O'Malley, G., 2002. Recovery of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulps with Anion-exchange Resins, Murdoch University.

Organics Limited: Thermally-driven ammonia strippers [verkkodokumentti]. [Viitattu 9.11.2014]. Saatavilla: <http://www.organics.com/DataSheets/ODSP09%20Thermally-driven%20ammonia%20stripping.pdf>

Pradhan, N., Nathsarma, K.C., Srinivasa Rao, K., Sukla, L.B., Mishra, B.K., 2008. Heap bioleaching of chalcopyrite: A review, Minerals Engineering 21 (2008), 355-365.

Pohjois-Suomen ympäristölupavirasto 2008. Kittilän kaivoksen ympäristölupapäätös.

Rusanen, L., Aromaa, J., Forsen, O., 2013. Pressure oxidation of pyrite-arsenopyrite refractory gold concentrate, Physicochemical Problems of Mineral Processing 49(1), 101-109.

Thomas, K.G., Fleming, C., Marchbank, A.R., Dreisinger, D., 1998. Gold recovery from refractory carbonaceous ores by pressure oxidation, thiosulfate leaching and resin-in-pulp adsorption, United States Patent 5,785,736.

LIITE I. Lohkokaavio

