

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TEKNILLINEN TIEDEKUNTA
LUT KEMIA

Kandidaatintyö

**Liuoksen koostumuksen merkitys kultarikasteen ammoniuntiosulfaattiliuo-
tuksessa**

Työn tarkastaja

Tutkijaopettaja Arto Laari

Nuorempi tutkija Matti Lampinen

Työn ohjaaja

Nuorempi tutkija Matti Lampinen

Henri Kärkkäinen

SISÄLLYS

1 JOHDANTO.....	1
2 KULTARIKASTEET JA -MALMIT	1
2.1 Rautasulfidit	2
2.2 Kuparisulfidit.....	2
2.3 Hiilipitoiset malmit.....	3
2.4 Telluurit	3
2.5 Arseenisulfidit.....	3
2.6 Hapettuneet ja rapautuneet malmit	4
2.7 Hopea-pitoiset malmit.....	5
2.8 Flotaatorikasteet	5
3 KULTARIKASTEEN LIUOTUSMENETELMÄT	5
3.1 Syanidointi menetelmä	5
3.2 Ammoniumtiosulfaattimenetelmä	6
3.3 Menetelmien vertailu	7
4 KULTARIKASTEEN LIUOTUKSEN KEMIA.....	8
5 TUTKITTAVIEN TEKIJÖIDEN VAIKUTUS LIUOTUSNOPEUTEEN	10
5.1 Tiosulfaattikonsentraatio	10
5.2 Ammoniakkikonsentraatio	12
5.3 Kuparikonsentraatio	14
5.4 pH.....	16
5.5 Hapetus-pelkistyspotentiaali (ORP).....	17
8 KOKEELLINEN OSA	20
8.1 Johdanto.....	20
8.2 Kemikaaliluettelo	20
8.3 Koelaitteisto ja tutkittu rikaste	21
8.4 Analysointimenetelmät	23
8.5 Liuotuskokeiden olosuhteet	24
8.6 Kokeiden suoritus	24
9 AMMONIAKKIKONSENTRAATION VAIKUTUS KULTARIKASTEEN LIUKENEMISNOPEUTEEN	25
10 TIOSULFAATTIKONSENTRAATION VAIKUTUS KULTARIKASTEEN LIUKENEMISNOPEUTEEN	27
11 KUPARI KONSENTRAATION VAIKUTUS KULTARIKASTEEN LIUKENEMISNOPEUTEEN	31

12 YHTEENVETO	34
LÄHDELUETTELO	35

1 JOHDANTO

Kulta on yksi harvoista metalleista, joka esiintyy luonnossa puhtaana alkuaineena. Kulta on kuitenkin usein niin pieninä pitoisuuksina tai se on sulkeutunut malmin rakenteen sisään, että sen talteen ottaminen perinteisillä menetelmillä on hankalaa. Edellä mainituissa tapauksissa kulta otetaan talteen malmista liuottamalla [1].

Kullan liuotuksessa vallitseva prosessi tällä hetkellä on syanidointi. Siitä ollaan kuitenkin luopumassa syanidin myrkyllisyyden ja ympäristöriskien takia [2]. Sen tilalle on kehitteillä esimerkiksi ammoniumtiosulfaatti menetelmä. Ammoniumtiosulfaattimenetelmä tunnetaan tällä hetkellä lähinnä laboratorio-mittakaavassa sekä kirjallisuudessa, eikä siitä ole vielä yhtään teollisen mittakaavan sovellusta. Tällä hetkellä ammoniumtiosulfaattimenetelmän ongelmia ovat suuri kemikaalien kulutus sekä kustannustehokkaan menetelmän puute kullan talteen ottamiseksi liuoksesta [4].

Työssä tutkitaan liuoksen koostumuksen vaikutusta kullan liuotuksessa ammoniumtiosulfaattimenetelmällä. Työssä keskitytään sulfidisten kultarikasteiden- ja malmien liuotukseen. Kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotukseen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa lämpötila, paine, partikkelikoko, kiintoainepitoisuus, raaka-aineen eli kultarikasteen tai malmin ominaisuudet sekä liuoksen ominaisuudet. Tässä työssä tutkitaan liuoksen tiosulfaatti konsentraation, ammoniakikonsentraatio, kuparikonsentraation, pH:n ja hapetus-pelkistys-potentiaalin (ORP) vaikutusta liukenemisnopeuteen kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa.

2 KULTARIKASTEET JA -MALMIT

Yksi kullan liuotukseen vaikuttava tekijä on raaka-aine, josta kultaa liuotetaan. Vaikka kulta esiintyykin luonnossa puhtaana alkuaineena, niin se on usein sulkeutunut kiviaineksen sisään. Kultarikasteen, -malmin ominaisuudet sekä mineraalin koostumus määrittävät liuotusprosessin vaatimukset sekä tehokkuuden [1]. Seuraavissa kappaleissa on esitelty yleisimpiä kultarikasteita ja malmeja.

2.1 Rautasulfidit

Rautasulfideissa kulta on pääasiassa sulkeutunut rautasulfidi matriisiin sisään. Rautasulfidin koostumus vaikuttaa prosessin valintaan sekä prosessi olosuhteiden valintaan. Yleisimpiä rautasulfideja ovat pyriitti, markasiitti ja pyrrotiitti. Rautasulfidit esikäsitellään hapettamalla ennen syanidointia syanidin ja hapen kulutuksen pienentämiseksi ja liuotuksen saannon parantamiseksi. [1]

Pyriitti (FeS_2) eli rikkikiisu on yleisimpiä kultapitoisia mineraaleja ja se on hyvin yleinen mineraali kaikkialla maailmassa. Pyriitti ei ole yleinen mineraali peruskalliolla, mutta sitä esiintyy yleisesti malmisuonissa ja metaformisissa malmeissa. [1]

Markasiitilla on sama kemiallinen koostumus (FeS_2), kuin pyriitillä, mutta sen kiderakenne on ortorombinen kun pyriitin kiderakenne on kuutiollinen. Markasiitti muodostuu alemmassa lämpötilassa kuin pyriitti, minkä takia markasiittia esiintyy toisarvoisissa kivissä. Vaikka markasiitti ei ole niin yleinen kuin pyriitti, niin sitä yleensä esiintyy maaperässä pyriitin kanssa yhtä aikaa. [1]

Pyrrotiitti on rautasulfidi, jonka kemiallinen kaava on $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ (jossa $x=0-0,2$) Se esiintyy kahdessa muodossa heksagonaalisena pyrrotiittinä (Fe_9S_{10}) ja monokliinisenä pyrrotiittinä (Fe_7S_8). Pyrrotiitti on stabiilimpi pelkistävässä olosuhteissa kuin pyriitti, joten se hapettuu helpommin. Monokliinisellä pyrrotiitillä on suhteellisen korkea magneettisuus, joten se voidaan helposti ottaa talteen. [1]

2.2 Kuparisulfidit

Kulta harvoin esiintyy pelkästään kuparimineraalien yhteydessä vaan lähes aina on mukana myös pyriittiä. Vaikka kultapitoisuudet kuparimalmeissa ovat yleensä pieniä alle, 1 g tonnissa, niin kullan talteenotto kuparimalmista sivutuotteena on suhteellisen yleistä johtuen suuresta käsiteltävästä raaka-aine määrästä. [1]

Kalkopyriitti (CuFeS_2) eli kuparikiisu on yleisin kuparimineraali. Se sisältää 34,5 % kuparia. Yleisesti kalkopyriitti esiintyy pyriitin ja muiden kuparisulfidien yhteydessä. Kalkopyriitti voi hapettua kovelliiniksi (CuS) ja hematitiksi (Fe_2O_3) tai se voi pelkistyä kalkoliitiksi (Cu_2S) ja rauta(II)ioniksi rikkivedyn avustuksella.

Kalkoliitti ja kovelliini ovat tärkeitä kuparimalmeja niiden suurten kuparipitoisuuksien (kalkoliitti 79,8 % ja kovelliini 66,4 %) takia. [1]

2.3 Hiilipitoiset malmit

Hiilipitoiset malmit sisältävät hiilikomponentteja, jotka adsorboivat liuennutta kultaa liuotuksen aikana. Tämä vähentää liuotuksen saantoa. Malmeissa olevia hiilipitoisia komponentteja ovat muun muassa erilaiset hiilivedyt, humushapot tai aktivoitunut alkuainehiili. Vaikka hiilipitoisilla partikkeleilla ei välttämättä ole yhtä suurta pinta-alaa kuin syanidoinnissa liuenneen kullan talteenotossa käytetyllä aktiivihiilellä, niin saattavat suuret (>5 %) hiilipitoisuudet vähentää merkittävästi kullan liukoisuutta. Hiilipitoiset malmit saattavat vaatia hapettavan esikäsittelyn ennen liuotusta. [1]

2.4 Telluurit

Telluurit ovat ainoita kulta-hopeapitoisia malmeja, joilla on merkittävää taloudellista merkitystä. Erilaisia kulta-telluuri-seoksia on paljon. Ne sisältävät jonkin verran vapaata kultaa, mutta yleensä kulta-telluuri kompleksi-ioneja ja muita telluuri komplekseja. Telluurit, jotka sisältävät kultaa liukenevat huonosti syanidoinnissa ja vaativatkin hapettavan esikäsittelyn ennen varsinaista liuotusta. [1]

2.5 Arseenisulfidit

Arseenisulfidimalmeissa kulta on sulkeutunut arseenisulfidi tai arsenidi matriisiin sisään. Arseenimineraalit voivat vaikuttaa prosessin valintaan tai prosessin olosuhteisiin. Yleisimpiä arseenisulfideja ovat arsenopyriitti, arseenitrisulfidi (As_2S_3) ja arseenisulfidi (As_2S_2 tai AsS). [1]

Arsenopyriitti on yleinen sulfidinen mineraali, joka sisältää kultaa. Korkein arsenopyriitti näytteestä havaittu kultapitoisuus on niinkin korkea, kuin 15200 g/t. Kulta- ja arseenipitoisuuksien välinen vahva riippuvuus pyriitissä on myös todistettu. Arsenopyriitti on hieman pehmeämpää ja hauraampaa kuin pyriitti. Tämä näkyy jauhamisen helppoutena ja pienempänä partikkelikokona verrattuna pyriittiin. Arseeniset malmit muodostuvat korkeissa lämpötiloissa, joissa kulta saattaa

sulautua arseenipyriitin hilaan kiinteässä muodossa tai kasvavina kiteinä. Kultapi-toisuus voi olla paljon korkeampi arseenipyriitissä kuin pyriitissä johtuen parem-masta atomien asettumisesta, kiteytymisestä ja samankaltaisesta muodostumis-lämpötilasta kullan kanssa. Sulfidien muodostuessa lämmön vaikutuksesta kulta pystyy siirtymään malmipartikkeleiden pinnoille sekä erilaisten malmeissa olevi-en halkeamien pinnoille. Tämä lisää vapaan kullan osuutta. Kyseistä ilmiötä on havaittu n- ja p-tyyppin puolijohteilla, kuten pyriitillä ja arsenopyriitillä. [1]

Arseenitrisulfidi sisältää arsenia 61 % ja on yleinen komponentti malmeissa, joissa kultaa esiintyy. Arseenitrisulfidi muodostuu hapettavissa olosuhteissa. Se on helposti liukeneva emäksisissä olosuhteissa, mikä johtaa sen liukenemiseen syanidoinnissa. Rapautumisen seurauksena arseenisulfidi esiintyy arseenitrisulfi-din kanssa. Arseenisulfidia liukenee vähemmän kuin arseenitrisulfidia emäksisissä olosuhteissa, joten sillä ei ole niin merkittävää vaikutusta syanidoinnissa. [1]

2.6 Hapettuneet ja rapautuneet malmit

Hapettuneiksi malmeiksi kutsutaan malmeja, jotka ovat hapettuneet tai rapautu-neet. Tämä on tyypillistä sulfidimalmeille. Hapettuminen ja rapautuminen rikko-vat kiven rakennetta lisäten samalla kiven huokoisuutta. Tämä lisää liuotusproses-sin tehokkuutta, vaikka malmin partikkelikoko olisi hyvin isokin. Hapettumisen ja rapautumisen huonona puolena on haitallisten sivukivien, kuten hydraattien, amorfisten ja/tai huonosti kiteytyneen kvartsin, sulfaattien, oksidien ja hydroksi-dien muodostuminen. [1]

Kulta esiintyy joko vapaana tai liittyneenä eri sulfideihin tai mangaanioksideihin tai -hydroksideihin. Yleisesti hapettuminen lisää vapaan kullan osuutta. Hapettu-neet malmit sisältävät paljon hienoainesta, joka on peräisin jauhatuksesta, kasa-liuotuksesta tai erilaisista mineraaleista, kuten savesta. Erilaisten savien kuten pyrofylliitti ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), talkki ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), kaoliini ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) ja montmorilloniitti ($\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) esiintymisellä on merkittäviä vaiku-tuksia prosessiin. Ne esimerkiksi vähentävät kasaliuotuksessa kasan huokoisuutta, lisäävät lietteen viskositeettiä, joka lisää energian kulutusta lietteen sekoituksessa ja lisäksi ne vähentävät aktiivihiilen adsorptiokykyä. Erilaiset karbonaattimineraa-lit, kuten kalsiumkarbonaatti (CaCO_3), dolomiitti ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ja sideriitti (Fe-

CO₃), ovat yleisiä hapettuneissa malmeissa. Karbonaattimineraalit vaikuttavat pH:n säätöön prosessin aikana erityisesti hapettavan esikäsittelyn aikana. Hapettuneet malmit voivat sisältää myös erilaisia hapettuneita kupariyhdisteitä, joista monet ovat liukoisia emäksiseen syanidiliuokseen ja voivat konsentraatiosta riippuen estää kullan liukenemistä ja vaikeuttaa talteenotto prosessia. [1]

2.7 Hopea-pitoiset malmit

Vaikka kulta lähes aina esiintyy malmeissa yhdessä hopean kanssa niin jos hopea pitoisuus on riittävän suuri (>10g/t) ja/tai kulta esiintyy elektrumina (kulta-hopea seos), prosessia saattaa olla tarvetta muuttaa. Hopean suurempi reaktiivisuus vaikuttaa heikentävästi kullan liukoisuuteen. [1]

2.8 Flotaatorikasteet

Flotaatorikasteet sisältävät kulta ja muita hydrofobisia mineraaleja. Yleensä flotaatorikasteissa on korkea sulfiitti pitoisuus. Sulfiittipitoisissa flotaatorikasteissa kulta voi esiintyä, joko vapaana kultana tai sulkeutuneena sulfidi rakenteeseen. Sulfiittipitoisilla flotaatorikasteilla on myös epätavallisen korkea hydrofobisuus ja suuri laskeutumisnopeus selkeytyksessä. Nämä ominaisuudet voivat aiheuttaa ongelmia syanidoinnissa. [1]

3 KULTARIKASTEEN LIUOTUSMENETELMÄT

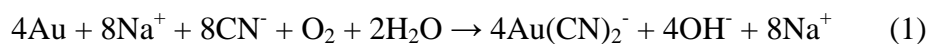
Tällä hetkellä käytössä oleva menetelmä kultarikasteen liuotuksessa on syanidointi. Syanidointimenetelmän sisältämien ympäristö- ja turvallisuusriskien takia sen tilalle on kehitteillä esimerkiksi ammoniumtiosulfaattimenetelmä.

3.1 Syanidointi menetelmä

John Stewart MacArthur kehitti vuonna 1887 kullan uutto prosessin, joka perustui syanidiin. MacArthurin työtä tukivat Forrestin veljekset, minkä takia menetelmää kutsutaan MacArthur-Forrest -prosessiksi. Kyseinen prosessi muutti koko kulta-

kaivostoiminnan ja on vielä tänä päivänäkin yksi tärkeimmistä ja eniten käytetyistä kullan talteenottomenetelmistä. [1,2]

MacArthur-Forrest -prosessi perustuu kullan hapettumiseen vahvasti emäksisessä natriumsyanidiliuoksessa. Kulta muodostaa reaktiossa (1) kompleksianionin, kun liuoksessa on riittävästi happea.



Reaktiossa happi ottaa kullalta elektroneja katodisella alueella ja samanaikaisesti kulta muodostaa syanidin kanssa kompleksi-ionin anodisella alueella. Liuos on pidettävä emäksisenä (pH n.10), jotta estetään myrkyllisen vetysyanidin muodostuminen ja vapautuminen ilmaan. Liuos pidetään emäksisenä lisäämällä siihen poltettua kalkkia (CaO) tai natriumhydroksidia (NaOH). [1,2]

Liuotuksen jälkeen kulta on liuoksessa kultasyanidikompleksina, joka on erotettava muusta seoksesta. Tämän jälkeen kulta pitää saada erilleen syanidikompleksista. Tähän erotusprosessiin on käytössä useita erilaisia menetelmiä. Yleisimmin kaivosteollisuudessa on käytössä aktiivihiiliadsorptio eli CIP (Carbon In Pulp)-menetelmä. Muita erotusmenetelmiä ovat Merrill-Crowe -prosessi, elektrolyyttinen rikastus ja erilaisiin ioninvaihtohartseihin perustuvat menetelmät. [1,2]

Syanidointimenetelmästä aiheutuu erilaisia ympäristöongelmia. Erityisesti natriumsyanidipitoisuudet käytetyssä kiviaineessa ja prosessin jätevesissä aiheuttavat ympäristöongelmia. Syanidi kuitenkin hajoaa luonnossa ensiksi syanaatiksi ja sitten karbonaatiksi ilman ja auringonvalon vaikutuksesta. [3]

3.2 Ammoniumtiosulfaattimenetelmä

Ammoniumtiosulfaattimenetelmää ollaan kehittämässä syanidointimenetelmän tilalle syanidointimenetelmän sisältämien ympäristöriskien takia. On jo pitkään ollut tiedossa, että kulta ja hopea liukenevat hapen läsnä ollessa liuokseen, joka sisältää tiosulfaatti-ioneja. Ensimmäisen kerran reaktiota hyödynnettiin 1900-luvun alkupuolella Patera prosessissa, jossa kultaa ja hopeaa liuotettiin klooripitoisista sulatteista tiosulfaattiin. [4]

Nykyään tiedetään, että ammoniakkin lisäys tiosulfaattiliuokseen parantaa kullan liukoisuutta. Tämän aiheuttaa helposti liukenevien ammoniakkikompleksien muodostuminen, joka myös vähentää tiosulfaatin kulutusta liuotuksessa. [5] Syanidointimenetelmässä on ongelmana metallisten epäpuhtauksien kuten kuparin, arseenin, antimonin, sinkin ja nikkelin, läsnäolo. Nämä edellä mainitut epäpuhtaudet muodostavat kationeja, joiden muodostuminen kuluttaa syanidia tai happea. Tiosulfaattimenetelmässä näiden kationien muodostuminen on vähäisempää. On myös osoitettu, että kupari toimii ammoniumtiosulfaatti liuotuksessa katalyyttinä. Kupari-ionit lisäävät kullan liukenemisenopeutta. [4]

Kirjallisuudessa on esitetty monia erilaisia prosessi-olosuhteita kullan tiosulfaatti liuotukseen. Tiosulfaattikonsentraatio on prosessissa välillä 0,02-2 M, kupari (II) ioni konsentraatio välillä 0,5-120 mM ja ammoniakki konsentraatio välillä 0,03-4 M. Liuoksen pH on välillä 8,5-10,5, -lämpötila välillä 20-60 °C ja ilmansyöttö liuokseen välillä 0-2 dm³/min. Liuotusaika vaihtelee sekoitetun liuotuksen muutamasta tunnista kasaliuotuksen 116 päivään. [6]

Verrattuna syanidointi menetelmään tiosulfaattimenetelmän haittapuolena on tällä hetkellä suuri reagenssien kulutus sekä kustannustehokkaan menetelmän puute kullan talteenottamiseksi liuoksesta. Näistä syistä tiosulfaattimenetelmä on vielä nykyään epätaloudellinen menetelmä kullan talteenottamiseksi. Näiden syiden takia tiosulfaattimenetelmää ei ole vielä käytössä teollisessa mittakaavassa. [4]

3.3 Menetelmien vertailu

Syanidointi on perinteinen kullan liuotusmenetelmä. Sen käytöstä on paljon kokemusta ja lisäksi siitä on paljon tietoa saatavilla. Syanidointi ei kuitenkaan ole hyvä menetelmä ympäristön näkökulmasta tarkasteltuna. Syanidin käyttö on kielletty monissa maissa ympäristö syihin vedoten. Erityisesti vuonna 2000 Romaniassa tapahtunut Baia Maren kaivosonnettomuus, jossa syanidipitoista jätettä pääsi läheiseen Tisza-jokeen aiheuttaen runsaasti kalakuolemia, on huonontanut syanidointimenetelmän mainetta. [5]

Syanidointimenetelmän korvaajaksi on kaavailtu ammoniumtiosulfaattimenetelmää. Kyseisen menetelmä sisältää pienemmän ympäristöriskin kuin syanidointi-

menetelmä. Ammoniumtiosulfaattiliuos voi myös olla tietyissä tapauksissa jopa tehokkaampi liuotin kuin syanidiliuos, erityisesti korkean kuparipitoisuuden omaavilla malmeilla. Lisäksi on olemassa lukuisia kompleksisia malmeja, joista kultaa ei voida ottaa talteen perinteisellä syanidointimenetelmällä. Tiosulfaatti-ioni ei myöskään muodosta niin herkästi kationeja tyypillisten epäpuhtauksien, kuten kuparin, arseenin, antimoinin, sinkin ja nikkelin kanssa kuin syanidi-ioni. Näiden kationien muodostuminen hidastaa kullan liuotusta ja lisää tiosulfaatin tai syanidin kulutusta. Kupari-ioneilla on myös todettu olevan katalyyttinen vaikutus ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Lisäksi yleiset tiosulfaatti suolat (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ja NH_4^+) on luokiteltu myrkyttömiksi luonnolle ja ne ovat biologisesti hajoavia. [5]

Vaikka tiosulfaattia kuluu liuotuksessa enemmän kuin syanidia, niin se saattaa olla silti halvempi vaihtoehto. Tiosulfaatin ja syanidin hinnoissa on alueellista vaihtelua. [4] Vuonna 2006 natriumtiosulfaatti maksoi noin 0,46-0,57 USD/kg ja natriumsyanidi maksoi noin 1,04-1,43 USD/kg [6]. Tiosulfaattimenetelmällä mahdollisesti saavutettavilla suuremmilla liukenemisnopeuksilla voidaan käyttää pienempiä liuotus reaktoreita. Pienempien reaktorien käyttö pienentää pääomakustannuksia ja vähentää energian kulutusta. [8]

Ammoniumtiosulfaattimenetelmän huono puoli on korkea kemikaalien kulutus, joka lisää prosessin käyttökustannuksia. Myös kustannustehokkaan kullan talteenotto menetelmän puute tiosulfaattiliuoksesta on ollut este sille, että ammoniumtiosulfaattiliuotuksesta ei vielä ole teollisen mittakaavan sovelluksia. [4] Myös ammoniakkin läsnäolo prosessissa voidaan lukea haitaksi. Ammoniakki helposti haihtuvana ja myrkyllisenä kemikaalina voi helposti päästä ympäristöön avoimista liuotus altaista. Tämä vaatii liuosten eristämistä ympäristöstä. Ammoniakilla ei kuitenkaan ole merkittäviä ympäristövaikutuksia ja se voidaan ottaa helposti ja tehokkaasti talteen. [5]

4 KULTARIKASTEEN LIUOTUKSEN KEMIA

Ammoniumtiosulfaatti-kupari systeemin kemia on monimutkainen johtuen liuotuksessa samaan aikaan esiintyvistä kompleksioneista muodostavista ligandeista ku-

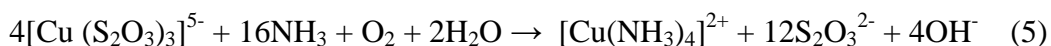
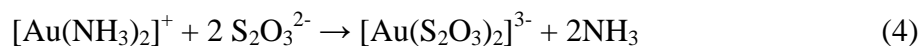
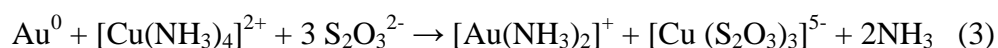
ten ammoniakki ja tiosulfaatti ja Cu(II) – Cu(I)-ionien muodostaman hapetuspelkistys parin takia. Myös tiosulfaatin hapettuminen tetrionaatiksi tai muiksi rikkiyhdisteiksi monimutkaistaa systeemiä [4]. Selvyyden vuoksi tässä kappaleessa on esitetty vain kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksen perusreaktiot. Muista liuotukseen vaikuttavista tekijöistä on kerrottu myöhemmissä kappaleissa.

Kullan liukeneminen tapahtuu seuraavan reaktioyhtälön (2) mukaisesti. Reaktiossa happi toimii hapettimena ja tiosulfaatti-ioni ligandina.

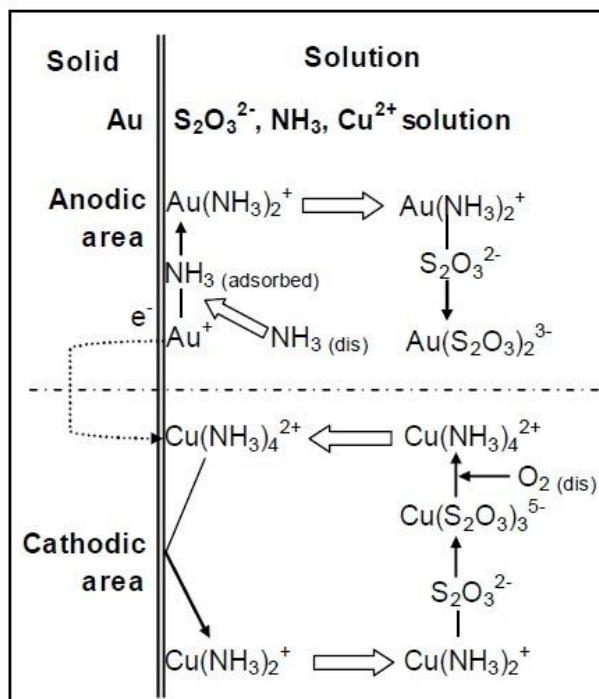


Nykyisin tunnetaan kahdenlaisia tiosulfaatti-kulta kompleksi-ioneja, jotka ovat $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ ja $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Näistä kahdesta jälkimmäinen on stabiilimpi. Liuotuksessa on käytettävä emäksisiä olosuhteita, koska tiosulfaatti-ioni hajoaa happamissa olosuhteissa. Emäksiset olosuhteet vähentävät myös epäpuhtauksien liukenemistä ja täten helpottaa kullan talteenottoa liuoksesta [9].

Kun ammoniumtiosulfaatti liuotuksessa kupari-amiini toimii hapetuksen katalyyttinä, kullan liukeneminen tapahtuu seuraavien reaktioiden mukaisesti [5].



Reaktiossa (3) kupari(II)tetra-ammiini kompleksi hapettaa kullan, jolloin muodostuu kulta(I)diamino kompleksi-ioni. Tämän jälkeen reaktiossa (4) vapaat tiosulfaatti-ionit reagoivat kulta (I) diaminokompleksi-ionin kanssa, jolloin muodostuu stabiili kultatiosulfaattikompleksi ja lisäksi reaktiosta muodostuu ammoniakkaa. Samanaikaisesti tapahtuu reaktio (5), jossa liuennut happi ja kupari(I)tiosulfaatti kompleksi reagoivat. Reaktiosta syntyy kupari(II)tetra-ammiini kompleksi. Edellä mainittujen reaktioiden (3), (4), ja (5) nettoreaktion saadaan sama reaktio kuin reaktio (2) [5]. Kuvassa 1. on esitetty kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksen reaktiot, kun liuotuksen katalyyttinä toimii kupari amiini.



Kuva 1.

Kullan liuotuksen reaktiot ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa, kun katalyyttinä toimii kupariamiini [9].

5 TUTKITTAVIEN TEKIJÖIDEN VAIKUTUS LIUOTUSNOPEUTEEN

Tässä työssä tutkitaan tiosulfaattikonsentraation, ammoniakkikonsentraation, kuparikonsentraation, liuoksen pH:n ja hapetus-pelkistyspotentiaalın vaikutusta liuotusnopeuteen kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Seuraavissa kappaleissa on esitelty kyseisten tekijöiden vaikutus liukenemisnopeuteen.

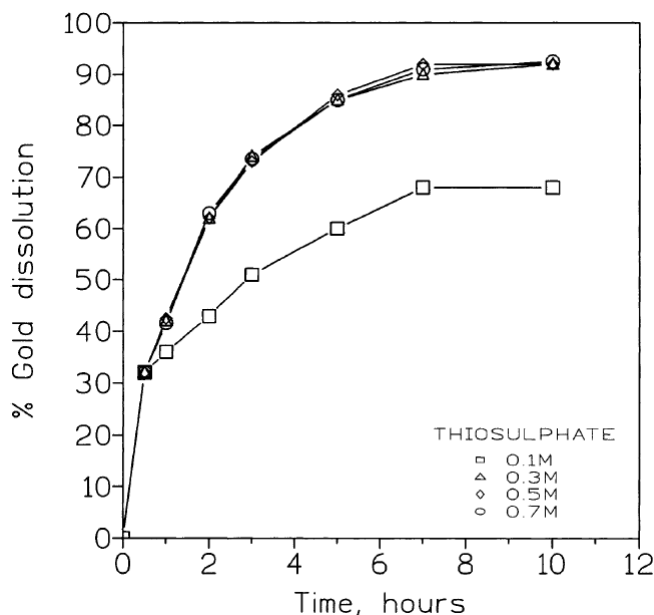
5.1 Tiosulfaattikonsentraatio

Tiosulfaattianioni on kullan liuottaja. Alhainen tiosulfaattikonsentraatio voi johtaa epäsuotuisiin termodynaamisiin olosuhteisiin kullan liukenemisen kannalta. Alhainen tiosulfaattikonsentraatio, suurentaa merkittävästi kultatiosulfaattikompleksin $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ pelkistyspotentiaalia. Tämä tarkoittaa sitä että kultatiosulfaattikompleksin stabiilius heikkenee siitä huolimatta, että lietteen hapettavat olosuhteet pysyvät samana. Lisäksi kupari(II)tetra-ammiinikompleksin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ pelkistyspotentiaali pienenee, kun tiosulfaattikonsentraatiota alennetaan ja samalla pienenee myös kupari(II)tetra-ammiinikompleksin hapettava vaikutus. Toisaalta

tiosulfaatti on myös pelkistävä tekijä. Jos tiosulfaattikonsentraatio liuoksessa on liian suuri, niin tiosulfaatti-ionit alkavat kilpailla kullan kanssa hapettimista, kuten kupariammiinista, tai liuokseen liuenneesta hapesta. Tämä lisää erityisesti kupariammiinin kulutusta liuotuksessa. Tiosulfaatin hapetustuotteet, polytionaatit, häiritsevät kullan liukenemista lisäämällä tiosulfaatin kulutusta. [9]

Yleisesti voidaan todeta, että on olemassa tietty tiosulfaattikonsentraatioalue, jolla kullan liukeneminen on kaikkein nopeinta. Tämä optimaalinen alue riippuu kultamalmin tai – rikasteen koostumuksesta. Seuraavassa on esitetty muutamia tekijöitä, jotka vaikuttavat tiosulfaattikonsentraatioon liuotuksessa. Tiosulfaatti voi kilpailla erilaisten sulfidien kanssa hapettimista. Metallionit, kuten lyijy, sinkki ja kupari, voivat reagoida vapaiden tiosulfaatti-ioneiden kanssa, joka lisää tiosulfaatin kulutusta liuotuksessa. Tiosulfaatti voi myös parantaa joidenkin mineraalien, esimerkiksi galeniitin liukenemistä. Tästä syystä optimaalinen tiosulfaattikonsentraatio voi vaihdella eri kultamalmien ja – rikasteiden välillä. [9]

Navarro *et al.*[10] ovat tutkineet sulfidisen kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotusta. Kultarikaste sisälsi pyrrotiittiä, pyriittiä, kalkopyriittiä, tennantiittiä ja sfaleriittiä. Tiosulfaattikonsentraation vaikutusta liukenemisnopeuteen tutkittiin välillä 0,1-0,7 M liuoksessa, johon oli lisätty 3,2 g kupari(II)ioneja litraan liuotinta. Kuvassa 2. on esitetty tiosulfaattikonsentraation vaikutus kullan liukenemisnopeuteen.



Kuva 2.

Tiosulfaattikonsentraation vaikutus kullan liukenemisnopeuteen. Kupari(II)ioneja on lisätty 3.2 g litraan liuotinta, pH oli $10,0 \pm 0,1$ ja lietteen sakeus oli 10 % [10].

Kullan liukeneminen nopeutuu kun tiosulfaattikonsentraatiota kasvatetaan arvosta 0,1M arvoon 0,3M asti. Tämän jälkeen tiosulfaattikonsentraation kasvattamisella ei ole vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen. Navarro *et al.*[10] mukaan tämä johtuu siitä, että kupari(I)tiosulfaatti kompleksin stabiilius kasvaa verrattuna kupari(II)tetra-ammiiniin stabiilisuuteen, kun tiosulfaattikonsentraatio liuoksessa kasvaa [10].

Chen [9] on tutkinut kullan tiosulfaattiliuotusta sulfidisista mineraaleista, jotka olivat synteettisiä, eli täysin puhtaita, mineraaleja. Chenin [9] mukaan optimaalinen tiosulfaattikonsentraatio kullan liuotukseen pyriitistä on 0,20M ja pyrrotiitistä 0,27 M. Chen [9] mukaan optimaalinen konsentraatio mille tahansa sulfidiselle mineraalille on 0.1-0.3 M. Liian suuri tai pieni tiosulfaattikonsentraatio pienentää kullan liukenemisnopeutta. Tiosulfaattikonsentraatio on kuitenkin yksilöllinen jokaiselle mineraalille ja paras tapa sen selvittämiseksi ovat erilaiset kokeelliset menetelmät [9].

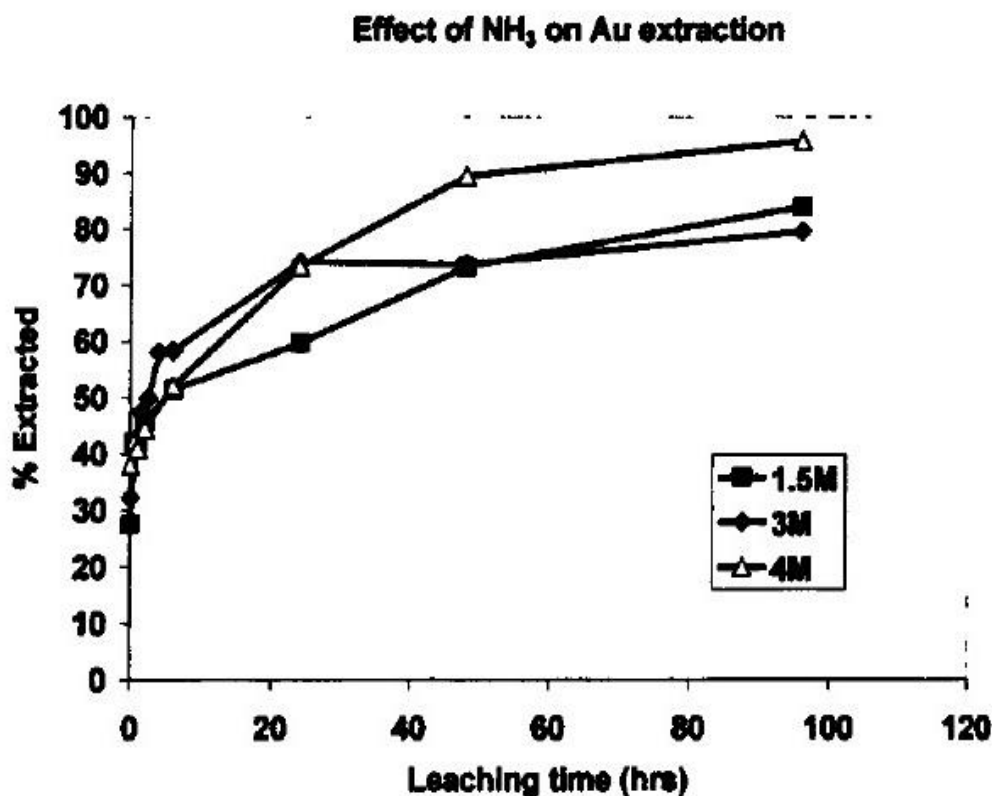
5.2 Ammoniakkikonsentraatio

Ammoniakki on heikko emäs, joka stabiloi liuoksen pH:n välille 9-11. Samalla se myös stabiloi kupari-ionit muodostaen niiden kanssa kupari(II)tetra-aminiin kompleksin, joka toimii suoraan kullan hapettajana liuotuksessa [9].

Riittämätön ammoniakkin määrä liuoksessa näkyy kupariammiinin epästabiilisutena, jolloin sillä on taipumus saostua oksideina. Toinen ongelma liian pienessä ammoniakkikonsentraatioissa on se, että kupariammiinin pelkistys potentiaali tulee suuremmaksi, jolloin suurempi määrä kuparista esiintyy kuparitiosulfaattina kuin kupariammiinina. Tämä vähentää kullan hapettumista [9].

Ammoniakkikonsentraation kasvattaminen pienentää kullan hapetuspotentiaalia, mikä tekee kullan hapetuksesta helpompaa. Ammoniakki tehostaa kullan liukenemistä estämällä sulfidisen kalvon muodostumista kullan pinnalle. Korkeampi ammoniakki konsentraatio nopeuttaa kullan liukenemistä ja lisää erilaisten sulfidimineraalien hapettumista malmien pinnoilta. Yleisesti ottaen erilaiset sulfidimineraalit hapettuvat helpommin korkeammassa pH:ssa. Toisaalta myös enemmän kupariammiinia on käytettävissä sulfidien hapetukseen korkeammassa ammoniakkikonsentraatioissa. Myös joidenkin sulfidien esimerkiksi pyriitin, pyrroitiitin, kalkopyriitin ja arsenopyriitin, passivointi vaatii rautahydroksidin FeOOH muodostumista. Mitä enemmän ammoniakkia, sitä enemmän on myös hydroksidioneja muodostamaan rautahydroksidia sulfidimineraalien pinnoille. Tämä vähentää sulfidisten mineraalien häiritsevää vaikutusta kullan liuotuksessa [9].

Aylmore [11] on tutkinut ammoniakkikonsentraation vaikutusta kulta-kupari rikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Kuvasta 3. voidaan nähdä, että ammoniakkikonsentraation kasvattaminen arvosta 1,5 M arvoon 4 M parantaa kullan liukenemisnopeutta. Aylmoren [11] mukaan ammoniakkikonsentraation kasvattaminen johtaa kupari(II) konsentraation kasvuun, mikä kasvattaa kullaliukenemisnopeutta. [11]



Kuva 3.

Ammoniakkikonsentraation vaikutus kullanliukenemisnopeuteen kulta-kupari rikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Tiosulfaattikonsentraatio oli 0,8 M ja kuparikonsentraatio oli 0,05 M. pH pidettiin kokeiden aikana vakioarvossa 10,2. [11]

5.3 Kuparikonsentraatio

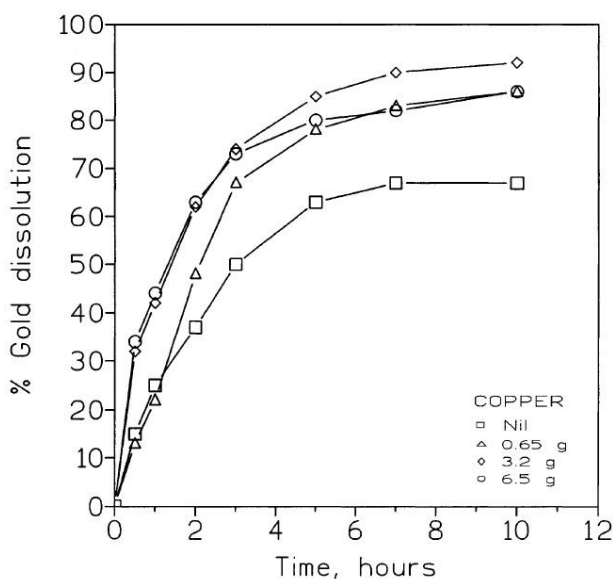
Kuparikonsentraatio on tärkeä tekijä kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Kupari-ioni muodostaa ammoniakin kanssa kompleksin, joka toimii kullan hapettajana. Toisaalta ylimääräinen kupari voi hapettaa myös tiosulfaattia, mikä johtaa kemikaalikulutuksen kasvuun. Tästä syystä on tärkeää löytää optimaalinen kuparikonsentraatio [9].

Joidenkin sulfidisten mineraalien, kuten pyriitin, pyrrotiitin, kalkopyriitin ja arsenopyriitin, läsnä ollessa kupari voi pelkistyä ja saostua tai adsorboitua näiden sulfidien pinnoille. Samalla kupariammiinia kuluu näiden sulfidisten pintojen pelkistävän vaikutuksen takia. Näin ollen kupariylimäärän lisääminen liuokseen parantaa kullan liukenemisnopeutta [9].

Joidenkin sulfidien, kuten pyriitin ja pyrrotiitin pinnoilla tiosulfaatin hapettuminen nopeutuu johtuen näiden pintojen katalyyttisestä vaikutuksesta. Kuparikon-

sentraation kasvattaminen edelleen nopeuttaa tiosulfaatin hajoamista näiltä pinoilta. Yleisesti kuparikonsentraation kasvattaminen tiettyyn rajaan asti kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa parantaa kullan liukenemisnopeutta, vaikka tiosulfaatin stabiilius pienenee [9].

Navarro *et al.*[10] ovat tutkineet sulfidisen kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotusta. Kultarikaste sisälsi pyrrotiittia, pyriittia, kalkopyriittia, tennantiittia ja sfaleriittia. Kuparin lisäys liuokseen vaihteli kokeissa välillä 0-6,5 g/l liuotinta. Kuvasta 4. voi huomata, että suurin liukenemisnopeus saavutettiin kun kuparin määrä oli 3,2 g/litra liuotinta. Kullan liukeneminen hidastui kun kuparikonsentraatiolla oli 6,5 g/litra liuotinta. Navarro *et al.*[10] mukaan kupari ionit alkoivat muodostaa kupari(II)oksidia ja/tai kupari(I)-tiosulfaatti komplekseja, jolloin kupariamiinin konsentraatio pieneni, mikä taas hidastaa kullan liukenemistä [10].



Kuva 4.

Kuparikonsentraation vaikutus kullan liukenemiseen. Tiosulfaattikonsentraatio oli 0,3 M, pH oli $10 \pm 0,1$ ja lietteen sakeus oli 10%. Lisätyn kuparin määrä on ilmaistu grammoina Cu^{2+} ioneita per litra liuotin. [10]

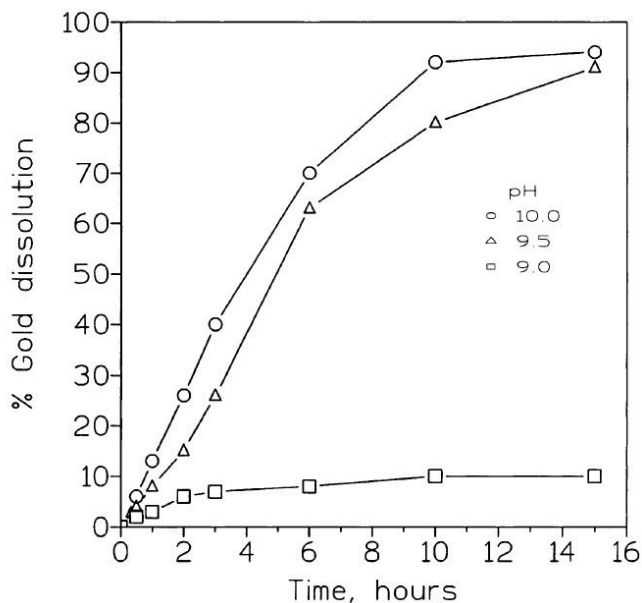
Chen [9] on tutkinut kullan tiosulfaattiliuotusta sulfidisista mineraaleista. Chenin[9] mukaan kasvattamalla kuparikonsentraatiota arvosta 0,4 mM arvoon 12,0 mM kullan liukoisuus nousi puolentuntin liuotusajalla 48,7 %:sta 65,1 %:iin ja kolmen tunnin liuotusajalla 70,9 %:sta 81,1 %:iin. Samalla kuitenkin ammoniumtiosulfaatinkulutus nousi kolmen tunnin liuotus ajalla arvosta 15,3 kg/t arvoon 27,0 kg/t. Kokeissa käytettiin pyriitti-mineraaleja. Chen [8] tutki myös kuparikonsentraation vaikutusta myös muilla sulfidisillamineraaleilla, kuten pyrrotiitti, ar-

senopyriitti ja kalkopyriitti. Kaikissa kokeissa saatiin samankaltaisia tuloksia. Kuparikonsentraation kasvattaminen parantaa kullan liukenemistä, mutta lisää ammoniumtiosulfaatin kulutusta merkittävästi [8].

5.4 pH

Kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa liuoksen pH:seen vaikuttaa ammoniakikonsentraatio ja kupariammiinin stabiilius [10]. O'Malley'n [6] mukaan kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa liuoksen pH:n pitää olla 9,5-10, jotta vältetään metallisen raudan sekä erilaisten rautasuolojen aiheuttamilta ongelmilta. [6]

Navarro *et al.*[10] ovat tutkineet sulfidisen kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotusta. Kultarikaste sisälsi pyrrotiittiä, pyriittiä, kalkopyriittiä, tennantiittia ja sfaleriittiä. Liuoksen pH vaihteli heidän kokeissaan 9,0 ja 10,0 välillä. Kuvasta 5. havaitaan, että pH:n pitää olla vähintään 9,5. Kuitenkin niin, että pH ei pääse nousemaan yli 10, koska tällöin kupari poistuu liuksesta oksideina, jolloin menetetään kullan hapetinta kupariammiinia ja kullan liukeneminen hidastuu. Kun pH arvo on alle 9, kullan liukeneminen lähes pysähtyy. Navarro *et al.*[10] mukaan tämä johtuu siitä, että kupariammiinin stabiilius laskee ja tiosulfaatti-ionit alkavat hajota. Tiosulfaatti-ioni on stabiilimpi korkeammassa pH arvoissa [10].



Kuva 5.

pH:n vaikutus kullan liukenemisnopeuteen. Kupari(II) ionien lisäys oli 3,2g/ litra liuotinta, tiosulfaattikonsentraatio oli 0,7 M ja lietteen sakeus 40 %. [10]

5.5 Hapetus-pelkistyspotentiaali (ORP)

Hapetus-pelkistyspotentiaali (ORP), jota kutsutaan myös Redox-potentiaaliksi määrittää liuoksen hapetus- ja pelkistyskyvyn. Hapetus-pelkistyspotentiaali mitataan inertillä elektrodilla tai se voidaan määrittää käyttämällä hyväksi kokeellisia korrelaatioita. Hapetus-pelkistyspotentiaalin avulla ei pystytä määrittämään tiettyä hapettavaa tai pelkistävää ainetta kun liuoksessa on useita hapettavia tai pelkistäviä aineita. Hapetus-pelkistyspotentiaali riippuu pH:sta ja liuoksessa olevista kompleksioneista. Kompleksien keskusatomeilla, niihin liittyvillä ligandeilla sekä steerisillä tekijöillä on havaittu olevan vaikutusta liuoksen hapetus-pelkistyspotentiaaliin. [12]

Kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa tiosulfaatti-ioni reagoi Au^+ -ionin kanssa anodisella puolella, jolloin kulta liukenee liuokseen $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ muodossa. Kupari(II)tetra-ammiini ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) ottaa vastaan elektronin katodisella puolella ja pelkistyy kupari(II)diammiiniksi ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$). Tiosulfaatti-ionit kuitenkin muuttavat kupari(II)diammiinin kupari(I)tiosulfaatiksi ($\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$). Kupari(I) tiosulfaatti-kompleksit hapettuvat ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) ioneiksi hapen vaikutuksesta. Kuten myös ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$) ionit hapettuvat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ioneiksi hapen vaikutuksesta, jos

niitä liuoksessa esiintyy. Vallitseva katodi-reaktio riippuu eri ionien konsentraatiosta liuoksessa [4].

Mekanismi on vielä monimutkaisempi, jos tiosulfaatti pääsee hapettumaan tetrionaatiksi. Hapen puuttuessa liuoksesta ja kun $\text{pH} > 10$, kupari(II)ionit hapettavat tiosulfaatti-ionit tetrionaatti-ioneiksi. Pitkällä aikavälillä tetrionaatti-ionit voivat tuottaa suhteettomasti tritonaatti- ja tiosulfaatti-ioneja liuokseen[4].

Kun $\text{pH} > 10$, kupari(II)ammiinin on todettu poistuvan liuoksesta suurina konsentraatioina erilaisia hydroksoligandeja. Tämän takia kupari(II)tetra-ammiinia ja kupari(II)triammiinia esiintyy rinnakkain. Kun elektroninvaihto tiosulfaatista kupari(II)ioniin tapahtuu kupari(II)triammiini ja tiosulfaatti kompleksin välillä, syntyy kupari(I)- ja tiosulfaatti-ioneita, joka puolestaan pienentää tetrionaatti-ionien määrää. Kupari(II)tetra-ammiinin ja kupari(II)triammiini hapettavat tiosulfaatin tetrionaatti-ioneiksi. Tämä voidaan osoittaa hapetus-pelkistys potentiaalien avulla. Taulukossa I on esitetty kupari-, ammoniakki- ja tiosulfaatti-kompleksien hapetus-pelkistys potentiaaleja [4].

Taulukko I Kupari, ammoniakki ja tiosulfaatti kompleksien hapetus- ja pelkistyspotentiaaleja. [4]

Kompleksioni pari	Hapetus-pelkistys potentiaali [V]
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	0,22
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	0,14
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	0,36
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} / \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	0,27
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	0,12

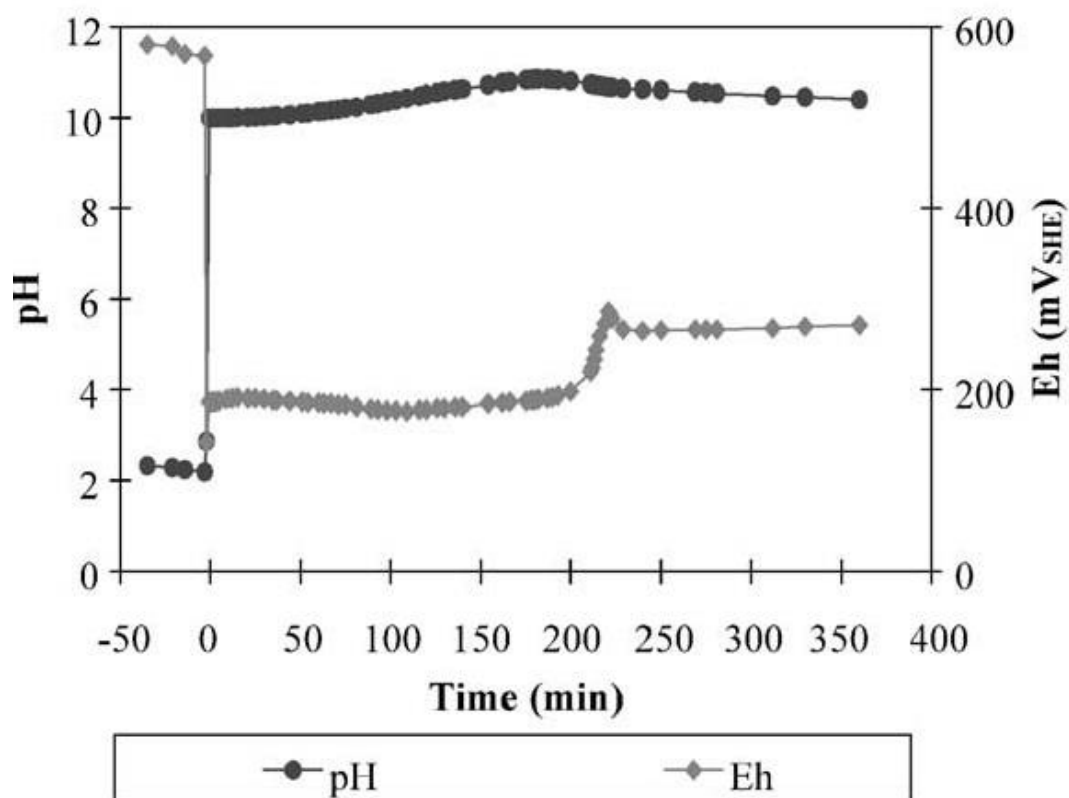
Taulukosta I voidaan nähdä että kummankin parin $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ ja $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ hapetus- ja pelkistyspotentiaalit ovat suurempia kuin $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ parin. [4]

Hapen läsnäolo liuoksessa suurentaa hapetus-pelkistys potentiaalia ja nopeuttaa kupari-ionien hapettumista, jolloin tapahtuu myös tiosulfaatin hapettumista sulfaattiksi ja tritonaatiksi. Aylmore ja Muir [4] ovat esittäneet että happi ja tiosulfaatti liittyvät erilaisiin ammoniakki-tiosulfaatti-kupari(II) yhdisteisiin, jolloin muodos-

tuu sulfaattia ja tritonaattia. Happi avustaa tässä reaktiossa elektronin siirtoa tiosulfaatti- ja kupari(II)ionien välillä. Liuoksessa olevan hapen määrä on tärkeää olla riittävän korkea jotta kupari-ionit hapettuvat, jolloin vältetään merkittäviltä tiosulfaatin menetyksiltä liuoksesta. [4]

Kupari(II)ionien regenerointi liuoksessa on välttämätöntä, jotta saadaan pidettyä yllä katalyyttinen reaktio, jolla on tärkeä rooli liuotuksessa. Tästä syystä ammoniakki- ja tiosulfaattikonsentraatioita on pidettävä yllä tietyllä tasolla. Periaatteessa kuitenkin ammoniakki- ja kupari-ioneja ei kulu liuotuksen aikana, joten kemikaalien lisäys rajoittuu tiosulfaatin lisäykseen. Kaikkia ammoniakki häviöitä ei voida kuitenkaan välttää, mutta niitä voidaan vähentää pitämällä yllä pH:ta ja ilmastusta. [4]

Dreisinger ja Molleman [13] ovat mitanneet pH:ta ja hapetus-pelkistyspotentiaalia, kun kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksen raaka-aineena on käytetty kalkoliittiä. Kuvassa 6. on esitetty mittauksien tulokset. Negatiivinen aika kuvaa tässä tapauksessa liuoksen lämmitystä lämpötilaan 35 °C. pH arvon nousu ja hapetus-pelkistyspotentiaalın nopea nousu johtuvat reagenttien lisäyksestä.



Kuva 6.

pH ja hapetus-pelkistyspotentiaalit kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa, kun raaka-aineena käytettiin kalkoliittiä. Kultapitoisuus oli 5 ppm, kuparikonsentraatio oli 1 g/L, tiosulfaattikonsentraatio oli 0,20M. Liuotuksessa käytettiin ilmastusta ja kokeiden aikana liuoksen lämpötila oli 35 °C. [13]

8 KOKEELLINEN OSA

8.1 Johdanto

Työssä tutkittiin liuoksen koostumuksen vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen hapetetun kultarikasteen ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Kokeissa tutkittiin ammoniakki-, tiosulfaatti- ja kuparikonsentraation vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen.

8.2 Kemikaaliluettelo

Liuosten valmistuksessa käytettiin *Millipore*-laitteistolla puhdistettua vettä. Taulukossa II on esitetty työssä käytetyt kemikaalit, kemikaalien laadut ja valmistajat.

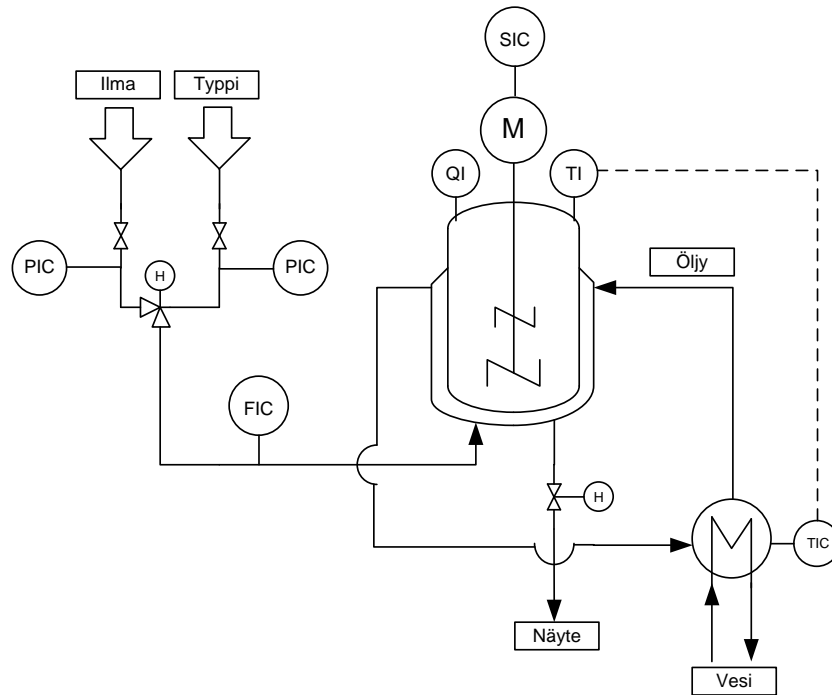
Taulukko II

Työssä käytetyt kemikaalit, kemikaalien molekyylikaavat ja moolimassat sekä kemikaalien laadut ja valmistajat.

Kemikaali	Molekyylikaava	Moolimassa [g/mol]	Laatu	Valmistaja
Natriumtiosulfaatti pentahydraatti	$\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,21	Pro analysi	Merck
Kuparisulfaatti pentahydraatti	$\text{CuO}_4\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	Pro analysi	Merck
Ammoniakki (25 % liuos)	NH_3	17,30	Pro analysi	Merck

8.3 Koelaitteisto ja tutkittu rikaste

Kokeet suoritettiin panosreaktorissa, jonka korkeus oli 19 cm, halkaisija 8,4 cm ja kokonaistilavuus $1,1 \text{ dm}^3$. Reaktorissa oli neljä virtauksenestolevyä, joiden pituudet olivat 16 cm ja leveydet 0,7 cm. Sekoittimina käytettiin kahta nelilapaista vinosiipistä turbiinia, joiden halkaisijat olivat 4,0 cm. Alemman sekoittimen etäisyys sekoitussäiliön pohjasta oli 3,0 cm. Sekoituksessa käytettiin *Heidolph RZR 2041* laboratorio-käyttöön suunniteltua sekoitinta, jonka sekoitusnopeutta pystyttiin portaattomasti säätämään. Lämpötilan säätöön käytettiin vesikierrolla varustettua *Lauda Proline p 12* öljyhaudetta, joka oli liitetty lämpötila-anturiin. Kaasun virtausnopeuden säätöön käytettiin *BRONKHORST HI-TEC (Type E-7100)* säätöyksikköä, johon oli liitetty kaasun virtausnopeuden säädin (*F-201 CV*). Kokeiden aikana liuoksesta mitattiin siihen liunneen hapen määrä *MARVET Fluids AJ90* happianalysaattorilla. Kokeiden aikana mitattiin myös pH:ta sekä hapetus-pelkistyspotentiaalia. Mittaamiseen käytettiin *Rosemount Analytical PERph-X High Temperature* sensoreita pH:lle (*3300HT-10-30*) ja hapetus-pelkistyspotentiaalille (*3300HT-12-30*). Sensorit oli kytketty *Rosemount Analytical: Dual Input Analyzer* näyttöön. Kuvassa 5. on esitetty koelaitteisto.



Kuva 7.

Liuotuskokeissa käytetty koelaitteisto. Reaktorista mitattiin lämpötilan lisäksi liuoksen pH:ta tai hapetus-pelkistyspotentiaalia mittarilla QI.

Liuotuskokeissa käytetty kultarikaste oli kultakaivokselta saatua hapetettua kultarikastetta. Hapetettu kultarikaste (~ 20 kg) kuivattiin ensin kuivauskaapissa (60 °C, 12 – 24 h). Tämän jälkeen rikaste sekoitettiin ja jaettiin pienempiin eriin (n. 0,8 kg) käyttämällä kasajakomenetelmää. Nämä pienemmät erät jaettiin pyörivällä näytteenjakolaitteella satunnaisesti eriin. Näytteenjakolaitteen jälkeen otettiin satunnaisesti kolme 100 g:n näytettä kiintoaineen analysointia varten. Nämä näytteet toimitettiin Labtiumille [14] alkuainekoostumus-analyysiin. Taulukossa III on esitetty analysoitujen näytteiden keskiarvopitoisuuksien perusteella lasketut prosentuaaliset osuudet raudalle, rikille ja arseenille, sekä kullan ja hopean keskiarvopitoisuudet.

Taulukko III

Hapetetun kultarikasteen keskiarvopitoisuuksien perusteella lasketut prosentuaaliset osuudet raudalle, rikille ja arseenille, sekä kullan ja hopean keskiarvopitoisuudet [14]

Alkuaine	Massa osuus-%
Fe, %	59,1
S, %	21,3
As, %	19,2
Au, g/ton	32
Ag, /g/ton	12

8.4 Analysointimenetelmät

Reaktorista otettiin viisi näytettä, jotka imusuodatettiin. Suodatuksen jälkeen suodoksesta otettiin näyte (5 ml) käyttäen automaattipipettiä. Näytteeseen lisättiin 1 m vetyperoksidia (H_2O_2), jotta rikkiyhdisteet saatiin hapetettua sulfaateiksi. Näytteeseen lisättiin vielä 1 ml kuningasvettä ja se kiehautettiin (0,7 ml 37 % HCl, 0,3 ml 65 % HNO_3), jolloin liuoksen metallit saatiin kloridimuotoon. Tämän jälkeen näyte kiehautettiin, jolloin voitiin olla varmoja, että kaikki vetyperoksidi on poistunut näytteestä. Näyte laimennettiin 50-100 ml tilavuuteen *Millipore*-laitteistolla puhdistetulla vedellä AAS-analyysiä (Au) varten. Suodoksesta otettiin myös toinen (200 μ l) näyte, joka laimennettiin 100 ml tilavuuteen *Millipore*-laitteistolla puhdistetulla vedellä. Tästä toisesta näytteestä määritettiin kupari- ja tiosulfaattipitoisuudet.

Näytteistä määritettiin kulta ja kuparipitoisuudet *Thermo Scientific ICE 3000 Series* atomiabsorptiospektrometrilla (AAS), jossa käytettiin hapettavaa ilma-asetyleeniliikkiä. Näytteistä määritettiin tiosulfaatti-pitoisuus *Thermo Scientific DIONEX ICS-1100 Ion Chromatography Systems* ionikromatografilla, joka oli varustettu *DIONEX AS-DV autosampler* automaattisella näytteenäyttölaitteella. Ionikromatografian eluenttina käytettiin liuosta, jossa oli 4,5 mM natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja 1,4 mM natriumbikarbonaattia ($NaHCO_3$). Ennen näytteen syöttöä, näytteestä poistettiin metalli-ionit käyttämällä *Dionex On GuardTM II H* metallinsuodatuspatruunoita.

Kiinteä osa näytteestä punnittiin kosteuspitoisuuden määrittämistä varten. Punnittu kiintoaine pestiin vedellä ja kuivattiin lämpökaapissa (60 °C, 12-24 h), jonka jäl-

keen kuivan kiintoaineen massa punnittiin ja kosteuspitoisuus laskettiin. Kiintoainenäytteet otettiin talteen.

8.5 Liuotuskokeiden olosuhteet

Liuotuskokeita tehtiin yhteensä 4 kappaletta ja jokaisen kokeen kesto oli 6 tuntia. Liuotuskokeet suoritettiin ilmanpaineessa ja 30 ± 1 °C lämpötilassa. Lietettä oli reaktorissa kokeen aloitus hetkellä 850 ml ja se sisälsi 30 massaprosenttia kiintoainetta. Ilmasyöttö (0,21 L/min (NTP)) ja sekoitus (700 rpm) pidettiin vakiona kokeiden aikana.

Liuotuskokeiden tavoitteena oli saavuttaa noin 95 %:n konversio kullalle ja mahdollisimman alhainen kemikaalikulutus. Liuotuskokeet suoritettiin reaktioliuoksessa, jonka koostumus liuotuskokeiden alussa on esitetty taulukossa IV

Taulukko IV Liuotuskokeissa käytetyn reaktioliuoksen kemikaalikonsentraatiot liuotuskokeiden alussa eri liuotuskokeissa

Liuotus- koe	S₂O₃ [mol/L]	NH₃ [mol/L]	Cu [g/L]
1	0,1	0,1	0,25
2	0,1	0,2	0,25
3	0,2	0,2	0,25
4	0,2	0,2	0,5

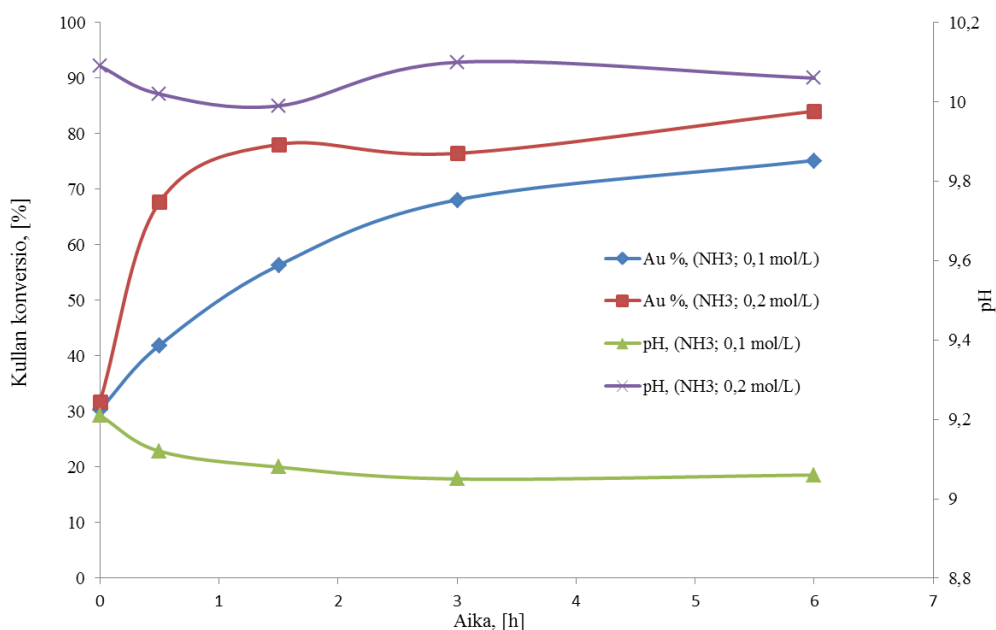
8.6 Kokeiden suoritus

Kokeiden alussa reaktori täytettiin reaktioliuoksella ja aloitettiin lämmitys. Samaan aikaan aloitettiin myös typen syöttö reaktoriin. Kun reaktioliuos oli lämmitetty haluttuun lämpötilaan, lisättiin reaktoriin kultarikaste sekä aloitettiin sekoitus, lopetettiin typen syöttö ja aloitettiin ilman syöttö reaktoriin. Tällöin koe katsottiin alkaneeksi ja otettiin ensimmäinen näyte (0h). Reaktorista otettiin näytteitä pohjaventtiilin kautta ajan hetkinä 0; 0,5; 1,5; 3 ja 6 h. Pohjaventtiilistä laskettiin ensin lietettä, jotta näytteenottoputki saatiin puhdistettua ja tämän jälkeen otettiin varsinainen näyte eri astiaan. Ensiksi laskettu liete palautettiin reaktoriin. Varsinaisen näytteen massa ja tilavuus kirjattiin ylös. Tämän jälkeen näyte imusuodatettiin ja suodoksen massa ja tilavuus kirjattiin ylös.

Kokeen päätyttyä jäljellä olevan lietteen tilavuus määritettiin. Tämän jälkeen liete imusuodatettiin ja saatu kiintoaine pestiin, kuivattiin ja otettiin talteen.

9 AMMONIAKKIKONSENTRAATION VAIKUTUS KULTARIKASTEEN LIUKENEMISNOPEUTEEN

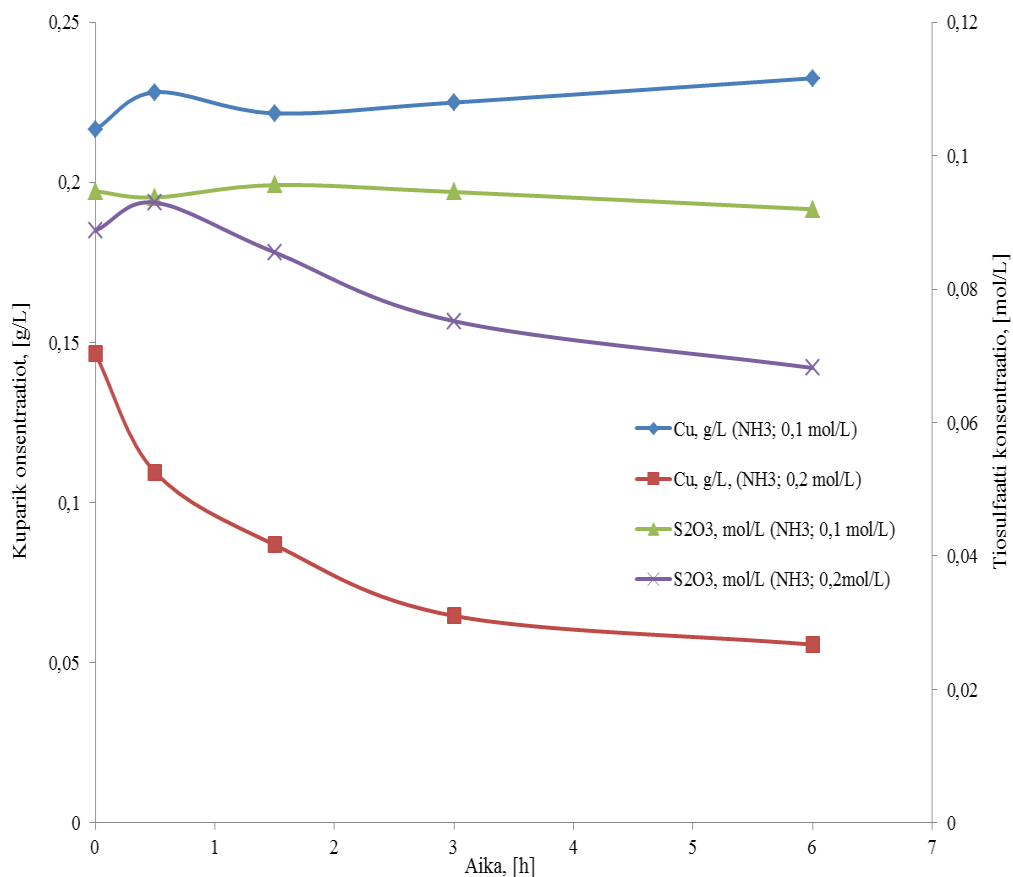
Ammoniakkikonsentraation vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen tutkittiin kahdella eri konsentraatiolla 0,1 mol/L ja 0,2 mol/L. Kuvasta 8. voimme havaita, että ammoniakkikonsentraation kasvattaminen nostaa liuoksen pH:ta arvosta ~9 arvoon ~10, jolloin kullanliukenemisnopeus kasvaa, kuten myös kullan lopullinen konversio. Tulokset vastaavat odotuksia sillä kirjallisuudessa aiemmin esitetyt tutkimukset [6,10] ovat osoittaneet, että liuoksen optimi pH on noin 10.



Kuva 8. Ammoniakkikonsentraation vaikutus liuoksen pH:seen ja kullankonversioon hapetetun kultarikasteen liuotuksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, paine 1 atm, ilmansyöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, S₂O₃ (alussa) 0,1 mol/L, Cu 0,25 mg/L.

Sen lisäksi, että ammoniakki stabiloi liuoksen pH:n suotuisalle alueelle (pH≈10) se myös stabiloi kupari-ionit muodostaen niiden kanssa kupari(II)tetra-ammiini kompleksin, joka toimii suoraan kullan hapettajana liuoksessa [9]. Kuvasta 9. kuitenkin havaitsemme, että ammoniakki konsentraation kasvattaminen arvosta 0,1 mol/l arvoon 0,2 mol/L laskee huomattavasti liuoksessa olevan kupari-ionien määrää. Grosse *et al.* [5] esittävät että, kupari-ionit voivat saostua pois liuoksesta kupari(I)tiosulfaattina tai muina kupari-ammoniumtiosulfaatti suoloina mikäli olosuhteet ovat suotuisia. Tiosulfaatti konsentraatio laskee ammoniakki konsent-

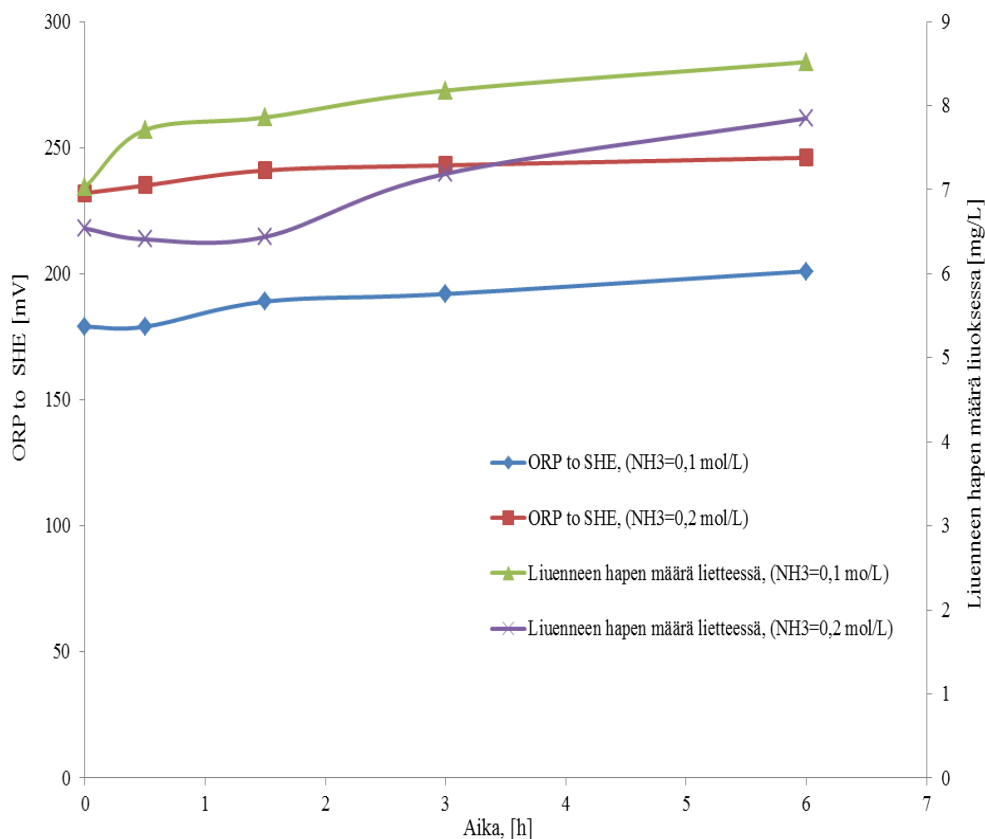
raation lisäyksen johdosta. Tästä voimme todeta, että ammoniakikonsentraation kasvattaminen lisää myös epäsuotuisien reaktioiden nopeutta.



Kuva 9. Ammoniakki konsentraation vaikutus kupari- ja tiosulfaattikonsentraatioon hapetetun kultarikasteen liuotuksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, lietteenkonaistilavuus 850 mL, paine 1 atm, ilmansyöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, S₂O₃ (alussa) 0,1 mol/L, Cu 0,25 mg/L.

Kuvasta 10. havaitsemme, että suuremmalla ammoniakki-konsentraatiolla myös ORP arvo on suurempi. Liuokseen liuenneen hapen määrä on puolestaan pienempi suuremmalla ammoniakki-konsentraatiolla.

Pienempi lietteeseen liuenneen hapen määrä suuremmalla ammoniakikonsentraatiolla (0,2 mol/L) sekä suurempi ORP arvo ovat merkkejä tämän työn luvussa 4 esitettyjen reaktioyhtälöissä (3), (4) ja (5) esitetyn ”hapetussyklin” nopeutumisesta. ”Hapetussyklissä” happea kuluu kuparitiosulfaatti kompleksin hapettamiseksi kupariammiiniksi ja tiosulfaatti-ioneiksi. Tämän ”hapetussyklin” nopeutuminen nopeuttaa kullan liukenemistä, kuten tuloksista voimme havaita.



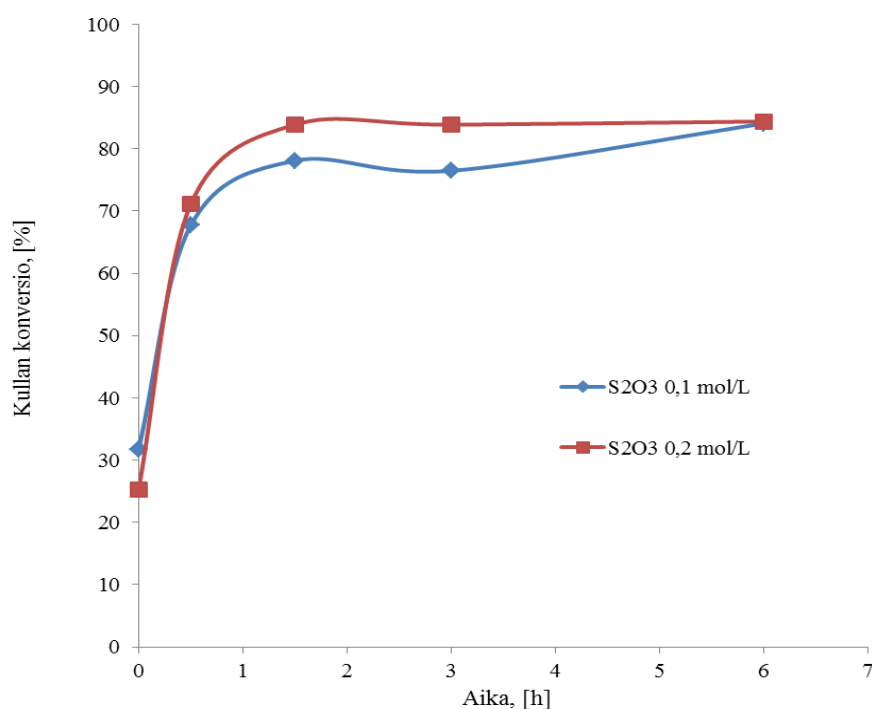
Kuva 10. Hapetus-pelkistyspotentiaali (ORP) sekä liuenneen hapen määrä lietteessä hapetettun kultarikasteen liuotuksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, paine 1 atm, ilmansyöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, S2O3 (alussa) 0,1 mol/L, Cu (alussa) 0,25 mg/L.

Samankaltaisia tuloksia on saanut myös M. G., Aylmore [11] tutkimuksissaan. Tutkimuksessaan hän toteaa, että ammoniakki-konsentraation kasvattaminen lisää jonkin verran kullan liukenemisnopeutta. Lisäksi hän toteaa, että matalimmilla ammoniakki-konsentraatiolla kaikkea kultaa ei saada liukenemaan [11]. Tästä voimme todeta, että ammoniakki konsentraation pitää olla riittävän suuri, jotta liuoksen pH= \approx 10 ja mahdollisimman paljon kultaa saadaan liukenemaan.

10 TIOSULFAATTIKONSENTRAATION VAIKUTUS KULTARIKASTEEN LIUKENEMISNOPEUTEEN

Tiosulfaattikonsentraation vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen tutkittiin kahdella eri reaktioliuoksen alkukonsentraatiolla 0,1 mol/L ja 0,2 mol/L. Kuvassa 11. on esitetty liuotuskokeiden tulokset. Kuvasta 11. voimme havaita, että tiosulfaat-

tikonsentraation kasvattaminen arvosta 0,1 mol/L arvoon 0,2 mol/L nopeuttaa kullan liukenemistä rikasteesta. Lopulliseen kullan konversioon tiosulfaattikonsentraatiolla ei näyttäisi kokeiden perusteella olevan vaikutusta. Tiosulfaattikonsentraatiolla 0,1 mol/L kullan konversio oli 84,05 % ja tiosulfaattikonsentraatiolla 0,2 mol/L kullan konversio oli 84,37 % 6 tunnin liuotuksen jälkeen.



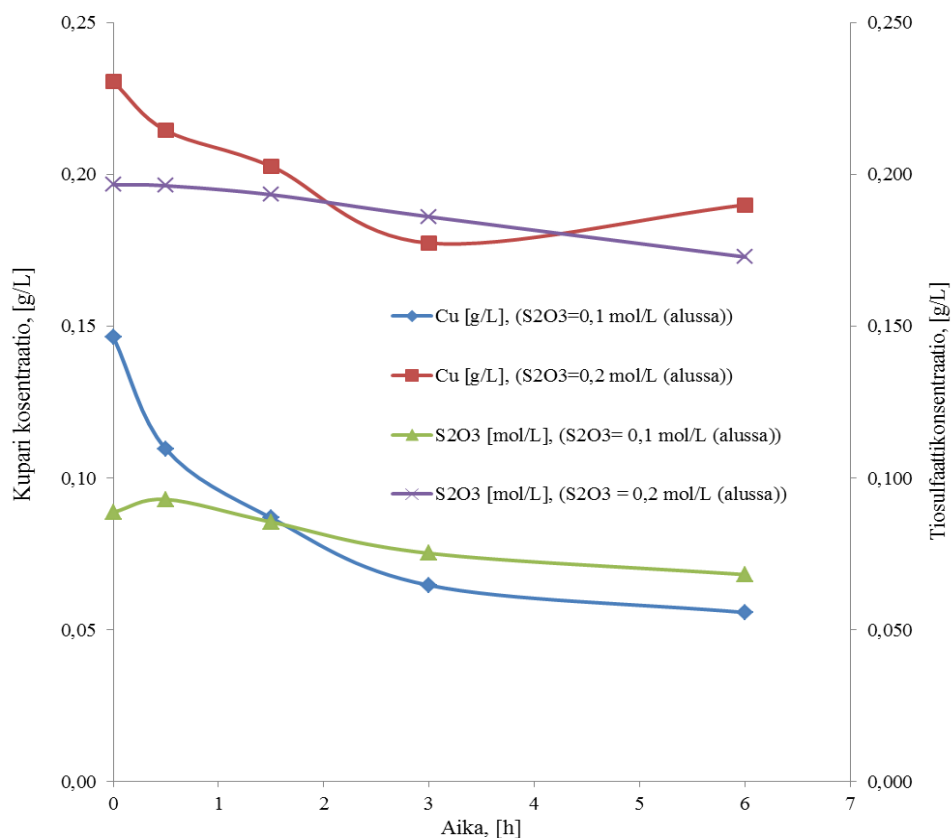
Kuva 11. Tiosulfaattikonsentraation vaikutus kullankonversioon hapetetun kultarikasteen liuotuksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, paine 1 atm, ilmansyöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, NH₃ (alussa) 0,2 mol/L, Cu (alussa) 0,25 mg/L, pH 10±0,1.

Navarro *et. al.* [10] ovat tutkineet tiosulfaatti-konsentraation vaikutusta kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Tiosulfaatti-konsentraation arvot vaihtelivat välillä 0,1-0,7 mol/L, kupari(II)ioneja lisättiin liuokseen 3,2 g/L ja pH liuotuskokeiden aikana oli 10±0,1. Kullan liukeneminen parani, kun tiosulfaattikonsentraatiota kasvatettiin arvoon 0,3 mol/L asti. Tämän jälkeen tiosulfaattikonsentraation kasvattamisella ei ollut vaikutusta kullan liukenemiseen [10].

Myös Abbruzzese *et. al.* [8] ovat tutkineet tiosulfaatti-konsentraation vaikutusta kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa välillä 0,125-2 mol/L. Ammoniakki (4 mol/L) ja CuSO₄ (0,1 mol/L) konsentraatiot pidettiin vakiona liuotuskokeissa. Parhaiten kullan liukeneminen tapahtui suurimmalla tiosulfaattikonsentraatiolla,

jolloin kullan konversio oli n. 70 %. Alhaisemmilla tiosulfaattikonsentraatiolla kullan konversio oli huomattavasti matalampi. Esimerkiksi pienimmällä tiosulfaattikonsentraatiolla kullan konversio oli vain n. 20 %. [9] Edellä mainitut tutkimukset ja liuotus kokeissa saadut tulokset ovat samankaltaisia.

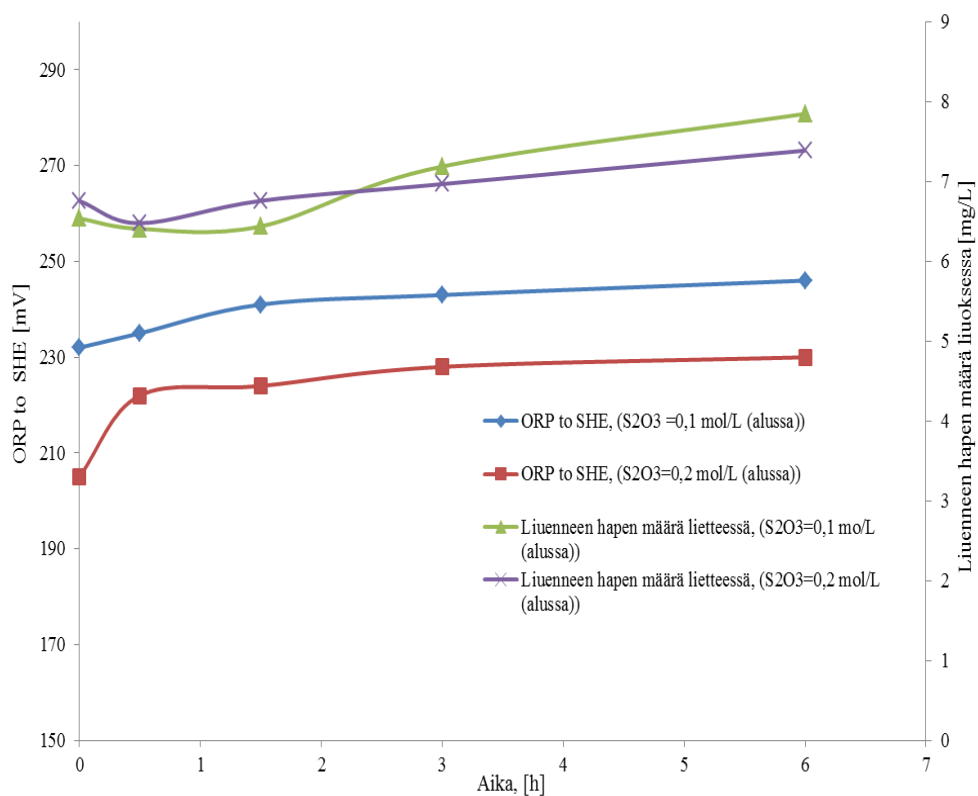
Työssä suoritettujen liuotuskokeiden perusteella optimaalinen tiosulfaattikonsentraatio olisi 0,1 mol/L. Suuremmalla tiosulfaattikonsentraatiolla kemikaalikulutus kasvaa, mikä lisää kustannuksia, jos liuotus aiottaisiin toteuttaa teollisessa mittakaavassa. Xia [9] toteaa tutkimuksessaan, että yleisesti sopiva tiosulfaattikonsentraatio on 0,1-0,3 mol/L välillä. Optimaalinen tiosulfaattikonsentraatio kannattaa Xia:n [9] mukaan määrittää jokaiselle eri malmille erikseen kokeellisesti. Tiosulfaattikonsentraatiota kasvatettaessa myös erilaisten sivureaktioiden, kuten tiosulfaatin hapettuminen erilaisiksi polytionaateiksi nopeus kasvaa [9].



Kuva 12. Kupari- ja tiosulfaatti konsentraatiot liuoksessa hapetetun kultarikasteen liuotuksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, paine 1 atm, ilman syöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, NH₃ (alussa) 0,2 mol/L, Cu (alussa) 0,25 mg/L, pH 10±0,1.

Kuvasta 12. voimme havaita, että tiosulfaattikonsentraation kasvattaminen arvosta 0,1 mol/L arvoon 0,2 mol/L vähentää kupari-ionien saostumista. Myöskään tiosulfaatin hajoaminen ei näyttäisi kuvan 12. mukaan lisääntyvän tiosulfaattikonsentraation kasvattamisen myötä. Vaikuttaisi siis siltä, että tiosulfaattikonsentraation kasvattaminen ei merkittävästi lisää epäsuotuisien reaktioiden nopeutta.

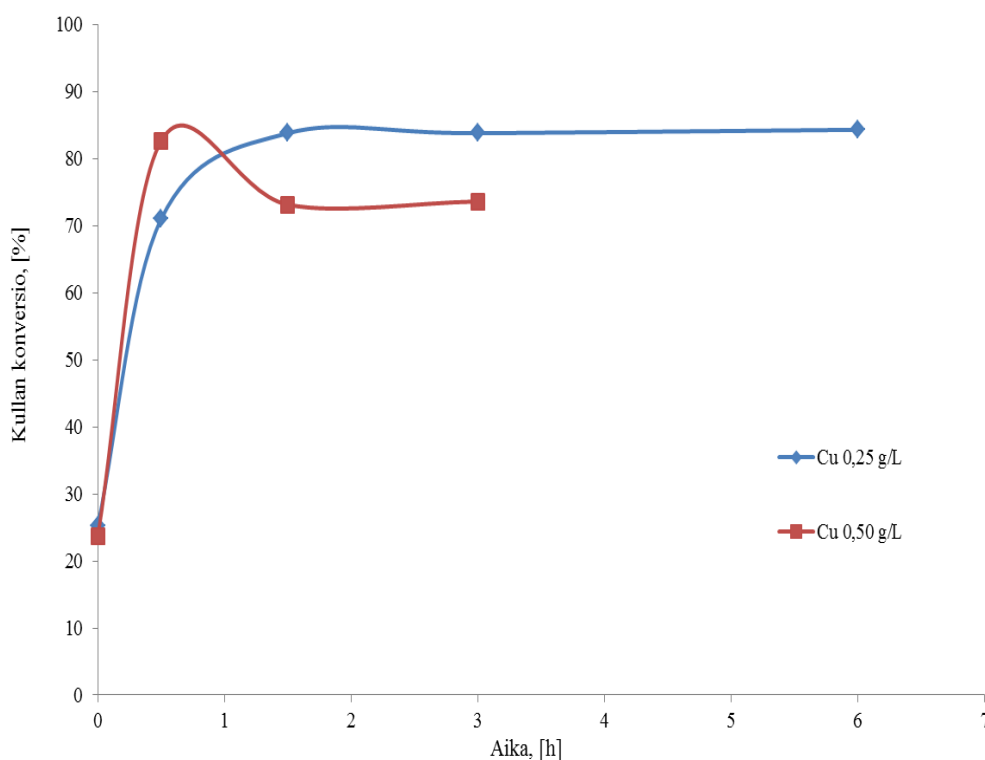
Kuvasta 13. voimme havaita, että hapetus-pelkitys potentiaalın arvo on huomattavasti matalampi suuremmalla tiosulfaattikonsentraatiolla. Tämä tukee myös oletusta siitä, että epäsuotuisien reaktioiden nopeus laskisi, kun tiosulfaatti konsentraatiota kasvatetaan. Liuotuskokeissa 1. ja 2. (Kuva 10.) hapetus-pelkistys potentiaalın arvo nousi, kun ammoniakki konsentraatiota kasvatettiin, jolloin myös epäsuotuisien reaktioiden nopeus kasvoi.



Kuva 13. Hapetus-pelkistyspotentiaalın kehitys sekä liuonneen hapen määrä liuoksessa hapetetun kultarikasteen liuotuksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, paine 1 atm, ilmansyöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, NH₃ (alusssa) 0,2 mol/L, Cu (alusssa) 0,25 mg/L, pH 10±0,1.

11 KUPARI KONSENTRAATION VAIKUTUS KULTARIKASTEEN LIUKENEMISNOPEUTEEN

Kuparikonsentraation vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen tutkittiin kahdella eri reaktioliuoksen alkukonsentraatiolla 0,25 g/L ja 0,50 g/L. Kuvassa 12. on esitetty liuotuskokeiden tulokset. Kuvasta 12. voimme havaita, että kuparikonsentraation kasvattaminen arvosta 0,25 g/L arvoon 0,50 g/L laskee kullankonversiota arvosta 84,37 % (6 h) arvoon 73,67 % (3 h).

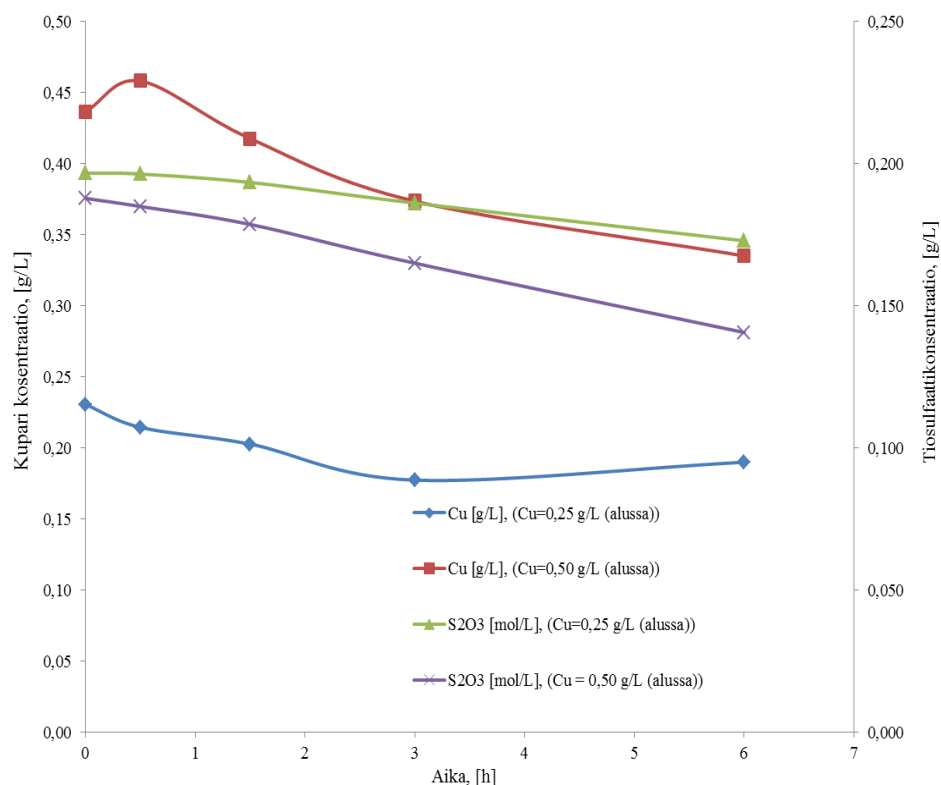


Kuva 14. Kuparikonsentraation vaikutus kullankonversioon hapetetun kultarikasteen liuoksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, lietteenkokonais tilavuus 850 mL, paine 1 atm, ilmansyöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, NH₃ (alusssa) 0,2 mol/L, S₂O₃ (alusssa) 0,2 mol/L, pH=10±0,1

Työssä suoritettujen kokeiden perusteella kuparikonsentraation kasvattaminen arvosta 0,25 g/L arvoon 0,50 g/L ei siis paranna kullanliukenemistä hapetetusta rikasteesta. Kulta saostuu ensimmäisen 0,5 h jälkeen suuremmalla kuparikonsentraatiolla. Liian suuri kupari-ionien määrä liuoksessa saattaa hapettaa myös tiosulfaatti-ioneja. Tämä johtaa merkittävän kemikaalikulutuksen kasvuun [9].

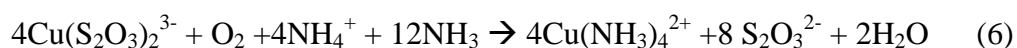
Kuvasta 15. voimme havaita että, suuremmalla kupari konsentraatiolla kupari-ionien saostuminen pois liuoksesta tapahtuu huomattavasti nopeammin kuin pienemmällä kupari konsentraatiolla. Kupari-ionien saostuminen näyttäisi alkavan saamaan aikaan kun kullan

takaisin saostuminen. Suuremmalla kupari konsentraatiolla myös tiosulfaatin kulutus oli liuotus kokeissa huomattavasti suurempaa kuin pienemmällä kupari konsentraatiolla



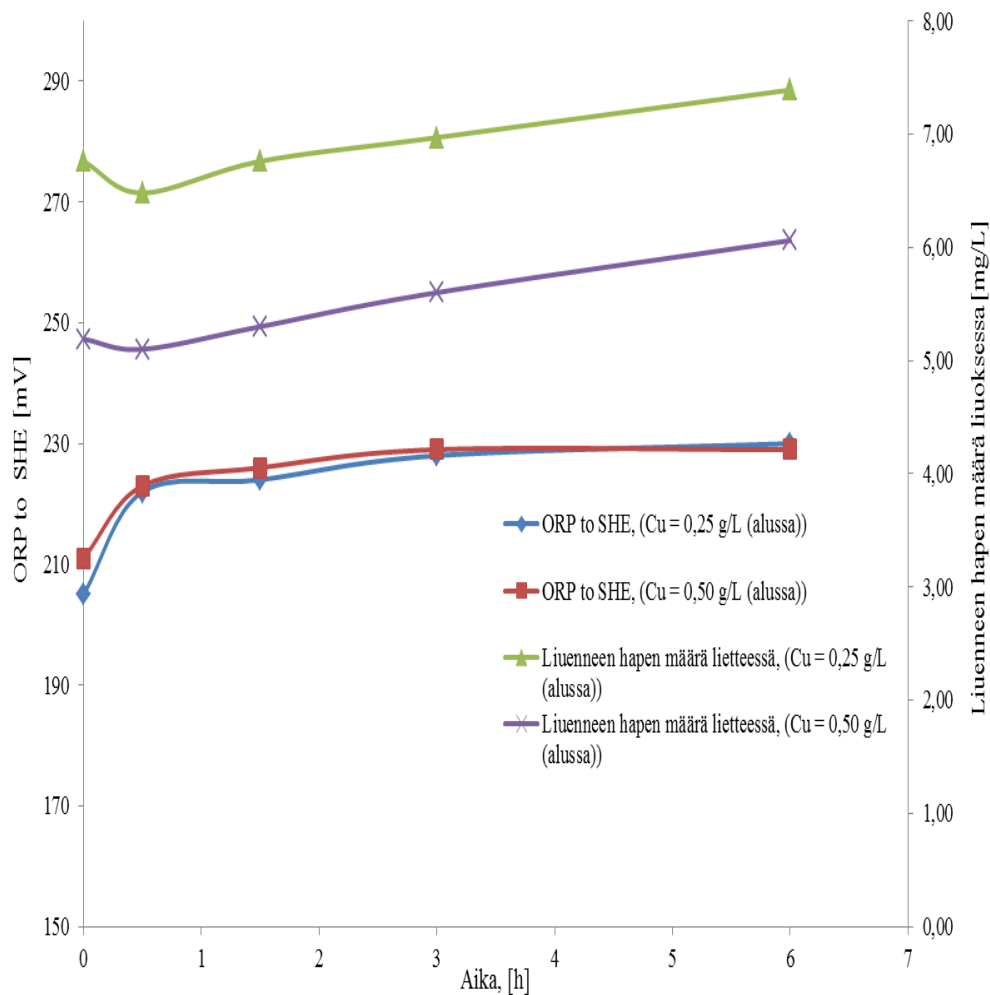
Kuva 15. Kuparikonsentraation vaikutus kullankonversioon hapetetun kultarikasteen liuotuksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, lietteenkokonais tilavuus 850 mL, paine 1 atm, ilmansyöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, NH₃ (alussa) 0,2 mol/L, S₂O₃ (alussa) 0,2 mol/L, pH=10±0,1

Kuvasta 16. voimme havaita, että kupari konsentraation kasvattamisella ei ole juurikaan vaikutusta hapetus-pelkistys potentiaalin. Kupari konsentraation kasvattamisella on kuitenkin vaikutusta liuokseen liuenneen hapen määrää. Hapetta kuuluu kupari-tiosulfaattikompleksien hapetuksessa kupariammiiniksi ja tiosulfaatti-ioneiksi reaktion (6) mukaisesti [6]



Voidaan siis olettaa, että suuremmalla kuparikonsentraatiolla kupari-tiosulfaattikomplekseja muodostuu enemmän, jolloin niiden hapettumistakin tapahtuu enemmän. Jos kuparitiosulfaatin hapettuminen lisääntyy, niin se oletettavasti lisää myös kullan liukenemistä, koska hapettumisreaktiosta vapautuu kupariammiinia ja tiosulfaatti-ioneja. Liuotuskokeissa saatujen tulosten perusteella kui-

tenkin kuparikonsentraation kasvattaminen laskee kultatiosulfaattikompleksien stabiiliutta, joka johtaa kullan liukenemisen heikkenemiseen.



Kuva 16. Hapetus-pelkistyspotentiaalin kehitys sekä liuenneen hapen määrä lietteessä hape tetun kultarikasteen liuotuksessa. Sekoitusnopeus 700 rpm, kiintoainepitoisuus 30 m-%, lietteenkonaistilavuus 850 mL, paine 1 atm, ilmansyöttö reaktoriin 0,2 L/min (NTP), lämpötila 30 °C, NH₃ (alussa) 0,2 mol/L, S₂O₃ (alussa) 0,2 mol/L, pH=10±0,1

12 YHTEENVETO

Työssä käsitellään liuoksen koostumuksen merkitystä kullan ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Työssä tutkittiin ammoniakki-, tiosulfaatti-, ja kuparikonsentraatioiden vaikutusta kullanliukenemisnopeuteen rikasteesta. Kulta liuotettiin hapetetusta rikasteesta.

Ammoniakkikonsentraation vaikutusta kullanliukenemisnopeuteen tutkittiin kahdella eri reaktioliuoksen alkukonsentraatiolla 0,1 mol/L ja 0,2 mol/L. Ammoniakki konsentraation kasvattaminen arvosta 0,1 mol/L arvoon 0,2 mol/L paransi kullan lopullista konversiota arvosta 75,18 % arvoon 84,05 %. Liuotuskokeiden perusteella optimaalinen ammoniakkikonsentraation on 0,2 mol/L, joka stabiloi liuokseni pH:n noin arvoon 10.

Tiosulfaattikonsentraation vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen tutkittiin kahdella eri reaktioliuoksen alkukonsentraatiolla 0,1 mol/L ja 0,2 mol/L. Tiosulfaattikonsentraatiolla ei kokeiden perusteella näyttäisi olevan vaikutusta kullan lopulliseen konversioon. Tiosulfaattikonsentraation kasvattaminen kuitenkin nopeuttaa kullan liukenemistä. Esimerkiksi tiosulfaattikonsentraatiolla 0,1 mol/L 80 % kullan konversion saavuttaminen kesti noin 4,5 tuntia, kun taas tiosulfaattikonsentraatiolla 0,2 mol/L 80 % kullan konversio saavutettiin yhdessä tunnissa. Pienemmällä tiosulfaattikonsentraatiolla kemikaalikulutus laskisi, mikä voisi tehdä liuotuksesta taloudellisesti kannattavamman joissain tapauksissa.

Kuparikonsentraation vaikutusta kullanliukenemisnopeuteen tutkittiin kahdella eri reaktioliuoksen alkukonsentraatiolla 0,25 g/L ja 0,50 g/L. Kuparikonsentraation kasvattaminen arvosta 0,25 g/L arvoon 0,50 g/L laskee kullankonversiota arvosta 84,37 % arvoon 73,67 %. Toisin sanoen kuparikonsentraation kasvattamisella oli negatiivinen vaikutus kullan liukenemiseen.

LÄHDELUETTELO

1. Marsden, J., House, I., *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis Horwood limited, 1992, s.34-43, 45-92, 259-294, 309-351, 379-402.
2. Gold cyanidation, MacArthur-Forrest process
http://www.absoluteastronomy.com/topics/Gold_cyanidation [viitattu 30.01.2012]
3. Ullmanns` s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Elvers B., Hawkins S., Ravenscroft M., Schulz G., vol A12: Gold Gold Alloys and Gold Compounds, VCH, Weinheim, 1989, p. 499-533.
4. Aylmore, M.,G., Muir, D.,M., Thiosulfate leaching of gold- a review, *Minerals engineering*, Vol. **14** (2001), 2, 135-174.
5. Grosse, A., C., Dicinocki, G., W., Shaw, M., J., Haddad, P., R., Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review), *Hydrometallurgy*, **69**(2003), 1-21
6. O`Malley, G., P., Recovery of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulps with Anion Exchange Resins, Ph.D. dissertation, Murdoch University, Perth, Western Australia, 2002, s 2-33.
7. ICIS, <http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>, [viitattu 17.3.2012]
8. Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Veglio, F., Ubaldini, S., Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, **39** (1995), 265-276.
9. Chen Xia, Associated Sulfide Minerals in Thiosulfate Leaching of Gold: Problems and Solutions, The Degree of Doctor of Philosophy, Queens` s University, Kingston, Ontario, Canada, 2008, s 12, 69-73.
10. Navarro, P., Vargas, C., Villarroel, A., Alguacil, T.J., On the use of ammoniacal/ammonium thiosulphate for gold extraction from a concentrate, *Hydrometallurgy*, **65** (2002), s. 37-42, 95-212
11. Aylmore, M.G., Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulphate leaching, *Minerals Engineering*, **Vol. 14**, No 6, s. 615-637, (2001).
12. Bard, A.J., Inzelt, G., Scholz, F., *Electrochemical dictionary*, Springer, 2008, s. 465-557, 565-590,

13. Dreisinger, D., Molleman, E., The treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching, *Hydrometallurgy*, **66**(2002), s 1-21
14. Labtium Oy:n www-sivut: www.labtium.fi [viitattu 9.5.2013]