

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare

La data: _____

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL
privind executarea proiectului comun de cercetare 2018-2019 (Moldova-Italia)
din cadrul programului AȘM-CNCI

proiectul „Optimizarea termodinamică a proceselor inovatoare elaborate pentru valorificarea deșeurilor industriale care conțin metale prețioase”, contract (de finanțare/cu privire la finanțarea și executarea proiectului) nr. 01/it din „19 ” aprilie 2018

termen de executare: 31 decembrie 2019

Directorul proiectului

dr. hab. Povar Igor

(numele, prenumele)

(semnătura)

Directorul Institutului de Chimie

Prof., dr. hab. Arîcu Aculina

(numele, prenumele)

(semnătura)

Consiliul științific/senat

Prof., dr.hab. Arîcu Aculina

(numele, prenumele)

(semnătura)

L. Ș.

Chișinău 2019

CUPRINS :

1	Lista executorilor (Anexa nr.1)	3
2	Obiectivele și sarcinile propuse spre realizare pentru etapa de raportare (până la o pagină)	4
3	Rezultatele științifice ale cercetărilor efectuate în cadrul proiectului pentru etapa de raportare	5
4	Concluzii	16
5	Participarea în programe și proiecte internaționale (ORIZONT 2020, SCOPES, JOP, IRSIS, NATO, etc.), inclusiv propunerile prezentate/câștigate în cadrul concursurilor naționale și internaționale cu tangență la tematica cercetării proiectului realizat	16
6	Lista publicațiilor științifice ce țin de rezultatele obținute în cadrul proiectului (Anexa nr.2)	18

Lista executorilor (*funcția în cadrul proiectului, titlul științific, semnătura*)

Nr d/o	Numele Prenumele	Titlul științific	Funcția în cadrul proiectului	Semnătura
1.	Igor Povar	dr. hab.	Conducător de proiect	
2.	Tudor Lupașcu	Acad., prof., dr. hab.	Cerc. șt. principal	
3.	Petru Spătaru	dr.	Cerc. șt. sup.	
4.	Oxana Spînu		Cerc. șt.	
5.	Silvia Buzila		Cerc. șt. stag.	
6.	Ecaterina Vieru		Cerc. șt. stag.	

2. Sarcinile propuse spre realizare pentru etapa de raportare

Activitățile în cadrul proiectului sunt executate la scară de laborator, conform următoarelor etape principale:

- pre-tratamentele fizico-mecanice pentru recuperarea componentelor de interes sub formă de pulbere care conține metale valoroase (aur, argint, cupru, nichel, zinc, mangan, platină, indiu, metale rare) și leșierea;
- optimizarea studiului term odinamic al noilor procese de leșiere, efectuată cu extragere diferită pentru fiecare tip de probă utilizată;
- purificarea soluțiilor lichide pentru recuperarea metalelor, prin utilizarea unor tehnologii inovatoare cum sunt procesele chimico-electrochimice;
- proiectarea și realizarea unui proces cu circuit integrat;
- tratarea apei reziduale prin filtrare cu nano-membrană, osmoză inversă, ultrafiltrare, schimb ionic, adsorbție și bioadsorbție;
- analiza integrată a rezultatelor obținute;
- analiza impactului asupra mediului și evaluarea ciclului de viață (LCA) a procesului
- Optimizarea termodinamică a noilor procese de leșiere, efectuată cu diferite extracții pentru fiecare tip de eșantion utilizat. Utilizarea ecuației generalizate a procesului global pentru descrierea procesului de solubilizarea a aurului prin oxidarea cu compusii cuprului (II) în prezenta amoniacului și tiosulfatului. Calculul variației globale a energiei Gibbs deduse din ecuația generalizată.
- Determinarea compoziției optime a amestecului reactant. Aplicarea celor mai buni parametri va determina o recuperare mai mare a metalelor (peste 90% Au, Pt) cu un cost redus de tratament în ceea ce privește reactivul și consumul de energie.
- Publicarea manuscriselor și tezelor la conferințe în baza rezultatelor obținute. Analiza impactului asupra mediului și evaluarea ciclului de viață (LCA) a procesului.

Condițiile optime de realizare a procesului hidrometalurgic-electrochimic inovativ integrat vor fi determinate cu ajutorul metodelor termodinamicii chimice, care joacă un rol esențial la proiectarea schemelor și proceselor inovatoare elaborate pentru valorificarea deșeurilor industriale care conțin metale prețioase. În legătură cu complexitatea și unui volum mare de experimente o sarcină actuală va constitui aplicarea metodelor termodinamice de cercetare pentru descrierea unor experimente complexe și pronosticarea acestora în acele cazuri, când experimentul este imposibil sau dificil.

Echipa din Moldova va utiliza o nouă abordare termodinamică de cercetare ale echilibrelor chimice complexe, ținându-se cont de reacțiile de complexare în sisteme eterogene multicomponente în condiții reale. Esența acestora constă în analiza termodinamică ale condițiilor de realizare ale diferitor procese în baza caracteristicilor termodinamice globale. Pentru realizarea optimă al procesului și reglarea compoziției sistemului va fi necesar ca în domeniul concentrațiilor optime acesta să aibă o sensibilitate minimă și acțiune de tamponare înaltă în raport cu substanța în vigoare. Vor fi cercetate caracteristicile termodinamice ale proceselor tehnologice și proprietățile termodinamice ale substanțelor implicate. Relațiile de reciprocitate ale acestora cu diferite proprietăți fizico-chimice vor constitui baza sistematizării materialului experimental, căutării fundamentate ale condițiilor optime ale proceselor tehnologice sau reprimarea unor procese nedorite.

3.1. Rezultatele științifice ale cercetărilor termodinamice efectuate în cadrul proiectului în anul 2018

Au fost optimizate prin metoda termodinamică noile procese de leșiere, efectuate cu diferite extracții pentru fiecare tip de eșantion utilizat. Au fost determinate din punct de vedere termodinamic condițiile optime ale procesului de leșiere, realizat cu un grad diferit de extragere pentru fiecare tip de probă utilizată. A fost utilizată noțiunea de ecuație generalizată a procesului global pentru descrierea procesului de solubilizarea a aurului prin oxidarea cu compusii cuprului (II) în prezența amoniacului și tiosulfatului. S-a calculat variația globală a energiei Gibbs deduse din ecuația generalizată. Determinarea compoziției optime a amestecului reactant. Au fost aplicați cei mai buni parametri pentru determinarea unei recuperări mai mari a metalelor (peste 90% Au, Pt) cu un cost redus de tratament în ceea ce privește reactivul și consumul de energie.

Activitățile de cercetare planificate au fost realizate de către cele două Unități Operative diferite (OU) implicate: IGAG-CNR (OU1) și Institutul de Chimie al AȘM (OU2). Activitățile OU1 și OU2 sunt complementare: OU1 are abilități și expertiză în dezvoltarea procesului inovativ de recuperare a metalelor valoroase din deșeurile industriale, în timp ce OU2 are abilități și expertiză în principal în cadrul optimizării termodinamice a acestor procese.

Proiectul de cercetare a fost realizat de către cele două Unități Operative diferite (OU) implicate: IGAG-CNR (OU1) și Institutul de Chimie (OU2). Activitățile OU1 și OU2 sunt complementare: OU1 are abilități și expertiză în dezvoltarea procesului inovativ de recuperare a metalelor valoroase din deșeurile industriale, în timp ce OU2 are abilități și expertiză în principal în cadrul optimizării termodinamice a acestor procese. Ambele echipe au determinat caracteristicile fizico-chimice și mineralogice ale eșantioanelor pentru obținerea informațiilor privind compoziția geomaterialelor și a eșantioanelor de deșuri industriale care au fost utilizate pentru experimentele pe scară de laborator. A fost efectuată analiza termodinamică a studiului proceselor, luând în considerare parametrii fizico-chimici și domeniile de concentrații ale metalelor în deșuri.

Utilizarea cianurii (CN^-) a fost metoda dominantă, utilizată pentru extragerea aurului din minereurile sale. Cu toate acestea, cianura este extrem de toxică pentru mediile ecologice și creaturile biologice. S-au depus eforturi semnificative pentru căutarea unor reagenți alternativi cianurii, tiosulfatul fiind cel mai promițător candidat. Acest lucru se datorează, în principal, faptului că tiosulfatul este netoxic, ieftin, are o bună selectivitate față de aur, cu interferențe limitate de cationi străini și recuperări de aur ridicate dintr-o gamă largă de minereuri de aur, cum ar fi minereurile de cupru, minereurile carbonice și minereurile sulfidice. Au fost propuși diferiți oxidanți pentru sistemul tiosulfat, incluzând oxigenul, complexii aminici ai $Cu(II)$, complexii aminici ai $Co(III)$ și diferiți complecși ai $Fe(III)$. Dar complexii aminici ai $Cu(II)$ au fost studiați cel mai intens.

Oxidarea aurului metalic în Au^+ în soluție tiosulfat amoniacală în prezența $Cu(II)$ are loc la potențialul ~ 0 V (față de potențialul standard de hidrogen) și poate fi prezentată sub forma ecuației:



Însă mecanismul reducerii $Cu(II)$ în $Cu(I)$ este mult mai complex și implică formarea compușilor micști în sistemele $Cu(II)-NH_3-S_2O_3^{2-}$ și $Cu(I)-NH_3-S_2O_3^{2-}$ și adsorbția lor pe suprafața aurului cu oxidarea concomitentă a aurului și tiosulfatului.

Extracția aurului prin metoda de tiosulfat cu $Cu(II)$ în tiosulfat amoniacal a atras interesul multor cercetători de la sfârșitul anilor șaptezeci. Reacția globală este $Au + Cu(II) = Au(I) + Cu(I)$. În ciuda cercetărilor considerabile în sistemul de extracție tiosulfat - cupru - amoniac, lipsa termodinamicii chimice formale a întârziat utilizarea procesului tiosulfat ca alternativă la cianurare. În cadrul proiectului a fost utilizată o nouă abordare termodinamică pentru studierea reacțiilor de formare a complexului complex de liganzi în sistemele multicomponente cu două faze "soluție apoasă saturată - fază solidă" în condiții reale. Chintesența abordării dezvoltate constă în analiza termodinamică a reacțiilor concurente în sistemul omogen $Cu(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ și eterogen $Cu_2O_{(s)} - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ în condiții reale în baza noțiunii introduse a ecuației reacției generalizate (GRE). Formarea speciilor complecși micști este caracterizată de anumite particularități în comportamentul sistemelor

eterogene bifazice studiate. **GRE** permite descrierea chimică completă a procesului global de formare a complexilor polinucleari și micști, constând dintr-o serie de reacții concurente, în care natura și raportul dintre concentrațiile speciilor chimice, depind de raportul dintre concentrațiile ionului metalic Cu^{2+} și a liganzilor, de temperatura și de alți factori (parametrii termodinamici).

Arile de stabilitate termodinamică a oxidului puțin solubil de Cu(I).

Chimia sistemului tiosulfat de cupru amoniacal implică multe echilibre chimice interconectate care nu sunt încă înțelese complet. Această complexitate poate fi atribuită prezenței a trei componente principale, care definesc sistemul de leșiere tiosulfat amoniacal, adică amoniac, tiosulfat și cupru. Tiosulfatul stabilizează aurul în soluție, în timp ce cuprul și amoniacul accelerează reacția de leșiere. Procesul general, de ex. posibilele echilibre chimice, luând în considerare toate speciile potențiale (complexi parentali și hidroxocomplecși micști ai ionilor metalici ce ușor pot fi hidrolizați, complecși în cazul exceselor largi de ligand, faze solide etc.), a fost descris prin următoarea ecuație GRE (cantitatea f_{ijk} denotă fracția molară parțială a speciei respective):

$$Cu^+ + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} i f_{ijk} H_2O + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j f_{ijk} \left(f_{NH_3} + f_{NH_4^+} \right) NH_3 + \left(\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k f_{ijk} \right) \left(\sum_{l=0} f_l H_l S_2 O_3 \right) = \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} f_{ijk} Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2 O_3)_k + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} i f_{ijk} H^+ \quad (1)$$

unde $\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} f_{ijk} = 1$, $f_{NH_3} + f_{NH_4^+} = 1$ și $\sum_{l=0} f_l H_l S_2 O_3 = 1$.

GRE este generalizarea unui set de ecuații chimice comune de reacții simultane, în care natura și raportul dintre concentrațiile de specii chimice formate depind de raportul dintre concentrațiile ionului metalic Cu^+ și liganzi, temperatura și altele factori. Ecuațiile bilanțului de masă pentru sistemul investigat sunt următoarele:

$$C_{Cu^+}^0 = \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} [Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2 O_3)_k] = [Cu^+] \alpha_{Cu^+}$$

$$C_{NH_3}^0 = [NH_3] + [NH_4^+] + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j [Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2 O_3)_k] \quad (2)$$

$$C_{S_2 O_3^{2-}}^0 = [S_2 O_3^{2-}] + [HS_2 O_3^-] + [H_2 S_2 O_3] + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k [Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2 O_3)_k]$$

unde coeficientul alfa se calculează cu ajutorul expresiei deduse Eq. (3):

$$\alpha_{Cu^+} = 1 + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \beta_{ijk} [H^+]^{-i} [NH_3]^j [S_2 O_3^{2-}]^k \quad (3)$$

Pe de altă parte, procesul eterogen de precipitare-dizolvare a oxidului de $Cu_2O_{(s)}$ puțin solubil în sistemul de leșiere tiosulfat – cupru - amoniac poate fi descris cu următoarea ecuație GRE:

$$\frac{1}{2} Cu_2O_{(s)} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} (2 - i \gamma_{ijk}) H^+ + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j \gamma_{ijk} \left(\gamma_{NH_3} + \gamma_{NH_4^+} \right) NH_3 + \left(\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k \gamma_{ijk} \right) \left(\sum_{l=0} \gamma_l H_l S_2 O_3 \right) = \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \gamma_{ijk} Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2 O_3)_k + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} (1 - i \gamma_{ijk}) H_2 O, \quad (4)$$

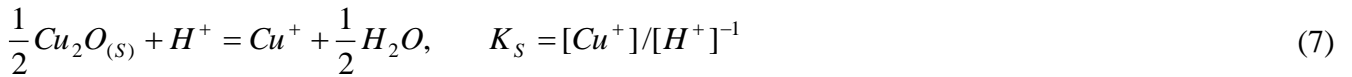
Prin γ_{ijk} se notează fracțiile molare parțiale ale speciilor $Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2 O_3)_k$ în sistemul eterogen analizat:

$$\gamma_{ijk} = \frac{[Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2 O_3)_k]}{C_{Cu^+}^0} \quad (5)$$

O analiză termodinamică riguroasă a procesului eterogen arată că variația energiei Gibbs în condiții reale este descrisă de Eq. (6):

$$\Delta G_r = -RT \ln K_S \alpha_{Cu^+} + RT \ln C_{Cu^+}^0 [H^+]^{-1} \quad (6)$$

unde coeficientul α este dat în Eq. (3) și K_S denotă constanta de echilibru a reacției:



Conform acestei metode, atunci când $\Delta Gr < 0$ - faza solidă este termodinamic instabilă la dizolvare conform schemei ilustrate în Eq. (4) și, invers, pentru valorile $\Delta Gr > 0$ are loc formarea fazei solide.

Repartiția speciilor chimice solubile și insolubile a Cu(I) față de pH-ul soluției și concentrațiile totale ale reagenților în amestecul eterogen "fază solidă - soluție saturată"

În formularea condițiilor MB pentru componentele ce se precipită în amestecul eterogen s-a luat în considerare cantitatea fiecărui component în faza solidă și cea lichidă (cantitatea reziduală). Cunoscând concentrația reziduală a ionului „i” (C_i^r) în soluție, cantitatea în precipitat într-o unitate de volum se calculează ușor prin diferența dintre concentrația totală din amestec (C_i^0) și cea din soluție. Prin urmare, în termeni de concentrație molară,

$$\Delta C_i = C_i^0 - C_i^r$$

unde ΔC_i denotă cantitatea de ioni "i" din precipitat (moli) în 1 L de soluție. Dacă această cantitate este recalculată în funcție de volumul amestecului (V_{mix}), atunci:

$$\Delta m_i = m_i^0 - m_i^r,$$

unde $\Delta m_i, m_i^0$ și m_i^r denotă, respectiv, cantitatea de ioni (în moli) în precipitat, în amestec și în volumul fazei lichide.

Ecuatia bilanțului de masă a proceselor descrise de Eq. (4) se scrie ca:

$$C_{Cu^+}^0 = \Delta C_{Cu^+} + C_{Cu^+}^r = \Delta C_{Cu^+} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} [Cu(OH)_i][NH_3]_j[S_2O_3]_k = \Delta C_{Cu} + [Cu^+] \alpha_{Cu^+} \quad (8)$$

Din relațiile obținute, valoarea ΔC_{Cu} poate fi ușor calculat pentru un set de valori ($C_{Cu^+}^0, C_{S_2O_3}^0, C_{NH_3}^0, [H^+] = 10^{pH}$). În continuare, se calculează concentrațiile speciilor chimice în soluție. Apoi se calculează fracțiile molare ale speciilor chimice în soluție. În cele din urmă, fracțiile molare ale speciilor chimice în amestec eterogen, în funcție de pH pentru valori constante a C_{Cu}^0 se determină, folosind Eq. (9) :

$$\gamma_s = \Delta C_{Cu} / C_{Cu}^0; \quad \gamma_{Cu^+} = [Cu^+] / C_{Cu}^0, \quad \gamma_{sum} = \gamma_{Cu^+} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \gamma_{ijk} \quad (9)$$

Indicele subscript "sum" simbolizează suma tuturor fracțiunilor speciilor solubile care conțin Cu(I). Este ușor de observat că $\gamma_{sum} + \gamma_s = 1$. Frația molară a ionului metalic din precipitat definește gradul de precipitare. În cazul echilibrelor eterogene, fracțiile molare a speciilor chimice depind de compoziția inițială a amestecului, în cazul nostru de $C_{Cu^+}^0$, chiar și în absența complexelor polinucleare, prin urmare $\gamma_{ijk} = f(C_{Cu^+}^0, pH)$. Deci, aceste diagrame de repartiție în sisteme eterogene (**DRHS**) pot fi construite în coordonatele $(\gamma_{ijk}, pH)_{C_{Cu^+}^0=const}$ sau $(\gamma_{ijk}, C_{Cu}^0)_{pH=const}$. Trebuie menționat faptul că relațiile derivate de mai sus sunt valabile numai în zona de stabilitate termodinamică a precipitatului ($\Delta Gr > 0$). Din Eq. (8) se calculează ΔC_{Cu} , apoi se determină concentrațiile de echilibru ale ionului Cu(I) liber și, în final, compușii complecși a acestuia. Apoi, pe diagramele de repartiție sunt reprezentate funcțiile $\gamma_{ijk}(pH)$ pentru valori fixe a $C_{Cu^+}^0$.

Analiza datelor termodinamice selectate.

Constantele de echilibru pentru toate reacțiile analizate (K) sunt prezentate în Tabelul 1. Deși multe date experimentale sunt disponibile pentru a descrie cantitativ hidroliza $Cu(I)$, există o mare discrepanță între valorile constantelor de echilibru obținute prin diferite metode experimentale și de diferite grupuri de cercetare (Tabelul 1).

Tabelul 1. Constantele de echilibru a tuturor reacțiilor posibile la 25 °C în sistemul analizat

Speciile	Ecuatia reacției	logK	Sursa
$Cu(S_2O_3)^-$	$Cu^+ + S_2O_3^{2-} = Cu(S_2O_3)^-$	10.4 8.91 9.29 8.5	(Senanayake, 2004) (Golub et al., 1976) (Black, 2006) (Etschmann, 2011)
$Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	$Cu^+ + 2S_2O_3^{2-} = Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	12.3 9.32 12.17 12.0	(Senanayake, 2004) (Golub et al., 1976) (Black, 2006) (Etschmann, 2011)
$Cu(S_2O_3)_3^{5-}$	$Cu^+ + 3S_2O_3^{2-} = Cu(S_2O_3)_3^{5-}$	13.7 10.34 14.48 9.95	(Senanayake, 2004) (Golub et al., 1976) (Black, 2006) (Etschmann, 2011)
$Cu(S_2O_3)_4^{7-}$	$Cu^+ + 4S_2O_3^{2-} = Cu(S_2O_3)_4^{7-}$	11.5	(Golub et al., 1976)
$Cu(NH_3)^+$	$Cu^+ + NH_3 = Cu(NH_3)^+$	5.8 5.74	(Senanayake, 2004) (Etschmann, 2011)
$Cu(NH_3)_2^+$	$Cu^+ + 2NH_3 = Cu(NH_3)_2^+$	10.2 10.37 10.7	(Senanayake, 2004) (Golub et al., 1976) (Etschmann, 2011)
$Cu(NH_3)_3^+$	$Cu^+ + 3NH_3 = Cu(NH_3)_3^+$	9.93 10.5	(Black, 2006) (Etschmann, 2011)
$CuOH^0$	$Cu^+ + H_2O = CuOH^0 + H^+$	-8.6 -3.1 -11.57 -7.84	(Senanayake, 2004) (Senanayake, 2005) (Beverkog et al., 1995) (Palmer, 2011)
$Cu(OH)_2^-$	$Cu^+ + 2OH^- = Cu(OH)_2^-$ $Cu^+ + 2H_2O = Cu(OH)_2^- + 2H^+$	-16.3 -16.22 -18.22	(Senanayake, 2005) (Beverkog et al., 1995) (Palmer, 2011)
$Cu(NH_3)(OH)^0$	$Cu^+ + NH_3 + OH^- = Cu(NH_3)(OH)^0$	-3.1	(Senanayake, 2004)
$Cu(NH_3)(S_2O_3)^-$	$Cu^+ + NH_3 + S_2O_3^{2-} = Cu(NH_3)(S_2O_3)^-$	13.01 (Na ₂ SO ₄) 12.67 (NaCl)	(Black, 2006) (Black, 2006)
$Cu(NH_3)(S_2O_3)_2^{3-}$	$Cu^+ + NH_3 + 2S_2O_3^{2-} = Cu(NH_3)(S_2O_3)_2^{3-}$	14.26 (Na ₂ SO ₄) 14.02 (NaCl)	(Black, 2006) (Black, 2006)
$Cu_2O_{(s)}$	$\frac{1}{2}Cu_2O_{(s)} + H^+ = Cu^+ + H_2O$	-0.74 -0.15	(Beverkog et al., 1995) (Palmer, 2011)

În Figurile 1 și 2 sunt prezentate diagramele de repartiție a speciilor $Cu(I)$ în funcție de pH în sisteme omogene $Cu(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ pentru concentrații mici și mari a reagenților.

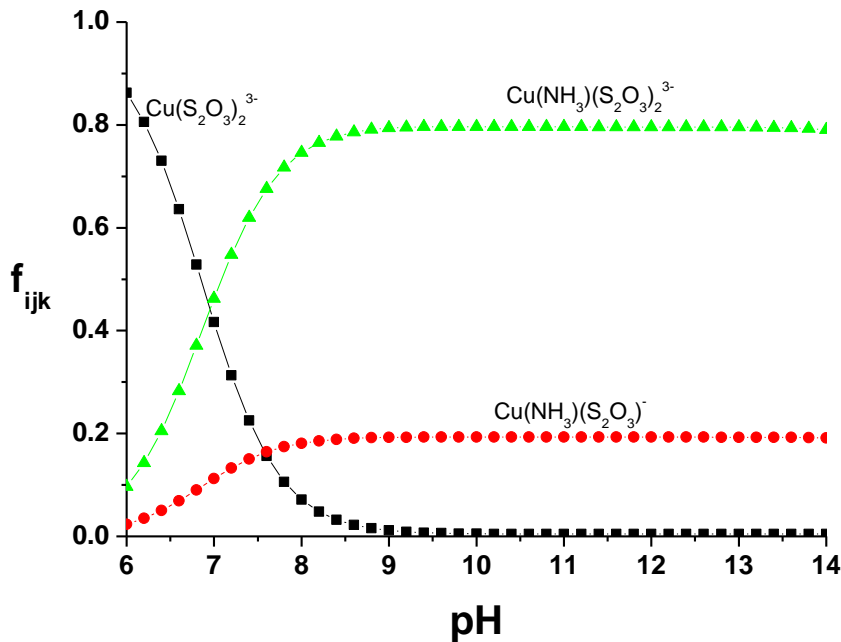


Fig. 1. Diagramme de repartiție a speciilor $Cu(I)$ în funcție de pH în sisteme omogene $Cu(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ pentru concentrații mari de reagenți, mol L^{-1} :

$$C_{Cu^+}^0 = 0.01; C_{NH_3}^0 = 1; C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.4.$$

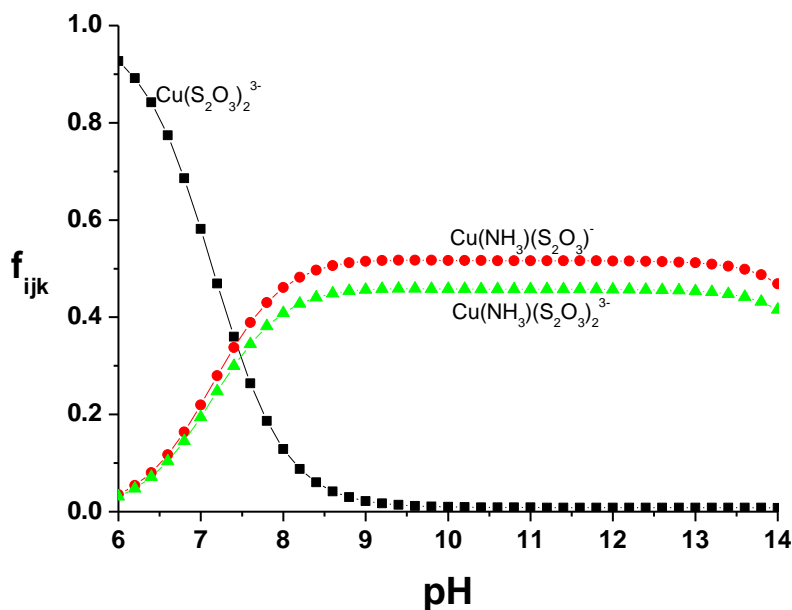


Fig. 2. Diagramme de repartiție a speciilor $Cu(I)$ în funcție de pH în sisteme omogene $Cu(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ pentru concentrații mici de reagenți, mol L^{-1} :

$$C_{Cu^+}^0 = 0.0001; C_{NH_3}^0 = 0.3; C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.05.$$

S-a observat că stabilitatea unor specii se modifică mult odată cu schimbarea concentrației $Cu(I)$ și a liganzilor. Analiza termodinamică a datelor a demonstrat că în soluții neutre și alcaline complexii micști ca $Cu(NH_3)(S_2O_3)^{-}$ și $Cu(NH_3)(S_2O_3)_2^{3-}$ sunt mai stabili și predomină față de alte specii $Cu(S_2O_3)_k^{1-2k}$, $Cu(NH_3)_j^+$ și $Cu(OH)_i^{1-i}$ (Figurile. 1 și 2). Pentru concentrații mari, speciile $Cu(NH_3)(S_2O_3)_2^{3-}$ prevalează față de $Cu(NH_3)(S_2O_3)^{-}$ (Fig. 1) și vice-versa, pentru concentrații mici, speciile $Cu(NH_3)(S_2O_3)^{-}$ se formează într-o cantitate mai mare decât $Cu(NH_3)(S_2O_3)_2^{3-}$. Complexul $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ se formează doar la pH mai mic ca 7, pe când amino-complecșii $Cu(NH_3)_j^+$ și hidroxocomplecșii $Cu(OH)_i^{1-i}$ sunt nestabili din punct de vedere termodinamic în intervalul de pH analizat.

Scăderea concentrațiilor de amoniac și tiosulfat și creșterea concentrației de cupru (I) limitează semnificativ zona de stabilitate a speciilor solubile și extinde zona de stabilitate a $Cu_2O_{(s)}$ (Figurile 3-6).

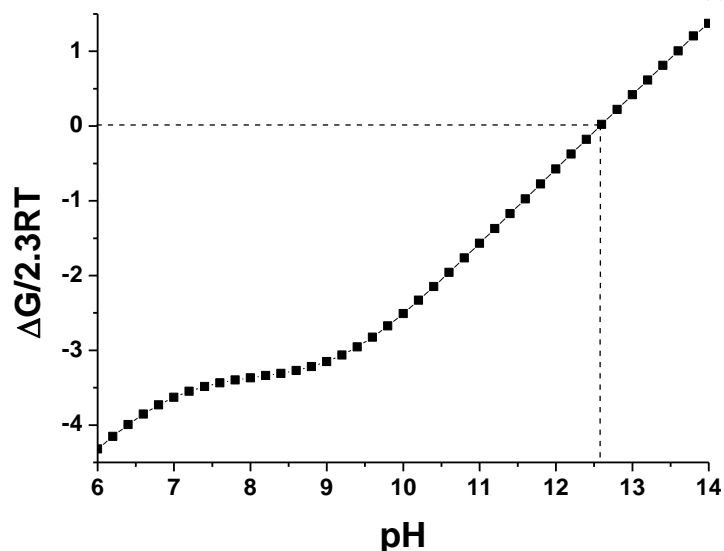


Fig. 3. Variația energiei Gibbs versus pH în sistemul eterogen $Cu_2O_{(s)} - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$.
 Concentrațiile, mol L⁻¹: $C_{Cu^+}^0 = 0.025$; $C_{NH_3}^0 = 0.4$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.1$.

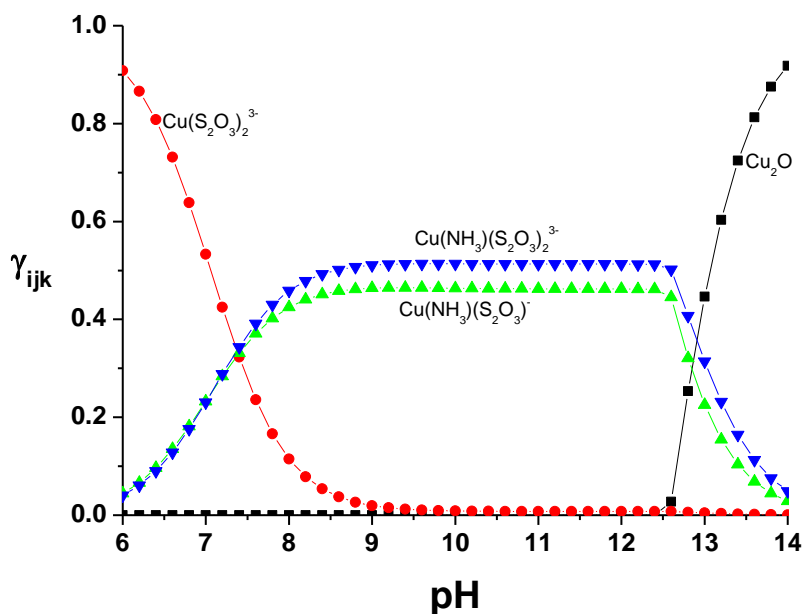


Fig. 4. Diagramele de repartiție a speciilor $Cu(I)$ în funcție de pH în sistemul eterogen $Cu_2O_{(s)} - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$. Concentrațiile, mol L⁻¹: $C_{Cu^+}^0 = 0.025$; $C_{NH_3}^0 = 0.4$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.1$.

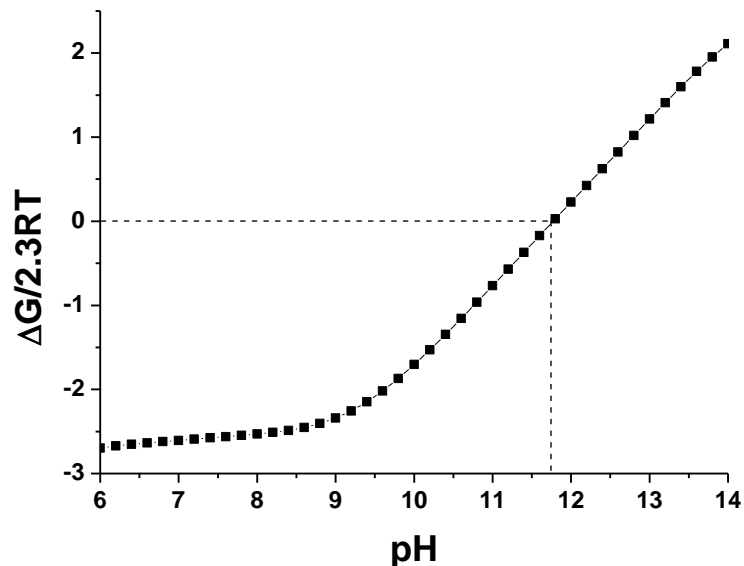


Fig. 5. Variația energiei Gibbs versus pH în sistemul eterogen $Cu_2O_{(s)} - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$.
 Concentrațiile, mol L⁻¹: $C_{Cu^+}^0 = 0.1$; $C_{NH_3}^0 = 0.4$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.2$.

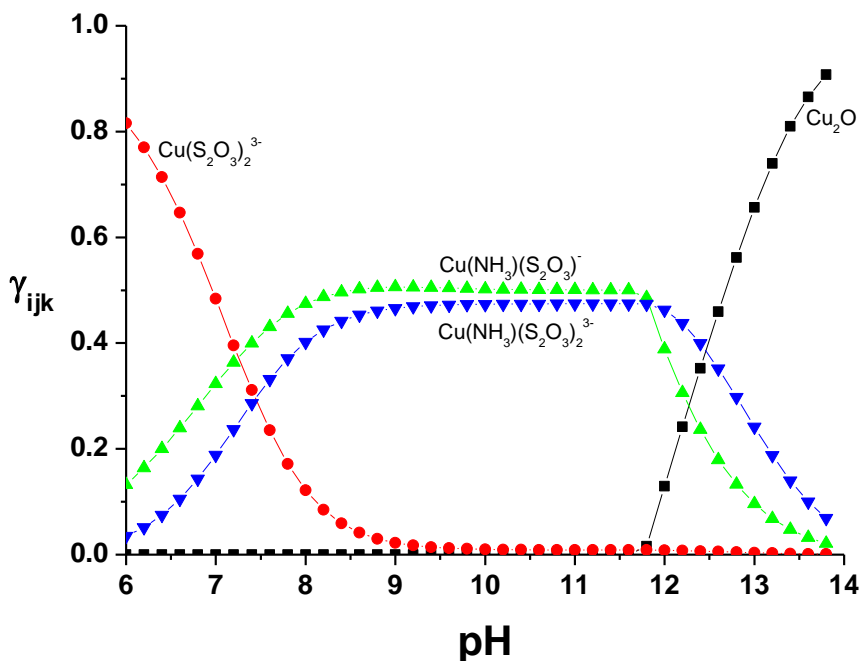


Fig. 6. Diagramele de repartiție a speciilor $Cu(I)$ în funcție de pH în sistemul eterogen $Cu_2O_{(s)} - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$. Concentrațiile, mol L⁻¹: $C_{Cu^+}^0 = 0.1$; $C_{NH_3}^0 = 0.4$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.2$.

Rezultatele calcului dependenței ΔG_r de pH pentru $C_{Cu^+}^0 > 0.01$ mol L⁻¹, când are loc formarea fazei solide, sunt prezentate grafic în Fig. 3 și 5. Din aceste figuri se poate observa că în soluții alcaline oxidul de $Cu(I)$ este termodinamic stabil în raport cu dizolvarea. Din Figurile 4 și 6 reiese că valoarea pH-ului la care începe precipitarea (pH_0) este 12.58 și, respectiv, 11.72, date ce corespund condiției $\Delta G_r = 0$. Prin urmare, valorile ridicate ale pH-ului trebuie evitate, deoarece $Cu(I)$ este îndepărtat din soluția apoasă sub forma $Cu_2O_{(s)}$. Aria de stabilitate termodinamică a fazei solide $Cu_2O_{(s)}$ și cantitățile relative a fiecărei specii depind de raportul $[Cu^{2+}]:[NH_3]:[S_2O_3^{2-}]$ în soluție. Calculele noastre au arătat că domeniul de stabilitate a $Cu_2O_{(s)}$ se extinde la valori scăzute ale pH-ului odată cu creșterea concentrației $Cu(I)$ mai mult de 0.01 mol L⁻¹, păstrând aceeași concentrație ale celor doi liganzi. $Cu_2O_{(s)}$ devine specie predominantă la pH mai mare de 13.0 pentru compoziția (în mol L⁻¹):

$C_{Cu^{2+}}^0 = 0.025$; $C_{NH_3}^0 = 0.4$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.1$ și mai mare de pH 12.5 pentru compoziția $C_{Cu^{2+}}^0 = 0.1$; $C_{NH_3}^0 = 0.4$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.2$ (Figurile 4 și 6).

Sistemul $Cu(II) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$

Am analizat din punct de vedere termodinamic reacțiile concurente în sistemul $Cu(II) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ în condiții reale în baza noțiunii introduse a ecuației de reacție generalizată (**GRE**). Procesul general a fost descris prin următoarea ecuație GRE (cantitatea f_{ijk} denotă fracția molară parțială a speciei respective):

$$Cu^{2+} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} if_{ijk} H_2O + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} jf_{ijk} (f_{NH_3} + f_{NH_4^+}) NH_3 +$$

$$\left(\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} kf_{ijk} \right) \left(\sum_{l=0} f_l H_l S_2O_3 \right) = \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} f_{ijk} Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2O_3)_k +$$

$$\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} if_{ijk} H^+,$$

unde $\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} f_{ijk} = 1$, $f_{NH_3} + f_{NH_4^+} = 1$ și $\sum_{l=0} f_l H_l S_2O_3 = 1$.

Ecuatiile bilanțului de masă pentru sistemul investigat sunt următoarele:

$$C_{Cu^{2+}}^0 = \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} [Cu(OH)_i [NH_3]_j [S_2O_3]_k] = [Cu^{2+}] \alpha_{Cu^{2+}}$$

$$C_{NH_3}^0 = [NH_3] + [NH_4^+] + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j [Cu(OH)_i [NH_3]_j [S_2O_3]_k]$$

$$C_{S_2O_3^{2-}}^0 = [S_2O_3^{2-}] + [HS_2O_3^-] + [H_2S_2O_3] + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k [Cu(OH)_i [NH_3]_j [S_2O_3]_k]$$

unde coeficientul alfa se calculează cu ajutorul expresiei deduse:

$$\alpha_{Cu^{2+}} = 1 + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \beta_{ijk} [H^+]^{-i} [NH_3]^j [S_2O_3^{2-}]^k$$

Procesul de precipitare-dizolvare a oxidului puțin solubil $CuO_{(s)}$ poate fi descris cu următoarea GRE:

$$CuO_{(s)} + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} (2 - if_{ijk}) H^+ + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} jf_{ijk} (f_{NH_3} + f_{NH_4^+}) NH_3 + \left(\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} kf_{ijk} \right) \left(\sum_{l=0} f_l H_l S_2O_3 \right) =$$

$$= \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} f_{ijk} Cu(OH)_i (NH_3)_j (S_2O_3)_k + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} (1 - if_{ijk}) H_2O,$$

Variația energiei Gibbs a procesului de precipitare-dizolvare a oxidului puțin solubil s-a calculat cu ajutorul expresiei:

$$\Delta G = -RT \ln K_S \beta_{Cu^{2+}} + RT \ln C_{Cu^{2+}}^0 [H^+]^{-2}$$

unde K_S este constanta de echilibru a reacției:

$$CuO_{(s)} + 2H^+ = Cu^{2+} + H_2O, \quad K_S = [Cu^{2+}] / [H^+]^2$$

Constantele de echilibru a tuturor reacțiilor posibile în sistemul investigat au fost sumate în tabelul 2.

Tabelul 2. Constantele de echilibru a tuturor ecuațiilor posibile în sistemul $Cu(II) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$

Speciile	logK	Sursa
$Cu(NH_3)(OH)^+$	0.9	Senanayake 2004
$Cu(NH_3)_2(OH)_2$	-12.3	Senanayake 2004
$Cu(NH_3)(OH)_3^-$	-25.7	Senanayake 2004
$Cu(NH_3)_2^{2+}$	4.2	Vazquez-Arenas 2007
$Cu(NH_3)_2^{2+}$	7.75	Vazquez-Arenas 2007

$Cu(NH_3)_3^{2+}$	10.6	Vazquez-Arenas 2007
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	12.9	Vazquez-Arenas 2007
$Cu(NH_3)_5^{2+}$	12.43	Vazquez-Arenas 2007
$Cu(NH_3)_2(S_2O_3)$	13.17	Senanayake & Zhang 2012
$Cu(NH_3)_3(S_2O_3)$	13.65	Senanayake & Zhang 2012
$Cu(NH_3)_2(S_2O_3)_2^{2-}$	15.06	Senanayake & Zhang 2012
$Cu(S_2O_3)$	2.4	Senanayake & Zhang 2012
$Cu(S_2O_3)_2^{2-}$	5.2	Senanayake & Zhang 2012
NH_4^+	9.4	Vazquez-Arenas 2007
$HS_2O_3^-$	1.68 ^a	Aylmore & Muir 2001
$H_2S_2O_3$	1.98 ^a	Aylmore & Muir 2001
$CuOH^+$	-7.7	Smith & Martell
$Cu(OH)_{2(aq)}$	-15.2	Smith & Martell
$Cu(OH)_3^-$	-27.5	Smith & Martell
$Cu(OH)_4^{2-}$	-40.4	Smith & Martell
$CuO_{(s)}$	8.49	Plyasunova 1997
$Cu(OH)_{2(s)}$	9.1	Plyasunova 1997

^aRecalculated for the reaction: $Cu^{2+} + iNH_3 + jH_2O = Cu(NH_3)_i(OH)_j + jH^+$

^bRecalculated from the $\Delta G_f^0(i)$ values from CODATA recommendations.

^cRecalculated for the reactions of hydrolysis.

A fost investigată distribuția speciilor solubile și insolubile în sistemul $Cu(II)-NH_3-S_2O_3^{2-}$ în dependență de pH și de concentrațiile cuprului, amoniului și tiosulfatului, utilizând analiza termodinamică în sisteme eterogene multicomponente. Aria stabilității termodinamice a fazei solide $CuO_{(s)}$ și cantitățile relative a fiecărei specii în parte depinde de raportul $[NH_3]:[S_2O_3^{2-}]$ în soluție. Figura 7 arată că $CuO_{(s)}$ se precipită la pH = 12.64 la concentrații mari a liganzilor NH_3 și $S_2O_3^{2-}$ (curba 1). Calculele noastre au arătat că domeniul de stabilitate a oxidului de cupru solid CuO se extinde către valori mai scăzute și mai ridicate ale pH-ului odată cu creșterea concentrației de $Cu(II)$ în modul prezis de modelarea termodinamică. Aria stabilității termodinamice a CuO substanțial se extinde odată cu descreșterea concentrației ambilor liganzi NH_3 și $S_2O_3^{2-}$ la aceleași concentrații de Cu^{2+} (curba 2 și 3).

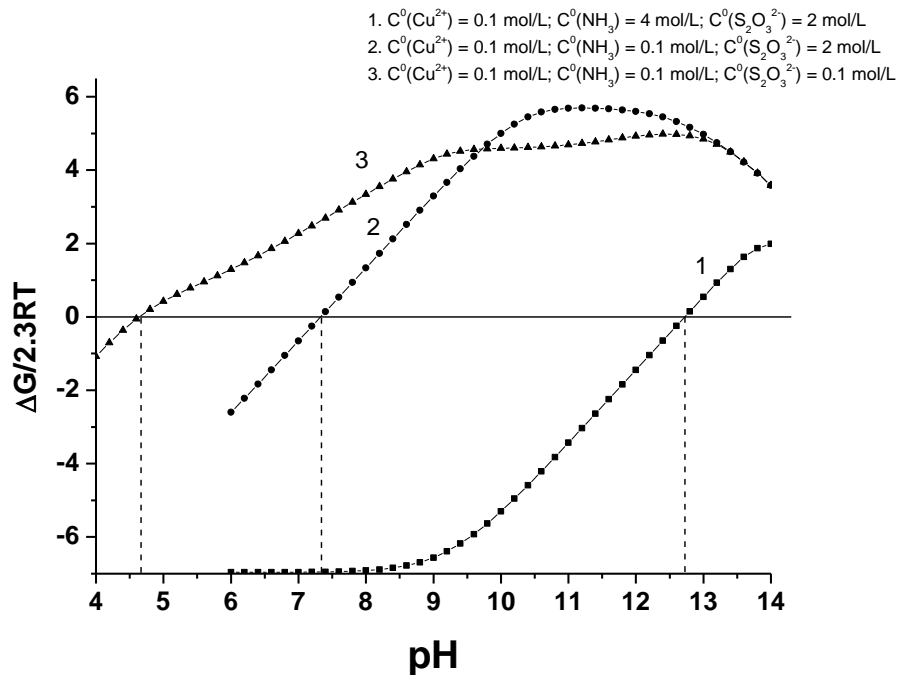


Fig. 7. Variația energiei Gibbs versus pH în sistemul eterogen $\text{Cu(II)} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$.

Specierea termodinamică a speciilor de Cu(II) în funcție de pH în figurile 8 și 9 au fost calculate în baza metodei termodinamice descrise mai sus. CuO devine specie predominantă la pH mai mare de 8 la concentrații mici de NH_3 și la concentrații mari de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, prevalând formarea speciilor mixte $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ (Fig. 9). Analiza termodinamică a demonstrat că complexii micști $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ și $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2^0$ sunt mai stabili și domină speciile $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_k^{2-2k}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_j^{2+}$ la concentrații înalte a amoniului și/sau a tiosulfatului (Fig. 8 și 9). Aceste rezultate trebuie luate obligatoriu în considerație la studierea proceselor de oxido-reducere în procesele de leșiere a aurului cu tiosulfat și amoniac.

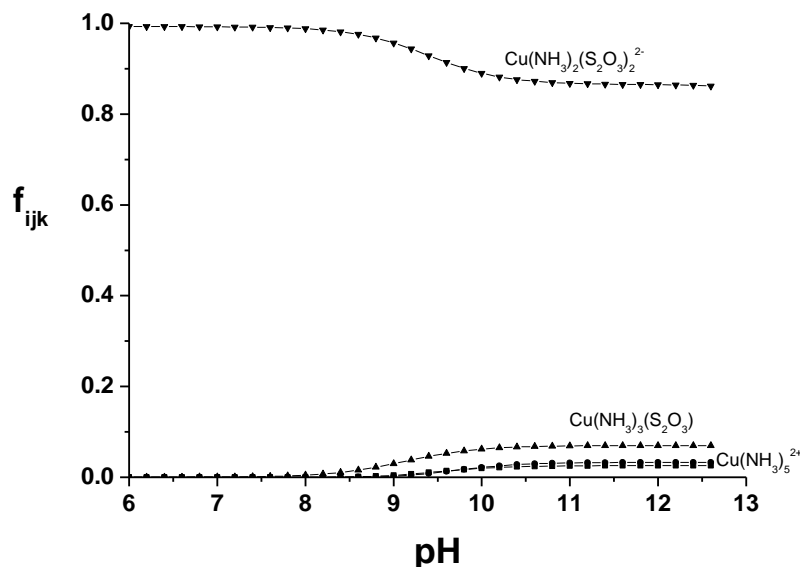


Fig. 8. Diagramele de repartiție a speciilor a speciilor Cu(II) în funcție de pH în sisteme omogene $\text{Cu(II)} - \text{NH}_3 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$. Concentrațiile, mol L^{-1} : $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.1$; $C_{\text{NH}_3}^0 = 4$; $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 2$

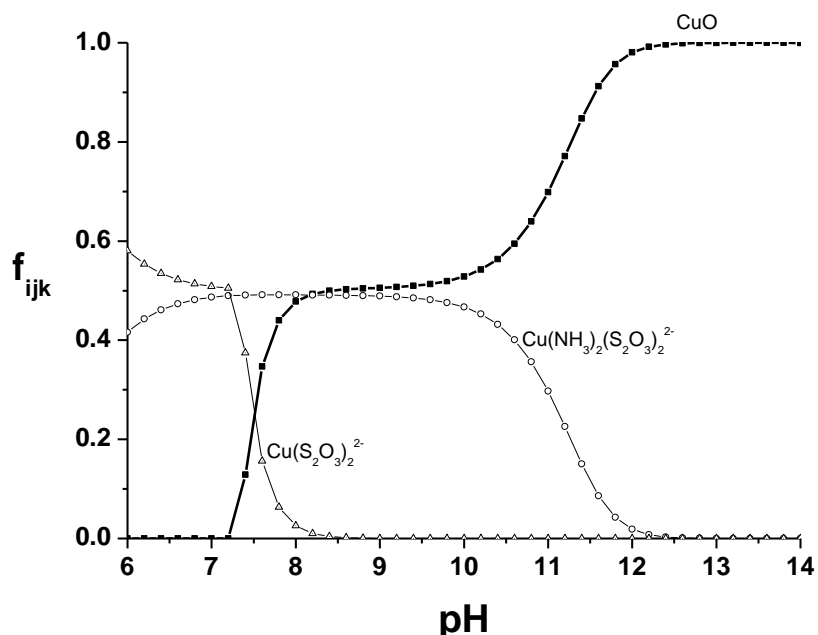


Fig. 9. Diagramele de repartiție a speciilor a speciilor $Cu(II)$ în funcție de pH în sisteme eterogene $Cu(II) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$. Concentrațiile, mol L⁻¹: $C_{Cu^{2+}}^0 = 0.1$; $C_{NH_3}^0 = 0.1$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 2$

Bibliografie:

1. Aylmore, M.G; Muir, D.M. Thiosulfate leaching of gold - A review, *Minerals Engineering*, 2001, 14 (2), 135-174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2)
2. Beverskog, B.; Puigdomenech, I. *Revised Pourbaix diagrams for Copper at 5-150 °C* (No. SKI-R--95-73). Swedish Nuclear Power Inspectorate, Stockholm, 1995, 28 p. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:27021617
3. Black, S.B. *The thermodynamic chemistry of the aqueous copper-ammonia thiosulfate system*. Doctoral dissertation, Murdoch University, 2006.
4. Etschmann, B.E.; Black, J.R.; Grundler, P.V.; Borg, S.; Brewé, D.; McPhail, D.C.; Brugger, J. Copper (I) speciation in mixed thiosulfate-chloride and ammonia-chloride solutions: XAS and UV-visible spectroscopic studies. *Rsc Adv.*, 2011, 1 (8), 1554-1566. <https://doi.org/10.1039/C1RA00708D>
5. Golub, A.M.; Dobryanskaya, L.P.; Butsko, S.S. Complex-formation in $CuSCN-Na_2S_2O_3$ ($K_2S_2O_3$)- H_2O systems. *J. Inorg. Chem.*, 1976, 21 (10), 2733-2737. (in Russian)
6. Palmer D.A. Solubility measurements of crystalline Cu_2O in aqueous solution as a function of temperature and pH. *J. Sol. Chem.*, 2011, 40 (6), 1067-1093. <https://doi.org/10.1007/s10953-011-9699-x>
7. Plyasunova, N.V.; Wang, M.; Zhang, Y.; Muhammed, M. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions II. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Cu^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, 1997, 45, (1-2), 37-51. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00073-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00073-4)
8. Senanayake, G. Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper (II) solutions. *Hydrometallurgy*, 2004, 75, 55-75. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.004>
9. Senanayake, G. The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold. *Gold Bull.*, 2005, 38 (4), 170-179. <https://doi.org/10.1007/BF03215257>
10. Senanayake, G.; Zhang, X.M. Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulfate solutions in the presence of additives. Part II: Effect of residual Cu(II), pH and redox potentials on reactivity of colloidal gold. *Hydrometallurgy*, 2012, 115-116, 1-40. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.11.010>
11. Smith, R.; Martell, A. *Critical stability constants*. Springer, New York, 1976.
12. Vazquez-Arenas, J.; Lazaro, I.; Cruz, R. Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium. *Electrochimica acta*, 2007, 52 (20), 6106-6117. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.062>

Pe 04 decembrie 2018 a fost organizat un seminar în cadrul proiectului bilateral moldo-italian „Optimizarea termodinamică a proceselor inovatoare elaborate pentru valorificarea deșeurilor industriale care conțin metale prețioase”. Evenimentul a fost adresat unui larg cerc de cercetători, doctoranzi, masteranzi și studenți din diferite domenii ale chimiei. Scopul principal al seminarului a

fost de a familiariza audiența cu ultimele tendințe în valorificarea substanțelor prețioase din deșeurile miniere și industriale prin tehnici inovatoare.

Programul seminarului:

10 ⁰⁰ - 10 ⁰⁵	Cuvânt de deschidere a seminarului Dr. hab. Igor Povar , șeful Laboratorului Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză
10 ¹⁰ - 10 ⁴⁰	“ <i>Treatment of Secondary Raw Materials by Innovative Processes</i> ” Dr. Stefano Ubaldini , IGAG
10 ⁴⁵ - 11 ¹⁵	“Integrated multidisciplinary approach for reusing mining waste as resource” Dr. Daniela Guglietta , IGAG
11 ²⁰ - 11 ⁴⁰	„Thermodynamic analysis of the copper (I) and (II) homogeneous and heterogeneous speciation in ammonium thiosulfate leaching systems” Dr. hab. Igor Povar , Institutul de Chimie

3.2. Rezultatele științifice ale cercetărilor termodinamice efectuate în cadrul proiectului în anul 2019

Cercetarea a fost axată pe descrierea din punct de vedere a chimismului procesului global cu formarea compușilor complecși a Au^+ în amestec, constând dintr-o serie de reacții concurente, în care natura și raportul dintre concentrațiile de specii chimice formate depind de pH, raportul dintre concentrațiile de Au^+ și liganzi, temperatură și alți parametri termodinamici. Aceste procese complexe, ce iau în considerație toate speciile potențiale ale Au^+ (inclusiv hidroxocomplecșii micști în cazul unui exces mare de liganzi, etc.), sunt descrise de ecuația generalizată a reacției (**GRE**), în care f_{ijk} denotă cantitatea fracțiilor molare a speciilor respective :

$$Au^+ + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} i f_{ijk} H_2O + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} j f_{ijk} \left(f_{NH_3} + f_{NH_4^+} \right) NH_3 + \left(\sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} k f_{ijk} \right) \left(\sum_{l=0} f_l H_l S_2 O_3 \right) =$$

$$= \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} f_{ijk} Au(OH)_i (NH_3)_j (S_2 O_3)_k + \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} i f_{ijk} H^+$$

Au fost deduse ecuațiile generalizate ale speciilor solubile și insolubile implicate în procesul omogen și eterogen multicomponent și ecuația de calcul al variației de energie Gibbs a procesului de dizolvare a precipitatului hidroxidului de aur (I) slab solubil $AuOH_{(s)}$. În baza acestor ecuații a fost realizat un studiu termodinamic pentru determinarea speciilor solubile și insolubile a $Au(I)$, capabile să se formeze în sistemul tiosulfat - amoniac în timpul extracției și recuperării aurului. A fost demonstrat că speciile mixte care conțin doi liganzi $Au(NH_3)(OH)^0$ sunt mai stabile în domeniul de pH studiat 7.0 – 14.0 și concentrația ionilor de aur ($1.5 \cdot 10^{-5}$ M), amoniac (0.1 – 4.0 M) și tiosulfat (0.1 – 2.0 M).

Constantele de echilibru pentru toate reacțiile analizate (K) sunt prezentate în Tabelul 1. Deși multe date experimentale sunt disponibile pentru a descrie cantitativ hidroliza $Au(I)$, există o mare discrepanță între valorile constantelor de echilibru obținute prin diferite metode experimentale și de diferite grupuri de cercetare (Tabelul 1). În baza calculelor a fost dovedit că faza solidă $AuOH_{(s)}$ este termodinamic instabilă față de dizolvare în condițiile investigate. Rezultatele obținute sunt importante pentru optimizarea schemei globale de leșiere în prezența tiosulfatului în extracția hidrometalurgică a aurului.

Tabelul 1. Constantele de echilibru a tuturor reacțiilor posibile la 25 °C în sistemul analizat

Specia	Ecuatia reacției	logK	Sursa
$Au(S_2O_3)^-$	$Au^+ + S_2O_3^{2-} = Au(S_2O_3)^-$	16.6 10.4	[4] [7] ^c
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	$Au^+ + 2S_2O_3^{2-} = Au(S_2O_3)_2^{3-}$	24 26.1	[1] [7] ^d
$Au(NH_3)_2^+$	$Au^+ + 2NH_3 = Au(NH_3)_2^+$	13	[1]
$Au(NH_3)(S_2O_3)^-$	$Au^+ + NH_3 + S_2O_3^{2-} = Au(NH_3)(S_2O_3)^-$	20	[2]
$Au(OH)^0$	$Au^+ + OH^- = Au(OH)^0$	10.2 20.6 22.36	[1] [3] [5]
$Au(OH)_2^-$	$Au^+ + 2OH^- = Au(OH)_2^-$	22	[3]
$Au(OH)_s$	$Au(OH)_s = Au^+ + OH^-$	-23.99	[5] ^a
$Au(NH_3)(OH)^0$	$Au^+ + NH_3 + OH^- = Au(NH_3)(OH)^0$	20.6	[6]
Au^+	$Au + 1/2O_2 + H^+ = Au^+ + 1/2H_2O$	-7.88	[7] ^b
NH_4^+	$NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$	9.4	[8]
$HS_2O_3^-$	$S_2O_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HS_2O_3^-$	1.68	[9] ^e
$H_2S_2O_3$	$HS_2O_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2S_2O_3$	1.98	[9] ^e

^a Calculată cu ecuația of $\Delta G_r^0 = -RT \ln K = \sum \nu_i \Delta G_f^0(i)$, unde ΔG_f^0 este energia standard Gibbs de formare a speciei „i”

^b Recalculată din $E^0(Au^+/Au)=1.695$

^c Recalculată din ΔG_f^0

^d Recalculată din E^0

^e Recalculată din $\Delta G_f^0(i)$ din recomandările CODATA

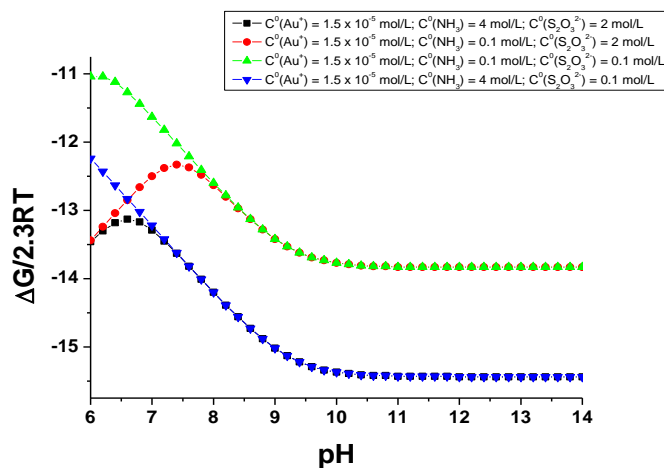


Fig. 1. Variația energiei Gibbs versus pH în sistemul $Au^+ - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ pentru diferite concentrații a reagenților.

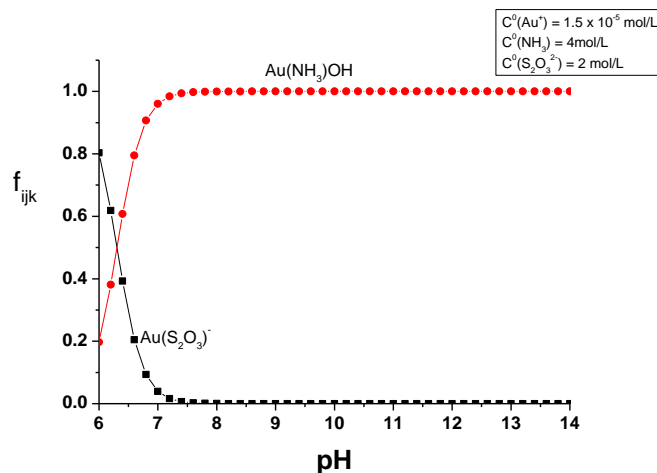


Fig. 2. Diagrama de repartiție a speciilor $Au(I)$ în funcție de pH în sistemul omogen $Au(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ pentru concentrații mari de reagenți, mol L⁻¹: $C_{Au^+}^0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$; $C_{NH_3}^0 = 4$; $C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 2$

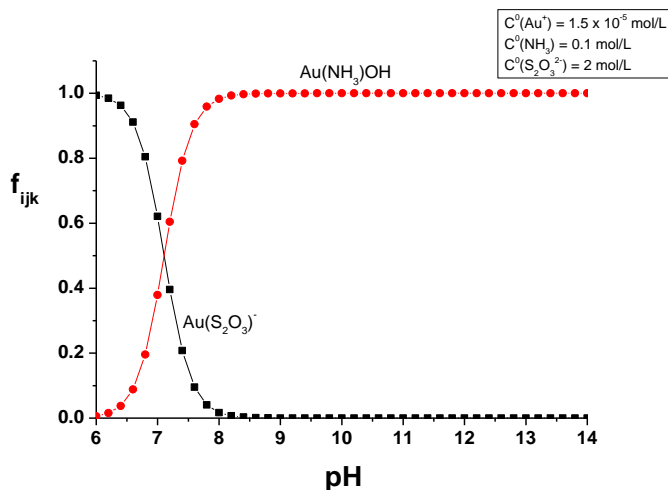


Fig. 3. Diagrama de repartiție a speciilor $Au(I)$ în funcție de pH în sistemul omogen $Au(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ pentru concentrații de reagenți, mol L^{-1} :

$$C_{Au^+}^0 = 1.5 \cdot 10^{-5}; C_{NH_3}^0 = 0.1; C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 2$$

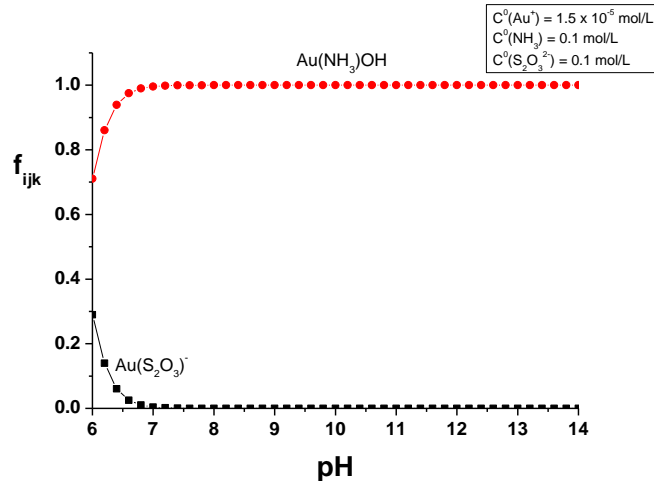


Fig. 4. Diagrama de repartiție a speciilor $Au(I)$ în funcție de pH în sistemul omogen $Au(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ pentru concentrații mici de reagenți, mol L^{-1} :

$$C_{Au^+}^0 = 1.5 \cdot 10^{-5}; C_{NH_3}^0 = 0.1; C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.1$$

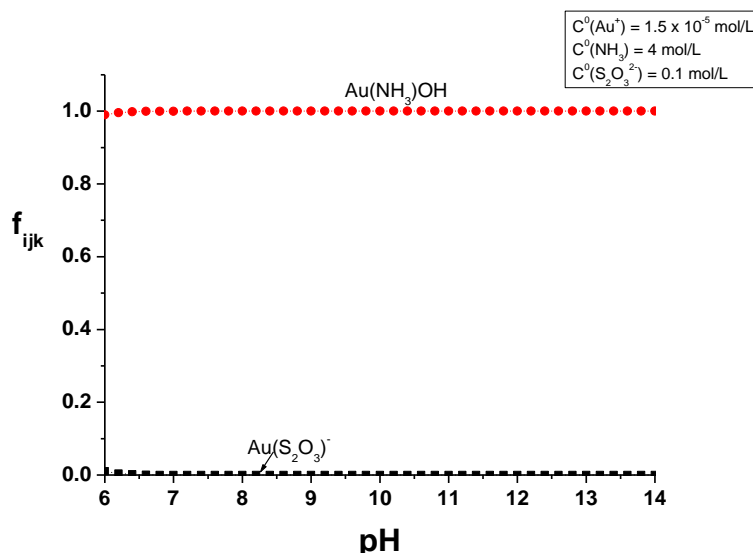


Fig. 5. Diagrama de repartiție a speciilor $Au(I)$ în funcție de pH în sistemul omogen $Au(I) - NH_3 - S_2O_3^{2-} - H_2O$ pentru concentrații de reagenți, mol L^{-1} :

$$C_{Au^+}^0 = 1.5 \cdot 10^{-5}; C_{NH_3}^0 = 4; C_{S_2O_3^{2-}}^0 = 0.1$$

Bibliografie:

1. Senanayake, G. Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper (II) solutions. *Hydrometallurgy*. 2004, **75**, 55-75. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.004>
2. Perera, W. N., & Senanayake, G. The ammine, thiosulfato, and mixed ammine/thiosulfato complexes of silver (I) and gold (I). *Inorganic chemistry*. 2004, **43** (10), 3048-3056. <https://doi.org/10.1021/ic035301z>
3. Stefánsson, A., & Seward, T. M. Stability of chloride-gold (I) complexes in aqueous solutions from 300 to 600 C and from 500 to 1800 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2003, **67** (23), 4559-4576. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00391-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00391-0)

4. Senanayake G. Fundamentals and applications of metal–ligand complexes of gold (I/III) in non-cyanide gold processes. Paper presented at the the proceedings of Green Processing 2004: *2nd International Conference on the Sustainable Processing of Minerals*, Fremantle, Western Australia, May 10-12, 2004, 113–122.
5. Liu, X., Xu, B., Yang, Y., Li, Q., Jiang, T., & He, Y. Thermodynamic analysis of ammoniacal thiosulphate leaching of gold catalysed by Co (III)/Co (II) using Eh-pH and speciation diagrams. *Hydrometallurgy*. 2018, **178**, 240-249. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.014>
6. Senanayake G Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications. *Minerals Engineering*. 2004, **17** (6), 785-801. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.008>
7. Webster, J. G. The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S-O₂-H₂O at 25° C and 1 atm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986, **50** (9), 1837-1845. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90242-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90242-5)
8. Vazquez-Arenas, J., Lazaro, I., & Cruz, R. Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium. *Electrochimica acta*. 2007, **52** (20), 6106-6117. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.062>
9. Aylmore, M.G.; Muir, D.M. Thiosulfate leaching of gold - A review. *Minerals Engineering*. 2001, **14** (2), 135-174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2)

3.3. Rezultatele științifice ale cercetărilor experimentale efectuate în cadrul proiectului în anul 2019: Exploatarea materiei prime secundare: aplicarea proceselor inovative pentru valorificarea deșeurilor minere

Utilizarea deșeurilor industriale cum ar fi echipamentele electronice electrice (**WEEE - Waste Electronic Electrical Equipment**) și deșeurile miniere în calitate de materii prime secundare (**RM - raw materials**, aici și în continuare) este de o importanță strategică pentru producția industrială europeană din cauza concentrației ridicate a metalelor valoroase, din motive economice și de mediu [1]. Disponibilitatea **RM** este fundamentală pentru economia țărilor europene și este esențială pentru menținerea și îmbunătățirea nivelului de viață al cetățenilor. Uniunea Europeană (UE) este aproape complet dependentă de **RM**. Mai multe țări din afara UE au aprovizionare dominantă în **RM**, în principal SUA, Brazilia și China [2]. Asigurarea accesului la anumite **RM**, devine o preocupare din ce în ce mai mare în UE și în întreaga lume. **RM** (aurul, argintul, cuprul, zincul, manganul și nichelul) și materiile prime critice (**CRM - critical raw materials**, aici și în continuare, platină, indiu, cobalt, vanadiu, magneziu, antimoniu, niobiu și alte elemente rare precum scandiu, litiu și lantanidele) sunt esențiale pentru multe activități industriale, pentru aplicarea tehnologiilor moderne emergente și pentru mediu [2, 3]. Prin urmare, este importantă dezvoltarea proceselor tehnologice ecologice, pentru realizarea **RM** și **CRM** de interes economic, prin exploatarea **RM** secundare [2, 4, 5].

Circuitul integrat bio-hidrometalurgic inovator dezvoltat experimental, în comparație cu procesele convenționale, este caracterizat prin cel mai mic impact asupra mediului, consumul mic de energie și grad de puritate mai înalt a metalelor valoroase obținute [6-8]. Extragerea aurului prin leșiere cu tiosulfat reprezintă un exemplu de aplicare a acestor procese noi: în prezența amoniacului și a cuprului (II), reacția de oxidare a aurului metalic în Au^+ în soluție de tiosulfat de amoniu în prezența $Cu(II)$, unde ionul complex de tetraamină de cupru este oxidant, poate fi reprezentat prin următoarea ecuație [9]:



Procesul convențional prezintă limite de funcționare în cazul deșeurilor miniere românești care reprezintă obiect al acestui studiu [10, 11]. Cea mai bună selectivitate față de aur este o altă caracteristică fundamentală a soluțiilor de tiosulfat amoniacal, care nu interacționează cu majoritatea componentelor minerale ale rocii [12-15]. În studiul realizat extracția de aur în proporție de 85% a fost obținută experimental după leșiere în condițiile temperaturii ambientale; în plus, procesul general a atins aproximativ 80% recuperare a Au , acesta fiind comparabil cu procesul convențional de cianidare [16, 17]. Aceste rezultate sunt foarte încurajatoare, având în vedere că acesta este un proces inovator din punct de vedere comercial, aplicat unui mine cu conținut scăzut de aur (de la 1 la 4,5 g/t). Optimizarea tuturor parametrilor și a condițiilor de operare ar trebui să permită obținerea celor mai bune rezultate în ceea ce privește randamentul procesului. Tratamentul inovator aplicat (procesul de tiosulfat), are avantaje față de cianura convențională și este non-toxic pentru om; de fapt, impactul asupra mediului este mai mic decât în cazul cianidării [12, 18–20]. Scopul final al acestui studiu este de

a dezvolta o schemă a procesului în baza rezultatelor obținute la scară de laborator (Figurile 1, 2). Acest lucru va fi utilizat pentru a realiza un studiu preliminar al fezabilității tehnice a procesului. Această schemă de proces poate fi de asemenea aplicată pentru tratarea *RM* secundare de altă origine, cum ar fi *WEEE*, atât în România, cât și în alte țări europene și non-europene.

Partea experimentală

Probele de la siturile miniere studiate au fost pregătite cu scopul de a obține probe omogene și reprezentative pentru caracterizarea ulterioară, folosind un divizor rotativ RETSCH. Moară planetară cu bile FRITSCH a fost utilizată pentru măcinarea fină a probelor. Bilele de măcinare au fost confecționate din agat pentru a preveni contaminarea probelor. Caracterizarea mineralogică a fost realizată prin tehnica difracției cu raze X (difractometru cu raze X Bruker, mod. D8 Advance). Determinarea analitică a metalelor și a conținutului de aur a fost realizată cu ajutorul spectrometrului de emisie optică cu plasmă Perkin Elmer, mod. 400. Această analiză a fost realizată în soluțiile obținute după dizolvarea substanțelor chimice. Măcinarea a fost realizată până la mărimea particulelor mai mică de 80 μm [8, 21]. Probele omogene au cântărit aproximativ 15 g. Lucrările experimentale au fost efectuate pe eșantioane provenite din mine românești cu un conținut mediu de aur de 4,5 g / t.

Procesul fizic și pregătirea eșantionului pentru tratamentul chimic

Probele, alese pentru conținutul lor mai mare de aur, au fost cernute până la 0,5 mm, iar fracțiile au fost supuse separării gravimetrice [1, 8]. Frațiunile grele, obținute prin separarea gravimetrică, au fost supuse mărunțirii (<80 μm), folosind o moară cu bare, pentru a le face potrivite pentru determinarea conținutului de aur și pentru testele de leșiere ulterioare. Granulele obținute au fost analizate cu granulometrul laser SYMPATEC. Suspensia după filtrare a fost uscată într-o sobă la 80°C; prin urmare, fracțiile grele, au fost amestecate omogen, folosind divizorul rotativ pentru a pregăti probe pentru testele de leșiere. Conținutul de aur a fost determinat după dizolvarea chimică, cu ajutorul spectrometrului de absorbție atomică (AAS Perkin Elmer mod. 460).

Circuitul chimic de tratament

Leșierea cu tiosulfat a fost realizată în reactoare mecanice din sticlă Pyrex cu agitator, având capacitatea de 3000 mL. Influența concentrației de amoniac, sulfat de cupru și tiosulfat asupra dizolvării aurului a fost studiată, folosind reactivi de calitate analitică și apă distilată. Soluțiile de leșiere au fost constituite cu tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), utilizat ca agent de leșiere activ, amoniac (NH_4OH 30%) - pentru controlul pH-ului și sulfat de cupru (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) - care acționează ca oxidant [9, 22, 23].

Testele au fost efectuate la presiune atmosferică și la temperatura camerei, în timp ce viteza de agitație mecanică a fost menținută constantă la 350 rot/min. Timpul de leșiere a fost de 5 ore, greutatea probelor de 1000 g, dimensiunea particulelor mai mici de 80 μm , pH între 10.0 și 10.5, potențial redox +0.1 V. La intervale de timp stabilite, au fost prelevate volume mici (5 mL) de soluție din reactor. Acestea au fost analizate pentru a determina conținutul de *Au* și, în consecință, pentru studiul cinetic al dizolvării aurului [12, 24].

pH-ul și potențialul de oxidare-reducere a suspensiei, au fost măsurate, folosind un electrod de sticlă combinat și, respectiv, un electrod de platină combinat, ambele fiind conectate la un pH-metru digital.

La sfârșitul fiecărui test, reactorul a fost golit, în timp ce filtrarea suspensiei a fost realizată prin filtre de presiune. Reziduul solid a fost supus spălării cu apă distilată și amoniac; conținutul de aur a fost determinat, după dizolvarea chimică a eșantioanelor omogene și reprezentative, cu ajutorul spectrometrului de absorbție atomică (AAS Perkin Elmer mod. 460).

După leșiere aurul a fost purificat prin adsorbție selectivă pe cărbune activat de nucleu de cocos granular (CECA Italiana, Milano, Italia), cu mărimea particulelor între 1 mm și 3 mm. Cărbunele

activat a fost uscat timp de câteva zile la temperatura camerei înainte de a fi cântărit pentru testele de adsorbție. Apa deionizată a fost folosită în toate experimentele [25, 26].

A fost studiată influența concentrației de cărbune. Testele au fost efectuate în reactoare din sticlă Pyrex cu o capacitate de 3000 mL cu agitare mecanică (350 rot/min), la temperatura camerei, pentru un timp de contact total de 1 oră [27], prin introducerea în soluție de leșiere (1000 mL) a unui material cu concentrații diferite de cărbune activat. Influența timpului de contact a fost investigată prin efectuarea retragerilor de lichid la intervale stabilite. Concentrația cărbunelui activat a variat de la 10 g/L la 20 g/L [26, 27]. După fiecare experiment, cărbunele a fost recuperat din soluție și lăsat să se usuce în condițiile camerei. Probele reprezentative de cărbune au fost colectate și supuse analizei chimice cantitative.

Desorbția aurului din cărbune a fost efectuată prin eluție cu o soluție de alcool etilic-apă preparată cu etanol absolut (C_2H_5OH) [8, 26]. Testele de stripping a aurului au fost efectuate într-un reactor din sticlă Pyrex cu o capacitate de 500 mL. Reactorul este prevăzut cu trei găuri: primul are condensator de reflux pentru îndepărtarea vaporilor, cel de-al doilea are o sondă care este conectată la o placă de încălzire pentru stabilizarea temperaturii și prin al treilea port a fost introdus un termometru pentru controlul temperaturii. Testele au fost efectuate variind temperatura de la 40 la 80 °C, timp de 1-8 h la viteza de agitație de 350 rot/min..

Probele a fost prelevate la intervale de timp determinate și apoi analizate chimic pentru a determina conținutul de *Au*. Aceste date au fost utilizate pentru a determina cinetica procesului de stripping. Cărbunele a fost utilizat în mai multe cicluri de adsorbție-desorbție după tratamentul de regenerare prin spălare chimică cu acid clorhidric diluat și tratament termic la 500-600 °C în cuptor.

Recuperarea finală a aurului metalic purificat din soluția apă-alcool etilic a fost realizată prin procedeul electrochimic [8, 27]. Recuperarea finală a aurului a fost realizată într-o celulă electrochimică cu o capacitate de 100 mL într-un pahar Pyrex special, conectat la un Termostat Julabo, mod. 5B. Celula a fost prevăzută cu un electrod de referință de calomel saturat, un electrod de lucru (catod) constituit dintr-o sârmă de platină, având o suprafață de 100 cm² și un contra-electrod (anod) format dintr-o platină spiralată. Celula a fost conectată la un potentiostat-galvanostat AMEL, model 555 B. Curentul care curge prin celulă a fost transformat într-o valoare numerică de către un integrator AMEL, model 721. Diferența de potențial dintre catod și anod a fost măsurată cu un electrometru diferențial AMEL, model 631.

Schematic circuitul chimic de laborator elaborat în acest studiu este prezentat în Figura 1.

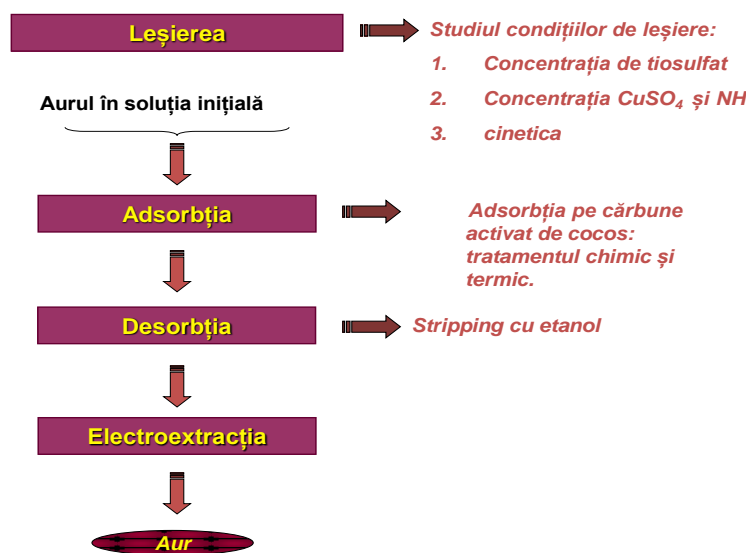


Figura 1. Circuitul chimic de tratament schematic la scară de laborator.

Procesul fizic și pregătirea probei pentru tratamentul chimic

Probele omogene și reprezentative, obținute după screening, pentru a reține particule cu un diametru mai mare de 0.5 mm, au fost supuse separării gravimetrice. Scopul procesului fizic a fost

concentrarea piritului, iar apoi a aurului, asociat cu acesta, în fracția grea. Frația grea atinge aproximativ 12%. Frația ușoară este formată în principal din cuarț. Analiza chimică a permis studierea conținutului de aur în probele miniere și în mineralele grele. Au fost alese mostre ce prezentau interes din punct de vedere al conținutului de aur, cu scopul de a studia procesul de recuperare a Au. Difracția cu raze X efectuată pe fracțiile grele ale probelor a permis determinarea compoziției mineralogice. Speciile mineralogice conținute în fracția grea sunt următoarele: quartz — (SiO₂) (45.3%); pyrite (FeS₂) (23.8%); muscovite — (K,Ba,Na)_{0.75}(Al,Mg,Cr,V)₂(Si,Al,V)₄O₁₀(OH,O)₂ (14.9%); albite — (Na_{0.75}Ca_{0.25})(Al_{1.26}Si_{2.74}O₈) (8.2%); chamosite — (Mg_{5.036}Fe_{4.964})Al_{2.724}(Si_{5.70}Al_{2.30}O₂₀)(OH)₁₆ (5.2%); Calcite — CaCO₃ (2.4%) și Chalcopyrite — CuFeS₂ (0.2%). Următoarele elemente principale au fost determinate prin analiza chimică a fracției grele: Si (25.0%), S (13.0%), Fe (12.6%), Al (3.2%), V (2.9%), Ca (1.1%), Ba (1.1%), Mg (0.8%), Na (0.7%).

Circuitul chimic de tratament

Probele de deșuri selectate de la mine au fost supuse leșierii în soluții de tiosulfat. După atacul chimic, soluțiile de leșiere au fost purificate prin adsorbție pe cărbune activat; stripping-ul aurului din cărbune a fost realizat cu soluția hidro-alcoolică și recuperarea finală a aurului a fost efectuată prin metoda electroextracției.

Leșierea cu tiosulfat

Studiul experimental a fost realizat pe fracția grea a probelor omogenizate, cu un conținut mediu de aur de 4.5 g/t. După experimentul preliminar efectuat, folosind condițiile din literatura de specialitate [8, 12, 22, 28, 29], leșierea a permis recuperarea aurului în proporție de 41.55% (pentru calculul eficienței s-a luat în considerare conținutul de aur din soluția de spălare, formată din apă distilată, amoniac și reziduuri solide) (Tabelul 1).

Tabelul 1

Recuperarea aurului obținută cu o soluție de leșiere amoniacală cu compoziția 2 M S₂O₃²⁻, 0.1 M CuSO₄ și 0.1 M NH₃.

Timpul (h)	Masa Au (mg)	Recuperarea Au (%)
0.25	0.80	17.85
0.5	0.82	18.25
1	0.82	18.25
1.5	0.86	19.04
2	0.93	20.64
3	1.27	28.17
4	1.66	36.90
5	1.67	37.10
Spălat	0.20	4.45

Tabelul 2 descrie cea mai bună cinetică cu recuperare a aurului (aproximativ 80% Au după 15 minute, fără spălare). S-a observat că cinetica extracției scade cu aproximativ 20% la sfârșitul experimentului (aproximativ 70% Au după 5 ore, cu spălare) [20].

Tabelul 2

Recuperarea aurului obținută cu o soluție de leșiere amoniacală cu compoziția 2 M S₂O₃²⁻, 0.1 M CuSO₄ și 4 M NH₃.

Timpul (h)	Masa Au (mg)	Recuperarea Au (%)
0.25	3.63	80.72
0.5	3.56	79.54
1	3.45	76.59
1.5	3.31	73.64
2	3.00	66.68
3	2.97	66.00

4	2.99	66.57
5	2.98	66.35
Spălat	0.11	4.45

Rezultatele experimentale obținute indică o cinetică bună de dizolvare a aurului în soluția apoasă amoniacală de tiosulfat. Extracția aurului a atins o valoare finală medie de 80% la temperatura camerei, dar tendințele de dizolvare demonstrează că parametrii termodinamici nu au fost optimizați, deoarece recuperarea aurului scade în timp. Acest fapt, probabil, se datorează instabilității termodinamice a liganzilor de complexare (amoniac și tiosulfat) și agenților de oxidare (ioni de cupru) prezenți în sistem, testați pentru prima dată pe acest tip de material [9, 15, 23]; în consecință, optimizarea cineticii de leșiere va fi efectuată în următorul pas al studiului. Extracția aurului este foarte mare în primele 15 minute: acest lucru se datorează îmbogățirii gravimetrice și înseamnă că o parte din aur este liberă și nu este încorporată în matricea minerală (tabelul 2). În toate cazurile, este necesar să se ia în considerare că probele de deșeuri au fost supuse leșierii după mărunțire în care particulele erau mai mici de 80 μm: o mărunțire mai fină ar duce probabil la o creștere a extracției de aur, dar aceasta poate fi determinată numai după o analiză atentă a costurilor.

Etapa adsorbție - desorbție - electroextracția

Soluția de leșiere, care conține aur sub formă de complex solubil, este pusă în contact cu cărbunele activat pentru a separa selectiv aurul prin adsorbție. Studiile demonstrează o cinetică excelentă de adsorbție și o bună rezistență la abraziune a carbonului activat. Pierderea de cărbune a fost de 0.1 g/kg minereu pentru fiecare ciclu, care a fost refolosit în 5-6 cicluri după tratamente de regenerare chimico-termică. Procesul de purificare a soluțiilor obținute după leșiere a permis obținerea unor recuperări mari de aur (Tabelul 3).

Tabelul 3

Adsorbția Au pe diferite concentrații de cărbune

<i>Timpul (min)</i>	<i>10 g/L cărbune % Au</i>	<i>15 g/L carbon % Au</i>	<i>20 g/L carbón % Au</i>
15	54.63	60.00	92.20
30	63.74	75.53	99.99
45	78.65	91.19	99.99
60	88.90	95.71	99.99

Rezultatele arată o recuperare aproape completă a aurului prezent în soluție. Din tendință, este clar că creșterea concentrației de carbon în soluție favorizează recuperarea. În special, după 60 minute, la o concentrație de carbon de 10 g/L, a fost adsorbit aproximativ 89 % Au, dar recuperările ajung la 99 % Au când concentrația adsorbantului crește la 15 g/L. De asemenea, s-a constatat că la concentrația de 20 g/L a fost obținută 99.99 % adsorbție Au după numai 30 min.

Scopul desorbției, realizat cu soluție etanolică, a fost re-extragerea aurului adsorbit și concentrarea acestuia. Durata procesului a fost stabilită la 8 ore. Din rezultatele experimentale, arătate în tabelul 4, se poate observa că recuperarea finală a aurului a fost de 87.00 % (99.00 % în ceea ce privește spălarea): studii suplimentare care utilizează alte tipuri de alcool, cum ar fi alcoolul izopropilic și etilenglicolul, pot îmbunătăți eficiența și scurtarea duratei procesului de stripping. Pentru a obține 99.0 % recuperare Au, cea mai bună cinetică au fost obținută după 8 ore la o temperatură de 80 °C.

Tabelul 4

Cea mai bună cinetică de desorbție a Au

<i>Timpul (h)</i>	<i>Masa Au (mg)</i>	<i>Randamentul Au (%)</i>
1	0.22	19.80
2	0.37	33.00
4	0.51	45.10
6	0.97	86.90

8	0.98	87.00
Washing	0.33	12.00

Ultima etapă a procesului este electroextraction. Scopul acestei etape constă în recuperarea aurului din soluția de stripping, prin depunerea catodică a metalului. Obținerea celei mai bune cinetici a fost posibilă, aplicând următorii parametri: temperatura 40 °C, timpul de electroliză 75 min, tensiunea la catod -1.4 V, tensiunea celulei 2.50 V. Cinetica electrodeponerii în celula de laborator a fost rapidă și recuperarea finală a aurului foarte ridicată (99% Au). Energia de consum este de aproximativ 18 kWh/kg aur depus. Eficiența faradică și consumul de energie sunt relativ reduse. Depunerea este distribuită uniform pe suprafața catodului. Din datele raportate se poate observa că intensitatea curentului măsurat este în jur de aproximativ 230 mA, ceea ce corespunde unei densități de curent de aproximativ 2.3 mA/cm², știind că suprafața catodului este de 100 cm².

Discuții generale, evaluare tehnică, de mediu și economică

S-a demonstrat viabilitatea tehnică a procesului de recuperare a metalelor prețioase cu tiosulfat din *RM* secundare, care poate fi utilizat fără precauții și restricții speciale. Recuperarea de aur pentru procesul general, inclusiv leșierea (randament de extracție de aproximativ 80% Au) și ciclul complet de adsorbție-desorbție-electrodeponere (aproximativ 98% Au recuperat) a atins 75-80% (luând în considerare conținutul de aur din spălare), ceea ce este comparabil cu procesul convențional de cianidare, după cum s-a demonstrat în lucrările experimentale anterioare [16,17]. Aceste rezultate sunt foarte încurajatoare, având în vedere că este un proces comercial inovator, aplicat pe un minereu cu un conținut scăzut de aur. Aceste rezultate sunt foarte încurajatoare, având în vedere că este un proces comercial inovator, aplicat pe un minereu de aur cu un conținut scăzut.

Având în vedere epuizarea progresivă a rezervelor miniere de aur și incapacitatea producției de aur de a reacționa rapid la perspectiva unei schimbări a prețurilor și la modificări ale cererii, este providențială recuperarea aurului din halde sterile miniere. Prețul ridicat al metalului prețios permite, după cum arată analiza economică preliminară, fezabilitatea proceselor alternative, în ciuda nivelului scăzut de aur, a cantității mari de steril care trebuie tratate și a costurilor mari de extracție. Îmbunătățirea haldelor sterile, pe lângă vânzarea *RM* de înaltă calitate, permite implementarea unei tehnologii de recuperare eficientă și durabilă. În acest fel, este posibil să se garanteze în timp utilizarea a două resurse indispensabile de importanță primară: mediul în ansamblu pe o parte și *RM* miniere pe cealaltă. În plus față de aspectele economice și de mediu, trebuie să luăm în considerare beneficiile sociale pe care le poate genera aplicarea acestor procese inovatoare, cum ar fi asigurarea multor locuri de muncă și contribuția, astfel, la dezvoltarea zonelor reprimite, îmbunătățirea competitivității și crearea valorii adăugate și noi locuri de muncă în industria de prelucrare, rafinare, producție de echipamente.

Fluxul tehnologic integrat, prezentat în Figura 2, permite să recicleze reactivul în timpul procesului: doar se atestă o pierdere de 5-10 %, la tiosulfat și alcool, din cauza pierderilor prin scurgere și evaporare. Pierderea de cărbune a fost de 0.1 g/kg probă de deșeu pentru fiecare ciclu; în plus, cărbunele poate fi regenerat și utilizat din nou timp de 5–6 ori pentru fiecare ciclu de adsorbție - desorbție (stripping), după tratamentul de regenerare chimico-termică [26].

Estimarea preliminară a costurilor, inclusiv costurile capitale și de exploatare, a fost pregătită luând în considerare o instalație de prelucrare care tratează 1000 t pe zi de minereu de aur. Costurile capitale sunt de aproximativ 4 milioane de euro, iar costurile de exploatare anuale de aproximativ 3.5 milioane de euro.

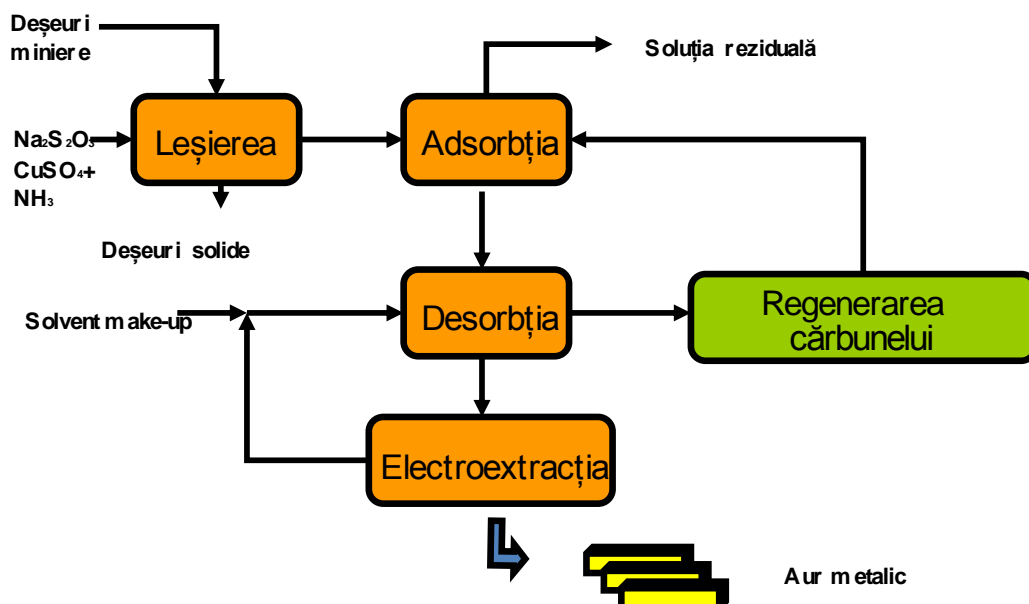


Figura 2. Schema de flux integrată, inclusiv reciclarea reagenților și a cărbunelui

Optimizarea procesului este încă necesară pentru a identifica cei mai buni parametri și condiții de operare. Obiectivele lucrărilor ulterioare vor fi optimizarea condițiilor procesului de leșiere, cu scopul de a crește randamentele de extracție a aurului și de a reduce consumul de reactivi, cum ar fi concentrația de tiosulfat utilizat.

În următoarea etapă de investigare, în speranța că proiectul va fi prelungit sau altă propunere va fi acceptată, tratamentul prealabil al componentelor, precum pirita, va fi investigat înainte de extragerea aurului. În acest scop, va fi integrat un circuit de tratament care utilizează procese biotehnologice, cu un consum redus de energie. Eliminarea piritei va contribui la reducerea costurilor de extragere a aurului, reducând consumul de reactivi.

Bibliografie

- UBALDINI, S.; GUGLIETTA, D.; TRAPASSO, F.; CARLONI, S.; PASSERI, D.; SCOTTI, A. Treatment of Secondary Raw Materials by Innovative Processes. *Chemistry Journal of Moldova*. 2019, **14** (1), 32-46. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2019.585>.
- European Commission 2018, Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy. https://ec.europa.eu/commission/publications/report-critical-raw-materials-and-circular-economy_en.
- Eurostat European Commission 2009, Energy, transport and environment indicators, Eurostat Pocketbooks. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2009, 177 p. <https://doi.org/10.2785/33652>.
- DEHCENARI, M. A.; HOSSEINPOOR, S.; AALI, R.; SALIGHEHDAR IRAN, N.; MEHDIPOUR M. *Environmental Health Engineering and Management Journal*. 2017, **4** (1), 55-58. <https://doi.org/10.15171/EHEM.2017.08>.
- AKCIL, A.; ERUST C.; SEKHAR GAHAN C.; OZGUN M.; SAHIN M.; TUNCUK A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review. *Hydrometallurgy*. 2015, **45**, 258-271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- HOLMES, D.S.; SMITH, R.W. Eds. Gold recovery from pyrrhotite by bioleaching and cyanidation: a preliminary study using statistical methods. *The Minerals Metals and Materials Society*. 1995, pp. 145-155.
- UBALDINI, S.; VEGLIO, F.; TORO, L.; ABBRUZZESE, C. Combined bio-hydrometallurgical process for gold recovery from refractory stibnite. *Minerals Engineering*. 2000, **13** (14-15), 1641–1646. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00148-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00148-5).

8. PANONE, A. *Valorisation of mining landfills in Romania: Process of gold recovery from tailings*. Master's Thesis, Faculty of Engineering of the University of L'Aquila, L'Aquila, Italy, 2011.
9. SITANDO, O.; SENANAYAKE, G.; DAI, X.; NIKOLOSKI, A. N.; BREUER, P. A review of factors affecting gold leaching in non-ammoniacal thiosulfate solutions including degradation and *in-situ* generation of thiosulfate. *Hydrometallurgy*. 2018, **178**, 151-175. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.016>.
10. Annual Report 2011: Geological Romanian Institute; Geological Romanian Institute—National Geological Survey of Romania: Bucharest, Romania, 2011.
11. Annual Report 2011; Romanian National Agency Mineral Resources (ANRM): Bucharest, Romania, 2011.
12. ABBRUZZESE, C.; FORNARI, P.; MASSIDDA, R.; VEGLIÒ, F.; UBALDINI, S. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*. 1995, **39** (1-3), 265-276. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00035-F](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00035-F).
13. AYLMOORE, M.G.; MUIR, D.M. Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals Engineering*. 2001, **14**, 135–174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2).
14. GROSSE, A.C.; DICINOSKI, G.W.; SHAW, M.J.; HADDAD, P.R. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors. *Hydrometallurgy*. 2003, **69**, 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00169-X).
15. LAMPINEN, M.; LAARI, A.; TURUNEN, I. Ammoniacal thiosulfate leaching of pressure oxidized sulfide gold concentrate with low reagent consumption. *Hydrometallurgy*. 2015, **151**, pp 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.014>.
16. ABBRUZZESE, C.; UBALDINI, S.; VEGLIÒ, F.; TORO, L. Preparatory bioleaching to the conventional cyanidation of arsenical gold ores. *Minerals Engineering*. 1994, **7** (1), 49-60. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)90146-5](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)90146-5).
17. UBALDINI, S.; MASSIDDA, R.; ABBRUZZESE, C.; VEGLIÒ, F.; TORO, L. Gold recovery from finely disseminated ore by use of cyanidation and thiourea. Proceedings of the *6th International Mineral Processing Symposium*, Kusadasi, Turkey, 1996, pp. 559-562.
18. SALDARRIAGA-ISAZA, A.; VILLEGAS-PALACIO, C.; ARANGO, S. The public good dilemma of a non-renewable common resource: A look at the facts of artisanal gold mining. *Res. Policy*. 2013, **38**, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2013.02.001>.
19. AKO, T.A.; ONODUKU, U.S.; OKE, S.A.; ADAMU, I.A.; ALI, S.E.; MAMODU, A.; IBRAHIM, A.T. Environmental impact of artisanal gold mining in Luku, Minna, Niger State, North Central Nigeria. *J. Geoscienc. Geomatics*, 2014, **2**, 28–37. <https://doi.org/10.12691/jgg-2-1-5>.
20. BAWUA, S.A.; OWUSU, R. Analyzing the effect of Akoben Programme on the environmental performance of mining in Ghana: A case study of a Gold Mining Company. *Journal of Sustainable Mining*. 2018, **17**, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2018.02.002>.
21. DE MICHELIS, I.; OLIVIERI, A.; UBALDINI, S.; FERELLA, F.; BEOLCHINI, F.; VEGLIÒ, F. Roasting and chlorine leaching of gold-bearing refractory concentrate: Experimental and process analysis. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2013, **23** (5), 709-715. <http://doi.org/10.1016/j.ijmst.2013.08.015>.
22. RATH, R.; HIROYOSH, N.; TSUNEKAWA, M.; HIRAJIMA, T. Ammoniacal thiosulphate leaching of gold ore. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. 2003, **3**, 344–352.
23. POVAR, I.; UBALDINI, S.; SPINU, O.; LUPASCU, T. Thermodynamic analysis of the copper (I) homogeneous and heterogeneous speciation in ammonium thiosulfate leaching systems. *Canadian Journal of Chemistry*. 97(9): 651-658. <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0446>.
24. SEISKO, S.; LAMPINEN, M.; AROMAA, J.; LAARI, A.; KOIRANEN, T.; LUNDSTROM, M. Kinetics and mechanisms of gold dissolution by ferric chloride leaching. *Minerals Engineering*. 2018, **115**, 131–141. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.017>.
25. PIGA, L.; ABBRUZZESE, C.; FORNARI, P.; MASSIDDA, R.; UBALDINI, S. Thiourea leaching of a siliceous Au-Ag bearing ore using a four-factor composite design. Proceedings of the *XIX International Mineral Processing Congress, Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, San Francisco, USA, 1995, **4**, pp. 43-46.

26. UBALDINI, S.; MASSIDDA, R.; VEGLIO', F.; BEOLCHINI, F. Gold stripping by hydro-alcoholic solutions from activated carbon: Experimental results and data analysis by a semi-empirical model. *Hydrometallurgy*. 2006, **81** (1), 40-44. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.10.004>.
27. UBALDINI, S.; FORNARI, P.; MASSIDDA, R.; ABBRUZZESE, C. An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*. 1998, **48** (1), 113-124. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00076-5).
28. JEFFREY, M.I.; HEWITT, D.M.; DAI, X.; BRUNT, S.D. Ion exchange adsorption and elution for recovering gold thiosulfate from leach solutions. *Hydrometallurgy*. 2010, **100**, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.003>.
29. LIU, X.; XU, B.; YANG, Y.; LI, Q.; JIANG, T.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Effect of galena on thiosulfate leaching of gold. *Hydrometallurgy*. 2017, **171**, 157–164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.011>.

Pe **5-8 mai 2019** în Moldova a fost în vizită de lucru Dr. Stefano Ubaldini, conducătorul echipei de cercetare de la Institutul de Geologie și Geo-industrie de Mediu (Institute of Environmental Geology and Geoengineering, IGAG) din Italia, Roma. În cadrul vizitei au fost organizate mese rotunde la care au fost discutate rezultatele teoretice și experimentale preliminare obținute de ambele echipe pe parcursul anilor 2018-2019 în cadrul proiectului bilateral moldo-italian. De asemenea, s-a pus în discuție și s-a convenit privind la înaintarea propunerilor de proiecte pe tematici apropiate într-un șir de apeluri bilaterale și internaționale.

4. Concluzii finale pe anul 2019:

- S-a utilizat o abordare termodinamică originală a analizei complexe a echilibrilor chimice, ținând cont de reacțiile complexe în sistemele eterogene multicomponente în condiții reale. Principiul ei constă în analiza termodinamică a condițiilor de derulare a diferitor procese pe baza caracteristicilor termodinamice globale.
- Au fost deduse ecuațiile generalizate ale proceselor de hidroliză și formare de complecși simpli și micști ai ionului de aur monovalent.
- Au fost obținute diagramele de repartiție a speciilor respective în funcție de compoziția chimică și aciditatea soluțiilor de leșiere.
- S-a constatat că în condițiile studiate nu are loc formarea precipitatului de hidroxid de Au(I).
- Rezultatele obținute au fost utilizate la optimizarea schemei globale de leșiere cu tiosulfat în procesele hidrometalurgice de extracție a aurului.
- Au fost deduse ecuațiile generalizate ale speciilor solubile și insolubile implicate în procesul omogen și eterogen complex și ecuația pentru calcularea variației energiei Gibbs a procesului de dizolvare a precipitatelor puțin solubile de $Cu_2O_{(S)}$ și $CuO_{(S)}$.
- A fost realizat un studiu termodinamic pentru determinarea speciilor de cupru (I) și cupru (II) în procesul de extracție și recuperare a aurului în sistemele „Cupru - Tiosulfat – Amoniac”. Diagramele de distribuție constituie un instrument pentru a analiza soluția într-un interval larg de pH și de concentrații a reagenților.
- Aria de stabilitate termodinamică a fazei solide și cantitățile relative a fiecărei specii depind de raportul $[Cu^{2+}]:[NH_3]:[S_2O_3^{2-}]$ în soluție.
- Rezultatele noastre permit o prognoză mai amplă a speciilor chimice și contribuie la eforturile de proiectare a schemelor globale optimizate pentru leșierea aurului în sistemele care conțin tiosulfat și amoniac. Speciile de cupru în astfel de sisteme complexe pot avea un efect negativ atât asupra mediului, cât și asupra proceselor industriale.

- Precipitarea oxidului de cupru (I) și (II) la un pH critic poate fi utilizată în tratarea apelor reziduale care conțin ioni de cupru mono- și bivalent.
- Obiectivul studiului experimental a fost exploatarea *RM* secundare, cu accent pe aplicarea proceselor inovatoare pentru valorificarea deșeurilor miniere prin procesul de leșiere inovator cu tiosulfat pentru recuperarea aurului. Procesul a fost aplicat la recuperarea din eșantioane cu conținut scăzut de aur.
- Rata de dizolvare a aurului a atins o valoare finală de 85% în condițiile temperaturii camerei. Luând în calcul procesul recuperărilor globale (leșiere - adsorbție - desorbție - electrodepunere) randamentul procesului constituie aproximativ 75-80%.
- Aceste rezultate sunt foarte încurajatoare, având în vedere că acesta este un proces inovator din punct de vedere comercial, aplicat pe minereuri cu conținut scăzut de aur.
- Schema tehnologică complet integrată a permis reciclarea reagenților lichizi și a carbonul activat, fapt realizat la scara de laborator.
- Optimizarea parametrilor și a condițiilor de operare, precum și tratamentul industrial, continuu și la scară mai mare, ar permite cu siguranță obținerea celor mai bune rezultate în ceea ce privește randamentele procesului și consumul energetic și de reactivi, permițând îmbunătățirea durabilă a resurselor europene și non-europene.
- Au fost publicate sau trimise spre publicare manuscrise și teze la conferințe în baza rezultatelor obținute. A fost efectuată analiza impactului asupra mediului și evaluarea ciclului de viață (LCA) a procesului.

5. Participarea în programe și proiecte internaționale (ORIZONT 2020, SCOPES, JOP, IRSIS, NATO, etc.)

Propuneri de proiect expediate pe durata anului 2019:

1. H2020-Raw materials innovation for the circular economy: sustainable processing, reuse, recycling and recovery schemes. Call ID: CE-SC5-07-2018-2019-2020. Project title: *Optimization of Innovative PROCesses developed to valorize industrial and mining wastes containing valuable heavy METals*. Proposal acronym: INPROMET. (**Respins**)
2. Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020. Project title: *Clean Water, Clean Future*. Lead Partner: Bartın Municipality, Turkey.
3. Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020. Project title: *Enhancing Sustainable Digital Agricultural Entrepreneurship Ecosystem as a New Form of Organizing in Black Sea Basin*. Project acronym: AGRI- Entrepreneurship Ecosystem. Lead Partner: Of Chamber of Agriculture, Turkey. (**Respins**)
4. Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020. Project title: *Development of Radiation and Hydrochemical monitoring System for the Black Sea Basin River flows*. Project acronym: RadHydroSys. Lead Partner: Yerevan State University.
5. The Romanian South East Regional Development Agency (Joint Technical Secretariat of the Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020) is seeking to recruit *Project Assessors for the qualitative assessment (technical and financial) and State Aid Compliance Assessment of the eligible applications* submitted within Programme 2nd Call for proposals. (Dr. hab. Igor Povar). (**Respins**)

Echipa din proiect are o vastă experiență de participare la diverse proiecte și programe internaționale. În perioada 2014-2017 am participat la proiectul **FP7 IRSES-GA-2013-612484** „*Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials – NanoBioMat*”. Începând cu anul 2017 aceasta echipa participa în proiectul „*Nanoporous and Nanostructured Materials for Medical Applications - NANOMED*”, din cadrul programului **H2020-MSCA-RISE-2016**, care va dura până în 2020.

În 2016 au fost expediate 2 propuneri de proiecte finanțate de Marea Britanie în cadrul programului **The Global Challenges Research Fund (GCRF) RCUK Collective Fund** cu titlul „*Nanostructured sorbents for environmental and health protection*” și în cadrul programului **Global Health Research 2016 - Groups** „*Facilitating widespread clinical use of enterosorbents in LMICs for targeted noncommunicable diseases*” (*ENSORB*”). În 2016 a fost expedită o propunere în cadrul

programele STCU „Identifying the most suitable form of vitamin B12 for production and medical administration”, proposal number 6234. În 2016 au fost depuse 2 proiecte în cadrul programelor bilaterale între AȘM-ANCSI România „Dezvoltarea unor metode electrochimice integrative pentru degradarea, controlul și reutilizarea poluanților emergenți în mediu” și „Studiul durabilității stațiilor de epurare a apelor reziduale din România și Republica Moldova în legătură cu schimbările climatice regionale”, deși au obținut un scor bun (82.75 și, respectiv, 83.8), nu au fost propuse spre finanțare. În 2016 au fost expediate 2 propuneri în cadrul call-ului ERA-NET COFUND WATERWORKS2015 „Dynamic electro-oxidation in removal of pollutants from agriculture and fresh aquaculture water resources - OH-WATER” și „Conciliating the reuse of wastewater with the protection of the environment and human health – SAFEGUARD”, dar nu au fost propuse spre finanțare.

În anul 2017 echipa a trimis spre examinare o propunere cu titlul „Increasing the environmental protection and availability of organic seeds and propagation material through the nanocomposites application” în cadrul programului H2020-SFS-2016-2017 (Sustainable Food Security – Resilient and resource-efficient value chains), Proposal number: 774041-1, care nu a obținut scorul necesar pentru a fi finanțat. În mai 2017 au fost expediate 3 propuneri de proiecte din cadrul Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020:

- ✓ „Creation of a system of radiation and hydrochemical monitoring of river effluents into the ecosystem of the Black Sea – CMS-REBS”,
- ✓ „Innovative approaches to Reducing The Pollution of the Black Sea Basin by Agriculture Pollutants (INNO-RED)”,
- ✓ „Increasing Joint Expertise and Exchanging Good Practices for Development of Sustainable and Eco-friendly Agriculture in Small-sized Family Farms (SusEcoFarm)”

în cadrul cărora participă mai multe echipe ale țărilor din Bazinul Mării Negre (Of Chamber of Agriculture, Turkey, National Research and Development Institute for Soil Science, Agrochemistry and Environment (ICPA Bucharest), Yerevan State University, Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Regional Cluster North-East, Odessa University, European Regional Framework for Co-operation Inter-Regional Development Organization/Greece).

În 2017 a fost depusă o propunere de proiect intitulată „Optimizarea termodinamică a proceselor inovatoare elaborate pentru valorificarea deșeurilor industriale care conțin metale prețioase” în cadrul apelului comun de proiecte de cercetare între Academia de Științe a Moldovei (AȘM) și Consiliul Național de Cercetare din Italia (CNCI), care a fost câștigată.

De asemenea, au fost înaintate 2 propuneri de proiecte în cadrul programului, finanțat de ambasada Canadei - Canada Fund for Local Initiatives (CFLI) intitulate „Recycling heavy metal compounds recovered from galvanic waste (Short name – RECALL)” și „Technology of processing the organic part of Sludge from wastewater treatment plants in an ecological product for agriculture (short title –PROSECA)”, ultimul fiind câștigat.

În anul 2018 au fost expediate următoarele propuneri de proiecte:

- H2020, topic CE-SC5-01-2018: Methods to remove hazardous substances and contaminants from secondary raw materials - „Optimization of innovative processes developed to valorize industrial and mining wastes containing valuable heavy metals”, Proposal number: SEP-210504859. (respins)
- Marea Britanie, GCRF Networking Grants - Round 2, Proposal number: GCRFN2\10139: „Development of a Research Hub to Address Mercury Contamination and Remediation”. (respins).
- Twinning (H2020 work programme 2017, BIOEN: Biomass energetically valorisation by thermal processes”, in cadrul “Spreading excellence and widening participation”, call WIDESPREAD-05-2017, topic TWINNING), Types of action: CSA Coordination and support action. (respins)
- H2020, topic IoF2020 Horizon 2020 Industrial Leadership, project proposal is "From the Farm - To the Cloud". (respins)

LISTA

lucrărilor publicate pe tematica proiectului

- articole din reviste cu factor de impact 0.1 - 0.9:

1. POVAR, I.; UBALDINI, S.; SPINU, O.; LUPASCU, T. Thermodynamic analysis of the copper (I) homogeneous and heterogeneous speciation in ammonium thiosulfate leaching systems. *Canadian Journal of Chemistry*. 2019. ISSN 0008-4042 (print) <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0446> (IF 0.973)

- articole în alte reviste editate în străinătate

2. POVAR, I.; SPINU, O.; ZINICOVSCAIA, I.; PINTILIE, B.; UBALDINI, S. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. 2019, 9 (2), 75-84. ISSN 1847-9286. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.620>.
3. POVAR, I.; ZINICOVSCAIA, I.; SPINU, O.; PINTILIE, B. Thermodynamic Stability Areas of Polyvanadates of Alkaline Earth Metals. *Journal of Chemistry*. 2019, Article ID 7091781, 6 pages. ISSN: 2090-9071 (Online). <https://doi.org/10.1155/2019/7091781>.

- articole în culegeri (naționale / internaționale):

4. POVAR, I.; SPINU, O. Methods of extracting of the valuable metals from industrial wastewater. *Lucrările Conferinței științifice internaționale „Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”*, 7 iunie, 2018, Cahul, Republica Moldova, 308-312. ISBN 978-9975-88-040-4. (in Russian)
5. POVAR, I.; UBALDINI, S.; LUPASCU, T.; SPINU O.; PINTILIE, B. The solution chemistry of the Copper (II) - Ammonia - Thiosulfate aqueous system. *Proceedings Book of the 21ST International Symposium “The Environment and Industry”*, 20-21 September 2018, Bucharest, Romania, 162-169. <http://doi.org/10.21698/simi.2018.fp20>

- Teze ale comunicărilor la congrese, conferințe, simpozioane, în culegeri (naționale / internaționale):

6. POVAR, I.; SPINU, O.; PINTILIE, B. Thermodynamic analysis of the degree of precipitation of poorly soluble hydroxides and salts in industrial waste water. *International Scientific Environmental Conference „Waste, the reasons of their education and prospects for use”*, March 26-27, 2019, Krasnodar, Russia, 230-233. ISBN 978-5-00097-843-6
7. POVAR, I.; SPINU, O. Studiul termodinamic al sistemului “Cu(II) – NH₃ – S₂O₃²⁻ - H₂O”. *Lucrările Conferinței Științifice Naționale cu participare internațională „Știința și inovarea în nordul Republicii Moldova: probleme, realizări, perspective”* (ediția a treia), 20-21 iunie, 2019, Bălți, Republica Moldova, 10-14. ISBN 978-9975-3316-1-6
8. SPINU, O.; POVAR, I. Studiul Termodinamic al Sistemului “Cu(I) – NH₃ – S₂O₃²⁻ - H₂O”. *Lucrările Conferinței Științifice Naționale cu participare internațională „Știința și inovarea în nordul Republicii Moldova: probleme, realizări, perspective”* (ediția a treia), 20-21 iunie, 2019, Bălți, Republica Moldova, 14-18. ISBN 978-9975-3316-1-6
9. POVAR, I.; SPINU, O. Thermodynamic analysis of removing the heavy metals by precipitation in industrial wastewaters. *Book of Abstracts of the Republican Scientific Conference on Analytical*

Chemistry with international participation "Analytics RB - 2018", May 16-19, 2018, Minsk, Belarus, 275-276. (in Russian)

10. POVAR, I.; ZINICOVSCAIA, I.; SPINU, O.; UBALDINI, S.; LUPASCU, T.; DUCA, GH. Equilibrium study of the removal of heavy metals from industrial effluents by chemical processes and biosorption. Abstracts of the *4th International Conference on Chemical Engineering „Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development”*, October 31-November 2, 2018, Iasi, Romania.

Lucrări trimise spre publicare:

11. POVAR, I.; ZINICOVSCAIA, I.; UBALDINI, S.; SPINU, O.; PINTILIE, B.; LUPASCU, T.; DUCA, Gh. Thermodynamic analyzing of heavy metals precipitation for recovery from industrial wastewaters. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2019. (IF 1.334)

Director proiectului Dr. hab. Igor Povar

(semnătura)

Şeful Laboratorului Metode Fizico-chimice de Cercetare si Analiza Dr. hab. Igor Povar_____