

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 18ΗΣ ΜΑΡΤΙΟΥ 1993

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΔΕΣΠΟΤΟΠΟΥΛΟΥ

ΜΑΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ.— Νέα μέθοδος εξαγωγής χρυσοῦ καὶ ἀργύρου ἀπὸ δυσκατέργαστα συμπυκνώματα ἀρσενικούχων σιδηροπυριτῶν. Μέθοδος συνδυασμοῦ ὀξειδωτικῆς καὶ θειωτικῆς φρύξεως, ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Λουκᾶ Μουσοῦλου καὶ τῶν Ἀ. Κοντοπούλου, Π. Νέου, Ἡλ. Βαζαρλιῆ*.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Υπάρχει μιὰ μεγάλη κατηγορία χρυσοφόρων μεταλλευμάτων ἐκ τῶν ὁποίων ἡ ἀνάκτηση τοῦ χρυσοῦ διὰ τῶν κλασσικῶν μεθόδων ἐκχυλίσεως του ὅπως π.χ. ἡ κυάνωση εἶναι ἀναποτελεσματικὴ. Τὰ μεταλλεύματα αὐτά, συνήθως τοῦ τύπου μικτῶν θειούχων, ἀναφέρονται στὴ βιβλιογραφία ὡς «refractory ores» καὶ καλοῦνται ἐδῶ δυσκατέργαστα μεταλλεύματα. Πρόκειται στὴν πραγματικότητα περὶ μηχανικῶν μιγμάτων διαφόρων θειούχων ἐνώσεων ὅπου κυριαρχοῦν τὰ ὀρυκτὰ σιδηροπυρίτης (FeS_2), ἀρσеноπυρίτης (FeAsS), γαληνίτης (PbS) καὶ σφαλερίτης (ZnS). Ὁ χρυσὸς βρίσκεται ὑπὸ λεπτοτάτῃ μικροσκοπικῇ ὑφῇ στὸ πλέγμα τοῦ ἀρσеноπυρίτη καὶ τοῦ σιδηροπυρίτη σὲ τρόπο ὥστε παρεμποδίζεται ἡ ἐπαφή του μὲ τὸν ἐκάστοτε διαλύτη τῆς ἐκχυλίσεως καὶ κατὰ συνέπεια ἡ ἀνάκτῆσή του.

Μεταλλεύματα τοῦ ὡς ἄνω τύπου ἀπαντοῦν καὶ στὸν ἑλληνικὸ χῶρο, στὴ Βόρεια Ἑλλάδα, ἐντὸς τῆς κρυσταλλοσχιστώδους μάζας τῆς Ροδόπης. Στὴν περιοχὴ δὲ τῆς Χαλκιδικῆς, στὰ Μεταλλεῖα Κασσάνδρας, βρίσκεται ἀπὸ ἐτῶν ὑπὸ ἐκμετάλλευση

* L. MOUSSOULOS, A. KONTOPOULOS, P. NEOU, E. VAZARLIS, **New process for the extraction of gold and silver from refractory arsenical pyrite concentrates. Combination of oxidation and sulphation roasting.**

τὸ γνωστὸ κοίτασμα τῆς Ὀλυμπιάδος, τοῦ ὁποῖου τὰ ἀποθέματα ὑπερβαίνουν τὰ 12 ἐκ. τόννων μεταλλεύματος μὲ σημαντικὲς περιεκτικότητες εἰς Pb, Zn, S, As, Au καὶ Ag. Τὸ μετάλλευμα τοῦτο διασπᾶται διὰ διαφορικῆς ἐπιπλεύσεως σὲ τρία συμπυκνώματα: μολύβδου, ψευδαργύρου καὶ ἀρσενικούχου σιδηροπυρίτη. Τὰ δύο πρῶτα διατίθενται κατ' εὐθεΐαν, τὸ τρίτο στὸ ὁποῖο συγκεντρώνονται ὁ χρυσοῦς καὶ ὁ ἀργυρὸς καὶ ἀποτελεῖ τὸ σπουδαιότερο ἀπὸ οἰκονομικῆς ἀπόψεως μέρος, δὲν μπορεῖ κατ' οὐσία νὰ ἀξιοποιηθεῖ ἱκανοποιητικῶς καθ' ὅσον ἀνήκει στὴν κατηγορία τῶν δυσκατεργάστων μεταλλευμάτων.

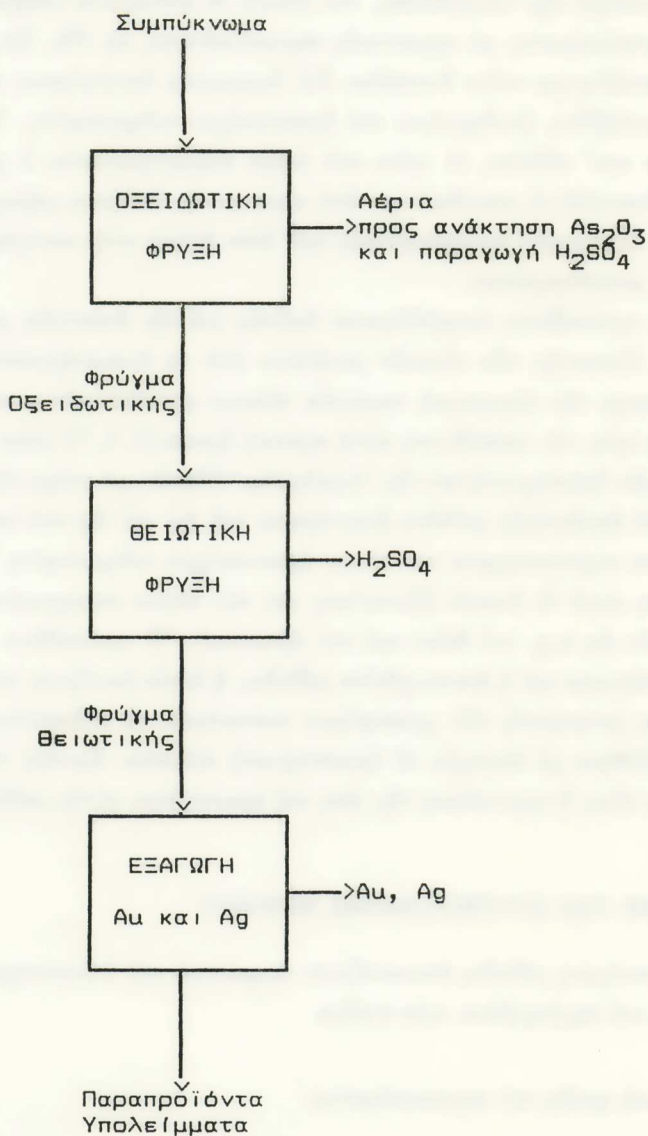
Μεγάλες προσπάθειες καταβάλλονται διεθνῶς γιὰ τὴν ἀνάπτυξη μεθόδων ἀποτελεσματικῆς ἐξαγωγῆς τῶν εὐγενῶν μετάλλων ἀπὸ τὰ δυσκατέργαστα μεταλλεύματα. Μὲ κίνητρο τὴν οὐσιαστικὴ παρουσία τέτοιων μεταλλευμάτων καὶ στὴ χώρα μας ἀνελήφθη πρὸς τὴν κατεύθυνση αὐτὴ σχετικὴ ἔρευνα [1, 4, 7] μέσα στὰ πλαίσια τῶν ἐρευνητικῶν δραστηριοτήτων τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, μὲ στόχο τὴν ἀναζήτηση μιᾶς ἀπλῆς καὶ ἀποδοτικῆς μεθόδου ἀνακτῆσεως τοῦ Au καὶ Ag ποὺ περιέχονται σὲ δυσκατέργαστα συμπυκνώματα τοῦ τύπου ἀρσενικούχου σιδηροπυρίτη Ὀλυμπιάδος μὲ ταυτόχρονη κατὰ τὸ δυνατὸ ἀξιοποίηση καὶ τῶν ἄλλων περιεχομένων στὸ συμπύκνωμα ἀξίων ὡς π.χ. τοῦ θείου καὶ τοῦ ἀρσενικοῦ. Ἡ προσπάθεια κατέληξε σὲ θετικὰ ἀποτελέσματα καὶ ἡ ἀναπτυχθεῖσα μέθοδος, ἡ ὁποία βασίζεται στὴν διὰ θειωτικῆς φρύξεως μετατροπὴ τῶν χρυσοφόρων συστατικῶν σὲ εὐδιαλύτους θεικᾶς ἐνώσεις δοκιμάσθηκε μὲ ἐπιτυχία σὲ ἐργαστηριακὴ κλίμακα. Σκοπὸς τῆς παρουσίας ἀνακινώσεως εἶναι ἡ παρουσίαση τῆς νέας καὶ πρωτοτύπου αὐτῆς μεθόδου.

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ἡ προτεινόμενη μέθοδος ἀπεικονίζεται σχηματικὰ στὸ ἀπλοποιημένο διάγραμμα τοῦ Σχ. 1 καὶ περιλαμβάνει τρία στάδια.

α) Ὁξειδωτικὴ φρύξη τοῦ συμπυκνώματος

Κατὰ τὸ στάδιο αὐτὸ τὸ συμπύκνωμα, ἀποτελούμενο κυρίως ἀπὸ σιδηροπυρίτη (FeS_2) καὶ ἀρσενοπυρίτη (FeAsS), φρύσσεται μὲ ἀέρα ἀκολουθώντας κατὰ προτίμηση τὴν τεχνικὴ φρύξεως δύο σταδίων, σὲ θερμοκρασία 650-850°C. Τὸ παραγόμενο ὀξειδωτικὸ φρύγμα συνίσταται βασικὰ ἀπὸ Fe_2O_3 καὶ τὰ προκύπτοντα ἀέρια περιέχοντα $\text{SO}_2(\text{g})$ καὶ $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν μὲ τὴν ἐφαρμογὴ συμβατικῶν τεχνολογιῶν γιὰ παραγωγή θεικοῦ ὀξέος καὶ τριοξειδίου τοῦ ἀρσενικοῦ.

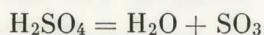


Σχ. 1. Διάγραμμα ροής τής προτεινόμενης μεθόδου

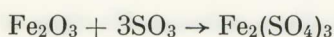
β) Θειωτική φρύξη του οξειδωτικού φρύγματος

Τò κατὰ τὰ ἀνωτέρω παραγόμενο οξειδωτικὸ φρύγμα ὑποβάλλεται σὲ θειωτικὴ

φρύξη παρουσία θειικού όξέος, σε θερμοκρασία 450-500°C. Στην έν λόγω θερμοκρασία τó θειικό όξú ύφίσταται θερμική διάσπαση κατά τις αντιδράσεις



Τά προϊόντα τής διάσπασης αντιδρούν με τó φρύγμα όξειδωτικής φρύξεως σύμφωνα με τήν αντίδραση



δίδοντας τó φρύγμα θειωτικής φρύξεως αποτελούμενο κυρίως από θειικό σίδηρο.

γ) Έξαγωγή τού Au και Ag από τó φρύγμα θειωτικής.

Άπό τó ως άνω φρύγμα θειωτικής ó Au και ó Ag έξάγονται δι' έκχυλίσεως με όξινο διάλυμα θειουρίας ή βασιικό διάλυμα κυανιούχου νατρίου. Στο διάλυμα προστίθεται ενεργός άνθραξ (CIP) επί τού όποίου προσροφώνται τά εύγενή μέταλλα.

3. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΦΡΥΞΗ

Η μέθοδος εφαρμόζεται με άρκετές επί μέρους παραλλαγές, αλλά κατά βάση συνίσταται στην φρύξη τού θειούχου συμπυκνώματος με αέρα, σε θερμοκρασία 490-900°C. Παράγεται φρύγμα πού αποτελείται κυρίως από πορώδη αίματίτη, όπου ó χρυσός καθίσταται σε σημαντικό ποσοστό, τής τάξεως τού 65%, προσπελάσιμος μέσω τών πόρων και μπορεί κατά τó ποσοστό αυτό νά έκχυλιστεϊ. Τó περιεχόμενο θεϊο μετατρέπεται σε SO₂ πού τροφοδοτεϊται σε μονάδα θειικού όξέος. Τó περιεχόμενο άρσενικό κατανέμεται μεταξύ τού φρύγματος και τής άερίας φάσεως κατά ποσοστά κυμαινόμενα, άνάλογα με τις συνθήκες τής φρύξεως. Στο φρύγμα παραμένει κυρίως υπό τή μορφή άρσενικοϊού σιδήρου (FeAsO₄), ένώ στα άέρια σε ύψηλή θερμοκρασία βρίσκεται υπό τή μορφή As₄O₆(g), αλλά όταν αυτά ψυχθούν κάτω από 180°C περίπου, συμπυκνώνεται στη μορφή As₂O₃(s) και απομακρύνεται όλοσχερώς από τά άέρια πριν αυτά όδηγηθούν στη μονάδα θειικού όξέος.

Κατά τήν παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε φρύγμα όξειδωτικής φρύξεως ένός σταδίου πού προέκυψε από δοκιμή βιομηχανικής κλίμακας στις έγκαταστάσεις τών Χημικών Βιομηχανιών Βορείου Έλλάδος, στη Θεσσαλονίκη. Η δοκιμή έγινε επί

ποσότητας 580t συμπυκνώματος 'Ολυμπιάδος. Χρησιμοποιήθηκαν δύο κάμινοι ρευστοστερεού στρώματος (fluid bed) έσωτερικής διαμέτρου 3,4m λειτουργούσες έν παραλλήλω. 'Η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 680-700°C στο στρώμα και 950-1050°C στην κορυφή τής καμίνου, χρησιμοποιήθηκε δέ 30% περίσσεια άέρος. 'Η σημαντική διαφορά στή θερμοκρασία στρώματος και κορυφής όφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε ύψηλή ταχύτητα άέρος ρευστοαιωρήσεως, με άποτέλεσμα τó συμπαρασυρμό τών ψιλών, τά όποια έκαίγοντο στην κορυφή τής καμίνου.

'Υπό τίς συνθήκες λειτουργίας πού έπεκράτησαν στην δοκιμή, 24% τού As τής τροφοδοσίας παρέμεινε στο φρύγμα ύπό μορφή άρσενικοϋ σιδήρου (FeAsO₄) και τó 76% άπομακρύνθηκε με τά άέρια καύσεως. Τά άέρια αυτά μετά την έξοδο τής καμίνου διέρχονται άπό λέβητα άνακομιδής θερμότητας και κυκλώνα. Στην συνέχεια έκπλύνονται σε πύργο Peabody, όπου άπομακρύνεται τó As και ή κόνη. Κατόπιν διέρχονται μέσω συστοιχίας ύγρών ήλεκτροστατικών διαχωριστών για περαιτέρω καθαρισμό και τροφοδοτούνται στην μονάδα θεικοϋ όξέος.

'Ο λόγος βάρους συμπυκνώματος προς φρύγμα ήταν 1:0.7. 'Η χημική και κοκκομετρική άνάλυση συμπυκνώματος και φρύγματος δίδεται στους πίνακες 1 και 2 άντιστοίχως.

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 1

Χημική άνάλυση τού συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη 'Ολυμπιάδος
και τού άντιστοίχου φρύγματος, σε %β.

Στοιχείο	Συμπύκνωμα	Φρύγμα
Fe	39.80	57.41
S	40.90	0.70
As	10.44	3.31
Cu	0.07	0.10
Zn	0.59	9.81
Pb	0.53	0.60
'Αδιάλυτα	4.76	7.50
Au (ppm)	26.20	36.00
Ag (ppm)	22.50	27.00

4. ΘΕΙΩΤΙΚΗ ΦΡΥΞΗ ΤΟΥ ΦΡΥΓΜΑΤΟΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ

Γιά την πραγματοποίηση τής θειωτικής φρύξεως τού φρύγματος τής όξειδωτικής χρησιμοποιήθηκε ως θειωτικό μέσο πυκνό θειικό όξύ, τó όποιο διασπώμενο

θερμικά δίδει την απαιτούμενη θειωτική ατμόσφαιρα [2]. Προς τούτο συγκεντρώθηκαν βιβλιογραφικά στοιχεία [3,5], έγιναν θερμοδυναμικοί υπολογισμοί και πειραματικές μετρήσεις σχετικά με τη θερμική διάσπαση του θειικού όξέος.

4.1 Διάσπαση του H_2SO_4 . Θερμοδυναμική διερεύνηση.

Η θερμική διάσπαση του H_2SO_4 εκφράζεται, ως ήδη αναφέραμε, με τις ενδόθερμες αντιδράσεις (1) και (2)



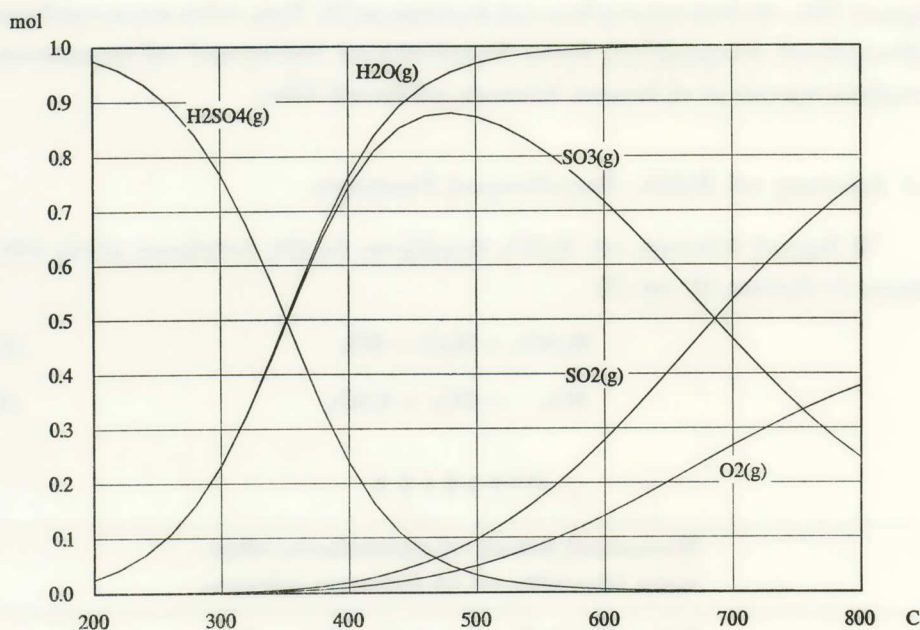
Π Ι Ν Α Κ Α Σ 2

Κοκκομετρική ανάλυση του συμπυκνώματος σιδηρο-
πυρίτη 'Ολυμπιάδος και του αντίστοιχου φρύγματος

Κλάσμα (Mesh)	Συμπύκνωμα (%)	Φρύγμα (%)
+ 48	1.83	0.17
- 48 + 65	5.07	1.93
- 65 + 100	14.73	6.93
-100 + 150	14.53	11.27
-150 + 200	16.87	18.33
200 + 325	16.27	22.33
-325	30.70	39.04

Στο Σχ. 2 παρουσιάζεται, για το θερμοκρασιακό διάστημα 300 - 800°C η σύσταση ισορροπίας αερίου μίγματος προκύπτοντος από τη θερμική διάσπαση 1mol H_2SO_4 . Θεωρήθηκε ότι το H_2SO_4 διασπώμενο, δίδει ένα μίγμα $H_2SO_4(g)$, $H_2O(g)$, $SO_3(g)$, $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ και ότι η σύσταση ισορροπίας σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι εκείνη που ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ένθαλπία του συστήματος. Με βάση την αρχή αυτή υπολογίστηκαν, με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστού, τα mol στην ισορροπία που παρουσιάζονται στο Σχ. 2.

Από το Σχ. 2 προκύπτει ότι μεταξύ 400 και 500°C η ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα θειωτική, αφού εκεί εμφανίζεται η μεγίστη περιεκτικότητα σε SO_3 , ενώ τα προϊόντα διασπάσεως του SO_3 δηλαδή τα SO_2 και O_2 μόλις αρχίζουν να εμφανίζονται. Έτσι, η θερμοκρασία των 400°C επελέγη ως θερμοκρασία εργασίας.



Σχ. 2. Σύσταση ισορροπίας κατά την θερμική διάσπαση 1 mol H₂SO₄ συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας.

4.2 Διάσπαση τοῦ H₂SO₄. Πειραματική διερεύνηση.

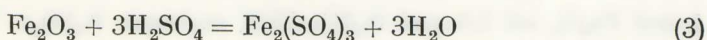
Πρὸς ἐπιβεβαίωση τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἀνωτέρω θερμοδυναμικῆς ἀναλύσεως ἐπιχειρήθηκε ἡ ἐκτέλεση πειραμάτων θερμικῆς διασπάσεως πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Χρησιμοποιήθηκε πρὸς τοῦτο περιστροφικὴ κάμιнос ἀσυνεχοῦς λειτουργίας [4], ἡ ὁποία προθερμάνθηκε στοὺς 500°C. Ἡ παροχὴ τοῦ θειικοῦ ὀξέος γινόταν μὲ δοσομετρικὴ ἀντλία τύπου Prominent μέσω τοῦ εἰδικῶς προσαρμοσμένου σωλήνα ἀπὸ ἀνοξείδωτο χάλυβα στὴν κεφαλὴ εἰσόδου ἀερίων τοῦ τυμπάνου τῆς καμίνου. Ἡ δειγματοληψία τῶν ἀερίων γινόταν μὲ σύριγγα.

Ὁ χημικὸς προσδιορισμὸς τοῦ SO₂ γινόταν μὲ τὴ μέθοδο τοῦ ἰωδίου⁴, ἐνῶ τοῦ ὀξυγόνου μὲ τὴ μέθοδο τῆς πυρογαλλόλης [4]. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ SO₃ παρουσίασε δυσκολία, λόγω συμπίκνωσής του κατὰ τὴ δειγματοληψία τοῦ ἀερίου. Ἡ σύριγγα ξεπλύνετο μὲ νερὸ καὶ τὸ νερὸ ἐξουδετερώνετο μὲ πρότυπο διάλυμα NaOH. Τὰ ἀποτελέσματα ἐν τούτοις δὲν ἦταν ἐπαναλήψιμα καὶ ἀξιόπιστα. Ἐξ ἄλλου, τὰ ἀποτελέσματα ἐπηρέαζε ἔντονα καὶ ἡ ἀστάθεια τῆς θερμοκρασίας. Λόγω τῆς ἐνδόθερμης ἀντίδρασης τὸ τοποθετημένο στὸ τύμπανο τῆς καμίνου πυρόμετρο ἔδειχνε πτώση θερμοκρασίας. Ἡ προσπάθεια τηρήσεώς της σὲ σταθερὰ ἐπίπεδα ποὺ γινόταν μὲ ἐξω-

τερική επέμβαση δέν ήταν αποτελεσματική. Έτσι, ό πειραματικός έλεγχος τής διασπάσεως δέν κατέστη τελικά δυνατός.

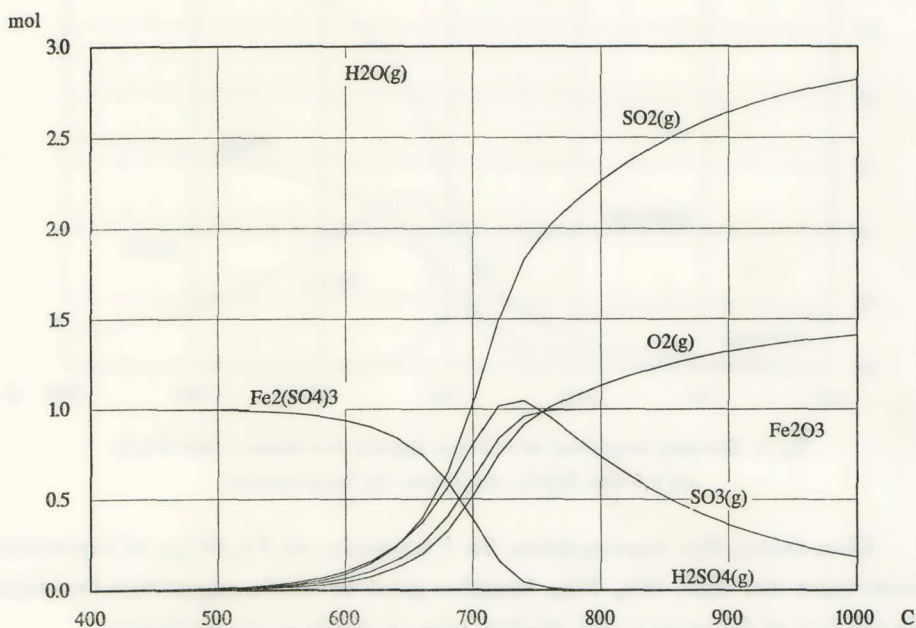
4.3. Χημισμός και θερμοδυναμική προσέγγιση τής θειωτικής φρύξεως.

Κατ' άρχήν έγινε θερμοδυναμικός προσδιορισμός τών επικρατουσών φάσεων κατá τήν ίσορροπία σέ σύστημα αποτελούμενο άπό 1 mol Fe₂O₃ και 3 mol H₂SO₄ (στοιχειομετρικά άπαιτούμενη ποσότητα) για τήν αντίδραση



Τό μίγμα ίσορροπίας ύπολογίστηκε με τή μέθοδο τής έλαχιστοποίησης τής έλεύθερης ένθαλπίας του συστήματος. Η έφαρμογή τής μεθόδου γίνεται σέ ύπολογιστή με διαδοχικές προσεγγίσεις, με τήν τεχνική τής δοκιμής και σφάλματος. Έκτιμάται άρχικά μια προσεγγιστική σύσταση ίσορροπίας και στή συνέχεια επιβάλλονται μεταβολές στή σύσταση αύτή ύπό τους ισχύοντες στοιχειομετρικούς περιορισμούς και ύπολογισμός τής όλικής έλεύθερης ένθαλπίας του συστήματος, μέχρις ότου βρεθεί ή σύσταση εκείνη στήν όποία ή έλεύθερη ένθαλπία είναι έλαχίστη.

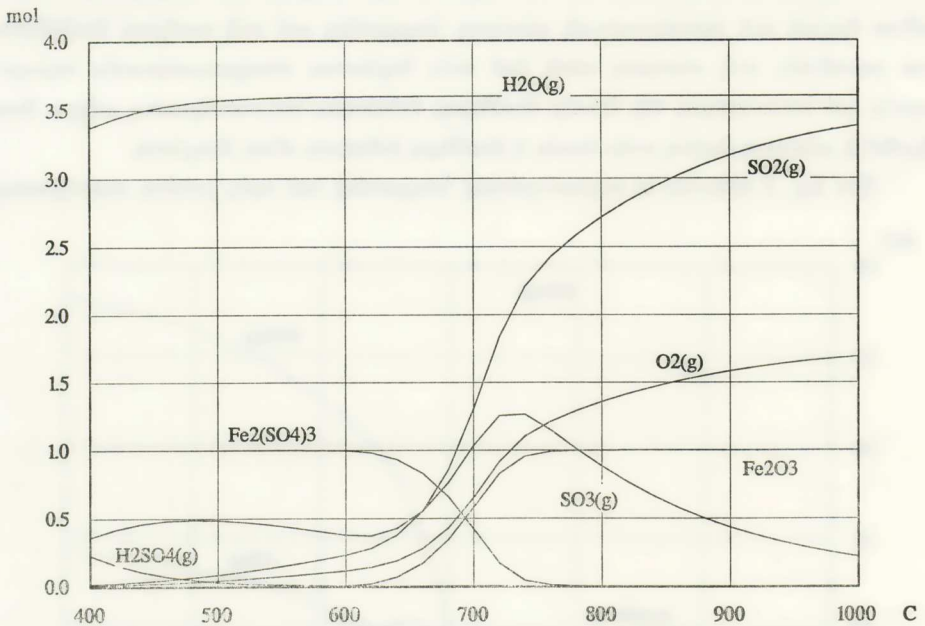
Στό Σχ. 3 δίδονται οι συγκεντρώσεις ίσορροπίας του προς μελέτη συστήματος,



Σχ. 3. Σύσταση ίσορροπίας σέ σύστημα άρχικής συστάσεως 1 mol Fe₂O₃ και 3 mol H₂SO₄ συναρτήσεϊ τής θερμοκρασίας.

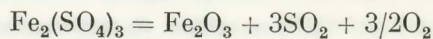
αποτελουμένου αρχικά από 1 mol Fe_2O_3 και 3 mol H_2SO_4 , συναρτήσσει τῆς θερμοκρασίας. Γίνεται φανερό, ὅτι στῆ θερμοκρασιακῆ περιοχῆ 350-450 °C, τὸ σύστημα στὴν ἰσορροπία συνίσταται μόνον ἀπὸ 1 mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ και 3 mol H_2O , δηλαδὴ ἡ ἀντίδραση 3 ἔχει προχωρήσει πλήρως πρὸς τὰ δεξιά. Ἀπὸ τοὺς 500°C ἀρχίζει βαθμιαία ἡ θερμικὴ διάσπαση τοῦ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ πρὸς Fe_2O_3 , SO_2 , SO_3 , O_2 , τῶν ὁποίων ἡ ἐξέλιξη τῆς συστάσεως συναρτήσσει τῆς θερμοκρασίας φαίνεται στὸ Σχ. 3. Στὸς 760°C τὸ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ἔχει διασπασθεῖ πλήρως.

Οἱ ἴδιοι θερμοδυναμικοὶ ὑπολογισμοὶ ἔγιναν και σὲ σύστημα ἀρχικῆς συστάσεως 1 mol Fe_2O_3 και 3,6 mol H_2SO_4 (20% περίσσεια H_2SO_4). Τὰ ἀποτελέσματα δίδονται στὸ Σχ. 4. Σύγκριση τῶν Σχ. 3 και 4 δείχνει ὅτι, μὲ περίσσεια 20% H_2SO_4 , ἡ θερμοκρασία ἀρχῆς διασπάσεως τοῦ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ μετατοπίζεται κατὰ 100°C τουλάχιστον, στοὺς 600°C. Τὸ πέρασ τῆς διασπάσεως παραμένει ὅμως τὸ ἴδιο, 760°C.

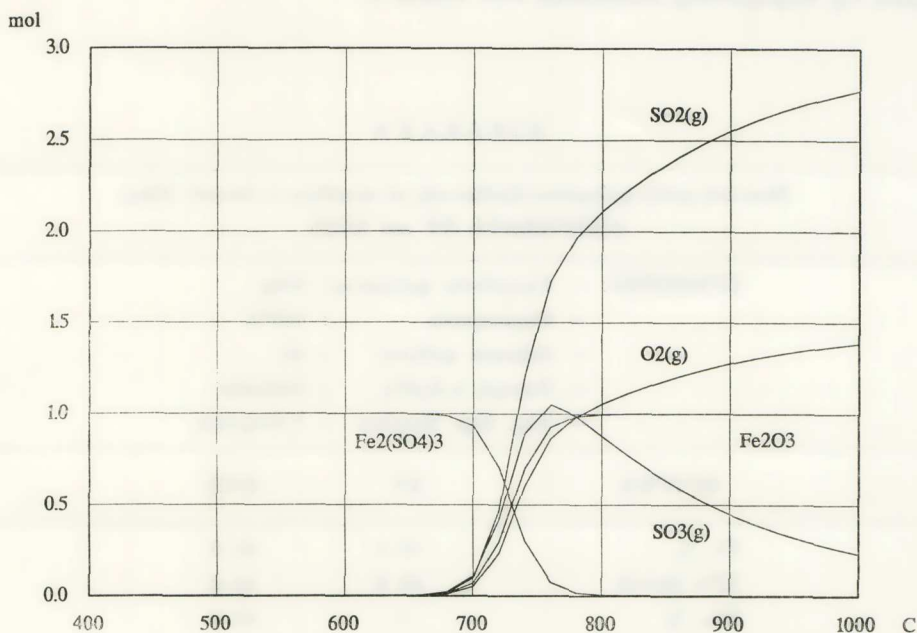


Σχ. 4. Σύσταση ἰσορροπίας σὲ σύστημα ἀρχικῆς συστάσεως 1 mol Fe_2O_3 και 3,6 mol H_2SO_4 συναρτήσσει τῆς θερμοκρασίας.

Εἶναι ἐπίσης ἄξιο παρατηρήσεως ὅτι ἡ διάσπαση τοῦ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ σὲ ἀτμόσφαιρα συνισταμένη ἀπὸ H_2O , SO_2 , SO_3 , λαμβάνει χώρα σὲ σαφῶς χαμηλότερη θερμοκρασία ἀπὸ ὅ,τι σὲ ἀτμόσφαιρα πὺ περιέχει μόνον τὰ προϊόντα τῆς ἀντίδρασης:



Τοῦτο φαίνεται στὸ Σχ. 5 ὅπου ἀπεικονίζονται τὰ προϊόντα τῆς θερμικῆς διασπάσεως τοῦ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδραση. Ἐκεῖ φαίνεται ὅτι ἡ διάσπαση ἀρχίζει σὲ σαφῶς ὑψηλότερη θερμοκρασία, 675°C , ἀπὸ ὅ,τι στὰ Σχ. 3 καὶ 4.



Σχ. 5. Σύσταση ισορροπίας κατὰ τὴ θερμικὴ διάσπαση 1 mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας.

4.4. Πειραματικὴ διαδικασία θειωτικῆς φρύξεως.

Μὲ βάση τὰ ἀποτελέσματα τῆς θερμοδυναμικῆς ἀναλύσεως ἐκτελέστηκε σειρά πειραμάτων θειωτικῆς φρύξεως. Χρησιμοποιήθηκε ἡ περιστροφικὴ κάμινος ἀσυνεχοῦς λειτουργίας στὴν ὁποία ἐγένοντο οἱ δοκιμὲς πειραματικοῦ ἐλέγχου τῆς θερμικῆς διασπάσεως τοῦ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος.

Στὴν κάμινο ἐτοποθετοῦντο 500g φρύγματος ὀξειδωτικῆς. Ἀκολουθοῦσε θέρμανση στοὺς 400°C καὶ ἀρχίζει ἡ τροφοδότηση τῆς προκαθορισμένης ποσότητας πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος μὲ τὴν δοσομετρικὴ ἀντλία. Τὸ πείραμα διαρκοῦσε 3h, ὅποτε ἡ θέρμανση καὶ ἡ τροφοδοσία τοῦ θειικοῦ ὀξέος διεκόπτοντο ἐνῶ ἡ κάμινος παρέμενε περιστρεφόμενη μέχρι ἀποψύξεως.

Μετὰ τὴν ἀπόψυξη τῆς καμίνου παρελαμβάνετο φρύγμα γκριζοῦ χρώματος ἐνδεικτικὸ τῆς παρουσίας $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Στὸ κάθε φρύγμα ἐγένετο προσδιορισμὸς τοῦ περιεχομένου σιδήρου ἀπ' ὅπου ὑπελογίζετο καὶ ἡ μεταβολὴ βάρους. Ἐπίσης προσδιο-

ρίζετο και ή περιεκτικότητα σέ χρυσό. Ἀκολουθοῦσε ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὕδατο-διαλυτοῦ σιδήρου μὲ ἐκχύλιση 5g φρύγματος σὲ 500 ml νερὸ ἐπὶ 2h. Ὅλα τὰ ἀποτελέσματα γιὰ δύο τυπικὰ πειράματα XV καὶ XVII δίδονται ὁμοῦ μὲ τὶς παραμέτρους τῆς πειραματικῆς διαδικασίας στὸν πίνακα 3.

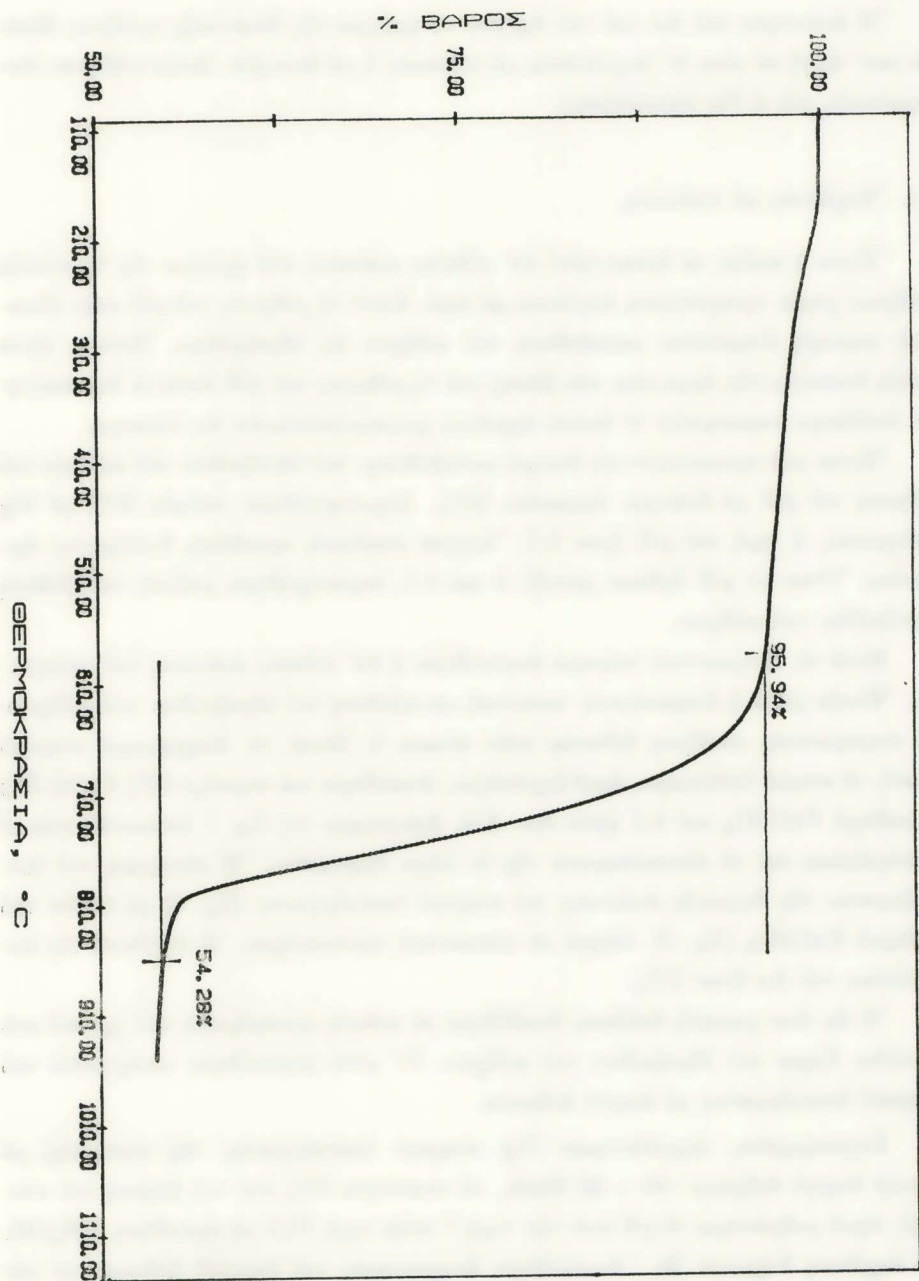
ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Θειωτική φρύξη φρύγματος ὀξειδωτικῆς μὲ προσθήκη π. θεικοῦ ὀξέος. (ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ XV καὶ XVII)		
ΣΥΝΘΗΚΕΣ: — Τροφοδοσία φρύγματος: 500g		
— Θερμοκρασία : 400°C		
— Διάρκεια φρύξεως : 4h		
— Παροχὴ π. H ₂ SO ₄ : 5ml/min		
— Ταχ. Περ. Καμίνου : 7.5στρ/min		
ΦΡΥΓΜΑ	XV	XVII
Fe, %	34.4	32.0
%Fe ὕδατοδ.	35.0	42.0
SO ₄ , %	—	55.0
As, %	1.03	—
S, %	—	2.1
Au, μg/g	12.0	13.3
Βάρος Φρυγ. Θειωτικῆς	1.6	1.7
Βάρος Cinder		

Ἡ ἀκτινάλυση ποὺ ἔγινε στὸ φρύγμα ἔδειξε ὅτι ἡ κυρία φάση εἶναι ὁ θεικὸς σίδηρος Fe₂(SO₄)₃, ἐνῶ ὑπάρχει καὶ μικρὴ ποσότητα Fe₂O₃. Τὸ φρύγμα ὑποβλήθηκε ἐπίσης σὲ θερμικὴ ἀνάλυση καὶ ἔδωσε μιὰ μεταβολὴ βάρους 41.6% (Σχ. 6) ἔναντι 60% γιὰ καθαρὸ Fe₂(SO₄)₃. Ἐπίσης προσδιορίστηκε στὸ φρύγμα ὕγρασία 6.8% καὶ ἀπώλεια πύρωσης 39.8% (60 min στοὺς 700°C).

Ἡ τάξη μεγέθους τῶν ἀποκλίσεων τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν διαφόρων πειραμάτων ἐπιτρέπει νὰ θεωρήσουμε ὅτι ἡ διεργασία παρουσιάζει ἐπαναληψιμότητα. Ἐνδειξὴ σταθερότητας κατὰ τὴν πορεία τῆς θειώσεως παρέχουν καὶ ἡ σύσταση τῆς ἀερίου φάσεως. Ἀνὰ 30 min. περίπου στὴ διάρκεια τοῦ πειράματος ἐλαμβάνοντο μὲ σύριγγες δείγματα ἀερίου καὶ προσδιορίζετο ἡ περιεκτικότητά του σὲ SO₂ καὶ

O₂ με τη μέθοδο ιωδίου και πυρογαλλόλης αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε SO₂ κυμαίνονταν μεταξύ 40% και 50% για το πρώτο και 7% έως 9% για το δεύτερο.



Σχ. 6. Θερμική ανάλυση του φρύγματος τής θειωτικής (XV).

5. ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ ΚΑΙ ΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΦΡΥΓΜΑ ΤΗΣ ΘΕΙΩΤΙΚΗΣ ΦΡΥΞΕΩΣ

Ἡ ἀνάκτηση τοῦ Au καὶ τοῦ Ag ἀπὸ τὸ φρύγμα τῆς θειωτικῆς φρύξεως δύναται κατ' ἀρχὴν νὰ γίνῃ δι' ἐκχυλίσεως μὲ κυάνωση ἢ μὲ θειουρία. Διερευνηθήκαν πειραματικῶς καὶ οἱ δύο περιπτώσεις.

5.1. Ἐκχύλιση μὲ κυάνωση.

Ἐγινε ἡ σκέψη νὰ διενεργηθεῖ ἀπ' εὐθείας κυάνωση στὸ φρύγμα τῆς θειωτικῆς φρύξεως χωρὶς προηγούμενη ἐκχύλιση μὲ νερό. Κατὰ τὴ ρύθμιση τοῦ pH στὴν ἀλκαλικὴ περιοχὴ ἀναμένεται καταβύθιση τοῦ σιδήρου ὡς ὕδροξειδίου. Ἐπίσης ἔγινε σκέψη ἐπιλογῆς τῆς ἀμμωνίας σὰν βάσης γιὰ τὴ ρύθμιση τοῦ pH ὥστε νὰ δημιουργηθεῖ διαθέσιμο παραπροϊὸν τὸ θεικὸ ἀμμώνιο χρησιμοποιούμενο ὡς λίπασμα.

Ἐγινε μιὰ προκαταρκτικὴ δοκιμὴ καταβύθισης τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ σιδήρου καὶ ρύθμιση τοῦ pH μὲ διάλυμα ἀμμωνίας 25%. Δημιουργήθηκε πολφὸς 20% μὲ 10g φρύγματος, ἡ τιμὴ τοῦ pH ἦταν 1.7. Ἄρχισε σταδιακὴ προσθήκη διαλύματος ἀμμωνίας. Ὄταν τὸ pH ἔφθασε μεταξύ 3 καὶ 3.5, παρατηρήθηκε μαζικὴ καταβύθιση ὕδροξειδίου τοῦ σιδήρου.

Μετὰ τὸ δοκιμαστικὸ πείραμα ἀκολούθησε ἡ ἀπ' εὐθείας κυάνωση τοῦ φρύγματος. Ἐλαβε χώρα ἡ ἀναμενόμενη ποσοτικὴ καταβύθιση τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ σιδήρου. Οἱ πειραματικὲς συνθήκες δίδονται στὸν πίνακα 4. Μετὰ τὸ διαχωρισμὸ στερεοῦ ὑγροῦ, τὸ στερεὸ ὑπολείμμα, ἀφοῦ ξηράνθηκε, ἀναλύθηκε καὶ περιεῖχε 53% Fe(52.3%) τὸ καθαρὸ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ καὶ 5.1 ppm Au. Στὸ διάγραμμα τοῦ Σχ. 7 ἀπεικονίζονται οἱ λεπτομέρειες καὶ τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐν λόγω διεργασίας. Ἡ σύγκριση τοῦ διαγράμματος τῆς θερμικῆς ἀνάλυσης τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος (Σχ. 8) μὲ ἐκεῖνο τοῦ καθαρῦ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Σχ. 9) ὀδηγεῖ σὲ οὐσιαστικὴ ταυτοποίηση. Ἡ ἀπόδοση τῆς ἐκχυλίσεως τοῦ Au ἦταν 57%.

Ἡ ὡς ἄνω χαμηλὴ ἀπόδοση ἀποδόθηκε σὲ πιθανὴ προσφόρηση τοῦ χρυσοῦ στὸ ὀγκῶδες ἴζημα τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ σιδήρου. Γι' αὐτὸ ἀκολούθησε κατεργασία τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος μὲ ἐνεργὸ ἄνθρακα.

Συγκεκριμένα, ἐκχυλίστηκαν 75g στερεοῦ ὑπολείμματος τῆς κυάνωσης μὲ φυτικὸ ἐνεργὸ ἄνθρακα -10 + 20 Mesh, σὲ ποσότητα 10% ἐπὶ τοῦ βάρους τοῦ στερεοῦ, ἀφοῦ ρυθμίστηκε τὸ pH ἀπὸ τὴν τιμὴ 7 στὴν τιμὴ 10.5 μὲ προσθήκη NH_4OH . Ἡ ἐκχύλιση διήρκεσε 2h. Ἀκολούθησε διαχωρισμὸς τοῦ ἐνεργοῦ ἄνθρακα μὲ κόσκινο 30 Mesh, ἔκπλυση μὲ νερὸ καὶ διήθηση τοῦ πολφοῦ. Μὲ τὴν κατεργασία αὐτῆ

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 4

Διαδοχική κυάνωση φρύγματος θειωτικής και κατεργασία στερεού
υπολείμματος με ενεργό άνθρακα.
(ΠΕΙΡΑΜΑ XVI)

ΚΥΑΝΩΣΗ ΦΡΥΓΜΑΤΟΣ ΘΕΙΩΤ. ΦΡΥΞΕΩΣ

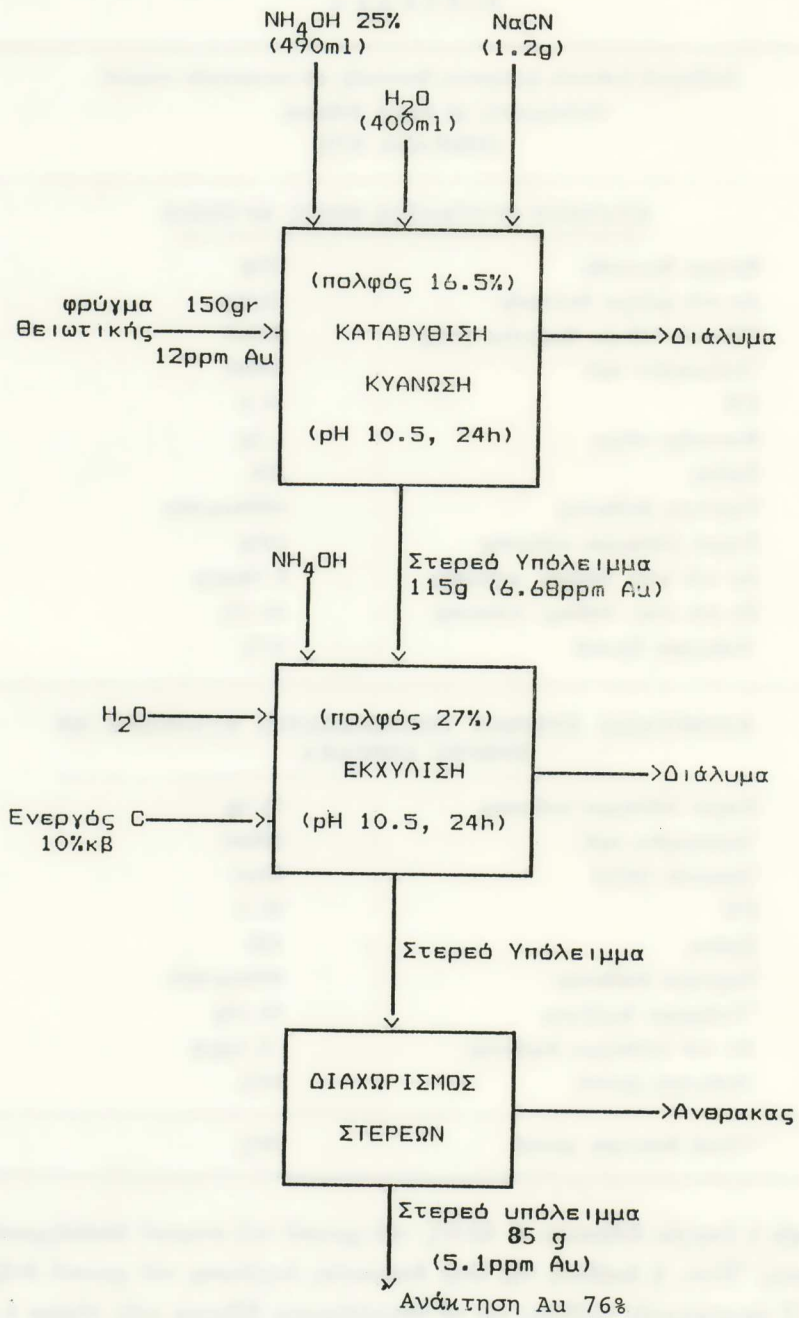
Φρύγμα θειωτικής	:	150g
Au στο φρύγμα θειωτικής	:	12μg/g
Υδατικό διάλυμα άμμωνίας (25%)	:	500ml
Άπιονισμένο νερό	:	500ml
PH	:	10.6
Κυανιοϋχο νάτριο	:	1.2g
Χρόνος	:	24h
Ταχύτητα ανάδευσης	:	1000στρ/min
Στερεό υπόλειμμα κυάνωσης	:	115g
Au στο στερ. υπόλειμ. κυάνωσης	:	6.68μg/g
Fe στο στερ. υπόλειμ. κυάνωσης	:	53.5%
Ανάκτηση Χρυσού	:	57%

ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΚΥΑΝΩΣΗΣ ΜΕ
ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

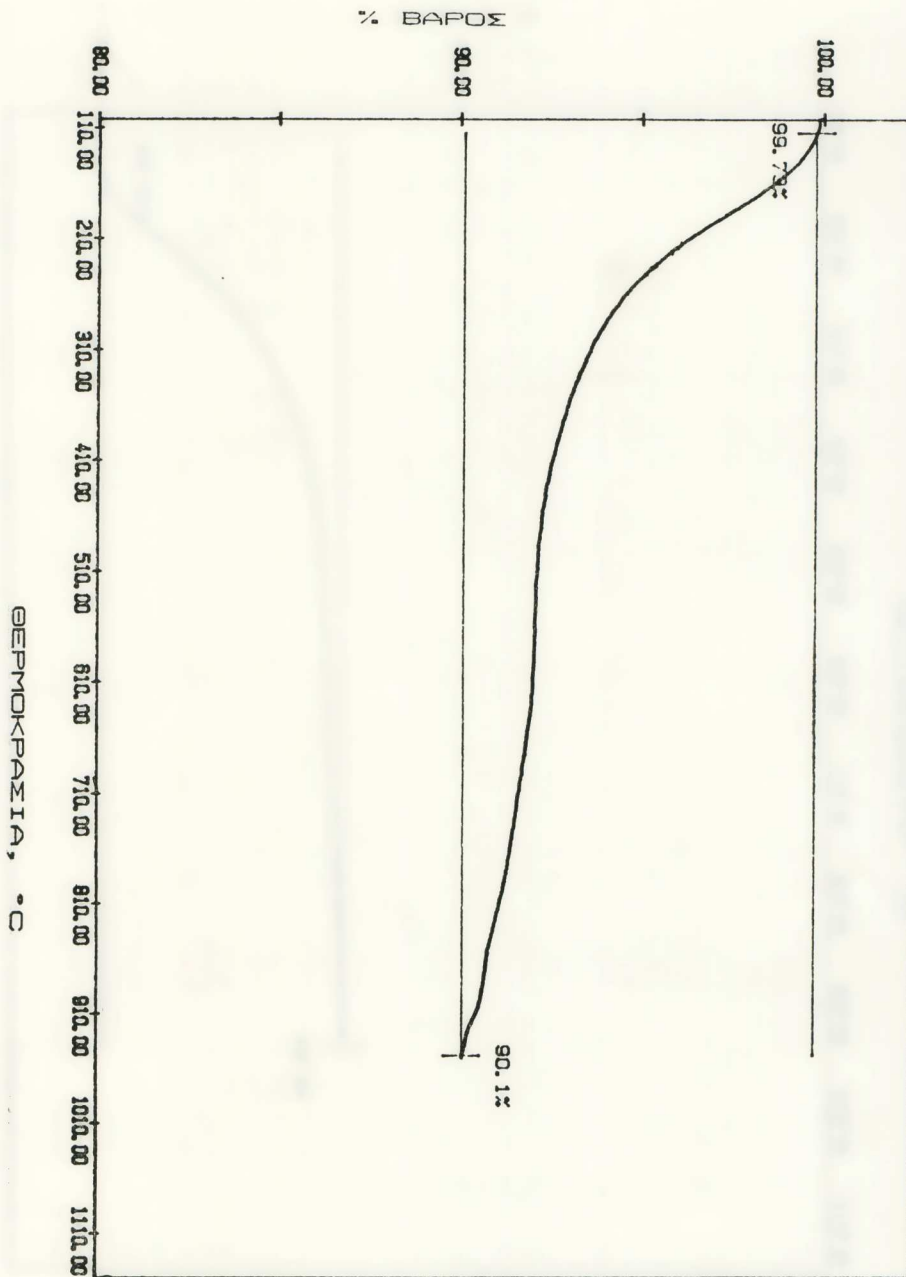
Στερεό υπόλειμμα κυάνωσης	:	75.4g
Άπιονισμένο νερό	:	300ml
Άμμωνία (25%)	:	20ml
PH	:	10.5
Χρόνος	:	24h
Ταχύτητα ανάδευσης	:	800στρ/min
Υπόλειμμα εκχύλισης	:	55.43g
Au στο υπόλειμμα εκχύλισης	:	5.1μg/g
Ανάκτηση χρυσού	:	44%
Όλική ανάκτηση χρυσού	:	76%

παρέλαβε ό ενεργός άνθρακας τό 43.5% τού χρυσού τού στερεού υπολείμματος τής κυάνωσης. Έτσι, ή απόδοση τής όλης διεργασίας εκχύλισης τού χρυσού άνήλθε σε 76%. Οι πειραματικές συνθήκες και τά αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 4 και τó Σχ. 7.

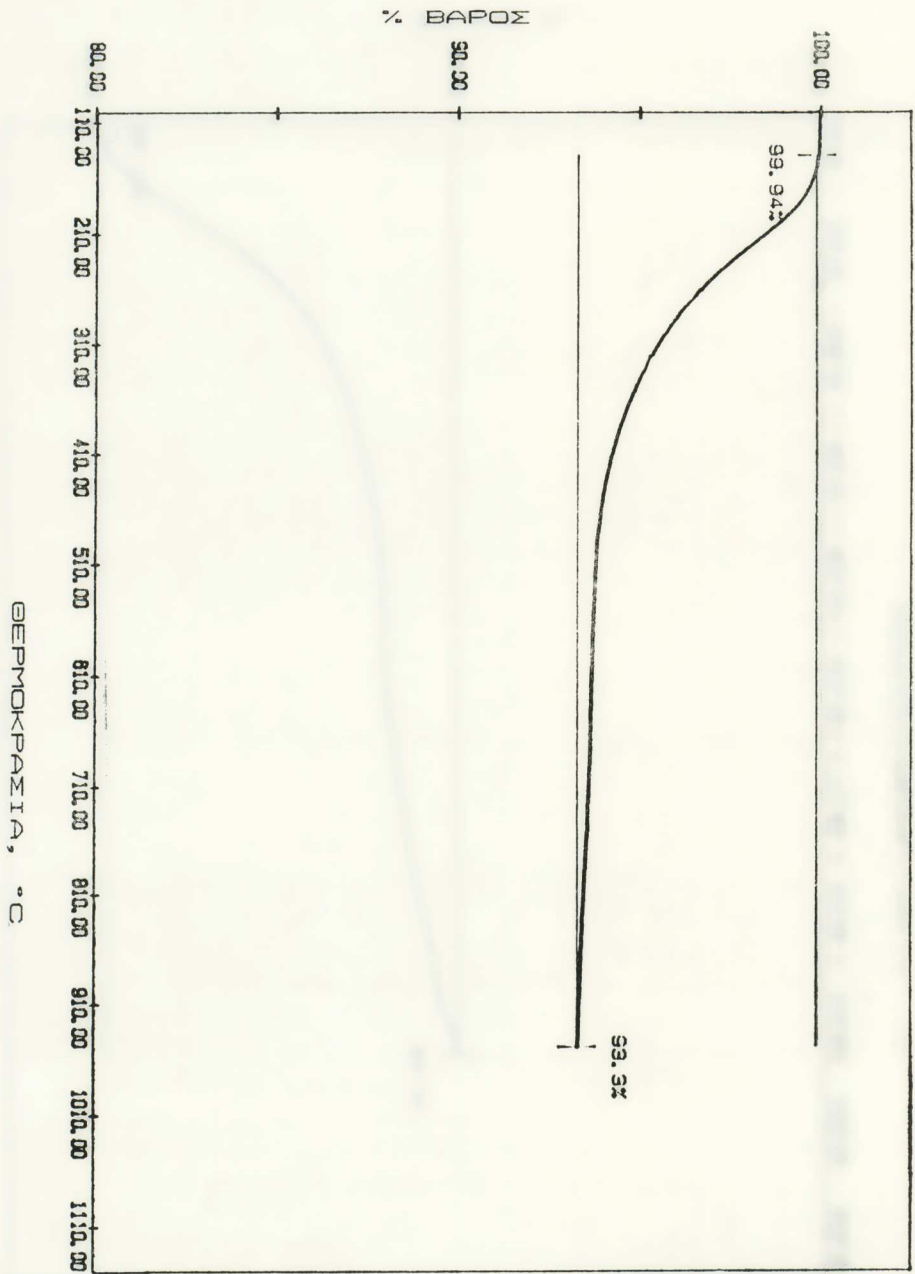
Έπειδή ή απόδοση τής εκχύλισης τού χρυσού με κυάνωση και 24h θεωρήθηκε



Σχ. 7. Διάγραμμα κυάνωσης φρύγματος θειωτικής και κατεργασίας στερεού υπολείμματος κυάνωσης με ενεργό άνθρακα.



Σχ. 8. Θερμική ανάλυση στερεού υπολείμματος κιάνης.



Σχ. 9. Θερμική ανάλυση καθαρού $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

χαμηλή (57%), έγινε ένα αντίστοιχο πείραμα διαρκείας 48h με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Η απόδοση αυξήθηκε σε 64%. Το αποτέλεσμα δεν κρίθηκε όμως ικανοποιητικό.

Στήν προσπάθεια βελτίωσης της ως άνω αποδόσεως έγινε η σκέψη να διενεργηθεί η κυάνωση παρουσία ενεργού άνθρακα ώστε να μη προσροφηθεί ο χρυσός στο όγκωδες ίζημα του καταβυθιζομένου υδροξειδίου του σιδήρου. Άλλωστε, η κατεργασία του υπολείμματος της κυάνωσης με άνθρακα έδειξε τη διάθεση του χρυσού να οδηγηθεί προς τον άνθρακα. Χρησιμοποιήθηκε καθαρός ενεργός άνθρακας Merk (d = 1,5mm) 16% επί του βάρους του φρύγματος. Μετά την εκχύλιση που διήρκεσε 48h διαχωρίστηκε ο άνθρακας με κόσκινο 30 Mesh και ο πολφός διηθήθηκε και ξηράθηκε. Οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα δίδονται στον πίνακα 5.

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 5

Έκχυλιση φρύγματος θειωτικής με κυάνωση παρουσία ενεργού άνθρακα
(ΠΕΙΡΑΜΑ XVIII)

Βάρος φρύγματος θειωτικής	: 150g	150g
Συγκέντρωση Au στο φρύγμα θειωτικής:	12μg	13.3μg/g
Άπιονισμένο νερό	: 500ml	500ml
Άμμωνία (25%)	: 500ml	500ml
Κυανιοϋχο νάτριο	: 1.2g	1.2g
Ένεργός άνθρακας (-10+20Mesh)	: 25g	25g
PH	: 10.5	10.5
Χρόνος	: 48h	48h
Ταχύτητα ανάδευσης	: 1000στρ/min	1000στρ/min
Στερεό υπόλειμμα κυάνωσης	: 99.6g	87.6g
Συγκέν. Au στο στερ. υπόλ. κυάνωσης	: 1.14μg/g	0.94μg/g
Ανάκτηση Au	: 95%	94%

Η διεργασία είχε ύψηλή απόδοση, εκχυλίστηκε το 95% του χρυσού. Η ύψηλή αυτή απόδοση αποδίδεται στην έγκαιρη δράση του ενεργού άνθρακα στο σύμπλοκο του χρυσού πριν αυτό προσροφηθεί στο ίζημα του υδροξειδίου του σιδήρου. Το πείραμα επανελήφθηκε με έξ ίσου καλά αποτελέσματα, επιβεβαιώνοντα την επαναληψιμότητα.

5.2. Έκχύλιση με θειουρία.

Λόγω του μεγάλου χρόνου που απαιτεί η έκχύλιση με κυάνωση και της τοξικότητας του αντιδραστηρίου έγινε η σκέψη να δοκιμαστέι ὄξινη έκχύλιση του φρύγματος θειωτικής [6] με θειουρία. Ἄλλωστε ὁ πολφός που δημιουργεῖται με την προσθήκη του φρύγματος τῆς θειωτικής στο νερό ἔχει ὄξινο χαρακτήρα. Οὐσιαστικό πλεονέκτημα τῆς μεθόδου αὐτῆς ἀποτελεῖ ὁ μικρός ἀπαιτούμενος χρόνος που εἶναι τῆς τάξεως τῶν 2 ὥρῶν.

Ἐκτελέσθηκαν δύο πειράματα ἐκχυλίσεως με θειουρία, τὸ ἓνα χωρὶς ἐνεργὸ ἄνθρακα και τὸ ἄλλο παρουσία ἐνεργοῦ ἄνθρακα. Σὲ ἀμφοῖτες τις περιπτώσεις δημιουργήθηκε πολφός 25% με προσθήκη 150g φρύγματος θειωτικής σὲ 576 ml νερό και 24ml H_2SO_4 (97%, $d=1.84$). Ἡ ἐκχύλιση πραγματοποιήθηκε με διοχέτευση ὄξιγόνου και διήρκησε 2.5h. Οἱ πειραματικὲς συνθήκες και τὰ ἀποτελέσματα δίδονται στους πίνακες 6 και 7. Ὅπως και κατὰ τὴν ἐκχύλιση με κυάνωση, ἡ ἐκχύλιση με θειουρία παρουσία ἐνεργοῦ ἄνθρακα ἐπιτυγχάνει τὴν ἀνάκτηση του χρυσοῦ με ὑψηλὲς ἀποδόσεις (> 95%).

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 6

Ἐκχύλιση φρύγματος θειωτικής με θειουρία, (ΠΕΙΡΑΜΑ XX)

Βάρος φρύγματος :	150g	Συγκέντρωση Au στο φρύγμα θειωτικής :	12μg/g
Ἄπιονισμένο νερό :	576ml	Ταχύτητα ἀνάδευσης :	1000στρ/min
π. H_2SO_4 :	24ml	Διοχέτευση ὄξιγόνου :	συνεχῆς ροή
Θειουρία :	24g	Στερεὸ ὑπόλειμμα :	36.8g
Χρόνος :	2.5h	Συγκέντ. Au στο στερεὸ ὑπόλειμμα :	15.5μg/g
		Ἀνάκτηση Au :	68%

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 7

Ἐκχύλιση φρύγματος θειωτικής με θειουρία παρουσία ἐνεργοῦ ἄνθρακα (ΠΕΙΡΑΜΑ XX)

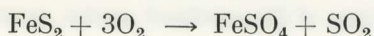
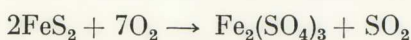
Βάρος φρύγματος :	150g	Συγκέντρωση Au στο φρύγμα θειωτικής :	12μg/g
Ἄπιονισμένο νερό :	576ml	Ἐνεργὸς ἄνθρακας (-10+20Mesh) :	25g
π. θεικὸ ὄξύ :	24ml	Ταχύτητα ἀνάδευσης :	1000στρ/min
Θειουρία :	24g	Διοχέτευση ὄξιγόνου :	συνεχῆς ροή
Χρόνος :	2.5h	Στερεὸ ὑπόλειμμα :	40.1g
		Συγκέντρωση Au στο στερεὸ ὑπόλειμμα :	0.48μg/g
		Ἀνάκτηση Au :	96%

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την παραπάνω διαδικασία επιτυγχάνεται ή εκ των δυσκατεργάστων συμπεκνωμάτων αρσενικούχων σιδηροπυριτών εξαγωγή του χρυσοῦ καὶ τοῦ ἀργύρου με ἐξαιρετικά ὑψηλές ἀποδόσεις. Ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης ἡ ταυτόχρονη ἀξιοποίηση ὅλων τῶν περιεχομένων στοῦ μετάλλευμα ὑπολοίπων ἀξιών καὶ τοῦτο ἔχει προφανῶς ἄμεση ἐπίπτωση ἐπὶ τῶν οἰκονομικῶν ἀποτελεσμάτων. Πράγματι, στὰ συμπεκνώματα αὐτὰ συνυπάρχουν μετὰ τῶν εὐγενῶν μετάλλων τὸ θεῖο καὶ ὁ σίδηρος σὲ ὑψηλές περιεκτικότητες καθὼς καὶ τὸ ἀρσενικὸ σὲ ἀξιόλογες ποσότητες.

Τὸ θεῖο καὶ τὸ ἀρσενικὸ παραλαμβάνονται στὰ ἀέρια τῆς ὀξειδωτικῆς φρύξεως ἐνῶ ὁ χρυσός, ὁ ἄργυρος καὶ ὁ σίδηρος παραμένουν στοῦ φρύγμα. Ἀπὸ τὰ ἀέρια αὐτὰ τὸ θεῖο καὶ τὸ ἀρσενικὸ ἐξάγονται με καθιερωμένες τεχνολογίες καὶ διατίθενται στοῦ ἐμπόριο ὑπὸ μορφή H_2SO_4 καὶ As_2O_3 ἀντιστοίχως. Ἀπὸ τὸ φρύγμα τῆς ὀξειδωτικῆς φρύξεως ἐξάγονται τὰ εὐγενῆ μέταλλα καὶ ὁ σίδηρος ὑπὸ μορφή $Fe(OH)_3$ με τὴν προτεινόμενη νέα τεχνολογία τῆς θειώσεως τοῦ φρύγματος τούτου με προσθήκη H_2SO_4 . Ἡ τεχνολογία αὕτη ἀναπτυχθεῖσα σὲ στάδιο ἐργαστηριακὸ θὰ πρέπει φυσικὰ νὰ ἐλεχθεῖ με ἔρευνα κλίμακας ἡμιβιομηχανικῆς γιὰ ἐπιβεβαίωση σὲ πειράματα συνεχοῦς λειτουργίας καὶ γιὰ τὴ λήψη τῶν τεχνικῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα θὰ ἐπιτρέψουν τὴν οἰκονομικὴ ἀξιολόγησή της.

Καὶ ἐδῶ γεννᾶται τὸ ἐρώτημα γιὰ τὴν προτιμήθηκε ἡ φρύξη σὲ δύο στάδια ἀντὶ τῆς ἀπ' εὐθείας ὀξειδώσεως τοῦ σιδηροπυριτῆ πρὸς θεικὸ σίδηρο. Στὴν πραγματικότητα ἐπιχειρήθηκε ἡ ὀξείδωση αὕτη κατὰ τὶς ἀντιδράσεις



ἀλλὰ παρ' ὅλο ὅτι οἱ ἀντιδράσεις αὐτὲς εἶναι αὐθόρμητες ἀπὸ θερμοδυναμικῆς σκοπιᾶς στὴν ἐρευνηθεῖσα περισχὴ τῶν 400-600°C, στὴν πράξη δὲν ἐπετεύχθησαν. Τοῦτο ἀποδόθηκε στὴν πιθανὴ παρουσία κινητικῶν πεδύσεων ποὺ ὀφείλονται εἴτε σὲ χημικὰ (ὑψηλὴ ἐνέργεια ἐνεργοποίησης) εἴτε σὲ φυσικὰ αἷτια.

Ἀξίζει νὰ παρατηρηθεῖ ὅτι με τὸν προτεινόμενον συνδυασμὸ ὀξειδωτικῆς καὶ θειωτικῆς φρύξεως τὸ πρόβλημα τῶν δυσκατεργάστων χρυσοφόρων ἀρσενικούχων σιδηροπυριτῶν ἐπιλύεται κατὰ τρόπο ὁ ὁποῖος ἐμφανίζεται ἐξόχως εὐνοϊκὸς πέραν τῆς ἀνακτῆσεως τοῦ Au καὶ τοῦ Ag με πολὺ ὑψηλές ἀποδόσεις, ἐπιτυγχάνεται καθολικὴ ἀξιοποίηση τῶν περιεχομένων στοῦ μετάλλευμα ἄλλων ἀξιών ὅπως τὸ S, As, Fe. Ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης παραγωγή ἐνεργείας ποὺ προέρχεται ἀπὸ τὶς ἐξώθερμες ἀντιδράσεις τῆς ὀξειδωτικῆς φρύξεως. Πρόσθετο δὲ πλεονέκτημα ἀποτελεῖ τὸ γεγονὸς

ὅτι μὲ τὴν ἀξιοποίηση τοῦ σιδήρου δὲν ὑπάρχει πρόβλημα στερεῶν ἀπορριμμάτων. Ὑφίστανται λοιπὸν ὅλες οἱ προϋποθέσεις γιὰ ἓνα ἐξαιρετικὸ οἰκονομικὸ ἀποτέλεσμα.

Εὐχαριστίες

Οἱ συγγραφεῖς ἐκφράζουν τὶς θερμὲς τους εὐχαριστίες πρὸς τὴν Ἐπιτροπὴ Ἐρευνῶν τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν γιὰ τὴ χρηματοδότηση τῆς ἀνωτέρω ἐρεύνης. Εὐχαριστίες ἐκφράζονται ἐπίσης πρὸς τὸ Ἐθνικὸ Μετσόβιο Πολυτεχνεῖο, στὰ Ἐργαστήρια Μεταλλουργίας τοῦ ὁποίου ἐκπονήθηκε ἡ ἔρευνα.

SUMMARY

New process for the extraction of gold and silver from refractory arsenical pyrite concentrates. Combination of oxidation and sulphation roasting.

In the present paper a new process of the extraction of gold and silver from refractory arsenical pyrite concentrates, using a combination of oxidation and sulphation roasting is described. The process involves three steps:

(a) Oxidation roasting of the concentrate. This is preferably done in two stages, at 650-850 °C. The oxidised cinder consists mainly of Fe_2O_3 ; the gases, containing SO_2 and As_4O_6 may be used for the production of sulphuric acid and arsenic trioxide.

(b) Sulphation roasting of the oxidised cinder, in the presence of sulphuric acid, at 450-500 °C. The resulting highly porous cinder consists mainly of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

(c) Gold and silver extraction from the sulphation roasting cinder by acidic thiourea leaching or cyanidation using the CIP technique.

The proposed process results in a significant degree of Au and Ag liberation and subsequent extraction with high recoveries (>95%). At the same time, the S, As and Fe contained in the concentrate are recovered as sulphuric acid, arsenic trioxide and ferric hydroxide respectively, adding to the economics of the process.

In the paper a detailed thermodynamic analysis of the individual unit operations involved is presented, together with the laboratory scale test results.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Λ. Μούσουλος, Α. Κοντόπουλος, Π. Νέου-Συγκούνα, Η. Βαζαρλής, «Ανάκτηση χρυσοῦ ἀπὸ δυσκατέρργαστα θειοῦχα συμπυκνώματα», Ἔκθεση ἐρευνητικοῦ προγράμματος Α' φάση, Ἀθήνα, Φεβρουάριος 91.
2. D. W. Bainbridge, Sulfation of a Nickeliferous Laterite, Metallurgical Transactions, Vol. 4, July 1973, p. 1655.
3. I. Barin, O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag, 1973.
4. Λ. Μούσουλος, Α. Κοντόπουλος, Π. Νέου-Συγκούνα, Η. Βαζαρλής, «Ανάκτηση χρυσοῦ ἀπὸ δυσκατέρργαστα θειοῦχα συμπυκνώματα», Ἔκθεση ἐρευνητικοῦ προγράμματος Β' φάση, Ἀθήνα, Ὀκτώβριος 1991
5. Fathi Habashi, Principles of Extractive Metallurgy, Pyrometallurgy, Gordon and Breach Science Publ., 1986.
6. L. Moussoulos, N. Potamianos, A. Kontopoulos, Recovery of Gold and Silver from arseniferous Pyrite Cinders by acidic Thiourea Leaching, Proceedings of the Intern. Symposium AIME, Los Angeles, Feb. 27-29, 1984.
7. Λ. Μούσουλος, Α. Κοντόπουλος, Π. Νέου-Συγκούνα, Η. Βαζαρλής, «Ανάκτηση χρυσοῦ ἀπὸ δυσκατέρργαστα, θειοῦχα συμπυκνώματα», Ἔκθεση ἐρευνητικοῦ προγράμματος, Γ' φάση, Ἀθήνα, Φεβρουάριος 1993.