



**Aalto-yliopisto**  
Kemian tekniikan  
korkeakoulu

**Kemian tekniikan korkeakoulu**  
**Materiaalitekniikan koulutusohjelma**

**Emmi Oona Johanna Heinänen**

**KULLAN LIUKENEMISNOPEUS TIOSULFAATTILIUOKSISSA**

**(Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 18.11.2016.)**

**Valvoja**

**Professori Mari Lundström**

**Ohjaaja**

**Diplomi-insinööri Heini Elomaa**

---

<b>Tekijä</b> Emmi Heinänen		
<b>Työn nimi</b> Kullan liukenemisnopeus tiosulfaattiliuoksissa		
<b>Laitos</b> Materiaalitekniikka		
<b>Professuuri</b> Hydrometallurgia ja korrosio	<b>Professuurikoodi</b> MT-85	
<b>Työn valvoja</b> Professori Mari Lundström		
<b>Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t)</b> DI Heini Elomaa		
<b>Päivämäärä</b> 18.11.2016	<b>Sivumäärä</b> 102	<b>Kieli</b> Suomi

---

### Tiivistelmä

Nykyisin yleisin teollisuudessa käytettävä kullan hydrometallurginen erotusmenetelmä on syanidiliuotus, jossa syanidia käytetään kompleksoivana ligandina. Syanidin haitallisuuden ja ehtyvien luonnonvarojen sekä kierrätysmateriaalien lisääntyneen käytön vuoksi vaihtoehtoisten menetelmien kehittäminen on ensiarvoisen tärkeää. Vaihtoehtoisia menetelmiä ovat esimerkiksi tiosulfaatti-, tiourea-, kuningasvesi-, halidi- ja glysiinipohjaiset liuotusmenetelmät.

Vaihtoehtomenetelmien ongelmana pidetään esimerkiksi liuotuksen monimutkaisuutta, suurta liuottimen kulutusta ja liuotuksen hitautta syanidiliuotukseen verrattuna. Vaihtoehtoisia liuotusmenetelmiä on kehitettävä, jotta ne voisivat korvata syanidin käytön teollisuudessa.

Tämän diplomityön tavoitteena oli tarkastella kullan liukenemisnopeutta vaihtoehtomenetelmistä tiosulfaatti-, tiourea-, kuningasvesi-, halidi- ja glysiiniliuottimiin. Kokeellisessa osassa tutkittiin kullan liukenemistä tiosulfaattimenetelmällä. Liukenemiskinetiikkaa tutkittiin mittaamalla lineaarista polarisaatiovastusta pyörivällä elektrodilla (RDE) ja panosliuotuskokeilla.

Panosliuotuskokeissa 4 tunnin liuotuksessa kullan saanto jäi alle 1 % kaikissa tutkituissa olosuhteissa. RDE-mittausten perusteella paras kullan liukenemisnopeus oli  $69,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ , kun liuotin sisälsi tiosulfaattia  $0,1 \text{ mol/l}$ , kuparia  $0,015 \text{ mol/l}$  ja lämpötila oli  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  sekä kultaelektrodin pyörimisnopeus  $2500 \text{ rpm}$ . Aktivaatioenergin arvoksi laskettiin  $14,9\text{-}25,1 \text{ kJ/mol}$  eri kokeissa, mikä viittaa siihen että kullan liukenemistä tiosulfaattiliuotuksessa rajoittaa aineensiirto kullan pinnalle.

---

**Avainsanat** hydrometallurgia, kulta, tiosulfaatti, RDE, panosliuotus

---

---

**Author** Emmi Heinänen

---

**Title of thesis** The rate of dissolution of gold in thiosulfate leaching

---

**Department** Materials Science and Engineering

---

**Professorship** Hydrometallurgy and corrosion

**Code of professorship** MT-85

---

**Thesis supervisor** Professor Mari Lundström

---

**Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s)** M. Sc. Heini Elomaa

---

**Date** 18.11.2016

**Number of pages**

**Language** Finnish

102

---

### Abstract

Nowadays, the most used hydrometallurgical method in the industry for leaching gold is cyanidation, which uses cyanide as complexing ligand for gold. Due to the harmfulness of cyanide with decreasing resources of gold and increased utilization of recycled materials, improvement of new leaching methods can be considered essential. Thiosulfate, thiourea, aqua regia, halides and glycine are examples of alternative solvents for gold leaching.

Compared to cyanide leaching, alternative methods are more complicated, more complex and slower. In addition, consumption of solvent in alternative leaching methods can be higher. Alternative methods have to be improved before applying them in industrial processes and replacing cyanidation.

The aim of this Master's Thesis was to investigate the dissolution rates in different solvents including thiosulfate, thiourea, aqua regia, halides and glycine by literature review. In the experimental part gold dissolution in thiosulfate solutions was investigated. The dissolution kinetics of gold was investigated by batch leaching and measuring linear polarization resistance with Rotating Disc Electrode (RDE).

In batch leaching tests gold recoveries after 4 hours were less than 1% in all of the studied conditions. Based on RDE measurement the best dissolution rate  $69.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$  was achieved in conditions where the thiosulfate concentration was 0.1 mol/l and cupric ion concentration was 0.015 mol/l. Calculated activation energies were 14.9-25.1 kJ/mol which indicates that the reaction is controlled by mass transfer to the surface of the gold.

---

**Keywords** hydrometallurgy, gold, thiosulfate, RDE, batch leaching

---

# Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	1
2	Kulta .....	2
3	Syanidiliuotus .....	4
4	Tiosulfaattiliuotus .....	13
5	Tiourealiuotus.....	29
6	Kuningasvesiliuotus .....	39
7	Halidiliuotus .....	42
7.1	Kloridi .....	43
7.2	Bromidi .....	48
7.3	Jodidi .....	49
8	Glysiiniliuotus .....	54
	Kokeellinen osuus .....	61
9	Menetelmät ja laitteistot .....	61
9.1	Kullan saannon määrittäminen liuosanalyyysiin (atomiabsorptiospektrometria) perustuen ..	61
9.2	Redox-potentiaali ja aktivaatioenergia .....	61
9.3	Liukemisnopeus .....	63
9.4	Liuokset.....	64
9.5	Liuotuskokeiden koejärjestely .....	65
9.6	Liukemisnopeuden määrittäminen LPR-mittauksista.....	67
10	Tulokset.....	70
10.1	Liuotuskokeiden tulokset.....	70
10.1.1	Lämpötilan vaikutus .....	71
10.1.2	Tiosulfaatin konsentraation vaikutus .....	72
10.1.3	Kuparin konsentraation vaikutus .....	74
10.2	LPR-mittaukset RDE-menetelmällä .....	76
10.2.1	Lämpötilan vaikutus .....	76
10.2.2	Tiosulfaatin pitoisuuden vaikutus .....	79
10.2.3	Kuparin konsentraation vaikutus .....	82
10.2.4	Redox-potentiaali ja pH RDE-mittauksissa .....	84
10.3	Liukemisnopeuden määrittäminen LPR-mittauksista.....	86
10.4	Kullan liukemisen aktivaatioenergia .....	88
11	Tulosten tarkastelu .....	90
11.1	Liuotuskokeet .....	90
11.2	RDE-mittaukset .....	91
11.2.1	Kullan liukemisnopeus .....	92
11.2.2	Aktivaatioenergia.....	93
12	Johtopäätökset.....	94
13	Lähteet .....	97

# 1 Johdanto

Syanidiliuotus on ollut vallitseva kullan liuotusmenetelmä jo yli vuosisadan ajan (Jeffrey, 2001). Nykyään ollaan tietoisia syanidin ympäristöhaitoista, joten yhdessä syanidin kallistumisen ja ehtyvien kultavarantojen kanssa on tultu tilanteeseen, jossa vaihtoehtoiset hydrometallurgiset rikastusmenetelmät ovat herättäneet laajaa kiinnostusta.

Syanidivapaata kullan liuotusta, klorinaatiota, käytettiin vallitsevana kullan liuotusteknologiana 1800-luvulla ja uusia korvaavia liuotusmenetelmiä on tutkittu jo vuosikymmenten ajan. Vaihtoehtoisiksi liuottimiksi on ehdotettu esimerkiksi tiosulfaattia ja tioureaa. Ongelmia vaihtoehtoisissa menetelmissä tuottavat esimerkiksi liuotuksen monimutkaisuus, suuri liuottimen kulutus, taloudellisuus ja liuotuksen hitaus syanidiliuotukseen verrattuna. Edellä mainitut seikat vaikuttavat siihen, voidaanko vaihtoehtoisia menetelmiä edes harkita kullan teolliseen liuotukseen ja saadaanko kultaa tuotettua vaihtoehtoisin menetelmin helposti, nopeasti ja taloudellisesti.

Diplomityössä tutustutaan ensin syanidiliuotukseen ja kullan liukenemisnopeuteen vaikuttaviin tekijöihin syanidiliuotuksessa. Tämän jälkeen vertaillaan erilaisia vaihtoehtoisia menetelmiä: tiosulfaatti-, tiourea-, kuningasvesi-, halidi- ja glysiiniliuotusta ja kullan liukenemisnopeutta näissä liuoksissa.

Vaihtoehtoisilla menetelmistä tiosulfaattiliuotuksen kinetiikkaa tutkittiin kokeellisesti hyödyntämällä pyörivällä elektrodilla (RDE) sähkökemiallisesti mitattuja reaktionopeuksia. Lisäksi puhdasta kultaa liuotettiin liuotuskokeissa erilaisiin tiosulfaattiliuottimiin. Sekä sähkökemiallisissa mittauksissa että liuotuskokeissa pyrittiin selvittämään kullan liukenemisen optimaaliset olosuhteet muuttamalla liuoksen lämpötilaa sekä liuottimen konsentraatiota. Diplomityön tavoitteena oli tutkia kullan liukenemiskinetiikkaa tiosulfaattiliuoksissa ja verrata saatuja tuloksia kirjallisuustuloksiin.

## 2 Kulta

Kulta on alkuaine ja arvokas jalometalli. Tällä hetkellä kullan hinta on noin 1300 USD/oz (Pörssi, 2016). Kultaa käytetään monissa eri kohteissa aina elektroniikasta koruihin kullan moninaisten ominaisuuksien ansiosta.

Maan kuoressa kultaa arvioidaan olevan keskimäärin noin 0,005 g/t. Kulta on jalometallina reagoimaton normaaliolosuhteissa, joten luonnossa kullan yhdisteet kuten oksidit, silikaatit, karbonaatit, sulfaatit tai sulfidit ovat harvinaisia. (Marsden ja House, 2006) Kulta esiintyykin luonnossa erilaisissa mineraaleissa, joista tyypillisin mineraali on puhdas kulta. Merkittävimmät kultamineraalit on esitetty taulukossa 1 (Bulatovic. 2010).

Taulukko 1. Merkittävimmät kultamineraalit. Mukailten Bulatovic (2010).

Ryhmä	Mineraali	Kemiallinen kaava	Epäpuhtaudet
Puhdas kulta ja seokset	Puhdas kulta	Au	0 - 15 % Ag
	Hopeapitoinen kulta	Au/Ag	15 - 50 % Ag
	(elektrum)		
	Cuproauride*	Au/Cu	5 - 10 % Cu
	Amalgaami	Hg/Au	10 - 34 % Au
	Bismuthauride*	Au/Bi	2 - 4 % Bi
Telluridit	Kalaveriitti	AuTe <sub>3</sub>	
	Sylvaniitti	(Au,Ag)Te <sub>2</sub>	
	Petsiitti	(Au,Ag)Te	
	Magyazite*	Au(Pb,Sb,Fe) (S,Te <sub>11</sub> )	Epästabiili
	Krenneriitti	AuTe <sub>2</sub> (Pt,Pl)	
Kulta yhdessä platina-ryhmän metallien kanssa	Platinum gold*	AuPt	Enintään 10 % Pt
	Rhodite*	AuRh	30 - 40 % Rh
	Rhodian Gold*	AuRh	5 - 11 % Rh
	Aurosmiride*	Au, Ir, Os	5 % Os + 5 - 7 % Ir

\* Ei vakiintunutta suomennosta

Bulatovicin (2010) mukaan kultamineraalit voidaan jakaa kolmeen ryhmään: puhdas kulta ja seokset, telluridit sekä kulta yhdessä platinaryhmän metallien kanssa. Marsden ja House (2006) mainitsevat kolmen ryhmän lisäksi muitakin ryhmiä. Esimerkiksi kultaa löytyy sulfidisista malmeista kuten arsenopyriitistä ja pyriitistä lukkiutuneena sulfidimineraalin sisään.

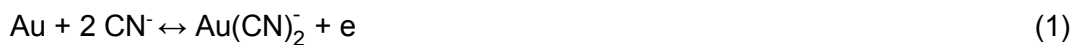
Kultamineraalit eroavat toisistaan koostumuksensa ja kultapitoisuutensa lisäksi myös sen suhteen, kuinka helposti kulta on erotettavissa muusta aineksesta. Refraktorimalmeiksi kutsutaan malmeja, joista kultaa ei pystytä erottamaan suoraan liuottamalla, vaan tarvitaan esikäsitteilyä kullan vapauttamiseksi. Esikäsitteilynä voidaan käyttää esimerkiksi pasutusta, paineliuotusta ja biohapetusta. (Alp, ym. 2014) Vastaavasti helposti käsiteltäväksi (free-milling) malmiksi kutsutaan malmeja, joista 95 % kullasta saadaan erotettua syanidikäsittelyllä, kun partikkeleista 80 % on pienempiä kuin 75 µm. (Marsden ja House, 2006)

Kultavarantojen väheneminen on johtanut siihen, että yhä huonolaatuisempia raaka-aineita hyödynnetään kullan valmistuksessa. Lisäksi kierrätysmateriaalia kuten elektroniikkaromua uusiokäytetään. Muutos vaatii uusien liuotusmenetelmien kehitystä ja optimointia. Nykyisin syanidiliuotus on johtava liuotustapa kultamalmeille ja -rikasteille, mutta syanidin ympäristöriskien tiedostaminen ja esimerkiksi vesistöihin kohdistuneet ympäristökatastrofit (esim. Rögglä 2000; Henderson, 1995) ovat vauhdittaneet uusien menetelmien kehitystä.

### 3 Syanidiliuotus

Syanidiliuotus on ollut vallitseva kullan liuotusmenetelmä jo yli vuosisadan ajan (Jeffrey, 2001). Syanidi on hiilen ja typen muodostama anioni (CN<sup>-</sup>). Syanidin kanssa veteen liukenevia suoloja muodostavat esimerkiksi natrium (NaCN), kalium (KCN) ja kalsium (Ca(CN)<sub>2</sub>). Kaikki edellä mainitut suolat ovat käytössä teollisissa kullan syanidiliuotusprosesseissa. (Marsden ja House 2006)

Kulta hapettuu emäksisissä vesiliuoksissa joko hapetusasteelle +I tai +III. Hapetusasteelle +I hapettunut kulta muodostaa syanidin kanssa kompleksin reaktioyhtälön (1) mukaisesti (Wadsworth ym. 2000). Vastaavasti hapetusasteelle +III hapettunut kultaioni muodostaa syanidin kanssa reaktioyhtälön (2) mukaisen kompleksin. Hapettuneista kultaioneista Au(I)-ioni on kuitenkin stabiilimpi vesiliuoksissa aina potentiaaliin 0,5 V (vs. SHE) asti. (Marsden ja House 2006) Lisäksi Johnson (2015) luokittelee kompleksin Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (kulta hapetusasteella +I) olevan vahva (stabiili) kompleksi vesiliuoksissa.



Kulta hapetetaan liuotusreaktoriin syötettävällä hapella. Marsdenin ja Housen (2006) mukaan katodisesta osareaktiosta on käyty kiistelyä ja katodisia osa-reaktioita voi olla useampikin, mutta kullan liukenemisen stoikiometrian tutkimisella on päästy tulokseen, jonka perusteella katodisista reaktioista pääreaktio olisi reaktioyhtälön (3) mukainen eli happimolekyylin happiatomit pelkistyvät hapetusasteelle -I ja muodostavat vedyn kanssa vetyperoksidia. Toisaalta reaktioyhtälön 4 mukainen reaktio voi myös tapahtua, mutta tällöin tarvitaan suuri yli potentiaali ja reaktio on hyvin hidas. (Marsden ja House, 2006)



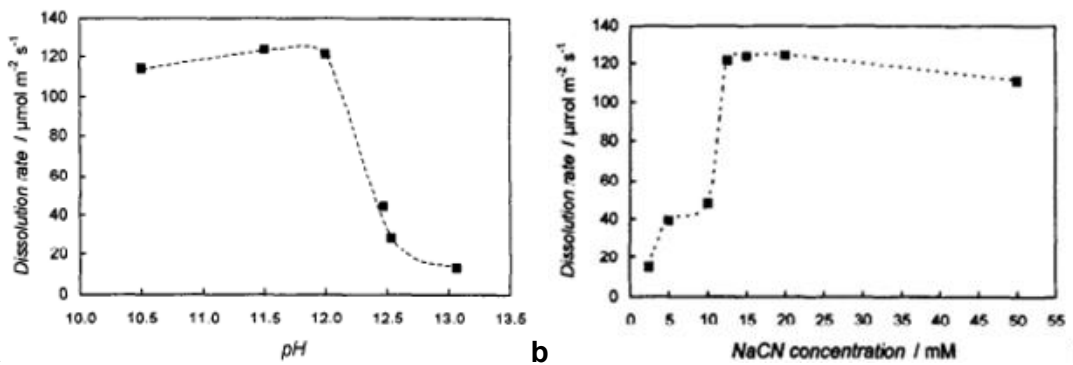


Syntyvän vetyperoksidin vaikutuksesta kullan liuotukseen on risteäviä tutkimustuloksia. Vetyperoksidi on voimakas hapetin, jonka pitäisi edistää vielä entisestään kullan liukenemistä. Vetyperoksidi ei välttämättä kuitenkaan paranna kullan liukenemistä. Marsdenin ja Housen (2006) mukaan tähän on kaksi syytä: ensinnäkin kullan pinnalle muodostuu oksidinen kaksoiskerros, joka Senanayaken (2005) mukaan muodostuu kullan oksidista. Toisaalta vetyperoksidi muodostaa veteen liunneen hapen kanssa vettä. Kuitenkin esimerkiksi Guzman ym. (1999b) tutkimuksissa vetyperoksidin rooli kullan liuotuksessa on nähty ensisijaisena. Yannopouloksen (1990) mukaan suuri määrä vetyperoksidia inhiboi syanidia, koska syanidi ja vetyperoksidi voivat reagoida keskenään muodostaen syanaatti-ionin ( $\text{CNO}^-$ ), joka ei osallistu kullan liukenemisprosessiin.

Marsdenin ja Housen (2006) mukaan kullan liukenemisnopeuteen syanidiliuoksissa vaikuttavat syanidin ja hapen konsentraatiot, lämpötila, pH, reaktiopinta-ala, sekoituksen voimakkuus (kuohunta), aineensiirto sekä liuottimen ja kullan puhtaus. Senanayaken (2005) mukaan kullan liukenemisnopeutta rajoittava tekijä puhtaassa syanidiliuoksessa on kullan pinnalla tapahtuva kemiallinen reaktio kullan, syanidin ja hapen välillä siirtymätilan  $(\text{Au}\cdot\text{H}_2\text{O})_2\cdot(\text{CN}^-)_{2-3}\cdot(\text{O}_2)$  kautta.

Kultaa on liuotettu syanidilla jo vuosikymmenten ajan, joten liukenemisnopeutta on tutkittu paljon erilaisissa koeolosuhteissa. Esimerkiksi Guzman ym. (1999a) tutkivat syanidiliuotukseen vaikuttavia tekijöitä. Kokeissa käytettiin elektrolyysipuhdasta (999,5/1000) kultaa, josta valmistettiin sulattamalla kultapinnoitettuja kappaleita, joiden pinnalla oli kultaa vähintään 50  $\mu\text{m}$  kerros ja kappaleiden pinta-ala oli noin 0,3  $\text{cm}^2$ . Liuotuskokeet tehtiin 500 millilitran reaktioastiassa.

Kuvassa 1 on esitetty Guzmanin (1999a) ym. saamia tuloksia kullan liukenemisnopeuden riippuvuudesta vallitseviin koeolosuhteisiin. Kun liuottimena käytettiin 0,02 M natriumsyanidia, 25 °C lämpötilassa hapen osapaineen ollessa 0,21 atm ja pyöritysnopeuden 400 rpm, havaittiin kuvan 1(a) mukaisesti, että pH:n muuttaminen emäksiseen suuntaan nopeuttaa kullan liukenemistä aina, kunnes pH on 12, jonka jälkeen kullan liukenemisnopeus hidastuu.

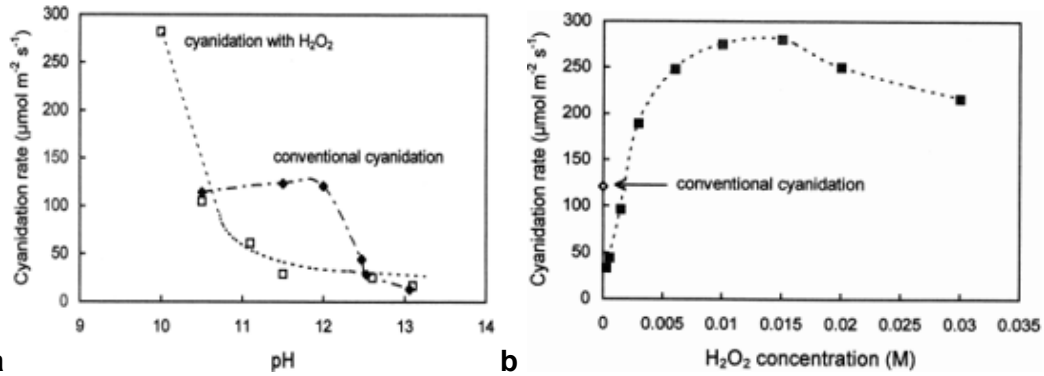


Kuva 1. a) Puhtaan kullan (999,5/1000) liukenemisnopeuden riippuvuus syanidiliuotimen pH:sta, kun natriumsyanidin konsentraatio oli 0,02 mol/l, lämpötila 25 °C, hapen osapaine 0,21 atm ja elektrodin pyörimisnopeus 400 rpm. Kuva 1 b) Puhtaan kullan (999,5/1000) liukenemisnopeuden riippuvuus natriumsyanidin konsentraatiosta, kun pH on 11,5, hapen osapaine 0,21 atm, elektrodin pyörimisnopeus 40 rpm ja lämpötila 25 °C. (Guzman ym. 1999a)

Guzman ym. (1999a) tutkivat myös natriumsyanidin pitoisuuden vaikutusta kullan liukenemiseen, ja tästä saadut tulokset on esitetty kuvassa 1(b). Kokeissa pH pidettiin vakiona (11,5) ja hapen osapaine oli 0,21 atm, sekoitusnopeus 400 rpm ja lämpötila 25 °C. Havaittiin, että kullan liukeneminen oli nopeinta natriumsyanidin konsentraation ollessa välillä 10-20 mmol/l. Pienemmillä (<10 mmol/l) syanidikonsentraatioilla kullan liukenemisnopeus oli huomattavasti hitaampaa, ja natriumsyanidikonsentraation ylittäessä 20 mmol/l kullan liukenemisnopeus lähti laskuun.

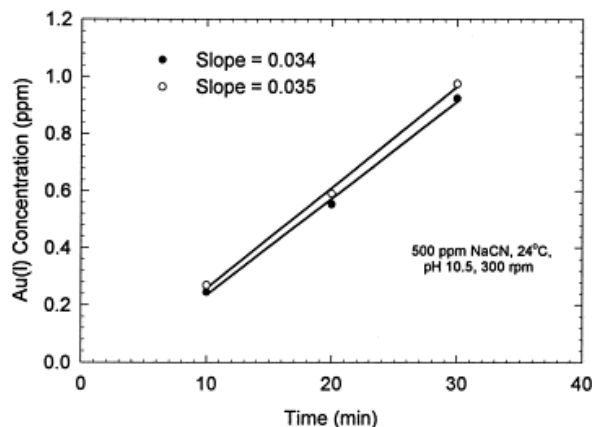
Guzman ym. (1999b) ovat tutkineet myös vetyperoksidin vaikutusta syanidiliuotukseen ja vertailleet syanidiliuotuksen ja vetyperoksidi-syanidiliuotuksen kullan liukenemisen kinetiikkaa. Saadut tulokset on esitetty kuvassa 2(a). Kuvaajan mukaan olosuhteista riippuen kullan liukenemisnopeutta voidaan kasvattaa vetyperoksidin avulla. Tällöin pH:n oltava suhteellisen matala (n. 10). Muut parametrit kokeessa olivat sekoitusnopeus 400 rpm, lämpötila 25 °C ja normaali-ilmanpaine. Liuotin, jossa oli vetyperoksidiä, sisälsi 0,01 mol/l NaCN ja 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Toinen liuos sisälsi 0,02 mol/l NaCN.

Normaalin syanidiliuotuksen ja vetyperoksidi-syanidiliuotuksen vertailun lisäksi Guzman ym. (1999b) tutkivat vetyperoksidin konsentraation vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen. Kokeissa saadut tulokset on esitetty kuvassa 2(b). Liuos sisälsi 0,01 mol/l NaCN, pH oli 10, sekoitusnopeus 400 rpm ja kokeet tehtiin normaali-ilmanpaineessa. Korkein kullan liukenemisnopeus (n. 280  $\mu\text{mol/m}^2\text{s}$ ) saavutettiin vetyperoksidin konsentraation ollessa n. 0,015 mol/l.



**a** Vetyperoksidin vaikutus puhtaan kullan liuotusnopeuteen syanidiliuotuksessa (cyanidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pH:n muuttuessa verrattuna syanidiliuokseen ilman vetyperoksidia (conventional cyanidation). Molemmilla liuksilla liuotuslämpötilä  $25^\circ\text{C}$ , elektrodin pyörimisnopeus 400 rpm ja normaali-ilmanpaine. Liuos, jossa oli vetyperoksidia sisälsi 0,01 M NaCN ja 0,01 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Liuos ilman vetyperoksidia sisälsi 0,02 M NaCN. Kuva 2 b) Vetyperoksidin konsentraation vaikutus kullan liukenemisnopeuteen syanidiliuotuksessa, kun käytetyn natriumsyanidin konsentraatio oli 0,01 M, pH 10, elektrodin pyörimisnopeus 400 rpm normaali-ilmanpaineessa. (Guzma ym. 1999b)

Wadsworth ym. (2000) tutkivat myös puhtaan kullan syanidiliuotuksen kinetiikkaa. Kultaelektrodi (valmistaja EG&G) oli 99,99 % puhdasta. Elektrodin pinta-ala oli  $1,54 \text{ cm}^2$  ja se asetettiin 3 dl syanidiliuosta (250 - 1000 ppm), jonka pH oli 10,5 ja lämpötilä  $25^\circ\text{C}$ . Syanidiliuos oli kyllästetty ilmalla ja liuokseen oli lisätty hyvin pieni määrä NMI-aktivaattoria, jonka tarkoituksena oli estää kullan passivoitumista. (Wadsworth ym. 2000) Kuvassa 3 on esitetty liuenneen kullan konsentraation riippuvuus liuotusajasta Wadsworthin ym. (2000) saamien tulosten perusteella. Liuenneen kullan konsentraatio kasvaa kuvan mukaisesti lineaarisesti ajan funktiona hetken 10 min jälkeen.

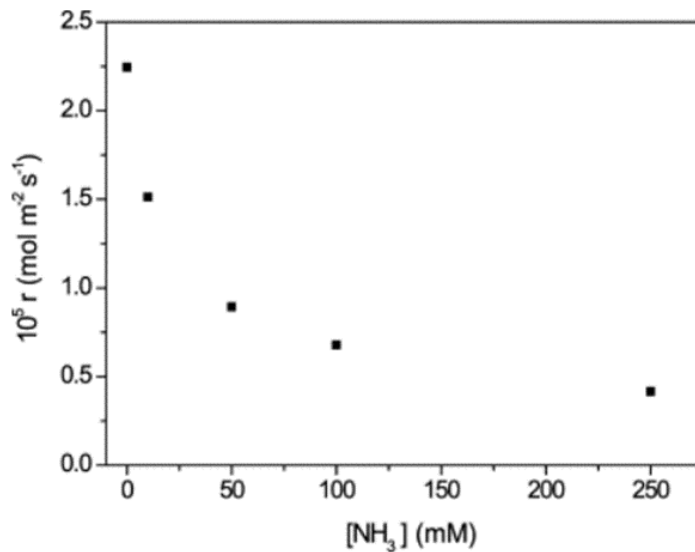


Kuva 3. Puhtaan kullan (99,99 %) liukenemisen riippuvuus ajasta, kun liuottimena käytettiin 500 ppm NaCN-liuosta, jonka pH oli 10,5 ja lämpötilä  $25^\circ\text{C}$  sekä elektrodin pyörimisnopeus 300 rpm. (Wadsworth ym. 2000)

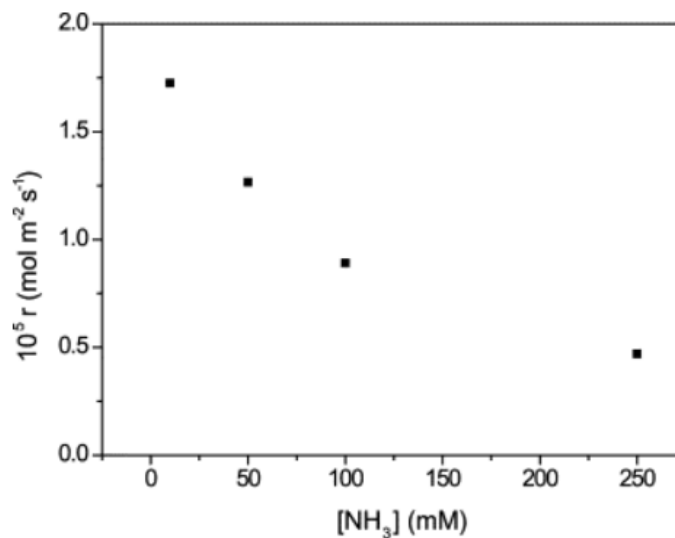
Jeffrey ym. (2002) tutkivat kullan syanidiliuotuksen reaktiokinetiikkaa. Tutkimusmenetelmänä käytettiin Rotating Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (REQCM) -tekniikkaa. Kultaelektrodi oli valmistettu itse saostamalla kvartsielektrodin pinnalle (virrantiheys  $25 \text{ A/m}^2$ ) kultaa liuoksesta, joka sisälsi  $0,02 \text{ mol/l}$  kaliumdisyanoauraattia,  $0,23 \text{ mol/l}$  kaliumsyanidia,  $0,086 \text{ mol/l}$  kaliumkarbonaattia ja  $0,5 \text{ mmol/l}$  hopeanitraattia. Elektrodin pintaan tuli siis noin 5 % hopeaa, minkä tarkoitus oli tehdä kokeesta enemmän teollista prosessia vastaava (mimicked-prosessi).

Kuvassa 4 on esitetty, kuinka kullan liukenemisnopeus riippuu liuoksen ammoniakkikonsentraatiosta (Jeffrey ym. 2002). Syanidiliuotin sisälsi  $1 \text{ mmol/l}$  syanidia, ja pH oli säädetty arvoon 10,5 ammoniumsulfaatin lisäyksellä. Sekoitusnopeus  $300 \text{ rpm}$  ja lämpötila  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kuvassa 5 esitetään kullan liukenemisnopeuden riippuvuus liuoksen ammoniakkikonsentraatiosta, kun liuokseen on lisätty  $2 \text{ mmol/l}$  kupari(I)-ioneja kuparisyanidin ( $\text{CuCN}$ ) muodossa. Kuvassa 5 liuoksen syanidikonsentraatio on  $8 \text{ mmol/l}$  eikä liuoksen pH:ta ole säädetty. (Jeffrey ym. 2002)

Vertailtaessa kuvia 4 ja 5 keskenään, nähdään yhteinen trendi, jonka perusteella ammoniakkin lisäys hidastaa kullan liukenemistä molemmissa tapauksissa. Kuitenkin syanidiliuotuksessa ilman kuparia ammoniakkilisäys vaikutti reaktionopeuteen enemmän. Kuparin arveltiin monimutkaistavan kullan liukenemisestä (Jeffrey ym. 2002). Tämä johtuu siitä, että kupari voi muodostaa syanidin kanssa komplekseja  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  ja  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ , jolloin vapaan syanidin määrä liuoksessa vähenee. Kun vapaata syanidia ei ole liuoksessa,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ -kompleksi pystyy liuottamaan kuitenkin kultaa. Toisaalta kupari voi toimia hapettimena, sillä se voi pelkistyä hapetusasteelle +I. Ammoniakki puolestaan estää kupari(II)-ionin hapettumista kupari(II)-ioniksi.



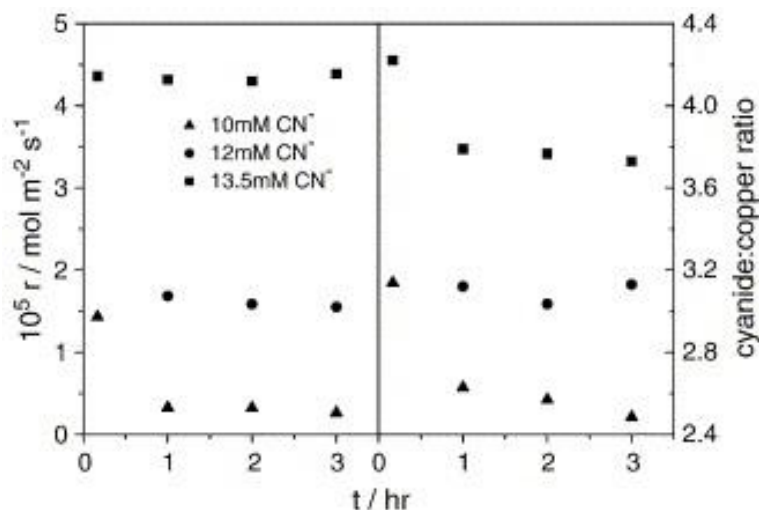
Kuva 4. Kultaelektrodin kullan liukenemisnopeuden riippuvuus ammoniakkin konsentraatiosta, kun liuotin sisälsi 1 mmol/l syanidia ja pH oli säädetty olemaan 10,5 ammoniumsulfaatin lisäyksellä. Sekoitusnopeus 300 rpm ja lämpötila 20 °C (Jeffrey ym. 2002)



Kuva 5. Kultaelektrodin kullan liukenemisnopeuden riippuvuus ammoniakkin konsentraatiosta, kun liuotin sisälsi 8 mmol/l syanidia ja 2 mmol/l kupari(II)-ioneja. Sekoitusnopeus 300 rpm ja lämpötila 20 °C. (Jeffrey ym. 2002)

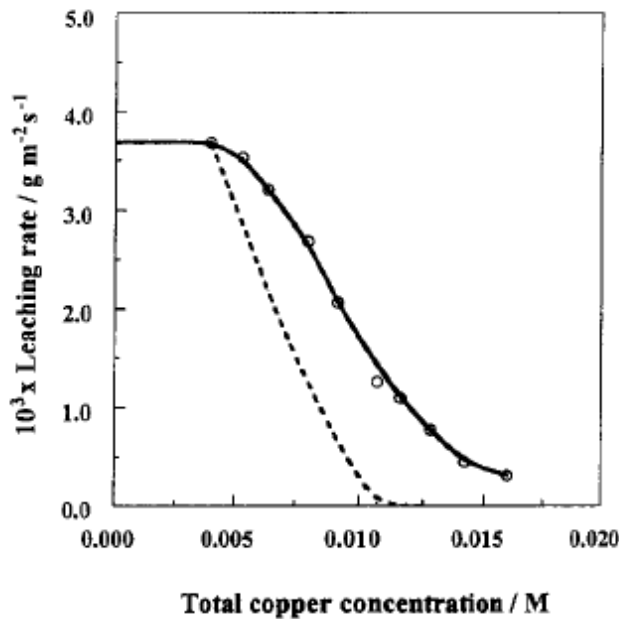
Kuparin ja syanidin välisen suhteen vaikutusta kullan syanidiliuotuksessa tutkivat myös Dai ja Jeffrey (2006). Kokeissa käytettiin sekä pyörivää elektrodia että kemiallista liuotusmenetelmää. Kultaelektrodi valmistettiin samalla tavalla kuin Jeffrey ym. (2002) kokeissa. Sekä liuotuskokeissa että sähkökemiallisissa mittauksissa käytettiin kierrosnopeutta 300 rpm ja lämpötila oli 20 °C. Sähkökemiallisissa mittauksissa pyörivällä elektrodilla vastaelektrodina käytettiin platinalankaa, ja potentiostaatti oli malliltaan PAR273. Kokeissa potentiaal

muutosnopeus oli  $1 \text{ mV s}^{-1}$ ). Saadut tulokset on esitetty kuvassa 6. Tulosten perusteella syanidin konsentraation lisäys lisää vapaan syanidin määrää, jolloin kullan liukenemisnopeus paranee. Kupari oli lisätty liuokseen hapetusasteella +I (2 mmol/l  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), jolloin Jeffrey ym. (2002) mukaan se ei voi toimia hapettimena liuoksessa vaan muodostaa komplekseja syanidin kanssa.



Kuva 6. Kuvaajan vasemmalla puolella kullan liukenemisnopeuden riippuvuus eri syanidikonsentraatioista liuotuskokeissa. Elektrodin kierrosnopeus 300 rpm ja lämpötila  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Liuokseen lisätty 2 mmol/l  $\text{Cu}_2\text{O}$ :a. (Dai ja Jeffrey, 2006)

Kuparin roolia kullan syanidiliuotuksessa ovat tutkineet myös Zheng ym. (1995). Kokeissa käytettiin quartz crystal microbalance (QCM) -menetelmää ja pyörivää levyelektrodiä (RDE). Kulta saostettiin sähkökemiallisesti levyksi platinaelektrodin pinnalle. Kuparin vaikutus kullan liukenemisnopeuteen kokeissa on esitetty kuvassa 7. Kuvassa katkoviivalla on merkitty laskennallinen liukenemisnopeus ja jatkuva viiva kuvaavat kokeissa saatuja tuloksia. Kuvan 6 perusteella kuparin lisäys hidastaa kullan liukenemistä, mutta ei vaikuta kullan liukenemiseen yhtä radikaalisti kuin laskennallinen arvio antaisi olettaa. Zheng ym. (1995) perustelevat ilmiötä Jeffrey ym. (2002) tavoin sillä, että kuparin lisäys tekee kullan liuotuksesta monimutkaisempaa. Zheng ym. (1995) kuitenkin lisäävät, että  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ -kompleksin läsnäolo vaikuttaa hapen kykyyn hapettaa kultaa.



Kuva 7. Kullan liukenemisnopeuden riippuvuus kuparin pitoisuudesta syanidiliuotuksessa (katkoviiva laskettu liukenemisnopeus ja jatkuva viiva kokeellinen liukenemisnopeus). Syanidin konsentraatio 0,032 mol/l, liuos kyllästetty hapella. Liuoksen pH on 10,5 ja lämpötila 25 °C. Elektroodin pyörimisnopeus oli 300 rpm. (Zheng ym. 1995)

Kullan liukenemisnopeudesta syanidiliuotuksessa on paljon tutkimustuloksia. Taulukkoon 2 on kerätty edellä kuvattujen tutkimuksien parametreja ja kullan liukenemisnopeuksia syanidiliuotuksessa. Liukenemisnopeudet vaihtelevat eri tutkimuksissa ja ovat välillä 18-280  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ . Taulukon 2 perusteella on hankalaa tehdä johtopäätöksiä liukenemisnopeuteen vaikuttavista tekijöistä, sillä samankaltaisissa olosuhteissa on saatu erilaisia tuloksia.

Taulukko 2. Kullan liukenemisnopeuksia syanidiliuotuksessa.

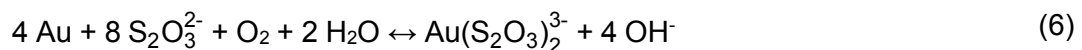
Näyte	Liukenemis- nopeus	pH	Syanidi	Happipuhallus	Lämpötila	Erityishuomioita	Lähde
Kullalla pinnoitettu platinaelektrodi	44 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$		0,0135 mol/l		20 °C	Hapettimena 2 mmol/l $\text{Cu}_2\text{O}$	Dai ja Jeffery (2006)
Kullalla pinnoitettu platinaelektrodi	$3,7 \times 10^{-3}$ g/ $\text{m}^2\text{s}$ (18,8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ )	10,5	0,032 mol/l	kyllästetty ilmalla	25 °C		Zheng ym. (1995)
Kullalla pinnoitettu kvartsielektrodi (5 m-% hopeaa)	22 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	10,5	0,001 mol/l		20 °C		Jeffrey ym. (2002)
elektrolyysi- puhdas kulta (999,5/1000)	280 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	n. 10,2	0,001 mol/l	normaali- ilmanpaine	25 °C	0,015 mol/l vetyperoksidia	Guzman ym. (1999)
elektrolyysi- puhdas kulta (999,5/1000)	120 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	12	0,02 mol/l	osapaine 0,21 atm	25 °C		Guzman ym. (1999)



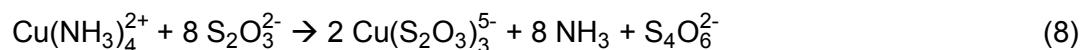
## 4 Tiosulfaattiliuotus

Tiosulfaattiliuotuksen soveltuvuutta kullan liuotukseen on tutkittu paljon. Se on itseasiassa ainoa teollinen prosessi, jota syanidin lisäksi sovelletaan teollisessa mittakaavassa kultamalmeille nykyään. (Dai ym. 2013) Kullan tiosulfaatti-ammoniakki-liuotusta pidetään haasteellisena useista samanaikaisesti liuottimessa esiintyvistä redox-pareista johtuen. Lisäksi liuoksen luonteen ja emäksisyyden vuoksi vain harvat hapettimet soveltuvat kullan hapettamiseen. (Abbruzzese ym. 1995)

Kulta liukenee emäksiseen tiosulfaattiliuokseen ja muodostaa Au(I)-kompleksin tiosulfaatin kanssa reaktioyhtälön (5) mukaisesti. Hapettimena emäksisessä tiosulfaattiliuoksessa on happi reaktioyhtälön (6) mukaisesti.

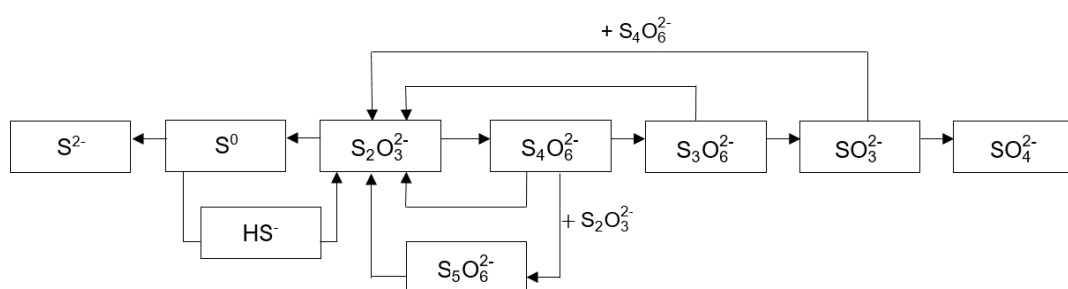


Kuitenkin, kuten Abbruzzese ym. (1995) mainitsivat, tiosulfaattiliuotin on hyvin kompleksinen ja pelkän hapen vaikutuksesta kullan hapettuminen olisi hyvin hidasta. Kupari nopeuttaa reaktiota katalyytin tavoin. Kun kupari on emäksisessä ammoniakki-liuoksessa, muodostuu stabiili kompleksi reaktioyhtälön (7) mukaisesti. Toisaalta, kupari voi muodostaa kompleksin myös tiosulfaatin kanssa reaktioyhtälön (8) mukaisesti (Breuer ja Jeffrey, 2000).



Kulta-ammoniakki-kompleksin lisäksi myös kulta(I)tiosulfaattikompleksi on stabiili emäksisissä olosuhteissa. Tyypillisesti kullan liuotus toteutetaan pH-alueella 9-11, mikä vaikuttaa hapettimen valintaan. Esimerkiksi Fe(III)-ionia ei voida käyttää hapettimena, sillä ioni on stabiili liuoksissa, joissa pH on alle 8. (Marsden ja House 2006) Pourbaix-diagrammin perusteella rauta saostuu emäksisissä liuoksissa, jolloin raudan kyky toimia hapettimena estyy.

Kullan tiosulfaattiliuotuksen tekee haasteelliseksi myös se, että tiosulfaatti voi hapettua ja pelkistyä muiksi rikkiyhdisteiksi, jotka eivät kykene liuottamaan kultaa tiosulfaatin tavoin. Melashvili ym. (2015) mukaan rikki-ioni voi esiintyä hapetusluvulla -II - +VI kuvan 8 mukaisesti. Lisäksi Fengin ja van Deventerin, (2007) mukaan tiosulfaatin hapettuminen ja pelkistyminen riippuu olosuhteista. Kuvan 8 mukaisesti hapettuneet ja pelkistyneet rikkiyhdisteet voivat reagoida uudelleen ja muodostaa tiosulfaattia. Esimerkiksi sulfiitti ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) ja tetrionaatti ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) voivat reagoida keskenään ja muodostaa tiosulfaattia.



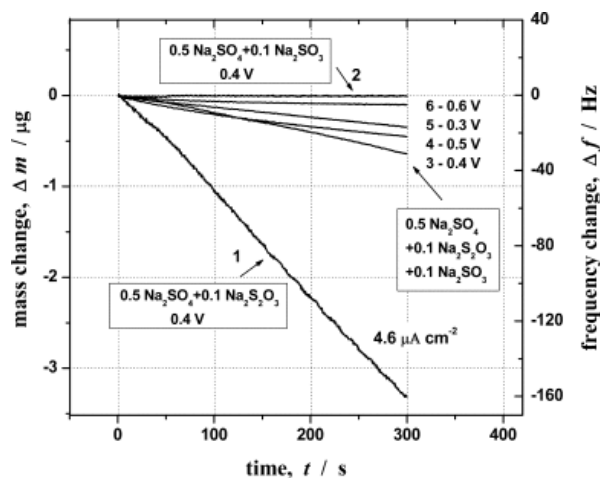
Kuva 8. Tiosulfaatin hapettuminen ja pelkistyminen muiksi rikkiyhdisteiksi, mukailten Melashvili ym., (2015) ja Feng ja van Deventer, (2007).

Tarkkaa kullan liukenemisen mekanismia tiosulfaattiliuotuksissa ei kuitenkaan tunneta täysin. Esimerkiksi kupari-ionin rooli liuotuksessa on vielä epäselvää, sen tiedetään toimivan hapettimena, mutta myös sakkautuvan helposti. (Marsden ja House 2006) Tiosulfaattiliuotuksessa liuoksen potentiaalilla on myös merkitystä. Zelinsky ja Novgorodtseva, (2013) määrittivät kullan liukenemisnopeuksia eri potentiaaleissa Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) -menetelmällä, kun kokeissa käytettiin liuotinta, jossa oli 0,1 mol/l natriumtiosulfaattia ja 0,3 mol/l natriumasetaattia ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). Tulokset on esitetty taulukossa 3. Heidän mukaansa potentiaalilla ollessa korkeampi kuin 0,8 (vs. SHE), kultaelektrodi passivoituu täysin ja liukenemistä ei tapahdu. Potentiaalilla ollessa välillä 0,1 - 0,5 V (vs. SHE) havaitaan kullan liukenemistä. Taulukon 3 perusteella kullan liukeneminen tiosulfaattiliuoksessa oli nopeinta potentiaalilla arvolla 0,4 V (vs. SHE).

Taulukko 3. Puhtaan kullan (elektrodin halkaisija 0,95 cm<sup>2</sup>) liukenemisnopeus eri potentiaaleilla (SHE) EQCM-menetelmällä mitattuna, kun liuotin sisälsi 0,1 mol/l natriumtiosulfaattia ja 0,3 mol/l natriumasettaattia (CH<sub>3</sub>COONa)(background electrolyte). Mukaillen (Zelinsky ja Novgorodtseva, 2013).

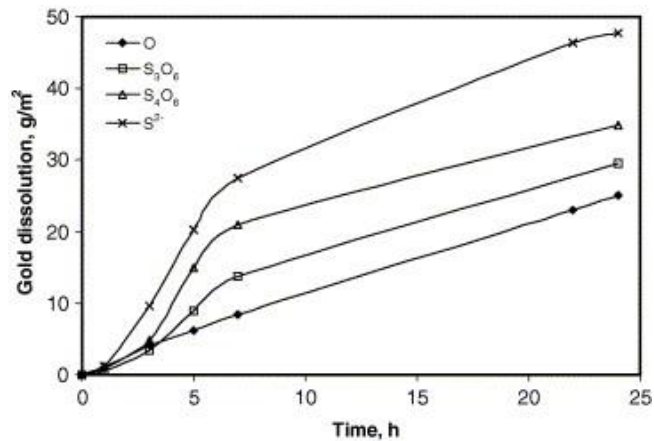
Potentiaali	Kullan liukenemisnopeus		Virran tehokkuus
V	ng/cm <sup>2</sup> s	μA/cm <sup>2</sup>	Q(f)/Q(i), %
0,2	0,75	0,35	40
0,3	8,80	4,3	41
0,4	20,8	9,7	33
0,5	14,7	7,2	10
0,6	14,6	7,2	3,4

Zelinsky (2015) on tutkinut EQCM-menetelmällä potentiaalinvaihtelun vaikutusta kullan liukenemiseen erilaisilla tiosulfaattiliuoksilla. Tutkimuksissa kokeiltiin myös natriumsulfaatin (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ja natriumsulfiitin (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) vaikutusta kullan liukenemiseen. Kuvasta 9 nähdään, että liuos, jossa oli 0,1 mol/l natriumtiosulfaattia ja 0,5 mol/l natriumsulfaattia liuotti kultaa parhaiten. Sen sijaan liuos, jossa oli pelkästään natriumsulfaattia ja natriumsulfiittia ei liuottanut kultaa lähes ollenkaan.



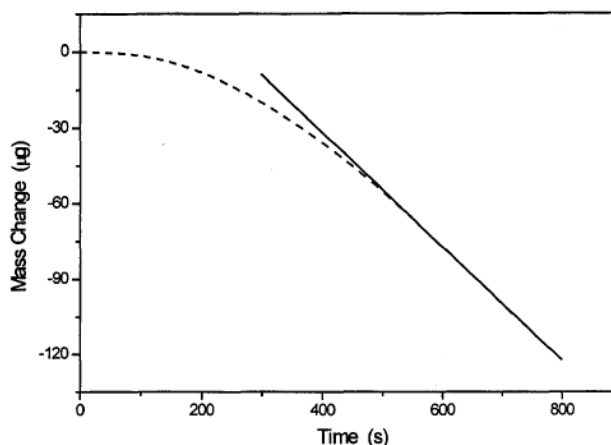
Kuva 9. EQCM-menetelmällä kultaan massan pieneminen ajan funktiona erilaisissa tiosulfaattiliuottimissa. Liuos 1: 0,5 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, liuos 2: 0,5 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ja liuokset 3-6: 0,5 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (Zelinsky, 2015)

Zelinskyn (2015) lisäksi erilaisten rikkiyhdisteiden vaikutusta kullan liukenemiseen ovat tutkineet myös Feng ja van Deventer (2007). Puhtaan kultaan (levyjä, 0,2mm paksuja ja pinta-ala noin 0,20 cm<sup>2</sup> ja 99,99 % puhtaus) liukenemisestä liuotuskokeissa 25 °C:n lämpötilassa ja sekoitusnopeudella 250 rpm saatiin kuvan 10 mukaisia tuloksia. Tulosten mukaan tiosulfaattiliuotusta tehostaa parhaiten sulfidi-ionin lisäys.



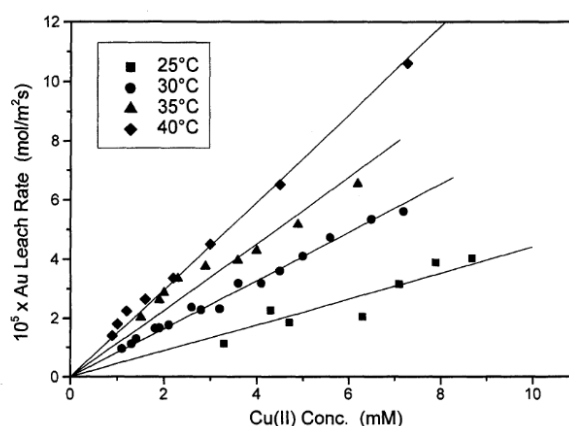
Kuva 10. Puhtaan kullan liukeneminen erilaisiin tiosulfaattiliuoksiin, kun liuottimena käytettiin 0,1 mol/l  $S_2O_3^{2-}$ :a, 0,5 mol/l  $NH_3$ :a, 6 mmol/l Cu(II)-ionia ja 5 mM tiettyä rikkianionia  $S_3O_6$ ,  $S_4O_6$  tai  $S^{2-}$ . Lämpötila oli 25 °C ja sekoitusnopeus 250 rpm. Kuvaajassa on kuvia standardiolosuhteista, jolloin rikkiyhdistettä ei ole lisätty. (Feng ja van Deventer 2007)

Breuer ja Jeffrey (2000) ovat myös tutkineet kullan liukenemistä tiosulfaattiliuoksissa. Kulta saostettiin kvartsielektrodin pinnalle (virrantiheys 25 A/m<sup>2</sup>) liuoksesta, jossa oli myös hopeaioneita, joten elektrodin pinnalla saostui kullan lisäksi 2 m-% hopeaa ja tilanne vastasi paremmin teollisuusolosuhteita. Breuerin ja Jeffrey'n (2000) saamia tuloksia on esitetty kuvassa 11, josta nähdään kullan massanmuutos ajan funktiona, kun kupari-ionikonsentraatio oli 7,2 mmol/l, kuparisulfaatin konsentraatio 10 mmol/l ja ammoniakkin konsentraatio 0,4 mol/l ja natriumsulfaatin konsentraatio 0,1 mol/l. Lämpötila pidettiin kokeissa 30 °C ja sekoitusnopeutena käytettiin 300 rpm.



Kuva 11. Kullan massan muutos ajan funktiona 30 °C:ssa, kun kupari-ionikonsentraatio oli 7,2 mmol/l (kupari(II)). Lisäksi liuoksessa oli 10 mmol/l kuparisulfaattia, 0,4 mol/l ammoniakkia ja 0,1 M natriumtiosulfaattia. (Breuer ja Jeffrey, 2000)

Breuer ja Jeffrey (2000) tutkivat myös eri parametrien vaikutuksia kullan liukenemisnopeuteen. Kuvassa 12 on esitetty kokeessa saadut tulokset kullan liukenemisnopeuden riippuvuudesta liuoksen lämpötilasta. Aluksi liuos sisälsi 10 mmol/l kuparisulfaattia, 0,4 mol/l ammoniakkia ja 0,1 mol/l natriumtiosulfaattia. Koska kuparia kuluu liuotuksen edetessä, selvitettiin Breuerin ja Jeffrey'n (2000) tutkimuksessa vapaan kuparin määrä on kokeen edetessä. Vapaan kuparin määrä on kuvaajassa x-akselilla. Kuvaajasta nähdään, että lämpötilan nosto parantaa kullan liukenemistä ja kullan liukenemisnopeus on aluksi suurempi, kun vapaan kuparin konsentraatio on suurempi.

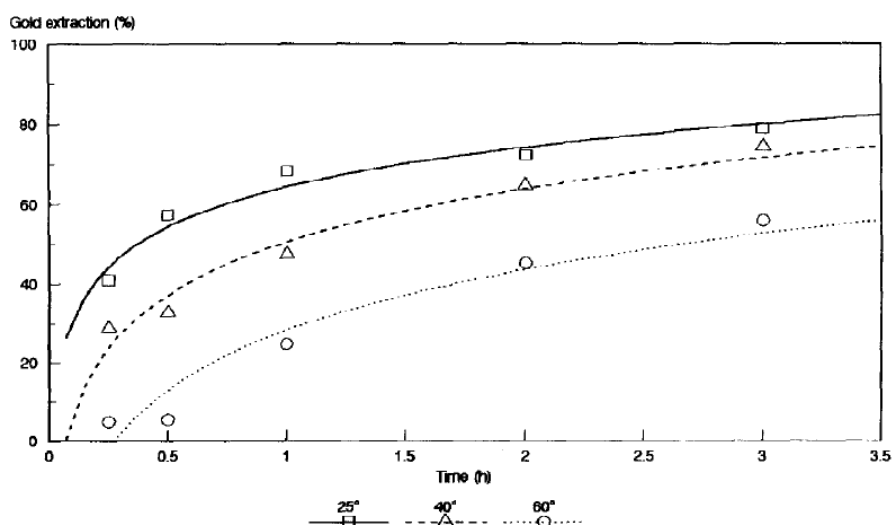


Kuva 12. Puhtaan kullan liukenemisnopeuden riippuvuus eri lämpötiloista. Aluksi liuos sisälsi 10 mmol/l kuparisulfaattia, 0,4 mol/l ammoniakkia ja 0,1 mol/l natriumtiosulfaattia. Liuotuksen edetessä vapaan kuparin määrä kuitenkin väheni. (Breuer ja Jeffrey, 2000)

Myös Abbruzzese ym. (1995) tutkivat tiosulfaattiliuotuksen sopivuutta syanidiliuotuksen korvaajaksi kullan liuotuksessa. Kokeissa käytettiin kultapitoista malmia (gold-bearing ore). Malmin sisältämä kulta hapetettiin hapetusasteelle +I ja hapettimena käytettiin kupari(II)-ionia. Kokeissa liuoksen pH pidettiin välillä 8,5-10,5, joten hapettunut kulta saatiin eristettyä kulta(I)tiosulfaattikompleksina  $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ .

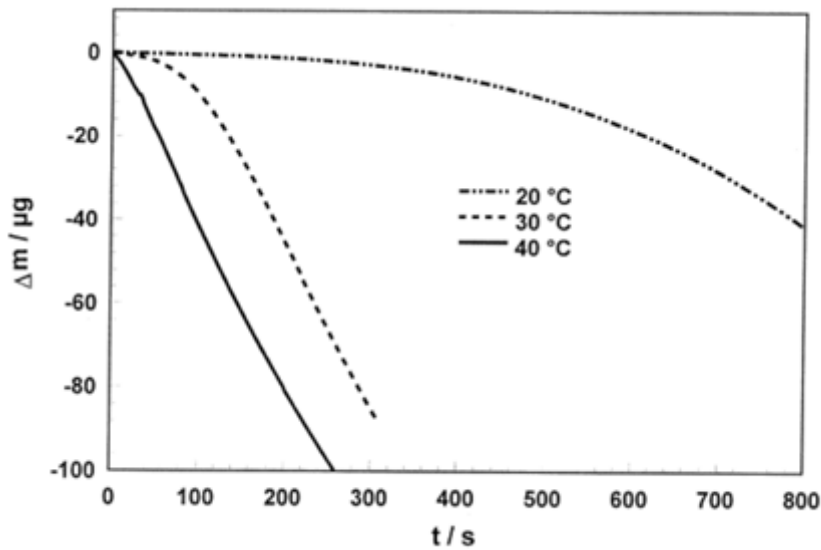
Kokeissa käytettiin kultamalmia, joka oli peräisin Dominikaanisesta tasavallasta (Cretaceous arc terranes). Malminäytteen kultapitoisuus oli 51,6 g/t. Alkuvalmisteluina raekoko säädettiin niin, että esikäsitteilyn aikana 90 % partikkeleista oli kooltaan  $\leq 74 \mu m$ . Liuotuksessa liuokseen saatiin kultaa 2 mg/l - 16,60 mg/l (Abbruzzese ym., 1995)

Liutin valmistettiin liuottamalla kidevedellistä natriumtiosulfaattia  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ionivaihdettuun veteen ja lisäämällä sitten ammoniakkia (30 %). Liuotuskokeet tehtiin 1 litran reaktioastiassa. Liuotuksen ajaksi sekoitusnopeus säädettiin nopeuteen 400 rpm. Kokeissa saadut tulokset on esitetty kuvissa 12, 15 ja 16. Kuvassa 12 on esitetty lämpötilan vaikutus liuotukseen, kun liuos sisälsi 2 mol/l natriumtiosulfaattia ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), 4 mol/l ammoniakkia ja 0,1 mol/l kuparisulfaattia ( $\text{CuSO}_4$ ). Kuvasta 13 nähdään, että lämpötilan nosto laskee kullan saantoa tiosulfaattiliuotuksessa. (Abbruzzese ym. 1995)



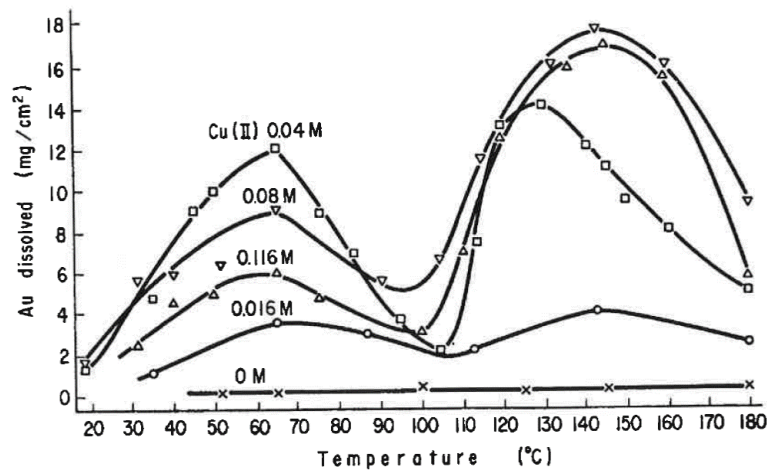
Kuva 13. Malmiperäisen kullan saanto tiosulfaattiliuotuksessa ajan funktiona eri lämpötiloissa, kun liuottimessa oli natriumtiosulfaattia (2 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), ammoniakkia (4 mol/l) ja kuparisulfaattia (0,1 mol/l). (Abbruzzese ym. 1995)

Abbruzzesen ym. (1995) mukaan lämpötilan nosto siis heikentää kullan liukenemista, mutta esimerkiksi Breuerin ja Jeffrey'n (2000) tutkimustulosten mukaan lämpötilan nosto parantaa kullan liukenemista tiosulfaattiliuotuksessa. Myös Jeffrey'n (2001) REQCM-menetelmällä kultapinnoitetun platinaelektrodin kullan liukenemisen tutkimustulosten perusteella (kuva 14) lämpötila parantaa kullan liukenemista. Tutkimustulokset ovat ristiriitaisia, mikä voi johtua osaltaan lämpötilan vaikutuksesta ei pelkästään kullan liukenemiseen, mutta myös reagenssin hajoamiseen.



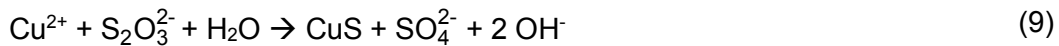
Kuva 14. Platinaelektrodin pinnalle saostetun kullan (sis. n. 5 % hopeaa) liukeneminen ajan funktiona tiosulfaattiliuottimeen eri lämpötiloissa, kun liuotin sisälsi 0,4 mol/l ammoniumtiosulfaattia, 0,44 mol/l ammoniumsulfaattia, 0,84 mol/l natriumhydroksidia ja 0,025 mol/l kuparisulfaattia. Sekoitusnopeus oli 300 rpm ja pH noin 10. (Jeffrey, 2001)

Lämpötila voi siis tutkimustulosten valossa joko parantaa tai heikentää kullan liukenemistä tiosulfaattiliuotuksessa. Toisaalta Abbruzzese ym. (1995) liuottivat malmiperäistä kultaa kun taas Breuerin ja Jeffrey (2000) kokeissa käytettiin puhdasta kultaa. Tozawa ym. (1981) tutkivat puhtaiden kultalevyjen (99,99 %, 14 × 15 mm) tiosulfaattiliuotukseen vaikuttavia tekijöitä. Tiosulfaatin konsentraationa käytettiin 0,25 mol/l ja ammoniakkia oli 1,0 mol/l sekä happipuhallusta 2 kg/cm<sup>2</sup>. Kuvassa 15 on esitetty, kuinka lämpötila ja kupari-ionin konsentraatio vaikuttivat kullan liukenemiseen eri kupari(II)-konsentraatioilla 3 tunnin liuotuksessa (Tozawa ym., 1981). Kuvan perusteella lämpötilan vaikutus kullan liukenemiseen ei ole yksiselitteinen.



Kuva 15. Lämpötilan vaikutus puhtaan kullan liukenemiseen eri Cu(II)-konsentraatioilla happipuhalluksella 2 kg/cm<sup>2</sup>. Tiosulfaatin konsentraatio oli 0,25 mol/l ja ammoniakkin 1,0 mol/l. Sekoitusnopeus oli 200 rpm ja liuotusaika 3 tuntia. (Tozawa ym, 1981)

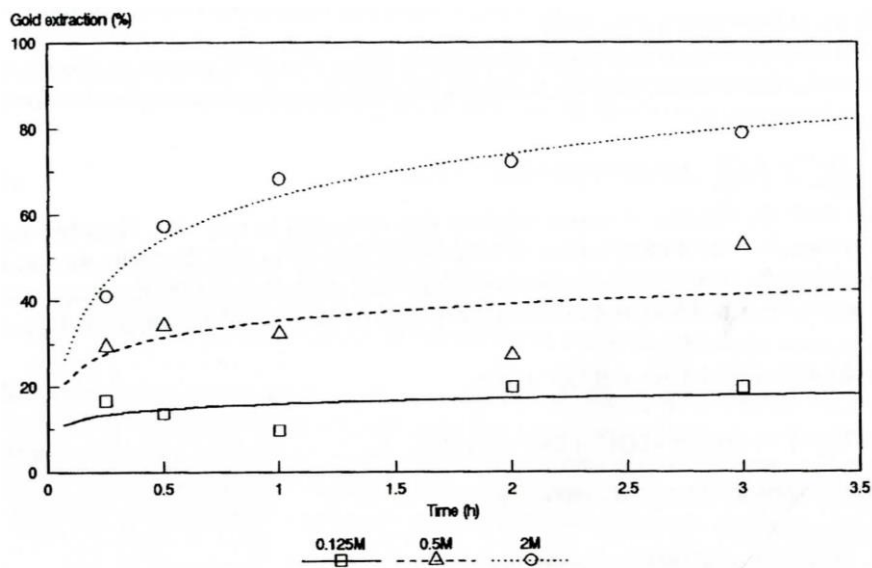
Abbruzzese ym. (1995) arvelivat lämpötilan heikentävän kullan liukenemistä johtuen reaktioyhtälön (9) mukaisesta reaktiosta, jossa kupari(II)-ioni sakkaa ja tiosulfaatti hapettuu. Lisäksi lämpötilan nosto voi vaikuttaa myös siihen, että tiosulfaatti hapettuu muiksi rikkiyhdisteiksi, esimerkiksi sulfidiksi ja tetratioonaatiksi. Reaktiot heikentävät liuoksen kykyä hapettaa kultaa. Myös Tozawa ym. (1981) perustelivat lämpötilan vaikutusta samoin tavoin, liuoksen eri komponenttien välisillä reaktioilla.



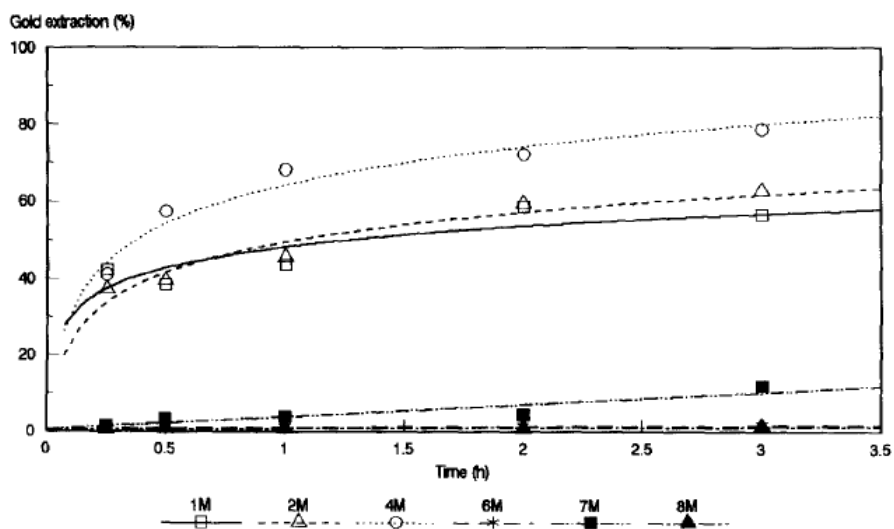
Kuvassa 16 on esitetty, kuinka tiosulfaatin konsentraatio vaikuttaa kullan saantoon Abbruzzesen ym. (1995) kokeissa. Kuvaajasta nähdään, että kullan saanto parani tiosulfaatin konsentraatiota nostamalla. Liuotus tulee tehdä riittävän korkealla pitoisuudella, jotta kullan maksimisaanto saavutetaan mahdollisimman nopeasti. (Abbruzzese ym. 1995)

Kuvassa 17 on esitetty ammoniakkin vaikutus kullan saantoon. Ammoniakin määrä ja sitä kautta liuoksen pH vaikuttavat kullan saantoon, sillä pH vaikuttaa kuparin kompleksien ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ja  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ ) stabiilisuteen sekä siihen, muodostuuko liuokseen kuparia kuluttavia kiinteitä yhdisteitä ( $\text{CuO}$  ja  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Lisäksi Porvalin (2014) mukaan pH:n vaikutus kullan liukenemiseen riippuu voimakkaasti liuoksen potentiaalista sekä ammoniakkin ja tiosulfaatin määrien välisestä suhteesta.





Kuva 16. Malmiperäisen kullan saanto ajan funktiona eri tiosulfaattipitoisuuksilla lämpötilassa 25 °C. Liuottimessa oli natriumtiosulfaatin lisäksi ammoniakkia 4 mol/l ja kuparisulfaattia 0,1 mol/l. (Abbruzzese ym. 1995)

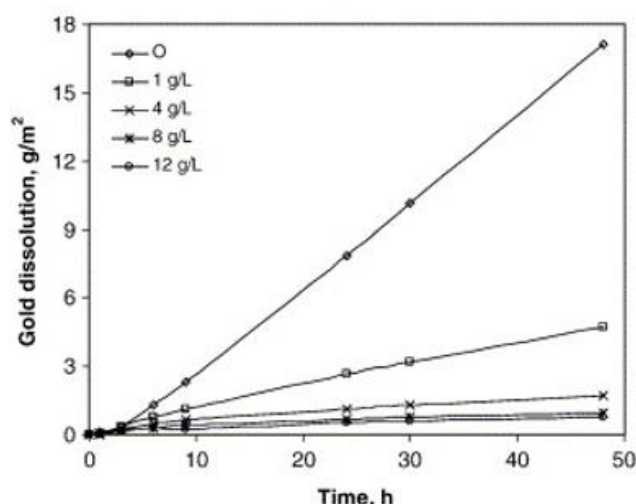


Kuva 17. Malmiperäisen kullan saanto ajan funktiona eri ammoniakkipitoisuuksilla lämpötilassa 25 °C. Liuos sisälsi 2 mol/l tiosulfaattia ja 0,1 mol/l kuparisulfaattia. (Abbruzzese ym. 1995)

Feng ja van Deventer lähestyivät tiosulfaattiliuotusta eri näkökulmasta ja tutkivat, millainen vaikutus hematiitilla ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) eli raudan oksidilla on kullan liukenemiseen. Kultamalmissa saattaa olla hematiittia, joten teollisissa prosesseissa hematiitti on huomioitava. Kokeissa käytettiin puhdasta kultaa (99,99 %) levyinä, jotka olivat 0,2 mm paksuja, ja joiden pinta-ala oli noin 20 mm<sup>2</sup>.

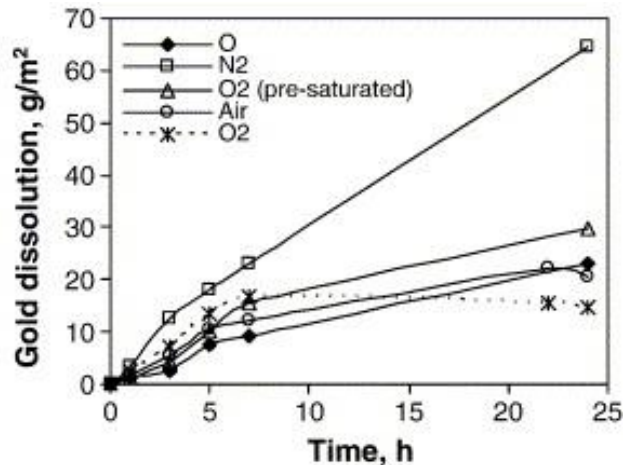
Kuvassa 18 on esitetty tulokset hematiitin vaikutuksesta kullan liukenemiseen tiosulfaattiliuoksissa (Feng ja van Deventer 2007a). Kuvasta 19 myös nähdään kullan liukeneminen standardiliuokseen, jossa hematiitti on korvattu albiniitilla, jonka pitoisuus on 4 g/l. Hematiitin pitoisuus koeliuoksissa vaihtelee välillä 1-12 g/l kuvan mukaisesti. Lämpötila on vakio 25 °C ja liuottimen muut komponentit ovat 0,165 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,5 M  $\text{NH}_3$  ja 50 mg/L kupari(II)-ionia. Liuotuksen kokonaisaika oli 48 tuntia.

Kuvasta 17 havaitaan, että albiniittia sisältävään standardiliuokseen verrattuna kullan liukeneminen on selvästi huonompaa hematiittia sisältävissä tiosulfaattiliuoksissa. Mitä enemmän hematiittia koeluoissa oli, sitä huonommin kulta liukeni liuottimeen. Kokeissa hematiitti konsentroitui passivoivaksi ja aineensiirtoa estäväksi hematiittikerrokseksi kultalevyn päälle mutta albiniitti ei. (Feng ja van Deventer 2007a).



Kuva 18. Puhtaan kullan liukeneminen tiosulfaattiliuoksiin, joihin on lisätty 1, 4, 8 tai 12 g/l hematiittia. O on vertailunäyte, johon hematiitin sijasta lisätty albiniittia (4 g/l). (Feng ja Deventer 2007a)

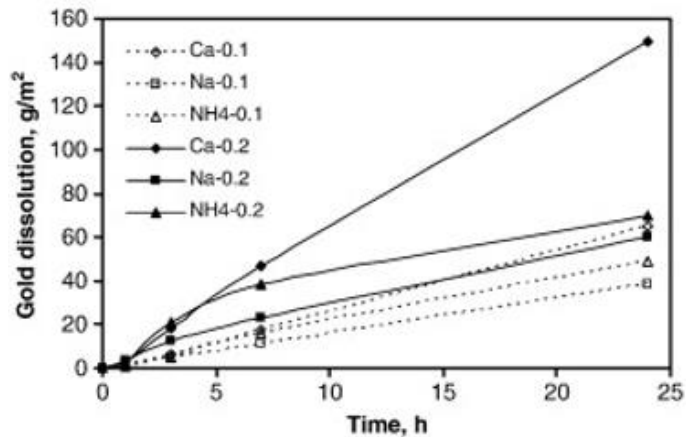
Fengin ja van Deventerin (2007b) julkaisussa on tutkittu, kuinka kaasusyöttö vaikuttaa kullan tiosulfaattiliuotukseen. Kokeissa käytettiin kultalevyjä (99,99 %, paksuus 0,2 mm ja ala noin 0,20 cm<sup>2</sup>). Liuotuskokeet suoritettiin käyttämällä 250 ml liuotinta ja pyörimisnopeutta 800 rpm. Kuvassa 19 on esitetty kokeissa saadut tulokset. Tulosten mukaan typpikaasu parantaa kullan liukenemistä tiosulfaattiliuoksessa. Tämä voi indikoida myös sitä, että typpikaasu esti tiosulfaatin hapettumisreaktiota.



Kuva 19. Puhtaan kullan liukeneminen tiosulfaattiliuottimeen, kun liuotuksessa on käytetty erilaisia kaasupuhalluksia. Liuotin sisälsi 0,1 mol/l  $S_2O_3^{2-}$ :a, 0,5 mol/l  $NH_3$ :a ja 6 mmol/l  $Cu(II)$ -ioneja. Kuvaajassa O kuvaa standardiolosuhteita, jolloin ei ole käytetty kaasupuhallusta ja  $O_2$  (pre-saturated) käytetty tislattua vettä, joka oli kyllästetty happikaasulla. (Feng ja van Deventer 2007b)

Feng ja van Deventer (2010) ovat tutkineet tiosulfaattisuolan kationin vaikutusta puhtaan kullan liukenemiseen. Kokeessa käytettiin kultalevyjä, joissa oli 99,99 % kultaa, ja joiden paksuus oli noin 0,2 mm ja pinta-ala noin 0,20 cm<sup>2</sup>. Liuotinta oli tilavuudeltaan 250 ml lämpötilassa 20 ± 1 °C ja se sisälsi kuvan 20 mukaisesti joko 0,1 mol/l tai 0,2 M tiosulfaattia. Muita liuotimen komponentteja olivat kationien lisäksi 0,5 mol/l  $NH_3$  ja 4 mmol/l kupari(II)-ioneja. Sekoitusnopeus liuotuksessa oli 400 rpm. Liuoksen pH riippui liuoksesta ja kationista siten, että natrium- ja kalsiumtiosulfaattiliuotimissa konsentraatiossa 0,1 mol/l pH oli 11,5, ja konsentraatiossa 0,2 mol/l pH oli 11,7. Ammoniumtiosulfaattiliuoksen konsentraatio oli vakio 10,3 mol/l ammoniumtiosulfaattiliuoksissa tiosulfaatin konsentraatiosta riippumatta.

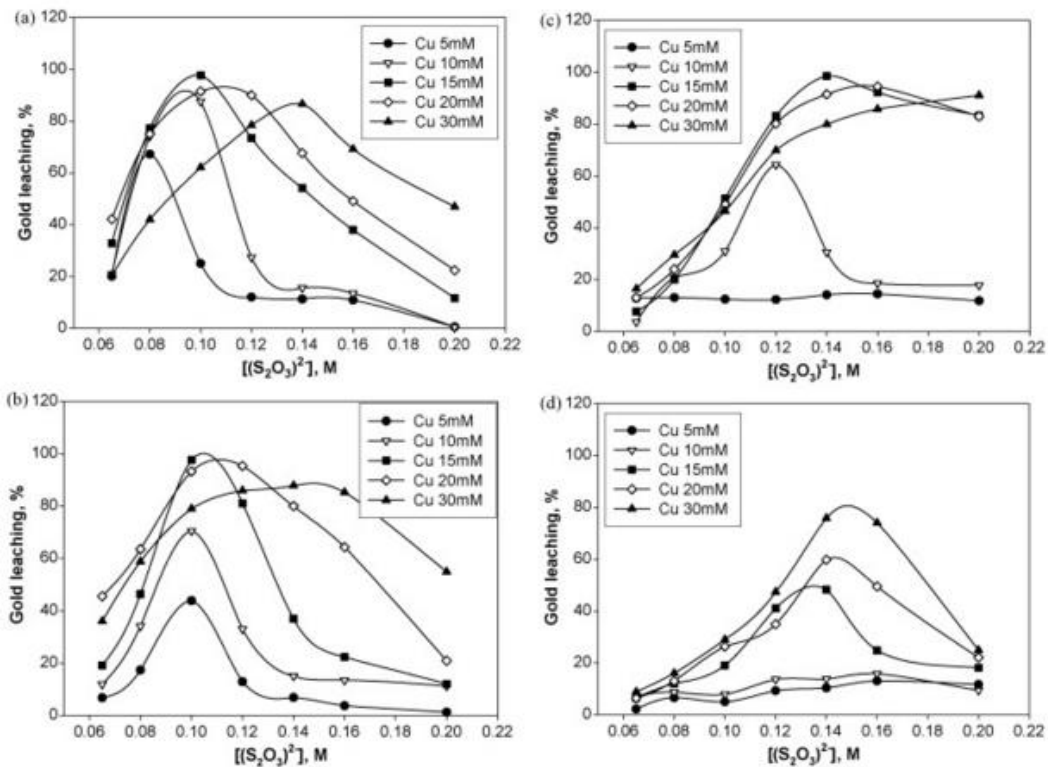
Kuvan 20 mukaisesti (Feng ja van Deventer 2010) vallitsevissa koeolosuhteissa noin vuorokauden liuotusajan aikana eniten kultaa liuotti 0,2 mol/l vahvuinen kalsiumtiosulfaattiliuos. Se pystyi liuottamaan yli puolet enemmän kultaa kuin seuraavaksi eniten kultaa liuottanut vaihtoehto, 0,2 mol/l vahvuinen ammoniumtiosulfaattiliuos. Vertailtaessa 0,1 mol/l vahvuisten tiosulfaattiliuosten liuotuskykyä 0,2 mol/l vahvuisiin liuoksiin tiosulfaatin konsentraation nosto parantaa liuoksen liuotuskykyä.



Kuva 20. Kationin merkitys tiosulfaattiliuotuksessa ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), kun liuotin sisältää tiosulfaatin lisäksi  $0.5 \text{ M NH}_3$  ja  $4 \text{ mM}$  kupari(II)-ioneja. Tiosulfaatin pitoisuus oli joko  $0,1 \text{ M}$  tai  $0,2 \text{ M}$ . pH  $0,1$  natrium- ja kalsiumtiosulfaattiliuottimissa  $11,5$  ja  $0,2$  natrium- ja kalsiumtiosulfaattiliuottimissa  $11,7$ . Ammoniumtiosulfaattiliuoksen konsentraatio oli vakio  $10,3$  ammoniumtiosulfaattiliuoksissa tiosulfaatin konsentraatiosta riippumatta. (Feng ja van Deventer 2010)

Tiosulfaattiliuotuksen sopivuutta kullan liuotukseen kierrätysmateriaaleista on myös tutkittu. Esimerkiksi Ha ym., (2010) käyttivät kierrätetyistä matkapuhelimista peräisin olevia piirilevyjä ja muuta matkapuhelinromua (puhelinien näppäimistöjä) selvittääkseen eri olosuhteiden vaikutusta sekundääriseen kullan tiosulfaattiliuotukseen. Piirilevyt painoivat noin  $20 \text{ g}$  ja sisälsivät kultaa noin  $0,12 \%$ . Muita metallisia ainesosia olivat kupari ( $35,1 \%$ ), tina ( $4 \%$ ) ja lyijy ( $2,7 \%$ ). Näytteet sisälsivät myös epämetallisia ainesosia. Erilaisten liuottimien ominaisuuksia vertailtiin. Ammoniakin konsentraatio oli liuoksissa joko  $0,1 \text{ mol/l}$ ,  $0,2 \text{ mol/l}$ ,  $0,3 \text{ mol/l}$  tai  $0,4 \text{ mol/l}$  ja kupari-ionin pitoisuus oli  $5 - 30 \text{ mmol/l}$  ja ammoniumtiosulfaatin  $0,06 - 0,2 \text{ mol/l}$  kuvan 22 mukaisesti. Liuosten pH oli  $10 - 10,5$  ja kokeet suoritettiin huoneenlämmössä ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) liuottamalla piirilevyjä kahden tunnin ajan. (Ha ym., 2010)

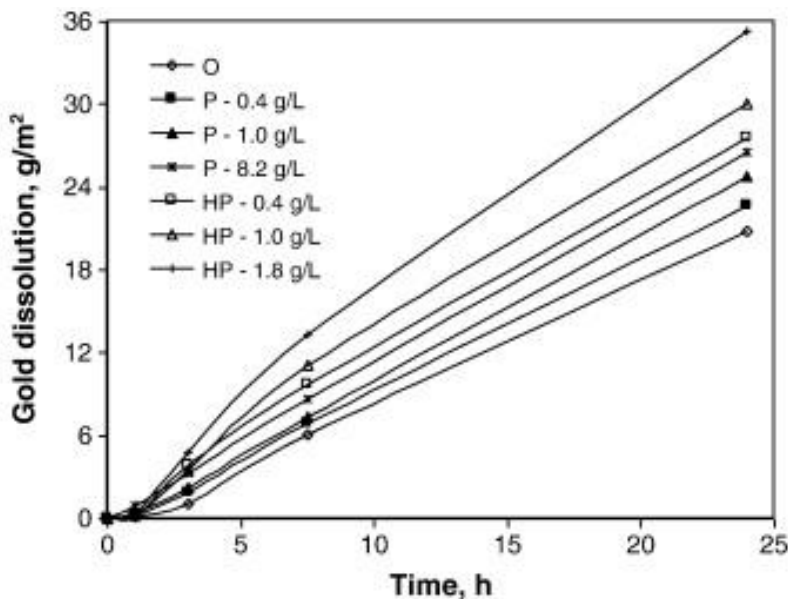
Han ym., (2010) saamat tutkimustulokset on esitetty kuvassa 21 ja tulokset osoittavat, että kahdessa tunnissa on mahdollista liuottaa kulta lähes täydellisesti matkapuhelinromusta. Vähiten tiosulfaattia tarvittiin täydelliseen saantoon, kun ammoniakin konsentraatio oli joko  $0,1 \text{ mol/l}$  tai  $0,3 \text{ mol/l}$  ja kupari-ionikonsentraatio  $0,15 \text{ mmol/l}$ . Lisäksi kuvaajista havaitaan, että tiosulfaatin konsentraation kasvattaminen parantaa kullan saantoa vain tiettyyn konsentraatioon asti, ja suuremmilla konsentraatioilla kullan saanto heikkenee. Tämä voi johtua esimerkiksi edellä kuvatuista liuoksen yhdisteiden välisistä ei-toivotuista reaktioista.



Kuva 21. Kullan liuotus matkapuhelinromusta huoneenlämmössä liuotusajan ollessa 2 h. Liuosten pH oli 10,0-10,5. Muuttujina olivat kuparin pitoisuus sekä tiosulfaatin ja ammoniakin konsentraatio. Ammoniakin konsentraatio eri kuvaajissa: (a) 0,1 mol/l; (b) 0,2 mol/l; (c) 0,3 mol/l; (d) 0,4 mol/l. (Ha ym. 2010)

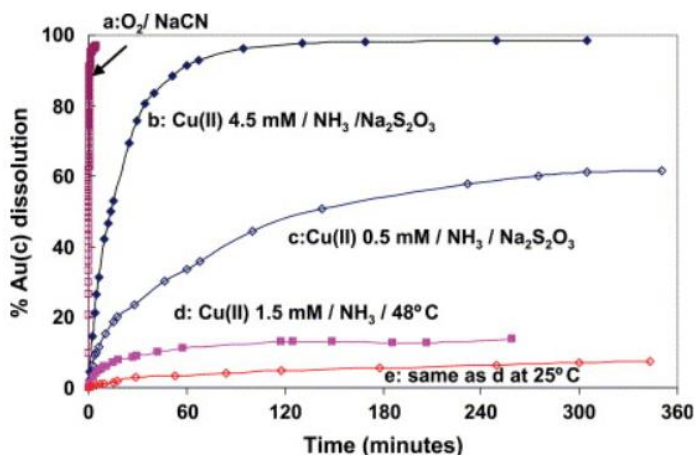
Tiosulfaattiliuotuksen ongelmana on pidetty suurta tiosulfaatin kulutusta. Osa tiosulfaatista muodostaa kuparin pelkistyessä reaktio-olosuhteissa hapettunutta tetrionaattia, jolloin kaikki tiosulfaatti ei pysty kompleksoimaan kultaa. Feng ja van Denventer (2011) tutkivat orto- ja polyfosfaatin vaikutusta kullan liukenemiseen. Orto- ja polyfosfaatin oletetaan stabiloivan syntyvää kullan hapetuksessa syntyvää kuparikompleksia.

Kokeissa käytettiin puhtaita kultalevyjä (99,99 %), joiden paksuus oli 0,2 mm ja pinta-ala noin 20 mm<sup>2</sup>. Liuokset valmistettiin lisäämällä tislattua vettä ja joko natriumheksametafosfaattia (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> tai natriumortofosfaattia (Na<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P) Kuvassa 22 on esitetty Feng ja van Denventer (2011) saamia tuloksia. Kuvan perusteella vallitsevissa koeolosuhteissa orto- tai polyfosfaatin lisäys parantaa selvästi kullan liukenemistä tiosulfaattiliuokseen.



Kuva 22. Puhtaan kullan liukeneminen 25 °C:ssa tiosulfaattiliuokseen, johon on lisätty joko ortofosfaattia (P) tai heksametafosfaattia (HP). Lisäksi liuoksessa oli 0.1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ :a, 0.5 M  $\text{NH}_3$ :a ja 50 mg/L kupari(II)-ioneja . Vertailuarvona O eli standardiolosuhteet ilman fosfaattilisäystä. Feng ja van Denventer (2011)

Lisäksi tiosulfaattiliuotuksen ongelmana pidetään sitä, että kullan liukenemisnopeus on tiosulfaattiliuotuksessa hitaampi kuin syanidiliuotuksessa. Zhang ym. (2004) vertailivat kullan liukenemisnopeutta viiteen eri liuottimeen. Kokeita varten valmistettiin kultakolloidi, jossa kullan pitoisuus oli 0,1 mmol/l. Kuvassa 23 on esitetty saadut tulokset (Zhang ym., 2004). Kuvasta nähdään, että syanidi-happi-liuotin liuotti kultanäytteen lähes täydellisesti muutamassa minuutissa. Tiosulfaattiliuotin (0,05 mol/l), jossa oli 4,5 mmol/l Cu(II)-ionia ja ammoniakkia ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) kokonaismäärä 0,24 mol/l. liuotti kullan täydellisesti reilussa tunnissa.



Kuva 23. Kullan liukeneminen kultakolloidista erilaisissa liuottimissa. (Zhang ym. 2004)

Edellä esitettyjen tutkimusten perusteella kullan liukeneminen tiosulfaattiliuottimeen on monimutkainen prosessi, johon vaikuttaa yhtäaikaaisesti usea eri tekijä, esimerkiksi tiosulfaatin ja kupari(II)ionin konsentraatio. Tutkimustulokset ovat osittain ristiriitaisia esimerkiksi lämpötilan vaikutuksen osalta, sillä osassa tutkimuksista lämpötilan nosto on parantanut kullan liukoisuutta ja liukenemisnopeutta, mutta osassa tutkimuksista vaikutus on ollut päinvastainen.

Taulukossa 4 on esitettyä edellä kuvattujen tutkimuksien parametreja ja kullan liukenemisnopeudet tutkituissa tiosulfaattiliuoksissa. Taulukon 4 perusteella liukenemisnopeuksissa on eroja. Parhaimmillaan kullan liukenemisnopeus on ollut noin  $60 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  (Breuer ja Jeffrey, (2000), Tozawa ym., (1981)), mutta myös alle  $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  liukenemisnopeuksia on julkaistu (Zelinsky ja Novgorodtseva, (2013), Feng ja van Deventer, (2010), Feng ja van Deventer, (2007b)).

Taulukko 4. Kullan liukenemisnopeuksia tiosulfaatti-liuoksessa.

Näyte	Liukenemisnopeus	Tiosulfaatin määrä	Kuparin määrä	Lämpötila	Erityishuomioita	Lähde
Kultaelektrodi (pinta-ala 0,95 cm <sup>2</sup> )	20,8 ng/cm <sup>2</sup> s (n. 1,05 μmol/m <sup>2</sup> /s)	0,1 mol/l			Liuotuksessa 0,3 mol/l natriumasettaattia (CH <sub>3</sub> COONa)	Zelinsky ja Novgorodtseva (2013)
Kultalevy (99,99 %)	n. 56,4 μmol/m <sup>2</sup> /s	0,25 mol/l	0,04 mol/l	60 °C	happipuhallus 2 kg/cm <sup>2</sup> , ammoniakkaa lisätty 1 mol/l. Liukenemisnopeutta laskiessa oletettu, että liukeneminen lineaarista ja laskettu nopeus kun liuotusaika 3 tuntia	Tozawa ym. (1981)
Kultalevy (99,99 %)	n. 4 μmol/m <sup>2</sup> /s	0,1 mol/l	6 mmol/l		Typipuhallus	Feng ja van Deventer (2007b)
Kultalevy (99,99 %)	n. 9 μmol/m <sup>2</sup> /s	0,2 mol/l	4 mmol/l	20 ± 1 °C	pH 11,7	Feng ja van Deventer (2010)
Puhdas kulta	n. 20 - 60 μmol/m <sup>2</sup> /s	0,1 mol/l	aluksi 10 mmol/l	30 - 40 °C	kuparia kului liuotuksen aikana, joten sitä lisättiin liuokseen	Breuer ja Jeffrey (2000)



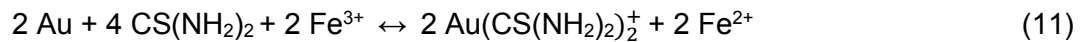
## 5 Tiourealiuotus

Tioureasta on ehdotettu syanidin korvaajaa kullan liuotusprosesseissa. Lannoitteenakin käytettyä tioureaa pidetään syanidia ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona. Tiourean käyttöä kullan liuottamiseen puoltaa myös se, että syanidiin verrattuna liuotuksen reaktionopeudet ovat jopa korkeampia. Kullan liukenemisreaktion rajoittava tekijä on yleensä aineensiirto kullan pinnalle. (Marsden ja House 2006)

Kulta liukenee happamaan (liuotuksissa käytetty pH oli 1,4–1,8) tiourealiuokseen ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) hapettuen hapetusasteelle +I ja muodostaa stabiilin kompleksin  $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$  reaktioyhtälön (10) mukaisesti.

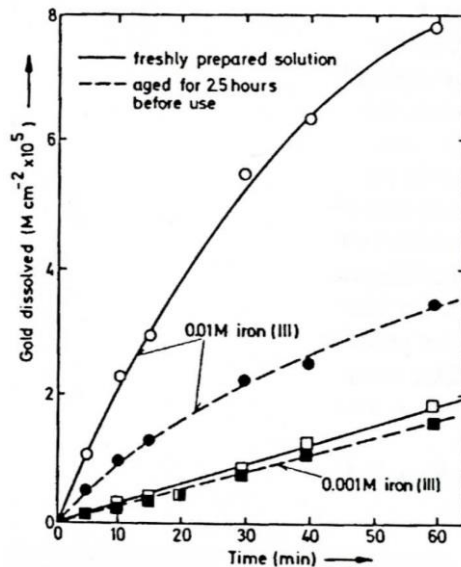


Ilma tai happi eivät ole sopivia hapettimia, sillä niiden vaikutuksesta kullan liukeneminen tioureaan on varsin hidasta. Siksi tarvitaan vahvempia hapettimia, kuten esimerkiksi Fe(III)-ionia, vetyperoksidia tai otsonia. Kun hapettimena toimii Fe(III)-ioni, on kokonaisreaktion reaktioyhtälön (11) mukainen. (Marsden ja House 2006)



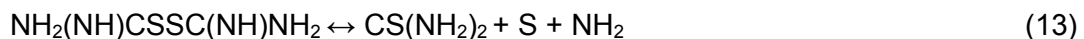
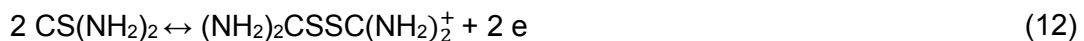
Groenewald (1976) tutki pyörivällä levyelektrodilla (rotating disk electrode) kullan liukenemistä happamaan tiourealiuokseen. Kultaelektrodin halkaisija oli 1,0 cm, ja kullan puhtaus oli 99,985 %. Levy asetettiin 100 millilitraan koeliuosta. Kokeissa selvitettiin eri muuttujien vaikutusta kullan liukenemiseen.

Groenewald (1976) havaitsi, että tiourealiuottimen käyttöaika on varsin lyhyt, vain noin puoli tuntia eli liuosta ei voi valmistaa etukäteen vaan juuri ennen liuotusta. Kuvassa 24 on esitetty, kuinka kullan liukenemisnopeus riippuu tiourealiuoksen tuoreudesta ja käytetyn hapettimen, Fe(III)-ionin pitoisuudesta. Juuri valmistettu tiourealiuos liuotti kultaa huomattavasti paremmin, kun Fe(III)-ionin pitoisuus oli 0,01 mol/l, mutta matalammalla Fe(III)-ionin pitoisuudella (0,001 mol/l) vasta valmistetun ja 25 tuntia säilytetyn liuottimen välillä ero ei ollut yhtä huomattava.

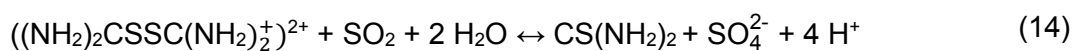


Kuva 24. Puhtaan kullan liukeneminen tiourealiuoksiin (0,1 M rikkihappoa, 25 °C, hapetin rauta(III)ioni, pyörimisnopeudella 1500 rpm) eri raudan konsentraatioilla. Jatkuvalle viivalle on piirretty tulokset, kun liuottimena on käytetty tuoretta tiourealiuotinta ja katkoviivalla piirretty tulokset, kun liuottimen valmistamisesta on kulunut 25 tuntia. (Groenewald, 1976)

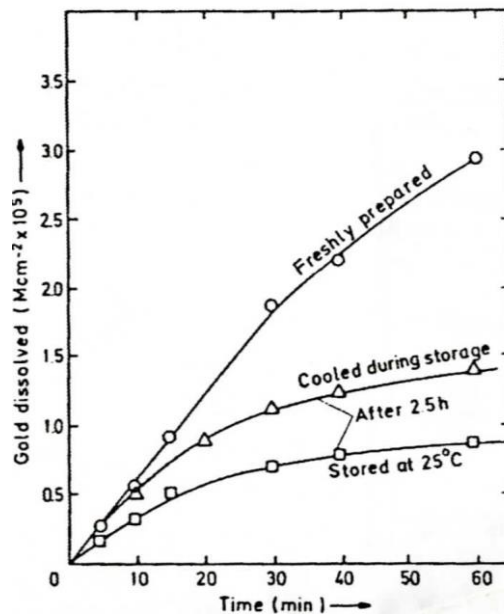
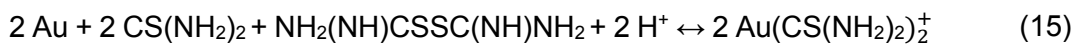
Groenewaldin (1976) tutkimuksessa tioureaan lyhyttä käyttöikää perusteltiin sillä, että liuoksen eri komponentit reagoivat keskenään ja liuotin menettää näin kultaa hapettavan kykynsä. Marsdenin ja Housen mukaan (2006) syynä lyhyelle käyttöiälle on se, että tiourea hapettuu voimakkaan hapettimen kuten Fe(III)-ionin vaikutuksesta formamididisulfidiksi (SC(NH)NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> reaktioyhtälön (12) mukaisesti. Reaktio voi vielä jatkua reaktioyhtälön (13) mukaisesti.



Reaktiot kuluttavat tioureaa, mutta toisaalta reaktiot ovat osittain palautuvia ja reaktioiden etenemistä voidaan säädellä muuttamalla liuoksen potentiaalia. Lisäksi tioureaa voidaan stabiloida lisäämällä liuokseen natriumbisulfidia (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), joka happamassa liuoksessa vapauttaa rikkidioksidia (SO<sub>2</sub>). Rikkidioksidin vaikutuksesta tapahtuu käänteinen, reaktioyhtälön (14) mukainen reaktio. (Marsden ja House, 2006)

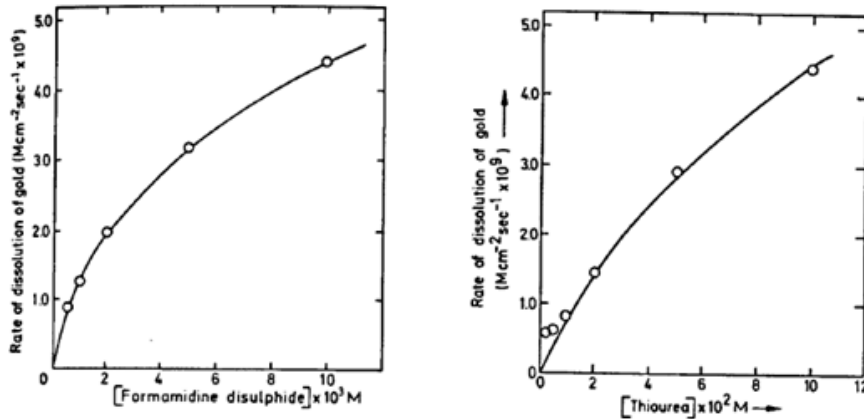


Groenewald (1976) kokeili myös käyttää formamididisulfidia (FDS) hapettimena. Tämä on Marsdenin ja Housen (2006) mukaan mahdollista reaktioyhtälön (15) mukaisesti. Groenewaldin (1976) tulosten perusteella formamididisulfidin hapettamana kullan liuotus ei ollut kuitenkaan ihan yhtä tehokasta, sillä Fe(III)-ionin hapettamana kultaa hapettui yli kaksinkertainen määrä verrattuna liuokseen, jossa hapettimena oli formamididisulfidi. Kuvasta 25 nähdään, että kullan liuottaminen vastavalmistetulla tiourealiuoksella, jossa hapettimena oli formamididisulfidi, oli liuenneen kullan määrä yli kaksinkertainen juuri valmistetulla tiourealiuoksella verrattuna liuokseen jota ei käytetty heti valmistamisen jälkeen.



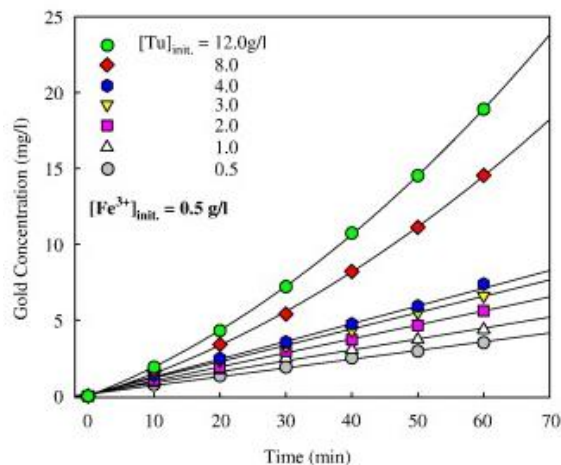
Kuva 25. Puhtaan kullan liukeneminen liuokseen, jossa on rikkihappoa 0,1 mol/l ja tioureaa 0,1 mol/l lämpötilassa 25 °C. Hapettimena käytettiin formamididisulfidia ja sekoitusnopeutena 1500 rpm. (Groenewald, 1976)

Groenewald (1976) tutki myös formamididisulfidin ja tioureaan pitoisuuden vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen. Kuvasta 26 nähdään, että sekä formamididisulfidin että tioureaan pitoisuuden nostaminen parantaa kullan liukenemisnopeutta, ja että liukenemisnopeudet ovat likimain samat (noin  $45 \cdot 10^{-9}$  M/cm<sup>2</sup>s) korkeimmalla formamididisulfidin ja tioureaan pitoisuuksilla.



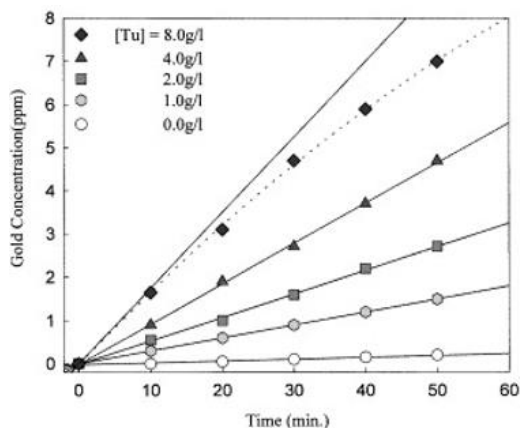
Kuva 26. (a) Puhtaan kullan liukeneminen tiourealiuottimeen (0,1 mol/l), kun liuottimeessa on rikkihappoa 0,1 mol/l, ja formamididisulfidin pitoisuutta muutettiin. Liuoksen lämpötila oli 25 °C ja kierrosnopeus 93,75 rpm. (b) Puhtaan kullan liukeneminen tiourealiuottimeen, kun liuottimeessa on rikkihappoa 0,1 mol/l, formamididisulfidia 0,1 mol/l, ja tioureaan pitoisuutta muutettiin. Liuoksen lämpötila oli 25 °C ja kierrosnopeus 93,75 rpm.

Li ja Miller (2007) liuottivat puhdasta kultaa tioureaan avulla. Kullan hapettimena käytettiin rauta(III) ionia. Kokeissa käytettiin Pine Instrument Companyn valmistamaa kultalevyä (99,9 % kultaa), jonka halkaisija oli 14,0 mm ja pinta-ala 1,54 cm<sup>2</sup>. Kuvassa 27 on esitetty Lin ja Millerin (2007) tutkimuksissa saadut tulokset tioureaipitoisuuden vaikutuksesta kullan liukenemiseen. Tulokset on saatu happamassa liuottimeessa, jonka pH oli 1,5. Liuottimeen lämpötila pidettiin vakiona 25 °C:ssa, ja hapettimena käytetyn rauta(III)ionin pitoisuus oli 0,5 g/l. Kuvaajasta nähdään, että koeolosuhteissa tioureaipitoisuuden nosto aina korkeimpaan tutkittuun pitoisuuteen 12 g/l asti nopeuttaa ja lisää kullan liukenemistä tiourealiuottimeen.



Kuva 27. Puhtaan kullan liukenemisen riippuvuus tioureaan pitoisuudesta. Koeolosuhteissa lämpötila 25 °C, pH 1,5, rauta(III)ionin pitoisuus 0,5 g/l ja reaktioastian pyörimisnopeus 800 rpm. (Li ja Miller 2007)

Li ja Miller (2002) ovat tutkineet myös puhtaan kullan (>99,9 %) tiourealiuotusta kun hapettimena käytettiin formamididisulfidia. Käytetyn kultalevyn halkaisija oli 14,0 mm. Tioureaan pitoisuuden vaikutus kullan liukenemiseen on esitetty kuvassa 28, kun FDS:n pitoisuus oli 1 g/l, lämpötila 25 °C, pH 1,5 ja pyörimisnopeus 800 rpm. Tutkituissa olosuhteissa kultaa liukeni eniten korkeimmalla tutkitulla tioureaan konsentraatiolla. (Li ja Miller 2002)



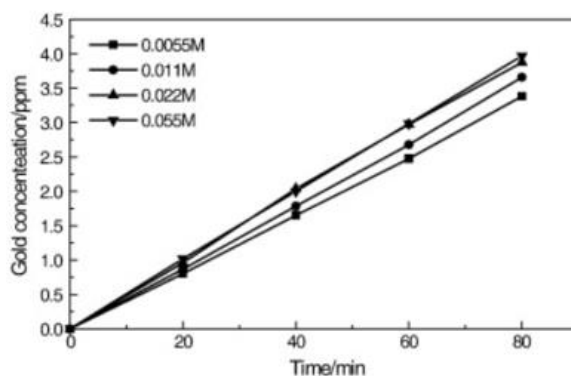
Kuva 28. Tioureaan (99 %) pitoisuuden vaikutus liuenneen kullan määrään. lämpötila 25 °C, pH 1,5 ja pyörimisnopeus 800 rpm. FDS:n pitoisuus 1 g/l. (Li ja Miller, 2002)

Jos verrataan Lin ja Millerin kokeiden (2002 ja 2007) tuloksia, ne puoltavat sitä, että formamididisulfidi voisi olla tehokkaampi liuotin kuin rauta(III)ioni. Tutkimukset on tehty samanlaisissa olosuhteissa (lämpötila 25 °C, pH 1,5 ja pyörimisnopeus 800 rpm), mutta rauta(III)ioniliuotuksissa hapettimen pitoisuus oli 0,5 g/l kun taas formamididisulfidia käytettiin 1 g/l, joten ainemäärällisesti rautaioneja oli noin 2,7-kertainen määrä. Kuvaajista (kuvat 27 ja 28) nähdään, että tioureakonsentraatiolla 8 g/l kultaa on saatu liuotettua 50 minuutissa rauta(III)ionin hapettamana 11 mg/l (kuva 27), kun vastaava arvo formamididisulfidin kanssa oli 6,5 mg/l (kuva 28). Esimerkiksi Groenewaldin (1976) mukaan kullan liukenemisnopeus parani formamididisulfidin konsentraation kasvattamisen vaikutuksesta, joten voisi olla mahdollista, että liuenneen kullan määräkin voisi lisääntyä formamididisulfidin konsentraatiota lisäämällä.

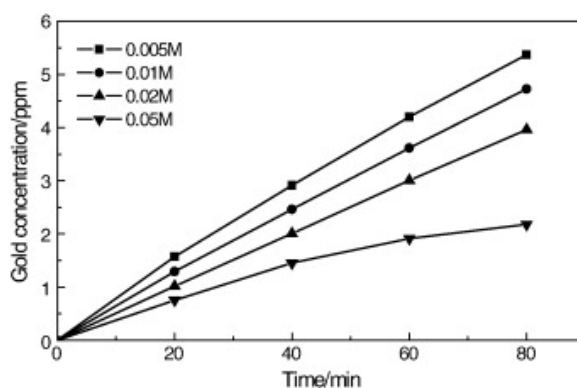
Myös Yang ym. (2011) tutkivat puhtaan kullan (99,9 %, elektrodin halkaisija 14,0 mm) liuotusta tiourealiolla pyörivä elektrodi -menetelmällä. Tioureaan lisäksi liuottimena käytettiin tiosyanaattia. Hapettimena käytettiin Fe(III)-ionia. Julkaisussa esitetään eri muuttujien vaikutusta kullan liukenemiseen. Kullan arvellaan hapettumisen jälkeen

muodostavan käytetyistä olosuhteista riippuen kompleksin  $[\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]_2$ ,  $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$  tai  $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{SCN}$ .

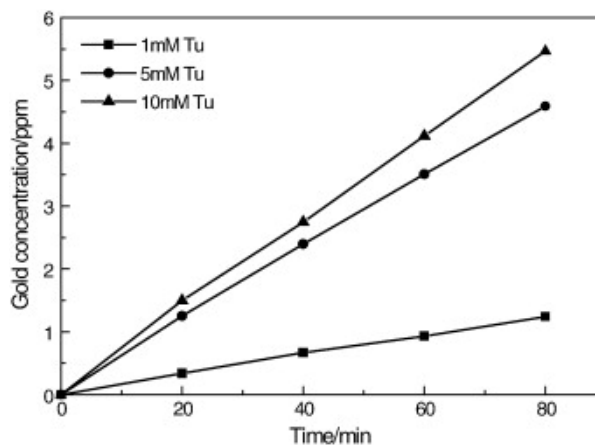
Yangin ym. (2011) kokeiden tuloksia on esitetty kuvissa 29 - 32. Kuvia vertailemalla nähdään, että paras kullan saanto on kuvassa 29 n. 5,5 mg/l 80 minuutissa, kun tioureaan pitoisuus oli 0,005 mol/l, rauta(III)ionin 0,055 mol/l ja tiosyanaatin 0,005 mol/l. Myös kuvien 30 ja 31 perusteella paras kullan saanto on n. 5,5 mg/l 80 minuutissa. Saantoon vaikuttaa kuvien 30 ja 31 perusteella tioureaan konsentraatio, ja lisäksi havaitaan, että tiosyanaatti ei yksistään liuota kultaa kovinkaan tehokkaasti. Tiosyanaatti tehostaa tiourealiuotusta, mutta liian korkealla tiosyanaattipitoisuudella on saantoa heikentävä vaikutus.



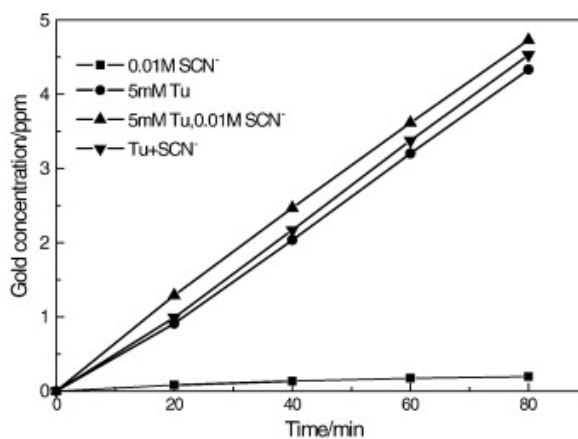
Kuva 29. Rauta(III)sulfaattikonsentraation (0,0055-0,055 M) vaikutus puhtaan kullan liukenemiseen tiosulfaattiliuotuksessa, kun liuotin sisälsi 0,005 mol/l tioureaa ja 0,02 mol/l tiosyanaattia. Lämpötila oli 25 °C, pH 1,5 ja elektrodin pyörimisnopeus 200 rpm. (Yang ym. 2011)



Kuva 30. Tiosyanaatin pitoisuuden (0,005-0,05M) vaikutus kullan liukenemiseen, kun liuotin sisälsi 0,005 mol/l tioureaa ja 0,055 mol/l rauta(III)ioneja. Lämpötila oli 25 °C, pH 1,5 ja pyörimisnopeus 200 rpm. (Yang ym. 2011)

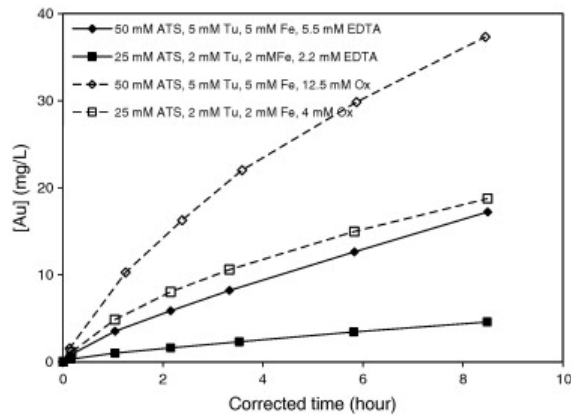


Kuva 31. Tioureaan pitoisuuden (1-10 mM) vaikutus kullan liukenemiseen, kun liuotin sisälsi 0,055 mol/l Fe(III)-ioneja ja 0,01 mol/l tiosyanaattia. Lämpötila oli 25 °C, pH 1,5 ja pyörimisnopeus 200 rpm. (Yang ym. 2011)



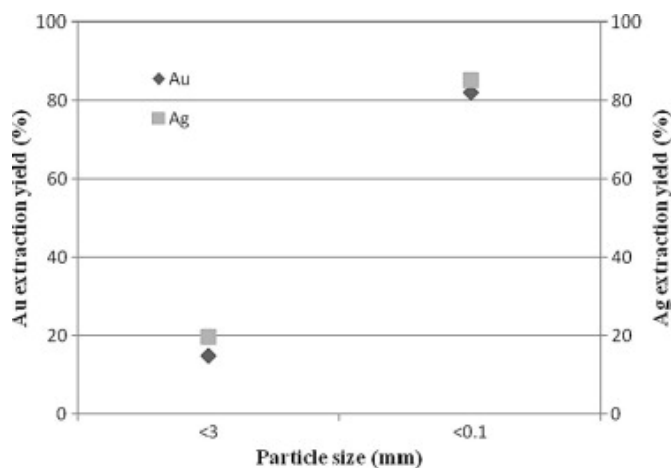
Kuva 32. Kulta kompleksoivien ligandien konsentraatioiden vaikutus puhtaan kullan liukenemiseen. Liuos sisälsi hapettimena 0,055 mol/l Fe(III)-ioneja. Lämpötila oli 25 °C, pH 1,5 ja pyörimisnopeus 200 rpm. (Yang ym. 2011)

Heath ym, (2008) tutkivat kullan aerobista ja anaerobista tiosulfaattiliuotusta, kun kokeissa käytettiin tioureaa katalyyttinä ja hapettimena joko FeEDTA:ta tai FeOx:a. Käytetyn kultaelektrodin kultapitoisuus oli 99,99 % ja elektrodin halkaisija 17 mm. Aerobiset kokeet suoritettiin laboratoriossa huoneenlämmössä (22±2 °C), ja sekoitusnopeudeksi säädettiin 300 rpm. Liuottimien pH:ta säädettiin manuaalisesti lisäämällä joko natriumhydroksidia tai rikkihappoa. Kuva 33 esittää aerobisissa koeolosuhteissa saatuja tuloksia, joiden perusteella kullan liukoisuus oli paras kun liuotin sisälsi 5 mmol/l tioureaa ja 12,5 mmol/l FeOx:a. Kuvasta nähdään lisäksi, että FeOx on parempi liuotin kuin FeEDTA.



Kuva 33. Puhtaan kullan liukeneminen erilaisiin tiourealiuottimiin. (Heath ym, 2008)

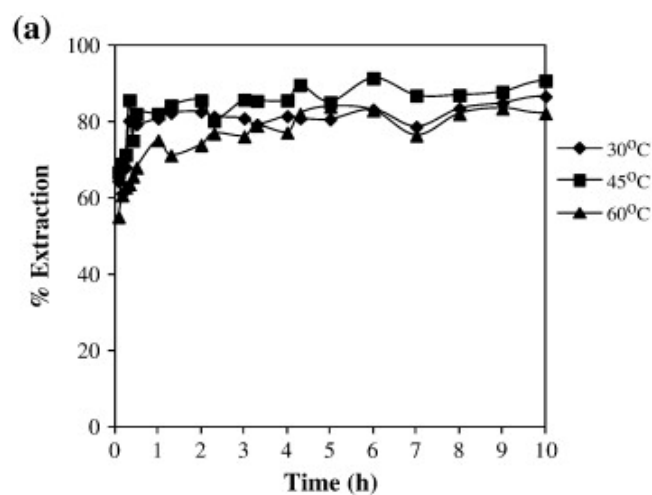
Tiourealiuotusta on tutkittu tiosulfaatin tavoin myös kullan liuotukseen kierrätysmateriaalista. Birlolaga ym. (2013) tutkivat kullan liuottamista elektroniikkaromusta (piirilevyistä). He valmistivat 2 gramman näytteitä, joiden kultapitoisuus oli noin 30 %. Liuotuksessa käytettiin hapettimena Fe(III)-ioneja, ja kulta muodosti hapettuneena Au(I)-ionina tioureaan kanssa stabiilin kompleksin  $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$ . Kuvassa 34 on Birlolagan ym. (2013) julkaisussa esittämiä tuloksia. Kuvasta nähdään, että liunneen kullan (ja hopean) määrä lisääntyy, kun sen partikkelikoko pienenee. Huomioitavaa on, että tiourealiuotuksella on saatu jopa yli 80 %:n saanto liuotuksessa, huolimatta piirikorttilevymateriaalin korkeasta orgaanisen hiilen pitoisuudesta, joka voi aiheuttaa kullan takaisinsaostumista (preg-robbing) (Ahtiainen ja Lundström, 2015).



Kuva 34. Partikkelikoon vaikutus kullan (ja hopean) saantoon piirilevyromusta (CPU). Liuottimena käytettiin 20 g/l tioureaa, 6 g/l Fe(III)-ioneja ja 10 g/l rikkihappoa. Liuotusta jatkettiin kolmen ja puolen tunnin ajan sekoitusnopeudella 600 rpm. (Birlolaga ym. 2013)



Myös Guryng ym. (2012) tutkivat tiourealiuotuksen soveltuvuutta kullan liuotukseen kierrätysmateriaalista, kun hapettimena käytettiin rauta(III) ioneja. Kokeissa hyödynnettiin käytettyjen matkapuhelinten piirilevyjä, joita oli kalsinoitu 6 tunnin ajan 750 °C lämpötilassa epoksihartsin poistamiseksi. Näytteessä oli neljää eri raekokoa (< 53, 53–75, 75–150, 150–300 ja > 300 µm). Guryngin ym. (2012) mukaan kulta liukeni parhaiten liuokseen, jossa oli 0,5 mol/l TU:aa ja 0,05 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:a, lämpötilassa 45 °C, jolloin kullan saanto kalsinoidusta PCB:stä oli 3,2 mg/g. Lämpötilan vaikutus kullan liukenemiseen on esitetty kuvassa 35.



Kuva 35. Lämpötilan vaikutus kullan saantoon elektroniikkaromusta. Liuotin sisälsi 0,5 mol/l tioureaa, 0,05 mol/l rikkihappoa ja 0,01 mol/l Fe(III)-ioneja (Guryng ym, 2012)

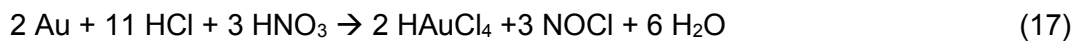
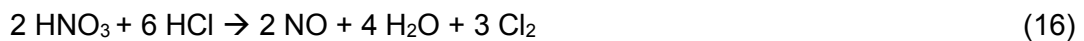
Edellä kuvattiin, kuinka tiourealiuotuksessa kullan saantoon vaikuttaa esimerkiksi valittu hapetin ja se, onko liuotin valmistettu juuri ennen liuotusta. Taulukkoon 5 on kerätty edellä kuvatuista tutkimuksista kullan liukenemisnopeuksia tiourealiuotuksessa erilaisissa olosuhteissa.

Taulukko 5. Kullian liukenemisnopeuksia erilaisiin tiourealiuottimiin.

<b>Näyte</b>	<b>Liukenemisnopeus</b>	<b>Tiourean määrä</b>	<b>Hapetin</b>	<b>Lämpötila</b>	<b>Lähde</b>
Puhdas kulta (99,985 %)	n. 28 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	0,1 mol/l	rauta(III)-ioni	25 °C	Groenewald (1976)
Puhdas kulta (99,985 %)	n. 8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	0,1 mol/l	Formamididisulfiidi	25 °C	Groenewald (1976)
Puhdas kulta (99,985 %)	n. 5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	0,1 mol/l	Formamididisulfiidi (10 mmol/l)	25 °C	Groenewald (1976)

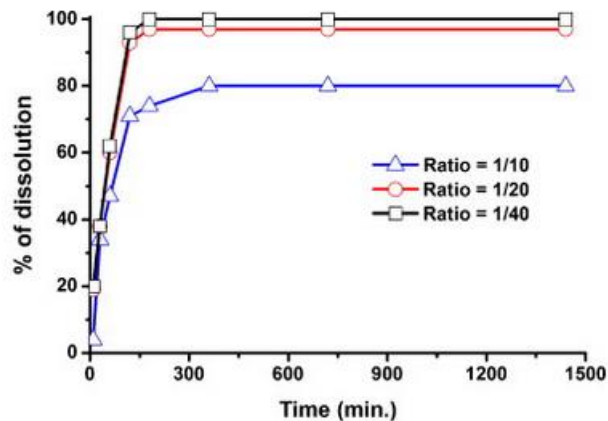
## 6 Kuningasvesiliuotus

Kuningasvesi on typpihapon ja suolahapon seos, joka sisältää happoja suhteessa 1:3. Kulta liukenee kuningasveteen reaktioyhtälöiden (16) ja (17) mukaisesti. (Cui ja Zhang, 2008). Kuten reaktioyhtälöistä huomataan, systeemissä on useampi redox-pari. Kulta hapettuu hapetusasteelle +III ja muodostaa vedyn ja kloridi-ionien kanssa kompleksin  $\text{HAuCl}_4$ . Vaihtoehtoisesti Shengin ja Etsellin (2007) mukaan reaktioyhtälön (17) mukaisen reaktion lisäksi systeemissä tapahtuu yhtälöiden (18) ja (19) mukaiset reaktiot. Reaktioiden perusteella kulta hapettuu hapetusasteelle +III ja muodostaa kloridi-ionien kanssa kompleksin  $\text{AuCl}_3$ . Kuitenkin  $\text{AuCl}_4^-$  on stabiili kultakloridikompleksi pH:n ollessa alle 5,8 ja näin ollen on todennäköisempää, että  $\text{AuCl}_4^-$  on kuningasvesiliuotuksessa muodostuva kompleksi (Mohammadnejad, 2013).



Kuningasveden käyttöä kullan liuotuksessa on tutkittu erityisesti metalliromusta. Parkin ja Frayn (2009) mukaan kullan liuotuksen tekee monimutkaiseksi metalliromun sisältämät muut aineet, joten liuotusprosessin on oltava monivaiheinen. Park ja Fray (2009) tutkivat piirilevyjen kullan liukenemistä kuningasveteen.

Tulokset kullan liukenemisestä kuningasveteen on esitetty kuvassa 36 (Park ja Fray, 2009). Kulta on liuotettu erilaisilla kiintoaines/liuotin-suhteilla lämpötilassa  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Paras saanto (100 %) saavutettiin noin 150 minuutissa, kun 5 gramman piirilevynäyte, jossa kulta oli noin 0,059 g liuotettiin 200 ml kuningasvettä. Vastaavasti kullan saanto jäi 80 %:iin ajassa 300 min, kun liuottimen määrä oli 50 ml 5 gramman näytettä kohden.

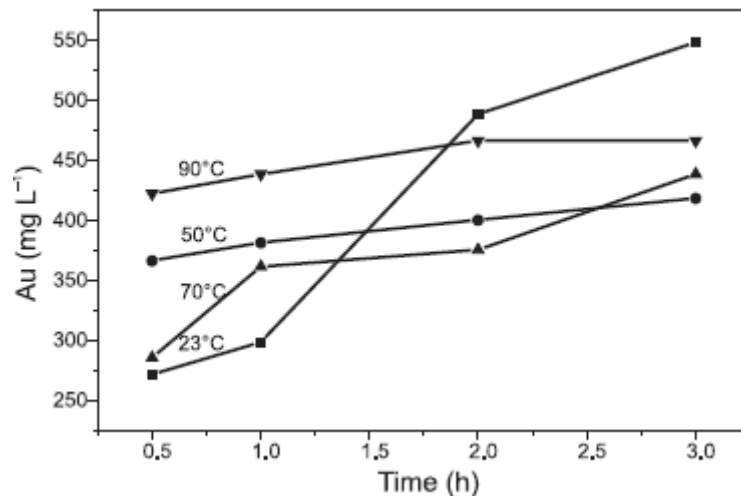


Kuva 36. Piirilevyistä peräisin olevan kullan liukenemisen riippuvuus ajasta kuningasvesiliuotuksessa erilaisilla kiintoaines/liuotin-suhteilla. 5 grammaa näytettä on liuotettu joko 50, 100 tai 200 ml:aan kuningasvettä. Lämpötila oli  $20 \pm 2$  °C. (Park ja Fray, 2009)

Sheng ja Etsell (2007) tutkivat käytettyjen tietokoneiden piirilevyistä peräisin olleen kullan liuotusta kuningasveteen. Kokeissaan he tutkivat lämpötilan, kuningasveden määrän ja liuotusajan vaikutusta liuotukseen. Aikaisemman kirjallisuuden perusteella pääteltiin, että kuningasvesiliuotuksessa kulta hapettuu hapetusasteelle +III ja muodostaa kloridi-ionien kanssa kompleksin  $\text{AuCl}_3$ . Hapettimena toimii typpi-kationi (reaktiot 16 - 19). Kuten aiemmin mainittiin, kullan todennäköisempi kloridikompleksi on  $\text{AuCl}_4^-$ .

Liuotus toteutettiin kolmessa vaiheessa. Ensimmäiseksi tietokoneiden mikropiirit erotettiin piirilevyistä liuottamalla typpihapolla. Tämän jälkeen mikropiirit ja hyytynyt epoksihartsi murskattiin pienemmäksi. Lopuksi raaka-aine liuotettiin kuningasveteen.

Kuningasvettä käytettiin liuotukseen joko 50 ml tai 100 ml. Kuningasvesiliuokset saivat stabiloitua valitussa lämpötilassa (23, 50, 70 tai 90 °C). Näytettä lisättiin kuningasvesiliuottimiin 25 g. Kuvassa 37 on esitetty kokeissa saadut tulokset. Sheng ja Etsell (2007) mainitsivat, että käytetyn liuottimen määrällä (joko 50 ml tai 100 ml) ei ollut merkitystä kullan liukenemiseen. Lisäksi näyteastioissa tapahtunut kuplinta (typpioksidin vapautuminen ja kloorin höyrystyminen) vaikutti siihen, että näyteastioissa, joissa ei ollut sekoitusta, reaktiokinetiikka oli samankaltaista sekoitettuihin astioihin verrattuna.



Kuva 37. Lämpötilan ja liuotusajan vaikutus kullan liukenemiseen kierrätetyistä tietokoneiden piirilevyistä Sheng ja Etsell (2007).

Chmielewski ym. (1997) tutkivat lämpötilan, sekoituksen ja lämmitysajan vaikutusta kullan liukenemiseen kultakoruruomusta. Kullan määrän näytteessä arvioitiin olevan 3-10 m-%. Chmielewski ym. (1997) kuvasivat optimiolosuhteet kullan liuottamiseksi. Heidän mukaansa paras lopputulos saadaan, kun kultanäyte esikäsitellään termisesti ennen kuningasvesiliuotusta laittamalla näyte kylmään uuniin, jota lämmitetään 4-5 tuntia, kunnes lämpötila on 750 °C. Tämän jälkeen näytettä pidetään uunissa 3 tunnin ajan lämpötilassa 750-850 °C. Näytettä sekoitetaan tietyin väliajoin 3-4 kertaa.

Esikäsitelyä jatkettiin uunikäsittelyn jälkeen typpihappoliuotuksella, jolla pyritään poistamaan hopea korujätteestä. Typpihappoliuos tehtiin väkevässä hapossa (8 M) ja lämpötilassa 40-50 °C. Liuotinta oli viisinkertainen määrä kiinteään aineeseen verrattuna ja liuotusaika oli 7 tuntia. Typpihappokäsittelyn jälkeen kulta liuotettiin kuningasvedessä. Paras liuotustulos saatiin lämpötilassa 40-60 °C. Kiinteään jäännökseen jäi kultaa 0,03-0,08 m-%, joten kullan saanto oli 90 %. Kullan lisäksi liuotuksessa esiintyi muitakin aineita kuten B, Si, P, Mn, Pb, Bi, Sn, Ti, Ag, Al, Ca, Cu, Na ja Zn. (Chmielewski ym., 1997)

## 7 Halidiliuotus

Halidien (kloridi, bromidi ja jodidi) käyttö kullan liuotuksessa on ollut käytössä jo 1800-luvulla, klorinaatioprosessissa. (Rose, 1898) Syanidiliuotus korvasi klorinaation 1900-luvun alussa, mutta kiinnostus kullan halidiliuotuksen kehittämiseksi on herännyt uudelleen etsittäessä uusia ympäristöystävällisempiä vaihtoehtoja korvaamaan syanidiliuotusta.

Halidit muodostavat stabiileja komplekseja kullan kanssa. Kulta liukenee halidiliuoksissa hapetusasteella +I (Tran ym. 2001) tai +III, riippuen hapettimen voimakkuudesta, liuoksen redox-potentiaalista sekä käytettävästä halidista. Hapettimena liuotuksessa voi toimia halidikaasu (kuten kloori- tai bromikaasu) tai esimerkiksi kupari +II tai rauta +III ioni. Kullan ja halidi-ionin kompleksinmuodostus voidaan kuvata tarkemmin esimerkiksi jodin osalta yhtälön (22) mukaisesti. (Aylmore, 2005).

Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> ja I<sub>2</sub> hapettavat kullan suhteellisen helposti, koska ovat vahvoja hapettimia. Qin ja Hiskeyn (1991) mukaan ensin jodikaasu liukenee nesteeseen ja muodostaa jodidi-ionin kanssa kompleksin reaktioyhtälöiden (20) ja (21) mukaan. Tämän jälkeen anodisena osareaktionä kulta hapettuu ja katodisena osareaktionä trijodidi-ioni pelkistyy reaktioyhtälöiden (22) ja (23) mukaisesti. Kokonaisreaktio on yhtälön (24) mukainen. Vastaavasti kokonaisreaktiot kloridi- ja bromidiliuotuksessa on kuvattu reaktioyhtälöillä (25) ja (26).





Kullan ja halidien väliset kompleksit, varsinkin kloridi- ja bromidi-ionin kanssa muodostuvat kompleksit ovat heikompia kuin kullan syanidin kanssa muodostavat kompleksit. Halidi-kulta-kompleksien stabiilisuuteen vaikuttavat vahvasti pH, liuoksen koostumus ja liuoksen potentiaali siten, että halidiliuoksessa tarvitaan tyypillisesti korkeammat liuospotentiaalit verrattuna syanidiliuotukseen. (Tran ym. 2001)

Kullan liuotusolosuhteet riippuvat vahvasti liuotukseen käytettävän halidin valinnasta. Esimerkiksi jodidi on stabiili korkeassa pH:ssa (noin 11 – 12), kun taas kloridi on stabiili matalassa pH:ssa (<4), mutta NaCl-pitoisuutta (Cl<sup>-</sup>-pitoisuus) nostamalla (>100 g/l NaCl) pH-alue laajenee. Jos liuosparametrit ovat samat, kulta-bromidi-kompleksin stabiilisuus on heikomman kulta-kloridi-kompleksin ja vahvemman kulta-jodidi-kompleksin stabiiluuksien välimaastossa. (Tran ym. 2001)

## 7.1 Kloridi

Kullan liukeneminen halidiliuotuksessa oli kuvattu yleisesti aiemmin tässä luvussa. Kulta voi esiintyä kloridiliuoksessa joko hapetusasteella +I tai +III, mutta komplekseista stabiilimpi on AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, jossa kulta on hapetusasteella +III reaktioyhtälön 25 mukaisesti. Kulta muodostaa kloridi-ionikompleksin hapetusasteella +I, mikäli pH on yli 5,8 ja liuoksen redox-potentiaali alhainen (0,994 vs. SHE). On myös mahdollista, että kompleksin kloridi-ionit vaihtuvat OH<sup>-</sup>-ryhmiksi, jolloin muodostuu erilaisia kloori-hydroksidi-komplekseja. (Mohammadnejad, (2013), Aylmore, (2005)) Kuitenkin kullan liukenemisen uskotaan tapahtuvan niin, että kulta hapettuu ensin hapetusluvulle +I (AuCl) ja hapettuu välittömästi siitä joko suoraan hapetusasteelle +III tai välivaiheen (AuCl<sub>2</sub>) kautta (Putnam, 1944)

Yanuar ja Suprpto (2015) liuottivat kultaa kloridi/hypokloriittiliuotuksella Indonesian Lape-Sumbawasta peräisin olevasta malmista. Kloridi/hypokloriittiliuotuksessa kloridin Cl<sup>-</sup>-muoto on stabiilein alhaisissa pH-arvoissa, kun hypokloriitti korkeammilla pH-arvoilla. Malmi murskattiin kokoon 40–80 mesh ja malmin mineralogia ja kemiallinen koostumus määritettiin XRF- ja XRD-menetelmillä. Tulosten mukaan mineraalissa oli kalsiittia (CaCO<sub>3</sub>). Kultaa mineraalissa oli 0,072 %. Näytteitä

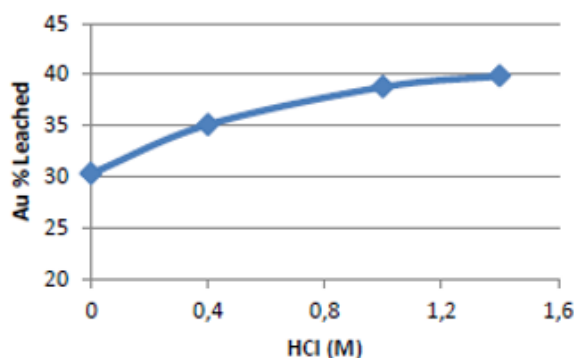
lämmitettiin 105 °C:ssa kosteuden poistamiseksi. Näytteitä liotettiin 5 % typpihapossa (HNO<sub>3</sub>), minkä jälkeen kullan pitoisuus näytteissä oli noin 7 %.

Yanuar ja Suprpto (2015) liuottivat kultaa kloridi/hypokloriittiliuotuskokeissa 5 tunnin ajan huoneenlämmössä ja käyttivät sekoitusnopeutta 400 rpm. Yanuar ja Suprpto (2015) esittivät, että liuotuksen aikana tapahtuu reaktioyhtälön (27) mukainen reaktio.



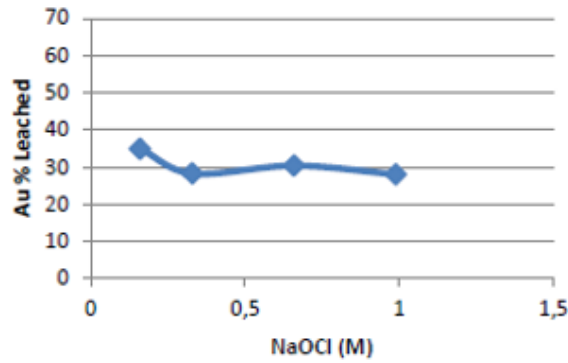
Reaktioyhtälön (26) mukaisesti hypokloriitti on reaktion hapetin ja hapettaa kulta, joka muodostaa kloridi-ionien kanssa kompleksin. Kuvissa 38 ja 39 on esitetty kokeissa saatuja tuloksia. Tulosten perusteella (kuva 38) suolahapon pitoisuus (pH) vaikutti kullan saantoon liuotuskokeissa. Suolahapon ja näin kloridipitoisuuden lisäys paransi kullan saantoa Yanuarin ja Suprpton (2015) mukaan siksi, että emäksisissä olosuhteissa OCl<sup>-</sup>-ionin kyky hapettaa kultaa on heikko.

Vastaavasti kuvasta 39 nähdään, että NaOCl:n lisäys (OCl<sup>-</sup>-ionin) huonontaa kullan saantoa. Kullan saanto oli parhaimmillaan noin 34,85 %, kun NaOCl:n pitoisuus liuoksessa oli suhteellisen matala, noin 0,16 mol/l. Ilmiö voidaan selittää sillä, että hapettimen määrä liuoksessa ei ole kullan liukenemisen kannalta merkittävää vaan sitä oli riittävästi kullan hapettamiseksi jo alhaisissa konsentraatioissa. Sen sijaan pH nousee NaOCl:n määrän kasvaessa liuoksessa. Kuitenkin pH:n pitäisi olla suhteellisen matala, jotta OCl<sup>-</sup>-ioni kykenisi hapettamaan kultaa tehokkaasti.



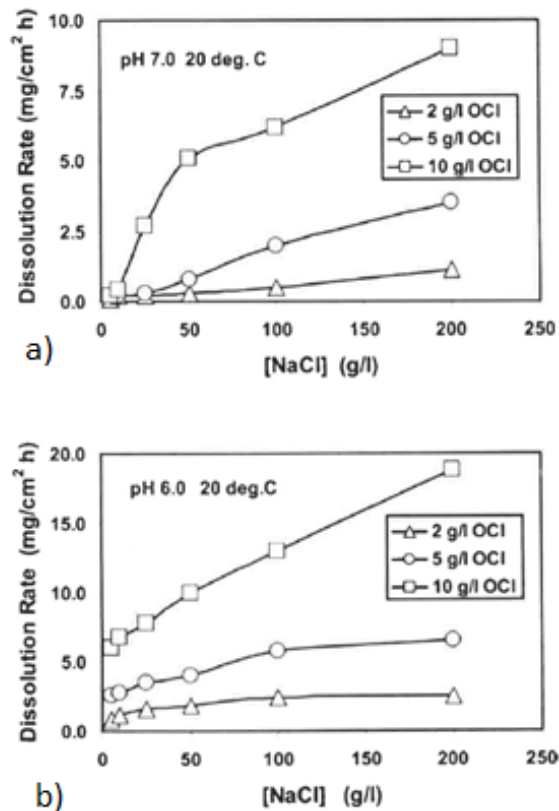
Kuva 38. Kalsiittimalmista peräisin olevan kullan liukeneminen hypokloriitti/kloridiliuokseen eri suolahapon pitoisuuksilla. Liuotuskokeen kesto oli 5 tuntia, sekoitusnopeus 400 rpm ja NaCl:n määrä liuoksessa 10 g. (Yanuar ja Suprpto, 2015)





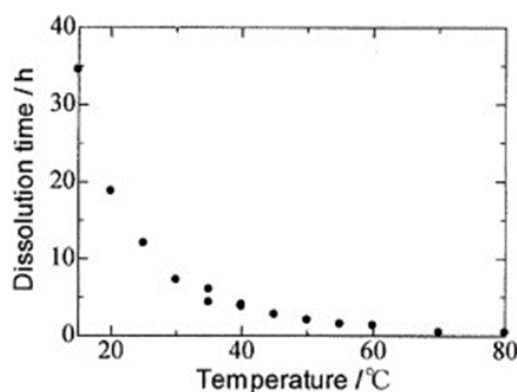
Kuva 39. Kalsiittimalmista peräisin olevan kullan liukeneminen hypokloriitti/kloridiliuokseen eri NaOCl-pitoisuuksilla. Liuotuskokeen kesto oli 5 tuntia, sekoitusnopeus 400 rpm ja NaCl:n määrä liuoksessa 10 g, ja suolahappoa (37 %) oli lisätty 5 ml. (Yanuar ja Suprpto, 2015)

Tranin ym. (2001) julkaisussa on esitetty kullan liukenemisnopeuden riippuvuus eri muuttujista kloridiliuotuksessa. Kuvassa 40 on esitetty Tran ym. (2001) tulokset. Kuvaajien perusteella liuoksen pH vaikuttaa selvästi liukenemisnopeuksiin, sillä pH:n muutos arvosta 7,0 arvoon 6,0 jopa kaksinkertaistaa liukenemisnopeudet.



Kuva 40. Kullan liukenemisnopeuden riippuvuus natriumkloridin ja hypokloriitin pitoisuuksista lämpötilassa 20 °C, kun pH=7,0 (kuva a) ja pH=6,0 (kuva b). (Tran ym. 2001)

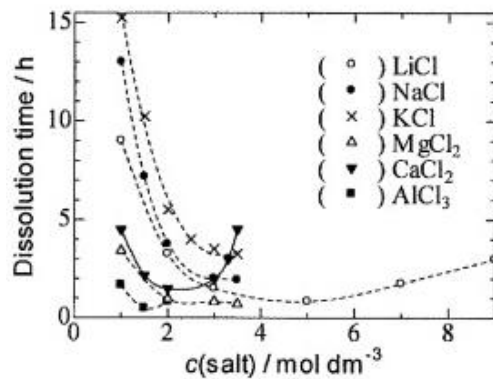
Hojo ym. (2014) selvittivät puhtaan kullan liukenemista alumiini(III)kloridiliuokseen eri lämpötiloissa. Näytekappaleena käytettiin Aldrichin valmistamaa puhdasta (99,99 %) kultalevyä, joka painoi  $20 \pm 2$  mg, (paksuus 0,1 mm sekä muut mitat 0,1 mm  $\times$  2 mm  $\times$  5 mm) Liuotin koostui 2,0 mol/l typpihaposta ja 1,0 mol/l alumiini(III)kloridista. Tutkimustulokset on esitetty kuvassa 41. Kuvasta nähdään, että kullan liuotukseen kuluva aika pienenee likimain eksponentiaalisesti lämpötilan noustessa. Alumiinikloridille ei ollut määritetty aktivaatioenergiaa, mutta natriumkloridiliuokselle (2,0 mol/l) ja kalsiumkloridille (1,0 mol/l) aktivaatioenergian arvot olivat yli 85 kJ/mol, mikä viittaa siihen, että kullan liukeneminen olisi lämpötilasta riippuvaa. Saman voi olettaa olevan yleistettäessä myös alumiinikloridiin kuvan 41 perusteella.



Kuva 41. Puhtaan kullan liukeneminen alumiini(III)kloridiin lämpötilan funktiona. Liuottimen tilavuus oli noin 20,0 ml, ja se koostui 2,0 M typpihaposta ja 1,0 M alumiini(III)kloridista. (Hojo ym. 2014)

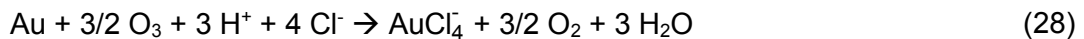
Lisäksi Hojo ym. (2014) tutkivat puhtaan kultalangan (99,95 %,  $19,7 \pm 0.5$  mg, halkaisija 0,25 mm) liukenemista erilaisiin kloridiliuoksiin. Kloridiliuokset oli valmistettu lisäämällä 20,0 millilitraan 2 mol/l typpihappoa ja eri määriä erilaisia kloridisuoloja lämpötilassa 60 °C. Menetelmä oli hieman erilainen aikaisemmin esitettyihin tutkimuksiin verrattuna, sillä typpihapon tarkoituksena on muodostaa vesiliuoksessa  $\text{NO}_2^-$ -ioni, joka hapettaa kloridi-ionin, jolloin muodostuu  $\text{Cl}_2$ :a. Reaktio jatkuu sillä, että  $\text{Cl}_2$  hapettaa kullan hapetusasteelle +III.

Kuvassa 42 on esitetty Hojon ym. (2014) tutkimuksessa saadut tulokset, joista ilmenee kationien ja konsentraation vaikutus kullan liukenemisnopeuteen. Kuvasta 41 voidaan havaita, että vallitsevissa koeolosuhteissa kulta liukeni matalissa konsentraatioissa parhaiten magnesiumkloridiin (suolakonsentraatio n.  $3,7 \text{ mol/dm}^3$ ) ja hieman korkeammassa suolapitoisuudessa (suolakonsentraatio n.  $5,0 \text{ mol/dm}^3$ ) litiumkloridiin. Molemmassa tilanteissa kullan liukenemiseen kului noin tunti.

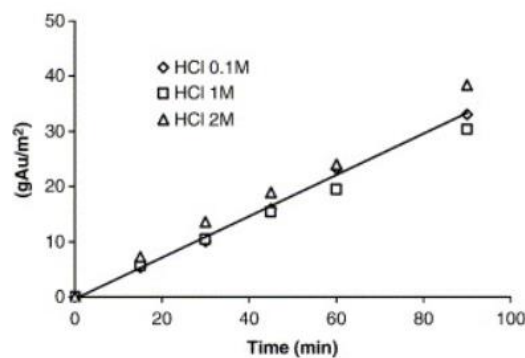


Kuva 42. Puhtaan kullan liukenemiseen kuluva aika eri kloridisuolojen konsentraatioiden funktiona (Hojo ym., 2014)

Viñals ym. (2006) tutkivat liuotuskokeilla otsonin sopivuutta hapettimeksi kullan kloridiliuotuksessa. Kulta liikenee liuotuskokeiden yhteydessä tehtyjen kinetiikkatutkimusten perusteella yhtälön (28) mukaisesti.



Kokeissa (Viñals ym., 2006) käytettiin puhtaita (> 99,9 %) kultalevyjä, joiden paksuus oli 1 mm ja pinta-ala 21,1 cm<sup>2</sup>. Otsonin lisäksi liuottimeen lisättiin rikkihappoa (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), jolloin saatiin eroteltua vedyn ja kloridi-ionin vaikutus liuotukseen. Kuitenkin havaittiin, että kultaa ei liuennut liuokseen, joka sisälsi vain otsonia ja rikkihappoa sillä kullan kompleksoija puuttui. Sen sijaan kuvassa 43 on esitetty kullan liukeneminen liuokseen, jossa hapettimena oli otsoni, ja liuoksessa oli suolahappoa (kloridi-ioneja). Kuvasta havaitaan, että suolahapon konsentraatiolla ei ole huomattavaa merkitystä kullan liukenemiseen tutkituissa koeolosuhteissa.

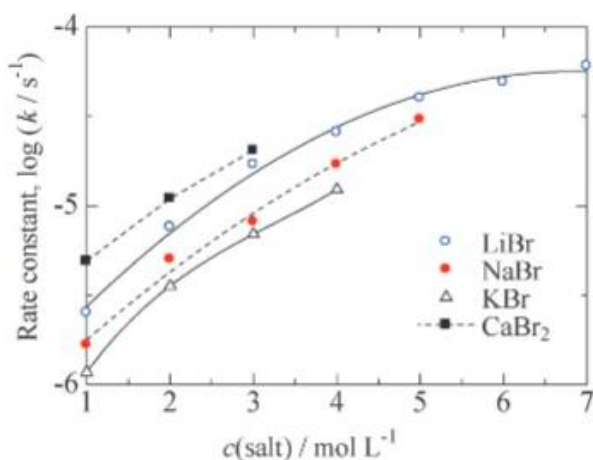


Kuva 43. Puhtaan kullan liukeneminen suolahappoliuokseen, kun hapettimena oli otsoni (osapaine 4,95 kPa) lämpötilassa 25 °C. Liuotinta oli 500 cm<sup>3</sup> ja sekoitusnopeus 700 rpm. (Viñals ym., 2006)

On väitetty, että halidiliuotuksessa kullan liukeneminen voi olla nopeampaa kuin syanidiprosessissa. Esimerkiksi Seisko ym. (2017) tutkivat kullan liukenemistä kloridiliuoksissa ja saivat RDE-menetelmää hyödyntäen hapetinta sekä halidin määrää ja lähdettä vaihtamalla liukenemisnopeuksia, jotka olivat suurempia kuin  $300 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ . Kokeissa havaittiin, että rautaioni olisi parempi hapetin kuin kupari-ioni kloridiliuoksissa. Lisäksi havaittiin, että bromidin lisääminen kloridiliuokseen nopeuttaa liukenemistä.

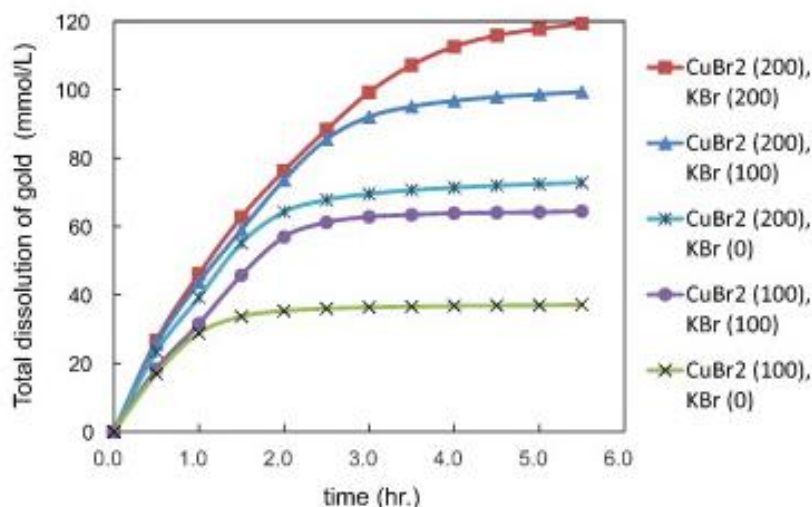
## 7.2 Bromidi

Hojo ym. (2015) tutkivat puhtaan kultalangan (99,95 puhdas, Nilacon valmistama, halkaisija 0,25 mm) liukenemistä erilaisiin bromidi-liuoksiin. Kuvassa 44 on esitetty kullan liukenemisen nopeusvakion riippuvuus eri bromidisuolojen konsentraatioista. Tutkimuksessa vertailtiin myös eri halidien kykyä liuottaa kultaa ja Hojon ym. (2015) mukaan bromidisuolat olisivat jopa kloridisuoloja parempia kullan liuottamisessa happamissa typpihappoliuoksissa.



Kuva 44. Puhtaan kullan liukenemisen nopeusvakion riippuvuus bromidisuolojen konsentraatioista, kun liuottimessa oli lisäksi 0,1 mol/l typpihappoa ja lämpötila 60 °C. (Hojo ym., 2015)

Yoshimura ym. (2014) tutkivat kullan liukenemistä liuoksiin, joissa dimetyylisulfoksidiin (DMSO) on lisätty kupari(II)bromidia tai kaliumbromidia. Liuotuksessa kupari(II)-ioni toimii hapettimena ja kulta muodostaa bromidin kanssa joko kompleksin  $\text{AuBr}_4^-$  tai  $\text{AuBr}_2^-$ . Kokeissa käytettiin kultalankaa (99,95 %). Kokeiden tulokset on esitetty kuvassa 45, josta nähdään, että liuenneen kullan määrä lisääntyy kun kupari(II)bromidin (eli hapettimen) tai kaliumbromidin (eli ligandin) pitoisuuksia nostetaan.

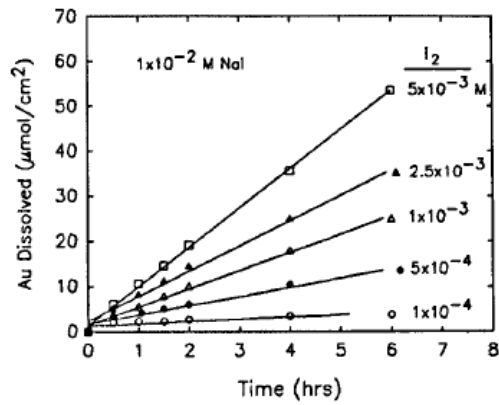


Kuva 45. Puhtaan kullan liukeneminen DMSO/bromidi-liuottimeen 348 K:ssa, kun kaliumbromidin ja kuparibromidin konsentraatiot ovat välillä 0 - 200 mmol/l kuvan mukaisesti. Lisäksi liuotin sisälsi 10 ml DMSO:ta (Yoshimura ym., 2014)

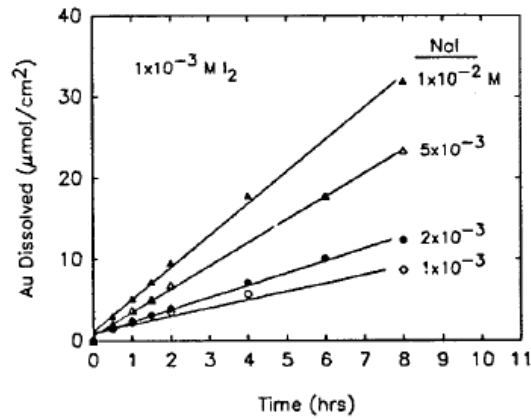
### 7.3 Jodidi

Qi ja Hiskey (1991) tutkivat kullan liukenemiskinetiikkaa erilaisiin jodidiliuoksiin. Heidän tutkimuksiansa varten oli valmistettu puristamalla halkaisijaltaan 1,27 cm kultalevy, ja lähtöaineena käytettiin 2 grammaa erittäin puhdasta kultajauhetta. Puristetun kultalevyn tiheydeksi laskettiin  $17,6 \text{ g/cm}^3$ . Levyn pinta hiottiin huolellisesti piikarbidilla (600 grit) ja pinta huuhdeltiin ennen jokaista liuotuskoetta. Liuokset valmistettiin reagenssipuhtaista raaka-aineista sekä ionivaihdetusta ja tislatus vedestä. Liuotukset tehtiin 500 millilitran pyörökolvissa. Liuotusaika oli 6 tuntia.

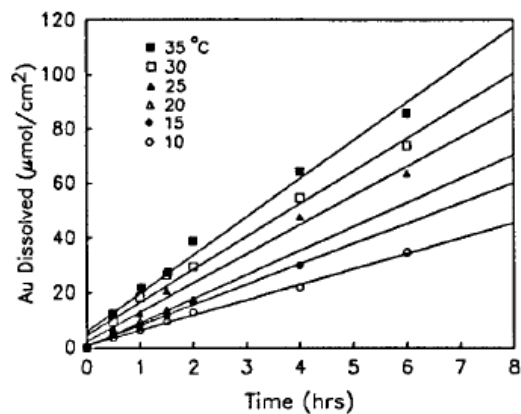
Qi ja Hiskey (1991) vertailivat eri muuttujien vaikutusta kullan liukenemiseen. Heidän tuloksiaan on esitetty kuvissa 46 - 49. Kuvaajista nähdään, kuinka  $\text{NaI}$ :n ja  $\text{I}_2$ :n konsentraation, lämpötilan sekä sekoitusnopeuden muutokset vaikuttavat kullan liukenemiseen liuotuskokeissa. Kuvien perusteella  $\text{I}_2$ - jodidi-ionikonsentraation kasvattaminen ja lämpötilan nosto nopeuttavat kullan liukenemistä.



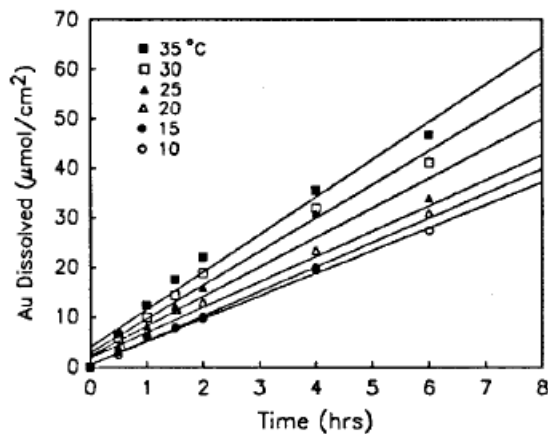
Kuva 46. Puhtaan kullan liukenemisen riippuvuus ajasta jodidiliuotuksessa eri I<sub>2</sub>-konsentraatioilla huoneenlämmössä (23 °C) ja pH:ssa 4–6. Liuottimessa oli lisäksi 0,1 mol/l NaI:a ja sekoitusnopeus oli 500 rpm. (Qi ja Hiskey, 1991)



Kuva 47. Puhtaan kullan liukenemisen riippuvuus ajasta jodidiliuotuksessa eri NaI-konsentraatioilla huoneenlämmössä (23 °C) ja pH:ssa 4–6. Liuottimessa oli lisäksi 0,01 mol/l I<sub>2</sub>:a ja sekoitusnopeus oli 500 rpm. (Qi ja Hiskey, 1991)



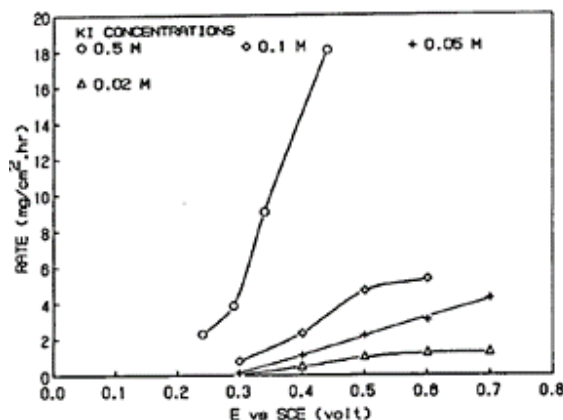
Kuva 48. Puhtaan kullan liukenemisen riippuvuus ajasta jodidiliuotuksessa eri liuotuslämpötiloissa pH:ssa 4–6. Liuottimessa oli 0,01 mol/l NaI:a sekä 0,05 mol/l I<sub>2</sub>:a, ja sekoitusnopeus oli 500 rpm. (Qi ja Hiskey, 1991)



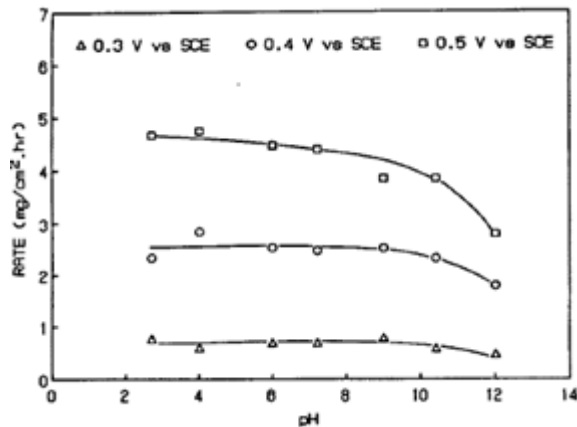
Kuva 49. Puhtaan kullan liukenemisen riippuvuus ajasta jodidiliuotuksessa eri liuotuslämpötiloissa pH:ssa 4–6. Liuottimessa 0,01 mol/l NaI:a sekä 0,01 mol/l I<sub>2</sub>:a, ja sekoitusnopeus oli 500 rpm. (Qi ja Hiskey, 1991)

Davis ja Tran (1991) tutkivat kultalevyjen liukenemisnopeutta analyysilaatuisista raaka-aineista valmistettuihin jodidiliuoksiin (kaliumjodidiliuos) olosuhteissa, joissa potentiaali oli reaktion rajoittava tekijä. Lisäksi Davis ja Tran (1991) määrittivät eri liuosaineiden vaikutuksia käyttämällä pyörivää elektrodiä (koejärjestelyssä grafiittivastaelektrodi, kalomelireferenssielektrodi sekä Pine Instrumentin valmistama RDE4-mallinen pyörivä kultaelektrodi) ja mittaamalla massanmuutosta mikrobilanassilaitteistolla.

Kuvissa 50 ja 51 on esitetty Davisin ja Tranin (1991) saamia tuloksia. Kuvissa on esitetty, kuinka kullan liukenemisnopeus riippuu kaliumjodidin konsentraatiosta, pH:sta sekä liuoksen potentiaalista. Kuvaajista voi nähdä, että pH:ta enemmän kullan liukenemisnopeuteen vaikuttavat liuoksen potentiaali ja kaliumjodidin konsentraatio.

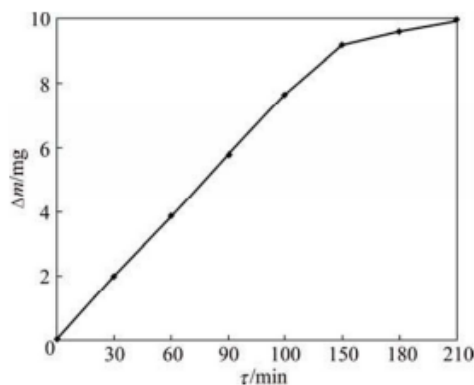


Kuva 50. Kullan liukenemisnopeuden riippuvuus liuoksen potentiaalista eri kaliumjodidikonsentraatioista lämpötilassa 20 °C pH:ssa 2,7 (Davis ja Tran, 1991)



Kuva 31. Kullan liukenemisnopeuden riippuvuus liuoksen pH:sta eri potentiaaleilla lämpötilassa 20 °C, kun liuottimena oli 0,1 mol/l kaliumjodidiliuos (Davis ja Tran, 1991 )

Konyratbekova ym. (2015) käyttivät pyörivää elektrodiä tutkiessaan kullan liukenemista jodidi-liuokseen. Halkaisijaltaan 20 mm kultaelektrodi oli valmistettu saostamalla kultaa elektrodin päälle (noin 0,0711 g). Elektrodin annettiin pyöriä liuoksessa ja se punnittiin väliajoin, jolloin saatiin massanmuutos. Kokeet suoritettiin huoneenlämmössä (18-22 °C), jodidikonentraatio oli välillä 40 mg/l ja elektrodin pyörimisnopeus 80 rpm. Kokeissa saadut tulokset on esitetty kuvassa 52, josta nähdään liukenemisen olevan lineaarista.



Kuva 52. Kultaelektrodin kullan liukeneminen ajan funktiona jodidiliuotuksessa. (Konyratbekova ym., 2015)

Taulukkoon 5 on kerätty edellä kuvatuista tutkimuksista liuotusparametreja ja kullan liukenemisnopeuksia halidiliuotuksessa. Taulukon perusteella havaitaan, että kloridiliuotuksessa ja jodidiliuotuksessa kullan liukenemisnopeus on saavuttanut arvoja n. 340  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ . Kaikissa taulukon liuksissa halidi on toiminut kompleksinmuodostajana.

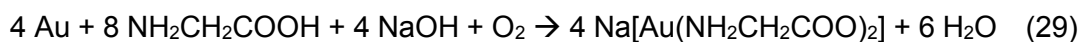


Taulukko 6. Kullian liukenemisnopeuksia erilaisiin halidiliuottimiin.

Näyte	Liukenemisnopeus	Liuotin	pH	Lämpötila	Erityishuomioita	Lähde
Kultalevy (99,9 %)	n. 30 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	0,1 mol/l HCl		25 °C	hapettimena otsoni (4,95 kPa)	Viñals ym. (2006)
Kulta	n. 250 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	200 g/l NaCl	6	20 °C	hapettimena 10 g/l OCl	Tran ym. (2001)
Kulta (99,99 %)	n. 340 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	3 mol/l Cl <sup>-</sup>	1	95 °C	Hapettimena 0,5 mol/l FeCl <sub>3</sub>	Seisko ym. (2017)
Jauheesta puristettu kultalevy	n. 22 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	0,1 mol/l NaI	4 - 6	23 °C	0,05 mol/l I <sub>2</sub>	Qi ja Hiskey (1991)
Kultalevy	n. 250 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	0,5 mol/l KI	2,7	20 °C	potentiaali n. 0,4 V (vs SCE)	Davis ja Tran (1991)

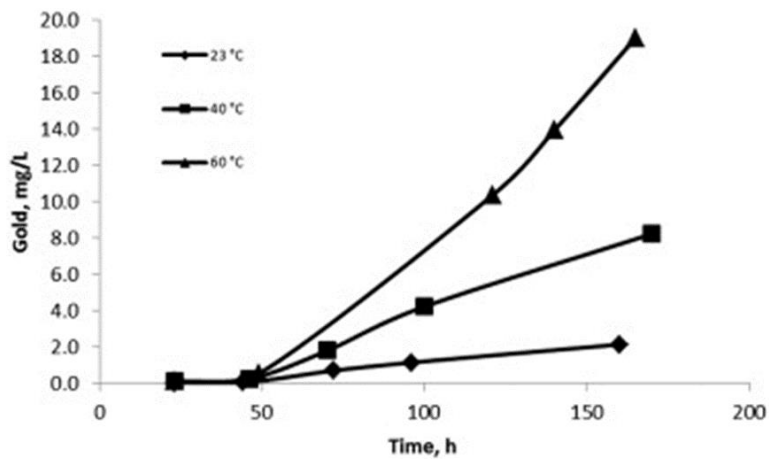
## 8 Glysiiniliuotus

Glysiini on aminohappo, joka on yksi yleisistä aminohapoista proteiinien rakenneosana (McMurry, 2012). Glysiinin soveltuvuutta liuottamaan kulta on myös tutkittu. Yleisesti kullan liukenemista emäksisiin glysiiniliuoksiin voidaan kuvata reaktioyhtälöllä (28) (Oraby ja Eksteen, 2015). Reaktioyhtälön (29) mukaisesti kulta hapettuu hapetusasteelle +I ja glysiini pelkistyy luovuttamalla yhden vedyn. Hapettunut kulta muodostaa liuoksessa kompleksin  $\text{Na}[\text{Au}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ .



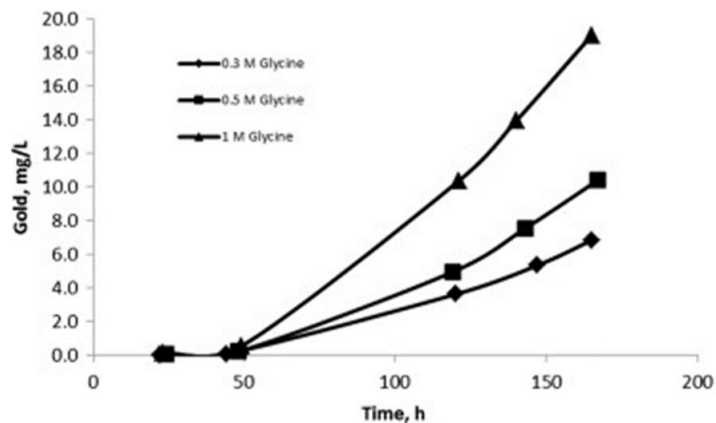
Oraby ja Eksteen (2015) toteuttivat tutkimussarjan, jossa selvitettiin lämpötilan, glysiinin konsentraation ja pH:n vaikutusta kullan liukenemisnopeuteen ja -määrään glysiiniliuotuksessa. Kokeissa käytettiin näytekalpeena kultalevyjä (99,99 %), jotka olivat kooltaan 10 cm pitkiä, 1 cm leveitä ja 0,1 cm paksuja.

Kuvissa 53 ja 54 on esitetty tutkimusten tulokset (Oraby ja Eksteen, 2015). Kaikissa liuotuskokeissa käytettiin 400 ml liuotinta ja sekoitusnopeutena pidettiin 350 rpm. Kuva 53 esittää lämpötilan vaikutusta kullan liukenemiseen, kun liuottimena käytettiin 1 mol/l glysiiniä, johon oli lisätty emäksisyyden säätelyä (pH 10) ja hapettimiksi 1 % vetyperoksidia. Kuvaajasta nähdään selvästi lämpötilan vaikutus liukenemiseen, kun aikaa on kulunut yli 50 tuntia. 50 tunnin jälkeen lämpötilan nosto vaikuttaa myönteisesti kullan liukenemiseen koeolosuhteissa.



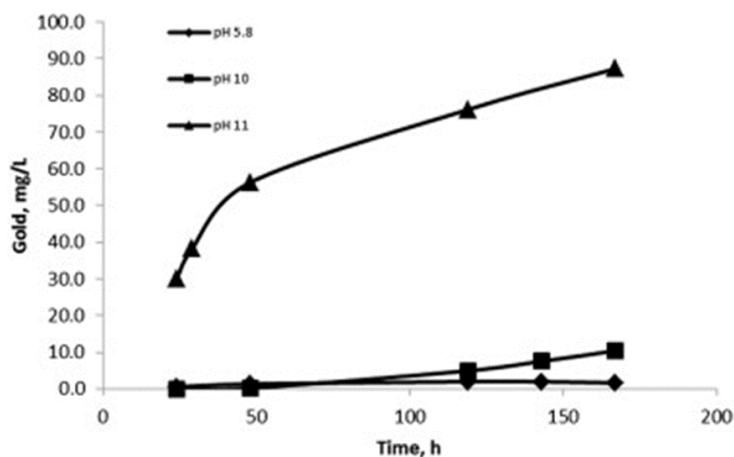
Kuva 53. Puhtaan kullan liukenemisen riippuvuus ajasta eri lämpötiloissa, kun liuottimena oli 1 mol/l glysiiniä, johon lisätty 1 % vetyperoksidia. Liuoksen pH oli 10 ja sekoitusnopeus 350 rpm. (Oraby ja Eksteen 2015)

Kuvassa 54 näkyy kullan liukenemisen riippuvuus glysiinin pitoisuudesta. Kokeet suoritettiin 60 °C lämpötilassa, ja liuosten pH oli 10, joka säädettiin 1 % vetyperoksidiliuoksen avulla. Merkittäviä eroja eri glysiiniliuosten kullanliuotuskyvyssä havaittiin jälleen, kun kullan liuotusta oli jatkettu yli 50 tuntia. Esimerkiksi kun aikaa oli kulunut noin 120 tuntia, 1 M glysiiniliuoksella oli saatu liuotettua kultaa noin kaksinkertainen määrä verrattuna 0,5 M glysiiniliuokseen. Ajan kuluessa erot eri glysiiniliuosten kullanliuotuskyvyissä tulivat selvemmiä.



Kuva 54. Puhtaan kullan liukeneminen ajan funktiona liuottimiin erilaisilla glysiinipitoisuuksilla 60 °C:ssa ja sekoitusnopeudella 350 rpm. Liuottimeen oli lisätty 1 % vetyperoksidia, ja liuoksen pH oli 10 (Oraby ja Eksteen 2015)

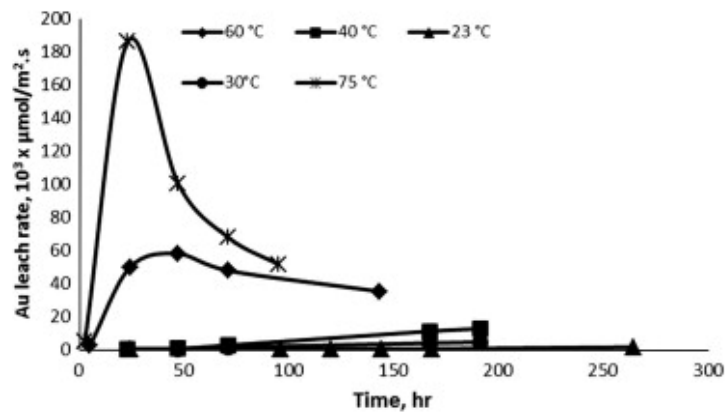
Kuvassa 55 on esitetty kullan liuotuksen riippuvuutta liuottimen pH:sta Orabyn ja Eksteenin (2015) tutkimuksessa. Kokeet suoritettiin 60 °C lämpötilassa, ja glysiinipitoisuus säädettiin 1 mol/l:ksi. Kuvasta nähdään, että pH:lla on merkittävä vaikutus saatuihin liuotustuloksiin. Heikosti happamalla liuoksella (pH 5,8) ja suhteellisen emäksisellä liuoksella (pH 10) kullan liukenemisnopeus ja saanto olivat likimain yhtä suuria. Kun pH asetettiin 11:ksi, havaittiin selvä muutos kullan liukenemisessä. Kultaa saatiin 180 tunnissa liukenemaan noin 85 mg/l, kun happamammilla liuoksilla saanto oli vain noin 10 mg/l.



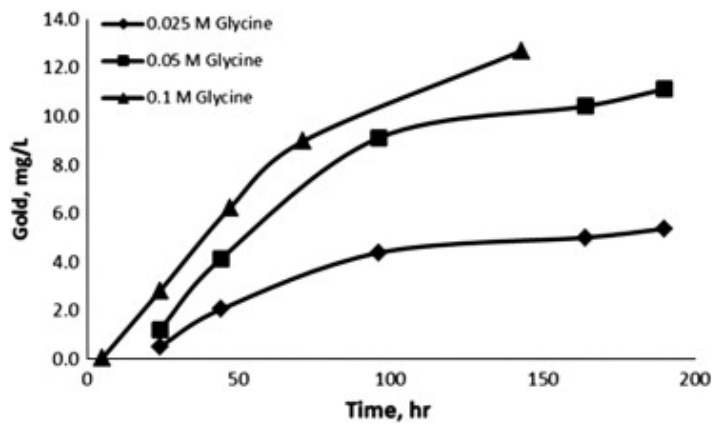
Kuva 55. pH:n vaikutus puhtaan kullan liukenemiseen 0,5 M glysiiniliuoksessa, johon oli lisätty 1 % vetyperoksidiliuosta, ja jossa pH:n säätämiseen oli käytetty natriumhydroksidia (Oraby ja Eksteen 2015)

Eksteen ja Oraby (2015a) tutkivat puhtaiden (99,99 %, pinta-ala noin 20 cm<sup>2</sup>) kultalevyjen liukenemisestä glysiiniin, Liuotuskokeissa käytettiin 400 ml liuosta, ja sekoitusnopeus oli 300 rpm. Kuvassa 56 on esitetty kullan liukenemisen riippuvuus vallitsevasta lämpötilasta. Kuvassa 57 on puolestaan esitetty kullan liukenemisen riippuvuus glysiinipitoisuudesta vallitsevissa koeolosuhteissa.

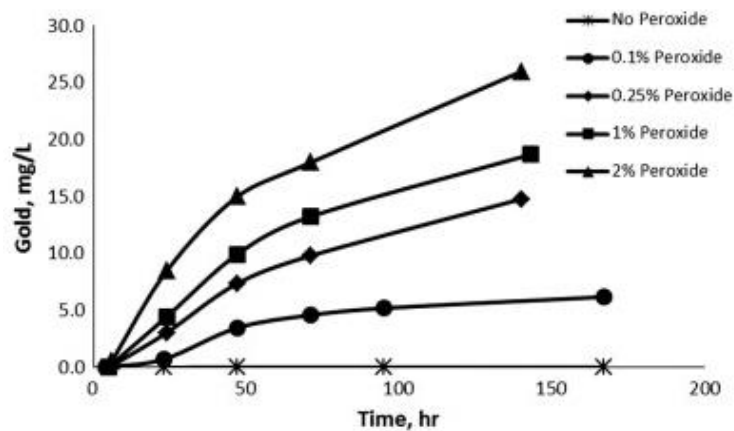
Eksteen ja Oraby (2015a) tutkivat myös vetyperoksidin vaikutusta kullan liukenemiseen. Vetyperoksidi hajoaa vedeksi ja hapeksi, ja happi puolestaan on yksi reaktion lähtöaineista. Kuvassa 58 on esitetty, kuinka vetyperoksidin lisäys tehostaa kullan liukenemistä. Vetyperoksidin lisäys sekä parantaa saantoa että nopeuttaa liukenemistä.



Kuva 56. Lämpötilan vaikutus kullan liukenemisnopeuteen liuotuksen aikana. Liuoksessa oli 0,1 M glysiiniä ja 1 % vetyperoksidia, ja pH oli säädetty 11,5:ksi natriumhydroksidin avulla (Oraby ja Eksteen 2015)



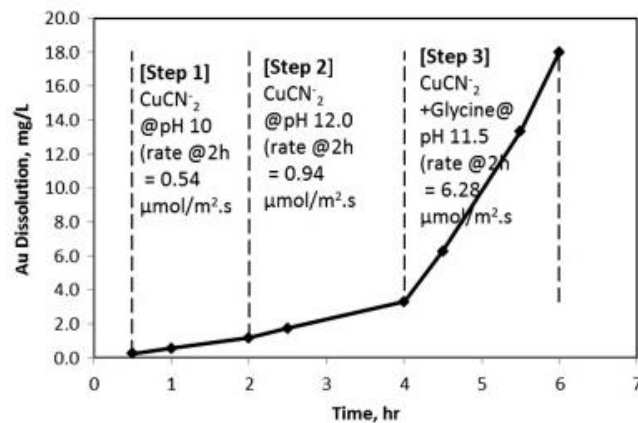
Kuva 57. Kullan liukeneminen glysiiniin ajan funktiona eri glysiinipitoisuuksilla 60 °C:ssa. Liuoksessa oli lisäksi 1 % vetyperoksidia, ja pH oli säädetty 11:ksi. (Oraby ja Eksteen 2015a)



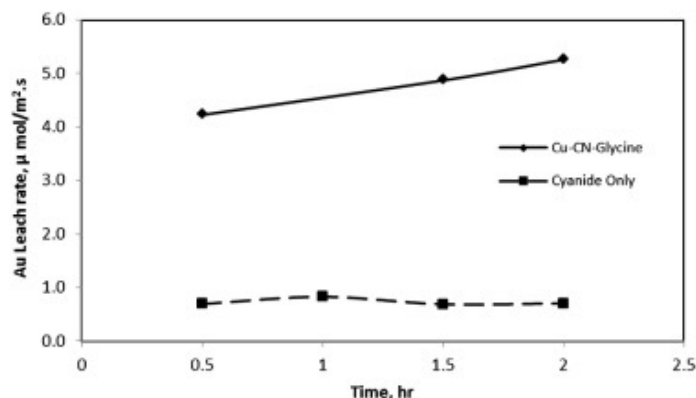
Kuva 58. Kullan liukeneminen glysiiniin ajan funktiona eri peroksidipitoisuuksilla 60 °C:ssa. Liuoksessa oli 0,1 M glysiiniä, ja pH oli säädetty 11,5:ksi natriumhydroksidin avulla (Oraby ja Eksteen 2015a)

Eksteen ja Oraby (2015b) tutkivat myös puhtaan kullan liukoisuutta kuparisyanidin ja glysiinin seokseen pyörivällä elektrodilla mittaamalla korroosiovirtaa ( $A/m^2$ ). Liuoksen lämpötila oli  $22\text{ }^\circ\text{C}$  ja kierrosnopeus 400 rpm. Kokeissa käytettiin elektrodina puhdasta kultaa (99,99 %) ja elektrodin halkaisija oli 17 mm ja pinta-ala  $2,27\text{ cm}^2$ . Kuvassa 59 on esitetty kullan liukeneminen liuokseen, jossa on ensin ollut pelkkää syanidia ja siihen on neljän tunnin liuotuksen jälkeen lisätty 0,85 g/l glysiiniä. Liuoksen pH oli aluksi säädetty natriumhydroksidilla.

Tutkimuksessa oli lisäksi verrattu glysiiniliuotusta ja syanidi-glysiiniliuotusta keskenään. Tulokset on esitetty kuvassa 60. Tutkimustulosten perusteella glysiini parantaa kullan liukenemisnopeutta, kun vapaan syanidin määrä liuoksessa on pieni.



Kuva 59. Puhtaan kullan liukoisuus kuparisyanidiin huoneenlämmössä. Hetkellä 4 h liuokseen lisätty glysiiniä (0,85 g/l). Liuoksen pH oli alussa 10 (Eksteen ja Oraby 2015b)



Kuva 60. Cu-CN-glysiiniliuotuksen ja pelkän syanidiliuotuksen kullan liukenemisen reaktionopeuksien vertailua ajan funktiona pH:ssa 11,5, kun toinen liuos sisältää vain 11 mM vapaata syanidia ja toinen 5,5 mmol/l Cu, 11 mmol/l  $\text{CN}^-$ , ja 1 g/l (13,3 mmol/l) glysiiniä. (Eksteen ja Oraby 2015b)

Kullan liuottamisesta glysiinillä on vielä rajallisesti tutkimusnäyttöä. Kuitenkin aiheesta on rekisteröity patenteja. Esimerkiksi patentissa (Honfei, Zhiyuan & Hui 2015) on esitelty monivaiheinen kultamalmin puhdistus. Glysiiniä lisätään viidennessä vaiheessa mikrobiologisten käsittelyjen jälkeen. Menetelmällä saadun kullan puhtaus on 97-99,9 % saanto 91-98,5 %.

Glysiiniliuottimen ominaisuudet ovat myös haastavia. Esimerkiksi Kavander (2016) toteaa, että stabiilin liuottimen valmistaminen oli haastavaa ja liuoksesta saostui liuotusta tehostava kupari pois riippumatta liuottimen komponenttien sekoitusjärjestyksestä. Lisäksi Feng ja van Deventer (2011) tutkivat erilaisten aminohappojen (L-valiini, glysiini, DL- $\alpha$ -alaniini ja L-histidiini) vaikutusta tiosulfaattiliuotukseen ja totesivat aminohappojen vähentävän tarvittavan tiosulfaatin määrää ja jopa puolittavan määrän, kun pyriittistä kultamalmia liuotettiin 24 tunnin ajan. Näin ollen aminohapoilla voidaan tehostaa muita liuotusmenetelmiä.

Glysiiniliuotus on suhteellisen uusi menetelmä kullan liuottamiseksi, joten kirjallisuutta aiheesta on vielä niukasti. Kuitenkin taulukossa 7 on esitetty muutamia kullan liukenemisnopeuden arvoja eri olosuhteissa. Muihin menetelmiin verrattuna liukenemisnopeudet ovat vielä suhteellisen hitaita.

Taulukko 7. Kullan liukenemisnopeuksia erilaisiin glysiini-liuottimiin

Näyte	Liukenemisnopeus	pH	Glysiinin määrä	Lämpötila	Erityishuomioita	Lähde
Puhdas kulta	$31,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	10	1,0 mol/l	60 °C		Oraby ja Eksteen (2015b)
Puhdas kulta	n. 5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$	11,5	1 g/l	22 °C	Liuos sisälsi myös 5,5 mmol/l Cu-ioneja ja 11 mmol/l CN <sup>-</sup>	Oraby ja Eksteen (2015b)



## Kokeellinen osuus

### 9 Menetelmät ja laitteistot

Tässä osiossa esitellään kokeellisen osion teoreettinen tausta. Kappaleessa käsitellään liukenemisreaktioihin vaikuttavia tekijöitä. Lisäksi määritellään, kuinka kullan saanto liuotuskokeissa on laskettu ja kuinka liukenemisnopeus lasketaan. Tässä työssä tutkittiin kullan liukenemista tiosulfaattiliuoksiin sähkökemiallisilla menetelmillä ja panosliuotuskokeilla. Luvussa 10 esitellään käytetyt menetelmät ja koejärjestelyt.

#### 9.1 Kullan saannon määrittäminen liuosanalyyysiin (atomiabsorptiospektrometria) perustuen

Liuenneen kullan pitoisuus määritettiin atomiabsorptiospektrometri (AAS) -menetelmällä. AAS-menetelmä perustuu alkuaineatomien kykyyn absorboida säteilyä. Näyte vaporisoidaan ja atomisoidaan liekillä, jonka jälkeen vapaat atomit absorboivat säteilylähteestä tietyllä aallonpituudella tulevaa säteilyä. Monokromaattorin jälkeen detektori pystyy havaitsemaan, kuinka suuri osuus näytteen läpi menneestä säteilystä ei ole absorboitunut. (Hansen ym. 2012) Kullan saanto voidaan laskea yhtälön (30) mukaisesti, kun tiedetään liuotuksen tilavuus ja kultahipun massa ennen liuotusta. Yhtälössä  $c$  on liuoksen kultapitoisuus yksikössä mg/l,  $V$  on liuoksen tilavuus (l) ja  $m$  on kultahipun massa (mg).

$$\text{Kullan saanto (m-%)} = \frac{c \cdot V}{m} \cdot 100 \% \quad (30)$$

#### 9.2 Redox-potentiaali ja aktivaatioenergia

Kullan liukeneminen hydrometallurgisesti voidaan luokitella sähkökemialliseksi reaktioksi. Sähkökemiallinen reaktio koostuu anodisesta hapettumisreaktiosta ja katodisesta pelkistymisreaktiosta. Hapettumisreaktiossa luovutetaan elektroni, eli aine (kulta) hapettuu ja pelkistymisreaktiossa toinen aine (esimerkiksi liuoksen happi)

vastaanottaa elektronin eli aine pelkistyy. Sähkökemiallisessa reaktiossa on aina oltava osareaktioina hapettuminen ja pelkistyminen. Näin hapettumisreaktioissa vapautuneet elektronit kuluvat pelkistymisreaktioissa.

Sähkökemiallisen reaktion ollessa tasapainotilassa anodinen hapettumisreaktio ja katodinen pelkistymisreaktio etenevät vastakkaisiin suuntiin yhtä suurella nopeudella. Näin ollen katodinen virta on itseisarvoltaan yhtä suuri kuin anodinen virta ja systeemi on tasapainopotentiaalissaan ( $E^0$ ). Jos systeemiä poikkeutetaan tasapainotilastaan, systeemissä alkaa kulkea nettovirta, ja potentiaali muuttuu tasapainoarvostaan. Tällöin systeemi on polarisoitunut.

Elektrodin polarisoituminen voi johtua monista eri syistä, joita kutsutaan yli potentiaalimuodoiksi. Yleisesti ottaen polarisaation aiheuttaa elektrodeilla tapahtuvien reaktioiden hitaus. Silloin kun yli potentiaalinen muoto on aktivaatioyli potentiaali, varauksensiirto on sähkökemiallisen reaktion nopeutta rajoittava tekijä. Kun systeemi on polarisoitunut aktivaatioyli potentiaaliksi, reaktiota rajoittaa kiinteän faasin elektronin varauksen siirto liuosfaasin ionille. (Aromaa, 2003)

Kuten muillakin kemiallisilla reaktioilla, myös sähkökemiallisilla reaktioilla on tietty aktivaatioenergia, joka kuvaa energiamäärää, joka vaaditaan, jotta reaktio lähtisi liikkeelle. Vastaavasti Arrheniuksen yhtälö (31), jossa  $k$  on reaktionopeusvakio,  $A$  reaktion taajuustekijä,  $E_A$  aktivoitumisenergia (kJ/mol),  $R$  yleinen kaasuvakio ja  $T$  lämpötila kelvineinä kuvaa, mitkä tekijät vaikuttavat kemiallisen reaktion nopeuteen.

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (31)$$

Ottamalla kaavan 31 molemmista puolista luonnolliset logaritmit kaava 31 saa muodon 32. Näin ollen aktivaatioenergia voidaan päätellä kuvaajasta, jossa LPR-arvon käänteisluvun luonnollinen logaritmi on esitetty lämpötilan (kelvineinä) käänteisluvun funktiona. Tällöin kuvaajan kulmakerroin on  $E_A/R$ . Kertomalla kulmakerroin yleisellä kaasuvakiolla saadaan reaktion aktivaatioenergia.

$$\ln k = \ln A - \frac{1}{RT} \cdot E_A \quad (32)$$

Aktivaatioenergian lisäksi reaktion nopeuteen vaikuttaa voimakkaasti lämpötila Arrheniuksen yhtälön mukaisesti. Jos sähkökemiallisen reaktion etenemistä rajoittaa varauksensiirto, lämpötilan noston tulisi nopeuttaa reaktion etenemistä. Aktivaatioenergiasta voidaan myös päätellä, mikä on kemiallista reaktiota rajoittava tekijä. Petersin (1973) mukaan varauksensiirto on heterogeenisten liukenemisreaktioiden rajoittava tekijä, kun aktivaatioenergia on yleensä yli 10 kcal/mol (n. 40 kJ/mol) ja joskus jopa yli 20 kcal/mol (noin 80 kJ/mol). Vastaavasti Aromaan (2003) mukaan varauksensiirron kontrolloimalle reaktiolle ja liuoksessa tapahtuvalle kemialliselle reaktiolle aktivaatioenergia on välillä 40-100 kJ/mol. Pieni aktivaatioenergian arvo, jopa alle 20 kJ/mol kertoo puolestaan aineensiirron olevan reaktionopeutta kontrolloiva tekijä. Aktivaatioenergian ollessa välillä 20-40 kJ/mol reaktiota rajoittaa sekakontrolli (mixed control). (Aromaa, 2003)

### 9.3 Liukenemisnopeus

Työssä määritettiin kullan liukenemisnopeus mittaamalla lineaarinen polarisaatiovastus pyörivällä elektrodilla (RDE). Kullan liukeneminen tiosulfaattiliuokseen voidaan ajatella kullan korroosioksi korroosioympäristössä. Aromaan (2003) mukaan kullan korroosiovirta ( $i_{\text{corr}}$ , yks. mA/cm<sup>2</sup>) on kääntäen verrannollinen mitattuun polarisaatiovastukseen ( $R_p$ , yks. Ω·cm<sup>2</sup>) yhtälön (33) mukaisesti. Korroosiovirta riippuu siis polarisaatiovastuksen lisäksi Tafelin yhtälön anodisesta ja katodisesta kulmakertoimesta ( $b_A$  ja  $b_C$ ), joista saadaan johdettua systeemistä riippuva kerroin  $B$  (mV).

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_A \cdot b_C}{2,303(b_A + b_C)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (33)$$

Tässä työssä ei määritetty kullan tiosulfaattiliuotuksen Tafelin kertoimia. Kähäri (2013) on kuitenkin määrittänyt diplomityössään Tafelin kertoimet vastaavissa olosuhteissa ja niiden itseisarvot ovat  $b_A = 120$  mV/dekadi ja  $b_C = 40$  mV/dekadi. Näillä arvoilla laskettuna  $B$  saa arvon 13,0 mV. Tässä diplomityössä arvoa 13,0 mV on käytetty laskettaessa kullan liukenemisnopeutta.

Määritetystä korroosiovirrasta voidaan laskea kullan liukenemisnopeus  $\Delta m$  (g/m<sup>2</sup>s) hyödyntämällä Faradayn laista johdettua ekvivalenttia ekv. Ekvivalentin kaava on esitetty yhtälössä (34), jossa M on moolimassa (g/mol), z on reaktiossa luovutettujen elektronien määrä (kullalla tiosulfaattiliuoksessa siirtyvien elektronien määrä on 1) ja F on Faradayn vakio 96500 C/mol. Liukenemisnopeus  $\Delta m$  (g/m<sup>2</sup>s) saadaan tällöin laskettua kaavalla (35). (Aromaa, 2003)

$$\text{ekv} = \frac{M}{zF} \quad (34)$$

$$\Delta m = i_{\text{corr}} \cdot \text{ekv} \quad (35)$$

## 9.4 Liuokset

Liutuskokeissa liuotettiin pieniä kultarakeita (puhtaus, valmistaja/alkuperämaa, massa 0,090–0,161 grammaa) erilaisiin, taulukon 8 mukaisiin tiosulfaattiliuoksiin. Myös RDE-mittauksia varten valmistettiin liuoksia taulukon 8 mukaisesti. Liutoslämpötilat olivat 25 °C ja 45 °C.

Taulukko 8. Liutuskokeissa ja RDE-mittauksissa käytetyt liuokset.

Liuos	Tiosulfaattikonsentraatio (mol/l)	Cu <sup>2+</sup> - konsentraatio (mol/l)	Lämpötila (RDE) (°C)	Lämpötila (liutuskoe) (°C)
1	0,1	0,005	25/30/45	25/45
2	0,3	0,005	25/30/45	25/45
3	0,5	0,005	25/30/45	25/45
4	0,1	0,010	25/30/45	25/45
5	0,3	0,010	25/30/45	25/45
6	0,5	0,010	25/30/45	25/45
7	0,1	0,015	25/30/45	25/45
8	0,3	0,015	25/30/45	25/45
9	0,5	0,015	25/30/45	25/45

Tiosulfaattiliuokset valmistettiin Porvalin (2013) diplomityössään kuvaamalla tavalla. Liuoksissa käytetyt reagenssit on esitetty taulukossa 9. Liuottimen valmistaminen aloitettiin punnitsemalla analyysivaa'alla ensin kidevedellistä tiosulfaattia ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), joka liuotettiin dekantterilasissa noin 1 dl tislattua vettä. Kun tiosulfaatti oli kokonaisuudessaan liuennut, lisättiin vakiomäärä (0,2 mol/l) kidevedetöntä natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla, kunnes saatiin kirkas liuos, johon kaikki kiinteä aines oli liuennut.

*Taulukko 9. Kokeellisessa osiossa käytetyt reagenssit.*

Reagenssi	Valmistaja
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	VWR
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	VWR
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	
$\text{NH}_3$ (28 V-%)	VWR

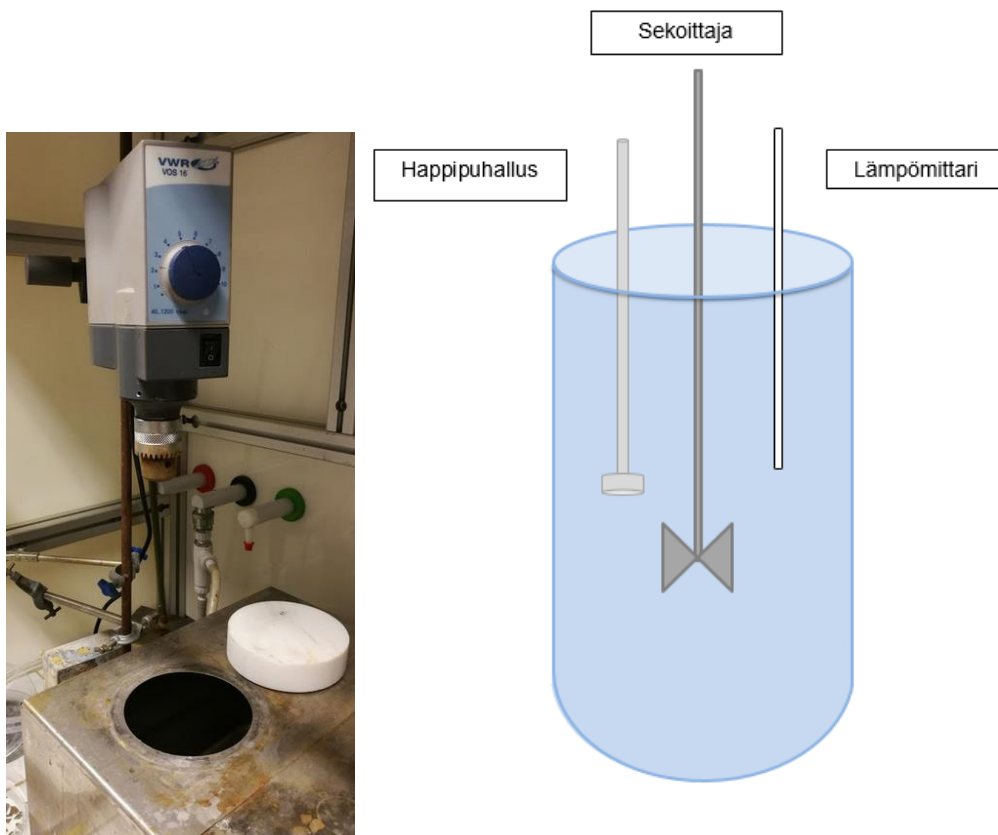
Toisessa dekantterilasissa liuotettiin tislattuun veteen analyysivaa'alla punnittu määrä kidevedellistä kuparisulfaattia ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Näin saatuun hailakkaan siniseen liuokseen lisättiin 28 v-% ammoniakki-liuosta. Lisättävä ammoniakki määrä mitattiin mittalasilla. Ammoniakkilisäyksen jälkeen liuos oli väriltään syvän sininen. Kun molemmat liuokset oli saatu tehtyä, ne yhdistettiin ja kaadettiin mittapulloon. Näin saatu liuos laimennettiin lopputilavuuteen (1000 ml) tislattulla vedellä.

Liuotuskokeita varten valmistettiin 1000 millilitraa liuosta, josta mitattiin 800 millilitraa liuotuskokeita varten, siten että 1000 millilitran mittapullosta kaadettiin liuosta 200 millilitran mittapulloon. Jokaista RDE-mittausta ja liuotuskoeita varten valmistettiin oma liuos. Liuotuskokeita varten valmistettiin lämpötilat huomioiden siis 18 erilaista liuosta ja vastaavasti RDE-mittauksia varten 27.

## 9.5 Liuotuskokeiden koejärjestely

Liuotuskokeet suoritettiin kuvan 61 mukaisessa lämpöhauteessa, joka säädettiin haluttuun lämpötilaan. 800 millilitraa liuosta kaadettiin reaktioastiaan, ja astia laitettiin lämpöhauteeseen. Reaktioastia peitettiin kannella. Kannen reikien läpi liuokseen

asetettiin lämpömittari ja sekoitin sekä ilmapuhallus (0,5 l/min). Sekoitus säädettiin nopeuteen 300 rpm.



Kuva 61. Liuotuskokeissa käytetty laitteisto

Ennen liuotuskokeen aloitusta otettiin 0-näyte (10 ml) mekaanisella pipetillä. Liuoksen redox-potentiaali ja pH mitattiin. Kultaräe punnittiin. Jokaista liuotuskoea varten valittiin uusi kultahippu. Mittaus alkoi kun kultaräe laitettiin reaktoriin. Kultahippua liuotettiin koeliuoksessa neljän tunnin ajan. Näytteet otettiin ajanhetkillä 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min ja 240 min. Näytettä otettiin finnpipetillä 10 millilitraa ja näytteenoton yhteydessä mitattiin liuoksen redox-potentiaali sekä pH.

Kun liuotus oli ohi, selvitettiin mittalasin avulla loppuliuoksen tilavuus. Loppuliuoksen tilavuuden tulisi olla 720 millilitraa, koska liuoksista otettiin aina seitsemän 10 millilitran näytettä. Osanäytteiden kultapitoisuus määritettiin hyödyntämällä AAS-laitteisto (Thermo SCIENTIFIC, ice 3000 SERIES AA Spectrometer). Lopuksi jäljelle jäänyt kultahippu huuhdeltiin hyvin etanolilla ja annettiin kuivua, minkä jälkeen se punnittiin ja määritettiin kultahipun massanmuutos liuotuksen aikana.

## 9.6 Liukenemisnopeuden määrittäminen LPR-mittauksista

Lineaarista polarisaatiovastusta mitattiin pyörivällä elektrodilla (RDE), ja mittauksilla tutkittiin kullan liukenemisen kinetiikkaa tiosulfaattiliuoksissa. Tiosulfaattiliuokset valmistettiin RDE-mittauksia varten samalla menetelmällä kuin liuotuskokeitakin varten, mutta yhtä RDE-mittausta varten tarvittiin vain 200 millilitraa koeliuosta.

RDE-mittauksissa käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 62. Reaktioastia oli tilavuudeltaan noin 200 millilitraa. Lämpöhauteen (mgw Lauda M3) avulla reaktioastian lämpötilaa pystyttiin muuttamaan. Reaktioastian ympärillä kiersi kokeiden ajan vesi-glykoliliuos, joka luovutti lämpöä tasaisesti reaktioastiaan. Liuoksen lämpötilaa seurattiin jatkuvasti lämpömittarilla. Kokeissa käytetty alin lämpötila oli huoneenlämpö eli noin 25-27 °C. Alimmassa lämpötilassa ei käytetty lämpöhaudetta. Kaksi korkeampaa kokeissa käytettyä lämpötilaa olivat 30 °C ja 45 °C.



Kuva 62. RDE-mittauksissa käytetty koelaitteisto. A referenssielektrodi B pyörivä kultaelektrodi. Vastaelektrodina käytettiin platinal levyä. Reaktioastian virtasi lämpöhauteen vesi-glykoliliuos. Elektrodit oli kytketty potentiostaattiin.

Työelektrodina käytettiin pyörivää kultakiekkoa. Elektroodin liuokseen laitettavassa päässä oli pyöreä kultalevy, jonka pinta-ala oli  $0,130674 \text{ cm}^2$ . Työelektroodin pyörimisnopeutta voitiin säätää ja kokeissa käytettiin pyörimisnopeuksia 100, 300, 500, 1000, 1500, 2000 ja 2500 rpm.

Vastaelektronina käytettiin reagoimatonta platinal levyä. Referenssielektrodina käytettiin Ag/AgCl-elektrodia (RedRod ref 201, jossa suolasiltana oli kyllästetty KCl, toimittaja VWR). Kaikki kolme elektrodia kytkettiin kuvan 63 mukaiseen potentiostaattiin (ACM Instruments, GillAC), joka oli kytketty tietokoneeseen. RDE-kokeissa käytettiin tietokoneohjelmaa (Gill AC Serial no 583 Sequencer).



Kuva 63. RDE-mittauksissa käytetty potentiostaatti.

Potentiostaatti määrittä ensin vallitsevan lepopotentiaalin, jonka jälkeen se poikkeutti sähkövirralla systeemiä lepoasemastaan. Tietokoneohjelmalla säädettiin poikkeutukseksi  $-10 \text{ mV} - 10 \text{ mV}$  verrattuna lepopotentiaaliin. Poikkeutusaika säädettiin olemaan 2 minuuttia, mikä tarkoittaa, että kahdessa minuutissa potentiostaatti muutti potentiaalia jatkuvasti määritetyllä potentiaalivälillä ( $-10 \text{ mV} - 10 \text{ mV}$  verrattuna lepopotentiaaliin).

Jokaisella kierrosnopeudella tehtiin aina kolme kahden minuutin toistokoetta, ja toistokokeiden väleissä pidettiin tietokoneella säädeltä 10 sekunnin tasaantumisaika. Näin ollen yksi mittaus kesti aina 6 minuuttia ja 30 sekuntia. Kun mittaus oli valmis, kultaelektroodin pyöriminen pysäytettiin ja mitattiin liuoksen pH ja redox-potentiaali (pH-mittari: pHenomenal pH 1000H).



Elektrodit huuhdeltiin jokaisen mittauksen välissä tislattulla vedellä. Seuraava mittaus aloitettiin mittaamalla jälleen redox-potentiaali, jonka jälkeen reaktioastia asetettiin takaisin koeolosuhteiden mukaisesti. Sekoitus käynnistettiin. Ennen uutta mittausta sekoitusnopeutta käytettiin korkealla noin 4000 rpm, jotta rikottaisiin elektrodien läheisyyteen muodostuvat ilmakuplat, jotka häiritsisivät mittauksia ja aiheuttaisivat virheellisiä tuloksia. Tämän jälkeen sekoitusnopeus säädettiin haluttuun nopeuteen. Jokaisella liuoksella mittaukset suoritettiin järjestyksessä, jossa aloitettiin pienimmällä kierrosnopeudella (100 rpm) ja nostettiin seuraavaan kierrosnopeuteen.

## 10 Tulokset

Tässä luvussa on esitetty kokeissa saadut tulokset. Ensin esitetään liuotuskokeiden tulokset ja tämän jälkeen RDE-kokeiden tulokset. Liuotuskokeista esitetään kullin saantoja liuosanalyyysien (AAS) perusteella. RDE-mittauksien tuloksissa esitetään aktivaatioenergian arvoja, lineaarisen polarisaatiovastuksen (LPR) arvoja sekä lineaarisen polarisaatiovastuksen avulla laskettuja liukenemisnopeuksien arvoja.

### 10.1 Liuotuskokeiden tulokset

Kultahiput punnittiin ennen liuotuskokeita ja liuotuskokeiden jälkeen. Taulukkoon 10 on kerätty massanmuutokset eri olosuhteissa. Eniten kultaa liukeni liuokseen, jossa oli 0,3 mol/l tiosulfaattia ja 0,010 mol/l kupari(II)-ionia 45 °C lämpötilassa. Kultahipusta oli liuennut näissä olosuhteissa neljän tunnin aikana 1,4 mg. Kyseisessä mittauksessa käytetyn kultahipun massa suhteutettuna massanmuutos vastaa 1,5 % saantoa. Muuten kullin liukeneminen jäi massanmuutosten perusteella varsin olemattomaksi, monissa kokeissa kultaa ei vaa'an tarkkuudella liuennut ollenkaan tai vain noin 0,1-0,3 mg.

Taulukko 10. Liuotuskokeissa kultahipun liuennun kullin määrä eli kultahipun massanmuutos (alkumassan ja loppumassan välinen erotus) eri olosuhteissa.

Liuos				Liuos			
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mol/l)	Cu <sup>2+</sup> (mol/l)	T(°C)	Δm(Au) (mg)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mol/l)	Cu <sup>2+</sup> (mol/l)	T(°C)	Δm(Au) (mg)
0,1	0,005	25	0	0,3	0,005	45	0
0,3	0,005	25	0 - 0,2	0,5	0,005	45	0,1
0,5	0,005	25	0	0,1	0,010	45	0,4
0,1	0,010	25	0,1	0,3	0,010	45	1,4
0,3	0,010	25	0,3 - 0,4	0,5	0,010	45	0 - 0,1
0,5	0,010	25	0,3	0,1	0,015	45	0,5
0,1	0,015	25	0,2	0,3	0,015	45	0,1
0,3	0,015	25	0	0,3	0,015	45	0,5
0,5	0,015	25	0	0,5	0,015	45	0
0,1	0,005	45	0,1	0,5	0,015	45	0,3

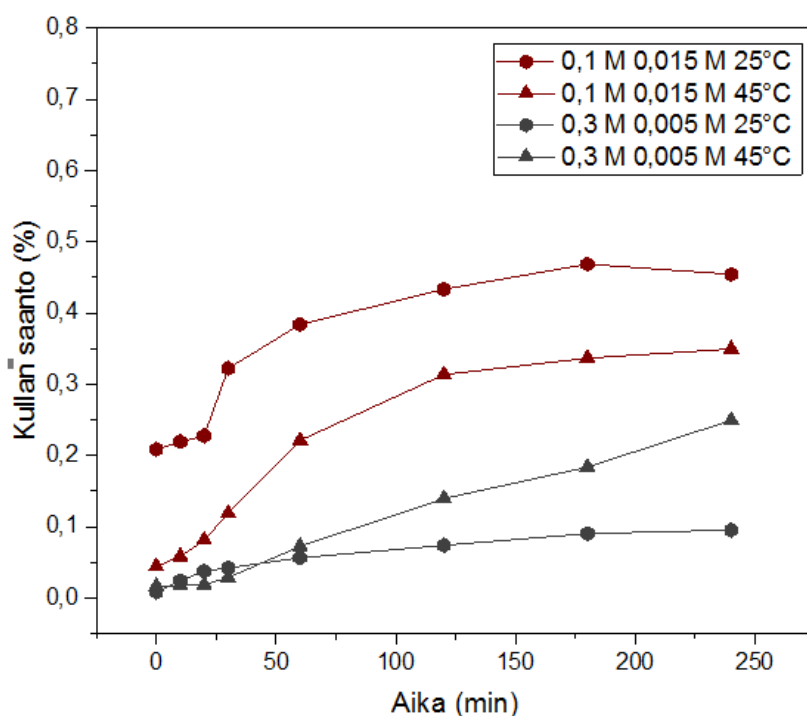
Kokeissa käytetty analyysivaa'an tarkkuus oli kuitenkin vain 0,0001 g eli 0,1 mg. Lisäksi vaa'alla pystyttiin määrittämään vain kultahipun massa ennen liuotusta ja

liuotuksen jälkeen. AAS-menetelmällä voitiin mitata liuenneen kullan määrä tiosulfaattiliuoksissa eri ajanhetkillä.

Seuraavaksi esitetään AAS-mittausten tulokset ja kuinka eri muuttujat (lämpötila sekä tiosulfaatin ja kuparin konsentraatio) vaikuttivat kullan liukenemiseen. Kullan saanto jäi AAS-menetelmällä alle 1 % kaikilla tutkituilla tiosulfaatin ja kupari(II)-ionin konsentraatioilla lämpötilasta riippumatta. Lisäksi AAS-mittausten perusteella 0-näytteet sisälsivät myös kultaa. Tästä syystä AAS-menetelmällä saatuja tuloksia pienillä pitoisuuksilla voidaan pitää vain suuntaa antavina.

### **10.1.1 Lämpötilan vaikutus**

Kuvassa 64 on esitetty lämpötilan vaikutus kullan liukenemiseen AAS-tulosten perusteella kahden eri liuoksen osalta. Liuoksessa, joka sisälsi 0,1 mol/l tiosulfaattia ja 0,015 mol/l kupari(II)-ionia, kullan liukeneminen oli nopeampaa matalammassa lämpötilassa ja vastaavasti liuoksessa, joka sisälsi 0,3 mol/l tiosulfaattia ja 0,005 kupari(II)-ionia, kullan liukeneminen oli nopeampaa korkeammassa lämpötilassa. Tämän perusteella lämpötilan vaikutuksesta kullan liukenemiseen on hankala tehdä suoria johtopäätöksiä.



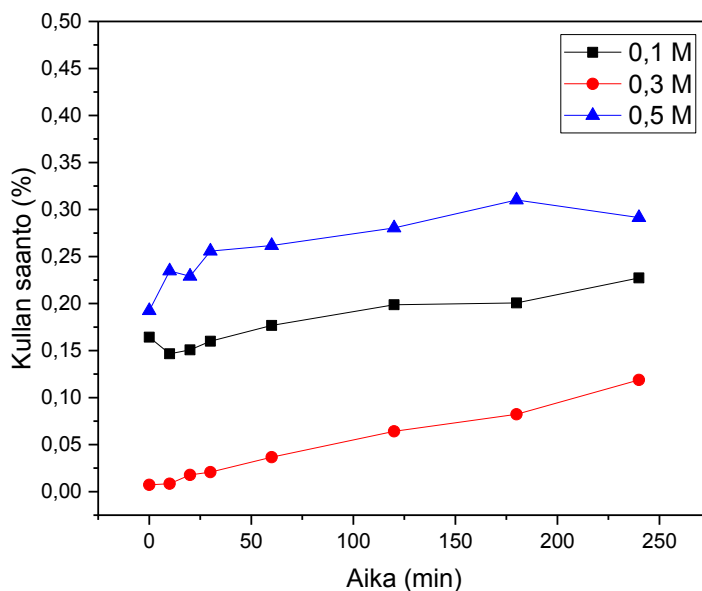
Kuva 64. Kullan liukeneminen ajan funktiona tutkituissa lämpötiloissa (25 °C ja 45 °C). Punainen: 0,1 mol/l tiosulfaattia ja 0,015 mol/l kupari(II)-ioneja ja harmaa: 0,3 mol/l tiosulfaattia ja 0,005 mol/l kupari(II)-ioneja.

AAS-kokeiden tulosten perusteella johtopäätöksiä lämpötilan vaikutuksesta kullan liukenemiseen on hankala tehdä, sillä saannot ovat heikkoja ja tulokset ristiriitaisia. Ristiriitaisia tuloksia osattiin kuitenkin odottaa esimerkiksi aikaisemman kirjallisuuden perusteella. Taulukon 10 perusteella lämpötilan nosto kuitenkin parantaa suurimmassa osassa tapauksista kullan saantoa. Toisaalta osassa tapauksista, esimerkiksi kuvan 64 tapauksessa lämpötilan nostolla on päinvastainen vaikutus. Onkin todennäköistä, että muilla tekijöillä on enemmän vaikutusta kullan liukenemiseen. On myös mahdollista, että eri tekijöiden, esimerkiksi tiosulfaatin tai kuparin pitoisuuden välillä on yhteisvaikutuksia.

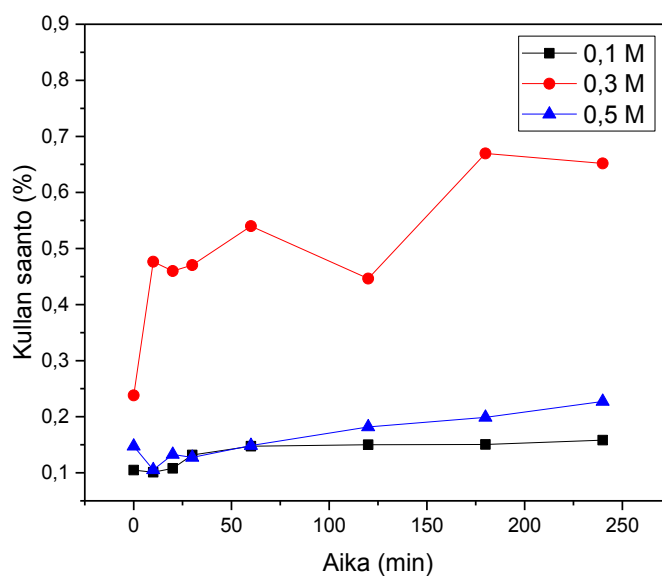
### 10.1.2 Tiosulfaatin konsentraation vaikutus

Kuvassa 65 on esitetty kullan saanto ajan funktiona 45 °C:n lämpötilassa ja kupari(II)-ionikonsentraatiolla 0,005 mol/l eri tiosulfaattikonsentraatioilla. Kuvaajan perusteella tiosulfaatin konsentraation nostaminen parantaa kullan saantoa ja liukenemistä. Kuvassa 66 on puolestaan kuvattu kullan saanto ajan funktiona 25 °C lämpötilassa ja kupari(II)-ionikonsentraatiolla 0,010 mol/l eri tiosulfaattikonsentraatioilla. Kuvan 66

perusteella tiosulfaatin konsentraatiolla 0,3 mol/l saadaan parempi kullin saanto kuin konsentraatiolla 0,5 mol/l tai 0,1 mol/l.



Kuva 65. Kullin saanto ajan funktiona 45 °C:ssa kupari(II)-ionikonsentraatiolla 0,005 mol/l ja eri tiosulfaattikonsentraatioilla.

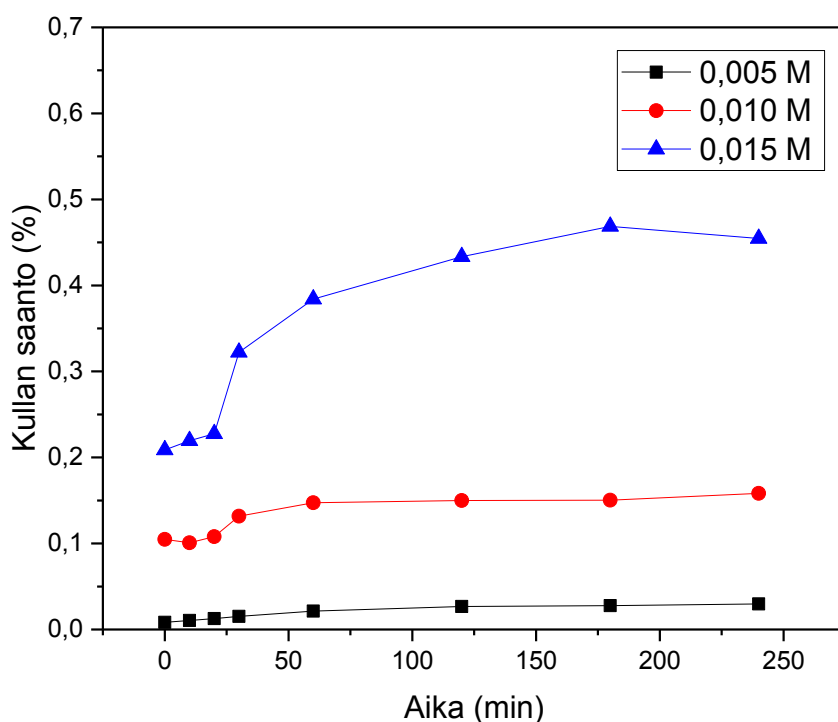


Kuva 66. Kullin saanto ajan funktiona 25 °C:ssa kupari(II)-ionikonsentraatiolla 0,010 mol/l ja eri tiosulfaattikonsentraatioilla.

Kuten lämpötilan suhteen, myös tiosulfaatin konsentraation vaikutus kullan liukenemiseen on ristiriitainen. Näin ollen ei voida tehdä suoria johtopäätöksiä tiosulfaatin konsentraation vaikutuksesta. Aikaisemman kirjallisuuden perusteella tiosulfaatin määrää on hankala optimoida, sillä tiosulfaattiliuokseen muodostuu monia samanaikaisia redox-pareja. Lisäksi tiosulfaatti on saattanut osassa liuoksista hajota muiksi rikkiyhdisteiksi, jolloin liuoksen kyky liuottaa kultaa on saattanut heiketä.

### 10.1.3 Kuparin konsentraation vaikutus

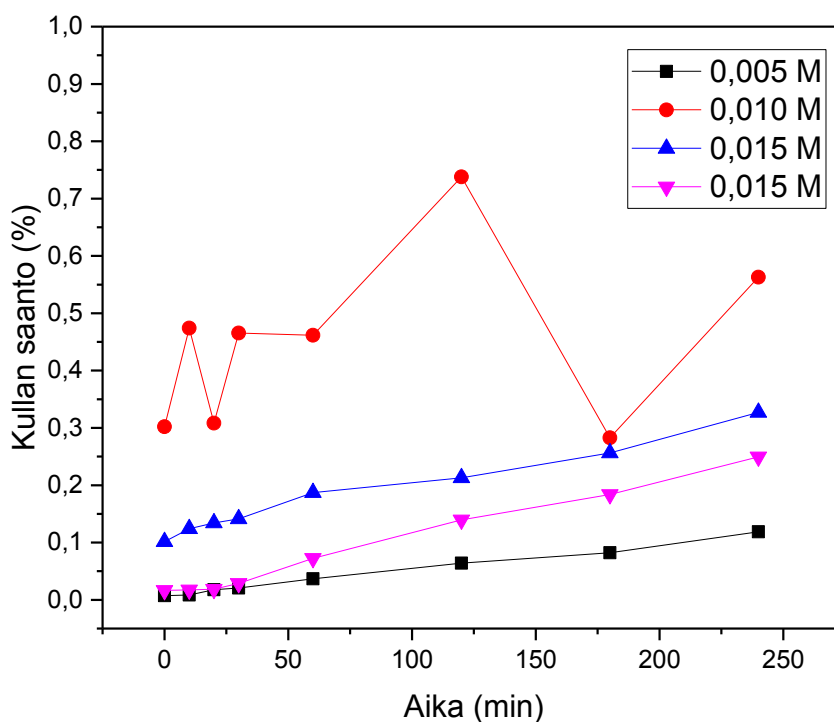
Kuvassa 67 on esitetty, kuinka liuoksen kupari-ionikonsentraatio vaikuttaa kullan saantoon 25 °C lämpötilassa, kun tiosulfaatin konsentraatio oli 0,1 mol/l. Kuvaajan perusteella kupari-ionikonsentraation nostaminen parantaa saantoa koeolosuhteissa. Paras kullan saanto on kupari-ionin konsentraatiolla 0,015 mol/l. Kullan saanto on tosin korkeimmallakin kupari-ionikonsentraatiolla matala.



Kuva 67. Kullan saanto ajan funktiona 25 °C:ssa ja tiosulfaatin konsentraatiolla 0,1 mol/l ja eri kupari(II)-ionikonsentraatioilla.

Kuvassa 68 on esitetty kupari-ionin konsentraation vaikutus kullan liukenemiseen 45 °C:n lämpötilassa ja tiosulfaatin konsentraatiolla 0,3 mol/l. Koeolosuhteissa kullan saanto oli paras, kun kupari-ionin konsentraatio oli 0,010 mol/l. Huonoiten kulta liukeni liukeseen, jossa kupari-ionikonsentraatio oli pienin, 0,005 mol/l.

AAS-kokeiden perusteella matalat kuparikonsentraatiot liuottavat huonommin kultaa kuin korkeat konsentraatiot. Kupari-ionikonsentraatio vaikuttaa AAS-mittausten perusteella varsinkin matalissa lämpötiloissa, mutta erot tasoittuivat, kun käytettiin korkeampia lämpötiloja. Korkeammissa lämpötiloissa kuparin konsentraatiolla 0,010 mol/l saatiin paremmat saannot kuin konsentraatiolla 0,015 mol/l riippuen tiosulfaatin konsentraatiosta.



Kuva 68. Kullan saanto ajan funktiona 45 °C:ssa tiosulfaatin konsentraatiolla 0,3 mol/l ja eri kupari(II)-ionikonsentraatioilla.

## 10.2 LPR-mittaukset RDE-menetelmällä

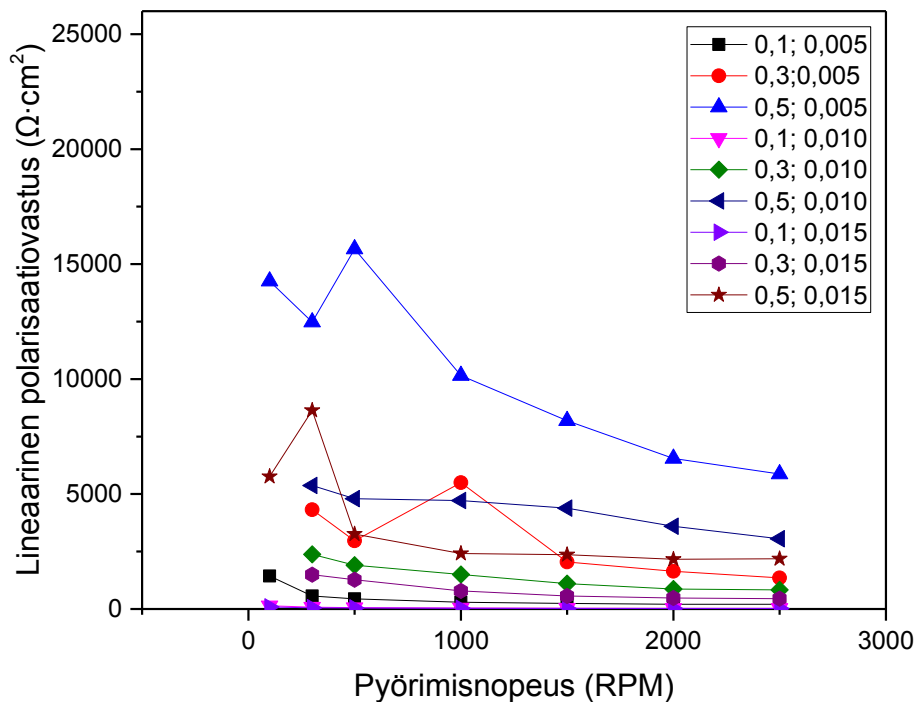
LPR-arvoja mitattiin eri lämpötiloissa ja erilaisista tiosulfaattiliuoksista aikaisemmin kuvatun taulukon 8 mukaisesti. Seuraavissa alakappaleissa käsitellään, kuinka lämpötila, tiosulfaatin konsentraatio ja kupari(II)-ionikonsentraatio vaikuttivat koeolosuhteissa LPR-arvoihin.

### 10.2.1 Lämpötilan vaikutus

RDE-mittauksia tehtiin kolmessa eri lämpötilassa. Kuvassa 69 on esitetty tulokset lämpötilassa 25 °C, kuvassa 70 lämpötilassa 30 °C ja kuvassa 71 lämpötilassa 45 °C. Kuvista nähdään, että lineaarinen polarisaatiovastus pienenee, kun elektrodin pyörimisnopeutta kasvatetaan. Tämä perustuu siihen, että reagoivaa ainetta ja reagoivaa ainetta siirretään mekaanisesti reaktiopinnalle ja reaktiopinnalta pois, mikä viittaa aktivaatioenergian arvojen tavoin siihen, että aineensiirto vaikuttaa reaktiokinetiikkaan systeemissä.

Kuvasta 69 nähdään, että liuoksessa, jossa oli 0,5 mol/l tiosulfaattia ja 0,005 mol/l kupari-ioneja lineaarisella polarisaatiovastuksella oli korkeammat arvot kuin muissa liuoksilla. Tämä tarkoittaa sitä, että korroosiovirta oli alhaisempi ja sitä kautta kullin liukeneminen hitaampaa. Liuoksilla, joissa tiosulfaattia oli 0,1 mol/l ja kupari-ioneja joko 0,010 mol/l tai 0,015 mol/l lineaarinen polarisaatiovastus sai pienimmät arvonsa (alle 100  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) lämpötilassa 25 °C. Tällöin kullin liukenemisnopeus oli suurin.

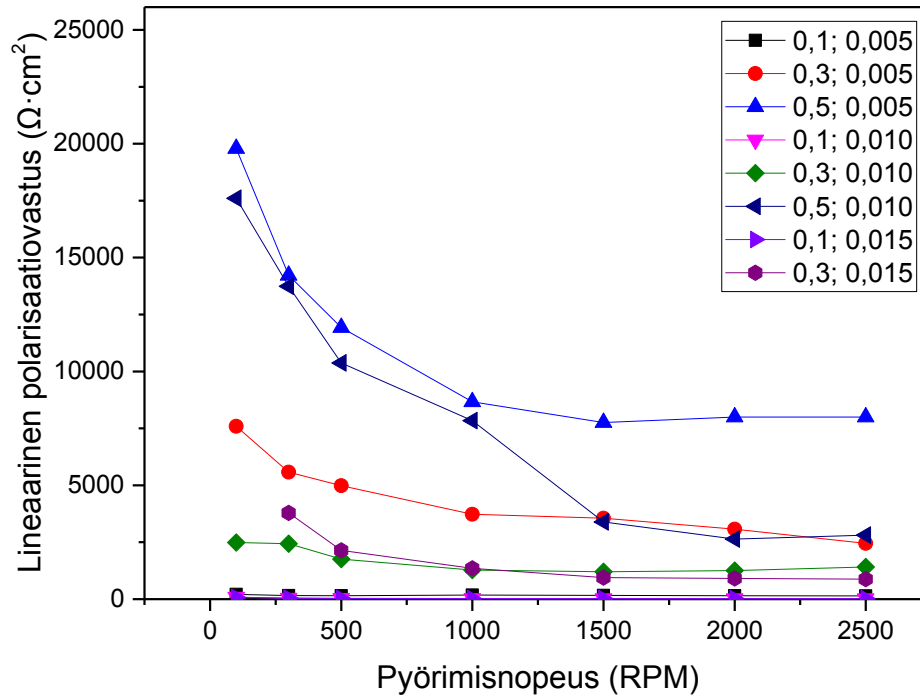




Kuva 69. Lineaarinen polarisaatiovastus pyörimisnopeuden funktiona lämpötilassa 25 °C. Tiosulfaatin konsentraatio oli 0,1 - 0,5 mol/l ja kupari-ionikonsentraatio 0,005 - 0,015 mol/l.

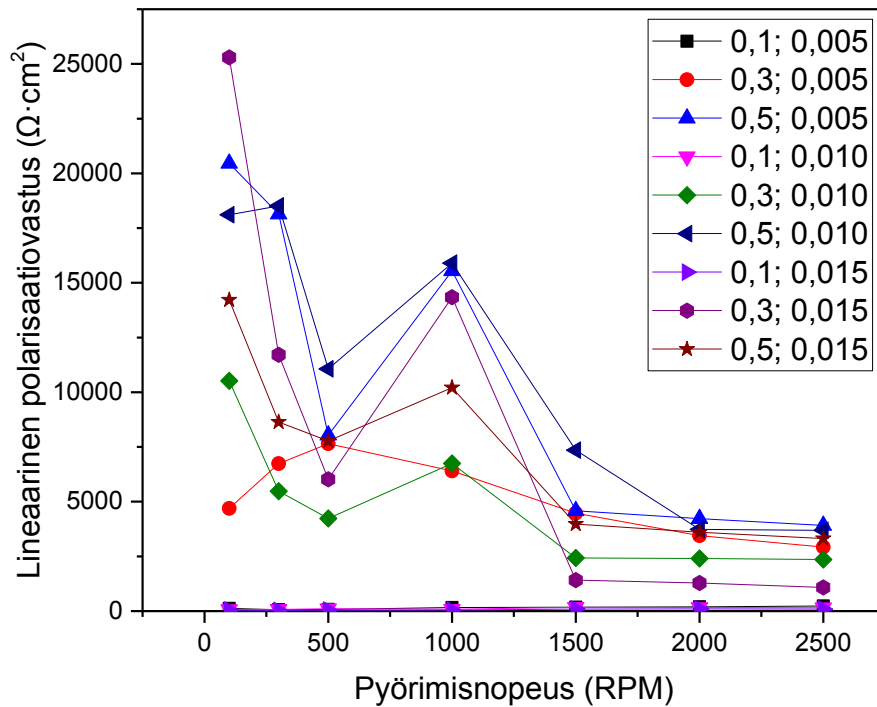
Kuten kuvasta 70 nähdään, lämpötilassa 30 °C liuoksessa, jossa oli 0,5 mol/l tiosulfaattia ja 0,005 mol/l kupari-ioneja, mitattiin korkeammat LPR-arvot kuin muilla liuoksilla. Alhaisilla pyörimisnopeuksilla myös liuoksessa, jossa oli 0,5 mol/l tiosulfaattia ja 0,010 mol/l kupari-ioneita, mitattiin korkeat LPR-arvot. Matalimmat LPR-arvot saavutettiin kun liuottimessa oli kuparia 0,015 mol/l ja tiosulfaattia joko 0,1 tai 0,3 mol/l.

Huomattavaa on myös lämpötilan vaikutus. Kuvien 69 - 71 perusteella lämpötilan nosto kasvattaa jonkin verran LPR-arvoja matalilla pyörimisnopeuksilla. Sama huomataan myös, kun katsotaan kuvaa 71, jossa on esitetty LPR-arvot 45 °C:n lämpötilassa. Kun lämpötilassa 25 °C korkein LPR-arvo on noin 15000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , lämpötilassa 30 °C korkein arvo on jo noin 20000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ja lämpötilassa 45 °C (kuva 64) jo noin 25000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Erot lämpötilojen välillä tasoittuvat, kun sekoitusnopeus kasvaa.



Kuva 70. Lineaarinen polarisaatiovastus pyörimisnopeuden funktiona lämpötilassa 30 °C. Tiosulfaatin konsentraatio oli 0,1 - 0,5 mol/l ja kupari-ionikonsentraatio 0,005 - 0,015 mol/l.

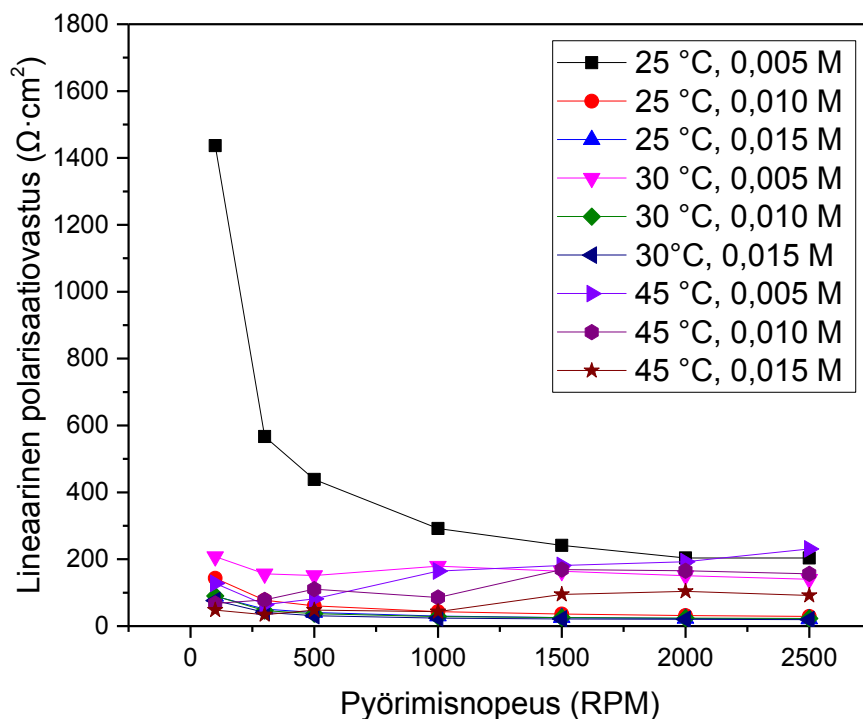
Kuvassa 71 on esitetty elektrodin pyörimisnopeuden vaikutus LPR-arvoihin 45 °C:n lämpötilassa. Poikkeuksina muihin lämpötiloihin, kuvaajasta nähdään trendi, jonka mukaan LPR-arvo on suurempi pyörimisnopeudella 100 rpm kuin nopeuksilla 500 rpm ja 1500 rpm. Kuvan 71 perusteella liuoksilla, joissa on pieni määrä tiosulfaattia ja suuri määrä kuparia (0,010 mol/l tai 0,015 mol/l) mitattiin pienimmät LPR-arvot.



Kuva 71. Lineaarinen polarisaatiovastus pyörimisnopeuden funktiona lämpötilassa 45 °C. Tiosulfaatin konsentraatio oli 0,1 - 0,5 mol/l ja kupari-ionikonsentraatio 0,005 - 0,015 mol/l.

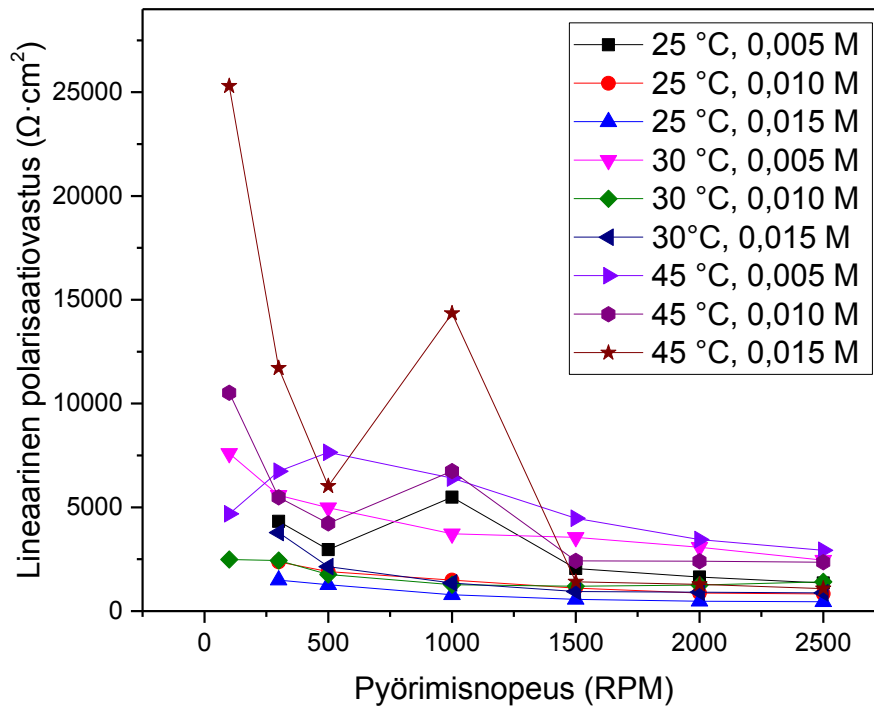
### 10.2.2 Tiosulfaatin pitoisuuden vaikutus

Kuvassa 72 on esitetty RDE-mittausten tulokset tiosulfaattikonsentraatiolla 0,1 mol/l, kuvassa 73 konsentraatiolla 0,3 mol/l ja kuvassa 74 konsentraatiolla 0,5 mol/l. Kuvasta 72 nähdään, että tiosulfaatin konsentraatiolla 0,1 mol/l LPR-arvot olivat suhteellisen samanlaisia riippumatta muista muuttujista, lämpötilasta tai kuparikonsentraatiosta. Vain liuottimella, jossa oli 0,005 mol/l kupari(II)-ionia 25 °C lämpötilassa LPR-arvot saavat selvästi korkeampia arvoja verrattuna LPR-arvoihin, jotka oli mitattu muista liuksista.



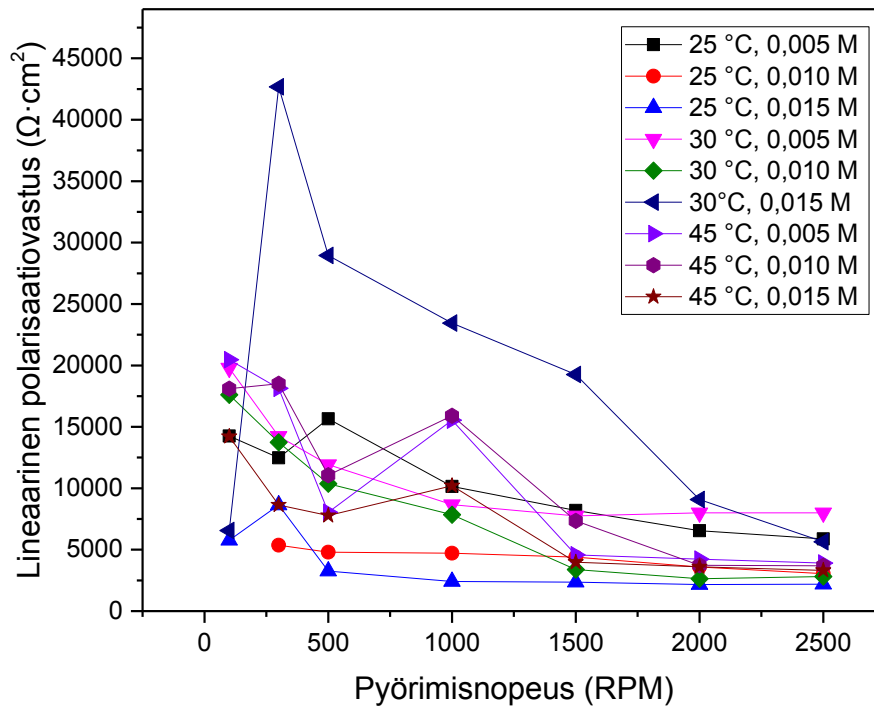
Kuva 72. Pyörimisnopeuden vaikutus LPR-arvoihin, kun tiosulfaatin konsentraatio oli 0,1 mol/l

Kuvassa 73 on esitetty RDE-mittausten tuloksia, kun tiosulfaatin konsentraatio oli 0,3 mol/l. Tällöin varsinkin matalilla pyörimisnopeuksilla LPR-arvot ovat suuria. Kaikkien koeliuosten osalta ei saatu mitattua LPR-arvoa alhaisimmalla kierrosnopeudella, 100 rpm. Elektrodeissa oli saattanut olla kontaktivikoja, jolloin potentiostaatti oli tulkinnut LPR-arvon olleen hyvin korkea, jopa yli 1000000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Tällöin saadun mitta-arvon voitiin olettaa johtuneen esimerkiksi kontaktiviasta.



Kuva73. Pyörimisnopeuden vaikutus LPR-arvoihin kun tiosulfaatin konsentraatio oli 0,3 mol/l

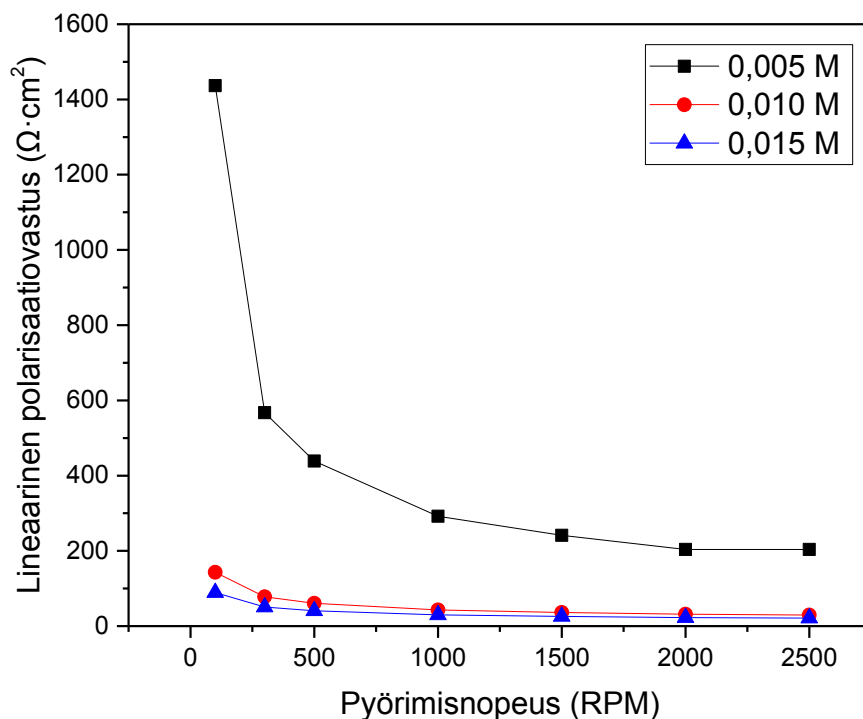
Kuvassa 74 on esitetty RDE-mittausten tulokset tiosulfaatin konsentraatiolla 0,5 mol/l. Kuvaajan perusteella lineaarisen polarisaatiovastuksen arvoissa oli enemmän hajontaa kuin tiosulfaatin konsentraatioilla 0,1 mol/l (kuva 72) ja 0,3 mol/l (kuva 73). Kuten tiosulfaatin konsentraatiolla 0,3 mol/l, myös tiosulfaatin konsentraatiolla 0,5 mol/l LPR-arvot olivat matalilla pyörimisnopeuksilla varsin korkeita.



Kuva 74. Pyörimisnopeuden vaikutus LPR-arvoihin kun tiosulfaatin konsentraatio oli 0,5 mol/l

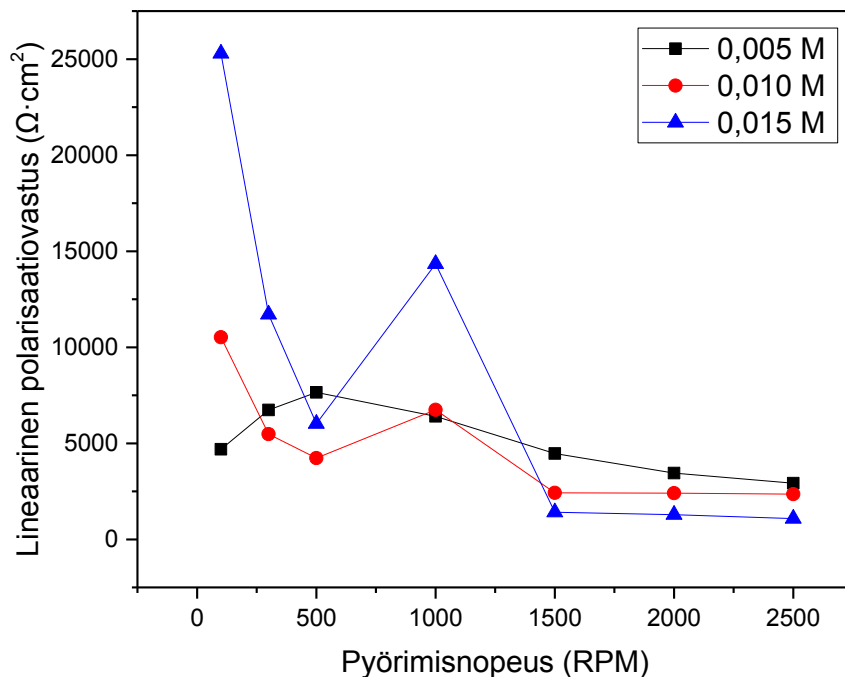
### 10.2.3 Kuparin konsentraation vaikutus

Kuvassa 75 on esitetty LPR pyörimisnopeuden funktiona 25 °C:n lämpötilassa eri kupari(II)-ionikonsentraatioilla kun tiosulfaatin konsentraatio on 0,1 mol/l. Kuvaajan perusteella kuparin konsentraatiolla 0,005 mol/l LPR-arvot olivat huomattavasti korkeammat kuin kuparin konsentraatioilla 0,010 mol/l tai 0,015 mol/l. Kuparin konsentraatioiden 0,010 mol/l ja 0,015 mol/l välillä ero LPR-arvojen välillä ei ollut yhtä suuri, mutta matalimmat LPR-arvot olivat kuparin konsentraatiolla 0,015 mol/l.



Kuva 75. LPR-arvo pyörimisnopeuden funktiona 25 °C:ssa kupari(II)-ionikonsentraatioilla 0,005, 0,010 ja 0,015 mol/l ja tiosulfaattikonsentraatiolla 0,1 mol/l.

Korkeammassa lämpötilassa (45 °C) ja tiosulfaatin konsentraatiolla 0,3 mol/l erot LPR-arvoissa eri kupari(II)-ionikonsentraatioilla eivät olleet yhtä selviä kuvan 76 mukaisesti. Kuvan 76 perusteella kuparin konsentraatiolla 0,15 mol/l LPR-arvot olivat korkeampia matalampiin konsentraatioihin verrattuna pienillä pyörimisnopeuksilla, mutta erot tasoittuivat ja suurilla kierrosnopeuksilla kupari(II)-ionin konsentraatiolla 0,015 oli pienin LPR-arvo. Jälleen suurilla pyörimisnopeuksilla suurimmat LPR-arvot oli kuparin konsentraatiolla 0,005 mol/l.



Kuva 76. LPR-arvo pyörimisnopeuden funktiona 45 °C:ssa kupari(II)-ionikonsentraatioilla 0,005, 0,010 ja 0,015 mol/l ja tiosulfaattikonsentraatiolla 0,3 mol/l.

## 10.2.4 Redox-potentiaali ja pH RDE-mittauksissa

Redox-potentiaali mitattiin RDE-mittauksissa aina ennen kierrosnopeuden nostamista ja heti mittauksen jälkeen. Tavoitteena oli, että redox-potentiaali olisi välillä 200-300 mV (vs. SHE), jotta liuoksen kyky hapettaa kultaa olisi optimaalinen. Käytössä olleella elektrodilla tavoiteltiin siis arvoja -10 - + 90 mV (vs. Ag/AgCl).

Redox-potentiaali sai vaihtelevasti arvoja alueella -175 - + 85 mV. Useimmissa liuoksista redox-potentiaali laski RDE-mittausten aikana. Tämä viittaa siihen, että liuoksen kyky liuottaa kultaa heikkenee ajan kuluessa.

Liuoksissa, joista mitattiin hyvin matalat redox-potentiaalit, mitattiin korkeat LPR-arvot. Esimerkiksi 30 °C lämpötilassa liuoksesta, jossa oli 0,5 mol/l tiosulfaattia ja 0,015 mol/l kupari(II)-ioneja, LPR-arvot olivat kuvan 75 mukaisesti hyvin korkeita. Mielenkiintoista on lisäksi, että kyseisestä liuoksesta mitattiin aluksi potentiaali -21 mV, mutta ensimmäisen kierrosnopeuden 100 rpm jälkeen potentiaalinen arvo oli jo -



101 mV. Kuvan 75 perusteella myös LPR-arvot olivat tämän jälkeen huomattavasti korkeampia. Yleisesti ottaen liuksista, joista mitattiin hyvin negatiiviset redox-potentiaalit, LPR-arvot olivat tällöin hyvin korkeat. Tämä indikoi, että liuksen alhainen hapetuskyky (alhainen redox potentiaali) ei ole mahdollistanut kullan liukenemistä. Taulukossa 11 on esitetty liuksen, jossa tiosulfaattikonsentraatio oli 0,1 mol/l ja kupari(II)ionikonsentraatio 0,015 mol/l, redox-potentiaalin muutos RDE-mittauksen aikana lämpötilassa 45 °C.

*Taulukko 11. Redox-potentiaalin muutos 45 °C:ssa RDE-mittauksen edetessä, kun liuottimena oli 0,1 mol/l tiosulfaattia, ja kupari(II)ionikonsentraatio oli 0,015 mol/l.*

Pyörimisnopeus (rpm)	Redox ennen mittausta (mV vs. Ag/AgCl)	Redox mittauksen jälkeen (mV vs. Ag/AgCl)
100	76,5	49,1
300	35,0	26,1
500	20,1	4,5
1000	1,3	-10
1500	-39,6	-29
2000	-55,9	-26
2500	-57,9	-19

Liusten pH pyrittiin pitämään alueella 9 - 11. Liuksen pH:n muutosta seurattiin mittaamalla pH aina ennen mittauksia ja kierrosnopeuksien nostamisen välissä. Liusten pH oli 10,1 - 11,4. Liusten pH pysyi mittausten aikana suhteellisen tasaisena. Esimerkki pH:n muutoksista RDE-mittauksissa 30 °C:ssa on esitetty taulukossa 12, kun liuos sisälsi 0,1 mol/l tiosulfaattia, 0,005 mol/l kupari(II)-ionia.

*Taulukko 12. Liuoksen (0,1 mol/l tiosulfaattia, 0,005 mol/l kupari(II)-ionia) pH:n muutos RDE-kokeen aikana 30 °C:ssa.*

Pyörimisnopeus (rpm)	pH
100	10,91
300	10,91
500	10,93
1000	10,83
1500	10,85
2000	10,86
2500	10,81

### 10.3 Liukenemisnopeuden määrittäminen LPR-mittauksista

Kullan liukenemisnopeudet on laskettu käyttämällä LPR-arvoa pyörimisnopeudella 2500. Tällä pyörimisnopeudella lineaarinen polarisaatiovastus saa lähtökohtaisesti pienimmät arvonsa. Saadut liukenemisnopeudet on esitetty taulukossa 13. Liukenemisnopeudet on esitetty sekä yksikössä  $\text{g/m}^2\cdot\text{s}$  että yksikössä  $\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$ , jotta voidaan vertailla saatuja tuloksia kirjallisuuden arvoihin, jotka usein ilmoitetaan yksikössä  $\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$ .

Taulukosta 13 nähdään, että liukenemisnopeus oli 0,1-70  $\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$ . Vaihtelu liukenemisnopeuksissa on siis suurta. Paras liukenemisnopeus (69,3  $\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$ ) saavutettiin 30 °C:n lämpötilassa, kun tiosulfaatin konsentraatio oli 0,1 mol/l ja kupari-ionikonsentraatio 0,015 mol/l. Toiseksi korkein liukenemisnopeus (63,5  $\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$ ) saavutettiin myös samalla liuottimella 25 °C:n lämpötilassa.

Aikaisemman kirjallisuuden perusteella kullan liukeneminen on saanut arvoja väliltä 50-60  $\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$  (Breuer ja Jeffrey, (2000), Tozawa ym. (1981)). Parhaimmat LPR-menetelmällä saadut liukenemisnopeudet, yli 60  $\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$  ovat siis kirjallisuuden arvojen kanssa yhteneviä.

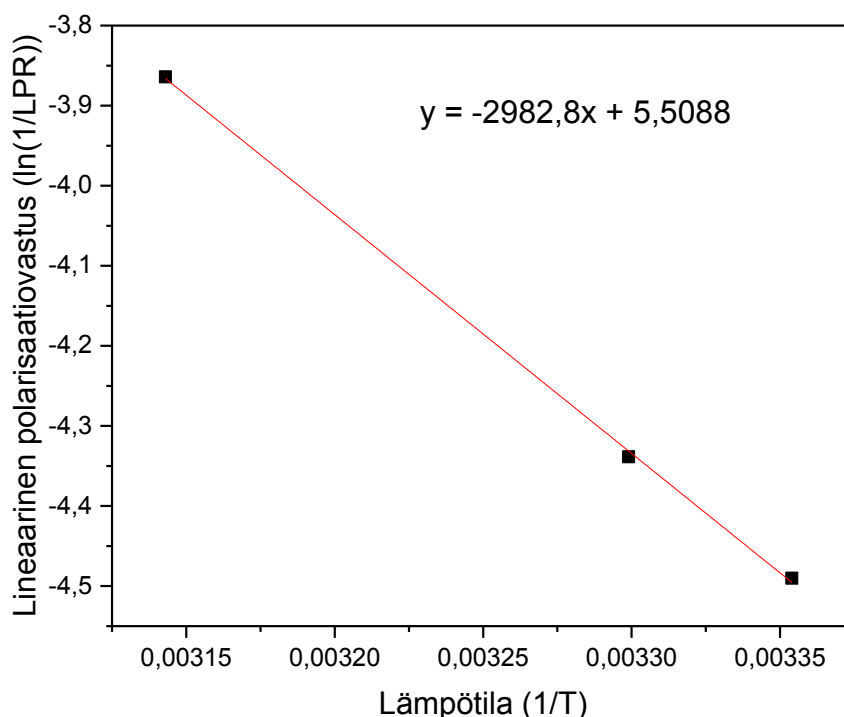
RDE-mittausten tulosten perusteella muutamissa liuoksista kullan liukenemisnopeus saavutti samoja arvoja kuin kirjallisuudessa, mutta valtaosassa liuoksista kullan liukenemisnopeus jäi varsin huonoksi. Taulukon 13 perusteella havaitaan, että lämpötilassa 45 °C kullan liukenemisnopeudet jäivät alle 15  $\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$  pyörimisnopeuden ollessa 2500 rpm.

Taulukko 13. Lasketut kyllian liukenemisnopeudet eri olosuhteissa, kun elektrodin pyörimisnopeus on 2500 rpm.

Liuos		25 °C			30 °C			45 °C		
Tiosulfaatti (mol/l)	Kupari (mol/l)	$m(\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s})$	$m(\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s})$	$m(\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s})$	$m(\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s})$	$m(\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s})$	$m(\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s})$	$m(\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s})$	$m(\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s})$	
0,1	0,005	0,001303	6,61297	0,001898	9,633282	0,00115	5,835524			
0,3	0,005	0,000196	0,996519	0,000108	0,54976	9,07E-05	0,460412			
0,5	0,005	4,52E-05	0,229328	3,32E-05	0,16843	6,78E-05	0,344264			
0,1	0,010	0,009087	46,12791	0,011465	58,19978	0,001695	8,60414			
0,3	0,010	0,00032	1,626836	0,000188	0,954185	0,000113	0,572273			
0,5	0,010	8,68E-05	0,44085	9,43E-05	0,478646	7,2E-05	0,365431			
0,1	0,015	0,0125	63,45304	0,013645	69,2646	0,002891	14,67399			
0,3	0,015	0,000591	3,000357	0,000302	1,532635	0,000245	1,245931			
0,5	0,015	0,000121	0,615906	4,71E-05	0,239015	8E-05	0,40598			

## 10.4 Kullan liukenemisen aktivaatioenergia

Kullan liukenemisen aktivaatioenergia määritettiin kuvaajien avulla. Esimerkkinä kuvassa 69 on esitetty lineaarisen polarisaatiovastuksen käänteisluvun luonnollinen logaritmi lämpötilan käänteisluvun funktiona liuokselle, jossa oli 0,1 mol/l tiosulfaattia ja 0,015 mol/l kupari-ioneja, ja elektrodin pyörimisnopeus oli 100 rpm. Kuvan 77 perusteella suoran kulmakerroin oli -2982,8, joten aktivaatioenergian arvoksi saatiin tämän perusteella noin 24800 J/ mol eli 24,8 kJ/mol.



Kuva 77. Lineaarisen polarisaatiovastuksen käänteisluvun luonnollisen logaritmin riippuvuus lämpötilan käänteisluvusta, kun liuotin sisälsi 0,1 mol/l tiosulfaattia, 0,015 mol/l kupari-ioneja, ja elektrodin pyörimisnopeus oli 100 rpm.

Kaikille liuos/pyörimisnopeusyhdistelmille ei pystytty määrittämään aktivaatioenergiaa. Ongelmia aktivaatioenergian määrittämisessä tuotti se, että lämpötilan nosto ei alentanut LPR-arvoja, joten arvoista piirrettyjen  $\ln(1/LPR)/(1/T)$ -kuvaajien käyristä ei tullut laskevia suoria. Kaikista pyörimisnopeuksista ja erilaisista liuoksista ei siis pystytty piirtämään kuvan 77 kaltaisia kuvaajia, joista aktivaatioenergia olisi voitu määrittää. Lisäksi lineaarista polarisaatiovastusta

määritettiin vain kolmessa lämpötilassa, joten mittapisteitä aktivaatioenergian laskemiseksi on suhteellisen vähän. Näin ollen suoran sovittaminen mittapisteisiin on epätarkkaa. Taulukkoon 14 on kerätty kokeissa saatuja aktivaatioenergian arvoja eri olosuhteissa.

*Taulukko 14. Aktivaatioenergian arvoja erilaisille tiosulfaattiliuoksille eri pyörimisnopeuksilla.*

<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> <b>(mol/l)</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b> <b>(mol/l)</b>	<b>Pyörimis-</b> <b>nopeus</b> <b>(rpm)</b>	<b>Kulmakerroin</b>	<b>Korrelaatio-</b> <b>kerroin R<sup>2</sup></b>	<b>Aktivaatioenergia</b> <b>(kJ/mol)</b>
0,5	0,005	1500	2892	0,9712	24,0
0,5	0,005	500	3023,4	0,974	25,1
0,1	0,015	300	1789,7	0,9263	14,9
0,1	0,015	100	2986,4	0,995	24,8

RDE-mittauksista määritetyt aktivaatioenergiat olivat 14,9-25,1 kJ/mol. Aktivaatioenergioiden arvojen perusteella voidaan päätellä, että aineensiirto on reaktion rajoittava tekijä kullan tiosulfaattiliuotuksessa, tai toisaalta reaktio voi olla sekakontrolloitu, jolloin reaktioon vaikuttava sekä aineen-, että varauksensiirto.

## 11 Tulosten tarkastelu

Diplomityön kokeellisen osuuden tavoite oli tutkia kullan liukenemiskinetiikkaa tiosulfaattiliuoksissa. Sähkökemialliset mittaukset suoritettiin LPR-menetelmällä käyttäen pyörivää elektrodia. Lisäksi tavoitteena oli tutkia kultarakeiden liuotusta panosliuotuskokeilla ja tutkia lämpötilan, tiosulfaattikonsentraation ja kuparikonsentraation vaikutusta kultarakeen liukenemiseen.

Tässä luvussa esitetään kootusti kokeissa saadut tulokset. Lisäksi pohditaan, mitkä tekijät ovat saattaneet vaikuttaa saatuihin tuloksiin. Ensin käsitellään liuotuskokeiden tuloksia ja sitten RDE-mittausten tuloksia.

### 11.1 Liuotuskokeet

AAS-mittausten perusteella on hankala tehdä johtopäätöksiä lämpötilan, tiosulfaatin tai kupari(II)-ionikonsentraation vaikutuksesta kullan liukenemiseen tiosulfaattiliuotuksessa. Liuoksesta riippuen lämpötilan nosto tai liuoksen komponenttien konsentraatioiden lisääminen joko paransi tai heikensi kullan liukenemistä.

Yhdeksästä liuoksesta kolmessa kullan liukeneminen oli heikentynyt, kun lämpötilaa nostettiin. Tiosulfaatin pitoisuuden nostaminen piti kullan saannon likimain saman kummassakin lämpötilassa, kun kupari-ionikonsentraatio oli 0,005 mol/l. Sekä kupari-ionikonsentraatiolla 0,010 mol/l ja 0,015 mol/l kullan saanto heikkeni nostettaessa tiosulfaattikonsentraatiota. Kupari-ionikonsentraation lisääminen paransi kullan saantoa kummassakin lämpötilassa, kun tiosulfaatin pitoisuus oli 0,1 mol/l. Muissa tapauksissa kupari-ionin konsentraation nostaminen konsentraatiosta 0,005 mol/l konsentraatioon 0,010 mol/l paransi kullan saantoa, mutta konsentraation nostaminen 0,015 mol/l heikensi kullan saantoa. Tämän perusteella voidaan päätellä, että yhden muuttujan merkityksen sijasta liuotusta tulisi lähteä optimoimaan sillä periaatteella, että liuotukseen vaikuttavilla tekijöillä on yhteisvaikutusta kullan liukenemiseen.

AAS-mittausten perusteella kullan saanto jäi alle 1 %:iin. Tämän perusteella AAS-menetelmällä saadut tulokset voidaan tulkita suuntaa antaviksi. Kultahiput punnittiin

aina ennen liuotusta ja liuotuksen jälkeen. Myös punnitustulosten perusteella kulta liukeni liuotusajassa (4 tuntia) hyvin vähän, 0-1,4 mg. Syitä sille, että kullan saanto jäi huonoksi, voi olla monia. Ensinnäkin aikaisemman kirjallisuuden perusteella liuotuskokeissa on käytetty ohuita kultalevyjä. Ohuilla kultalevyillä on (tämän) diplomityön kokeellisessa osiossa käytettyihin kultarakeisiin verrattuna suurempi pinta-ala, joten reaktiopinta ei ole ollut kultahipuilla yhtä laaja kuin aikaisemmissa tutkimuksissa.

Kultarakeita seurattiin liuotusten aikana, sillä havaittiin, että varsinkin raskaimmat kultahiput jäivät sekoituksesta huolimatta hyvin herkästi astian pohjalle. Paikallaan ollessaan kultahipun ympärille saattaisi muodostua epäedulliset olosuhteet kullan liukenemiselle, kun reaktioon osallistuvat aineet ja reaktiotuotteet eivät pääse siirtymään rajapinnalle tai rajapinnalta pois. Toisaalta ilmiötä pyrittiin estämään jatkuvalla sekoituksella, joten ilmiön vaikutus heikkoon tulokseen voidaan kyseenalaistaa.

Toinen varteenotettava syy huonolle liukoisuudelle voi olla tiosulfaattiliuoksen epästabiilius. Tiosulfaatti on saattanut kokeiden aikana muuttua muiksi rikkiyhdisteiksi, mikä on heikentänyt liuoksen kykyä liuottaa kulta. Esimerkiksi lämpötila saattaa vaikuttaa tiosulfaatin hajoamiseen (Abbruzese ym., (1995), Tozawa ym., (1981)). Toisaalta vain kolmessa liuoksessa yhdeksästä havaittiin lämpötilan heikentävän kullan liukenemistä tai pitävän kullan liukenemisen samana.

Lisäksi tulee huomioida liuotusaika. Aikaisemman kirjallisuuden perusteella liuotusaika tiosulfaattiliuotuskokeissa on vaihdellut. Esimerkiksi Abbruzzesen ym. (1995) kokeissa liuotusaika oli 3,5 tuntia kun taas Feng ja van Deventer (2007a) käyttivät 50 tunnin liuotusaikaa. Aikaisemman kirjallisuuden perusteella kullan liukeneminen on aluksi ollut nopeampaa tai liukeneminen on ollut likimain lineaarista, joten on kyseenalaista, olisiko kullan saanto ollut parempaa, mikäli liuotusta olisi jatkettu pidempään.

## **11.2 RDE-mittaukset**

RDE-mittauksilla mitattiin LPR-arvoja. LPR-arvojen perusteella voitiin määrittää sekä kullan liukenemisnopeus että aktivaatioenergiat erilaisiin tiosulfaattiliuottimiin.

### 11.2.1 Kullan liukenemisnopeus

Kullan liukenemisnopeudet vaihtelivat paljon eri liuosten välillä. Liukenemisnopeus sai arvoja 0,1-69,3  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ . Paras liukenemisnopeus (69,3  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ) saavutettiin 30 °C:n lämpötilassa, kun tiosulfaattikonsentraatio oli 0,1 mol/l ja kupari-ionikonsentraatio 0,015 mol/l. Toiseksi korkein liukenemisnopeus (63,5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ) saavutettiin myös samalla liuottimella 25 °C lämpötilassa.

Liukenemisnopeudet olivat linjassa kirjallisuuden arvojen kanssa, sillä kirjallisuuden perusteella parhaat kullan liukenemisnopeudet ovat olleet välillä 50-60  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$  (Breuer ja Jeffrey, (2000), Tozawa ym., (1981)). Toisaalta myös kirjallisuudesta löytyy tapauksia, joissa liukenemisnopeus on jäänyt alle 10  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$  (Zelinsky ja Novgorodtseva, (2013), Feng ja van Deventer (2010), Feng ja van Deventer (2007b)).

Lämpötilassa 45 °C kullan liukenemisnopeus jäi varsin heikoksi. Siinä missä paras liukenemisnopeus on yhteneväinen kirjallisuuden arvojen kanssa, lämpötilassa 45 °C liukenemisnopeudet jäivät alle 15  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ . Kuten liuotuskokeissakin, RDE-mittauksissa lämpötila on saattanut vaikuttaa liuokseen stabiilisuuteen.

Korkean lämpötilan lisäksi korkeilla tiosulfaatin (0,3 mol/l tai 0,5 mol/l) pitoisuuksilla tai matalalla kuparipitoisuudella (0,005 mol/l) liukenemisnopeudet olivat huonoja. Matalilla kuparipitoisuuksilla liuoksissa ei ollut riittävästi hapetinta, ja korkeat tiosulfaattipitoisuudet vaikuttivat todennäköisesti liuoksen stabiilisuuteen, ja esimerkiksi kupari-onia sitovia yhdisteitä on saattanut muodostua.

Kuitenkin liuotuskokeiden tuloksiin verrattuna RDE-mittausten tulokset ovat huomattavasti lupaavampia. Toisaalta RDE-mittaukset kertovat vain kullan liukenemiskinetiikasta tiosulfaattiliuokseen tietyissä olosuhteissa. Liuotuskokeisiin verrattuna RDE-menetelmällä ei pystytä selvittämään kullan saantoa. Näin ollen liuotuskokeet antavat laajemman kuvan kullan liukenemisestä. Saatujen tulosten perusteella kävikin niin, että RDE-mittausten perusteella kullalle saatiin suhteellisen hyvä liukenemisnopeus, mutta liuotuskokeissa ei onnistuttu kultaa kuitenkaan liuottamaan.



### 11.2.2 Aktivaatioenergia

Arrheniuksen yhtälön mukaisesti lämpötilan noston pitäisi nopeuttaa kemiallista reaktiota. LPR-arvoja tarkastelemalla havaittiin, ettei lämpötilan nosto pienentänyt LPR-arvoja kaikissa tiosulfaattiliuoksissa. Monissa tapauksissa LPR-arvot saivat korkeita arvoja 45 °C lämpötilassa. Tämän vuoksi aktivaatioenergiaa ei pystytty määrittämään kaikissa olosuhteissa luvun 10.2 mukaisesti.

Liukset, joista aktivaatioenergia pystyttiin määrittämään, aktivaatioenergia sai arvoja 14,9-25,1 kJ/mol. Aktivaatioenergian arvojen perusteella reaktion rajoittava tekijä oli aineensiirto kultaelektrodin pinnan ja liuoksen välillä. Tuloksia saatiin rajoitetusti, joten tulosten perusteella ei voida päätellä, että matalat tiosulfaattikonsetraatiot tai kupari-ionikonsetraatiot pienentäisivät aktivaatioenergiaa, mikä tukisi väitettä, että reaktiot olisivat aineensiirron kontrolloimaa. Saatujen aktivaatioenergian arvojen perusteella reaktiot ovat aineensiirron kontrolloimia ja aineensiirron ollessa reaktion rajoittava tekijä, lämpötilan nosto ei paranna reaktionopeutta yhtä hyvin kuin tilanteissa, joissa reaktion rajoittava tekijä on kemiallinen reaktio tai varauksensiirto (Aromaa, 2003). Näin ollen lämpötilaa tulisi nostaa paljon reaktionopeuden kasvattamiseksi, mutta tällöin ongelmaksi muodostuisi tiosulfaatin epästabiilius.

## 12 Johtopäätökset

Diplomityön tarkoituksena oli tutkia erilaisia vaihtoehtoisia kullan hydrometallurgisia liuotusmenetelmiä, joilla voitaisiin korvata nykyään yleisin teollisessa käytössä oleva syanidiliuotus, jota käytetään syanidin aiheuttamista ympäristöhaitoista huolimatta. Syanidiliuotuksen korvaajaksi kullan liuotuksessa on esitetty useita eri vaihtoehtoja, joista diplomityössä tutustuttiin tiosulfaatti-, tiourea-, kuningasvesi-, halidi- ja glysiinimenetelmiin. Vaihtoehtoisilla menetelmillä on puolensa, mutta niitä pitää vielä kehittää esimerkiksi kullan liukenemisnopeuden parantamiseksi.

Löydetyt kirjallisuuden perusteella kullan liukenemisnopeus voi syanidiliuotuksessa saavuttaa jopa liukenemisnopeuden  $280 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  (Guzman ym. 1999). Kuitenkin yhtälailla syanidiliuotusnopeuksia, jotka ovat alle  $100 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  on myös julkaistu (Dai ja Jeffrey, (2006), Jeffrey ym., (2002), Zheng ym., (1995)).

Tiosulfaatin osalta kullan liukenemisnopeus on ollut eri tutkimuksissa vaihtelevaa. Osassa tutkimuksista liukenemisnopeus on jäänyt alle  $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  (Zelinsky ja Novgorodtseva, (2013), Feng ja van Deventer (2010), Feng ja van Deventer (2007b)). Osassa tutkimuksista liukenemisnopeus tiosulfaattiliuottimiin on saavuttanut arvoja väliltä  $50\text{-}60 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  (Breuer ja Jeffrey, (2000), Tozawa ym., (1981)). Reaktionopeudet saattavat kuitenkin siis olla hiukan hitaampia verrattaessa tiosulfaattiliuotusta syanidiliuotukseen.

Tiosulfaattiliuotuksessa on vielä haasteita. Esimerkiksi ongelmallista on liuottimen monimuotoisuus, ja liuottimessa onkin samanaikaisesti useita eri redox-pareja. Haasteellista onkin löytää sopiva suhde käytetyn tiosulfaatin, kuparin, hapettimen ja ammoniakkin välille. Tiosulfaatin kulutus voi olla suurta ja tiosulfaatti hajoaa muiksi rikkiyhdisteiksi liuotuksen aikana. Kuitenkin esimerkiksi ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona tiosulfaattia pidetään lupaavana vaihtoehtona kullan liuotuksessa.

Tiourealiuotuksessa kullan liukenemisnopeuden on arvioitu olevan jopa parempi kuin syanidiliuotuksessa (Marsden ja House 2006). Kuitenkin esimerkiksi Groenewaldin (1976) tutkimuksissa kullan liukenemisnopeus jäi alle  $30 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ . Lisäksi haastavaa liuotuksessa on sen huono säilyvyys, liuotin on valmistettava juuri ennen liuotusta.

Kaikilla halideilla on samanlainen mekanismi liuottaa kultaa, mutta liuotuksen olosuhteet kuten pH tulee valita halidin mukaan. Tutkimuksissa halidiliuotuksissa kullan liukenemiseksi on saatu jopa suurempia arvoja kuin  $300 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  (Seisko ym., 2017)

Glysiinin kyvystä liuottaa kultaa on ainakin toistaiseksi vähän tutkimusnäyttöä. Kullan liukeneminen on myös suhteellisen hidasta kirjallisuuden perusteella. Parhaimmillaan kullan liukenemisnopeus on ollut n.  $5 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$  (Eksteen ja Oraby, 2015b). Tällöin liuotus on toteutettu osittain syanidiliuotuksena. Pelkän glysiinin käyttö liuottimena voikin olla hankalaa. Esimerkiksi patenteista löytyy kullan liuotusprosesseja, joissa glysiiniliuotus on vain osa prosessia.

Kokeellisessa osiossa vaihtoehtoisista liuottimista tutkittiin kullan liukenemisen kinetiikka tiosulfaattiliuotuksessa hyödyntämällä pyörivällä elektrodilla tehtyjä sähkökemiallisia mittauksia. Puhtaita kultarakeita liuotettiin erilaisiin tiosulfaattiliuoksiin. Tiosulfaatin konsentraation, kupari(II)-ionikonsentraation ja lämpötilan vaikutusta kullan liukenemiseen tutkittiin RDE-mittauksissa ja liuotuskokeissa. Tavoitteena oli tutkia kullan liukenemiskinetiikkaa tiosulfaattiliuoksissa ja verrata saatuja tuloksia kirjallisuuteen. Saatujen tulosten perusteella tiosulfaattimenetelmällä on vielä haasteensa.

RDE-mittauksilla kullan paras liukenemisnopeus ( $69,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ) saavutettiin  $30^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa, kun tiosulfaattikonsentraatio oli  $0,1 \text{ mol/l}$  ja kupari-ionikonsentraatio  $0,015 \text{ mol/l}$ . Saatu tulos oli linjassa kirjallisuuden arvojen kanssa. RDE-mittausten tulokset olivat muutenkin hyviä muuten, paitsi että korkeimmassa tutkitussa lämpötilassa liukenemisnopeudet olivat huonompia kuin matalammissa lämpötiloissa.

RDE-mittausten avulla määritettiin liukenemisen aktivaatioenergioita eri olosuhteissa. Liuoksissa, joista aktivaatioenergia pystyttiin määrittämään, aktivaatioenergia sai arvoja väliltä  $14,9\text{-}25,1 \text{ kJ/mol}$ . Tämän perusteella reaktion rajoittava tekijä oli aineensiirto kullan pinnalle.

Liuotuskokeissa kullan saanto jäi kaikissa olosuhteissa heikoksi. Yhdelläkään tutkitulla liuoksella kullan saanto ei ylittänyt  $1 \%$ :a. Kirjallisuuden perusteella

tiosulfaattiliuotuksella kullan saanto on ollut jopa 100 %. Haasteellista kullan liuotuksessa tiosulfaattimenetelmällä on olosuhteiden optimointi. Liian korkeissa lämpötiloissa tiosulfaattiliuottimen kyky hapettaa kultaa heikkenee useiden muiden liuoksessa samanaikaisesti esiintyvien redox-parien vuoksi. Lisäksi liian matala kuparipitoisuus ja liian korkea tiosulfaattipitoisuus heikentävät kullan liukenemistä, sillä kultaa hapettavan kupari-ionin määrä vähenee.

Tämän diplomityön perusteella tiosulfaattimenetelmä ei vielä pysty kilpailemaan syanidiprosessin kanssa kullan liukenemisnopeudessa. Lupaavia tuloksia on kuitenkin saatu esimerkiksi kierrätysmateriaalin sisältämän kullan liuottamisesta. Jatkotutkimuksia kupari-ionin merkityksestä ja tiosulfaatin ominaisuuksista tarvitaan, jotta laboratorio-olosuhteissa tehtyjä tutkimuksia voidaan soveltaa teollisia prosesseja suunniteltaessa.

## 13 Lähteet

- Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Vegliò, F., & Ubaldini, S. (1995). Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 39(1–3), 265-276.
- Ahtiainen, R., & Lundstrom, M. (2016). Preg-robbing of gold in chloride-bromide solution. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(1), 244-251.
- Alp, İ., Celep, O., Paktunç, D., & Thibault, Y. (2014). Influence of potassium hydroxide pretreatment on the extraction of gold and silver from a refractory ore. *Hydrometallurgy*, 146, 64-71.
- Aromaa, J. (2003). Sähkökemialliset mittausmenetelmät. Espoo, Suomi: Teknillinen korkeakoulu, Materiaali- ja kalliotekniikan osasto, Korroosion ja materiaalikemian laboratorio. s. 150.
- Aylmore, M. G. (2005). Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores. *Developments in Mineral Processing*, 15, 501-539
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., & Vegliò, F. (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*, 33(4), 935-941.
- Breuer, P. L., & Jeffrey, M. I. (2000). Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. *Minerals Engineering*, 13(10–11), 1071-1081.
- Bulatovic, S. M. (2010). *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice. [volume 2], flotation of gold, PGM and oxide minerals*. Amsterdam: Elsevier.1-17.
- Chmielewski, A. G., Urbański, T. S., & Migdał, W. (1997). Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, 45(3), 333-344.
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2–3), 228-256.

- Dai, X., Breuer, P., Hewitt, D. & Bergamin, A. (2013). Thiosulfate Process for Treating Gold Concentrates. World Gold Conference 2013 (s. 61-70). Brisbane: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. ISBN: 978 1 921522 95 6
- Dai, X., & Jeffrey, M. I. (2006). The effect of sulfide minerals on the leaching of gold in aerated cyanide solutions. *Hydrometallurgy*, 82(3–4), 118-125.
- Davis, A., & Tran, T. (1991). Gold dissolution in iodide electrolytes. *Hydrometallurgy*, 26(2), 163-177.
- Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2015). The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type. *Minerals Engineering*, 70, 36-42.
- Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2007). The effect of sulphur species on thiosulphate leaching of gold. *Minerals Engineering*, 20(3), 273-281.
- Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2007a). Effect of hematite on thiosulphate leaching of gold. *International Journal of Mineral Processing*, 82(3), 138-147.
- Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2007b). The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 85(2–4), 193-202.
- Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2010). Effect of thiosulphate salts on ammoniacal thiosulphate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 105(1–2), 120-126.
- Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2011). The role of amino acids in the thiosulphate leaching of gold. *Minerals Engineering*, 24(9), 1022-1024.
- Groenewald, T. (1976). The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy*, 1(3), 277-290.
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., & Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, 133, 84-93.
- Guzman, L., Segarra, M., Chimenos, J. M., Cabot, P. L., & Espiell, F. (1999). Electrochemistry of conventional gold cyanidation. *Electrochimica Acta*, 44(15), 2625-2632.

- Guzman, L., Segarra, M., Chimenos, J. M., Fernandez, M. A., & Espiell, F. (1999). Gold cyanidation using hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 52(1), 21-35.
- Ha, V. H., Lee, J., Jeong, J., Hai, H. T., & Jha, M. K. (2010). Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 1115-1119.
- Hansen, S., Pedersen-Bjergaard, S., & Rasmussen, K. (2012). *Introduction to pharmaceutical chemical analysis*. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Inc.
- Heath, J. A., Jeffrey, M. I., Zhang, H. G., & Rumball, J. A. (2008). Anaerobic thiosulfate leaching: Development of in situ gold leaching systems. *Minerals Engineering*, 21(6), 424-433.
- Henderson, S. (1995). Environmental disaster declared after cyanide spill. *Marine Pollution Bulletin*, 30(10), 630.
- Hojo, M., Uji-yie, Y., Tsubota, S., Tamura, M., Yamamoto, M., Okamura, K., et al. (2014). Can pure gold be dissolved in seawater mixed with aqueous nitric acid? *Journal of Molecular Liquids*, 194, 68-76.
- Hojo, M., Yamamoto, M., & Okamura, K. (2015). Dilute nitric or nitrous acid solution containing halide ions as effective media for pure gold dissolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(30), 19948-19956.
- Honfei, Zhiyuan & Hui. (2015) Patentti, viitattu 23.8.2016. [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=2&ND=3&adjacent=true&locale=en\\_EP&FT=D&date=20151202&CC=CN&NR=105112656A&KC=A](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=2&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20151202&CC=CN&NR=105112656A&KC=A)
- Jeffrey, M. I. (2001). Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia–thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 60(1), 7-16.
- Jeffrey, M. I., Linda, L., Breuer, P. L., & Chu, C. K. (2002). A kinetic and electrochemical study of the ammonia cyanide process for leaching gold in solutions containing copper. *Minerals Engineering*, 15(12), 1173-1180.
- Johnson, C. A. (2015). The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. *Applied Geochemistry*, 57, 194-205.

- Kavander, K. (2016). Kullan syanidivapaa liuotus piirikorttiromusta. Espoo, Suomi: Aalto-yliopisto Kemian tekniikan korkeakoulu, Diplomityö. s.88+3.
- Konyratbekova, S. S., Baikonurova, A., Ussoltseva, G. A., Erust, C., & Akcil, A. (2015). Thermodynamic and kinetic of iodine–iodide leaching in gold hydrometallurgy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(11), 3774-3783.
- Kähäri, M. (2013). Kullan liuotus ja talteenotto syanidin korvaavilla hydrometallurgisilla menetelmillä. Espoo, Suomi: Aalto-yliopisto Kemian tekniikan korkeakoulu, Diplomityö. 68.
- Li, J., & Miller, J. D. (2002). Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant. *Hydrometallurgy*, 63(3), 215-223.
- Li, J., & Miller, J. D. (2007). Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy*, 89(3–4), 279-288.
- Marsden, J., & House, I., (cop. 2006). *The chemistry of gold extraction* (2nd ed. ed.). Littleton, Colo: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. 233-296.
- Melashvili, M., Fleming, C., Dymov, I., Matthews, D., & Dreisinger, D. (2015). Equation for thiosulphate yield during pyrite oxidation. *Minerals Engineering*, 74, 105-111.
- Mohammadnejad, S., Provis, J. L., & van Deventer, J. S. J. (2013). Reduction of gold(III) chloride to gold(0) on silicate surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 389(1), 252-259.
- McMurry, J., (cop. 2012). *Organic chemistry* (8th ed., international ed. ed.). Singapore: Brooks/Cole Cengage Learning. s. 1262.
- Nguyen, H. H., Tran, T., & Wong, P. L. M. (1997). Copper interaction during the dissolution of gold. *Minerals Engineering*, 10(5), 491-505.
- Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2015). The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine–peroxide solutions and their adsorption on carbon. *Hydrometallurgy*, 152, 199-203.



- Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2015). Gold leaching in cyanide-starved copper solutions in the presence of glycine. *Hydrometallurgy*, 156, 81-88.
- Park, Y. J., & Fray, D. J. (2009). Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1152-1158.
- Peters, E. (1973) The physical chemistry of hydrometallurgy, in proceeding of international symposium on hydrometallurgy, Chicago, D.J.I Evans and R.S. Shoemaker, (eds) chapter 10, 227-230.
- Porvali, A. (2014). Kullan liuotus thiosulfaatilla. Espoo, Suomi: Aalto-yliopisto Kemian tekniikan korkeakoulu, Diplomityö
- Putnam, G.L. (1944). Chlorine as a solvent in gold hydrometallurgy. *Engineering and Mining Journal*, 145(3), 70-75.
- Pörssi (2016). GOLD / US DOLLAR (XAU/USD). Helsinki: Taloussanommat. Viitattu 23.8.2016 [http://porssi.taloussanommat.fi/commodities/factsheet\\_overview.html?ID\\_NOTATION=1326189](http://porssi.taloussanommat.fi/commodities/factsheet_overview.html?ID_NOTATION=1326189)
- Qi, P. H., & Hiskey, J. B. (1991). Dissolution kinetics of gold in iodide solutions. *Hydrometallurgy*, 27(1), 47-62.
- Rose, T. K. & Roberts-Austen, W. C. (1898). The metallurgy of gold. s. 618.
- Röggla, G. (2000). UN report on cyanide spill warns of risk. *The Lancet*, 355(9214), 1530.
- Seisko, S., Forsström, O., Aromaa, J., Lundström, M. (2017). Dissolution of gold in ferric and cupric chloride solutions. European Metallurgical Conference 25.6.-28.6.2017, Leipzig, Saksa, 13 sivua, saanut julkaisuluvan.
- Senanayake, G. (2005). Kinetics and reaction mechanism of gold cyanidation: Surface reaction model via Au(I)–OH–CN complexes. *Hydrometallurgy*, 80(1–2), 1-12.
- Sheng, P. P., & Etsell, T. H. (2007). Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management and Research*, 25(4), 380-383.

Tran, T., Lee K. & Fernando, K. (2001) Halides as an alternative lixiviant for gold processing – an update. Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects as held at the 2001 TMS Annual Meeting

Viñals, J., Juan, E., Ruiz, M., Ferrando, E., Cruells, M., Roca, A., et al. (2006). Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media. *Hydrometallurgy*, 81(2), 142-151.

Wadsworth, M. E., Zhu, X., Thompson, J. S., & Pereira, C. J. (2000). Gold dissolution and activation in cyanide solution: Kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, 57(1), 1-11.

Yang, X., Moats, M. S., Miller, J. D., Wang, X., Shi, X., & Xu, H. (2011). Thiourea–thiocyanate leaching system for gold. *Hydrometallurgy*, 106(1–2), 58-63.

Yannopoulos, J. C. (1990). *The extractive metallurgy of gold*. New York (NY): Van Nostrand Reinhold. s. 281.

Yanuar, E., & Suprpto. (2015). Leaching and adsorption of gold from lape-sembawa rocks (indonesia) by hypochlorite-chloride. *Procedia Chemistry*, 17, 59-65.

Yoshimura, A., Takai, M., & Matsuno, Y. (2014). Novel process for recycling gold from secondary sources: Leaching of gold by dimethyl sulfoxide solutions containing copper bromide and precipitation with water. *Hydrometallurgy*, 149, 177-182.

Zelinsky, A. G., & Novgorodtseva, O. N. (2013). EQCM study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 138, 79-83.

Zelinsky, A. G. (2015). Anode current on gold in mixed thiosulfate-sulfite electrolytes. *Electrochimica Acta*, 154, 315-320.

Zhang, X. M., Senanayake, G., & Nicol, M. J. (2004). A study of the gold colloid dissolution kinetics in oxygenated ammoniacal thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 74(3–4), 243-257.

Zheng, J., Ritchie, I. M., La Brooy, S. R., & Singh, P. (1995). Study of gold leaching in oxygenated solutions containing cyanide-copper-ammonia using a rotating quartz crystal microbalance. *Hydrometallurgy*, 39(1), 277-292.